

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Par

BOUCHAREB Samir

THÈME

EXPLORATION DE NOUVELLES VOIES DE SYNTHÈSE ET D'ELABORATION
DE NANOCHARGES HYBRIDES D'OXYDE DE GRAPHÈNE : VERS LE
DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATÉRIAUX COMPOSITES AUX
PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES

Soutenu le 19/09/2021 devant le Jury:

BOUHELAL Said	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUFNOUNE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
ROUABAH Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira-Bejaia	Examineur
REZGUI Farouk	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira-Bejaia	Examineur
RIAHI Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

La science ne renverse pas à mesure ses édifices ; mais elle y ajoute sans cesse de nouveaux étages et, à mesure qu'elle s'élève davantage, elle aperçoit des horizons plus élargis. ~ Berthelot

A la mémoire de mon très cher père

A ma très chère mère

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

A vous chers lecteurs et chères lectrices, je tiens à vous remercier pour votre intérêt et votre lecture de ce manuscrit de recherche traçant mes années de thèse.

*Avant d'oublier quiconque, j'adresse ma plus profonde gratitude à toutes les personnes de mon entourage proche ou lointain pour leur soutien au cours de mes années de thèse : **Merci à tous et toutes !***

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements les plus chaleureux à ma directrice de thèse, Madame **Rachida DOUFNOUNE**, Professeure à l'université Ferhat-ABBAS de Sétif 1, pour sa grande implication dans ce projet et son effort et enthousiasme de chaque instant. Auprès du Professeure **Rachida DOUFNOUNE** et grâce à son encadrement consciencieux et à sa rigueur scientifique, j'ai pu progresser et apprendre ce qu'est le métier de chercheur. Merci à elle pour sa disponibilité, son soutien, ses conseils pertinents, ses encouragements tout au long de ma carrière universitaire et aussi pour ses qualités humaines qui lui valent respect et admiration.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse. Je tiens à remercier Monsieur **Said BOUHELAL**, Professeur à l'université Ferhat-ABBAS de Sétif 1 pour avoir accepté de présider ce jury d'examen.*

*Je suis très reconnaissant envers Monsieur **Hocine DJIDJELLI** et Monsieur **Farouk REZGUI**, Professeurs à l'université Abderrahmane Mira de Bejaia d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail de thèse. Je remercie également Monsieur **Farid ROUABAH**, Professeur à l'université Ferhat-ABBAS de Sétif 1 pour l'honneur qu'il me fait d'être dans mon jury de thèse. Ma reconnaissance va aussi à Monsieur **Farid RIAHI**, Professeur à l'université Ferhat-ABBAS de Sétif 1 pour sa disponibilité permanente et pour l'aide qu'il m'a apporté surtout dans la rédaction de mes publications.*

*Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance à Monsieur **Mohamed HAMIDOUCHE**, ex-directeur de l'Unité de Recherche des Matériaux Emergents (URME) ainsi que Monsieur **Abdelghani Merdas**, directeur actuel de l'URME, de m'avoir si bien accueilli dans l'unité de recherche et d'avoir mis à ma disposition tout ce dont j'avais besoin.*

*Je souhaite aussi remercier les membres de l'URME et plus particulièrement **Ilhem, Belkacem, Sajed, Riad, Ilyas et Akrem**. J'associe à ces remerciements **Soraya et Souad** pour leur disponibilité pour les analyses IRTF et UV-Visible. Un grand merci également à Monsieur et Madame **SILINI** de m'avoir accueilli très chaleureusement au sein de leur laboratoire de microbiologie appliquée ainsi que pour leur gentillesse et leur disponibilité.*

*Le mot « Merci » est bien court pour exprimer ma profonde reconnaissance à Madame **Bachra SMATI**. Merci à elle pour sa disponibilité, son humanité et ses encouragements.*

*Un merci spécial à Monsieur **Achref CHERIFI** pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse qu'il m'a apportée lors de mes caractérisations structurales par microscopie électronique MEB.*

Je souhaiterai adresser un fervent hommage à mon défunt père à qui les études lui tenaient à cœur et cette recherche je l'ai faite pour lui, pour l'honorer. Comme je témoigne ici très sincèrement toute mon affection et ma reconnaissance qui dépassent bien largement le cadre de cette thèse à ma mère dont l'amour inconditionnel, elle s'est dévoué corps et âme pour me voir réussir dans ma vie et mes études.

Mes sœurs et mes frères ainsi que mes neveux et nièces, bien que nombreux, chacun d'eux a une grande place dans mon cœur, je les aime tous pour avoir égayé ma vie.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

Dédicaces.....	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE GÉNÉRAL.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
INDEX DES ABREVIATIONS.....	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
I. L'OXYDE DE GRAPHÈNE COMME UNE BONNE BASE POUR LA SYNTHÈSE DES NANOHYBRIDES ET LA PRÉPARATION DES NANOCOMPOSITES	
I.1 Introduction.....	07
I.2 Le voyage du carbone des profondeurs à la surface de la terre	07
I.3 La révolution nanométrique et l'empreinte humaine sur les formes allotropiques naturelles du carbone	08
I.4 L'oxyde de graphène.....	10
I.5 Terminologie et nomenclature.....	11
I.6 Structure de l'oxyde de graphène.....	13
I.7 Les approches conventionnelles de l'oxydation de graphite et leurs évolutions.....	17
I.8 Nouvelles techniques de synthèse de l'oxyde de graphène.....	18
I.9 Les méthodes Hummers modifiées.....	20
I.10 Les nanohybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques.....	48
I.11 Les nanocomposites polysulfones/oxyde de graphène-nanoparticules d'argent (PSU/GO-Ag).....	57
I.12 Conclusion.....	62
II. MATÉRIAUX, MÉTHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	
II.1 Introduction	85
II.2 Présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques	85
II.3 Méthodologie d'élaboration des matériaux	90
II.4 Techniques d'analyses	94
III. RÉSULTATS ET DISCUSSION	
III.1 Introduction.....	104
III.2 Fonctionnalisation non covalente de l'oxyde de graphène par un auto-assemblage avec la triphénylphosphine-nanoparticules d'argent	104
III.3 Les nanocomposites polysulfone/oxyde de graphène-nanoparticules d'argent pour des applications médicales.....	128
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	157

LISTE DES FIGURES

Introduction Générale

Figure 1 :	Nombre de cas des infections nosocomiales par an dans quelques pays développés entre 2004 et 2010.....	02
-------------------	--	-----------

Chapitre I

Figure I.1 :	Représentation des orbitales atomiques hybridées de types (a) sp, (b) sp ² et (c) sp ³ du carbone.....	07
Figure I.2 :	Différents modes de découpage des feuillets de graphène pour former les fullerènes 0D ou les nanotubes de carbone 1D et de recombinaison pour former le graphite 3D	10
Figure I.3 :	Structure de l'oxyde de graphène.....	11
Figure I.4 :	Classification des différents matériaux de type graphène en fonction du nombre de couches, du rapport C/O et des dimensions latérales	12
Figure I.5 :	Structure de GO selon le modèle proposé par Hofmann et Holst	13
Figure I.6 :	Structure de GO selon le modèle proposé par Ruess	13
Figure I.7 :	Structure de GO selon le modèle proposé par Scholz et Boehm	14
Figure I.8 :	Structure de GO selon le modèle proposé par Nakajima	14
Figure I.9 :	Structure de GO selon le modèle proposé par Dékány	15
Figure I.10 :	Structure de GO selon le modèle proposé par Lerf et Kilnowski	17
Figure I.11 :	Schéma de l'obtention de l'oxyde de graphène à partir du graphite	22
Figure I.12 :	Image de microscopie optique (a) et SEM (b) de particules de graphite oxydées pendant 6 h	24
Figure I.13 :	Mécanismes possibles de l'étape II de l'oxydation de la méthode Hummers.....	27
Figure I.14 :	Structure de la forme réduite de l'oxyde de graphène.....	28
Figure I.15 :	Images MEB de feuilles d'oxyde de graphène obtenues après 6 h d'oxydation : (a) sans agitation mécanique ni sonication, (b) après 6 h d'agitation mécanique et (c) après 6 h d'agitation mécanique et 30 min de sonication.....	30
Figure I.16 :	La dispersion de GO dans une gamme de solvants immédiatement après sonication (en haut) et après décantation 3 semaines (en bas).....	31
Figure I.17 :	Représentation schématique du diagramme des bandes d'énergies correspondant du graphène, GO et rGO.....	33
Figure I.18 :	Diagramme énergétique et transitions électroniques possibles dans le GO.....	34
Figure I.19 :	Illustration de la nanoindentation sur une membrane de graphène monocouche en suspension (a), (b) Images -3D-AFM de la membrane sous l'effet d'une force de 2.65 N.....	36
Figure I.20 :	Types de modification non covalente de l'oxyde de graphène.....	38
Figure I.21 :	Illustration schématique des voies de fonctionnalisation covalente ciblant les différents sites de l'oxyde de graphène.....	41
Figure I.22 :	Représentation schématique d'une cellule procaryote typique (bactérie).....	44

Figure I.23 :	Modèle de la membrane cellulaire en mosaïque fluide	44
Figure I.24 :	Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram négatif (<i>Azomonas insignis</i>). Dessins schématiques, associés à une photo MET.....	45
Figure I.25 :	Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram positif (<i>Bacillus fastidiosus</i>). Dessins schématiques, associés à une photo MET.....	46
Figure I.26 :	Images MEB (a, b) d'E. coli après incubation en solution saline pendant 2 h en absence de GO, (c, d) Cellules E. coli après incubation en présence de GO (40 µg/mL) pendant 2 h.....	47
Figure I.27 :	Image MET (a), associés à un dessin schématique (b) de la nanostructure GO décoré par les NPs d'Ag.....	55
Figure I.28 :	Image MET (a), associés à un dessin schématique (b) de la nanostructure core-shell Ag-GO.....	56
Figure I.29 :	Image MET (a) associés à un dessin schématique (b) de la nanostructure yolk-shell Fe ₃ O ₄ -GO.....	57
Chapitre II		
Figure II.1	Structure chimique du polysulfone (PSU).....	85
Figure II.2 :	Structure chimique de la triphénylphosphine (PPh ₃).....	86
Figure II.3 :	Les microorganismes responsables des infections nosocomiales dans les hôpitaux de la région méditerranéenne y compris l'Algérie	88
Figure II.4 :	Image illustrative du test de l'activité antibactérienne de film PSU/0.2 % GO-Ag selon la norme	94
Figure II.5 :	Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction.....	46
Chapitre III		
Figure III.1 :	Spectres d'absorption UV- vis de : (a) GO, (b) GO-Ag et (c) PPh ₃	105
Figure III.2:	Schéma illustrant le mécanisme d'adsorption d'Ag sur les feuillets de GO	106
Figure III.3 :	Spectres IRTF de: (a) graphite pur, (b) GO-Ag, (c) PPh ₃ et (d) GO- PPh ₃ -Ag	107
Figure III.4 :	Spectres Raman de: (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag	108
Figure III.5 :	Spectres de diffraction des rayons-X de: (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag	109
Figure III.6 :	Thermogrammes ATG de: (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag	111
Figure III.7 :	Spectres de fluorescence des rayons X de : (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag	112
Figure III.8 :	Potentiel zeta de: (a) GO et (b) GO-Ag	114
Figure III.9 :	Histogrammes de distribution de taille de : (a) GO-PPh ₃ -Ag et (b) PPh ₃ -Ag	115
Figure III.10 :	Images MEB de: (a) graphite pur, (b) GO, (c) GO-PPh ₃ et (d) GO-Ag	116
Figure III.11 :	Images AFM de : (a, b) 2D et (c, d) 3D de GO-Ag	117
Figure III.12:	Illustrations des états de dispersions de : (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag	118
Figure III.13:	Résultats de la réponse bactérienne vis-à-vis de GO et de GO-Ag	120
Figure III.14:	Résultats de l'effet du temps de contact sur l'activité antibactérienne (les photos de chaque souche ont été prises pour la même dilution).....	121

Figure III.15 :	Effet du temps de contact sur l'activité antibactérienne de GO-Ag	122
Figure III.16 :	Résultats de l'effet de la concentration sur l'activité antibactérienne (les photos de chaque souche ont été prises pour la même dilution).....	123
Figure III.17:	Effet de la concentration de GO-Ag sur l'activité antibactérienne	124
Figure III.18:	Schéma de démonstration du rôle du nanohybride GO-Ag dans le processus de stress oxydant.....	126
Figure III.19:	Images MEB de : (a) E. coli après 2 h d'incubation sans GO-Ag et (b) E. coli après 2 h d'incubation avec dispersion (15 µg/mL) de GO-Ag.....	127
Figure III.20 :	Résultats de la réponse des cellules de Fusarium avec : (a) 500 ppm de GO-Ag et (b) 1000 ppm de GO-Ag.....	128
Figure III.21 :	Spectres IRTF de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0,6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	129
Figure III.22 :	Spectres d'absorption UV-Vis de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0,2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	131
Figure III.23 :	Photographies montrant l'effet de GO-Ag sur la transparence optique : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	131
Figure III.24 :	Spectres de diffraction des rayons-X de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	133
Figure III.25 :	Spectres Raman de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	134
Figure III.26 :	Thermogrammes ATG/DTG de: (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	135
Figure III.27:	Thermogrammes DSC de: (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	137
Figure III.28:	Courbes contrainte-déformation de: (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	139
Figure III.29:	Evolution des propriétés mécaniques en traction de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	140
Figure III.30 :	Images MEB de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	142
Figure III.31 :	Images optiques confocales de morphologie de surface : (a, b) de PSU vierge et (c, d) de PSU/0.2 % GO-Ag.....	144
Figure III.32 :	Images des gouttes d'eau sur la surface des différents films : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2% GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag.....	145
Figure III.33 :	Variation de l'angle de contact des films en fonction de la quantité de GO-Ag en poids.....	145
Figure III.34 :	Résultats du test de l'activité antibactérienne de films PSU vierge et PSU /0.2 % GO-Ag vis-à-vis d'E. coli et S. aureus (les photos de chaque souche ont été prises pour la même dilution dans l'obscurité).....	147
Figure III.35 :	Perte de viabilité des cellules bactériennes après incubation avec PSU/0.2 % GO-Ag...	147

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Exemples de polyaryléthersulfones **60**

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques générales du polysulfone **85**

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques du graphite **86**

Tableau II.3 : Caractéristiques physiques de la triphénylphosphine..... **87**

Tableau II.4 : Résumé des caractéristiques les plus importantes des différentes souches bactériennes testées..... **89**

Tableau II.5 : Composition et codes des nanocomposites élaborés..... **91**

Chapitre III

Tableau III.1 : Résultats de l'analyse XRF du graphite pur, GO et GO-Ag..... **111**

Tableau III.2 : Valeurs des températures de transition vitreuse (Tg) des différents échantillons **138**

INDEX DES ABREVIATIONS

A.

Å	Angstrom
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Microscope à force atomique
Ag	Argent
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
ATCC	American type culture collection
ATG	Analyse thermogravimétrique

B.

B. subtilis	Bacillus subtilis
--------------------	-------------------

C.

CFU	Colony forming unit
CGO	Oxyde de graphite conventionnel
CHUS	Centre hospitalier universitaire de Sétif
CIG	Composé d'intercalation de graphite
CMI	Concentration minimale d'inhibition
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur

D.

DMF	N, N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOX	Doxorubicine
DRX	Diffraction des rayons-X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTG	Dérivés d'Analyse thermogravimétrique

E.

E. coli	Escherichia coli
ERO	Espèces réactives d'oxygène

F.

FRX	Spectroscopie de fluorescence des rayons-X
-----	--

G.

GA	Acide graphique
GO	Oxyde de graphène

GO-Ag	Oxyde de graphène-argent
GO-NP	Oxyde de graphène -nanoparticule
GO-PPh₃	Oxyde de graphène-triphénylphosphine
GPa	Giga pascal

H.

HOPG	Graphite pyrolytique hautement orienté
-------------	--

I.

I_D/I_G	Rapport de l'intensité de la bande D à la bande G
IN	Infections nosocomiales
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ISO	International organization for standardization

J.

JIS	Japanese industrial standard
------------	------------------------------

L.

LB	Luria-bertani
LED	Diodes électroluminescentes
LV	Perte de viabilité des bactéries

M.

MCBL	Microscope confocal à balayage laser
MEB	Microscope électronique à balayage
MH	Mueller-hinton
MPa	Méga pascal
MRSA	Methicillin-résistant staphylococcus aureus

N.

N	Nombre moyen de bactéries viables sur PSU vierge
No	Nombre témoin moyen de bactéries viables sur PSU vierge
Nc	Nombre de colonies dans les boîtes Pétri témoins
nm	Nanomètre
NMP	N-méthylpyrrolidone
NPs	Nanoparticules
Nt	Nombre de colonies dans les boîtes Pétri traitées

O.

OGV	Oxyde de graphite vierge
------------	--------------------------

OMS Organisation mondiale de la santé

OR Groupements alcoxyde

P.

P. aeruginosa Pseudomonas aeruginosa

PDA Potato dextrose agar

PE Polyéthylène

PEO-b-PPO-b-PEO Poly (oxyde d'éthylène) bloc poly (oxyde de propylène) -bloc-poly (oxyde d'éthylène)

pH Potentiel hydrogène

PNC Nanocomposites polymères

PPh₃ Triphénylphosphine

PSU/GO-Ag Polysulfone-oxyde de graphène-argent

PSU Polysulfone

R.

R Taux antibactérien

rGO Oxyde de graphène réduit

RMS Rugosité quadratique moyenne root mean square

S.

S. aureus Staphylococcus aureus

SERS Surface enhanced raman scattering

Sq Hauteur carrée moyenne

T.

TBOT Titanate de tétrabutyle

TEOS Ortho silicate de tétraéthyle

THF Tétrahydrofurane

TPa Téra pascal

U.

UV-VIS Spectrométrie ultraviolet-visible

X.

Xc Distribution de la taille moyenne des nanoparticules

XPS Spectrométrie photoélectronique-X

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les microbes, littéralement "petite vie", sont des micro-organismes vivants, invisibles à l'œil nu donc uniquement observables au microscope. Ils regroupent notamment les bactéries, les virus et les champignons microscopiques (Zou et al., 2018). Les bactéries et les virus peuvent survivre très longtemps sur de nombreuses surfaces solides, car ils sont capables de développer des mécanismes de survie. Des bactéries comme *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Serratia marcescens* peuvent survivre sur des instruments et des dispositifs médicaux de nature plastiques de 2 heures à plus de 60 jours (Neely, 2000). Pour ce qui est des virus, eux aussi peuvent survivre à l'extérieur du corps humain, même si les cellules des hôtes (telles que les cellules humaines) sont absolument essentielles à leur réplication. Par exemple, les coronavirus peuvent vivre jusqu'à 9 jours sur du plastique (Marquès & Domingo, 2020). En l'absence de conditions favorables à la croissance, le nombre de microbe en diminue dans le temps mais la présence d'une très petite quantité de ces microbes sur des surfaces solides peut être suffisante pour causer une infection par transmission à travers un contact direct avec ces surfaces dites contaminées.

En milieu hospitalier, les microbes peuvent envahir et coloniser les surfaces des instruments chirurgicaux et des dispositifs implantables (prothèses, stents, valves cardiaques) et percutanés (cathéters), mais aussi les équipements et les murs des salles d'intervention. Ils sont à l'origine d'infections au niveau des tissus corporels (poumons, voies oto-rhino-laryngologiques, dents, tractus urogénital, etc.) (Saulou, 2009), provoquent des réactions de rejet de greffes et sont également impliqués dans certaines maladies ou des infections nosocomiales (infections urinaire, infections des plaies, les bactériémies, et la pneumonie) qui peuvent affecter tout le personnel de l'hôpital, les patients hospitalisés et même aussi les visiteurs (Khan et al., 2017).

Ces infections nosocomiales (IN) ou "infections acquises à l'hôpital" ont des impacts néfastes que ce soit sur la vie humaine que sur l'aspect économique. Selon les estimations de l'organisation mondiale de la santé (l'OMS), à tout instant, plus de 1,4 million de personnes dans le monde souffrent d'infections contractées à l'hôpital, de 5 % à 10 % des patients admis dans les hôpitaux pour soins dans les pays développés contractent une ou plusieurs infection(s). Dans les pays en développement, le risque d'infection est de 2 à 20 fois plus élevé (OMS, 2010). A titre d'exemple, en France, la dernière enquête nationale de prévalence des infections nosocomiales rapporte qu'un patient hospitalisé sur 20 est atteint d'une IN. À

l'hôpital, ces infections sont associées à une létalité importante (7 %). Elles sont à l'origine de 3500 à 9000 décès par an en France. Elles constituent la quatrième cause la plus fréquente de décès à l'hôpital. En plus du coût supplémentaire moyen de plus de 3500 francs suisses par patient infecté (Kaoutar et al., 2004). Aux États-Unis, environ 99 000 décès ont été attribués aux infections liées aux procédures de soins en 2002, et l'impact annuel était d'environ 6,5 milliards de dollars américain en 2004 (OMS, 2010). En Algérie, la stérilisation des appareils et des outils de soins est le plus souvent effectuée par un personnel très peu qualifié pour cette tâche, en plus et selon les déclarations d'un médecin spécialistes des maladies infectieuses : 60 % du personnel paramédical du CHU d'Oran (l'un des plus grand CHU d'Algérie) ne se désinfectent même pas les mains après les soins médicaux et 40 % des box de soins et des chambres ne sont pas désinfectés (Tafer, 2010). Compte tenu de la réunion de tous ces facteurs causant des infections nosocomiales, les chiffres et les impacts économiques seront doublement inévitables. Il semble donc que les infections nosocomiales constituent un problème de santé publique majeur, expliquant qu'elles reçoivent de plus en plus d'attention.

