



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

Mme SARRA BENAÏSSA

Sur le thème

Synthèse de Nanoparticules d'or et leur caractérisation par Granulométrie Laser

Soutenu publiquement le 03 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme F.Benmouna	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme Y.Kazi	Docteure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr S.M.Chabane Sari	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Remerciements

Tout d'abord, je veux remercier Dieu pour tous ses dons et bénédictions, je veux le remercier de m'avoir donné la santé, la force et l'intelligence pour continuer ce travail et terminer mes études. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à notre professeur et encadrant Mr CHABANE SARI Sidi Mohamed, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen pour son aide et ses conseils.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres des jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à M. Sid Ahmed, ingénieure au niveau de laboratoire de recherche sur les Macromolécules pour répondre à mes questions et de fournir les explications nécessaires.

Je dédie un merci particulier à mes meilleurs amis Saliha, Chaima et Sara pour leur soutien m'avoir donné le courage et je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Je souhaite particulièrement remercier tous ceux dans ma vie qui m'ont soutenu par des actions, des prières ou même des mots.

Enfin, je ne peux passer outre ma reconnaissance envers ma mère et mon père pour leurs prières et leur amour et leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique qui m'a permis de réaliser les études.

DEDICACES

Je dédie ce travail à mes chers parents pour leur amour et pour leur soutien et leur sacrifice, et à toutes les personnes dans ma vie, qui m'ont aidé par leurs actions et leurs paroles.

Résumé

Les nanoparticules sont définies comme des particules de taille discrètes entre 1 nm et 100 nm, elles sont composées de 10^9 atomes.

Comparant aux matériaux classiques, les nanoparticules ont des propriétés chimiques, physiques, optiques et même biologiques uniques, la particularité de leurs propriétés c'est le grand rapport surface/volume ce qui augmente l'activité de surface et la fonctionnalité.

Les nanoparticules de métaux nobles sont souvent très utilisées dans certains domaines et cela est dû à leurs activités biologiques, photocatalytiques et optiques.

Dans ce travail la synthèse des nanoparticules d'or sphérique devient être effectué, on utilise le mélange acide tannique/citrate de sodium comme agent réducteur rapide et stabilisateur.

La caractérisation des nanoparticules d'or devient être effectué par spectroscopie UV-Visible et par granulométrie Laser.

Les résultats UV-Visible confirment la formation des nanoparticules d'or, ces résultats montrent une bande de plasmon décalé vers le rouge de longueur d'onde $\lambda = 520\text{nm}$. Les résultats TEM ont été pris d'une autre étude similaire à notre montre une taille de 7.8 nm et une forme sphérique et uniforme. La granulométrie Laser confirme les résultats TEM, on observe une taille de 7.8 nm et la formation d'un seul pic ce qui montre la monodispersité de la solution colloïdale.

Mots clés : Nanoparticules, Synthèse, Acide Tannique/Citrate, solution colloïdale, la taille, la forme, monodispersion, fonctionnalisation.

Abstract

Nanoparticles are defined as discrete particles between 1 nm and 100 nm in size, consisting of 10^9 atoms.

Compared to conventional materials, nanoparticles have unique chemical, physical, optical and even biological properties. The special feature of their properties is the large surface-to-volume ratio, which increases surface activity and functionality.

Noble metal nanoparticles are often widely used in certain fields due to their biological, photocatalytic and optical activities.

In this work the synthesis of spherical gold nanoparticles becomes to be carried out, the mixture of tannic acid/sodium citrate is used as a fast reducing and stabilizing agent.

The characterization of gold nanoparticles becomes carried out by UV-Visible spectroscopy and Laser particle size analysis.

The UV-Visible results confirm the formation of gold nanoparticles, these results show a redshifted plasmon peak of wavelength $\lambda = 520\text{nm}$. The TEM results were taken from another study similar to our show a size of 7.8nm and a uniform spherical shape. The laser particle size confirms the TEM results, a size of 7.8 nm and the formation of a single peak are observed, which shows the monodispersity of the colloidal solution.

Keywords: Nanoparticles, Synthesis, Tannic acid/Citrate, colloidal solution, size, shape, monodispersion, functionalization.

ملخص:

تعرف الجسيمات النانوية بأنها جسيمات ذات حجم منفصل يتراوح بين 1 نانومتر و 100 نانومتر ، وتتكون من 10^9 ذرات. بالمقارنة مع المواد التقليدية ، تتمتع الجسيمات النانوية بخصائص كيميائية وفيزيائية وبصرية وحتى بيولوجية فريدة ، وتتمثل خصائصها في نسبة السطح / الحجم الكبيرة التي تزيد من نشاط السطح ووظائفه. غالبًا ما تُستخدم الجسيمات النانوية المعدنية النبيلة على نطاق واسع في مجالات معينة ويرجع ذلك إلى أنشطتها البيولوجية والتحفيزية الضوئية والبصرية. في هذا العمل ، تم تصنيع جزيئات الذهب النانوية الكروية باستخدام خليط من حمض التانيك / سترات الصوديوم كعامل اختزال سريع ومثبت. تم توصيف الجسيمات النانوية الذهبية بواسطة التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية وتوزيع حجم جزيئات الليزر. تؤكد النتائج المرئية للأشعة فوق البنفسجية تكوين جزيئات نانوية ذهبية ، وتظهر هذه النتائج كومة بلازمون حمراء اللون ذات طول موجي 520 نانومتر. وقد تم أخذ نتائج TEM من دراسة أخرى مماثلة لدراستنا. حجم 7.8 نانومتر وشكل كروي وموحد. يؤكد توزيع حجم الجسيمات الليزرية نتائج TEM ، ويلاحظ حجم 7.8 نانومتر ، وتشكيل ذروة واحدة تظهر تشتيت المحلول الغرواني.

الكلمات المفتاحية: جسيمات نانوية ، تخليق ، حمض تانيك / سترات ، محلول غرواني ، حجم ، شكل ، تحويل أحادي ، وظيفة.

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

Etude bibliographique sur les nanoparticules.....	3
--	----------

I.	Introduction.....	3
II.	Définition de la nanotechnologie et la nanoscience.....	4
III.	Les propriétés générales des nanoparticules.....	4
IV.	Techniques de fabrication des nanoparticules : top down et bottom up.....	5
V.	Les applications des nanoparticules.....	6
VI.	Toxicité des nanoparticules.....	8
VII.	Les nanoparticules métalliques	9
	A. Propriétés et les applications des nanoparticules métalliques :	
	1.Activité biologique.....	10
	2.Augmentation de l'efficacité des cellules photovoltaïques.....	10
	3.Catalyse et photocatalyse.....	10
	4.L'optique.....	11
	B. Synthèse de nanoparticules métallique.....	11
VIII.	Les nanoparticules d'or.....	12
	A. Propriétés des nanoparticules d'or	
	1. Propriétés chimiques.....	12
	2. Propriétés physiques.....	13
	3. Propriétés optiques.....	13
	B. Synthèse de nanoparticules d'or	
	1. Introduction.....	14
	2. Synthèse de nanoparticules d'or par réduction chimique.....	14
	a) Synthèse de NpsAu par méthode de Brust.....	14
	b) Synthèse de Au ₅₅	15
	c) Synthèse de NpsAu par les alcools.....	15
	d) Synthèse de NpsAu par l'hydrazine.....	15
	e) Synthèse de NpsAu par méthode de Turkevich.....	15
	f) Synthèse de NpsAu par HMBP.....	16
	g) Synthèse de NpsAu par méthode de Perrault et Chan.....	16
	h) Synthèse de NpsAu par méthode de Murphy.....	16
	i) Synthèse de NpsAu par réducteur naturelle.....	17
	3. Synthèse de nanoparticules d'or par méthode biologique.....	18
	4. Synthèse de nanoparticules d'or par méthode physique.....	18

C. Les applications des nanoparticules d'or.....	19
1. Utilisation des NpsAu dans le domaine médical.....	19
a) NpsAu en radiothérapie.....	19
b) NpsAu en thérapie photothermique pour les tumeurs.....	20
c) NpsAu en imagerie X.....	20
d) NpsAu comme agent de contraste en IRM.....	20
e) NpsAu pour la vectorisation des médicaments.....	21
f) NpsAu dans les tests de grossesse.....	22
g) NpsAu pour la thérapie génique.....	22
2. Utilisation des NpsAu dans les biocapteurs électrochimiques.....	22
3. Les NpsAu adaptées à visualiser les empreintes digitales à l'avenir.....	23
4. Les NpsAu en catalyse :	
a) Les NpsAu pour la réduction de 4-nitrophénol.....	24
b) Réduction de bleu de méthylène catalysé par les NpsAu.....	24
c) L'oxydation de CO en CO ₂ catalysé par les NpsAu.....	24
d) La réaction de Suzuki catalysé par les NpsAu.....	24
5. Les NpsAu pour la décoration.....	25
IX. Conclusion.....	25

Chapitre II

Partie expérimentale.....	32
----------------------------------	-----------

A. Produits chimiques utilisé.....	32
B. Synthèse des nanoparticules d'or.....	33
1. Paramètres à évaluer avant la synthèse.....	33
2. Principe de la synthèse.....	33
3. Synthèse des nanoparticules d'or par le citrate.....	34
4. Synthèse des nanoparticules d'or par le citrate/acide tannique	34
C. Montage de la synthèse.....	35
D. Caractérisation des nanoparticules d'or.....	36
1. Spectroscopie UV-Visible.....	37
2. Analyse microscopie électronique à transmittance MET.....	37
3. Analyse microscopie électronique à balayage MEB.....	38
4. Diffraction des rayons X.....	39
5. Granulométrie à laser.....	40
E. Conclusion.....	44

Chapitre III	
Résultats et discussion	45
A. Synthèse et fonctionnalisation.....	45
B. spectroscopie UV-Visible.....	47
C. Microscopie électronique à transmittance TEM.....	49
D. Granulométrie à laser.....	50
Conclusion et perspectives	52
Références bibliographiques	53

Liste des figures

CHAPITRE I :

page

Figure1 : les quatre étapes de carbone	3
Figure2 : coupe de Lycurgue (british Museum).....	3
Figure3 : l'épée de saladin.....	3
Figure4 : Schéma représentatives de deux approches « bottom up et top down ».....	6

CHAPITRE II :

Figure5 : montage de synthèse des NPs Au par le citrate de trisodium($C_6H_5O_7Na_3$).....	35
Figure6 : présentation du principe de spectroscopie UV-Vis.....	36
Figure7 : représentation schématique de principe de DRX.....	39
Figure8 : représentation des constituantes de granulométrie à laser.....	41
Figure9 : image de zetasizer nano.....	42
Figure10 : représentation de type CFC des atomes d'or.....	42

CHAPITRE III :

Figure11 : image représente le changement de couleurs de la solution vers le rouge.....	45
Figure12 : nanoparticules d'or stabilisé par le citrate.....	46
Figure13 : changement de couleurs de la solution des nanoparticules d'or.....	46
Figure14 : A) -exemple des NpsAu colloïdales de tailles différentes.....	47
B) -spectre UV-Vis des NpsAu de différents diamètres	
Figure15 : montre la couleur des NpsAu.....	48
Figure16 : spectre UV-Vis des NpsAu synthétiser.....	48

Figure17 : résultat TEM montre les NpsAu et leurs tailles moyenne.....	49
Figure18 : présent les résultats de granulométrie à laser	50
Figure19 : résultats granulométrie à laser des nanoparticules d'or à différents concentrations d'acide tannique :	51
a)- $C=2.9 \cdot 10^{-7}$ et 26.6nm b)- $C=5.9 \cdot 10^{-7}$ et 21.1nm	
c)- $C= 5.9 \cdot 10^{-6}$ et 7.8nm d)- $C= 4.1 \cdot 10^{-5}$ et 4.2nm	

Liste des tableaux

CHAPITRE I :

pages

Tableau1: quelques applications des différents types des nanoparticules.....9

Tableau2: la taille et la forme des nanoparticules d'or selon le milieu de synthèse et le stabilisant utilisé.....22

CHAPITRE II :

Tableau3: l'évolution de la taille des nanoparticules d'or en fonction de nombre de moles de l'acide tannique ajouté.....35

CHAPITRE III :

Tableau4: l'évolution de la bande de plasmon en fonction de la taille des nanoparticules d'or...48

Tableau5: le nombre d'atomes d'or présente et de surface et celles accessibles pour une taille de 7.8nm51

Liste des abréviations

AFM : Atomic Force Microscopy

MET : Microscopie électronique à transmittance

NTC : Nano Tubes de Carbone

NPs : Nanoparticules

NPsAu : Nanoparticules d'Or

NPsAg : Nanoparticules d'Argent

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : L'acide Ribo Nucléique

SiARN : Small interfering ARN

NPsTiO₂ : Nanoparticules de dioxyde de Titane

NPsSiO₂ : Nanoparticules de dioxyde de Silicium

CVD : Chemical Vapor Deposition

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

NPsM : Nanoparticules magnétiques

NPs SPIO : Small superpara-magnetic ironoxide Nanoparticules

NPs USPIO : Ultra Small superpar-magnetic ironoxide Nanoparticules

BHE : Barrière Hémato-Encéphalique

SWCNT : Single Walled Carbon Nanotubes

MWCNT : Multiple Walled Carbon Nanotubes

NPsFeO : Nanoparticules de monoxyde de Fer

NPsZnO : Nanoparticules de monoxyde de Zinc

NPsAg @CT : Nanoparticules d'Argent aux Chitosane chargées de Thymol

CFC : Mode cristalline Cubique à Face Centrée

HMBP : Héparines de Bas Poids Moléculaire

CTAB : Cétyltriméthylammonium

NPsAu@LP : Nanoparticules d'Or stabilisées par Logan Polysaccharides

CLL : La leucémie Lymphoïde Chronique

HPV : Human PapillomaVirus

SWC : Square Wave Voltammetry Mesurments

NDV : Newcastle Disease Virus

Ag-PD : Argent Physique Développeur

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

DRX : Diffractométrie de Rayons X

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

SPR : Surface Plasmon Resonance

PIPS : Séparation de Phases Induite par Polymérisation

FIB : Focused Ion Beam

Introduction générale

La nouvelle technologie récente, est de développer la plus petite des particules pour avoir des matériaux avec des propriétés uniques et améliorées, c'est la science moderne qui s'appelle la nanotechnologie.

Cette nouvelle révolution peut être définie comme la science qui concerne les objets de tailles nanométriques ou manipuler les matériaux et créer des particules, et même modifier des atomes au lieu des molécules, ce principe a été proposé par Richard Feynman en 1959.

Cette science moderne est visée à la production des particules de taille comprise entre 1 nm et 100 nm soit de nature métallique, magnétique, organique ou inorganique selon la norme ISOTS/27687 (un nanomètre est égal à un millionième de mètre 10^{-9} , c'est 100.000 fois plus petits qu'un cheveu humain.).

L'intérêt de cette technologie ce n'est pas juste une miniaturisation des particules, mais c'est le changement de leurs propriétés physiques, chimiques, optiques, biologiques et leurs comportements spécifiques à l'échelle nanométrique.

Les nanoparticules présentent une grande surface spécifique et une grande dispersion, par exemple l'or à l'état Brust possède des propriétés différentes à celles à l'échelle nanométrique.

Le premier problème qui a été posé par les chercheurs, c'est la taille des objets utilisés dans plusieurs domaines tels que la médecine.

Pour vectoriser les médicaments par exemple, il est nécessaire d'utiliser des objets trop petits pour avoir la possibilité de passer les barrières du corps humain, et dans le domaine de catalyse, il est préférable d'utiliser des substances avec une grande surface spécifique, ces objectifs peuvent être réalisés par l'utilisation des nanoparticules fonctionnelles.

Les nanoparticules les plus utilisées dans des domaines divers sont les nanoparticules d'or, elles sont souvent utilisées dans le domaine biomédical grâce à leur biocompatibilité, non-toxicité et leur capacité d'absorber une radiation électromagnétique de longueur d'onde supérieure à leur taille (c'est le phénomène de résonance de plasmon.).

Dans ce travail, notre objectif est de synthétiser des nanoparticules d'or par la méthode réductrice, on utilise le citrate de trisodium et l'acide tannique comme un agent réducteur, les NpsAu obtenues sont de taille inférieure à 10 nm.

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique sur la synthèse des NpsAu, premièrement, on a défini la nanotechnologie et les nanoparticules puis on a parlé de leurs propriétés de façon générale, en outre, on a décrit les deux approches principales pour la synthèse « top down » et « bottom up », leurs domaines d'application et leurs toxicités, en plus, on a présenté les propriétés physiques, biologiques, catalytiques des nanoparticules métalliques.

Introduction générale

Maintenant et plus précisément, on a parlé de l'objectif de notre étude qui est la synthèse des nanoparticules d'or, dans cette sous-partie, on a présenté les propriétés chimiques telles que la structure cristalline CFC, la grande réactivité et leurs grands rapports surface/volume.

Plus les propriétés physiques et optiques dues à la présence de phénomène de résonance de plasmon PRS, on a mentionné trois méthodes de synthèse des NPsAu.

La première est la méthode de réduction chimique, cette dernière est basée sur la réduction des atomes d'or d' Au^{3+} en Au^{0+} par différents agents réducteurs.

La deuxième méthode est biologique, elle est basée sur le même principe de la méthode chimique, mais dans ce cas, il faut utiliser des microorganismes de capacité réductrice au lieu des agents réducteurs, après on a décrit la méthode physique.

Dans la fin de ce chapitre, on a décrit les différentes études qui montre l'utilisation des nanoparticules d'or dans le domaine médical tel que la radiothérapie, l'hyperthermie, la vectorisation des médicaments et dans l'imagerie comme des agents de contraste (X et IRM) en effet, on n'oublie pas leurs applications dans les biocapteurs des virus, les NpsAu sont aussi utilisées en catalyse.

Le deuxième chapitre représente la partie expérimentale, ce chapitre inclut la description des produits chimiques utilisés et la méthode de synthèse par le citrate/acide tannique. Dans ce cas, on a décrit le montage, le principe de synthèse, et les méthodes caractéristiques utilisé puis on explique leurs principes et leurs appareillages.

Le troisième chapitre indique les résultats et la discussion des méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation des NpsAu obtenues par la méthode de citrate/acide tannique tels que : U.V-Visible, la TEM qu'on n'avait pas la chance d'utiliser à cause de leur non-disponibilité dans notre laboratoire et la granulométrie Laser qui peut réunir ces méthodes.

Finalement, le dernier chapitre inclut une conclusion générale et des perspectives.

I. Introduction :

En 1956, le physicien Richard Feynman a introduit dans sa conférence intitulée « There is Plenty of room at the bottom » le concept de nanotechnologie : c'est la possibilité d'améliorer les matériaux et leurs propriétés par modification à l'échelle atomique.

Le début de nanotechnologie était en 1980 avec l'invention de microscope à effet tunnel 1981 et la découverte de fullerènes sans oublier l'AFM en 1986 qui a permis de voir la topographie d'un échantillon et de l'analyser avec une résolution en nm puis la MET qui a rendu possible l'observation des nanoparticules, enfin les nanotubes de carbone NTC.

Les nanoparticules NPs ont été utilisées pendant plusieurs années, les Romains utilisaient dans les vitraux des églises pour donner un éclairage particulier, et parmi les exemples les plus connus dans l'histoire, c'est la coupe de Lycurgue qui contient des nanoparticules d'or et d'argent.

Donc la présence des nanoparticules conduit à changer leur couleur selon l'éclairage, si elle est éclairée à l'intérieur elle apparaît rouge et si on éclaire de l'extérieur, elle apparaît verte grâce au phénomène de diffusion et absorption de la lumière par les NPs.