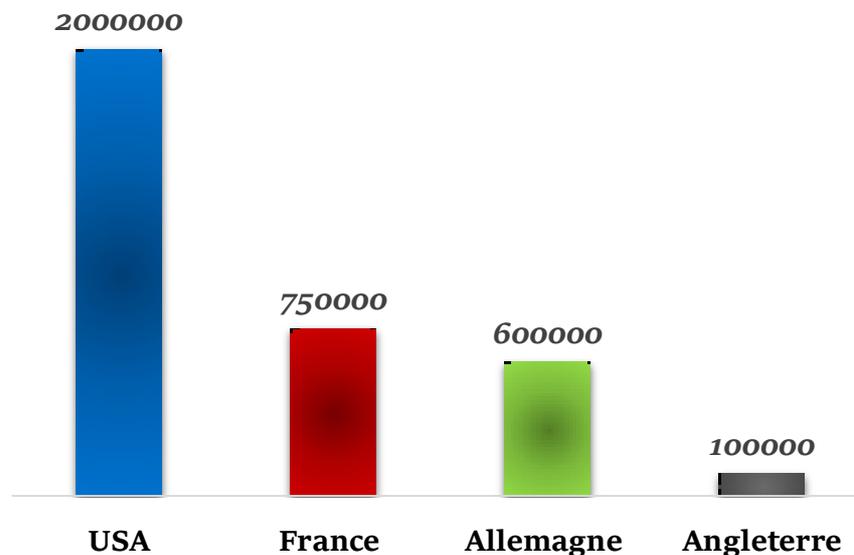


Figure 1 : Nombre de cas des infections nosocomiales par an dans quelques pays développés entre 2004 et 2010 (OMS, 2010, Kaoutar et al., 2004, Gastmeier & Geffers, 2008)

Dans le cadre de cette problématique, l'amélioration de la sécurité médicale est nécessairement couplée à la maîtrise de l'hygiène des surfaces solides en contact avec les milieux biologiques. Les stratégies curatives, basées sur l'application de procédures de nettoyage/désinfection ou l'utilisation massive d'agents antibiotiques, s'avèrent souvent

inefficaces du fait de la résistance accrue des microbes aux désinfectants puissants. La meilleure preuve en est les résultats obtenus par Hardy ([Hardy et al, 2007](#)) qui confirment que les procédures de nettoyage/désinfection conventionnelles n'éliminent pas nécessairement la contamination et que les cellules de *Meticillin-resistant Staphylococcus aureus* (MRSA) persistent dans l'environnement hospitalier malgré l'utilisation d'un désinfectant très puissant (vapeur de H₂O₂). En outre, l'OMS confirme que cette résistance aux bactéries ne se limite pas aux méthodes conventionnelles de désinfection et de stérilisation, mais que de nombreux types de bactéries présentent également une forte résistance aux antibiotiques réputés très efficaces ([OMS, 2014](#)). C'est dans ce contexte que s'est inscrit notre travail de thèse, dont l'objectif est de spéculer sur l'utilisation de matériaux plus sûrs et plus efficaces.

Au cours des dernières décennies, les nanomatériaux ont trouvé des applications dans de nombreux produits utilisés dans notre vie quotidienne. En parallèle, l'ingénierie des nanostructures hybrides a attiré une attention considérable en raison de ses diverses fonctionnalités intégrées dans un seul objet. D'une part, il a été rapporté que l'oxyde de graphène présente une forte activité antibactérienne avec peu de risques pour l'environnement et la santé, ce qui permet son incorporation dans des produits pouvant entrer en contact avec la biosphère. D'autre part, les nanoparticules d'argent sont connues pour présenter l'activité bactéricide et la biocompatibilité les plus élevées parmi tous les nanomatériaux antibactériens et ont été utilisées comme agents biocides dans des applications de santé, alimentaires et textiles ([Das et al., 2011](#)). Donc, on peut imaginer l'effet antibactérien synergique obtenu par l'hybridation de GO avec des nanoparticules d'argent.

La majorité des processus chimiques adoptés pour la synthèse des nanohybrides GO-Ag sont basés sur la réduction des feuillets de GO en utilisant une grande variété d'agents réducteurs toxiques tels que l'hydrazine ([Ma et al., 2011](#)), l'hydroquinone et des solutions aqueuses alcalines ([Kanta et al., 2017](#)). De plus, le processus de réduction a conduit à une mauvaise dispersion et une moindre stabilité des nanohybrides GO-Ag ([Dong et al., 2012](#)), ce qui a affaibli le contact avec les cellules bactériennes et diminué l'efficacité antibactérienne ([He et al., 2010](#)). Par conséquent, notre premier objectif est de développer une simple approche de synthèse avec quelques produits chimiques efficaces tout en atteignant une bonne dispersion et une grande stabilité des nanohybrides GO-Ag. Ici et pour y parvenir, la triphénylphosphine (PPh₃) a été utilisée comme lien pour créer une forte adhésion et un dépôt permanent des nanoparticules d'argent sur les feuillets de l'oxyde de graphène, afin d'assurer une utilisation illimitée de ce nanohybride.

Notre second objectif est l'introduction de ce nanohybride dans une matrice polymérique de polysulfone (PSU) fréquemment utilisée pour la fabrication des outils et des instruments médicaux et chirurgicaux tout en maintenant une haute activité antibactérienne. En effet, la réalisation de ce projet nécessite une approche interdisciplinaire incluant plusieurs domaines scientifiques, la microbiologie, les polymères et la physico-chimie, ainsi que l'utilisation de plusieurs techniques d'observation et d'analyse, aussi bien pour la caractérisation du nanohybride synthétisé et des films nanocomposites préparés que pour l'étude et la compréhension des réponses microbiennes.

Cette thèse est structurée en trois chapitres, dont deux sont exclusivement réservés à la partie expérimentale et aux résultats obtenus. Pour chaque chapitre, une introduction générale est présentée avant de définir les objectifs de l'étude. Les références bibliographiques sont disposées en fin de chaque chapitre.

Le **chapitre I** représente la partie théorique de cette thèse où le contexte général autour de l'oxyde de graphène sera énoncé d'une façon exhaustive. Nous aborderons ensuite les différentes voies de synthèse des nanohybrides à base de GO-nanoparticules métalliques ainsi que les différentes structures possibles obtenues. Un focus sur les nanocomposites à base de PSU/GO-Ag sera présenté en insistant sur l'effet de l'ajout des hybrides GO-Ag sur les différentes propriétés de la matrice polymérique.

Le **chapitre II** expose en détail les matériaux étudiés, et leurs caractéristiques ainsi que les modes opératoires suivis pour réaliser l'ensemble de l'expérimental de cette thèse. Ce chapitre décrit également les méthodes d'évaluation de l'activité antibactérienne de l'hybride GO-Ag synthétisé ainsi que les nanocomposites élaborés.

Le **chapitre III** est consacré à l'étude détaillée des nanoparticules GO-Ag. La première partie de ce chapitre traite de la synthèse du nanohybride et ses propriétés spectroscopiques, structurales, thermiques, morphologiques mais surtout antibactériennes. Après cela, l'effet de l'incorporation du nanohybride GO-Ag sur les performances de la matrice polymère PSU sera discuté. La propriété essentielle que doivent posséder ces matériaux, c'est-à-dire l'activité antibactérienne des films nanocomposites sera évaluée contre plusieurs souches de référence à Gram négatif et à Gram positif.

Au terme de ce travail une conclusion générale de l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse ainsi que des perspectives seront présentées à la fin de cette thèse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Das**, M. R., Sarma, R. K., Saikia, R., Kale, V. S., Shelke, M. V., & Sengupta, P. (2011). Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83(1), 16-22. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2010.10.033](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.10.033)
- Dong**, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., ... & Chen, G. (2012). Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*, 50(12), 4738-4743. DOI: [10.1016/j.carbon.2012.06.002](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.002)
- Gastmeier**, P., & **Geffers**, C. (2008). Nosocomial infections in Germany. What are the numbers, based on the estimates for 2006?. *Deutsche medizinische Wochenschrift* (1946), 133(21), 1111-1115. DOI: [10.1055/s-2008-1077224](https://doi.org/10.1055/s-2008-1077224)
- Hardy**, K. J., Gossain, S., Henderson, N., Drugan, C., Oppenheim, B. A., Gao, F., & Hawkey, P. M. (2007). Rapid recontamination with MRSA of the environment of an intensive care unit after decontamination with hydrogen peroxide vapour. *Journal of Hospital Infection*, 66(4), 360-368. DOI: [10.1016/j.jhin.2007.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jhin.2007.05.009)
- He**, F., Fan, J., Ma, D., Zhang, L., Leung, C., & Chan, H. L. (2010). The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding. *Carbon*, 48(11), 3139-3144. DOI: [10.1016/j.carbon.2010.04.052](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.052)
- Kanta**, U. A., Thongpool, V., Sangkhun, W., Wongyao, N., & Wootthikanokkhan, J. (2017). Preparations, characterizations, and a comparative study on photovoltaic performance of two different types of graphene/TiO₂ nanocomposites photoelectrodes. *Journal of Nanomaterials*, 2017. DOI: [10.1155/2017/2758294](https://doi.org/10.1155/2017/2758294)
- Kaoutar**, B., Joly, C., L'Hériteau, F., Barbut, F., Robert, J., Denis, M., ... & Astagneau, P. (2004). Nosocomial infections and hospital mortality: a multicentre epidemiological study. *Journal of hospital infection*, 58(4), 268-275. DOI: [10.1016/j.jhin.2004.06.006](https://doi.org/10.1016/j.jhin.2004.06.006)
- Khan**, H. A., Baig, F. K., & Mehboob, R. (2017). Nosocomial infections: Epidemiology, prevention, control and surveillance. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 7(5), 478-482. DOI: [10.1016/j.apjtb.2017.01.019](https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2017.01.019)
- Ma**, J., Zhang, J., Xiong, Z., Yong, Y., & Zhao, X. S. (2011). Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3350-3352. DOI: [10.1039/C0JM02806A](https://doi.org/10.1039/C0JM02806A)

- Marquès, M., & Domingo, J. L. (2020).** Contamination of inert surfaces by SARS-CoV-2: Persistence, stability and infectivity. A review. *Environmental Research*, 110559. DOI: [10.1016/j.envres.2020.110559](https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110559)
- Neely, A. N. (2000).** A survey of gram-negative bacteria survival on hospital fabrics and plastics. *The Journal of burn care & rehabilitation*, 21(6), 523-527. DOI: [10.1097/00004630-200021060-00009](https://doi.org/10.1097/00004630-200021060-00009)
- Organisation Mondiale de la Santé OMS (2014).** Une menace grave d'ampleur mondiale (Communiqué de presse). Disponible sur le site : <https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/amr-report/fr/>
- Organisation Mondiale de la Santé OMS (2010).** Lutte contre les infections et soins de santé: nécessité d'une action de collaboration (No. EM/RC57/R. 6). Disponible sur le site : https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/122922/EM_RC57_r6_fr.pdf
- Saulou, B., C. (2009).** Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma. (Thèse de doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse), Toulouse, France. Disponible sur le site : <https://hal-agroparistech.archives-ouvertes.fr/tel-01562895/document>
- Tafer, Z. (2010).** Prévalence de maladies nosocomiales et moyennes de lutte (avec allusion au cas de l'Algérie). *Saidal santé*, 9(4), 2170-080X. Disponible sur le site : <https://www.researchgate.net/publication/337922425>
- Thiolet, J. M., Lacavé, L., Jarno, P., Metzger, M. H., Tronel, H., Gautier, C., ... & Coignard, B. (2007).** Prévalence des infections nosocomiales, France, 2006. *Bull épidemiol hebd*, 51(52), 429-432. Disponible sur le site : https://solidarites-sante.gouv.fr/IMG/pdf/MISPE_preuve2_2.pdf
- Zou, S., Zhang, J., & Zhang, Z. (2018).** Novel human microbe-disease associations inference based on network consistency projection. *Scientific reports*, 8(1), 1-10. DOI : [10.1038/s41598-018-26448-8](https://doi.org/10.1038/s41598-018-26448-8)

Chapitre I

Aperçu Bibliographique

Chapitre I

L'OXYDE DE GRAPHÈNE COMME UNE BONNE BASE POUR LA SYNTHÈSE DES NANOHYBRIDES ET LA PRÉPARATION DES NANOCOMPOSITES

I.1	Introduction	07
I.2	Le voyage du carbone des profondeurs à la surface de la terre	07
I.3	la révolution nanométrique et l'empreinte humaine sur les formes allotropiques naturelles de carbone	08
I.4	L'oxyde de graphène.....	10
I.5	Terminologie et nomenclature.....	11
I.6	Structure de l'oxyde de graphène.....	13
I.7	Les approches conventionnelles de l'oxydation de graphite et leurs évolutions.....	17
I.8	Nouvelles techniques de synthèse de l'oxyde de graphène.....	18
I.8.1	Méthodes électrochimiques	18
I.8.2	Méthodes microbiennes	19
I.8.3	Méthodes chimiques oxydantes pour les structures carbonées	19
I.8.4	Méthodes CVD pour les hydrocarbures	19
I.8.5	Méthodes hydrothermales pour les glucides	20
I.8.6	Décomposition thermique des matières organiques riches en carbone	20
I.9	Les méthodes Hummers modifiées.....	20
I.9.1	Mécanisme de l'oxydation de graphite par les méthodes Hummers et Hummers modifiées.....	23
I.9.2	La forme réduite de l'oxyde de graphène	26
I.9.3	Effet de l'oxydation de graphite par les méthodes Hummers et Hummers modifiées.....	29
I.9.4	Effet de l'oxydation sur le comportement chimique de l'oxyde de graphène produit	30
I.9.5	Effet de l'oxydation sur les propriétés finales de GO produit	32
I.10	Les nanohybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques.....	48
I.10.1	Définition des matériaux hybrides	48
I.10.2	L'oxyde de graphène comme une base pour la synthèse des nanohybrides GO-NPs	49
I.10.3	Les approches de préparation des nanohybrides GO-NPs	49
I.10.4	Les Principales méthodes de synthèse des nanohybrides GO-NPs	50
I.10.5	Les différentes structures des nanohybrides à base de GO-NPs.....	54
I.11	Les nanocomposites polysulfones/oxyde de graphène-nanoparticules d'argent (PSU/GO-Ag).....	57
I.11.1	Les polysulfones, une famille de polymère de haute performance	58
I.11.2	Utilisation des polysulfones	59
I.11.3	Nanocomposites polysulfones/oxyde de graphène-nanoparticules d'argent pour des applications spécifiques	61
I.12	Conclusion.....	62

Chapitre I

L'OXYDE DE GRAPHÈNE COMME UNE BONNE BASE POUR LA SYNTHÈSE DES NANOHYBRIDES ET LA PRÉPARATION DES NANOCOMPOSITES

I.1 INTRODUCTION

Dans notre système solaire, le carbone est le quatrième élément le plus abondant après l'hydrogène, l'hélium et le lithium. Dans notre planète, le carbone avec l'oxygène, l'azote et l'hydrogène forment les quatre éléments essentiels de la composition de la matière vivante végétale et animale, il est étroitement lié à la vie. Chimiquement, le carbone est le sixième élément du tableau périodique à l'intersection de la deuxième période avec la quatorzième colonne. Les atomes de carbone sont capables de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes identiques. Selon sa valence, lorsque le carbone est engagé dans une molécule, il peut adopter principalement trois hybridations appelées sp , sp^2 et sp^3 donnant les différentes formes allotropiques de carbone comme le diamant et le graphite, les nanodisques/nanocônes de carbone, le graphène, les Fullerènes, les nanotubes de carbone et les noirs de carbone graphitisés (Almadori, 2013).

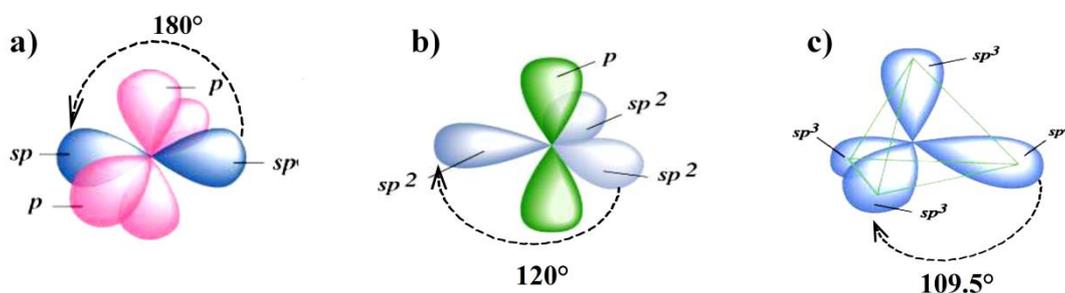


Figure I.1 : Représentation des orbitales atomiques hybridées de types (a) sp , (b) sp^2 et (c) sp^3 du carbone (Almadori, 2013)

I.2 LE VOYAGE DU CARBONE DES PROFONDEURS À LA SURFACE DE LA TERRE

Entre 150 à 250 km de profondeur et sous une pression de 75 tonnes cm^{-2} et à des températures de 1300 à 2000 °C, le carbone liquide s'est cristallisé par un très long processus où les atomes de carbone se lient entre eux par des liaisons covalentes très fortes (Tavares Russo, 2006), la plus petite distance carbone-carbone vaut 1.544 Å adoptant une hybridation sp^3 et formant un réseau cubique à faces centrées donnant la naissance à une pierre précieuse connue sous le nom de "**Diamant**". Cette structure spécifique qui s'étend sur trois

dimensions (3D), confère au diamant un ensemble exceptionnel de propriétés (Almadori, 2013).

Aux différentes profondeurs de la croûte terrestre et sous des conditions de pression et de température colossales, les roches charbonneuses subissent diverses transformations chimiques et structurales (Gautneb & Tveten, 2000, Webb & Stewart, 2009). L'atome de carbone adopte une hybridation sp^2 pour créer entre autre un lien covalent formant des réseaux hexagonaux empilés l'un sur l'autre, séparé par une distance estimée à 3.35 Å ; ce qui lui permet de développer entre eux de faibles interactions de types Van Der Waals. La plus petite distance carbone-carbone mesure 1.42 Å, dans les plans : soit 10 % de moins que dans le diamant. Cet arrangement, différent de celle trouver pour le diamant, permet à la seconde forme allotropique naturelle d'apparaître. C'est "**le graphite**" (Voiry, 2010).

Le graphite est en réalité des agrégats de cristallites : ces cristallites peuvent varier considérablement en taille et en orientation. A l'intérieur de chaque cristallite, on peut trouver un nombre variable de défauts (des sites vacants, une succession aléatoire où la séquence **ABAB** n'est plus maintenue, et une déclinaison lorsque les plans ne sont plus parfaitement parallèles), donc la taille, la forme et le degré de défauts, l'orientation générale de ces cristallites, ainsi que les caractéristiques globales telles que la porosité et la quantité d'impuretés peuvent influencer considérablement sur les différentes propriétés de graphite. En plus, la structure cristalline particulière du graphite se caractérise par une anisotropie, c'est-à-dire que les propriétés du matériau peuvent varier considérablement en étant mesurées le long des directions dans le plan ou dans la direction perpendiculaire aux plans (Pierson, 2012).

I.3 LA RÉVOLUTION NANOMÉTRIQUE ET L'EMPREINTE HUMAINE SUR LES FORMES ALLOTROPIQUES NATURELLES DU CARBONE

Jusqu'en 1984, le diamant et le graphite sont restées les deux seules formes représentant le carbone. En 1985 après que *Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto* (Kroto, 1988) ont bombardé le graphite par le laser, ils ont pu obtenir et isoler un produit avec une forme inhabituelle où chaque atome de carbone se lie à trois autres atomes avoisinants formant un réseau d'hexagones contenant en plus des pentagones, des heptagones, ce qui empêche le feuillet d'être plat et prend à la fois une forme d'une sphère creuse très similaire au ballon de football. Ce nouvel arrangement est principalement dû à un état d'hybridation intermédiaire entre sp^2 et sp^3 que les atomes de carbones adoptent entre eux donnant à la fin un matériau avec une dimensionnalité nulle (0 D). Ce nouveau modèle s'appelle "**Fullerène**" en

hommage à l'architecte américain *Buckminster Fuller* qui inventa le concept du dôme géodésique, il est également appelé footballène.