Un autre exemple dans l'histoire islamique : le sabre de Saladin qui a été tranchant et léger, les chercheurs « Oleg Sherby et Jeffrey Wordsworth » ont montré que ses propriétés étaient dues à la présence des nanotubes de carbone NTC dans sa fabrication.

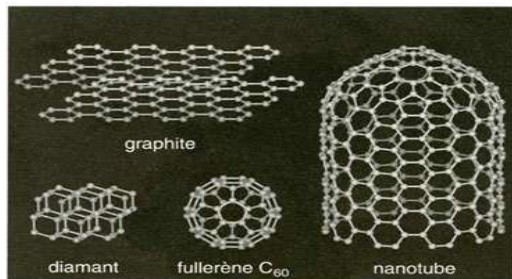


Fig1 : les quatre étapes de carbone



Fig2: coupe de Lycurgue (british Museum)

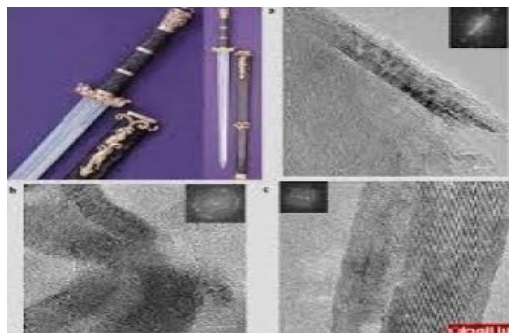


Fig3:l'épée de saladin

II. Définition de la nanotechnologie et la nanoscience :

En 2004 « the Royal society of chemistry » a défini la nanoscience comme étant « l'étude et la manipulation des phénomènes à l'échelle atomique et moléculaire où les propriétés diffèrent de façon significative à celles à l'échelle micrométrique » (the royal society of chemistry 2004), et la nanotechnologie comme « la conception, la caractérisation, la production, et l'application de structures, en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique » (the royal society of chemistry 2004).

Après plusieurs définitions apparaissent pour bien comprendre et expliquer la nanotechnologie et le domaine Nano.

La nanoscience, c'est la physique, la chimie et la biologie qui portant l'étude des phénomènes observer en nanomètre et la nanotechnologie comme le domaine de la science dont la vocation est l'étude et la fabrication des structures de dimension entre 1 nm-100 nm. [1]

Donc les nanoparticules sont de taille inférieure à 100 nm, les NPs sont 100 fois plus petits que la molécule d'ADN. [2]

Le grand intérêt est pour les nanoparticules de taille inférieure à 10 nm, à cause de leur petite taille elles peuvent manifester des effets considérables sur les propriétés physico-chimiques, thermiques, électroniques, magnétiques et optiques. [3]

Généralement, les lois communes de la physique et la chimie ne seront plus applicables à l'échelle nanométrique, car les nanoparticules ont des propriétés différentes à celle de macromolécules.

III. Les propriétés générales des nanoparticules :

Les nanoparticules telles que les NPsTiO_2 , NPsSiO_2 , NPsAu , et NPsAg ont des propriétés uniques à Cause de leur taille petite, parmi ses propriétés :

- a. Le rapport surface/volume : quand la taille des particules diminue ce rapport doit s'augmenter, et cette relation est prouvée par les deux exemples suivants :

D'abord, on considère que les NPs sont de forme sphérique donc le volume et la surface s'écrivent :

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{et} \quad S = 4\pi R^2 \quad \text{donc : } S/V = 3/R$$

$$\text{Ex : } R_1 = 0.5 \text{ nm} \quad S/V = 3/0.5 = 6 \text{ nm}^{-1}$$

$$R_2 = 0.05 \text{ nm} \quad S/V = 3/0.05 = 60 \text{ nm}^{-1}$$

Donc, à partir de cet exemple, on peut déduire que quand la taille des particules diminue le rapport S/V augment.

- b. La fraction des atomes en surface devient plus importante : plus les particules sont petites plus de particules qui occupent la surface.
- c. Les forces deviennent plus importantes : les forces de pesanteur et de Vander Waal et la quantité de mouvement deviennent négligeables.
- d. La réactivité chimique change à cause de la petite taille, elle devient plus importante. [4]

IV. Techniques de fabrication des nanoparticules : top down et bottom up

La préparation des NPs se fait selon deux approches très connues « approches top down » et « approches bottom up », le choix de la méthode contrôle la taille, la forme, la qualité, et même la vitesse d'obtention des nanoparticules.

La voie descendante, permet de d'obtenir des nanoparticules par méthodes physiques à partir d'un matériau massif. On diminue la taille de ce matériau massif jusqu'à obtenir des particules nanométriques (des grains), par exemple la mécanosynthèse produit des nanoparticules sous l'effet d'énergie mécanique. Cette méthode ne permet pas de contrôler la taille des particules, car les structures sont graduellement fractionnées et les particules obtenues sont de 0.5 micromètres. [5]

Plus la lithographie qui consiste à dupliquer un motif de plus en plus petit dans une couche de résine de polymère photosensible déposée à la surface d'un substrat, la résine est par la suite exposée à un rayonnement (UV, X...) ou un faisceau de particules chargées (électrons, ions) cette méthode nous permet de bien contrôler l'organisation des NPs. [6]

La voie ascendante consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques. [7] Donc cette méthode produit des nanoparticules à partir de l'assemblage des atomes ou agrégats dans un processus qui s'appelle la nucléation. Cette approche est considérée comme un phénomène physico-chimique, on distingue alors deux types de réactions, soit une réaction de réduction ou de décomposition.

Cette méthode est beaucoup plus utilisée pour la synthèse des nanométaux tels que (Ag-Cu-Co-Au ...), l'approche ascendante se fait par deux voies principales :

La voie physique : cette voie permettait d'obtenir des NPs en phase vapeur et la croissance des NPs se fait par condensation. Parmi les voies physiques les plus connues est la pyrolyse laser qui produit des NPs de taille 10 nm à 50 nm et l'implantation ionique qui est utilisée dans la fabrication des nanocomposites (des NPs dispersées dans une matrice polymérique telle que la silice, le zinc et le cobalt), finalement la méthode laser pulsé, cette méthode est utilisée pour la fabrication des NPs Ag.

La voie chimique : le plus connu est « sol-gel » et « CVD », pour la première méthode « Sol-Gel » ou solution-gélification, elle consiste à transformer l'oligomère (Sol) de diamètre nanométrique par réaction chimique en gel et pour la deuxième « CVD » ou (chemical vapor disposition), c'est la méthode utilisée pour la synthèse des NTC.

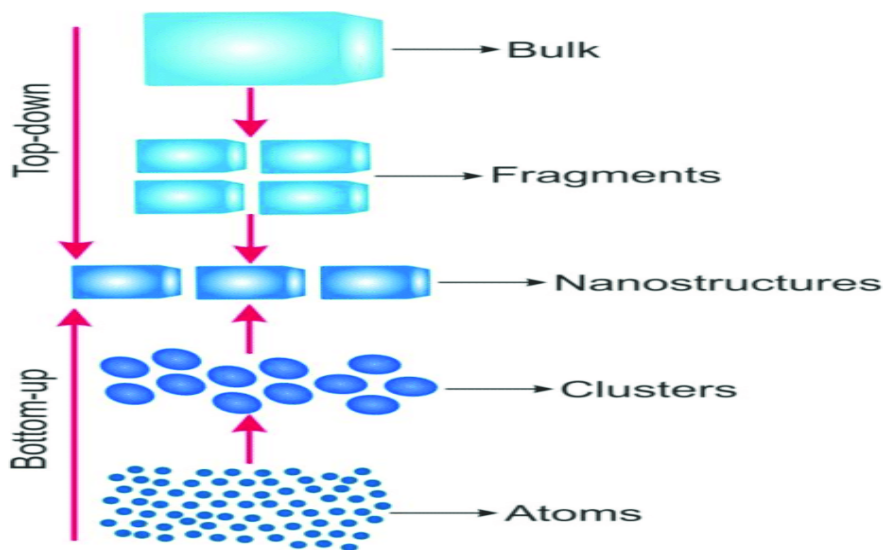


Fig4 : Schéma représentatif de deux approches « bottom up et top down »

V. Les Applications des Nanoparticules :

Les nanoparticules sont utilisées dans plusieurs domaines tels que l'industrie de bâtiments (l'enduit, peinture et vernie). Dans le domaine d'énergie, les NPs sont ajoutées aux plaques solaires dans le but d'améliorer le rendement des cellules solaires, elles sont aussi présentes dans les produits cosmétiques comme les crèmes solaires et dans les produits d'alimentation afin d'améliorer les goûts, elles sont aussi utilisées dans l'optique, l'informatique, l'industrie électrique et l'automobile.

Par exemple, les nanoparticules de dioxyde de titane NPsTiO_2 sont connues par leurs propriétés anti UV et leurs couleurs transparentes dans le visible pour ces raisons, elles sont utilisées dans les crèmes solaires comme des agents de filtration des rayonnements UV et elles sont même utilisées dans les peintures anti UV sans oublier les nanoparticules des oxydes métalliques qui

sont incluses dans certaines cosmétiques et écrans solaires, elles sont aussi incluses dans les recouvrements anti-égratignures pour les lentilles. [8]

Les NPs sont aussi utilisées dans le domaine de la médecine pour la détection et traitements des maladies ou pour la vectorisation et la libération des médicaments, aussi dans le cadre d'environnements par exemple la purification de l'eau (synthèse des membranes de filtration nanométrique).

Ces nanoparticules sont considérés comme des outils de diagnostic, elles sont utilisées par exemple pour augmenter la résolution des images médicales telle que l'IRM (cette opération est faite par la pénétration des NPs dans les cellules et plus précisément celles tumorales.). Il y a plusieurs médicaments contenant les nanoparticules qui sont au cours de développement tels que « L'ENDOEM » et « RESOVIST » et « FERIDEA » lors de l'utilisation de ces médicaments, elles sont captées par les cellules malades ce qui provoque un abaissement de signal IRM pour les tissus sains. [9]

Les nanoparticules magnétiques sont utilisées comme des outils de traitement de cancer, cette technique est appelée l'hyperthermie, elle est basée sur l'insertion des NPsM au niveau de la tumeur puis augmenter leur température à 42 °C jusqu' à 45 °C par un champ magnétique (de fréquence et amplitude bien choisie : $F=100-400\text{Hz}$ $\text{Amp}=12-25\text{mT}$) donc la tumeur sera endommagée, car elle ne peut pas résister à cette température. [10]

Les nanoparticules super-paramagnétiques sont connues par leurs activités en signal IRM, elles sont utilisées comme des marqueurs de l'angiogenèse à cause de leur rémanence dans le sang, par exemple les nanoparticules d'oxyde de fer du type SPIO (Small superpara-magnetic ironoxide) sont utilisées dans les ferumoxsil (lumiren dans l'Europe et gastro mark aux Etats-Uniens) pour mieux délimiter les organes proches du tube digestif tel que les ganglions lymphatiques, cette application permet de détecter le cancer de prostate et d'ORL. [11]

L'intérêt de ces NPsSPIO de taille de 30 nm est leurs possibilités d'accéder les ganglions lymphatiques et à cause de cette propriété les ganglions normaux deviennent sombres en signal IRM ce qui permet de différencier entre celles qui sont saines et celles non. [12]

Pour les nanoparticules USPIO (Ultra Small superpara-magnetic ironoxide) sont aussi utilisées comme des marqueurs de l'efficacité des traitements donc la pénétration des NPsUSPIO permet de détecter quelques risques sur la santé par exemple la réduction de signal IRM après cette opération est associé à la rupture de la plaque d'athérome. [13]

Les nanoparticules sont en plus considérées comme des outils de traitements et de diagnostic des maladies cérébrales telles que l'Alzheimer.

Elles sont utilisées comme des vecteurs pour passer les molécules thérapeutiques à travers la barrière Hémato-Encéphalique(BHE) vers le cerveau, dans ce cas-là les NPs sont utilisées à cause de leurs biocompatibilités, leurs biodégradabilités, leurs capacités de traverser la barrière Hémato-Encéphalique grâce à leurs tailles petites (échelle nanométrique) et leurs possibilités de fonctionnaliser leurs surfaces par des ligands ou des molécules.

Cette stratégie est basée sur l'injection des nanoparticules fonctionnelle (les NPs sont considérés comme des vecteurs.), ces derniers traversent le BHE puis interagissent avec le peptide β -amyloïde ($A\beta$: est un peptide caractéristique de la maladie Alzheimer, il est libéré par les cellules sous forme soluble dans le sang et le cerveau ce qui stimule leur agrégation et formée des plaques) et empêcher l'agrégation de $A\beta$ donc cette stratégie permet de faire un diagnostic et un approche thérapeutique.

Cette idée est considérée comme un challenge et en cours de réalisation par « European community's Seventh Framework programme, Fp7/2007-2013n° 212043 ». [14]

Généralement les NPs sont utilisées parce qu'ils présentent des avantages et des propriétés unie soit anti U.V ou dure, anti-odeurs, antibactériennes, autonettoyantes...

Le Tableau1 si dessous résume quelque application des NPs [15]

Al_2O_3	Polissage des puces électronique, agent retardant des flammes Enduits, papier...
ZrO_2	céramiques, capteur oxygènes, spray thermiques, prothèse orthopédiques Et dentaire, vecteur de médicaments
TiO_2	crème solaire, catalyseur, carrelage et vitre autonettoyant
ZnO	antifongique, nano laser, céramiques, polissage des puces semi -conducteur
Fullerène	cellules solaires, batterie, membranes, médicaments
SWCNT	matériaux résisté aux radiations
MWCNT	peinture automobiles, batteries

VI. Toxicité des nanoparticules :

Les nanoparticules sont incluses dans notre vie quotidienne, car elles sont utilisées dans plusieurs domaines. Les êtres humains introduit des NPs dans son corps et les distribuent dans son environnement, c'est pourquoi il faut étudier leurs toxicités et les effets indésirables de cette technologie (nanotoxologie).

Donc, dans le corps humain, il existe des membranes de filtration contre les éléments agressifs tels que les bactéries, les microbes... Ces membranes protègent notre corps humain, elles deviennent inopérantes à l'échelle nanométrique, plus la réactivité des NPs qui influe l'environnement.

La toxicité des nanoparticules dépend de plusieurs paramètres comme la taille, la forme, la charge et la nature de stabilisateur utilisé pendant la synthèse.

La charge de la surface des nanoparticules est considérée comme facteur important qui influence leurs toxicités. En effet, les nanoparticules chargées positivement sont plus toxiques que celles qui sont chargées négativement ou neutres (sont moins toxiques et plus stables). [[16]-[17]]

Ce qui concerne le deuxième aspect qu'il faut prendre en compte est la taille des nanoparticules ce facteur peut représenter un effet toxique sur ces objets.

Il était étudié que les nanoparticules d'or de diamètre inférieur à 12 nm peuvent traverser l'hémato-rétinienne et celles inférieures à 30 nm peuvent pénétrer dans les cellules, les nanoparticules métalliques de taille plus que 5 nm sont inactives et celles sous 3 nm sont actives. [18]

Pour le troisième facteur qui est la forme, une étude a été faite pour montrer l'influence de la morphologie des nanoparticules d'oxyde de cuivre sur leur toxicité, cette étude a montré que la forme sphérique de ces objets montre le moins cytotoxique par rapport à autres formes. [19]

La nature de surfactant a aussi un rôle important, une revue fait par Cole et al, ils ont montré que les nanoparticules d'or synthétisé et stabilisé par différents ligands tels que le citrate de sodium ne présentent aucune toxicité. [20]

Lee et al ont aussi montré que lorsque l'injection des nanoparticules d'or dans des souris (1mg/kg) la circulation des nanoparticules d'or dans le sang dépend de la nature de stabilisateur utiliser. [21]

Finalement malgré toute la recherche, l'étude de toxicité des nanoparticules reste limitée à cause de la diversité des types des nanoparticules et les facteurs qui influent ces objets (chaque type de NPs à leur caractère et leurs applications) donc l'influence sur l'être humain et l'environnement sont mal connus.

VII. Les nanoparticules métalliques :

Les NPs métalliques sont des particules de taille nanométriques constituées des atomes métalliques tels que les métaux nobles (Au, Ag, Cu) et autres métaux : Fe, Ti, Co, on peut distinguer trois types des nanomatériaux métalliques :

- les nanoparticules des oxydes métalliques tels que : NPsTiO_2 , NPsFeO , NPsZnO et SiO_2 , elles sont utilisées comme des additifs.

- les points quantiques : ils sont typiquement composés de combinaisons d'éléments du groupe 2 et 4 ou des groupes de 3 et 5 du tableau périodique. [8]

- les nanoparticules métalliques pures : dans ce cas, les nanoparticules sont constituées d'un seul type d'atome métallique.

Généralement, ces métaux sont utilisés pour leurs propriétés uniques exemple : (Hécho et al 2010) ont montré que NPsAu a des propriétés thérapeutiques, biologiques, catalytiques, les NPsAg bactéricides, et NPsFe magnétique, les nanoparticules métalliques présentes des propriétés intéressantes, elles sont utilisées comme des marqueurs optiques pour le diagnostic médical ou comme agent de traitements contre le cancer [8]

L'argent nanométrique est aussi produit en grande quantité et utilisé pour leurs propriétés antimicrobiennes (Icon2008 : Hansen 2009).

Le platine, palladium, rhodium nanométrique sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques et le fer, nickel, cobalt pour la synthèse des nanomatériaux carbonés, aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre dans l'électronique. [8]

A. Propriétés et application des nanoparticules métalliques :

Les nanoparticules métalliques sont connues par leurs propriétés et applications optiques, médicales, biologiques, antimicrobiennes, catalytiques et conductrices et surtout les nanoparticules des métaux nobles tels que les NPsAu et les NPsAg.

Les nanoparticules à métaux nobles sont utilisées soit seules ou en combinaison avec autres molécules naturelles telles que les polymères, les protéines (chitosane, chitine, amidon...) pour augmenter et améliorer leur efficacité.

1. Activité biologique :

Les nanoparticules de métaux nobles sont connues par leurs activités biocides surtout les nanoparticules d'argent NPsAg qui sont largement utilisées en tant qu'agents antimicrobiens.[22] Lee et al [[23], [24]], Shrivastava et al [25] ont étudié l'activité antibactérienne des NPsAg contre « Escherichia coli et Staphylococcus aureus » et elles sont trouvées une très bonne réponse antibactérienne des NPsAg contre ces deux bactéries.

Une autre étude est faite par H.M.Manukumar et al [26] sur l'activité biologique des NPsAg @CT (nanoparticules d'argent aux chitosane chargées de thymol) et ils ont prouvé que les NPsAg ont des propriétés antioxydantes et une propriété biocide contre douze différents types de pathogènes et une excellente propriété de nettoyage qui peut être utilisé pour traiter les infectieux.

En effet, l'effet bactéricide des nanoparticules dépend de leurs tailles alors cette activité bactéricide augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules [27], car quand la taille

des nanoparticules diminue le nombre des atomes surfaciques augmente donc il y a un grand nombre d'atomes qui doit réagir contre ces bactéries, alors les nanoparticules de taille inférieures à 10 nm sont plus intéressante et plus efficace à celles de tailles supérieures à 10 nm (les nanoparticules de taille inférieures à 10 nm peuvent se pénétrer à l'intérieur de la cellule.).

2. Augmentation de l'efficacité des cellules photovoltaïques :

Les cellules photovoltaïques sont utilisées dans le domaine d'énergie renouvelable pour transformer la lumière absorbée en énergie électrique, le problème de ces cellules est leurs faibles rendements. Alors l'inclusion des NPs métalliques telles que les nanoparticules de dioxyde de titane et de silice améliorent l'efficacité d'absorption de ces cellules, cette augmentation est due à l'effet plasmoniques. [28]

Donc l'ajoute des NPs métalliques permet d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques et de réduire l'épaisseur des couches utilisée.

3. Catalyse et photocatalyse :

Parmi les propriétés importantes des nanoparticules métalliques, c'est le rapport surface/volume qui augmente avec la diminution de la taille des particules ce qui conduit à une augmentation de nombre d'atomes surfacique, cette propriété rendre les matériaux actifs donc une bonne exploitation en catalyse.

Haruta et al ont montré que les nanoparticules d'or NPs_{Au} de diamètre 3 nm catalysent la réaction d'oxydation du CO et qu'elles sont inactives pour les tailles supérieures à 10 nm [Haruta et al 1997].

Wang et al ont montré que les nanoparticules CoPt₃ présentent une activité électro-catalytique pour la réduction de l'oxygène en fonction de leurs tailles [Wang et al 2009].

JOO et al ont aussi montré que l'oxydation de CO se fait par les nanoparticules de ruthénium de taille 2 nm à 6 nm comme catalyseur (il existe d'autres facteurs qui peuvent influencer la réactivité des NPs tel que la forme, la composition et l'état d'oxydation.).

La photocatalyse est une activation ou augmentation de la vitesse d'une réaction chimique par effet photonique (la lumière), les nanoparticules de dioxyde de titane NPs_{TiO₂} ont une activité photocatalytique, elles sont utilisées pour l'activation des réactions chimiques (photocatalyse), ce principe est utilisé dans plusieurs domaines de l'environnement tel que : la purification et le traitement de l'air et de l'eau, élimination des odeurs, stérilisations et traitements antibactériens et l'auto nettoyage des surfaces.[[29],[30]]

Une autre étude est faite, elle consiste à l'incorporation des NPs de métaux nobles à la surface d'un matériau semi-conducteur tel que l'incorporation des NPsAg ou NPsTiO₂, cette combinaison augmente l'effet photocatalytique. [28]

4. L'optique :

Quand la taille des nanoparticules diminue leurs propriétés optiques se change, par exemple : Kahn et al ont observé que la taille et la forme des nanoparticules de ZnO influent les propriétés de luminescence dans le domaine du visible (leur couleur change.) [KAHN 2006].

Dabousi et al ont aussi étudié l'influence de taille des NPs (Cd, ZnS) sur les propriétés optique, les deux études ont montré que les petites particules de taille inférieure à 10 nm présentent des bonnes propriétés et réponse optique.

La réponse optique d'un matériau métallique est spéciale, car leurs électrons de conduction sont faiblement liés aux noyaux donc ces électrons peuvent se déplacer facilement, elles peuvent être excitées sous l'effet d'une onde électromagnétique.

Donc les ondes électromagnétiques interagissant avec les nanoparticules peuvent être diffusées ou absorbées.

Les rendements de diffusion, absorption ou extinction des nanoparticules sphériques sont décrites par la théorie de Mie (solution exacte de l'équation de Maxwell), qui explique que l'angle de la réponse optique dépend de la taille des particules (grande diffusion pour les grandes particules). [31]

B. Synthèse de nanoparticules métallique :

La synthèse des nanoparticules métalliques se fait généralement selon deux approches top down ou bottom up.

L'approche top down (descendant) regroupe les méthodes physiques telles que l'ablation laser [Amendola 2007] et pulvérisation cathodique [Okumu 2005], généralement les méthodes physiques sont basées sur la diminution graduelle de la taille de matériaux jusqu'à atteindre la taille nanométrique.

La deuxième approche, c'est bottom up (ascendante) cette approche utilise comme unité de départ les atomes et leur taille augmente graduellement jusqu'à atteindre la taille nanométrique. Les méthodes essentielles utilisées dans cette approche, sont des méthodes chimiques par exemple la méthode la plus connue pour la synthèse des nanoparticules métalliques selon cette approche est la réduction d'un sel métallique et la plupart des métaux utilisés sont : Au, Ag, Cu. La réduction de sel métallique se fait dans un solvant organique ou aqueux et cette réaction est

supportée par le chauffage, généralement, on le chauffe dans un bain d'huile (car l'huile conserve la température) et on peut effectuer un chauffage électrique à micro-ondes.

L'avantage de ce chauffage est qu'il est très rapide (la réaction peut se passer dans un court temps.) et on peut obtenir des particules uniformes.

VIII. Les nanoparticules d'or :

L'or est un métal noble de nombre atomique $Z=79$, il se trouve dans la sixième ligne et la onzième colonne dans le tableau périodique, il appartient du groupe 1B sa configuration électronique est : $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$, l'orbitale (n-1) d est complètement rempli et l'orbitale ns contient un seul électron, il est chimiquement stable et il garde ses propriétés inoxydable et inerte.

L'or est un métal diamagnétique, il est plus électronégatif que les autres métaux nobles tels que l'argent, leurs atomes sont bien organisés, ils forment un réseau cristallin cubique à faces centrées CFC, il est de couleur jaune à l'échelle macroscopique.

Les nanoparticules d'or sont un ensemble de 40 à 30 millions d'atomes d'or. [32]

Généralement, ces nanoparticules sont entourées par des ligands ou des surfactants qui les stabilisent, on peut trouver les NPsAu sous forme d'un mélange homogène dans les liquides et ce type des nanoparticules est appelé les nanoparticules colloïdales.

L'or présente des propriétés différentes et intéressantes lorsqu'on tend vers l'échelle nanométrique par rapport aux matériaux massifs, les NPsAu de taille inférieure à 10 nm changent leurs couleurs en fonction de leur taille (de rouge vers le violet, et même vert et bleu). Le nombre d'atomes de surface de ces nanoparticules n'est plus négligeable devant leur volume, car elles présentent une structure cristalline cubique à faces centrées, c'est-à-dire chaque atome est entouré par 12 atomes donc on aura une augmentation de nombre d'atomes de surface. [32]

A. Propriétés des nanoparticules d'or :

1. Propriétés chimiques :

L'or est biocompatible, il ne se dégrade pas et ne s'oxyde pas, il est non toxique et stable chimiquement, mais à l'échelle nanométrique ses propriétés changent.

La réactivité chimique des NPsAu est liée à la fraction d'atomes de surface donc la structure cristalline des NPsAu (CFC) nous permet de dire que chaque atome est entouré par 12 atomes, les atomes qui se trouvent sur les arêtes sont entourés par 7 atomes et les uns qui se trouvent sur les sommets sont entourés par 6 atomes et ceux de surface sont entourés par 9 atomes.

Donc quand la taille des particules diminue la fraction d'atomes de surface des atomes de sommets et d'arêtes augmente et celle de plan diminue donc les sites de basse coordination conduisent à une réactivité plus élevée à celle du plan et le rapport surface/volume augmente ce qui augmente la réactivité chimique des NPsAu.

2. Propriétés physiques :

La structure électronique de l'or (Au) est : $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, leur orbitale d est complètement remplie par contre l'orbitale s contient un seul électron donc ces électrons sont bien délocalisés et ils occupent la bande de conduction dans les matériaux.

Les nanoparticules d'or sont des systèmes intermédiaires entre l'atome et le solide donc la largeur des bandes de valence et de conduction dépend de la taille des particules, ce signifie que les propriétés physiques des NPsAu dépendent de leurs tailles et leurs formes, en effet ces propriétés peuvent être modifiées, on contrôle leurs tailles et formes.

3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des NPsAu dépendent de leurs tailles et formes, il est bien défini que quand la taille des nanoparticules se réduit leurs propriétés optiques (couleurs) seront différentes, et même l'angle de diffraction et de diffusion de la lumière sera différent, en effet l'or macroscopique est jaune et l'or nanométrique est rouge rubrique.

Une suspension des NPsAu d'une dizaine de nanomètres de diamètre est rouge et une suspension de nano bâtonnets d'or de 30 nm de longueur et de 5 nm de diamètre est bleu, cette modification de la couleur avec la taille et la forme est attribuée au phénomène de résonance de plasmon de surface observé dans les particules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident.

Le phénomène de résonance de plasmon de surface est dû à la polarisation du métal sous l'effet de la lumière ce qui conduit à une oscillation collective des électrons de conduction, ce phénomène dépend de la taille, la forme, l'environnement électrique et la nature du métal. [33]

Alors les NPsAu sont caractérisées par leur coloration et l'exemple le plus concret est la coupe de Lycurgue de « british Museum », cette coupe présente des inclusions des NPsAu et NPsAg dans une matrice de verre, la façon de la luminescence de cette coupe une fois rouge et une fois verte est induit à la production de deux phénomènes physiques qui sont la diffusion et l'absorption de la lumière, ces deux phénomènes ont été expliqués par la théorie de Mie.

Mie a expliqué que quand une particule est soumise à une onde électromagnétique de longueur supérieure à la taille de la particule la lumière incidente doit être à la fois diffusée et absorber par les particules nanométriques.

Plusieurs équipes ont montré que les nanoparticules ayant un diamètre inférieur ou égal à 2 nm-3 nm possèdent des propriétés fluorescences intéressantes, car ces nano clusters ne possèdent plus la résonance de plasmon. [33]

B. Synthèse de nanoparticules d'or :

1. Introduction :

Les NPsAu peuvent être synthétisées par différentes méthodes chimiques, physiques, et même biologiques. La méthode chimique est plus intéressante que les autres méthodes, elle inclut la réduction, sol-gel et la décomposition.

Dans ce travail, on s'intéresse à la synthèse des nanoparticules d'or en solution par la réduction chimique d'un complexe d'or en milieux aqueux.

La synthèse des NPsAu est basée sur la réduction d'un sel d'or trivalent, les atomes d'or cationiques Au^{+3} se réduit en atomes d'or de degré d'oxydation 0 Au^0 , on utilise un réducteur et un surfactant et le solvant.

D'abord, les NPsAu en solution doivent présenter une certaine affinité avec les solvants organiques ou aqueux et pour cela, il faut utiliser des ligands contenant des groupements thiols. Les réducteurs les plus utilisés sont : brohydrure de sodium, l'acrobate de sodium et l'hydroxylamine.

Pour les agents stabilisent il faut qu'ils présentent une affinité avec les NPsAu tels que les thiols (les plus forts sont : l'acide lipoïque et l'acide thiomalique), les carboxyles peuvent être utilisée aussi comme des surfactants. [34]

Il existe autres réactifs qui peuvent jouer le rôle d'un réducteur et surfactant en même temps tel que : le citrate de sodium, thiosulfate de sodium et les polyamines, et même le chitosane. [35]

2. Synthèse par réduction chimique :

La synthèse des nanoparticules d'or par réduction chimique est la méthode la plus utilisée, car elle est moins coûteuse et elle produit des NPsAu en solution stable et de taille et forme contrôlable.

Cette synthèse est basée sur la réduction des atomes d'or de degré d'oxydation +3 en atomes d'or de degré d'oxydation 0, après les atomes d'or de degré d'oxydation 0 (Au^0) doivent être associés à un autre atome de même nature (Au^0) puis il aura une augmentation de nombre d'atomes Au^0 liés entre eux (nucléation) ce qui forme des agglomérats et des NPsAu de grande taille.

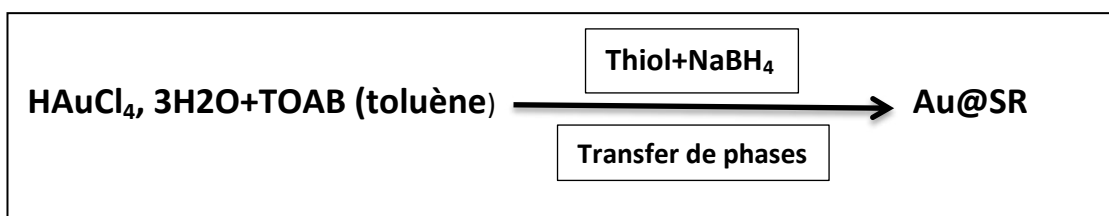
La taille des NPsAu obtenue peut-être contrôlée par le contrôle de la quantité de réducteur utilisé.

Note : le complexe le plus utilisé pour la synthèse des NPsAu est le HAuCl_4 ou KAuCl_4 .

a) Synthèse de nanoparticules d'or par méthode de Brust (réduction par NaBH_4) :

Brust-Schiffrin a publié un article en 1994, dans cet article, il explique la formation des NPsAu par la réduction, il décrit que l'acide chloraurique HAuCl_4 est réduit par le borohydrure de sodium NaBH_4 et les nanoparticules qui se forment seront stabilisées par un ligand thiol, donc les atomes d'or de départ de degré d'oxydation +3 seront réduits en atomes de degré d'oxydation 0 puis ces derniers seront regroupés et stabilisés par un ligand thiol qui doit entourer ces ensembles d'atomes, cette méthode permet d'obtenir des NPsAu de taille comprise entre 2 nm et 10 nm. [[36]- [37]]

L'ancienne méthode de Brust est une synthèse en deux phases, une phase aqueuse dans laquelle le HAuCl_4 est soluble et une phase organique (toluène) dans laquelle le bromure de tétraoctylammonium (TOABr) et un ligand thiolé sont dissous, alors le TOABr joue le rôle d'un agent de transfert de phase à cause de leur capacité de complexation, il met le HAuCl_4 soluble dans la phase organique et puis le NaBH_4 réduit les atomes d'or et le ligand thiol (l'octadécane-thiol) sera capable de stabiliser les NPsAu. [36]



En effet un grand rapport soufre/or produit des NPsAu plus petites, également une addition rapide d'agent réducteur dans la solution froide produit des NPsAu plus petites et plus mono disperses (la taille obtenue est inférieure à 2 nm.). [38]

b) Synthèse de Au₅₅ :

La synthèse des « Au₅₅ clusters » est aussi incluse dans la méthode de Brust, d'abord la production des Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ a été réalisée par la réduction de PPh₃AuCl par le B₂H₆ au lieu de NaBH₄ dans un solvant organique soit le toluène ou le benzène, le B₂H₆ n'a pas juste la capacité de réduire les Au¹⁺ en Au⁰⁺, mais en plus, il peut être lié au excès de PPh₃(ce qui forme PPh₃-BH₃) afin de l' éliminer, les Au₅₅ clusters obtenus ont comme particularité une taille très petite de 1.4 nm et une structure cubo-octaédrique idéale. [39]

c) Synthèse de nanoparticules d'or par les alcools (réduction par polyol) :

La synthèse des nanoparticules d'or se fait par l'utilisation des alcools, cette méthode présente l'avantage de faible coût.

Elle est basée sur la capacité réductrice de la solution bouillante d'alcool donc l'acide chloraurique HAuCl₄ est dispersée dans le solvant alcoolique (polyol ou diol) puis mélanger et chauffer jusqu'à l'ébullition avec une agitation modérée, dans ce cas l'alcool joue le rôle d'un solvant et un agent réducteur. Les alcools les plus souvent utilisés sont : l'éthylène glycol, diéthylène glycol ou le propane diol, en effet la taille et la forme des NPsAu peuvent être contrôlées par variation de la concentration d'alcool et de température. [[40]-[41]]

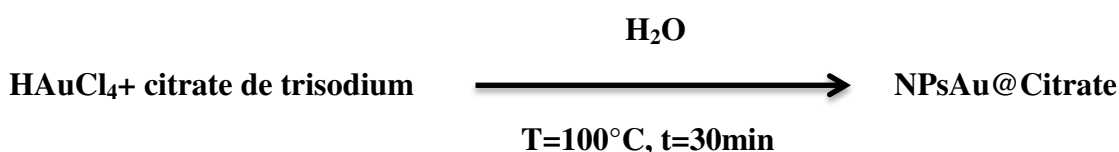
d) Synthèse de nanoparticules d'or par l'hydrazine N₂H₄ :

L'hydrazine N₂H₄ peut être utilisé pour la synthèse des NPsAu car il est considéré comme une base faible donc il est capable de réduire l'acide chloraurique, pendant cette réaction l'hydrazine doit être oxydé en N₂ donc il est considéré comme un réducteur propre, cette synthèse est facile et peu coûteuse. [[42]-[43]]

e) Synthèse de nanoparticules d'or par méthode de Turkevich (réduction par citrate) :

La synthèse des nanoparticules d'or est mise en évidence par Turkevich en 1995, c'est la méthode la plus classique et la plus utilisée, elle est basée sur une réaction de réduction chimique, cette réaction se fait dans un milieu aqueux et utilise le citrate comme réducteur et stabilisateur. [44] Cette réaction permet d'obtenir des colloïdes stables de forme sphérique et monodispersé, de taille varie entre 10 nm et 100 nm via l'utilisation d'un sel dans ce cas, c'est le

HAuCl_4 ce dernier est mélangé avec le citrate de sodium en solution aqueuse à température égale à 100°C donc le citrate doit réduire les atomes d'or Au^{+3} Au^0 doivent se rassembler ce qui conduit à la formation des nanoparticules et donc le citrate de sodium chargé négativement doit entourer et stabiliser la surface des NPsAu.[45]



Puis en 1973 Frens a poursuivi la synthèse des NPsAu et il a montré que les tailles des nanoparticules obtenues peuvent être contrôlées, si on contrôle le rapport concentration de sel et la concentration de citrate $[\text{HAuCl}_4] / [\text{citrate}]$ donc plus ce rapport diminue plus on aura des nanoparticules d'or de grande taille. [46]

f) Synthèse de nanoparticules d'or par HMBP éné :

Il est possible de synthétiser les NPsAu en utilisant le HMBPéne, cette expérience a été inspirée à partir de la réaction de Turkevich qui utilise le citrate comme réducteur.

Dans cette synthèse, une solution de HMBP à $\text{pH}=8.2$ a été préparée afin qu'il ait le même effet de la solution de citrate (il est capable de réduire les atomes Au^{3+} en Au^0) et mélanger avec une autre solution aqueuse de HAuCl_4 après il aura des NPsAu de taille homogène et de forme sphérique. [47]

g) Synthèse de nanoparticules d'or par méthode de Perrault et Chan :

Pour la synthèse des nanoparticules d'or monodispersé de taille qui varie de 50 à 200 nm dans une solution aqueuse Perrault et Chan ont utilisé l'hydroquinone comme réducteur afin de réduire le sel HAuCl_4 , ils ont aussi utilisé le citrate comme stabilisateur dans des conditions ambiantes RT. [39]

h) Synthèse des nanoparticules par méthode de Murphy :

Murphy a utilisé l'acide ascorbique comme un agent réducteur, dans ce cas, il y a deux possibilités, soit une réduction en absence d'un tensioactif soit en présence de cette dernière.

La première synthèse peut avoir lieu en absence du tensioactif donc le sel HAuCl_4 est assuré par l'acide ascorbique, ce dernier fait réduire les atomes d'or Au^{3+} en Au^{0+} , les NpsAu obtenues est de forme sphérique et de taille contrôler par le contrôle de PH de l'acide ascorbique.[48]

La deuxième méthode, c'est d'utiliser l'acide ascorbique comme agent réducteur, mais en présence d'une tensioactif telle que le CTAB (cétyltriméthylammonium), dans ce cas les ions d'or Au^{3+} formes un complexe avec une tension active ce qui empêche la réduction des ions d'or Au^{1+} en ions Au^{0+} donc pour résoudre ce problème, il suffit d'ajouter une petite quantité d'agent réducteur comme le BH_4 où des graines d'or à température ambiante, finalement les NpsAu obtenues sont de taille variée entre 10 nm et 50 nm.[39]

i) Synthèse des NPsAu par réducteur naturelle :

Plusieurs recherches montrent la possibilité de synthétiser les nanoparticules par l'extrait de plants [49].