Fascinés et éblouis par la nouvelle découverte de *Kroto et al.*, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur tout ce qui concerne ce nouveau-né dans le monde de nanosciences. En 1991, par accident, tout en synthétisant de fullerène par arc électrique, le microscopiste japonais *Sumio Iijima* (**Iijima, 1991**), a observé la formation de fibrilles de carbone aussitôt, il a confirmé qu'ils appartenaient à un nouveau type nanométrique de carbone appelé "**Les nanotubes de carbone**" : un objet tubulaire creux (mono ou multi parois) avec une seule dimension (1D), nanométrique en diamètre et de longueur micrométrique, constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^2 .

En 1994, pour la première fois, *Maohui Ge* et *Klaus Sattler* (**Ge & Sattler, 1994**) ont synthétisé de nouvelles nanostructures de carbone en forme de cône par condensation de vapeur d'atomes de carbone sur un substrat en graphite. Ces cônes ont été observés en simultané avec des fullerènes. Cette nanostructure appartient à la même famille des fullerènes et des nanotubes de carbone expansé dans deux dimensions (2D) avec une hybridation intermédiaire sp^2 et sp^3 d'atomes de carbone qui la constituent, donnant un feuillet empilé sous forme de "**Disque**" ou de "**Cône**" dans le cas où il a aurait un angle au sommet pointu et fermé.

Jusqu'au moment de la rédaction de cette thèse, "**Le graphène**" est la dernière nanoforme de carbone découverte par *André Geim* et *Konstantin Novoselov* en 2004 par exfoliation mécanique (pelage répété) de petites grains de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) en utilisant un ruban adhésif. Enfin, un film ultramince d'une seule couche d'atome de carbone était obtenu, il s'est constitué par la répétition de motifs hexagonaux où tous les atomes sont en hybridation sp^2 avec des bordures présentant un arrangement soit en zigzag, soit en chaise (**Geim & Novoselov, 2010**).

Ce feuillet bidimensionnel (2D) de carbone en forme de nid d'abeilles constitue la base de toutes les nanoformes allotropiques de carbone (**Figure I.2**), il peut être enveloppé sous la forme sphérique pour donner le fullerène, il peut aussi être enroulée en tube pour prendre la forme des nanotubes de carbone, comme il peut être enroulé en cône afin d'obtenir un nanocône de carbone (**Geim & Novoselov, 2004**).

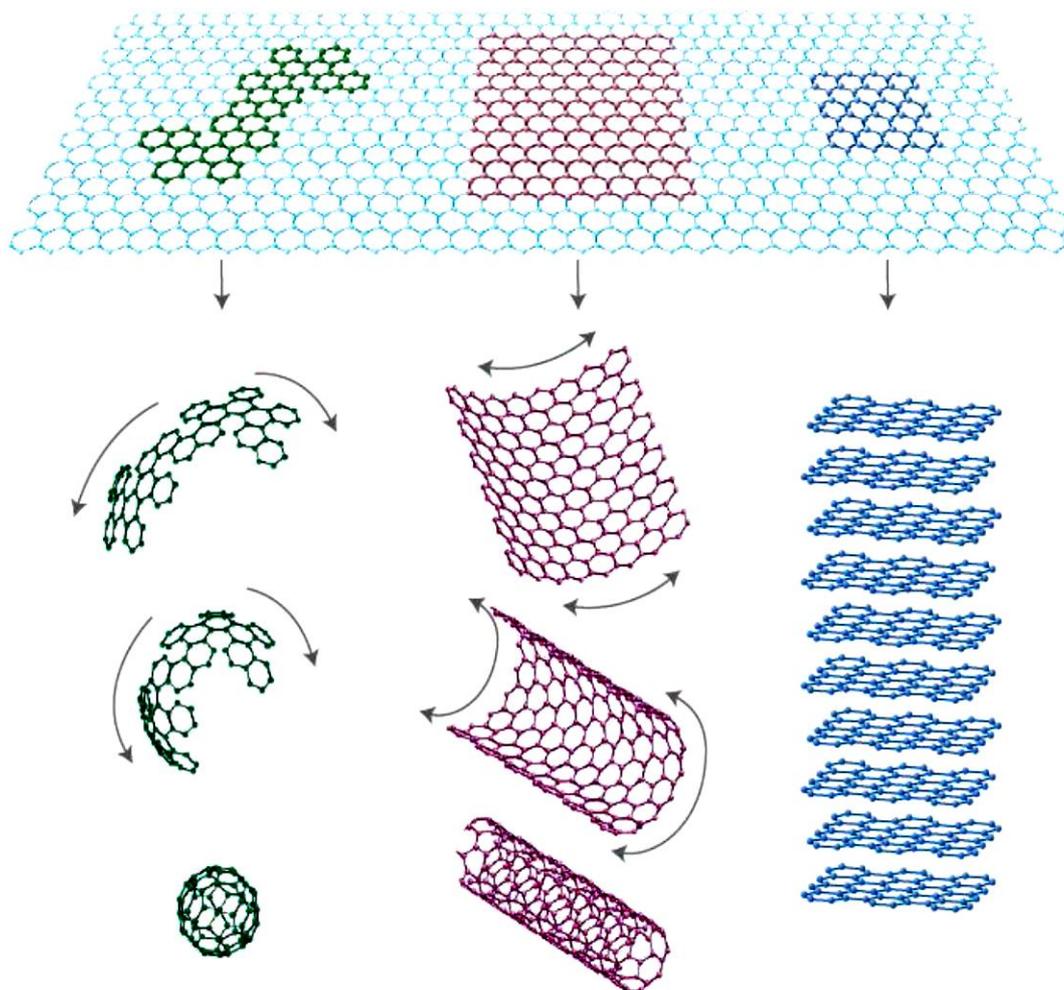


Figure I.2 : Différents modes de découpage des feuillets de graphène pour former les fullerènes 0D ou les nanotubes de carbone 1D et de recombinaison pour former le graphite 3D
(Geim & Novoselov, 2004 p2)

I.4 L'OXYDE DE GRAPHÈNE

L'oxyde de graphène (GO) un dérivé oxydé du graphène, possède une quantité considérable de groupes fonctionnels hydroxyle (OH) et époxyde (C-O-C) sur les deux surfaces de chaque feuillet, et des groupes carboxyle (COOH) principalement sur les bordures des feuillets (Aliyev et al., 2019). Le GO a une formule générale non stœchiométrique du type $C_xH_yO_z$. En moyenne, la quantité d'hydrogène dans la formule est estimée à $y = 0.8$ et le rapport atomique Carbone/Oxygène (C/O) (x/z) peut varier généralement de 1.5 à 2.5 (avec $z = 1$) (Chua & Pumera, 2014). Cependant, certains auteurs ont rapporté des valeurs inférieures ou supérieures à celles mentionnées précédemment (Poh et al., 2012, Chua et al., 2012).

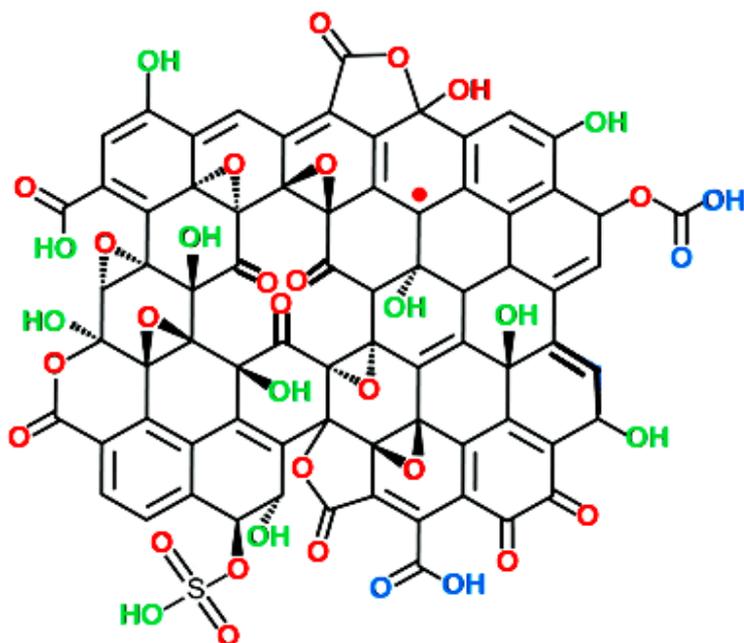


Figure I.3 : Structure de l'oxyde de graphène (Brisebois & Siaj, 2020)

I.5 TERMINOLOGIE ET NOMENCLATURE

Geim et Novoselov (Geim & Novoselov, 2010) ont indiqué que le concept de graphène inclut toutes les formes de graphite constituées de moins de 10 feuillets de graphène. Dans cette classification, les deux chercheurs s'appuyaient seulement sur des propriétés électroniques, mais ce qui est observé dans de nombreux ouvrages publiés dans des domaines quelque peu éloignés de la science des matériaux, une confusion dans la nomenclature du GO en particulier après l'utilisation accrue de l'oxyde de graphène. C'est-à-dire qu'il existe une utilisation aléatoire ou plutôt imprécise du graphène et de ses dérivés. Il était nécessaire d'ajuster la terminologie, d'autant plus que nous parlons d'un groupe de matériaux qui peuvent être similaires dans leur structure de base, mais ils diffèrent fondamentalement par leurs propriétés. Afin de dresser une feuille de route scientifique, les chercheurs Bianco et Wick (Bianco et al., 2013, Wick et al., 2014) ont proposé un ensemble de paramètres qui peuvent être adoptés pour définir avec précision les terminologies exactes concernant les formes graphitiques bidimensionnels ; ces paramètres sont résumés dans le nombre de couches, le rapport C/O et les dimensions latérales.

Selon cette approche, le graphène monocouche est le matériau épais d'un seul atome de carbone. Le graphène de quelques couches est le matériau composé de superposition de 2 à 5 feuillets de graphène, tandis que le graphène multicouche se compose de 5 à 10 couches de graphène. Les nanoplaquettes de graphite sont également constituées de feuillets de graphène

mais leurs dimensions/épaisseur latérales sont supérieures à celles du graphène multicouche (plus de 10 couches, moins de 100 nm d'épaisseur). Enfin, le graphite exfolié est un matériau multicouche qui peut être préparé par exfoliation partielle du graphite et conserve son empilement de cristaux 3D. L'oxyde de graphite résulte de l'oxydation du graphite à l'aide d'agents oxydants puissants, tandis que l'oxyde de graphène provient de l'exfoliation de l'oxyde de graphite en utilisant diverses méthodes telle que la sonication.

Le rapport C/O de GO est généralement de 2/1 à 4/1 (Hontoria-Lucas et al., 1995, Jeong et al., 2008) et la même terminologie qui s'applique au nombre de couches dans le graphène peut être utilisée pour l'oxyde de graphène. De plus, le GO réduit (rGO) est un matériau où après un traitement de réduction, la teneur en oxygène est considérablement réduite, le rapport C/O peut atteindre 12/1 (Schniepp et al., 2006).

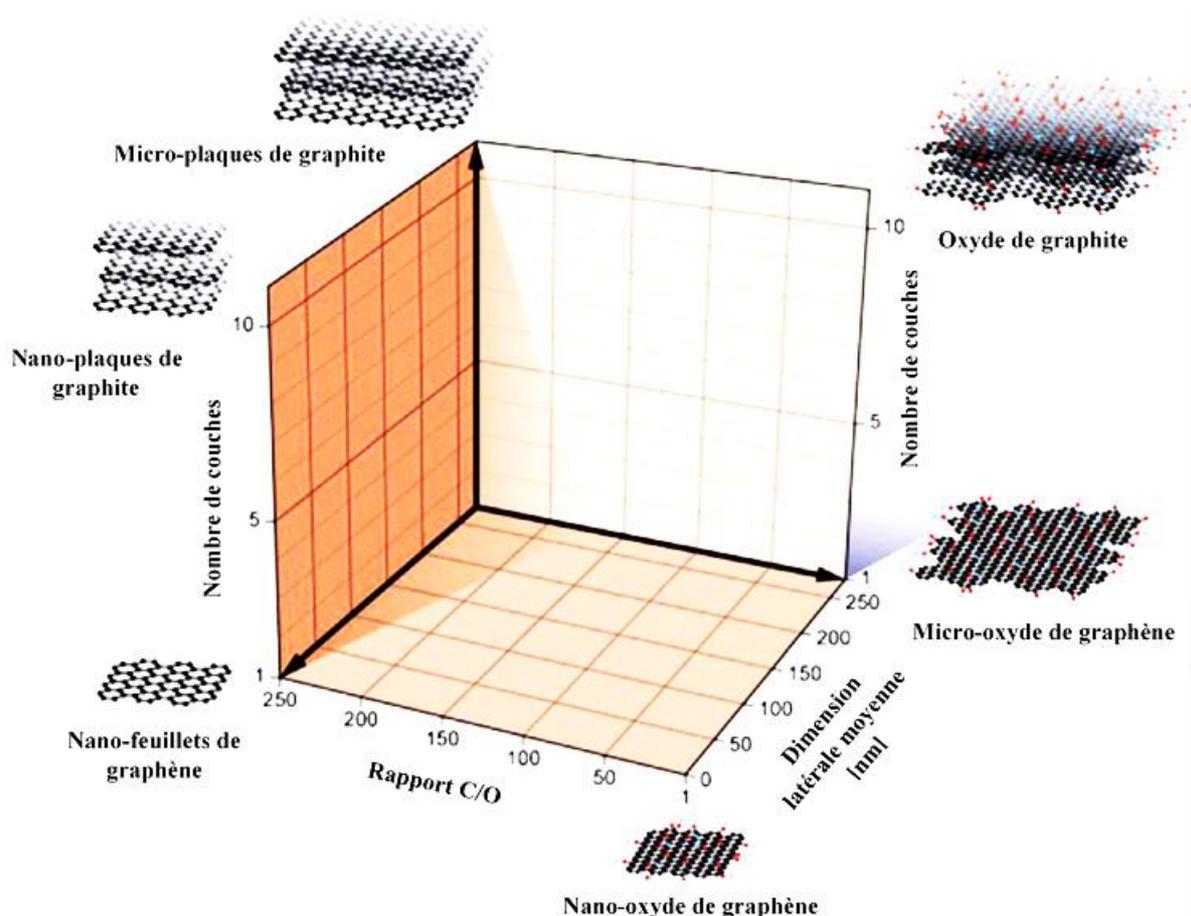


Figure I.4 : Classification des différents matériaux de type graphène en fonction du nombre de couches, du rapport C/O et des dimensions latérales (Wick et al., 2014)

I.6 STRUCTURE DE L'OXYDE DE GRAPHENE

La structure du GO a fait l'objet d'un débat en ce qui concerne la présence et la distribution des fonctions oxygénées et sa composition atomique non stœchiométrique. Cette question n'a pas trouvé de réponse satisfaisante, même à notre époque et malgré le progrès technologique, qui a produit de nombreux moyens de caractérisation très sophistiqués.

La première structure de GO présentée en 1939 par *Hofmann* et *Holst*, était basée sur la considération des groupes époxy qui ont entièrement couvert les plans basaux de graphite ayant une formule moléculaire nette de C_2O ([Dreyer, et al., 2010](#)).

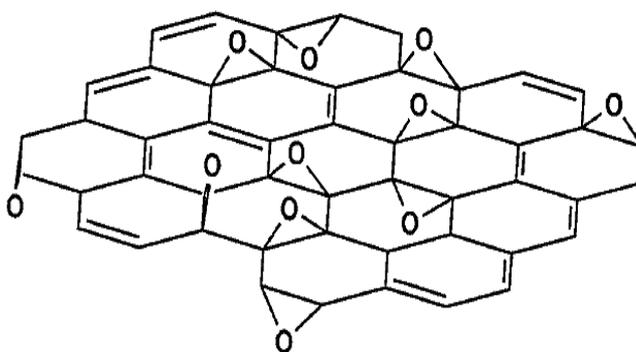


Figure I.5 : Structure de GO selon le modèle proposé par Hofmann et Holst ([Dreyer et al., 2010](#))

En 1946, *Ruess* a suggéré quelques changements dans le modèle de Hofmann et Holst de GO en indiquant la fixation de groupes hydroxyle avec le plan basal, ce qui explique la teneur en hydrogène de GO. Le modèle *Ruess* a été établi sur une unité de répétition, avec la présence des groupements éthers en position 1,3 sur le cyclohexane ainsi que des groupements hydroxyle en position 4 formant une structure de réseau régulière. De plus, le modèle Ruess a modifié les plans sp^2 du graphite en structures cyclohexyle sp^3 ([Ruess & Vogt, 1946](#)).

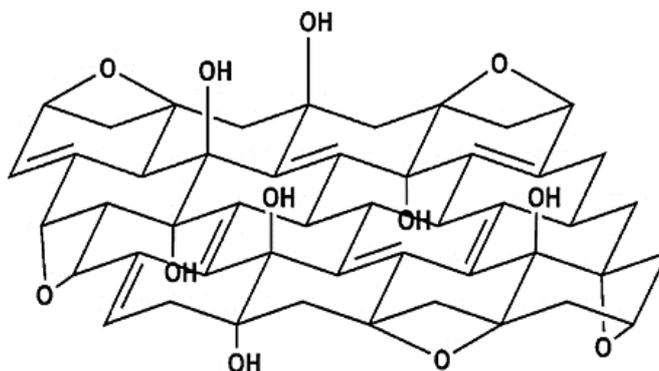


Figure I.6 : Structure de GO selon le modèle proposé par Ruess ([Dreyer et al., 2010](#))

En 1969, *Scholz et Boehm* ont présenté un modèle qui a totalement annulé la présence de groupes époxyde et éther (C-O-C). En parallèle, ce modèle considère que des fonctions cétone (C=O) et de groupements hydroxyle (OH) ont été implanté d'une façon régulières dans un squelette ondulé après le processus de l'oxydation (**Scholz & Boehm, 1969**).

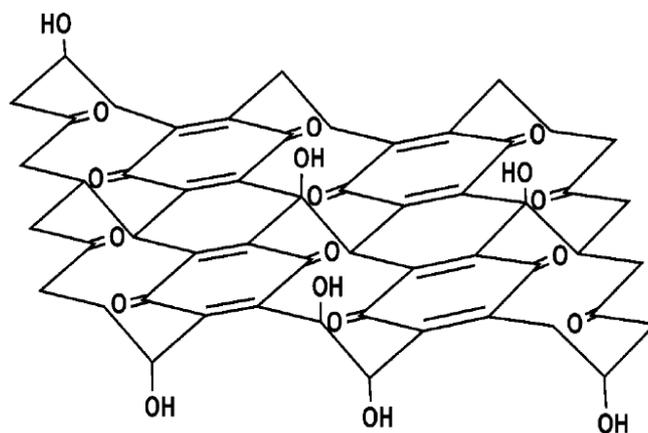


Figure I.7 : Structure de GO selon le modèle proposé par Scholz et Boehm (**Dreyer et al., 2010**)

En 1988, *Nakajima et al* ont proposé un autre modèle reposant sur l'hypothèse d'un cadre de réseau semblable au poly (monofluorure de dicarbonate) (C₂F)_n, qui forme un composé d'intercalation de graphite (CIG) de deuxième stade; dans ce modèle, deux couches d'oxyde de graphène étaient liées ensemble par des liens covalents de type C-C d'hybridation sp³. Ces liens C-C étaient perpendiculaires à la surface de la bicouche du GO. Les fonctions époxydes et éthers ont été remplacées par des groupements hydroxyle distribués sur la surface du GO (**Nakajima et al., 1988**).

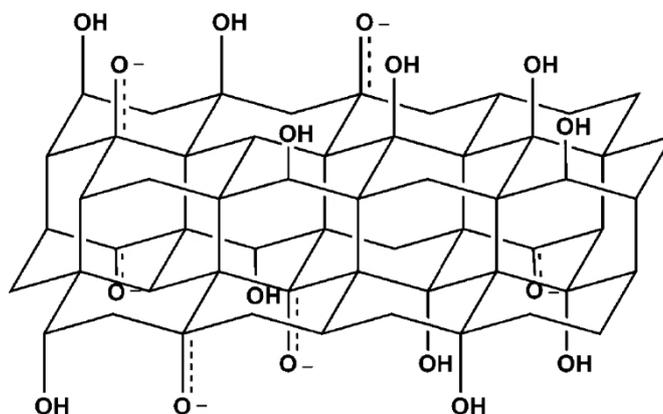


Figure I.8 : Structure de GO selon le modèle proposé par Nakajima (**Dreyer et al., 2010**)

En 1990, *Lerf et Kilnowski* ont suggéré un modèle structural ayant deux types de régions : régions à cycles aliphatiques à six chaînons et régions aromatiques à cycles benzéniques non oxydés. La taille relative des deux régions dépend du degré d'oxydation. La surface de la monocouche est composée principalement de doubles liaisons d'entités aromatiques et de groupes époxyde qui donnent naissance à une grille de carbone presque plate ; seuls les atomes de carbone attachés aux groupes hydroxy ont une configuration tétraédrique légèrement déformée, ce qui entraîne un certain froissement de la monocouche. Les fonctions oxo se situent au-dessus et au-dessous de la grille de carbone formant une couche d'atomes d'oxygène de concentration variable avec un grand nombre de groupes époxyde (éther) et hydroxyles très proches les uns des autres. Il n'est pas nécessaire que la distribution des groupes fonctionnels dans chaque cycle aromatique oxydé soit identique, et les cycles oxydés ainsi que les entités aromatiques sont distribués de manière aléatoire. La structure de GO se termine par les groupes OH et COOH, ce qui pourrait également expliquer l'acidité de matériau ([Lerf et al., 1998](#)). Ce modèle est considérée comme l'un des plus importants modèles récents qui ont rejeté le modèle basé sur un réseau et se sont concentrés sur une structure alternative d'un comportement amorphe non stœchiométrique ([Chen et al., 2012](#)).