La transformation des ions en nanoparticules peut avoir lieu en présence de l'extrait de plants tel que : les feuilles de Géranium [50], de Margousier (arbre de neem) et d'aloévera ou de citronnelle [[51]- [52]] car l'extrait de ces plants présentes des capacités réductrices ce qui conduit à la formation des nanoparticules.

L'intérêt de cette méthode est d'obtenir des nanoparticules de forme et taille variable et des propriétés médicinales importantes à cause de la présence des extraits de plants contenant des actifs pharmacologiques. [53]

Selon Engel Brekt et al les nanoparticules d'or peuvent être obtenues par l'utilisation de l'amidon et le glucose (extrait de patate douce). Cette réaction se fait en milieu basique ou neutre en 20 minutes et à température ambiante donc cette synthèse va apporter des propriétés intéressantes et nouvelles à cause de la présence de l'amidon qui joue le rôle de protecteur autour des NPsAu alors il aura de nouvelles fonctionnalités. [54]

Les nanoparticules d'or peuvent être produites par l'utilisation d'extrait de Cardamomes, donc avant tous les fruits ont été broyés et autoclaves pendant une heure à 100 °C dans l'eau stérile après ils ont obtenus l'extrait de ces fruits. Ces extraits jouent le rôle d'un agent réducteur et stabilisateur puis ils sont additionnés au HAuCl_4 à température ambiante, cette réaction produit

un changement de couleur ce qui indique la formation des nanoparticules d'or de taille varie entre 5 nm et 10 nm. [55]

L'extrait d'*Origanum Vulgare* est aussi utilisé autant qu'un agent réducteur et stabilisateur, car il contient des biomolécules Flavonoïdes, des polyphénols et des monoterpènes, donc l'extrait de ce plant peut être ajouté au sel d'or, cette réaction est simple et faite à température ambiante, elle produit des nanoparticules d'or de taille de 20 nm.[56]

Une autre biosynthèse est réalisée par l'extrait de *Loeselia Mexicana*, cette plante est mélangée avec le sel d'or dans un rapport 1/1 de volume. Cette synthèse peut être réalisée sous la lumière du soleil pendant 20 min ou dans un four à $T=40^{\circ}\text{C}$. [57]

Dans d'autres études, la production verte des nanoparticules d'or peut être réalisée par les extraits des fruits et des fleurs, plusieurs fruits peuvent être utilisés telles que : *citrus maxima*, *citrus limon*, *Garcinia Cambogia*, *Terminalia Arjuna* et plusieurs autres.

La synthèse des nanoparticules d'or à l'aide de ces fruits est due à la présence des molécules dans leurs compositions telles que : les vitamines, les flavonoïdes et les terpènes, ces derniers jouent le rôle d'un réducteur et stabilisateur, la taille des NpsAu obtenues se diffère selon le type de fruits utilisé, il y a un qui produit des NpsAu de grande taille et autres de petite taille.

Il y a aussi la possibilité d'utiliser l'extrait des fleurs comme des agents réducteurs, car elles contiennent des substances photochimiques comme : les terpènes, les huiles essentielles, les flavonoïdes et les composés phénoliques, l'une des fleurs la plus intéressante et performante est celle qui produit des nanoparticules d'or de petite taille comme : *Ixora Coccinea* 5 nm-10 nm et *Moringa Oleifera* 3 nm-5 nm et *Gnidia Glauca* 5 nm-20 nm. [58]

3. Synthèse par méthode biologique :

La synthèse des nanoparticules d'or peut être réalisée à partir des matériaux biologiques, généralement cette production est basée sur une réaction de réduction par des organismes unicellulaires ou multicellulaires, cette synthèse est effectuée par l'utilisation des microorganismes (les bactéries) grâce à leur capacité réductrice, par exemple les champignons présentent des bonnes propriétés réductrices pour la formation des NPsAu [[59]-[60]] à cause de la présence de l'hydrogénase (c'est une enzyme qui possède des propriétés réductrices) cette dernière est rencontrée dans plusieurs types de champignons comme le *Fusarium oxysporum*[61] L'inconvénient de cette méthode est la difficulté de contrôler la composition chimique donc le problème de la pureté des NPsAu apparaît.

4. Synthèse par méthode physique :

La synthèse des nanoparticules d'or par méthode physique se fait en deux étapes : la nucléation et la croissance.

La nucléation fait en vapeur saturée, cette étape est suivie d'une croissance par condensation cette synthèse utilise un précurseur gazeux, cette voie présente comme inconvénient la nécessité d'un appareillage lourd. [62]

Tableaux2 : caractéristiques des nanoparticules d'or synthétisées en solution [32]

Nom de la méthode	Forme des NP	Taille des NP	Stabilisant	Milieu
Réduction de Turkevich-Frens	Sphères	$\Phi = 15 \text{ nm}$ (10 à 80 nm)	Tri-citrate de sodium	Aqueux
Nucléation anisotrope	Bâtonnets	$\Phi = 3,5 \text{ nm}$ $L = 15 \text{ nm}$	CTAB	Aqueux
Auto-assemblage de NP	Rubans	$\Phi = 10 \text{ nm}$ $L = 40 \text{ nm}$	Acide mercaptopropionique	Aqueux
Croissance dans des membranes	Filaments	$\Phi = 150 \text{ nm}$ $L = 1 \text{ à } 3 \mu\text{m}$	-	Membrane Al_2O_3
Synthèse de Brust (MPC)	Sphères	1 à 3 nm	Thiol	Toluène
Au_{55}	Sphères	1,4 nm	Ligand PPh_3 (échangeable)	Aqueux/organique
Radiolyse par faisceau X ou γ	Sphères, bâtonnets	3 à 100 nm (fonction de la dose)	PVA, CTAB, etc.	Aqueux

C. Les applications des nanoparticules d'or :

Les NPsAu ont été utilisées pendant plusieurs années dans plusieurs domaines, les Égyptiennes les utiliser pour la décoration et la coloration des verres et des céramiques, récemment les NPsAu sont utilisées à cause de leurs propriétés chimique, électronique, optique intéressantes qui dépendent de leurs tailles et leurs formes.

Grâce à leurs activités surfaciques, les NPsAu peuvent être fonctionnalisées par des molécules biologiques ou par des thiols, des amines, selon les fonctions souhaitées.

Alors ces propriétés uniques permettent de les utiliser dans le domaine biomédical tel que : la détection, la vectorisation des principes actifs, la thérapie, l'imagerie, et même en catalyse des réactions chimiques.

Ces nanoparticules sont utilisées dans le domaine biomédical à cause de leur biocompatibilité et leur résonance surfacique, des études sont faites pour démontrer la biocompatibilité et l'activité antioxydantes des NPsAu.

Des cellules ont été traitées par des nanoparticules d'or stabilisées par Logan polysaccharides NPsAu@LP et les résultats ne montrent aucune cytotoxique contre les cellules ce qui montre la biocompatibilité de ce système et les mesures de DPPH ont montré une activité antioxydante des NPsAu. [63]

1. Utilisation des nanoparticules d'or dans le domaine médicale :

Les nanoparticules d'or présentent une biocompatibilité et une stabilité chimique, elles présentent aussi une grande activité antibactérienne, elles sont utilisées dans le domaine médical à cause de leurs tailles petites et leurs grandes fonctionnalités ce qui les rend faciles à interagir avec le microorganisme.

Des études ont été faites pour montrer l'activité bactéricide des nanoparticules d'or et les résultats ont prouvés leurs activités antibactériennes à haute efficacité. Cette activité est due à la pénétration des NPsAu à l'intérieur des bactéries qui l'endommager par la libération des ions d'or et produit une perte d'activités des bactéries. [64]

a) Utilisation des nanoparticules d'or en radiothérapie :

Les NPsAu sont utilisées autant que des agents d'imagerie (radio-sensibilisante tumorale) à cause de la grande densité $d=19.3$ et le numéro atomique élevé $Z=79$ des atomes d'or, ce qui conduit à une forte absorption des rayons X donc ces nanoparticules sont distingués à l'utilisation en imagerie X et en radiothérapie.

Hain Feld et al en 2004 ont montré la possibilité d'utiliser les nanoparticules d'or comme des agents de contraste ou comme des radio-sensibilisants à cause de leurs Z élevés et leur grand coefficient d'absorption photoélectrique.

Donc les NPsAu seront introduites dans la tumeur par injection intratumorale ou systémique par voie intraveineuse, ensuite il faut exposer à des rayonnements ionisant de basse énergie 250 EV, l'activité des NpsAu produit des ionisations des biomolécules et des dommages biologiques. Des radicaux libres sont créés à cause de la réaction des nanoparticules d'or avec le milieu cellulaire riche en H₂O et en O₂, alors l'action de ces radicaux concentrée dans les cellules cancéreuses conduit à la morte de ces cellules. [65]

Des essais ont été faits avec Auroshell[®] par la société NanospectraBio-Cence, mais malheureusement ces essais ont été faits sur des souris. [66]

b) Utilisation des nanoparticules d'or pour la thérapie photothermique des tumeurs :

La thérapie photothermique est développée dans le but de traiter les tumeurs localement pour éviter d'endommager les tissus sains contrairement aux méthodes thérapeutiques classiques (chimiothérapie, radiothérapie...) qui cause des endommagements des organismes sains.

Cette méthode de thérapie est basée sur les propriétés plasmoniques des NPsAu, c'est-à-dire leurs capacités de transformer la lumière absorbée en énergie thermique (chaleur) donc l'augmentation de la température de tumeur localement conduit à des endommagements irréversibles, cette nouvelle approche est testée par la société Nanospectra sous le nom de « Thérapie Aurolase », ils ont utilisé des nanoparticules composites (un mélange de nanoparticules de silice recouvert par un film de NpsAu) , cette nouvelle méthode est effectuée par l'insertion des NpsAu puis exposée au rayonnement proche IR ($\lambda=820\text{nm}$, 35w cm^{-2}) donc la température de tumeur sera augmenter ce qui conduit à l'endommager, des études précliniques ont été démontrées la mort des cellules cancéreuses par cette méthode et les résultats ont été baser sur trois essais de tumeurs de tête, de prostate et de poumons.[67]

c) Utilisation des nanoparticules d'or pour l'imagerie X :

L'imagerie est une technique médicale, cette technique est basée sur les interactions entre les rayons X (d'énergie de 25-150 ev) et les tissus donc le faisceau des rayons X travers l'organisme et recueillie sur un détecteur de photons.

L'imagerie CT(X ray-computed tomography) permet d'obtenir des résultats en 3 dimensions donc cette nouvelle technique est révolutionnée, mais leur utilisation nécessite un agent de contraste alors il est possible d'utiliser les nanoparticules d'or, car elles présentent un meilleur pouvoir absorbant comparant avec les agents de contraste usuels à cause de leur numéro atomique important et elles présentent un potentiel supérieur et par conséquent, il aura une amélioration d'imagerie X ce qui permet de mieux visualiser les squelettes et de détecter les tumeurs. Finalement cette technique permet la pénétration facile d'un agent thérapeutique ce qui conduit à une amélioration de la thérapie. [33]

d) Les nanoparticules d'or comme agent de contraste en IRM :

L'imagerie par résonance magnétique est une technique qui permet d'avoir des images en trois dimensions 3D des organismes vivants, cette méthode est beaucoup plus utilisée pour le diagnostic clinique (détection des tumeurs) et même la thérapie est guidée par ce type d'imagerie.[68]

La méthode d'IRM est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire RMN des protons de l'eau trouvés dans l'organisme vivant (c'est la réponse du noyau à un champ magnétique.) alors dans ce cas l'eau joue le rôle de contraste des images, mais la distribution hétérogène de ce dernier pose un problème et pour résoudre ce problème, il suffit d'utiliser des agents de contraste spécifique tel que les composés paramagnétiques afin de mieux visualisée et interpréter les images.[69]

Les nanoparticules d'or fonctionnalisées peuvent être utilisées comme un agent de contraste en IRM, car elles ont la capacité d'améliorer la résolution spatiale et la résolution en densité et le temps d'examen, les NpsAu hydrosolubles sont plus utilisées à cause de leurs biocompatibilités et non toxicité, il existe déjà des agents de contraste commercialiser en IRM tel que : NpsAu@DTPA(nanoparticules d'or fonctionnalisées par l'acide diéthylénetriaminepentaacétique) et NpsAu @DTDTPA-bisamide et NpsAu @DTPA-BMA.[70]

e) Utilisation des nanoparticules d'or pour la vectorisation des médicaments :

Les nanoparticules d'or sont utilisées comme des vecteurs (porteurs) des fonctions médicales ou biologiques, car elles sont mieux sélectifs par rapport aux médicaments traditionnels et moins toxiques (diminution des effets secondaires sur l'organisme) donc les médicaments ou les fonctions appropriées sont porter par les NpsAu et réagir avec des espèces sélectives dans l'organisme.

L'intérêt de cette méthode de vectorisation est la capacité des NpsAu de porter des fonctions à travers différentes régions dans l'organisme à cause de leurs petites tailles, ces nanoparticules sont liés aux médicaments par des liaisons non-covalentes ou covalentes alors le système NPs-médicament est délivré dans des régions spécifiques et les médicaments seront libérer en réponse à un stimule extérieure telle que : la température, le PH, et même les biomolécules, la libération se fait aussi soit par méthode déclencher, ultrasonique ou photothermique[71]

Ces trois dernières techniques permettent la rupture de la liaison entre le médicament et les nanoparticules d'or.

La vectorisation des médicaments par l'utilisation des NpsAu a été utilisée pour différents médicaments tels que : les antiviraux, les médicaments de cœur et les antibiotiques, des études ont montré l'activité bactéricide des NpsAu qui portent les antibiotiques contre les gammes négatives (*Escherichia coli*) et les gammes positives (*Staphylococcus aureus*) dans ce cas, ils ont utilisés l'ampicilline-NpsAu. [72]

Cette méthode a gagné plus d'attention dans le traitement des tissus tumoraux donc un médicament anti tumeur est délivrée par les nanoparticules d'or, une étude utilise le système NpsAu@TNF, ce dernier a été injecté autour d'une tumeur dans une souris, les résultats montrent un changement de couleur après juste 5 heures ce qui montre l'efficacité de ce système, un autre système utilisé est Glutathion@NpsAu donc le médicament est libéré dans la cellule cancéreuse sous un effet photothermique (rupture de la liaison NpsAu –médicament) [58]

Un autre exemple de la vectorisation est le système NpsAu @cyclodextrine ce dernier est utilisé pour véhiculer le β -lapachone (le β -lapachone est un médicament anti-tumoral, il attaque et endommage les cellules cancéreuses dans les poumons et la prostate), le problème posé pour ce médicament est leur capacité d'être dégradé (chimiquement ou par les enzymes dans l'organisme) donc il perd son efficacité. Alors Park et al ont préparés les NpsAu @Cyclodextrine (les nanoparticules d'or sont stabilisées par le per-6-thio- β -cyclodextrine) pour le transporter sans l'endommager donc le β -lapachone est encapsulé dans les cavités de cyclodextrine puis libérer dans les cellules cancéreuses. [73]

Dernièrement, les NpsAu sont utilisées pour le traitement de « β -chroniclymphocyticleukemia » CLL(cancer du sang), la leucémie est une maladie chronique caractérisée par la résistance à l'apoptose (mort cellulaire programmée génétiquement), le traitement de cette maladie CLL a été effectué par l'utilisation des anti-VEGF et des récentes recherches montrent que ce traitement est plus efficace si les anti-VEGF sont couplés avec les NpsAu, car les nanoparticules ont la capacité de véhiculer le médicament dans des régions bien spécifiques.[74]

f) Les nanoparticules d'or utilisées dans les tests de grossesse :

Carter –wallace a montré la possibilité d'utiliser les nanoparticules d'or autant que des diagnostics de la grossesse « first response » alors ce test contient un latex de taille micrométrique avec les nanoparticules d'or de taille inférieure à 50 nm donc ce mélange réagit avec les anticorps et l'hormone trouvée dans l'urine d'une femme enceinte et cette réaction provoque une couleur rose de ce mélange. [74]

g) Les nanoparticules d'or pour la thérapie génique :

Une autre idée est posée dans le domaine biologique thérapeutique est la thérapie génique cette méthode consiste à vectoriser des molécules ou des fragments d'un gène tel que l'ADN et l'ARN manquant dans les cellules (ce manque provoque des maladies génétiques.)

Cette méthode est très difficile, car on parle de l'échelle génétique, les molécules d'ADN qui doivent être bien organisé et positionné, cette technique peut être réussie, mais à long terme.

La méthode la plus simple à utiliser est de vectoriser des fragments d'ARN interfèrent (siARN), la vectorisation de ce dernier se fait par nanotechnologie.

Donc des nanoparticules au chitosane ont été utilisées pour véhiculer l'ARN alors le polysaccharide (chitosane) qui est chargé positivement met la vectorisation possible, car il fixe des quantités d'siARN à cause de leur charge négative, des tests ont montré l'efficacité des NpsAu@chitosane pour la vectorisation de siARN (Small interfering RNA). [75]

2. Utilisation des nanoparticules d'or pour les biocapteurs électrochimiques :

Les NpsAu sont largement utilisées dans le domaine des biocapteurs chimiques en raison de leurs propriétés intéressantes mentionnés précédemment, des électrodes sont surtout utilisées pour les applications médicales. [76]

Un immunocapteur a été développé pour l'utiliser dans un test de détection, ce capteur est spécifique pour le α -Fetoprotéine. (AFP : c'est une glycoprotéine et un marqueur tumoral, car la concentration de ce dernier est de 25ng/ml pour l'être humain sain et cette concentration augmente pour les malades de cancer de foie). [77] Les immunocapteurs ont été préparés par l'immobilisation des antigènes d'AFP sur des électrodes hybrides, ces électrodes sont constituées des nanotubes de carbone dopé par les NpsAu et le chitosane. [78]

Les nanoparticules d'or jouent un rôle très important pour le développement des biocapteurs de différents pathogènes, elles sont utilisées à cause de leurs grandes activités électroniques, optiques, catalytiques et leur biocompatibilité et stabilité.

Dans un travail, une équipe a montré la possibilité de détecter le HPV (human papillomavirus) par des électrodes de carbone vitreux modifiées avec du graphène et des NpsAu et de la polythionine. [79]

Une autre équipe a développé un immunocapteur électrochimique pour la détection des différents types de virus Corona (exp : MERs-Cov) donc les nanoparticules d'or ont été déposées sur les électrodes en carbone, alors les antigènes-Cov ont été utilisés pour la détection et la protéine S₁ recombiner avec MERs-Cov comme un biomarqueur, donc la détection se fait par

mesure du courant de la réduction (redox ou Ferro/Ferricyanure), la liaison entre l'anticorps et la protéine provoque une diminution de signal de réduction SWC(square wavevoltammetry mesurments).cette réduction de signal est due à la couverture des anticorps de la surface d'électrodes, par conséquent, il aura une diminution de transfert d'électrons et donc une diminution du courant. En effet la grande sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont attribuées à la conductivité importante des électrodes modifiées par les NpsAu (une surface importante donc un transfert et une mobilité importante des électrons). [80]

Les nanoparticules d'or sont utilisées pour le développement des capteurs de virus ce qui facilite le diagnostic et la détection, ces nanoparticules sont utilisés à cause de leurs synthèses faciles et leurs activités polyvalentes avec des médicaments ou des acides nucléiques, et même des protéines et des glucides.

Les NpsAu stabilisées au citrate et fonctionnalisées par des peptides cystéines (les cystéines sont des enzymes qui peuvent dégrader des protéines ou des peptides spécifique pour les virus), sont développés pour la détection de virus, le système peptide cys-NpsAu est très sélectif et présente une grande affinité avec le virus NDV (responsable de la maladie Newcastle), ce système permet une détection visuelle et rapide de ce virus alors la détection dans ce cas est basée sur les interactions entre le peptide cys-NpsAu et les glycoprotéines de surface de virus(NDV), donc le test est réalisé par l'ajout de ce virus à la solution de peptide cys-NpsAu, ces deux derniers forment un complexe ce qui permet l'agrégation et conduit à un changement de couleur de vin rouge vers le violet ce qui indique le résultat positif c-à-dire la présence de virus NDV, l'intérêt de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas un laboratoire sophistiqué, les réactifs ne sont pas trop couteux, plus que le résultat est visualisé a l'œil, il est aussi possible de l'utiliser pour la détection de plusieurs pathogènes.[81]

3. Les nanoparticules d'or adaptées à visualiser les empreintes digitales à l'avenir :

Les NpsAu peuvent être utilisées pour bien visualiser les empreintes digitales, la méthode classique consiste à utiliser l'argent physique développeur (Ag-PD) sur des surfaces poreuses humides donc la composante grasse trouvée dans les empreintes digitales qui est le sébum (un film lipidique sécrète par les glandes sébacées de la peau.),catalyse l'argent ce qui provoque une formation d'un résidu noire, des fois les images obtenues sont de mauvaise qualité donc les empreintes ne sont pas bien visualisées.[82]

Sanaa Shinawi et autres ont montré que les NpsAu peuvent améliorer et bien visualiser les empreintes digitales, donc des NpsAu de taille comprise entre 2 nm-3 nm sont stabilisées par des alcanethiol en solution organique d'éther de pétrole, l'échantillon d'empreinte digitale est émergé dans la solution de NpsAu pendant 10 s à 5 min et après, ils ont appliqué les Ag-PD, finalement les résultats montrent des images d'empreintes plus claires et plus nettes, ces améliorations de la qualité peuvent être expliquées par la forte adsorption des NpsAu au sébum et par conséquent la forte réduction de Ag-PD.[83]

4. Les nanoparticules d'or dans la catalyse :

a) Les nanoparticules d'or pour la réduction de 4-nitrophénol :

Les NpsAu sont largement utilisées comme des catalyseurs surtout pour les réactions d'oxydo-réductions, des études ont été faites pour démontrer et confirmer ses propriétés.

Une étude des propriétés catalytiques des nanoparticules colloïdales sur la réaction de réduction de 4-nitrophénol en 4-aminophénol a été faite, l'évolution de cette réaction a été étudiée par UV-Vis, pour le 4-nitrophénol ($\lambda=400\text{nm}$) et le 4-aminophénol ($\lambda=310\text{nm}$), les résultats de cette étude montrent que la réaction de réduction de 4-nitrophénol avec le NaBH_4 en absence des NpsAu ne se déroule pas ($\lambda=400\text{nm}$) mais quand une quantité des NpsAu est introduite, cette réaction se fait avec un changement de couleur (jaune foncée $\lambda=310\text{nm}$), alors cette étude a pu montrer les propriétés catalytiques des nanoparticules d'or.[84]

b) Réduction du bleu de méthylène catalysé par les nanoparticules d'or :

Le bleu de méthylène est un indicateur coloré pour les réactions d'oxydo-réduction, il apparaît incolore dans un environnement réducteur et bleu dans un milieu oxydant, une récente étude de la réduction de méthylène bleu par extrait aqueux naturel de fruit d'ammomi contient les nanoparticules d'or a montré que les NpsAu ont une capacité réductrice sur le bleu de méthylène, donc les NpsAu peuvent accepter des électrons et donner des électrons pour le bleu de méthylène. Finalement, on peut dire que les nanoparticules d'or jouent le rôle d'un catalyseur redox. [55]

c) L'oxydation de CO en CO_2 catalysé par les nanoparticules d'or :

La réaction d'oxydation de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone par méthode classique se fait à très haute température $T > 1000^\circ\text{C}$ en présence du cyclohexane, ce dernier présente une haute toxicité. Haruta et al ont montré que cette réaction peut être faite en présence des nanoparticules d'or NpsAu et de dioxyde de titane TiO_2 et de Al_2O_3 à basse température

T= -70°C, on obtient à partir de cette réaction 50 % de CO₂ et O₂ et un rendement amélioré si les NpsAu sont de taille inférieures à 4 nm.[85]



Selon Lim et al la réaction ci-dessus peut être catalysée aussi en présence des nanoparticules d'oxyde métallique TiO₂ et SiO₂ mélangées avec les nanoparticules d'or, cette réaction se fait à T=35°C et on obtient une conversion de 100 % de CO. [86]

d) La réaction de Suzuki catalysée par les nanoparticules d'or :

À l'heure actuelle tous les scientifiques se dirigent vers la chimie verte c'est pour quoi ils ont toujours à essayer de remplacer les catalyseurs utilisés pour une seule fois par autre réutilisable et ne présentent pas un effet nocif sur l'environnement.

Par exemple la réaction de Suzuki (est une réaction de couplage dans lequel deux groupes aryles s'additionnent) peut être catalysée par les nanoparticules d'or au lieu de palladium, généralement cette réaction se fait entre un halogéné et un borane en présence de Pd en milieu basique.

Han et al ont montré la possibilité de remplacer le palladium par les NpsAu @PATP comme catalyseur. [87]

Note : PATP (aminothiophénol) seule peut bloquer la réaction, mais quand il est couplé aux NpsAu, ils deviennent un catalyseur.

5. Les nanoparticules d'or pour la décoration :

Les NpsAu ont été utilisées pour la décoration et la coloration des verres depuis plusieurs années (les Romaines et les Égyptiens), une méthode japonaise produit des peintures dans lesquelles les nanoparticules d'or sont dispersées donc cette peinture change de couleur en fonction de la luminosité et ce phénomène est lié aux propriétés optiques unies des nanoparticules d'or. [88]

IX. Conclusion :

L'étude bibliographique nous a permis d'exprimer que la nanotechnologie est un domaine vaste et révolutionnaire, les petites particules de taille inférieures à 100 nm sont synthétisées selon deux approches « top down » et « bottom up » chacune de ces deux approches présente un intérêt spécifique et produit des nanoparticules de tailles différentes.

La méthode de réduction chimique est une méthode classique facile et fiable, car elle a besoin juste de sel et d'agent réducteur.

Parmi les nanoparticules les plus utilisées dans le domaine médical, catalytique, et même dans la décoration sont les nanoparticules d'or grâce à leurs non-toxicités, biocompatibilité et leurs fonctionnalités polyvalentes.

Dans le chapitre suivant, on va découvrir le procédé de synthèse des nanoparticules d'or par un réducteur chimique qui est le citrate, ce dernier permis aussi de le stabiliser, l'utilisation de l'acide tannique comme agent réducteur rapide aura lieu dans ce travail.

CHAPITRE I :

1. Aufaure, Romain. *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'or à l'aide de molécules phosphorées*. s.l., - université paris13 : Université Sorbonne Paris Cité, Français, 08 12 2016. Vol. 222, p. 18. NNT: 2016USPCD013.
2. EDDINE, BELFENNACHE DJAMEL. *ELABORATION ET ETUDE DE NANOPARTICULES Au/TiO2 ET Ag/TiO2*. UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE : s.n. Vol. 94.
3. Guendouzen Naima. *synthèse et caractérisation des nanoparticules semi-conductrice de CuS effet de l'EDTA*. 04 07 2019. Vol. 75, p. 09.
4. MASENELLI, Bruno. *Introduction aux nanomatériaux*. s.l. : LPMCN CNRS, Université de Lyon (Lyon 1), séminaire DIFOP Mars 2010. Vol. 35.
5. R.J, Guérard.D and Janot. *all comp*. 2002. 333, 310,315..
6. Elodie, Djoumessi Lekeufack Diane. *Synthèse et Fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse*. s.l. : L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE, 06 décembre 2010. Vol. 238. 319-2010.
7. Schmid, Günter. « *nanoparticules : from theory to applications* ». s.l. : Universität Duisburg - Essen Inst. für Anorganische Chemie Universitätsstr. 5-7 45117 Essen, Wiley-Vch2004. Vol. 538. 978-3-527-32589-4.
8. Claude Ostiguy, Brigitte Roberge, Catherine Woods, Brigitte Soucy. *Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST*. s.l. : IRSST - Direction des communications 505, boul. De Maisonneuve Ouest Montréal (Québec), mai 2010. Vol. 159, p. 09. R-646.
9. Saini S, Stark DD, Hahn PF, Wittenberg J, Brady TJ, Ferucci JT. *Ferrite particles: a supermagnetic MR contrast agent for the reticuloendothelial system*. *Radiology*. 1987. 162. 211-6.
10. Mehdaoui, B., Meffre, A., Lacroix, L.M., Carrey, J., Lachaize, S., Goujeon, M., Respaud, M., Chaudret, B. *Propriétés d'hyperthermie magnétique de nanoparticules de Fe : mesures, mécanismes et optimisation*. 4 octobre 2010. Vol. 97, 10.1016/S0007-4551(15)31026-2. R-107.
11. B.Bonnemain. *nanoparticules:le point de vue d'un industriel application en imagerie diagnostique*. 17 septembre 2008. 66,263-267.
12. Harisisaghani M.G, Barentz J,Hahn PF,Deserno WM,Tabatabaei S, Hulsbergen Van de Kaa C,et al. *Nanoinvasive detection of clinically occult lymphnode metastases in prostate cancers*. *N Engl J Med*. 2003. 348. 2491-9.
13. Tang Ty, Howarth SPS, Li Zy, Miller SR, Graves MG, U-King-Im JM, et al. *correlation of carotid atherosclerotic plaque inflammation with biochemical stress: utility of USPIO enhanced MR imaging and finite element analysis*. *Atherosclerosis*. 2008. 196. 879-87.
14. Couvreur, Karine Andrieux et Patrick. *Nanoparticules pour la délivrance ciblée de principes actifs ou d'agents de contraste. Application à la maladie d'Alzheimer*. s.l. : Université Paris-Sud, UMR CNRS 8612, Institut Galien Paris Sud, Faculté de Pharmacie, 5 rue Jean-Baptiste Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex, France, 13 décembre 2012. Vol. 6, 206(3). 185-190.
15. Hemmerlin, Matthieu. *toxicité de deux types des nanoparticules Ag et cyanobactérie (master biomane)*. université de lorraine : s.n., 13 juin 2014.

16. McNeil, Scott E. *Nanoparticle therapeutics: a personal perspective* . s.l. : WIREs Nanomed Nanobiotechnol, 2009. Vol. 8. 1 264-271.
17. Goodman, Catherine M., McCusker, Catherine D., Yilmaz, Tuna, Rotello, Vincent M. *Toxicity of Gold Nanoparticles Functionalized with Cationic and Anionic Side Chains* . s.l. : American Chemical Society, 2004. Vol. 4, 15. 897-900.
18. Alaaldin M. Alkilany, Catherine J. Murphy. *Toxicity and cellular uptake of gold nanoparticles: what we have learned so far?* . s.l. : Springer Netherlands, 2010. Vol. 21, 12. 2313-2333.
19. S.K, Misra. *Comparative study using spheres reds and spindle –shaped nanoplatelets on dispersion stability, dissolution and toxicity of CuO nanomaterials nanotoxicology*. 2014. 422-432.
20. Cole, Lisa E, Ross, Ryan D, Tilley, Jennifer MR, Vargo-Gogola, Tracy, Roeder, Ryan K. *Gold nanoparticles as contrast agents in x-ray imaging and computed tomography*. s.l. : Nanomedicine(Lond), 2015. Vol. 10, 10(2). 321-341.
21. Lee, Jong Kwon, Kim, Tae Sung, Bae, Ji Young, Jung, A. Young, Lee, Sang Min, Seok, Ji Hyun, Roh, Hang Sik, Song, Chi Won, Choi, Mi Jin, Jeong, Jinyoung, Chung, Bong Hyun, Lee, Yun-Geon, Jeong, Jayoung. *Organ-specific distribution of gold nanoparticles by their surface functionalization* . s.l. : Applied Toxicology , june,2015. 35. 573-580.
22. Torsten Textor, Moustafa M.G. Fouda, Boris Mahltig. *Deposition of durable thin silver layers onto polyamides employing a heterogeneous Tollens' reaction* . s.l. : Applied Surface Science, 2010. Vol. 6, 256. 2337-2342.
23. Anh-Tuan Le, P.T. Huy, Phuong Dinh Tam, Tran Quang Huy, Phung Dac Cam, A.A. Kudrinskiy, Yu A. Krutyakov. *Green synthesis of finely-dispersed highly bactericidal silver nanoparticles via modified Tollens technique* . s.l. : Current Applied Physics, 2010. Vol. 7, 10. 910-916.
24. Shrivastava, Siddhartha, Bera, Tanmay, Singh, Sunil K., Singh, Gajendra, Ramachandrarao, P., Dash, Debabrata. *Characterization of Antiplatelet Properties of Silver Nanoparticles* . s.l. : ACS Nano, 2009. Vol. 3. 1357-1364.
25. Anh-Tuan Le, Le Thi Tam, Phuong Dinh Tam, P.T Huy, Tran Quang Huy, Nguyen Van Hieu, A A Kudrinskiy, Yu A Krutyakov. *Synthesis of oleic acid-stabilized silver nanoparticles and analysis of their antibacterial activity* . s.l. : Materials Science and Engineering: C, 2010. Vol. 7, 30. 910-916.
26. H.M. Manukumar, S. Umesha, H.N. Naveen Kumar. *Promising biocidal activity of thymol loaded chitosan silver nanoparticles (T-C@AgNPs) as anti-infective agents against perilous pathogens*. s.l. : International Journal of Biological Macromolecules, 06 mai 2017. Vol. 40. 31176-5 .
27. Kvitek, L., Panacek, A., Soukupova, J., Kolar, M., Vecerova, R., Prucek, R., Holecova, M., Zboril, R. *Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs)* . s.l. : The Journal of Physical Chemistry C, 2008. Vol. 10, 112. 5825-5834.
28. Mina, Ider. *élaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles .physique*. 2017.
29. A. Mills, S.-K. Lee, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002. 152. 233-247.
30. J-M. Herrmann, Top. Catal. 2005. 34. 49-65.
31. la, chapelle Marclamy de. *nanoparticules métalliques-laboratoire CSPBAT UMR7244-UFR santé Médecine et biologie humaine*. Vol. 31, p. 13.
32. Marie Carrière, et Oliver Pluchery. *nanoparticules d'or*. PARIS : universite pierre et marie curie, 2010. Vol. 67. CEA-NM900.

33. GautierLaurent. *nanoparticules d'or multifonctionnelles pour l'imagerie et la thérapie*. 10 décembre 2014. Vol. 21, p. 7. NM 4 025-13.
34. M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine. *Synthesis of non-spherical gold nanoparticles*. s.l. : Gold Bulletin, 2008. Vol. 13, 41. 195-207.
35. Zaho.p.LiNi, Astrucd.loord Chem.Rev. 2013. 257. 638-665.
36. Brust, Mathias, Walker, Merryl, Bethell, Donald, Schiffrin, David J., Whyman, Robin. *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid?Liquid system*. s.l. : Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1994. 801-802.
37. Giersieg.M, Mulvaney P,Langmuir. *Mechanism of metal nanoparticle synthesis in the Brust-Schiffrin method,langmuir*. 1993. 9. 3408.
38. OuelletteMathieu. *synthèse des nanoparticules d'or pour l'optimisation de la médication contre le glaucome*. s.l., Quebec,canada : Quebec Canada, 2017.
39. Catherine Louis, et Olivier Pluchery. *GOLD NANOPARTICLES for PHYSICS, CHEMISTRY AND BIOLOGY*. 57 Shelton Street Covent Garden London WC2H 9HE : Imperial College Press, 2012. Vol. 406. ISBN 978-1-84816-806-0.
40. E, Takenaka.Y.and Ketahata.H.physical review. 2009. 80. 020601.
41. PalT.De.Jana, N.r ,Pradham.N.Mandal.R.Pal.A ,Breezer,A.E and mitchelle.J.c,Langmuir. 1998. 14. 4724.
42. Kawasaki.H, Nishimura.K and Arakawa.R. s.l. : J.Phys.Chem.C, 2007. 111. 2683-2690.
43. Khanna.P.K, Gokhale.R,Subbarao.V.V.V.S,Kasi Vishwanath.A,Das.B.K and Satyanarayana.C.V.V. s.l. : Materials Chemistry and Physics, 2005. 92. 229-233.
44. Turkevich .J, Stevenson.P.C and J.Hillier. s.l. : Discuss.Faraday.Soc, 1951. 11. 55.
45. Haruta.M., Kobayashi.T.,Sano.H and Yamada.N. s.l. : Chem Lett, 1987. 2. 405.
46. Frens.G. s.l. : Nature physc.Sci, 1973. 241. 20.
47. Dorel. R, Echavarren, A. M. *Gold(I)-Catalyzed Activation of Alkynes for the Construction of Molecular Complexity*. 2015. 115(17). 9028-9072.
48. O. Spalla, F. Testard , J. Han , B. Abécassis et Q. Kong. *Cinétique et mécanisme de croissance de nanoparticules d'or suivis par UV SAXS and XANES*. s.l. : published by EDP Sciences, 2013. Vol. 6, 10. 1051 - 01010 .
49. Veronica Armendariz, Isaac Herrera, Jose R. peralta-videa, Miguel Jose-yacaman, Horacio Troiani, Patricia Santiago, Jorge L. Gardea-Torresdey. *Size controlled gold nanoparticle formation byAvena sativabiomass: use of plants in nanobiotechnology*. s.l. : Journal of Nanoparticle Research, 2004. Vol. 6, 6. 377-382.
50. Shankar.S.S, Ahmad.A.and Sastry.M. *Biotechnol.Prog*. 2003. 19. 1627-1631.
51. Chandran.S.P, Chaudhary.M,Pasricha.R.,Ahmad.A and Sastry.M. *Biotechnol.Prog*. 2006. 22. 577-583.
52. Shankar.S.S, Rai.A,Ahmad.A. and Sastry.M. s.l. : Chem.Mater, 2005. 17. 566-572.
53. Su.Y, Li.Q,Yao.C,Lu.Y and Hong.J.,Chin. s.l. : Chem.Ind.Eng.Prog, 2006. 25. 200.
54. EngelBerkt.C, Sorensen.K.H.Zhang.J,Welinder.A.C,Jensen.P.S. and Ulstrup.J.J. s.l. : Mater.Chem, 2009. 19. 7839-7847.