En 2006, les modèles *Ruess* et *Scholz-Boehm* ont été améliorés par le modèle *Dékány* en mettant en évidence la présence de deux domaines distincts : des chaises cyclohexane trans liées et des rubans d'hexagones plats avec des doubles liaisons C=C et des groupes fonctionnels tels que OH tertiaire, 1,3-éther, cétone, quinone et phénol (aromatique diol). Ces dernières espèces expliquent l'acidité planaire observée du GO alors que les fonctions acides n'ont enregistré aucune présence dans ce modèle ([Szabó et al., 2006](#)).

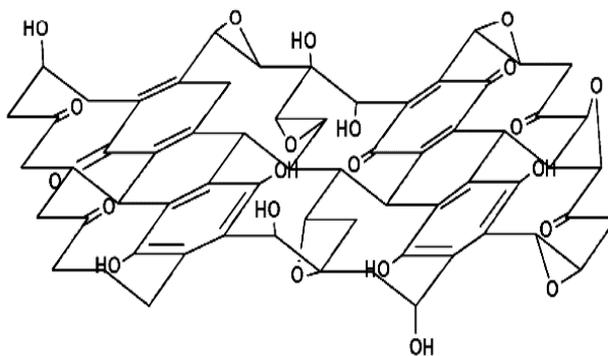


Figure I.9 : Structure de GO selon le modèle proposé par Dékány ([Brisebois & Siaj, 2020](#))

En plus, *Gao et al.* ([Gao et al., 2009](#)) ont contribué plus récemment à identifier la présence de fonctions hydroxylactone à 5 et 6 membres sur la structure du GO et ont également pu marquer des signaux ester carbonyle. Ils expliquent leur origine par la présence de nombreux

alcools tertiaires dans le GO qui permettent à certains d'entre eux de réagir avec les acides carboxyliques voisins pour former des groupes esters à la périphérie, soit sur le même feuillet GO, soit sur un feuillet adjacent.

Malgré tous ces modèles présentés par les chercheurs suscités, la structure exacte de GO n'est pas encore complètement claire jusqu'à ce moment, et cela est confirmé par de récentes publications qui continuent de révéler de nouveaux secrets sur la structure de cette substance, ce qui contribue à fournir une explication plus claire de son caractère et de son activité chimique.

Les observations expérimentales ont montré que la structure chimique locale de GO n'est pas seulement composée de deux types de régions (régions graphitiques et régions oxydées) de la manière décrite par *Lerf* et *Kilnowski* mais a également découvert que les trous sous 5 nm² se trouvent dans tout le feuillet. Cela s'explique par la libération de CO et de CO₂ lors du processus d'oxydation et de l'exfoliation en feuillet. Soutenues par l'analyse XPS, les observations ont montré que des groupes carbonyle se forment probablement aux bordures des trous observés dans le feuillet de GO (**Erickson et al., 2010**).

En outre, *Dimiev et al.* (**Dimiev et al., 2012**) ont montré que les groupes sulfates covalents sont formés par une attaque nucléophile d'acide sulfurique ou d'hydrogénosulfate au niveau des groupes époxyde nouvellement formés au cours de l'oxydation du graphite en utilisant la méthode Hummers, parce que les groupes d'ester sulfate ne s'hydrolysent que très lentement, et ils restent dans la structure chimique de GO.

De plus, *Yang et al.* (**Yang et al., 2014**) ont pu détecter un grand nombre de radicaux de carbone conjugués π (O) sur le plan du réseau π lorsque le GO était fraîchement préparé. Ils l'expliquent par l'action du peroxyde d'hydrogène utilisé pour neutraliser l'excès d'ions permanganate. L'eau oxygénée réagit également avec le GO par l'addition de radicaux hydroxyles aux doubles liaisons du plan du réseau π - perturbé. Les radicaux carbonés sont temporairement stabilisés par conjugaison.

De bonnes preuves expérimentales ont été obtenues pour une cycloaddition [4 + 2] entre le GO et l'anhydride maléique (**Brisebois et al., 2016**). Selon des données expérimentales, des systèmes 1,3-butadiène substitués par des atomes d'hydrogène implicites (liaisons CH) situés aux bordures du feuillet ou près d'un trou ont été détectés. Cela prouve indirectement l'existence de carbones protonés dans la structure du GO. Ce nouvel aspect explique mieux comment le GO se termine conformément à la règle d'octet (**Brisebois & Siaj, 2020**).

Une autre étude montre la présence des fonctions alcool allylique à la surface de GO. Les groupes alcool allylique sont convertis en éthers vinyl allyliques lorsqu'ils sont chauffés avec le réactif de transfert vinylique N,N-diméthylacétamide, et transposés allyliquement pour former de nouvelles liaisons carbone-carbone. Ce qui conduit à implanter des groupes carboxylates sur la surface par saponification (Collins et al., 2011).

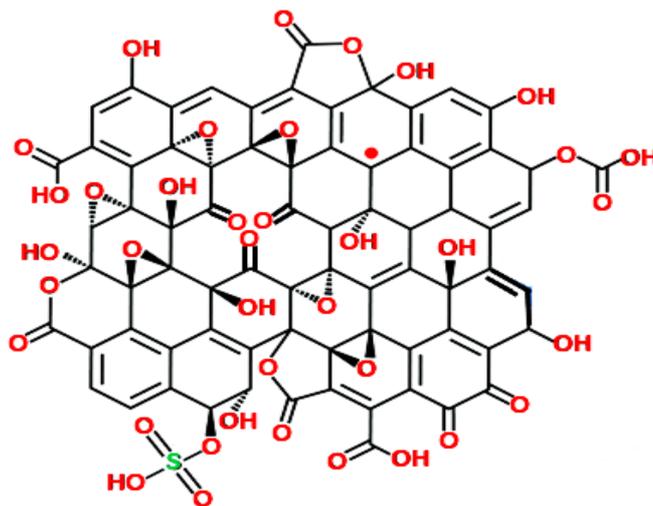


Figure I.10 : Structure de GO selon le modèle proposé par Lerf et Kilnowski (Brisebois & Siaj, 2020)

I.7 LES APPROCHES CONVENTIONNELLES DE L'OXYDATION DE GRAPHITE ET LEURS EVOLUTIONS

En 1855, *Brodie* a tenté d'élucider la structure du graphite en ajoutant du chlorate de potassium (KClO_3) à une suspension de graphite dans l'acide nitrique fumant HNO_3 . Après 3 à 4 jours, il a constaté que la matière de graphite modifiée était constituée de carbone, d'oxygène et d'hydrogène avec une formule moléculaire de $\text{C}_{2-19}\text{H}_{0-80}\text{O}_{1-00}$. Brodie a également noté que le produit résultant après plusieurs traitements oxydants (quatre à sept fois successives) était soluble dans l'eau pure ou basique, alors qu'il avait tendance à flocculer dans les milieux acides. Pour cette raison, Brodie a inventé le terme "acide graphique" (AG) pour décrire sa nouvelle découverte (He et al., 1998).

En 1898, *Staudenmaier*, afin d'améliorer la technique suivie par Brodie a ajouté le chlorate de potassium par petites doses tout au long de la réaction pour éviter l'explosion due à la forte exothermicité de la réaction. En plus, il a ajouté l'acide sulfurique pour garder le milieu très acide. Cependant, ce processus en plus de prendre trop de temps (environ une semaine), dégage lors de la réaction des gaz toxiques tels que le ClO_2 qui peut brûler dans l'air.

A la fin, malgré les modifications apportées, le résultat était très proche de son prédécesseur **(Poh et al., 2012)**.

En 1937, *Hofmann* a également développé une méthode sûre en utilisant uniquement du KClO_3 et de l'acide nitrique non fumant pour préparer l'oxyde de graphite. Pour y parvenir, le KClO_3 était utilisé comme une source de la molécule d'oxygène in situ alors que l'acide nitrique est connu pour réagir fortement avec les surfaces de carbone aromatique **(Singh et al., 2016)**.

En 1958, *Hummers et Hoffman* ont développé un procédé pour la production d'oxyde de graphite qui pourrait se faire en durée d'environ deux heures et à des températures plus basses. Dans cette approche, un mélange de permanganate de potassium (KMnO_4), de nitrure de sodium (NaNO_3) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) est utilisé pour oxyder le graphite. Leur voie était beaucoup plus sûre que les méthodes à base de chlorate car l'évolution de ClO_2 explosif était évitée. De plus, l'excès de KMnO_4 a été neutralisé avec une solution diluée de l'eau oxygénée (H_2O_2) pour former des sels de sulfate de manganèse non toxiques et de l'oxygène gazeux facilement éliminé pendant les étapes de purification. Néanmoins, l'acide nitrique a été généré in situ lors de l'acidification du nitrate de sodium et certains gaz toxiques (NO_2 , N_2O_4) étaient toujours produits **(Hummers & Offeman, 1958)**.

I.8 NOUVELLES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE

I.8.1 Méthodes électrochimiques

L'exfoliation électrochimique du graphite a récemment suscité beaucoup d'intérêt car elle est réalisée dans l'eau et repose sur un processus simple et rapide à exécuter. Elle est considérée comme plus respectueuse de l'environnement en particulier la possibilité de la réutilisation de l'électrolyte plusieurs fois et du lavage minimum **(Lowe et al., 2019)**. Le facteur le plus important pour expliquer la meilleure qualité du GO par rapport aux autres voies chimiques, provient de l'utilisation d'électrolytes aqueux qui évite ainsi l'introduction d'impuretés dans les matériaux. En bref, cette méthode consiste à entraîner des électrons dans l'électrode de graphite (feuille, tige) dans des conditions anodiques ou cathodiques pour forcer l'intercalation des ions d'électrolyte aqueux (ammonium, chlorure, hydroxyde, phosphate, nitrate, perchlorate, sulfate) dans les galeries intercalaires de graphite, ce qui entraîne son exfoliation **(Brisebois & Siaj, 2020)**. De plus, la méthode électrochimique est un outil puissant car il permet de réduire et d'oxyder le GO de manière réversible à l'aide de stimulus électriques **(Ekiz et al., 2011)**.

I.8.2 Méthodes microbiennes

La méthode microbienne ou bien la bio-oxydation du graphite repose sur l'oxydation ensuite l'exfoliation du graphite à l'aide d'un système biologique où la bactérie sera cultivée dans un mélange de graphite/solution tampon nutritif à température ambiante 30 °C pendant quelque jours (3 à 12 jours) ce qui favorise le contact ensuite le transfert des électrons entre les cellules bactériennes et les matériaux graphitiques. Les feuillets de GO sont exfoliés en vrac et mis en suspension dans le milieu. Les matériaux graphitiques oxydés par voie biologiques sont d'une grande importance pour les applications pratiques car les méthodes microbiennes impliquent généralement des techniques respectueuses de l'environnement et peu coûteuses. Tandis que la durée d'oxydation et le faible niveau d'oxydation (C/O : 5/12) lui enlève la plus grande partie de son avantage (Liu et al., 2013).

I.8.3 Méthodes chimiques oxydantes pour les structures carbonées

En utilisant les méthodes conventionnelles ou bien la méthode de Hummers modifiée, seules ou en combinaison avec un moyen physique pour favoriser l'exfoliation, le GO peut être préparé avec succès à partir d'autres précurseurs de carbone tels que le noir de carbone (Lu et al., 2017), les nanocônes de carbone (karousis et al., 2016), les nanotubes de carbone (Kosynkin et al., 2009) et le graphite expansé (Sun & Fugetsu, 2013). Les avantages apportés par ces méthodes sont de permettre une réactivité plus élevée de la source de carbone avec un contrôle élevé de la structure atomique.

I.8.4 Méthodes CVD pour les hydrocarbures

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique basée sur l'approche de synthèse ascendante (bottom-up). L'économie, la haute pureté de cette technique l'ont rendue l'un des moyens les plus populaires pour la production évolutive de matériaux en carbone de grande surface et de haute qualité.

Les fonctions oxygénées dans le GO obtenu à partir de CVD ont été introduites à travers des gaz contenant des traces d'oxygène ou d'humidité. Dans le travail CVD utilisant le plasma de méthane sur une feuille de cuivre a donné un GO avec un rapport C/O de 1.6 à 3.2, très similaire aux valeurs obtenues avec les méthodes chimiques (Liu & Chen, 2016).

I.8.5 Méthodes hydrothermales pour les glucides

Tang et al. (Tang et al., 2012) ont développé une nouvelle approche de synthèse ascendante (bottom-up) pour fabriquer du GO en adoptant la méthode hydrothermale qui utilise des

glucides tels que le glucose, le fructose ou le saccharose comme seul réactif. La méthode est respectueuse de l'environnement, facile, peu coûteuse et capable d'évoluer pour une production de quantités importantes. Il s'agit d'une méthode d'auto-assemblage pour synthétiser des nanofeuillets de GO avec une épaisseur contrôlable allant de 1 nm (monocouche) à 1500 nm. Les tailles latérales des GO monocouches et de quelques couches (inférieur à 5) sont respectivement d'environ 20 μm et 100 μm . Cette méthode est expliquée à l'aide d'un mécanisme ascendant couche par couche. Dans des conditions hydrothermales, les molécules d'hydrates de carbone subissent une polymérisation cyclique pour former une monocouche de GO qui flotte sur la solution en raison de son hydrophobicité. La deuxième couche de GO peut être formée sous la première couche de GO donnant une bicouche. Par la suite, des nanofeuillets de GO à trois couches et multicouches sont produites.

I.8.6 Décomposition thermique des matières organiques riches en carbone

Dans cette méthode simple et peu coûteuse les déchets organiques naturels tels que les déchets de paille de riz, les déchets agricoles de canne à sucre, acide pyroligneux de bambou, les déchets de palmier à huile, coquille de noix de coco et déchets de thé ont été explorés comme source de carbone. l'idée se résume au fait que toutes ces matières riches en carbone sont dans le fait qu'ils peuvent être utilisés comme remplaçants du graphite habituellement utilisées comme matière première pour la synthèse de l'oxyde de graphène, Après la carbonisation de ces déchets, leurs résidus sont soumis au processus d'oxydation, souvent en utilisant différentes méthodes Hummers modifiées ce qui conduit à obtenir des matériaux graphitiques oxydés avec des propriétés électriques, structurales, granulométriques et composition chimique très similaires à celles des matériaux GO conventionnellement obtenus **(Brisebois & Sijaj, 2019)**.

I.9 LES METHODES HUMMERS MODIFIEES

Bien que la méthode Hummers/Offeman n'apporte pas grand-chose en termes d'efficacité par rapport aux autres méthodes conventionnelles avec un rapport C/O de 2/25, elle était la plus rapide et la plus sûre **(Brisebois & Sijaj, 2020)**. Néanmoins, l'oxyde de graphite produit à l'aide de cette méthode peut avoir un degré élevé de contaminants et peut être sensible à la dégradation **(Jeong et al., 2008)**, ce qui a conduit à de nombreuses tentatives afin d'améliorer cette méthode, qui n'a pas changé de manière significative depuis 1939 jusqu'en 2010, l'année où *Marcano et al.* **(Marcano et al., 2010)** ont décrit une approche de la fabrication d'oxyde de graphène. Ils ont constaté que l'exclusion du NaNO_3 , l'augmentation de la quantité de KMnO_4

et la réalisation de la réaction dans un mélange 9/1 de H_2SO_4/H_3PO_4 améliorent l'efficacité du processus d'oxydation ou le GO produit a largement pu maintenir sa structure régulière avec un contrôle possible de la température de réaction et un degré d'oxydation important ; de plus, la nouvelle méthode, et contrairement à la méthode de *Hummers*, ne génère pas de gaz toxique.

Les modifications innovantes apportées par *Marcano et al.* ont donné une forte impulsion à la méthode *Hummers*, ce qui a lui permis de revenir fortement à l'interface qui est témoin du formidable élan des tentatives des chercheurs pour la développer par l'introduction de nombreux ajustements et modifications, que ce soit par l'utilisation des moyens et des instruments technologiques nouvellement créés l'ultrasonication - sonochimique - (**Su et al., 2009**), l'irradiation aux micro-ondes (**Wang et al., 2014**), les techniques de broyage à boulets - mécano-chimique - (**Posudievsky et al., 2013**) que par les conditions expérimentales telles que les agents oxydants (**Shen et al., 2009**) et la température de la réaction (**Eigler et al., 2013**).

Dans ce contexte et afin d'éviter les irrégularités structurales de GO produit ainsi que le dégagement des gaz toxiques NO_2 et N_2O_4 , le nitrate de sodium utilisé dans la méthode *Hummers* a été remplacé par le $K_2S_2O_8$ (**Kovtyukhova et al., 1999**), le H_3PO_4 (**Marcano et al., 2010**) ou bien le K_2FeO_4 (**Yu et al., 2016**). D'autres chercheurs (**Yu et al., 2016**) ont pensé à l'utilisation des co-oxydants tels que le $K_2FeO_4/KMnO_4$ afin d'améliorer l'intercalation de feuillets de graphite ainsi que l'augmentation de la vitesse de la réaction. Parallèlement à cette formidable dynamique, il est apparu l'utilisation d'autres oxydants, qui sont très efficaces et plus sûrs que le permanganate et le chlorate tels que le ferrate de potassium et le peroxyde de benzoyle. Pour améliorer l'efficacité du processus d'oxydation *Eigler et al.* (**Eigler et al., 2013**) ont proposé l'idée de réaliser cette réaction en deux étapes. En premier lieu, les feuillets de graphite peuvent être pré-oxydés en utilisant un mélange d'acide sulfurique, de pentoxyde de phosphore et d'ions persulfate ($S_2O_8^{2-}$) pour donner des suspensions de feuillets individuelles de sulfate de graphite ($C_{24}^+ HSO_4^-$) légèrement oxydées. En second lieu, la suspension résultante peut être oxydée dans une deuxième étape en utilisant la méthode *Hummers* sans nitrate. En plus, l'aspect économique est également pris en compte surtout que l'économie d'énergie est un facteur très important dans tout processus industriel, il était nécessaire de trouver un moyen de mener à bien la synthèse de GO à des températures optimales, ce qui garantirait également le déroulement de la réaction dans des conditions plus sûres. *Eigler et al.* (**Eigler et al., 2013**) ont effectué l'oxydation de graphite à une température

inférieure à 10 °C afin de minimiser la formation de CO₂ pour produire un GO hautement intact sans des défauts structurels importants. Cependant, cette basse température prend du temps avec un rendement très bas.

Il est important de noter que les méthodes *Hummers* modifiées restent de point d'intérêt clé, car il s'agit des réactions faciles adaptées à la production de grandes quantités de GO avec une variété de groupes fonctionnels accompagnés d'un niveau élevé d'oxydation.

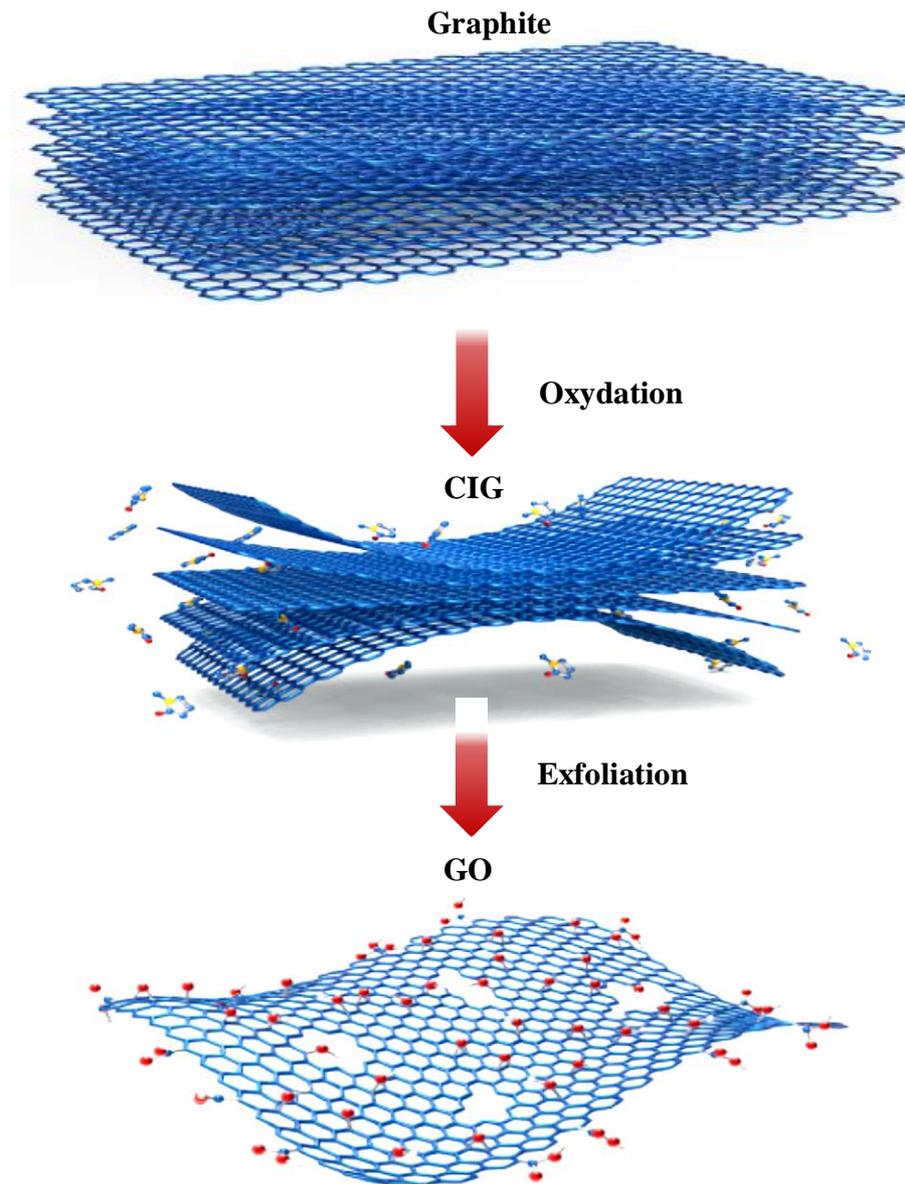


Figure I.11 : Schéma de l'obtention de l'oxyde de graphène à partir du graphite (Wang et al., 2017)

En revanche, ce même GO produit souffre de la présence d'impuretés et de dommages à la structure en raison des conditions de synthèse sévères, des interactions complexes entre les différents réactifs au cours du processus d'oxydation ou bien de la structure et la composition chimique de l'échantillon initiale du graphite (c'est-à-dire si l'échantillon présente des défauts ou des impuretés) surtout que tous ces procédés sont basés sur l'approche top-down (Stewart & Mkhoyan, 2012).

I.9.1 Mécanisme de l'oxydation de graphite par les méthodes Hummers et Hummers modifiées

L'incapacité à parvenir à une structure précise pour le GO est principalement due à l'absence d'une compréhension claire du mécanisme du processus d'oxydation, malgré de nombreux efforts dans ce contexte qui ont pu dans une certaine mesure fournir de nombreuses réponses qui auraient éliminé l'ambiguïté qui entoure cette substance. Dimiev et al. (Dimiev & Tour, 2014, Dimiev et al., 2012) ont suggéré que le mécanisme d'oxydation aura lieu en trois étapes indépendantes :

La première étape : la formation de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CIG}$ (le premier intermédiaire), commence immédiatement après l'exposition du graphite au milieu oxydant acide, le graphite est dispersé dans l'acide sulfurique cela conduit à la formation d'un composé d'intercalation de graphite (CIG) de premier stade qui se forme en 3 à 5 min avec un formule de $[\text{C}_{(21-28)}^+ \cdot \text{HSO}_4^- \cdot 2.5 \text{H}_2\text{SO}_4]$. La formation de CIG se manifeste par la couleur bleu foncé, l'intercalation s'accompagne d'une augmentation de la distance des couches entraînant une activation du graphite ;

La deuxième étape : c'est la conversion du CIG en OGV (oxyde de graphite vierge), cette étape est considérablement plus lente, cela prend plusieurs heures voire plusieurs jours selon la source de graphite. L'OGV (le deuxième intermédiaire) est formé directement à partir du CIG de stade 1 sans aucun réarrangement supplémentaire dans la structure en graphite. L'identité des espèces d'agents oxydants spécifiques attaquant les couches de graphène n'est pas connue.

Certains chercheurs suggèrent que l'agent oxydant est l'heptaoxyde de manganèse (Mn_2O_7) qui existe sous forme de cation planaire de permanganyle (MnO_3^+), qui est étroitement associé aux ions hydrogène sulfate (HSO_4^-) et sulfate (SO_4^{2-}) sous la forme de MnO_3HSO_4 , ou $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$, ces composés existent dans le milieu acide principalement sous leur forme non ionisée, tandis que dans un acide plus dilué, l'ionisation a lieu; pour diffuser l'agent oxydant

entre les couches de graphène, il doit soit remplacer les molécules intercalantes existantes, soit s'insérer entre elles.

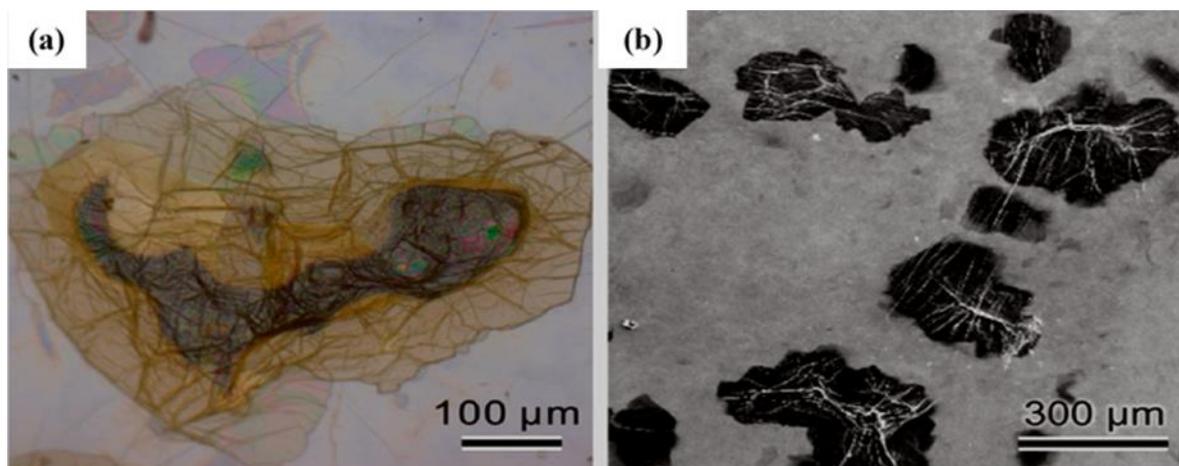


Figure I.12 : Image de microscopie optique (a) et SEM (b) de particules de graphite oxydées pendant 6 h (Pan & Aksay, 2011)

Dès que l'agent oxydant diffuse entre les couches de graphène, il réagit rapidement avec les atomes de carbone voisins. Dans un scénario alternatif, l'agent oxydant serait accumulé entre les couches de graphène et les zones oxydées se formeraient de manière aléatoire sur tout le feuillet.

La différence de morphologie des feuillets provoque la différence des taux de diffusion, ce qui entraîne à son tour les différences dans les degrés d'oxydation. Étant contrôlé par diffusion, l'ensemble du processus de formation d'OGV dépend de la taille des feuillets de graphite. Ainsi, pour la même source de graphite, les feuillets de petite taille sont oxydés beaucoup plus rapidement que les gros feuillets. La diffusion d'un agent oxydant au sein des galeries intercouches en graphite bidimensionnel ne doit pas dépendre de sa concentration en solution globale.

Au cours de la deuxième étape, la forme réduite de l'agent oxydant reste dans les galeries intercouches et n'est pas éliminée jusqu'au début de la troisième étape, lorsque l'OGV s'exfolie lors de l'exposition à l'eau. Cependant, le manganèse n'a jamais été détecté dans les échantillons d'oxyde de graphite lavés à l'eau et au méthanol. Cette observation suggère que, contrairement au soufre, le manganèse ne forme aucune fonctionnalité à longue durée de vie sur les plans basaux de GO.

L'augmentation de l'espacement de 1.14 Å par rapport au CIG de stade 1 ($d = 7.98 \text{ \AA}$) est probablement due à l'insertion d'atomes d'oxygène dans les domaines oxydés en plus des molécules d'acide sulfurique existantes.

Dimiev et al. (**Dimiev et al., 2012**) ont proposé deux explications possibles pour la stabilité observée de la structure OGV. Premièrement, il existe une attraction électrostatique de type CIG entre le graphène et l'intercalant dans les domaines graphitiques. L'espacement entre les deux feuillets GO voisins est augmenté en raison des domaines oxydés, mais les couches OGV restent intégrées en raison des forces d'attraction dans les domaines graphitiques. Pour permettre l'exfoliation d'OGV, l'enthalpie d'hydratation des couches de GO résultantes par l'eau doivent être plus forte que l'attraction électrostatique au sein du CIG. L'hydratation est provoquée par la liaison hydrogène et par l'interaction électrostatique entre les couches GO chargées et l'eau. Il en résulte la formation d'un GO dans une solution colloïdale d'eau. Dans H_2SO_4 concentré, l'ionisation des groupes fonctionnels de GO est supprimée et la charge électrostatique des couches GO n'est apparemment pas suffisante pour déclencher le mécanisme d'exfoliation.

La deuxième explication de la stabilité d'OGV est la réticulation de deux couches GO voisines par des sulfates covalents. L'OGV contient des quantités importantes de sulfates covalents en tant que partie intégrante de sa structure chimique. L'hydrolyse des sulfates covalents est lente, et même l'OGC (oxyde de graphite conventionnel) bien lavé contient toujours des sulfates résiduels qui sont en partie responsables de l'acidité des solutions GO ; l'existence de sulfates covalents sur la plateforme GO comme une partie de sa composition chimique est bien établie. Notez que les molécules H_2SO_4 et les ions HSO_4^- sont déjà présentes dans les galeries de graphite lorsqu'une nouvelle liaison C-O se forme sur une couche de graphène en raison de l'oxydation. Dans ces conditions, les ions HSO_4^- et/ou les molécules H_2SO_4 peuvent facilement réagir avec les époxydes nouvellement formés immédiatement après leur formation, conduisant à des sulfates covalents réticulant deux couches GO voisines.

La troisième étape : est la conversion d'OGV en GO. En plus de l'exfoliation en feuillets de couche atomique unique, cette étape implique l'hydrolyse des sulfates covalents servant de groupes protecteurs et des fonctions oxygénés dus à la réaction avec l'eau. En outre, *Kang et al.* (**Kang et al., 2016**) ont présenté une autre perception du processus d'oxydation, qui se déroule selon deux étapes principales :

Étape 1 : c'est l'étape conventionnelle de la principale méthode d'oxydation de Hummers par le Mn_2O_7 et le MnO_3^+ dans le milieu H_2SO_4 concentré est appelée étape I d'oxydation de la méthode Hummers (étape I d'oxydation).

Étape 2 : c'est l'étape d'oxydation par le MnO_4^- à l'état aqueux après l'addition d'eau (étape II d'oxydation de Hummers) pendant cette étape deux mécanismes sont suggérés : le clivage oxydatif des doubles liaisons C=C par le permanganate produisant des fonctions carbonyle (cétones et dérivés carboxylates ; voir [Figure I.13](#)) et l'hydrolyse catalysée par un acide d'époxydes produisant des groupes hydroxyle.

Les ions permanganates dissocient les doubles liaisons C=C en groupes carbonyle C=O via un composé ester cyclique de manganèse comme intermédiaire (essentiellement un intermédiaire bien que non techniquement séparable) à très bas pH ([Figure I.13a](#)), bien qu'ils oxydent les C=C en diols vicinaux à pH modéré ou élevé. Ce mécanisme produit des acides carboxyliques au bord des feuilles de GO en clivant les doubles liaisons C=C ([Figure I.13b](#)) ou les énols ([Figure I.13c](#)). La condition d'oxydation de l'étape II est très acide et se prolonge souvent à haute température et satisfait ainsi les critères en l'occurrence le mécanisme de clivage oxydant. Ce mécanisme peut être responsable de la diminution de la taille de GO, la formation de vides au niveau des couches GO, la diminution des atomes de carbone graphitiques de type sp^2 et l'augmentation des groupes fonctionnels carbonyle.

L'augmentation relative des groupes hydroxyle est dû à l'hydrolyse des époxydes catalysés par des ions d'hydronium concentré (H_3O^+) formés après avoir ajouté un excès d'eau au système. Fait intéressant, ce changement dans le rapport entre les époxydes et les hydroxyles est provoqué par l'hydrolyse des époxydes au sein de GO au cours de l'oxydation de l'étape II.

I.9.2 La forme réduite de l'oxyde de graphène

Dans certains cas et pour des applications spécifiques, l'utilisation de la forme réduite de GO, afin de garder les propriétés aussi proches que possible du graphène vierge, est nécessaire, ce qui exige d'éliminer les groupes fonctionnels oxygénés de GO. Cette réduction peut être réalisée par des approches chimiques ([Pumera & Chua, 2014](#)), thermiques ([Dreyer et al., 2010](#)), électrochimiques ([Ekiz et al., 2011](#)), au moyen de micro-organismes ([Salas et al., 2010](#)), UV ([Park & Ruof, 2009](#)), irradiation micro-ondes ([Voiry et al., 2016](#)) ou bombardements ioniques ([Šimek et al., 2014](#)).

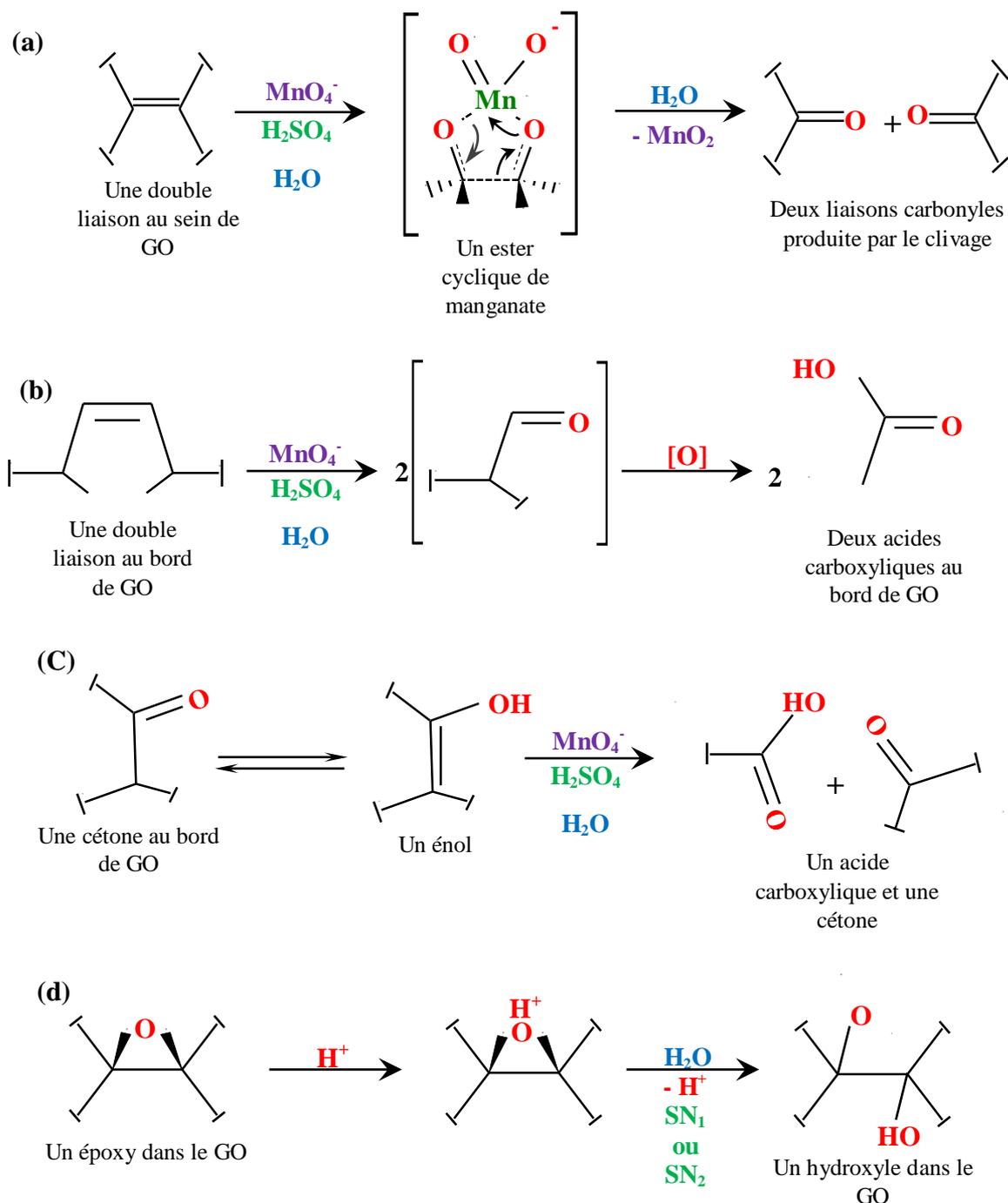


Figure I.13 : Mécanismes possibles de l'étape II de l'oxydation de la méthode Hummers
(Kang et al., 2016)

La réduction de GO par voie chimique implique l'exfoliation de l'oxyde de graphène en feuilles de GO monocouche, suivie de la réduction in situ du GO pour la production de monocouches de type graphène (Stankovich et al., 2007). Ce procédé est fortement lié au choix du solvant, de l'agent réducteur et du tensioactif qui sont combinés afin de maintenir une suspension stable. La qualité du matériau produit ne peut pas être considérée comme

élevée car elle contient à la fois des défauts intrinsèques (tels que les trous ou les déformations structurelles) et des défauts extrinsèques (tels que les groupes contenant O et H). Divers agents réducteurs peuvent être utilisés tels que l'hydrazine monohydratée, l'hydroquinone, les composés soufrés. Parmi tous ces réducteurs, l'hydrazine fut largement utilisée à cause de sa forte réaction de déoxygénation des groupements fonctionnels du GO. Cependant, il demeure sous forme de traces dans le rGO, ce qui affecte les performances des composites à base de rGO. En plus, il est hautement toxique. Pour remédier à ces inconvénients, plusieurs agents non-toxiques et ayant un pouvoir réducteur tels que l'acide L-ascorbique, la vitamine C, le D-glucose, des alcools et l'acide acétique ont été développés dans le but de préparer le rGO. Cependant, tous ces agents réducteurs produisent des rGO contenant un niveau élevé de défauts qui réduisent les propriétés thermiques et électriques du matériau (Li et al., 2008).

Outre l'approche chimique, les groupes contenant de l'oxygène sur les feuilles de GO peuvent être éliminés par traitement thermique (Dreyer et al., 2010). L'expansion thermique supprime la fonctionnalité de l'oxyde par l'extrusion d'oxyde de carbone et de molécules d'eau, ce qui peut être effectué en chauffant le GO sous un gaz inerte à 1050 °C, mais la température peut être abaissée à environ 200 °C sous vide (Lv et al., 2009).

Les méthodes hydrothermales et solvothermales sont les deux méthodes thermiques adoptants pour obtenir le graphène réduit à partir de GO. Dans un système fermé -autoclave scellé-, la température relativement élevée et la pression autogène favorisent la réaction de désoxygénation, et la réaction de déshydratation des groupes hydroxyle et époxy entraîne la récupération du système π conjugué. De plus, certains solvants à capacité réductrice favoriseraient également le processus de réduction, comme l'eau et l'éthanol (Zhang et al., 2012).

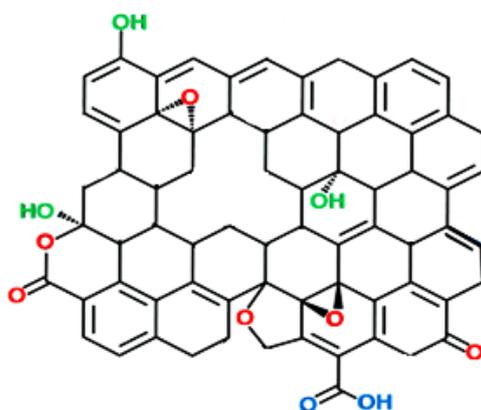


Figure I.14 : Structure de la forme réduite de l'oxyde de graphène (Bhargava et al. 2019)

Les dispersions de GO dans différents solvants ont été soumises à une réduction solvothermale après l'élimination des groupes oxygénés de GO, les feuilles de graphène résultantes montrent une dispersion très limitée et même d'une agglomération irréversible en raison de l'augmentation de l'hydrophobicité et de l'interaction π - π entre les feuilles de graphène réduit. Comme mentionné ci-dessus, le graphène réduit peut être dispersé dans des solvants ayant des propriétés physicochimiques appropriées, et une dispersion de rGO avec une concentration élevée peut être obtenue par la sélection du solvant dans le procédé solvothermique. Le rapport atomique C/O est passé de 2.02 pour le GO à 5.52 pour le rGO produit par solvothermie (Khamlich et al., 2014), ce qui est comparable au rapport C/O du rGO chimiquement obtenu. Les mécanismes exacts d'élimination des groupes fonctionnels oxygénés par des moyens chimiques ou par recuit thermique restent peu clairs jusqu'à présent.

I.9.3 Effet de l'oxydation de graphite par les méthodes Hummers et Hummers modifiées

Il convient de garder à l'esprit que les bordures du graphène/graphite sont en forme chaise ou en zigzag. L'oxydation des bordures conduit à l'implantation des groupes oxygénés. La formation de ces groupes nécessite la rupture des liaisons C-C qui peuvent être accompagnées de la perte de carbone induite par la suroxydation et la formation de CO₂ pendant la synthèse (Eigler & Hirsch, 2014).