55. Veronika Soshnikova, Yeon Ju Kim, Priyanka Singh, Yue Huo, Josua Markus, Sungeun Ahn, Verónica Castro-Aceituno, Jongpyo Kang, Mohan Chokkalingam, Ramya Mathiyalagan & Deok Chun Yang. *Cardamom fruits as a green resource for facile synthesis of gold and silver nanoparticles and their biological applications*. s.l. : Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology An International Journal, 2017. Vol. 11, 10. 2169-1401.
56. MS Aguilar 1*, F Mares-Briones1, SE Borjas-García2 and G Rosas1. *Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using *Origanum vulgare**. s.l. : Microscopy Society of America, 2019. Vol. 2, 10. 1431-9276.
57. R. Herrero-Calvillo, S. E. Borjas-García and G. Rosas. *Biosynthesis of Gold Nanoparticles Using *Loeselia Mexicana* Extract*. s.l. : Microscopy Society of America, 2018. Vol. 2, 10. 1431-9276.
58. G. Madhumitha, J. Fowsiya and Selvaraj Mohana Roopan. *Biological and Biomedical Applications of Eco-Friendly Synthesized Gold Nanoparticles*. s.l. : Chemistry of Heterocycles & Natural Product Research Laboratory, Department of Chemistry, School of Advanced Sciences, Vellore Institute of Technology, Tamil Nadu, India, 2018. Vol. 28. 217-244.
59. Ahmad.A.Senapati.S, Khan.M.I,Kumar.R.and Sastry.M. s.l. : Langmuir, 2003. 19. 3550-3553.
60. Mukherjee.P,
Ahmad.A,Mandal.D,Senapati.S,Sainkar.S.R,Khan.M.I,Ramani.R,Parischa.R,Ajayakumar.P.V,Alam.M,Sastry.M and Krumar.R. s.l. : Angew.Chem.Int.Ed, 2001. 40. 3585-3588.
61. Mukherjee.P, Senapati.S,Mandal.D,Ahmad.A,Khan.M.I,Kumar.R and Sastry.M. s.l. : Chem.Bio.Chem, 2003. 5. 461-463.
62. Swihart.M.T.Curr.opin.coll.Int.Sci. 2003. 8. 127-133.
63. XiaoyuZhang, LiyuanFan, YanshuaiCui, TianmingCui, ShengfuChen, GuanglongMa, WenlongHou, LonggangWang. *Green synthesis of gold nanoparticles using longan polysaccharide and their reduction of 4-nitrophenol and biological applications*. s.l. : NANO, 13 November 2019. 10. 1142/S1793292020500022.
64. M.R. Bindhu, M. Umadevi. *Antibacterial activities of green synthesized gold nanoparticles*. s.l. : Department of Physics, Mother Teresa Women's University, Kodaikanal 624101, Tamil Nadu, India, Elsevier B.V. , 2014. 120. 122-125.
65. C.Verry, E.Porcel,C.Chargari,C.Rodriguez-Lafrasse,J.Balosso. *Utilisation des nanoparticules comme agent radiosensibilisant en radiothérapie ou en est-on ?* s.l. : Société française de radiothérapie oncologique(SFRO),Elsevier Masson SAS, 2019. Vol. 5, 07. 1278-3218.
66. Gad S, Sharp K, Montgomery C, Payne JD, Goodrich GP. *Evaluation of the toxicity of intravenous delivery of Auroshell particles*. s.l. : Int J Toxicol, 2012. 31. 584-94.
67. Pinel, Sophie. *l'or nanométrique : un agent thérapeutique*. France : s.n., 2018. 425.
68. M. F. Kircher, U. Mahmood, R. S. King, R. Weissleder, L. Josephson. s.l. : Cancer Res, 2003. 63. 8122.
69. S. Aime, M. Botta, M. Fasano, E. Terreno. s.l. : Chem. Soc. Rev, 1998. 27. 19.
70. By Pierre-Jean Deboutière, Stéphane Roux,* Francis Vocanson, Claire Billotey, Olivier Beuf, Alain Favre-Régouillon, Yi Lin, Stéphane Pellet-Rostaing, Roger Lamartine, Pascal Perriat, and Olivier Tillement. *Design of Gold Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging*. s.l. : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Adv. Funct. Mater, 2006. Vol. 10, 16. 2330–2339.
71. Moon, Geon Dae, Choi, Sung-Wook, Cai, Xin, Li, Weiyang, Cho, Eun Chul, Jeong, Unyong, Wang, Lihong V., Xia, Younan. *A New Theranostic System Based on Gold Nanocages and Phase-Change Materials with Unique*

- Features for Photoacoustic Imaging and Controlled Release* . s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2011. 133. 4762-4765.
72. Ahmed Ibrahim El-Batal, Abd-Algawad M Hashem, Noha M Abdelbaky. *Gamma radiation mediated green synthesis of gold nanoparticles using fermented soybean-garlic aqueous extract and their antimicrobial activity* . s.l. : SpringerPlus, 2013. 2. 129-139.
73. Park.C, Youn.H,Kim.H,Noh.T,Kook.Y.H,Tax Oh.E,Park.H.J.and Kim.C.J. s.l. : Mater.Chem, 2009. 19. 2310-2315.
74. Vineet Kumar, Sudesh Kumar Yadav. *Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications* . s.l. : Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2009. Vol. 7, 84. 151-157.
75. Christine VAUTHIER, et Patrick COUVREUR. *Nanotechnologies pour la thérapeutique et le diagnostic*. 2016. NM4 010.
76. J.M. Pingarrón, P. Yáñez-Sedeño, and A. González-Cortés. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, 5484.
77. Wang, Z.Z. *Modern Medical Labelled Immunology*. china : People's Military Doctor Press, 2000.
78. Anik, Ülkü. *Biosensors Nanotechnology (Tiwari/Biosensors) || Gold Nanoparticle-Based Electrochemical Biosensors for Medical Applications* . s.l. : Muğla Sıtkı Koçman University, Faculty of Science, Chemistry Department, Turkey, 2014. Vol. 18. 63–80.
79. Yang Z-H, Zhuo Y, Yuan R, Chai Y-Q. *An amplified electrochemical immunosensor based on insitu-produced 1-naphthol as electroactive substance and graphene oxide and Pt nanoparticles functionalized CeO₂ nanocomposites as signal enhancer*. *Biosens Bioelectron*. 2015. 69. 321-327.
80. Laila Ali Layqah, Shima Eissa. *An electrochemical immunosensor for the corona virus associated with the Middle East respiratory syndrome using an array of gold nanoparticle-modified carbon electrodes*. s.l. : Springer-Verlag GmbH Austria, Department of Chemistry, Alfaisal University, Al Zahrawi Street, Al Maather, AlTakhassusi Road, Riyadh 11533, Saudi Arabia, 2019. Vol. 10, 186. 224.
81. Kumar, Basavaraj Sajjanar . Bhuvna Kakodia . Deepika Bisht . Shikha Saxena . Arvind Kumar Singh . Vinay Joshi . Ashok Kumar Tiwari . Satish. *Peptide-activated gold nanoparticles for selective visual sensing of virus*. s.l. : Springer Science, Journal of Nanoparticle Research, 2015. Vol. 9. 17:234.
82. COLIN, MCCORMICK. *Gold nanoparticles enhance clarity of latent fingerprints*. 2007.
83. Sanaa Shenawi, Nimer Jaber, Joseph Almog, and Daniel Mandler. *Chemical Communications* . palestine : University of Jerusalem . Vol. 3688, 10. 1039/c3cc41610k.
84. S.Asathy Aromal, and Daizy philipe. *Facile one-post synthesis of gold nanoparticles using tannic acid and its applications in catalysis*. s.l. : Sci Verse Science Direct, department of physics-Mar Ivanios college, thiruvananthapuram, 2012. Vol. 5, 44. 1692-1696.
85. Haruta.M, TSubatas,Kobashi T,Kageyama.H,Genet.M.J,and Delmon.B. s.l. : J.Catal, 1993. 144. 175.
86. Lim.S.H, Phonthammachai.N,Zhong.Z,Teo.J,and white.T.J. s.l. : Langmuir, 2009. 25. 9480-9486.
87. Han.J, Liu.Y,and Guo.R. s.l. : J.Am.Chem.Soc, 2009. 131. 2060-2061.
88. Dr C.W. Corti, Dr R.J Holliday, and Dr D.T Thomson. « *The unique properties of gold for nanoscale technologies and fabrication* ». World Gold council, London : s.n., 2005. 38-3.

A. Produits chimiques utilisés :

Pour la synthèse des NPsAu nous avons utilisé un sel contient principalement les atomes d'or (Au^{+3}), dans notre cas le sel utilisé c'est l'acide chloraurique trihydraté $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, il est bien noté que ce complexe se dissout facilement dans l'eau (il perd un proton H^+) et il est considéré comme un acide fort.

Parmi les propriétés connues de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

- Une masse molaire $M=339.787\text{g/mol}$
- Température de fusion et d'ébullition $T_f=30^\circ\text{C}$, $T_{eb}=200^\circ\text{C}$
- Une densité $d=3.9$

Le réducteur utilisé est le citrate de trisodium dihydraté $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, il est soluble dans l'eau et considéré comme une base conjuguée de l'acide faible et il se trouve sous forme d'une poudre blanche, il présente 99 % de pureté.

Parmi les propriétés connues de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

- Une masse molaire $M=294.10\text{g/mol}$
- Température de fusion $T_f=150^\circ\text{C}$
- Masse volumique $\rho=1.7\text{g.cm}^{-3}$

Le surfactant ou le stabilisateur : dans ce cas, on n'utilise aucun stabilisateur, car le citrate de trisodium joue deux rôles importants, un réducteur et un stabilisateur.

L'acide tannique $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ est utilisé comme réducteur, il est plus rapide que le citrate de trisodium, l'acide tannique est un acide faible de $\text{PKa}=10^2$ et de pureté 95 %, c'est un composé jaune à marron clair fortement soluble dans l'eau.

Parmi les propriétés connues de $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$:

- Une masse molaire $M=1701.1985\text{g/mol}$
- Température de fusion $T_f=210^\circ\text{C}$
- Masse volumique $\rho=0.5\text{g.cm}^{-3}$

L'eau ultra pure est utilisée, car elle est non-conducteur donc il n'endommage pas les composants électroniques elle présente une conductivité environ 0.054ms/cm et une résistivité de $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ à $T=25^\circ\text{C}$.

Une eau ultra pure est produite selon deux étapes :

- 1)- déminéralisée l'eau : par filtration membranaire ou échange d'ions
- 2)- l'eau déminéralisée est traitée par électrodéionisation.

Mais dans notre étude, on va utiliser l'eau distillée disponible dans le laboratoire.

B. Synthèse de nanoparticules d'or :**1. Paramètre a évalué avant la synthèse :**

Lors de la synthèse des nanoparticules d'or, il faut respecter des normes et des facteurs pour avoir les propriétés voulues.

Donc il faut d'abord chercher la taille des nanoparticules et dans notre cas on cherche des NPsAu de taille inférieure à 10 nm car ce type des nanoparticules est plus performant.

Il faut avoir la monodispersité.

Il faut que les nanoparticules présentent une affinité avec le solvant (l'eau).

Finalement ont besoin de tenue en compte le facteur de la surfactant (stabilisateur de NPsAu) ce dernier il faut qu'il présente une non toxicité et qu'il évite l'agglomération des NPsAu colloïdales et de précipitation.

2. Principe :

Cette synthèse se fait par voie chimique, la méthode est basée sur une réaction de réduction chimique en solution, c'est une combinaison de :

-un sel métallique (contient les atomes de métal).

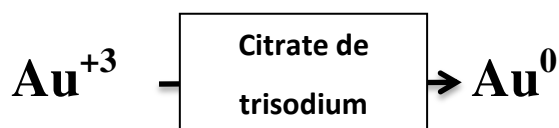
-un solvant : peut-être aqueux ou organique, il doit être polaire pour rompre les liaisons de sel métallique.

-le réducteur doit réduire les atomes de métal qui se trouvent dans le sel.

-un surfactant qui joue le rôle de protecteur et stabilise les atomes de métal.

3. Synthèse des NPsAu par le citrate :

La synthèse des NPsAu par le citrate se fait par une réduction d' Au^{+3} présent dans le sel HAuCl_4 par le citrate de trisodium qui joue deux rôles un réducteur et un stabilisateur en même temps en Au^0 à $T=100^\circ\text{C}$.



Donc le solvant, l'eau ultra pure casse les liaisons de sel métallique et le dissout, le citrate doit réduire et protéger les atomes d'or.

a) Protocole :

On va dissoudre 115mg (0.29 mmole) de sel $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'eau ultra pure, on utilise un ballon monocol de 250 ml. Le mélange se fait aux reflux pour éviter l'évaporation à l'aide d'un réfrigérant et on met ce mélange à $T = 100^\circ\text{C}$ jusqu'à l'ébullition.

Puis on dissout 266 mg de citrates (1.03 mmol) dans 10 ml d'eau ultra pure en utilisant un bécher.

Ce dernier (citate+eau) est ajouté au premier mélange (sel+eau) lors de l'ébullition après, on laisse la réaction se déroule avec une agitation pendant $t=30\text{min}$.

4. Synthèse des NPsAu par citrate/Acide tannique :

Dans ce cas la synthèse est basée sur la présence de :

Sel métallique + solvant (eau ultra pure) + réducteur + stabilisent

Les réducteurs utilisés sont le citrate et l'acide tannique ces derniers aident la réaction à se dérouler plus rapidement que la réaction précédente à cause de la présence de l'acide tannique.

a) Protocole :

Travaux de J.W.Solt :

1)-10 mg de sel $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans 80 ml d'eau ultra pure dans un ballon monocol de 250 ml, le mélange se fait à $T=60^\circ\text{C}$ avec reflux.

2)-40 mg de citrate de trisodium et 10 mg d'acide tannique sont mélangés dans 20 ml d'eau ultra pure dans un ballon monocol de 50 ml à $T=60^\circ\text{C}$ avec reflux.

Quand les deux mélanges 1 et 2 atteignent une $T=60^\circ\text{C}$, on mélange les deux (2 dans 1).

Cette réaction se déroule pendant $t=60\text{min}$ et à $T=60^\circ\text{C}$ sous agitation, après on chauffe jusqu'à l'ébullition avec reflux pendant $t=30\text{min}$ afin d'homogénéiser la solution.

Il est plus intéressant d'obtenir des nanoparticules de rayons réduits (petite taille) pour une meilleure application.

L'expérience de Solt montre que la quantité de l'acide tannique utilisée est inversement proportionnelle à la taille des NPsAu. Donc Zargou Salem a réalisé une série des synthèses des NPsAu, il fait varier la concentration de l'acide tannique, mais le protocole est le même.

Le tableau3 au-dessous : montre l'évolution de la taille des NPsAu en fonction de nombre de moles de l'acide tannique fait par Zargou.

Nombre de mole del'acidetannique	$2.9 * 10^{-7}$	$5.9 * 10^{-7}$	$5.9 * 10^{-6}$	$4.1 * 10^{-5}$
Taille des NPsAu	26.7	20.9	7.8	5.8

Le résultat de zergou confirme ceux de Solt donc à chaque fois la quantité de l'acide tannique augment le rayon des NPsAu diminue alors l'acide tannique a une capacité de réduire la taille des nanoparticules.

À partir de donner de Solt et Zargou dans ce travail on a choisi une quantité d'acide tannique de $5.9 * 10^{-6}$, elle permet d'obtenir une taille de 7.8 nm cette taille est plus intéressent car elle est plus facile et utilisable

5. Montage de la synthèse :

Dans ce montage, on a utilisé deux réfrigérants à eau et deux ballons monocol de 500 ml et deux plaques chauffantes avec agitation magnétique et 2 casseroles avec bain d'huile à 60 °C (on utilise huile car elle conserve la température mieux que l'eau.) plus 2 supports.

Le schéma au-dessous montre le montage proposé :

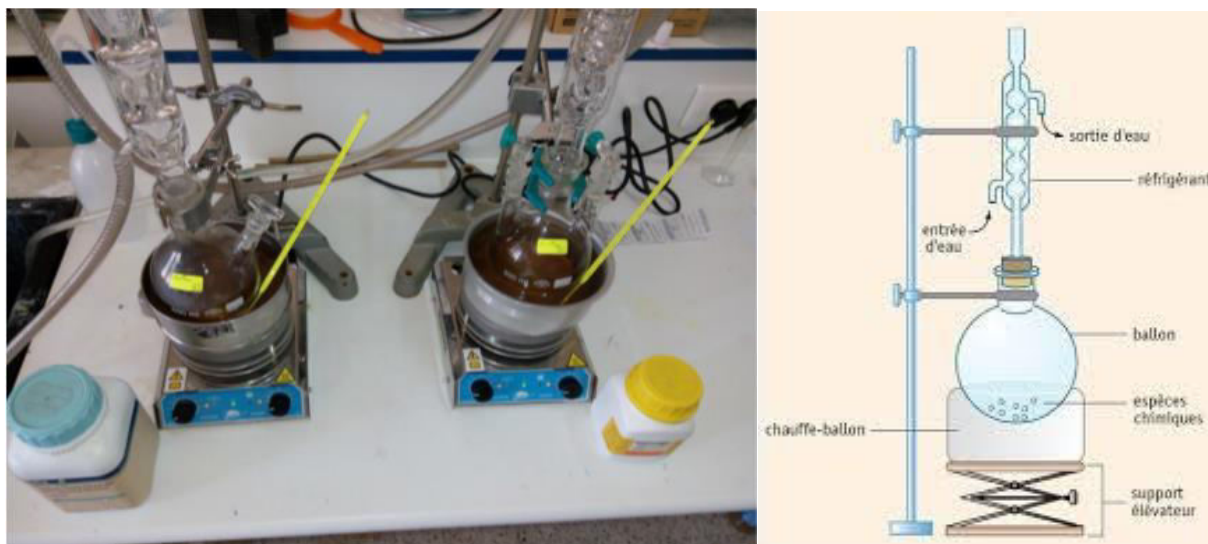


Figure5 : schéma du montage de synthèse des NPsAu par le citrate de trisodium($C_6H_5O_7Na_3$)

6. Caractérisation des nanoparticules d'or :

Pour la caractérisation des nanoparticules d'or telle que l'étude de leur morphologie, leur forme et la détermination de leur taille et stabilité, la distribution et leur dispersion et l'étude de leur absorption, on peut utiliser différentes méthodes : MET, DRX, Granulométrie Laser, FTIR, UV-VIS.....

Aucune de ces méthodes n'est parfaite seule, c'est pourquoi il faut utiliser plusieurs méthodes, une est complémentaire pour l'autre.

Dans cette étude, on doit utiliser la granulométrie Laser pour déterminer la taille et plus précisément le rayon des NPsAu et leur stabilité et la MET afin de connaître leur taille et morphologie et leur distribution, on n'oublie pas la DRX qui est utilisée pour déterminer la structure cristalline des NPsAu.

a) Spectroscopie UV-Visible:

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative et non descriptive, elle permet de déterminer la concentration et l'environnement chimique des NpsAu.

Cette méthode devait être utilisée pour confirmer la réduction de sel d'or HAuCl_4 et la formation des nanoparticules, on mesure l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Alors la bande d'absorbance sera entre 500 nm et 600 nm à cause de la présence du phénomène de résonance de plasmon surfacique SPR.

La spectroscopie UV-VIS est basée sur les interactions entre la lumière et l'échantillon, donc l'échantillon absorbe l'énergie du photon $h\nu$ ce qui provoque un saut d'électron de l'état fondamental vers l'état excité.