Généralement, en suivant les procédures de préparation de Brodie, Staudenmaier ou Hummers, la perte de carbone et la formation de CO₂ ne peuvent être évitées. Des résultats récents suggèrent qu'environ une molécule de CO₂ par 35 à 55 atomes de carbone de réseau est déjà formée pendant le processus d'oxydation et que le produit final porte environ un groupe carbonyle par 10 à 12 atomes de carbone de réseau (Dimiev et al., 2012). La perte de carbone du squelette entraîne par conséquent des défauts permanents, y compris des trous avec tailles différentes. Les bordures sur les côtés du défaut sont terminées par des fonctions oxygénées (Eigler & Hirsch, 2014).

En général, le contrôle de la taille et des défauts des feuillets de GO résultants du processus d'oxydation peut être possible en modifiant les paramètres de réaction : la nature de graphite (microparticules, microplaquettes) (Wang et al., 2014), la température (de 5 à 65 °C) (Kang & Shin, 2012), le temps (de quelques minutes à quelques jours) et la quantité stœchiométrique d'oxydant (Morimoto et al., 2016), ces paramètres, ont un impact sur la cinétique de la réaction d'oxydation comme ils peuvent aussi être utilisés pour contrôler le degré d'oxydation qui est en corrélation directe avec la taille et les défauts des feuillets de GO.

Plus précisément, les conditions sévères dans lesquelles se déroule le processus de l'oxydation par voie chimique ont tendance à briser la liaison σ du squelette carboné ; ce processus s'accompagne toujours d'un dégagement de CO_2 produit des feuillets de GO avec une granulométrie plus petite que le graphite initial (Zhao et al., 2010) (Figure I.15a).

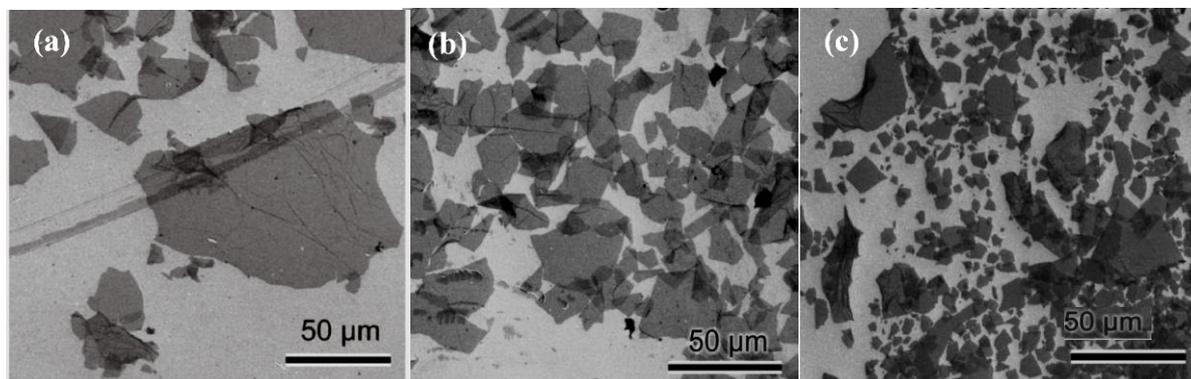


Figure I.15 : Images MEB de feuillets d'oxyde de graphène obtenues après 6 h d'oxydation : (a) sans agitation mécanique ni sonication, (b) après 6 h d'agitation mécanique et (c) après 6 h d'agitation mécanique et 30 min de sonication (Pan & Aksay, 2011)

Par conséquent, le chauffage à une température élevée pendant une durée de temps importante en présence des oxydants très puissants, entraîne l'oxydation et, probablement, donne de petites feuillets de GO avec des fissures et une teneur élevée en oxygène (Zhao et al., 2010). Pour obtenir des feuillets plus intacts, il est avantageux d'utiliser de grands feuillets de graphite naturel avec une cristallinité plus élevée comme matériau de départ car ils sont plus résistants à l'attaque des acides forts et produisent des feuilles de GO plus grandes avec moins de défauts (Botas et al., 2013). Lorsqu'on discute les facteurs affectant la taille des feuillets de GO, l'agitation mécanique est également un paramètre qui ne peut être ignoré car il favorise le mélange homogène de graphite avec les agents oxydants en plus de sa capacité à propager les fissures ensuite la fragmentation des feuillets de GO (Figure I.15b). Par exemple, les feuillets de GO ultra grandes peuvent être obtenues à partir d'une oxydation Hummers modifiée sans agitation (Dong et al., 2017).

I.9.4 Effet de l'oxydation sur le comportement chimique de l'oxyde de graphène produit

Les fonctions oxygénées dans le plan basal de GO modifient les interactions de Van der Waals entre les couches qui devient hydrophiles, facilitant ainsi l'hydratation et l'exfoliation de GO en milieu aqueux. De plus, dans des études de la charge de surface des feuilles de GO telles que préparées, ils ont été montrés que les feuilles de GO acquièrent des charges négatives lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau, apparemment à cause de la dissociation de

l'acide carboxylique et des groupes hydroxyle phénoliques. En conséquence, le GO forme facilement des dispersions colloïdales stables dans l'eau, ce qui est attribué à la fois à la répulsion électrostatique et à l'hydrophilie des feuilles de GO (Lerf et al., 1998, Li et al., 2008). Ainsi, une exfoliation complète de GO peut être obtenue par sonication et en agitant le mélange eau-GO pendant un temps suffisant pour produire des suspensions aqueuses stable de feuilles de GO (Bissessur & Scully, 2007).

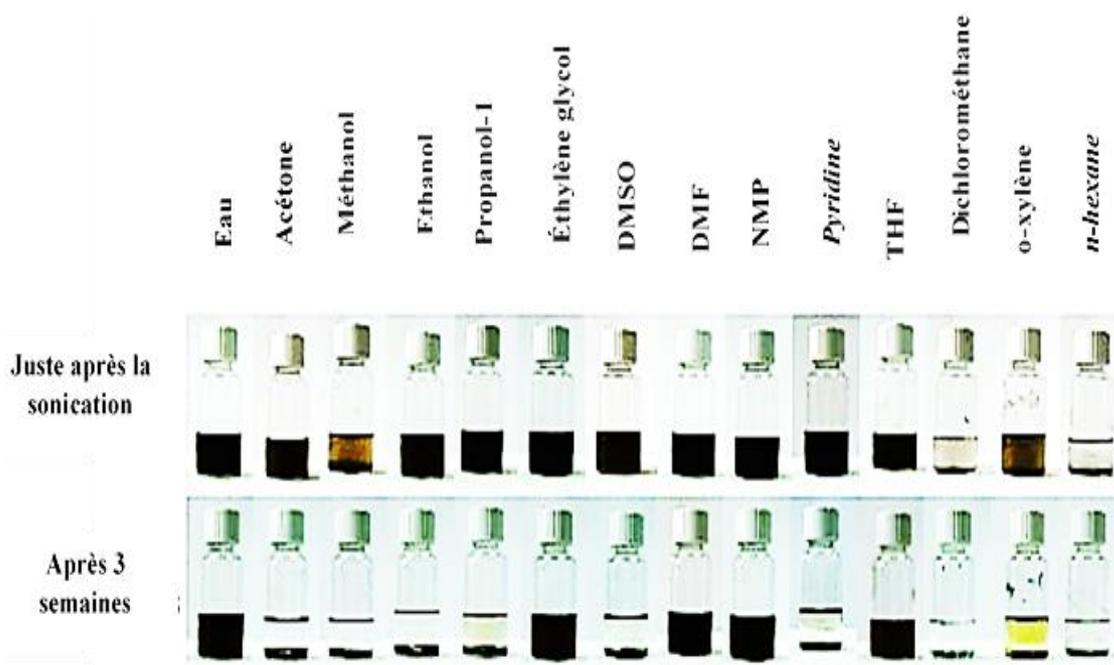


Figure I.16 : La dispersion de GO dans une gamme de solvants immédiatement après sonication (en haut) et après décantation 3 semaines (en bas) (Johnson et al., 2015)

De plus le GO peut facilement se disperser dans certains solvants organiques hautement polaires tels que le N,N-diméthylformamide (DMF), l'éthanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthylpyrrolidone (NMP) et l'acétonitrile, tandis qu'il a la tendance à flocculer dans les solvants organiques moins polaires tels que l'acétone, le tétrahydrofuran (THF) et le toluène; la nature hydrophile du GO empêche son exfoliation directe dans ce genre de solvants en raison des fortes interactions de liaison hydrogène inter-couche entre les couches adjacentes d'oxyde de graphène (Compton & Nguyen, 2010).

La fonctionnalisation chimique de GO que nous aborderons plus tard réduirait la densité des groupes donneurs de liaison hydrogène tels que les groupes hydroxyle dans le GO et affaiblirait ainsi la force de la liaison hydrogène, rendant ainsi les Feuilles GO moins hydrophile. Les groupes contenant de l'oxygène (tels que les groupes carboxyle et hydroxyle)

qui existent dans le GO facilitent la fonctionnalisation en fournissant des sites réactifs pour la modification chimique c'est ce que nous aborderons dans les prochains titres.

I.9.5 Effet de l'oxydation sur les propriétés finales du GO produit

La perturbation de la liaison sp^2 , la variété de fonctions oxygénées, le degré d'oxydation et les défauts structuraux résultants dépendent fortement des deux paramètres : l'approche d'oxydation utilisée et la nature /la pureté de la matière première. Ces deux paramètres influent considérablement sur les propriétés électriques, thermiques et mécaniques du GO produit. Les propriétés du GO ne surpassent pas celles du graphène (Papageorgiou et al., 2017), mais en raison de sa relative facilité de fabrication en grandes quantités, le GO trouve toujours des applications dans les nanocomposites (Cheng-an et al., 2017), l'électronique (Zhu et al., 2010), le stockage d'énergie (Li et al., 2015), les biocapteurs (Ahmadi & Ahour, 2020), la biomédecine (Chung et al., 2013) et d'autres domaines (Smith et al., 2019, Zheng & Wu, 2017).

I.9.5.1 Sur les propriétés électriques optiques et thermiques

Il est déjà mentionné précédemment que dans la structure de graphène, les atomes de carbone adoptent une hybridation sp^2 ; chaque atome de carbone peut établir quatre liaisons avec trois autres atomes de carbones avoisinants, trois liaisons par l'intermédiaire de leurs orbitales sp , la quatrième liaison par celui de leurs orbitales $2p_z$. Dans le premier cas, le recouvrement longitudinal donne naissance à des orbitales moléculaires σ et σ^* , liantes et antiliantes du fait de l'ampleur du recouvrement, la liaison résultant de la complétion de l'orbitale liante est très stable, et confère à la molécule sa structure rigide ; il sera donc difficile d'exciter les électrons du niveau σ vers le niveau σ^* . À l'inverse, le recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ est très faible, et les orbitales moléculaires π et π^* qu'il génère ont presque le même niveau d'énergie (Scifo, 2007, Solane, 2012). L'écart entre la dernière orbitale occupée (couche de valence) et la première orbitale vide (couche de conduction) est donc nulle (la bande interdite n'existe pas). Les deux couches sont symétriques et se touchant aux points de Dirac (point de neutralité de charge) ce qui facilite la création de porteurs de charges et c'est ce qui est observé sous l'effet d'un stimulant externe (champ électrique, irradiation lumineuse ou diffusion des électron-phonons - effet thermique -) où la réponse électrique, optique ou thermique du graphène sont dues à la dispersion linéaire des électrons qui se déplacent avec une vitesse approximativement à celle de la vitesse de la lumière (de l'ordre de 10^6 m s^{-1} soit

seulement 300 fois moins que la vitesse de la lumière dans le vide) (Sehrawat et al., 2018, Fuchs et al., 2011).

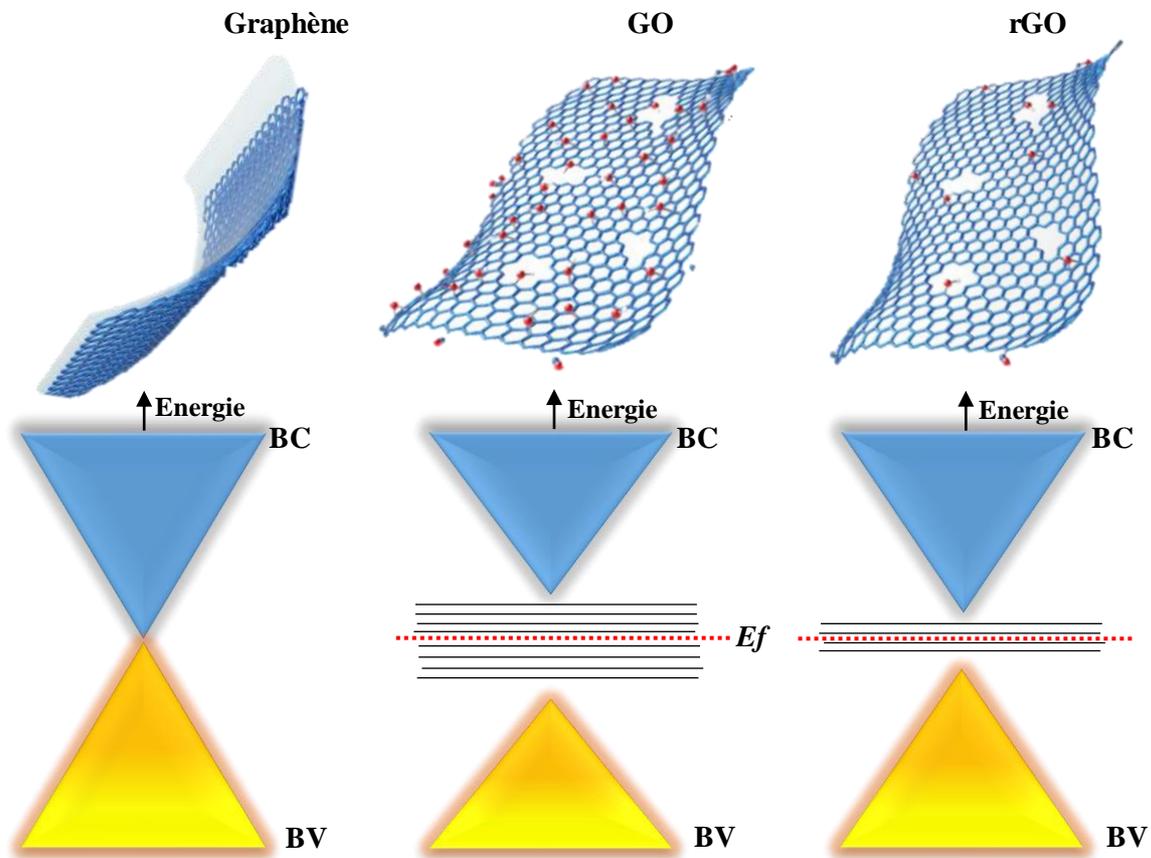


Figure I.17 : Représentation schématique du diagramme des bandes d'énergies correspondant du graphène, GO et rGO (Sehrawat et al., 2018)

La structure électronique du graphène est à l'origine de son caractère semi-conducteur ou semi-métal et lui confère non seulement des propriétés électriques uniques (mobilité électronique supérieure : jusqu'à $230\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) dans le cas de graphène monocouche produit par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes à température ambiante (Bolotin et al., 2008), mais elle est aussi responsable de leur comportement optique. L'absorption dans la région spectrale visible est négligeable 2.3 % avec une transmittance de 97.7% et une proportion d'énergie réfléchie très faible inférieur à 0.1 %.

Du point de vue électronique, les matériaux comportant uniquement des liaisons σ résultants de l'hybridation sp^3 , que l'on a qualifiés de saturés, auront une bande interdite plus importante et constitueront d'excellents isolants (Scifo, 2007). Un seul groupe fonctionnel d'époxyde ou d'hydroxyle sur le graphène, peut induire une distorsion locale importante. Avec une nouvelle

liaison formée entre C et O, les caractéristiques de liaison des atomes de C se connectant passent de l'hybridation sp^2 plane à l'hybridation sp^3 déformée perturbant le réseau d'électrons π des atomes de carbone du graphène ce qui entraîne la formation d'un espace (bande interdite) entre les bandes de valence et de conduction (Sreeprasad & Berry, 2012); cette nouvelle structure électronique de GO conduit à un changement significatif du comportement électrique, thermique et optique, et ce changement est étroitement lié au rapport de liaison sp^2/sp^3 c'est à dire dépendant fortement du degré d'oxydation (Akbari et al., 2019).

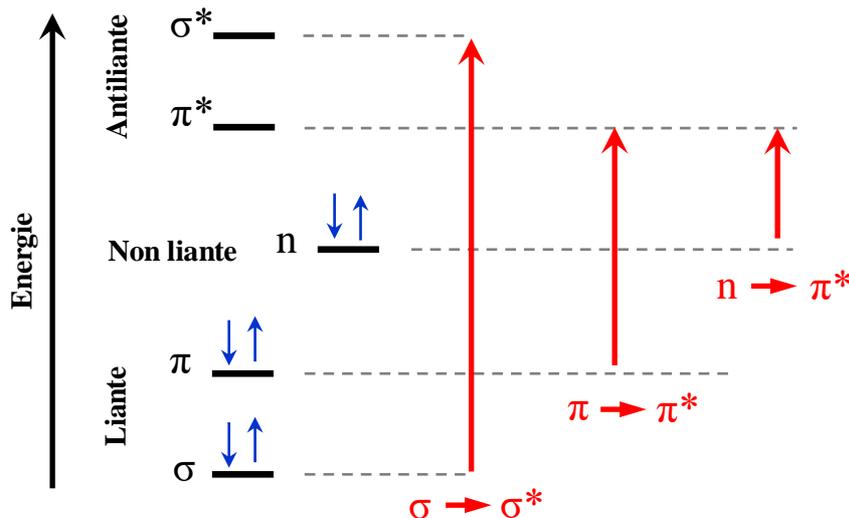


Figure I.18 : Diagramme énergétique et transitions électroniques possibles dans le GO (Gupta et al., 2017)

A la lumière de ces données et pour simplifier l'idée, les fonctions oxygène ajoutées au graphène, les ondulations résultant de distorsions du réseau structurel et le taux des impuretés issues du processus d'oxydation joueraient le rôle de barrières qui limitent significativement la mobilité des électrons dans les feuillet de GO qui est de l'ordre de $2 \text{ à } 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante, ce qui explique sa faible conductivité électrique d'environ 2 S.cm^{-1} pour une monocouche ainsi que sa conductivité thermique d'environ $18 \text{ W m}^{-1}\text{k}^{-1}$ (teneur en carbone de 46 %) par rapport au graphène (Mahanta & Abramson, 2012, Li et al., 2016), ce qui est confirmé par les résultats obtenus par Mu et al. (Mu et al., 2014), la présence d'oxygène même à un pourcentage aussi bas que 5 %, réduit la conductivité thermique de 90 %.

Bien que l'oxydation ait sacrifié les propriétés électriques et thermiques uniques du graphène, l'apparence des propriétés optiques dans le GO est précieuse. La portion des atomes de carbone, qui a été oxydée en sp^3 , déforme la structure du graphène et introduit des états

localisés induits par le désordre. Ces derniers ont une énergie inférieure à l'écart π - π^* et une large distribution d'énergie ce qui ouvre la bande interdite inexistante précédemment dans le cas du graphène. En conséquence, les transitions optiques impliquant ces états localisés induits par le désordre peuvent entraîner l'élargissement des bandes d'absorption ou d'émission ce qui explique la grande activité optique du GO par rapport au graphène ou même le rGO (Akbari et al., 2019, Thomson, 2018, Sehrawat et al., 2017).

Il est important de signaler que la quantité d'états induits par le trouble diminue après réduction en raison de la désoxygénation. Cette modification structurale est attribuée à la réduction des groupes fonctionnels oxygénés et à la récupération progressive des conjugaisons entre les atomes de carbone au cours du processus de réduction. En conséquence, le rGO compense certaines propriétés qui deviennent tour à tour proche à celles de graphène et qui sont liées directement au degré de réduction ainsi qu'au taux de défauts irréversibles causés par l'oxydation (Sehrawat et al., 2017, Papageorgiou et al., 2017).

1.9.5.2 Sur les propriétés mécaniques

Les expériences effectuées par Bolotin et al. (Bolotin et al., 2008) démontrent que le graphène est le matériau le plus fort jamais mesuré en évaluant les propriétés mécaniques du graphène monocouche par la nano-indentation et en utilisant un microscope à force atomique (AFM). La résistance à la rupture était de l'ordre de 42 N m^{-1} et représente la résistance intrinsèque d'une feuille sans défaut, ce qui équivaut à une résistance de 130 GPa et correspondant à un module de Young de $1.0 \pm 0.1 \text{ TPa}$ en supposant une épaisseur effective de 0.335 nm (Lee et al., 2008). À l'échelle industrielle, il est rare de synthétiser un graphène sans défauts que ce soit les défauts de type sp^3 ou les vacances prédominantes. Il a été constaté que la résistance et la rigidité du graphène étaient maintenues même à des densités plus élevées de défaut de type sp^3 où la résistance à la rupture dans ce régime n'est que de 14 % inférieure à celle du graphène idéale. Cependant, une fois que le matériau passe dans le régime des défauts de vacance, sa résistance diminue considérablement (Zandiatashbar et al., 2014).