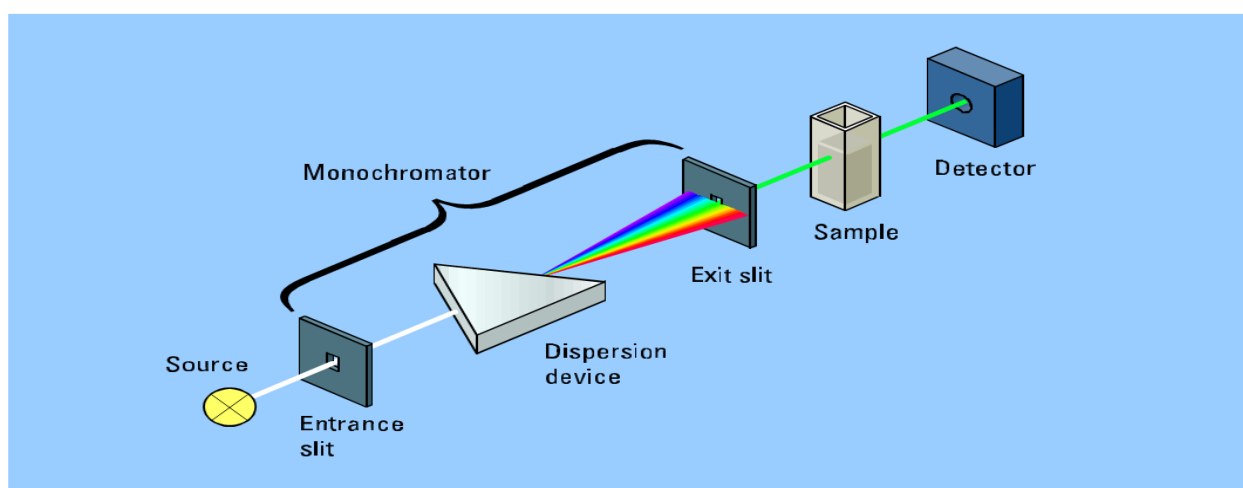


Figure6 : présentation du principe de spectroscopie UV-Vis

Les limites de cette technique sont décrites par la loi de Beer-lambert donc une partie de l'intensité de la lumière I_0 est absorbée par l'échantillon et une autre partie est transmise I .

Selon la loi de Beer-lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'échantillon :

$$A = \log(I_0/I) = \xi lc$$

A : l'absorbance ξ : coefficient d'extinction $\text{l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ l : longueur de la cuve cm

Pour utiliser cette technique, il faut d'abord vérifiée la validité de la loi de Beer-lambert :

-Solution infiniment diluée : $C < 10^{-2} \text{ M}$

-Source de la lumière est monochromatique

-L'absorbance $A < 1.5$

-Il n'y a pas d'interaction entre le soluté et le solvant

L'analyse des nanoparticules d'or colloïdal doit être effectuée par un spectrophotomètre dans une cuve de verre de longueur 1 cm et le solvant utilisée est l'eau, la concentration de l'échantillon est de $5.9 \cdot 10^{-6}$.

b) Analyse microscopique électronique à transmittance MET :

La Microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et visualiser des échantillons de taille nanométrique.

Cette technique nous a permis de déterminer le diamètre du cœur des nanoparticules d'or colloïdales.

La MET est basée sur les interactions du faisceau électronique et l'échantillon a analysé donc le faisceau produit passe à travers la matière a analysé et les électrons transmis produits l'image.

Cette technique permet d'avoir des images à haute résolution de 0.2 nm et elle permet d'observer l'intérieur de l'échantillon et les images produites sont en 2D.

L'échantillon à analyser par MET doit être très mince 50 nm ce qui nécessite une longue période de préparation (soit par méthode PIPS ou FIB).

les images obtenues sont en accord avec le nombre atomique Z donc les atomes de grand nombre atomique apparaître plus foncée par rapport à celles de faible Z (plus claire).

c) Microscopie électronique à transmittance MEB:

C'est une technique capable de visualiser des objets petits à l'échelle nanométrique et de produire des images de la surface d'un échantillon.

La MEB est basée sur les interactions entre l'échantillon et le faisceau électronique (interaction électrons-matière).

Donc le faisceau des électrons primaires est produit au niveau du canon (par un filament) puis ce faisceau passe dans la colonne électronique qui contient deux lentilles électromagnétiques, le rôle de ces lentilles est de focaliser et concentrer le faisceau dans l'échantillon. Donc le faisceau électronique balaye l'échantillon et le nombre des électrons diffusés est détecté et donne naissance à l'image.

La MEB permet d'obtenir des images à résolution 0.4 nm-20 nm, on peut alors observer la surface de l'échantillon, les images produites sont en 3D et les échantillons analysés par la MEB doivent contenir une épaisseur de 1 nm-100 nm ce qui conduit à une préparation facile, on peut avoir des images grossies 1000 fois.

Les images obtenues par MEB sont en accord avec le nombre atomique Z donc les atomes à grand nombre Z apparaissent plus clairs à celles de faible Z qui sont plus foncées (les éléments lourds sont clairs et les légers sont foncés).

On peut aussi obtenir par MEB l'analyse de structure chimique en utilisant les rayons X

Il s'appelle l'analyse EDX.

d) Diffraction des rayons X, DRX :

C'est une technique d'analyse qui utilise les rayons X pour étudier la structure cristalline de la matière, elle nous permet de déterminer les plans (hkl) et de démontrer la structure cristalline pour les métaux, polymères, céramiques ...

Cette technique est basée sur l'interaction des rayons X et la matière, donc il s'agit d'interaction corpusculaire photon-électrons, les interactions photon-noyaux sont négligeables.

Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde $\lambda=0.01$ nm à $1\text{\AA}$ doivent être donc diffractés par l'échantillon seulement s'il est de structure cristalline, alors ces rayons seront donc transformés en signal électrique par le détecteur ce qui donne naissance au diffractogramme.

La diffraction des rayons X par l'échantillon se fait si et seulement si la loi de Bragg est vérifiée :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

n : ordre de réflexion

λ : longueur d'onde des rayons X

d_{hkl} : distance interréticulaire (entre deux plan hkl)

θ : demi-angle de déviation

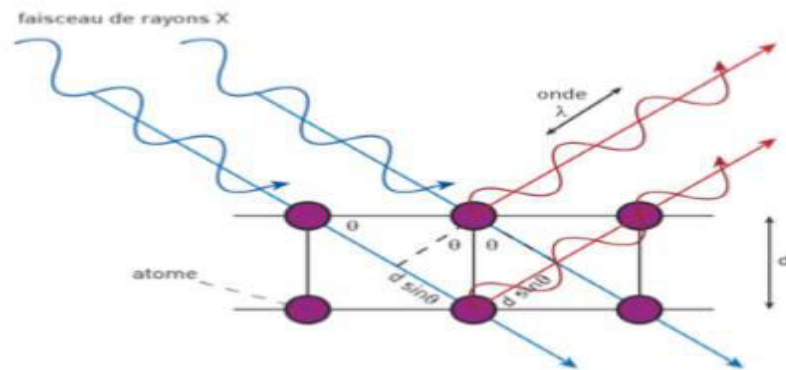


Figure7 : représentation schématique de principe de DRX

La loi de Bragg est vérifiée si les atomes de l'échantillon sont bien organisés (cristalline).

Dans la loi de Bragg, on a deux paramètres expérimentaux qui peuvent être variés θ et λ (on fixe l'une et on varie l'autre.).

Si θ est fixe et λ est varié, on parle de la méthode de Laue, et si θ est varié et λ est fixe, c'est la méthode de poudre ou cristal tournant.

La lecture de diffractogramme se fait par identification avec les données JCPDS (the joint committee of Powder diffraction standard).

Si le nombre de mailles constituant le cristal est faible les raies de diffraction apparaissent larges.

e) Granulométrie Laser :

La granulométrie laser est une technique capable de mesurer la taille des particules (leurs rayons) cette technique est très importante pour confirmer que les nanoparticules ont un diamètre homogène et il n'y a pas une formation des agrégats (bonne dispersion et bonne distribution). Cette méthode est aussi capable d'étudier la stabilité des particules colloïdales par mesure de potentiel Zeta.

Elle est basée sur l'interaction lumière –matière, la théorie de diffraction de Fraunhofer et la théorie de diffraction-diffusion de Mie et Rayleigh.

La théorie de Fraunhofer est valable pour les particules micrométriques. Donc Fraunhofer suppose que :

- les particules sont sphériques non-poreuses et opaques.
- les particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde.
- les particules sont suffisamment éloignées et animées d'un mouvement aléatoire.
- les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Cette théorie montre que lorsque la lumière heurt à un obstacle (particules) il doit être diffractée, lorsque ces particules sont de taille micrométrique et ont une taille supérieure à la longueur d'onde de la lumière.

Fraunhofer montre que la taille des particules et l'angle de diffraction sont inversement proportionnels (plus la taille est petite plus l'angle de diffraction est grand).

Le problème de cette théorie, c'est quand la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde de la lumière, c'est pour les particules de faible diamètre (de taille nanométrique) n'est plus valable donc la théorie de Mie doit le compléter.

La théorie de Mie est la solution complète de l'équation de Maxwell, contrairement à la théorie de Fraunhofer, la théorie de Mie doit tenir compte les propriétés optiques de matériaux.

Donc il faut connaître l'indice de réfraction et d'absorption des matériaux et tenir compte les angles de diffraction supérieure et inférieure à 90° , par cette théorie, on peut détecter les particules de taille 10 nm, donc dans ce cas les petites particules nanométriques doivent diffracter, diffuser et absorber le faisceau laser.

(1) Constituant de granulométrie Laser :

La granulométrie Laser contient une source de Laser, lentille de fourrier inverse, une cellule de mesure (dans lequel on met l'échantillon), un détecteur et l'ordinateur avec un logiciel qui traite les données et détermine par calcul mathématique la taille des particules.

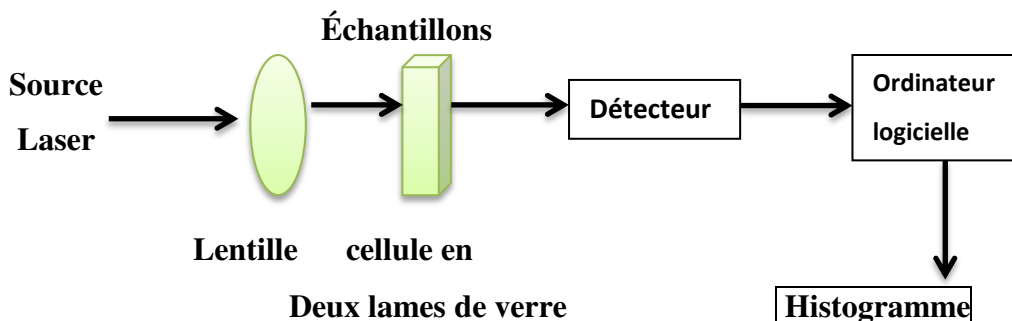


Figure 8 : représentation des constituantes de granulométrie Laser

Lors de la mesure des tailles d'un matériau par granulométrie Laser, on utilise un solvant transparent et inerte donc l'échantillon est exposé à un Laser et la quantité de la lumière et l'angle de déviation permet d'obtenir par calcul la taille des particules, le logiciel utilise deux modèles mathématiques, le modèle de Mie est le plus complet.

(2) Description de zetasizer Nano ZS :

Le Zetasizer Nano ZS devient de Malvern instruments SARL est utilisée pour la détermination de la taille des particules, le potentiel Zeta et même les masses molaires. Dans cette étude, on doit l'utiliser pour connaître la taille (rayon) des nanoparticules d'or, cet appareil nous permet de déterminer la taille des particules dans des solutions concentrées ou diluées.

Le logiciel utilisé pour le calcul est DTS Nano, pendant l'analyse, il faut d'abord allumer le zetasizer et lancer le logiciel puis on introduit la solution dans la cellule de mesure, on l'insère dans l'appareil et on lance la mesure.

Le zetasizer Nano permet de déterminer des tailles (rayons) de 0.3 nm-10 μm .



Figure 9 : image de zetasizer nano

(3) Description des nanoparticules :

La science de cristallographie permet de déterminer pour les nanoparticules synthétisées :

- N_{Au} : le nombre d'atomes d'or par nanoparticules
- N_s : le nombre d'atomes d'or trouvé dans la surface des nanoparticules
- N_{acc} : le nombre des sites accessibles

Les NpsAu sont considérées comme une sphère de diamètre d et les atomes d'or sont organisés selon le type CFC (cubique à faces centrées) (1), donc la mesure de la taille moyenne des nanoparticules d'or permet de déterminer les trois paramètres précédents à partir de la compacité selon la méthode suivante :

D'abord il faut déterminer la compacité de type CFC :

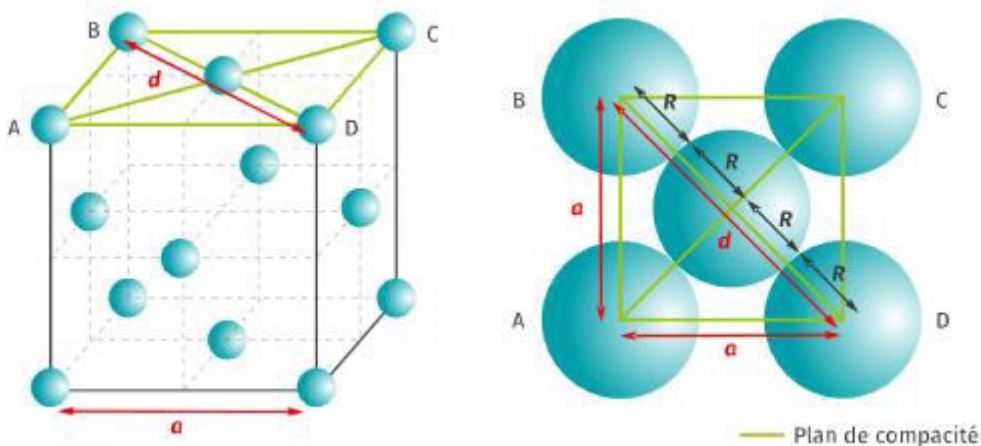


Fig10 : représentation de type CFC des atomes d'or

A partir de la figure, on peut extraire la relation suivant :

$$a^2 + a^2 = (4R)^2 \quad \text{donc} \quad a = 4R/\sqrt{2} \quad \text{et} \quad C = \frac{\text{Volume occupée par tout les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

$$\text{Donc} \quad C = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{(4 \frac{R}{\sqrt{2}})^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 74\%$$

Alors on trouve que la compacité de cet empilement est de $c=0.74$ par conséquent, il est possible de déterminer les paramètres précédents :

-Pour déterminer N_{Au} :

$$C = \frac{\text{volume réellement occupé par les } N_{psAu}}{\text{volume totale des } N_{psAu}}$$

$$C = \frac{N_{Au} \frac{4}{3} \pi R^3}{\frac{4}{3} \pi (\frac{d}{2})^3} = \frac{N_{Au} R^3}{(\frac{d}{2})^3}$$

Alors à partir de cette équation on trouve que :

$$N_{Au} = \frac{C d^3}{8 R^3}$$

Pour déterminer N_S :

$$\text{Il est considéré que :} \quad 4S = \frac{dv}{dR} \quad \text{tel que :}$$

dv : c'est le volume de la couronne extérieure.

dR : c'est la largeur de la couronne extérieure.

$$dv = \frac{N_S \frac{4}{3} \pi R^3}{C} \quad \text{et} \quad dR = 2R \quad \text{donc} \quad 4S = \frac{N_S \frac{4\pi R^3}{3}}{C \cdot 2R} = \frac{N_S \frac{2\pi R^2}{3}}{C}$$

$$\text{et} \quad S = \frac{\pi d^2}{4} \quad \text{donc} \quad \frac{4\pi d^2}{4} = \frac{N_S \frac{2\pi R^2}{3}}{C} \quad \text{par conséquent :} \quad N_S = \frac{3 C d^2}{2 R^2}$$

Pour déterminer N_{acc} :

Il est bien noté que les atomes les plus actifs sont celles de surface et ils présentent juste 1/3 du nombre total des atomes d'or donc :

$$N_{acc} = \frac{1}{3} N_s \text{ alors } N_{acc} = \frac{1}{3} \frac{3}{2} \frac{C d^2}{R^2} \quad \text{par conséquence :} \quad N_{acc} = \frac{1}{2} \frac{C d^2}{R^2}$$

Note : ces résultats devraient être appliqués aux NpsAu synthétisées.

C. Conclusion :

Les techniques d'analyse devaient être utilisées dans cette étude permettent de confirmer et de caractériser les nanoparticules d'or synthétisées, les trois méthodes principales devaient être utilisées sont : la spectroscopie UV-Vis et la TEM et la granulométrie Laser.

L'analyse UV-Vis permet de confirmer la formation des NpsAu et la TEM de visualise ces nanoparticules et confirme leurs monodispersités et leurs distributions homogènes dans la solution.

Pour la granulométrie Laser, elle nous donne le diamètre des NpsAu et vérifier la stabilité colloïdale, cette caractérisation nous permet aussi de déterminer la structure cristalline des NpsAu et de déterminer leurs propriétés telles que le nombre d'atomes d'or présent et le nombre d'atomes de surface et celles accessibles dans les NpsAu.

Dans le troisième chapitre, on doit entamer les résultats des méthodes de caractérisation utilisées et on termine par une discussion.

A. Synthèse et fonctionnalisation :

L'élaboration des nanoparticules d'or devait être effectuée par la méthode de citrate/acide tannique dans une solution aqueuse, cette méthode a été choisie, car elle est plus simple et plus rapide.

Dès que le mélange citrate/acide tannique est ajouté au sel trivalent en phase aqueuse, on observe un changement de la couleur de jaune vers le rouge, ce changement de couleur indique la formation des nanoparticules d'or de taille inférieures à 10 nm stabilisés par le citrate de trisodium.

Les NpsAu sont formées par la réduction de Au^{3+} par le citrate donc les atomes d'or réduits seront rassemblés pour former les nanoparticules (nucléation), la cinétique de cette réaction de réduction est très rapide et cela est dû à la présence de l'acide tannique qui est considéré comme un accélérateur.



Figure 11 : changement de couleurs de la solution vers le rouge. [1]

La présence et le choix d'un agent stabilisant sont très importants, car les NpsAu seront entourées par ce dernier pour les stabiliser ou pour les fonctionnaliser, par conséquent, ces nanoparticules fonctionnelles seront utilisées dans plusieurs domaines pour leurs applications intéressantes.

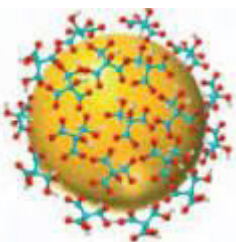


Figure12 : nanoparticules d'or stabilisé par le citrate

La diversité de la taille des nanoparticules d'or influe leurs couleurs observées à l'œil humain, cette couleur varie de rouge, violet et bleu selon la taille et la forme (sphérique, triangle, étoile, rectangle ...) des nanoparticules, en effet, cette diversité est due à la quantité d'agents réducteurs utiliser.



Figure13 : changement de couleurs de la solution des nanoparticules d'or selon leurs tailles [2]

B. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible permet de confirmer la formation des nanoparticules d'or, le spectre qui devait être obtenu est enregistré par un spectrophotomètre de Shimadzu UV-2550, l'absorbance des nanoparticules d'or colloïdal de concentration bien connue du soluté (acide tannique $C = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) est mesuré dans un domaine de longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm} - 900 \text{ nm}$. À première vue après la synthèse, l'échantillon apparaît rouge donc on peut dire que l'absorbance probable est comprise entre 450 nm et 600 nm.

En effet, les NpsAu présentent des propriétés optiques particulières dues au phénomène de résonance de plasmon (SRP), ce phénomène est observé pour les systèmes soumis à une excitation.

Généralement, les particules de métaux nobles sont constituées de deux bandes importantes, une de valence (couche d) et l'autre de conduction, alors la couleur des NpsAu se produit à cause de la transition inter bandes et cela est associé à l'absorption d'un photon dans le domaine visible. Alors quand les particules sont soumises à un champ électromagnétique de longueur d'onde λ supérieurs à la taille des nanoparticules, les électrons de la bande de conduction ont un mouvement d'oscillation collective, et quand la fréquence d'onde électromagnétique et celle d'oscillation sont égales, l'absorbance des particules apparaît large dans le domaine du visible, ce qui s'appelle le phénomène de résonance de plasmon.[3]

Des études précédentes ont montré que le phénomène SRP est en fonction de la taille et la forme des nanoparticules[3], généralement la résonance de plasmon se déplace vers le rouge pour les nanoparticules de grande taille et vers le bleu pour celles de petit diamètre[4], pour les particules de diamètre inférieur à 3 nm la bande de plasmon tend vers le bleu (effet hypsochrome) et pour celles de diamètre supérieur à 3 nm la bande de plasmon se déplace vers le rouge (effet bathochrome).

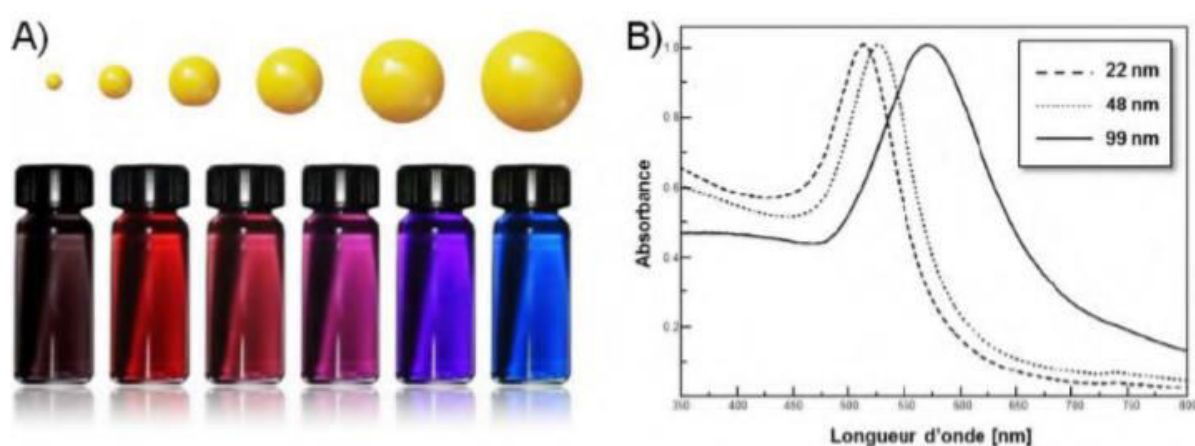


Figure14 : A) - NpsAu colloïdales de tailles différentes B) -spectre UV-Vis des NpsAu de différents diamètres. [4]

Longueur d'onde ($\lambda_{\max}$)	Diamètre de nanoparticules d'or (nm)
519	9
523	20
525	30
526	40
528	52
535	59
550	79
567	100

Tableaux4 : l'évolution de la bande de plasmon en fonction de la taille des NpsAu [5]

Le spectre UV-Visible des nanoparticules d'or colloïdales qui devait être synthétisé dans notre travail doit montrer une bande de plasmon décalée vers le rouge de longueur d'onde $\lambda=520\text{nm}$, cette information nous confirme la formation des nanoparticules.

Cette information permet de prédire la taille et la forme des NpsAu (sphériques de taille supérieure à 3 nm) qui sont souvent liés au phénomène SRP et la longueur d'onde comme les études précédentes ont montré.



Figure15 : la couleur des NpsAu [6]

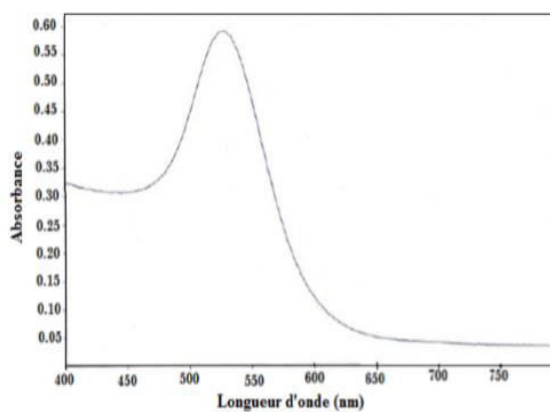


figure16 : spectre UV-Vis des NpsAu synthétiser [6]

C. Microscopie électronique à transmittance TEM :

L'utilisation de TEM permet de retirer des informations sur la formation des nanoparticules d'or tel que : l'observation de la nature et la distribution des nanoparticules d'or.

La TEM devait être utilisée pour la caractérisation des NpsAu dans le but de mesurer leurs tailles et de montrer leurs formes et leurs distributions, dans une étude les nanoparticules d'or stabilisées par le citrate ont été analysées par TEM comme le figure montre :

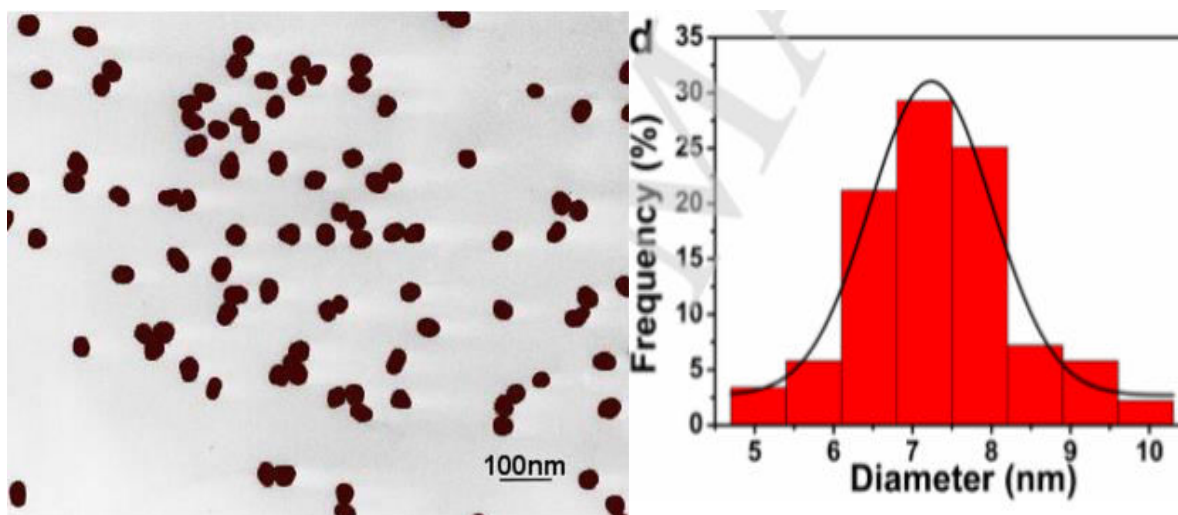


Figure17 : résultat TEM montre les NpsAu et leurs tailles moyenne [7]

Les résultats TEM de cette étude ont clairement montré que toutes les nanoparticules d'or ont une forme sphérique et leurs tailles moyennes sont entre 7 nm et 8 nm, ces résultats montrent aussi la distribution homogène et la monodispersité des NpsAu dans la solution.

Ces résultats sont pris d'une étude précédente concernant la synthèse des NpsAu, car malheureusement, on n'a pas l'avantage de faire une analyse TEM dans notre laboratoire au niveau de l'université de Tlemcen à cause de l'absence de cette technique.

D. Granulométrie Laser :

Les propriétés et les applications des nanoparticules tous dépendant de leurs tailles et formes, dans cette étude le Zetasizer de Malvern permet de les mesurer afin de l'utilisés.

La caractérisation de la solution des NpsAu obtenues par granulométrie devait être réalisée et les résultats sont présentés dans la figure au-dessous :

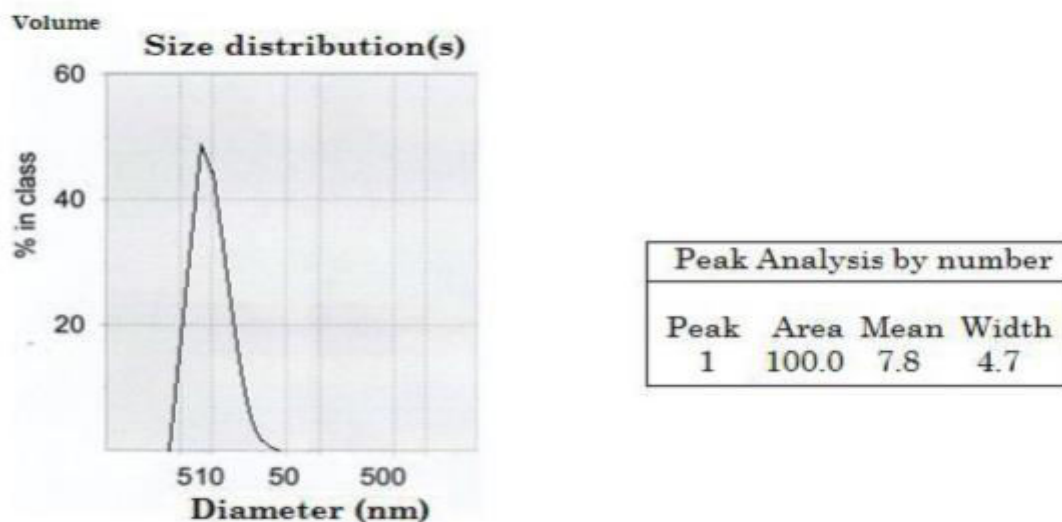


Figure18 : résultats de granulométrie Laser [6]

Les résultats de zetasizer dans la figure montrent le diamètre des nanoparticules d'or, ces résultats confirment celles d'UV-Vis et de TEM, on observe alors la formation d'un seul pic ce qui confirme la monodispersité des NpsAu formé et l'écran montre un diamètre de 7.8 nm.

Des études ont été faites par ZARGOU Salem (le 06 décembre 2012) et il montre que la taille des NpsAu dépend de la quantité d'acide tannique ajouter, une analyse granulométrique a été fait pour les NpsAu colloïdales avec une variation de la concentration de l'acide tannique.

Les résultats sont présentés au-dessous :

On observe qu'à chaque fois la concentration de l'acide tannique augmente la taille des nanoparticules d'or obtenues diminue.

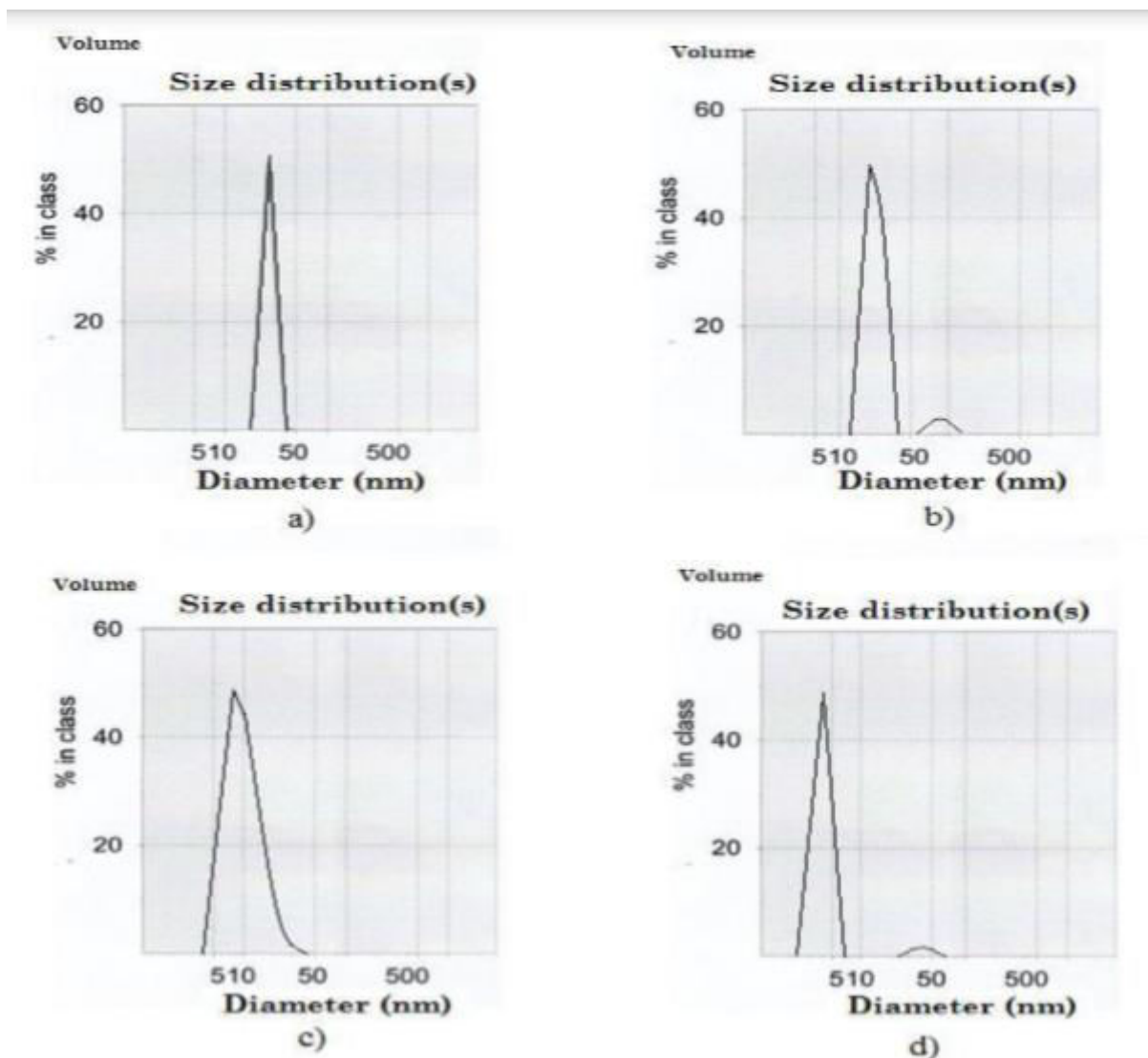


Figure 19: a)- $C=2.9 \cdot 10^{-7}$ et 26.6nm b)- $C=5.9 \cdot 10^{-7}$ et 21.1nm
c)- $C=5.9 \cdot 10^{-6}$ et 7.8nm d)- $C=4.1 \cdot 10^{-5}$ et 4.2nm [8]

Les résultats de granulométrie Laser dans cette étude nous permettent de faire une description des NPsAu obtenues par le calcul de nombre d'atomes d'or et de la surface et celles accessibles, on utilise les relations précédentes.

Dans cette partie on présente les calculs de N_{Au} , N_s , N_{acc} , mais il faut d'abord connaître que :

$C=0.74$ et $R=1.46^\circ$ et $d=7.8\text{nm}$

N_{Au}	N_s	N_{acc}
14104	3168	1056

Tableau5 :le nombre d'atomes d'or présent et de surface et celles accessibles pour une taille de 7.8 nm.

CHAPITRE III :

1. Zakari, KHEZNADJI. *Elaboration de membranes a base d'hydroxy ethyl methacrylate (phema): etude du gonflement et de l'adsorption de nanoparticules d'or* . s.l. : universite abou-bakr belkaid –tlemcen ,systèmes macromoléculaires et leur applications, 15 juin 2014 . vol. 88.
2. Rémita, Hynd. Les applications environnementales des nanoparticules. s.l. : COMPAS - vulgarisation scientifique,Centre de Vulgarisation de la Connaissance,Laboratoire de Chimie Physique, Jeudi 13 janvier 2011.
3. Prashant. K. Jain, Ivan H. El-Sayed, and M.A. El-Sayed. *nanotoday*. 2007. 2. 18-29.
4. Terrill, Roger H., Postlethwaite, Timothy A., Chen, Chun-hsien, Poon, Chi-Duen, Terzis, Andreas, Chen, Aidi, Hutchison, James E., Clark, Michael R., Wignall, George. *Monolayers in Three Dimensions: NMR, SAXS, Thermal, and Electron Hopping Studies of Alkanethiol Stabilized Gold Clusters* . s.l. : Journal of the American Chemical Society, 1995. Vol. 12, 117. 12537-12548.
5. Gyoung Hwa Jeong, Young Wook Lee, Minjung Kim, Sang Woo Han. *High yield synthesis of multi-branched gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties*. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 2009. 329. 97-102.
6. Abdelbasset, BOUZAR. *synthese de nanoparticule d'or et leur caracterisation par granulometrie laser*. s.l. : universite de tlemcen faculte des sciences departement de chimie laboratoire de chimie organique, substances naturelles et analyses , 14 juin 2017 . vol. 44.
7. XiaoyuZhang, LiyuanFan,YanshuaiCui,TianmingCui,ShengfuChen, GuanglongMa,WenlongHou,LonggangWang. *Green synthesis of gold nanoparticles using longan polysaccharide and theirreductionof4-nitrophenolandbiologicalapplications*. s.l. : NANO, 13 November 2019. 10. 1142/S1793292020500022.
8. SALEM, ZARGOU. *Elaboration des nanoparticules hybrides par methode de citrate:fonctionnalisation et caracterisation* . s.l. : université abou bekr belkaid-tlemcen, faculte de technologie,departement de genie electrique et electronique, 06 décembre 2012.

Conclusion générale et perspectives

La nanoscience est vaste, il est inclus dans plusieurs domaines, les nanoparticules sont souvent très utilisées dans les dernières dix ans grâce à leurs activités de surface.

Les nanoparticules aux métaux nobles sont synthétisées à cause de leurs propriétés physiques, chimiques, biologiques uniques et intéressent.

La présente étude montre la synthèse des nanoparticules d'or par la méthode de réduction chimique on utilise le mélange de citrate/acide tannique comme agent réducteur rapide et stabilisateur, les nanoparticules d'or présentent de nombreux avantages en raison de leurs biocompatibilités, activité biologique et leurs tailles inférieures à 10 nm ce qui produit des propriétés optiques spéciales.

Toutes ses propriétés caractéristiques offrent une plate-forme pour les utiliser dans le domaine médical, les nanoparticules d'or synthétisé de taille 7.8 nm peuvent être utilisé dans la vectorisation des médicaments, le traitement des tumeurs, et l'imagerie.

Ces nanoparticules sont capables de transporter des médicaments ou des principes actifs et traverser les barrières du corps humain à cause de leurs tailles.

La taille unique et l'activité de surface des nanoparticules d'or sont le premier facteur qui permet de les utiliser dans le développement du traitement des maladies chroniques telles que : le parkinson, Alzheimer, et plusieurs autres maladies neurologiques.

En plus elles sont aussi utilisées pour le traitement des tumeurs localement sans endommager les autres tissus sains, une autre stratégie récente apparaît, elle inclut d'utiliser les nanoparticules d'or dans le cadre de la thérapie génique donc il est possible de transporter les molécules génétiques telles que ARN et ADN.

Finalement, on peut dire que le développement de la nanotechnologie va transformer notre quotidien, la possibilité de réduire la taille des objets tout en augmentant leurs performances nous promet des produits plus légers et plus puissants et plus efficaces.

Progressivement, c'est notre vie quotidienne du travail aux loisirs qui seront affectés par cette évolution rapide.

À la fin de cette étude, il est triste de dire que nous n'avons pas pu pratiquer notre travail et le terminer en laboratoire à cause du pandémie du virus corona et de la quarantaine à laquelle nous avons été confrontés, Ce travail est le fruit d'une recherche bibliographique.