Lors du processus d'oxydation et conformément à ce qu'ont montré Paci et al. (Paci et al., 2007). Les groupes fonctionnels ont tendance à endommager la structure du graphène en brisant les liaisons sp^2 qui forment le réseau hexagonal et s'opposent à une variété de déformations dans le plan tout en créant des trous par l'élimination des molécules CO_2 et CO , ce qui réduit la rigidité intrinsèque d'un facteur 4 par rapport au graphène.

Dans ce sens, Suk et al (Suk et al., 2010) ont étudié les propriétés mécaniques d'un mono, bi et tricouches de GO en explorant aussi la technique de la nano-indentation. Toutes les membranes mesurées ont été analysées en supposant qu'elles étaient une monocouche, ce qui signifie que 0.7 nm a été utilisé pour l'épaisseur.

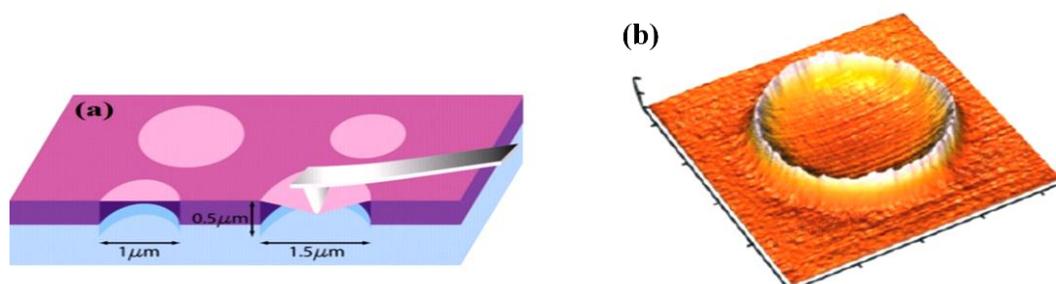


Figure I.19 : Illustration de la nanoindentation sur une membrane de graphène monocouche en suspension (a) (Lee et al., 2008), (b) Images -3D-AFM de la membrane sous l'effet d'une force de 2.65 N (Suk et al., 2010)

Le monofeuillet de GO (40 % de carbone lié sp^3 avec un rapport C/O mesuré de 5/1) met en relief un module de Young effectif de 207.6 ± 23.4 GPa qui est environ la moitié de celle du graphène. Pour les membranes GO à deux et trois couches, les modules de Young effectifs sont de 223.9 ± 17.7 GPa et 229.5 ± 27.0 GPa respectivement. La similitude étroite entre les valeurs pour une couche, deux couches et trois couches superposées de feuillets de GO indique que les liaisons entre les couches dans les membranes sont suffisamment fortes pour éviter tout glissement inter-couches (pour les contraintes et les déformations). A titre de comparaison, Gomez-Navarro et al. (Gómez-Navarro et al., 2008) ont rapporté un module de Young de 250 ± 15 GPa pour une monocouche d'oxyde de graphène chimiquement réduit. Cette valeur reflète l'incapacité du processus de réduction à remédier aux différentes déformations causées par l'oxydation, par conséquent la restauration de la structure initiale du graphène constituant les cristallites de graphite s'avère impossible.

1.5.9.3 Sur la réactivité chimique

La grande stabilité chimique du graphène est liée directement à sa structure. Il s'agit d'une macromolécule complètement composée de lien carbone-carbone dans une hybridation de type sp^2 . Ce lien possède une énergie relativement basse, ce qui le rend particulièrement stable. De plus, les orbitales π sont entièrement conjuguées donc une énergie de résonance vient grandement stabiliser la structure (Nguyen, 2016). Par ailleurs, certaines modifications de manière non covalente et covalente par des molécules organiques et des nanostructures inorganiques peuvent tout de même avoir lieu sur le graphène afin d'augmenter la dispersion,

la biocompatibilité, et la préparation de matériaux fonctionnels. Le réseau de carbone conjugué hydrophobe rend le graphène facilement modifié par divers types de molécules fonctionnelles et de nanostructures par des interactions hydrophobes, d'empilement $\pi - \pi$ et de chimisorption.

Le GO est considéré comme une macromolécule amphiphile composée d'un domaine aromatique hydrophobe et d'un domaine hydrophile fonctionnalisé par des groupements oxygénés. La modification supramoléculaire du GO pourrait être réalisée grâce à divers types d'interactions, telles que l'interaction π - π et la liaison hydrogène. Outre la modification non covalente par différents types de forces motrices, la structure riche en carbone et les groupes contenant de l'oxygène sur les surfaces planes et les bordures des feuilles de GO fournissent une grande variété de réactions pour la modification covalente du graphène (Georgakilas, et al., 2016).

➤ La fonctionnalisation non covalente

La nature aromatique du graphène fait en sorte que le matériau possède un très dense nuage électronique au-dessus et en dessous du plan. De plus, cette aromaticité peut permettre une adsorption physique des molécules sur la surface du graphène par des interactions non covalentes telles que les interactions π - π , les interactions hydrophobe, la liaison hydrogène et les interactions électrostatiques (Figure I.20). De plus, ce type de modification ne crée pas de défauts et ne perturbe pas le système conjugué π des feuillets de graphène.

✓ Les interactions π - π

Le graphène peut être considéré comme une macromolécule aromatique. Les polymères ou les molécules avec une fraction aromatique peuvent adhérer aux feuillets de graphène via ce type de modification. Une retient notre attention, à savoir l'interaction π - π où nous avons réussi à créer une interaction entre les cycles aromatiques de la molécule de triphénylphosphine (PPh_3) et les cycles aromatiques du feuillet de GO, et cela est confirmé par les résultats des analyses obtenues, que nous discuterons en détail dans la partie pratique de cette thèse.

✓ La liaison hydrogène

Les feuillets de GO sont chimiquement fonctionnalisés avec plusieurs types de groupes contenant de l'oxygène, tels que l'hydroxyle, le carboxyle et l'époxyde qui stabilisent les feuillets dans l'eau et qui peuvent former des liaisons hydrogène avec des molécules et des polymères polaires. et grâce à ce type d'interactions les molécules d'ADN sont facilement

adsorbé sur les surface planes des feuillets de GO qui peuvent être ensuite formé des suspensions très stable dans l'eau (Patil et al., 2009).

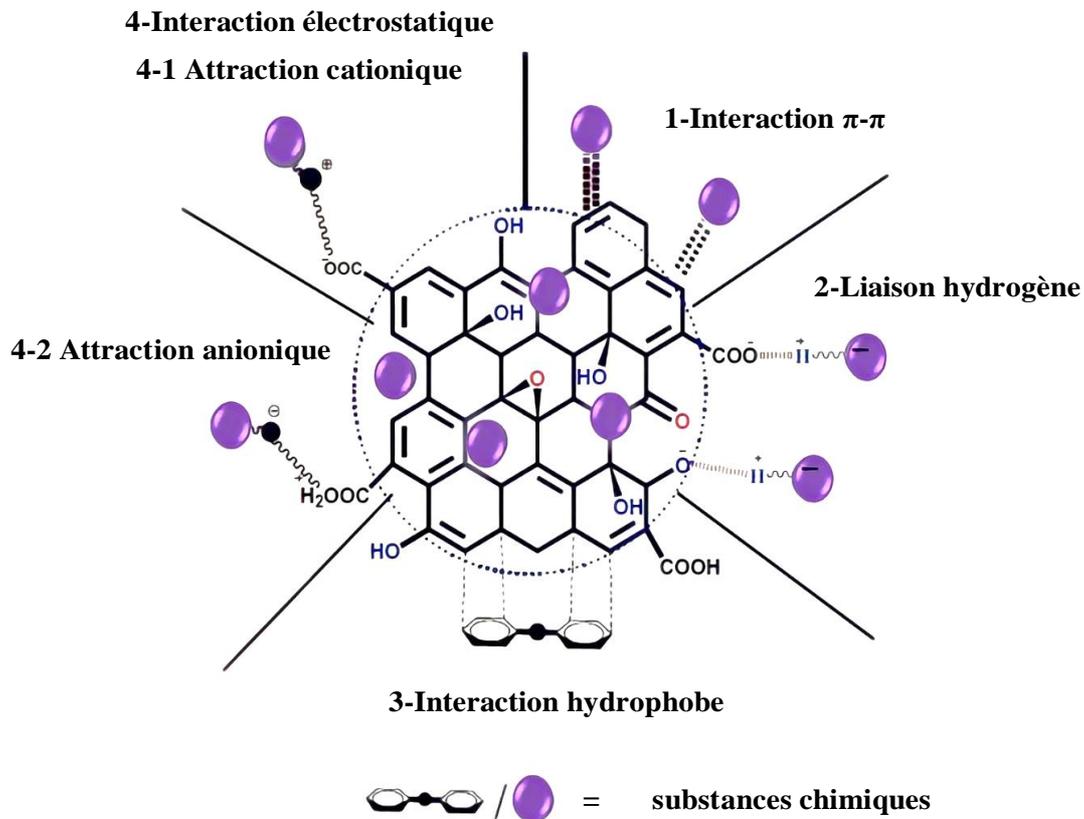


Figure I.20 : Types de modification non covalente de l'oxyde de graphène (Khan et al., 2017)

✓ Les interactions hydrophobes

Le copolymère tri-bloc poly(oxyde d'éthylène) bloc poly (oxyde de propylène) -bloc-poly (oxyde d'éthylène) (PEO-b-PPO-b PEO) a également été utilisé comme agent de solubilisation, qui est un polymère amphiphile contenant du PPO hydrophobe et des segments PEO hydrophiles. La zone aromatique du graphène ou GO est hydrophobe, sur laquelle les segments PPO s'adsorbent, les chaînes PEO hydrophiles s'étendant dans l'eau. Par conséquent, la dispersion du graphène de GO ou du rGO a augmenté (Zu & Han, 2009).

✓ Les interactions électrostatiques

Le GO est chargé négativement en raison des groupes carboxyle sur les bordures des feuilles. Par conséquent, les molécules chargées positivement peuvent être modifiées sur la surface de GO par interaction électrostatique. Liang et al. (Liang et al., 2009) ont développé une approche pour la préparation à grande échelle de feuilles de GO dans des solutions organiques

basée sur un processus de transfert assisté par des interactions ioniques. Dans cette méthode, des sels d'ammonium quaternaire ont été employés comme agents de modification.

➤ La fonctionnalisation covalente

La réaction de la fonctionnalisation covalente, impliquant un couplage carbone-carbone nécessite généralement des espèces réactives qui peuvent former des adduits covalents avec les structures de carbone sp^2 dans le graphène. Il est bien connu que la fonctionnalisation covalente peut améliorer les propriétés du graphène, notamment ouvrir sa bande interdite, régler la conductivité et améliorer la solubilité et la stabilité (Nguyen, 2016).

La réactivité chimique de GO est très élevée par rapport au graphène vierge en raison de la présence de fonctions oxygénés et de défauts sp^3 . Il existe deux types de sites ciblés sur le GO qui conviennent à la fonctionnalisation covalente: le premier est les groupes oxygénés (les OH et les C-O-C sur les plans basaux et les COOH sur les bordures) où l'attachement de nouvelles fractions peut être effectué par condensation, estérification ou réactions ciblant la paire d'électrons libre de l'atome d'oxygène; le second est les sites C=C sur le plan basal du graphène nécessitant les attaques par des radicaux libres ou des espèces diénophiles (Gong et al., 2016). Les cinq voies de fonctionnalisation covalente ciblant les différents sites du graphène : (I) réaction d'acylation; (II) réaction d'ouverture de cycle nucléophile; (III) réaction isocyanate/estérification; (IV) la diazotation; (V) réaction de cycloaddition. Ces voies de réaction et certains réactifs organiques typiques sont illustrés dans la Figure I.21.

✓ La réaction d'acylation

Les groupes carboxyliques aux bordures de GO peuvent être modifiés par des groupes amine via une amidation par substitution d'acyle nucléophile, aboutissant à la formation d'une liaison amide. Avant cela, les groupes carboxyliques doivent être activés par des réactifs actifs tels que le chlorure de thionyle ($SOCl_2$). Une réaction avec des molécules organiques à terminaison amine (NH_2-R) aboutit aux groupements fonctionnels attachés de manière covalente (-R) sur des feuilles de GO par liaison amide (Figure I.21, Voie I). Les molécules organiques à terminaison amine utilisées pour fonctionnaliser rGO peuvent modifier le caractère hydrophobe-hydrophile du graphène pour la dispersion dans différents solvants. Par exemple, l'amidation de GO à l'aide d'octadécylamine permet de le disperser dans le tétrahydrofurane (THF), le tétrachlorure de carbone et le 1,2-dichloroéthane (Niyogi et al., 2006). Autres molécules à terminaison amine (par exemple, le polyéthylène glycol (Liu et al., 2008), l'ADN (Mohanty & Berry, 2008) ont été greffés avec succès sur le GO par la réaction d'amidation.

✓ La réaction d'ouverture d'anneau époxy par attaque nucléophile

Les groupes époxy situés sur le plan basal de GO sont sensibles à une réaction d'ouverture de cycle lors d'une attaque nucléophile au carbone α par une amine (Wang et al., 2008). Selon le réactif nucléophile ($R-NH_2$ ou $R-OH$, respectivement) la liaison formée peut être une liaison amide ou ester, par exemple, la poly (allylamine) avec un grand nombre de groupes amine réactifs peuvent réagir avec les groupes époxy des feuilles d'oxyde de graphène par réaction d'ouverture de cycle, formant ainsi les liaisons amide (Park et al., 2009), tandis que le poly (vinylique alcool) peut être greffé sur le GO via la liaison ester (Salavagione et al., 2009). Cependant, le processus d'amidation ne peut pas être exclu en raison de la présence de groupes carboxyliques et peut avoir lieu simultanément avec la réaction d'ouverture du cycle époxy si les conditions sont appropriées. Ceci est une note positive pour la fabrication d'hybrides à base de graphène plus stables en utilisant des sites plus réactifs, c'est-à-dire à la fois des groupes époxy et carboxyliques (Gong et al., 2016).

Les groupements silane peuvent être greffés sur le GO via la réaction d'ouverture de cycle entre les groupements époxy de GO et les groupements amine du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (Figure I.21, Voie II) (Yang et al., 2009). Pour produire des feuilles de GO bien dispersés et stables dans différents solvants, un liquide ionique tel que le bromure de 1-(3-aminopropyl)-3-méthylimidazolium terminé par un groupe amine a été proposé pour la fonctionnalisation de la réaction d'ouverture du cycle époxy (Figure I.21, Voie II) (Yang et al., 2009). Les composites résultants sont bien dispersés dans l'eau, le N,N-diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO), grâce au grand pouvoir de solubilisation des liquides ioniques. La fonctionnalisation de GO via le traitement avec de l'azide de sodium donne naissance à un matériau de type graphène à groupements amino ($GO-NH_2$) qui peut être facilement modifié par le 1-octadécyne par dispersion dans des solvants organiques (Salvio et al., 2009).

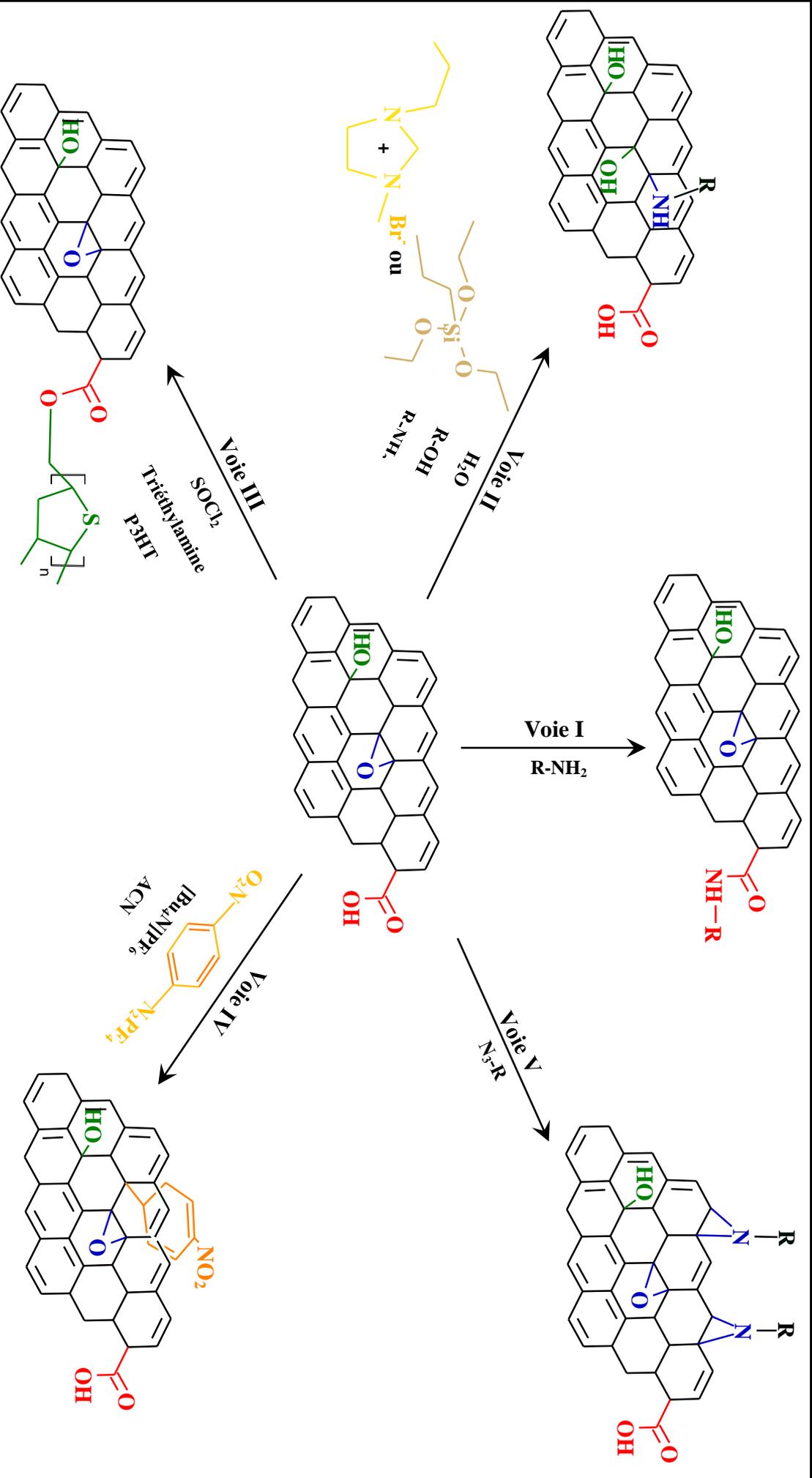


Figure I.21 : Illustration schématique des voies de fonctionnalisation covalente ciblant les différents sites de l'oxyde de graphène (Gong et al.,

o16)

✓ L'isocyanate/l'estérification

Les composés organiques qui contiennent un groupe isocyanate ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) sont réactifs envers une variété de nucléophiles (R-OH) pour former la liaison uréthane (R-O-C(O)-N(H)-R') (Kro'1, 2007). L'estérification isocyanate est une méthode efficace pour éliminer les groupes hydroxyle sur le GO et, dans le processus, elle altère l'hydrophilie de GO. Il a été démontré que les composés isocyanates (R-NCO) fonctionnalisent le GO via une liaison amides ou esters carbamate (Schuemacher & Hoffmann, 2001). La formation d'esters de carbamate élimine les hydroxyles de surface et les groupes carboxyles de bordure qui s'engagent dans la liaison hydrogène, rendant ainsi les feuilles de GO moins hydrophiles et plus compatibles avec les solvants aprotiques polaires.

La formation de la liaison ester qui est similaire au processus d'amidation se produit également à partir de la réaction chimique entre les groupes OH et COOH (Yohe et al., 1953). Par exemple, le COOH sur le GO activé par le chlorure de thionyle était capable de se lier avec le poly (3-hexylthiophène) terminé par $\text{CH}_2\text{-OH}$ via une liaison ester (Figure I.21, Voie III) (Yu et al., 2010). Il en résulte des hybrides poly (3-hexylthiophène)/GO ayant une grande tendance à se disperser dans des solvants organiques tels que le DMF et le DMSO.

✓ La diazotation

L'utilisation de sels de diazonium ($\text{R-N}^{2+} 2\text{X}^-$) est de loin la technique la plus pratiquée dans le couplage azoïque, où le composé de diazonium réagit avec des substrats riches en électrons tels que celui par substitution aromatique électrophile. Lors du chauffage du sel de diazonium, des radicaux hautement réactifs sont produits pour attaquer les atomes de carbone d'hybridation sp^2 pour former des liaisons covalentes (Gong et al., 2016).

Étant donné que les couches de rGO sont sujettes à l'agrégation par empilement $\pi\text{-}\pi$ lors de la réduction de GO par NaBH_4 ou N_2H_4 , elles sont moins dispersibles dans l'eau; la fonctionnalisation avec des lieurs organiques utilisant la réaction de diazotation (Figure I.21, Voie IV) sur le GO peut effectivement empêcher le réempilement des feuillets de rGO pendant le processus de réduction, par exemple, l'introduction de p-phényl- SO_3H sur GO (préparé par diazotation) a donné une meilleure dispersion de la suspension rGO résultante dans des solvants aprotiques polaires par rapport à celle sans fonctionnalisation (Si & Samulski, 2008). Le rGO bien dispersé est une caractéristique importante pour faciliter le mélange de graphène et polymères; à titre d'exemple, le greffage de l'initiateur radicalaire ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) sur la surface de rGO par diazotation (résultant en un rGO hydrophile dû au

groupement hydroxyle) et suivi d'une polymérisation in situ a donné les composites polystyrènes/rGO (Fang et al., 2009).

✓ La réaction de cycloaddition

La réaction de cycloaddition sur C=C induit la transformation de sp^2 -C en sp^3 -C et a été largement utilisée pour la modification chimique des nanotubes de carbone et des fullerènes. Ce processus est énergiquement favorisé au niveau des extrémités et des défauts des nanotubes de carbone en raison de la courbure prononcée. Comme le graphène exfolié n'a pas la même étendue de courbures de surface, les défauts du GO peuvent à la place fonctionner comme des sites réactifs. En ce qui concerne la cycloaddition des nitrènes à la surface du GO, il est affirmé que la réaction de cycloaddition n'utilise qu'une petite fraction de liaisons sp^2 (Economopoulos et al., 2010). En principe, une diversité de réactifs disponibles de divers groupements fonctionnels (par exemple, hydroxyle, carboxyle, amino, bromure et longue chaîne alkyle) et de polymères (par exemple, poly éthylène glycol, polystyrène) peut être utilisée pour la réaction de cycloaddition sur le graphène ou le GO (Figure I.21, Route V). Parmi ses nombreuses applications potentielles, ce graphène fonctionnalisé peut être utilisé comme substrats pour le dépôt de nanoparticules inorganiques (par exemple, des nanoparticules magnétiques pour la séparation et l'imagerie par résonance magnétique) et comme nanocharges conductrices dispersibles dans une matrice polymère pour fabriquer des composites graphène-polymère (Wu et al., 2011).

I.9.5.4 Sur les propriétés biologiques

La cytotoxicité est la propriété d'un agent chimique ou biologique à être toxique pour les cellules, éventuellement jusqu'à les détruire. Lorsqu'il s'agit d'une substance à tuer ou limiter la propagation et la reproduction de cellules bactériennes, cette activité biologique fait référence à la propriété antibactérienne (Çelik, 2018).

Avant d'aborder l'effet de l'oxydation du graphène sur ses propriétés biologiques, il est préférable d'aborder certains concepts biologiques qui permettraient une meilleure compréhension de ce titre.

➤ Les bactéries

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires (Figure I.22). Elles sont capables de se reproduire de façon autonome. La taille des bactéries varie de 1 à 10 μm , Elles sont présentes partout, on connaît quelques 8 000 espèces mais on estime qu'il en existerait 100 à 1000 fois plus (Cottinet, 2013).

Ces espèces possèdent des éléments essentiels à la vie cellulaire parmi ces éléments :

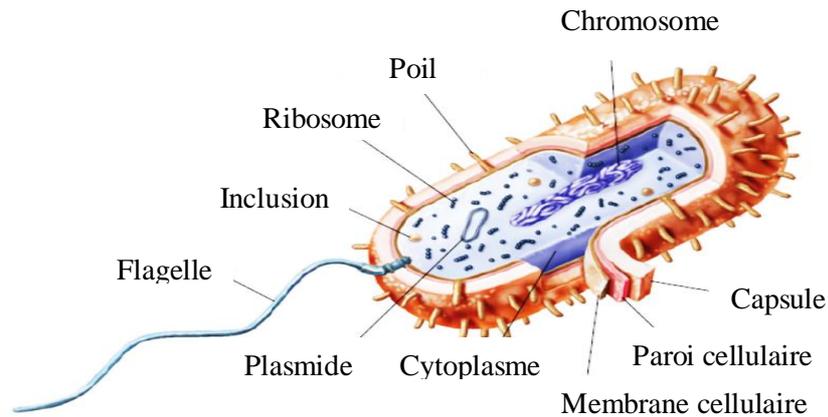


Figure I.22 : Représentation schématique d'une cellule procaryote typique (bactérie) (Black & Black, 2015)

✓ La membrane cytoplasmique (membrane interne)

Cette membrane (Figure I.23) est la limitante externe du cytoplasme (milieu intérieur de la cellulaire), parmi ses fonctions (Lombard, 2014) :

- perméabilité sélective et transport des substances solubles à l'intérieur de la bactérie ;
- fonction respiratoire par transport d'électrons, excrétion d'enzymes hydrolytiques qui dégradent les polymères en sous-unités suffisamment petites pour pouvoir traverser la membrane cytoplasmique et être importés dans la bactérie ;
- support d'enzymes et de transporteurs de molécules impliqués dans la biosynthèse de l'ADN, des polymères de la paroi et des lipides membranaires.

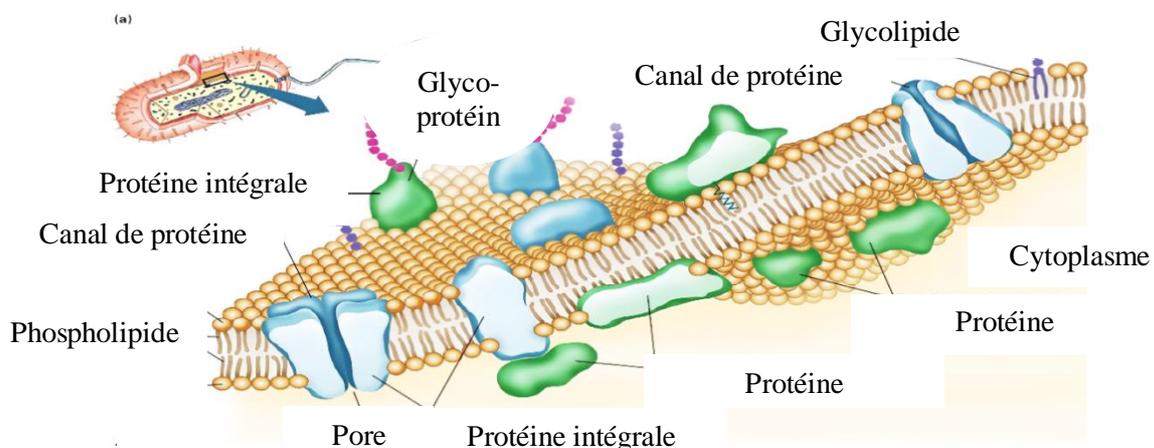


Figure I.23 : Modèle de la membrane cellulaire en mosaïque fluide (Black & Black, 2015)

✓ La paroi bactérienne

Malgré la forte pression osmotique (5 à 20 atmosphères) qui règne à l'intérieur du cytoplasme bactérien, la bactérie n'éclate pas grâce à l'existence d'une structure rigide, appelée paroi, de nature polymérique. Les polymères et leur mode de liaison varient selon les espèces bactériennes. Toutefois, la paroi, composée principalement des peptidoglycanes est une substance de base, spécifique des bactéries, elle est partout présente. Parmi ses fonctions principales (Black, 2015 p85) :

- elle confère à la bactérie sa morphologie véritable ;
- elle constitue le squelette externe de la bactérie et représente 25 à 35 % du poids total de la bactérie ;
- elle contient la pression osmotique interne ;
- elle joue un rôle déterminant dans la spécificité antigénique des bactéries ;
- elle est le support de l'action de certains enzymes et de certains antibiotiques ;
- comme elle joue un rôle important dans la défense non spécifique contre l'infection.

Selon la **paroi bactérienne**, on distingue deux types de bactéries :

a) Les bactéries à Gram négatif

Ils représentent plus de 66 % des bactéries. Elles possèdent une paroi constituée qu'une seule ou au plus deux couches de peptidoglycane qui ne représente que 5 à 20 % des constituants de la paroi bactérienne. En plus, de la membrane cytoplasmique interne, les bactéries à Gram négatif possèdent une autre membrane externe (Silhavy et al., 2010).

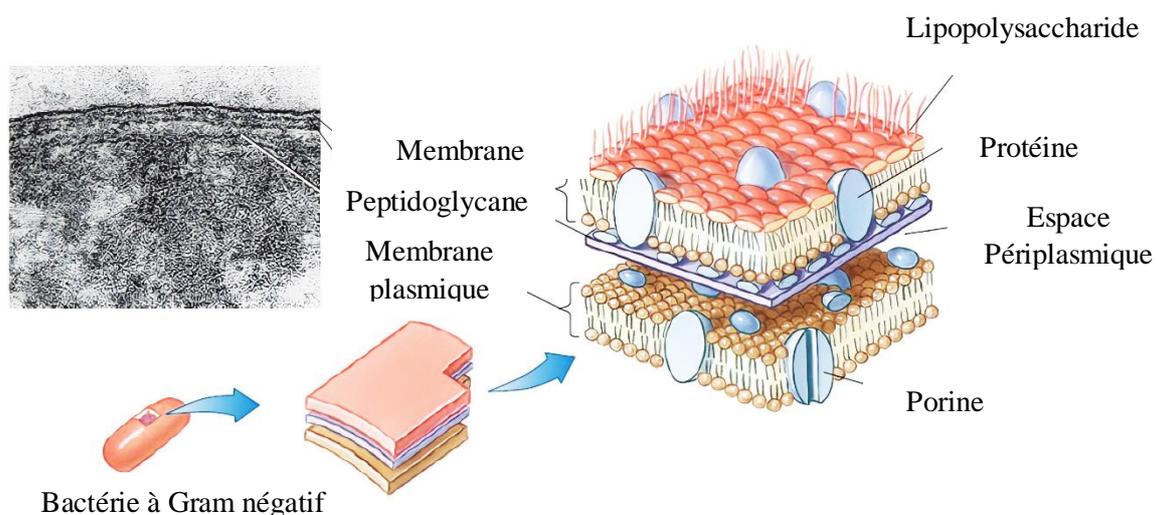


Figure I.24 : Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram négatif (*Azomonas insignis*). Dessins schématiques, associés à une photo MET (Black & Black, 2015)

b) Les bactéries à Gram positif

Moins nombreuses que les Gram négatif. Les bactéries à gram positif ont une paroi plus simple mais plus épaisse avec de nombreuses couches de peptidoglycane qui représentent jusqu'à 90 % des constituants de la paroi bactérienne. Elles ne possèdent qu'une membrane interne (**Silhavy et al., 2010**).

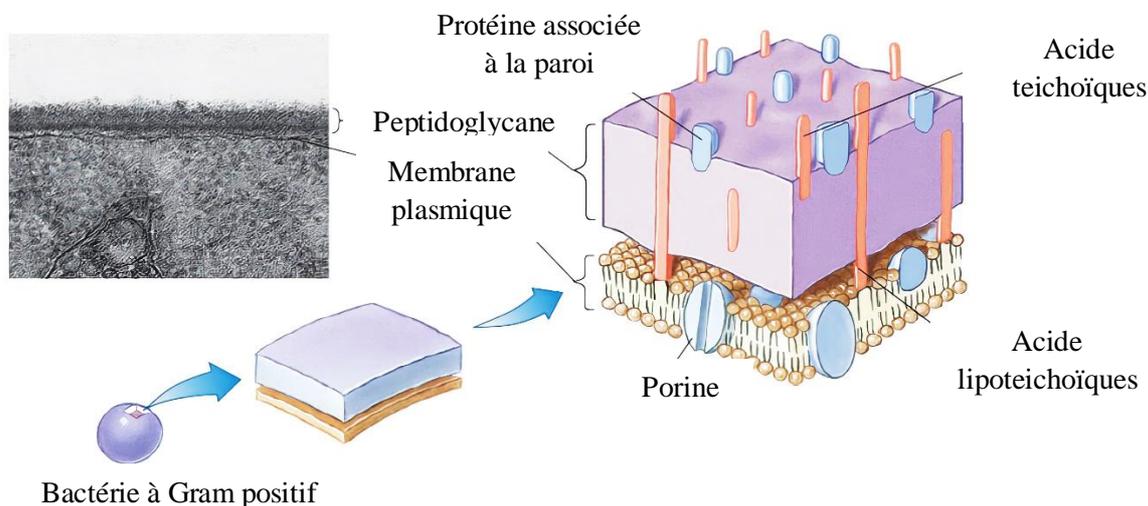


Figure I.25 : Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram positif (*Bacillus fastidiosus*). Dessins schématiques, associés à une photo MET (**Black & Black, 2015**)

➤ Interaction de la bactérie avec le GO

Au moment où le graphène et ses dérivés ont obtenu une évaluation de plus en plus claire et précise de ses propriétés chimiques et physiques par la communauté scientifique, la question de savoir si le graphène et ses dérivés ont ou non une activité biologique n'est pas encore déterminée malgré les efforts consentis et l'énorme quantité de recherches émises à ce sujet en particulier.

Ruiz et al. (**Ruiz et al., 2011**) dans ses travaux n'ont enregistré aucune activité bactériologique du GO vis-à-vis d'*E. Coli*. Dans le même sens, *Roberts et al.* (**Barbolina et al., 2016**) ont lié la capacité antibactérienne du GO au degré de sa pureté, et ils ont conclu par leurs expériences que le taux de perte de viabilité bactérienne est inversement proportionnel à la pureté du GO, ce qui signifie que la propriété antibactérienne présentée par le GO ne représente pas une caractéristique intrinsèque et que cette capacité est principalement due aux différents produits chimiques utilisés lors du processus d'oxydation de graphène. Cette proposition reste soutenue par très peu de chercheurs. En revanche la majorité des chercheurs de la communauté scientifique dans ce domaine ont confirmées que les nanoparticules de GO ont une grande capacité à tuer et inhiber la prolifération des deux types de bactéries à savoir à

Gram-positif et à Gram-négatif ; ces études ont également montré que le taux de perte de viabilité est directement lié au contact direct de cellules bactériennes avec les bordures de feuillets de GO (Fallatah et al., 2019, Zhao et al., 2020, Olborska et al., 2020). Les images obtenues par le microscope électronique à balayage MEB (Liu et al., 2011) et d'autres études (Jastrzębska et al., 2012) ont révélé que la plupart des cellules bactériennes qui ont perdu la vie sont celles qui entrent en contact direct avec les bordures des nanoparticules, tandis que les cellules qui sont déposées sur la face plane de la nanoparticule maintiennent l'intégrité de leurs membranes cellulaires. Plusieurs recherches ont également confirmé que les nanoparticules de GO conservent toujours une grande capacité antibactérienne même lorsqu'elles sont utilisées comme charges dans divers nanocomposites, y compris les polymères (Carpio et al., 2012, Santos et al., 2011).

Chen et al. (Liu et al., 2011) ont étudié et comparé l'effet de la poudre de graphite vierge et de ses dérivés GO et rGO en suspension sur la bactérie *E. coli*. Le taux de perte de vie le plus élevé a été enregistré avec le GO, puis le rGO, ensuite le graphite. Selon les chercheurs, cet écart est dû à la différence dans la composition, la taille et la structure chimique de chaque substance.

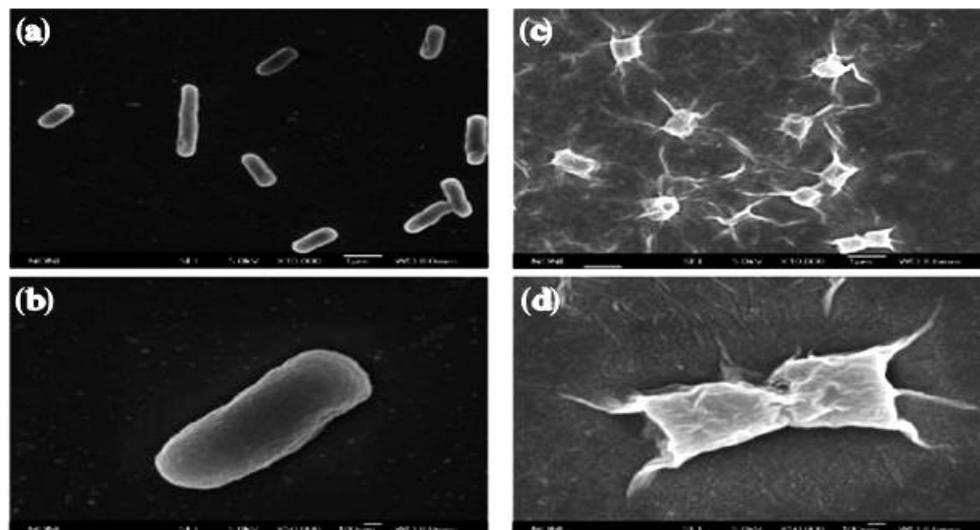


Figure I.26 : Images MEB (a, b) d'*E. coli* après incubation en solution saline pendant 2 h en absence de GO, (c, d) Cellules *E. coli* après incubation en présence de GO (40 µg/mL) pendant 2 h (Liu et al., 2011)

Les surfaces et les bordures des petites nanoparticules de GO contiennent un taux élevé de fonctions oxygénées qui jouent le rôle de couteaux aigus capables de pénétrer et de perforer la membrane cytoplasmique, puis de tuer les bactéries lorsqu'elles les heurtent, plus la force

oxydative que possèdent ces nanoparticules riches en oxygène qui perturbe l'opération de la biosynthèse bactérienne. Pendant le processus de réduction de GO, le taux de ces fonctions diminue ; à son tour, la capacité antibactérienne diminue aussi. A titre de référence, l'ensemble des expériences que nous avons menées au cours de nos travaux de recherches sont en parfaite relation avec ceux de la littérature, ce qui donne une forte impulsion pour comprendre le mécanisme antibactérien de GO qui est principalement dû à des dommages physique à la membrane cellulaire bactérienne et au stress oxydant. C'est ce que nous essayons de comprendre et de lui donner une importance particulière dans les prochains axes de cette thèse.

En ce qui concerne la cytotoxicité vis-à-vis des cellules eucaryotes (les cellules du corps humain par exemple), de nombreuses études achevées à ce jour ont montré que le GO et ses dérivés ne présentent aucun effet néfaste vis-à-vis des cellules eucaryotes et la meilleure preuve est son utilisation dans de nombreuses applications agroalimentaires, biologiques et médicinales où ces nanoparticules entrent en contact direct avec ce type de cellules vivantes sans lui causer aucun effet destructif ou déséquilibre fonctionnels ([Pelín et al., 2017](#), [Frontián-Rubio et al., 2018](#), [Priyadarsini et al., 2018](#)).

I.10 LES NANOHYBRIDES À BASE D'OXYDE DE GRAPHÈNE ET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

I.10.1 Définition des matériaux hybrides

Le terme "matériau hybride" a été utilisé par de nombreux systèmes encerclant un éventail de matériaux divers. Parmi les définitions les plus appréciées trouvées dans la littérature, nous avons retenu :

- Selon *Yamamoto et al.* ([Nankon, 2009](#)), Les matériaux hybrides sont des mélanges de deux ou plusieurs matériaux avec de nouvelles propriétés créées par de nouvelles orbitales électroniques formées entre chaque matériau ;
- Selon *Makishima* ([Nankon, 2009](#)), les matériaux hybrides sont des mélanges de deux ou plusieurs matériaux avec des liaisons chimiques nouvellement formées. Leur catégorisation des matériaux hybrides a été proposée comme suit :
 - ✓ Hybrides : Mélange de niveau submicronique de différents types de matériaux.
 - ✓ Nanohybrides : Mélange atomique ou moléculaire de différents matériaux avec des liaisons chimiques entre leurs différents matériaux.

- Selon *Gómez-Romero et Sanchez* (**Gómez-Romero & Sanchez, 2004**), ont défini les matériaux hybrides comme un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques où la nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux. Ils ont également mentionné que l'échelle caractéristique des matériaux hybrides était inférieure à 103 nm.
- *Niizeki* (**Nankon, 2009**) décrit également les matériaux hybrides comme impliquant deux ou plusieurs types de liaisons chimiques créées en "hybridant" deux ou plusieurs matériaux monolithiques, et par conséquent les matériaux hybrides ont des performances supérieures et/ou de nouvelles fonctions par rapport à leurs homologues monolithiques.

I.10.2 L'oxyde de graphène comme une base pour la synthèse des nanohybrides GO-NPs

Le GO servirait d'excellent précurseur pour une variété de nanomatériaux hybrides à base de graphène ou d'oxyde de graphène surtout avec la possibilité d'exfolier complètement dans une large gamme de milieux comprenant l'eau et d'autres solvants organiques, en plus de sa surface spécifique importante avec la présence de défauts et la présence de groupes oxygénés qui amorcent la nucléation et la croissance des NPs (**Huang et al., 2011, Brisebois, 2017**).

En raison de l'amélioration de propriétés et de l'effet synergique entre le GO et les nanoparticules inorganiques, les nanohybrides d'oxyde de graphène - nanoparticules offrent un grand potentiel pour diverses applications, y compris le stockage d'énergie et les dispositifs électroniques de conversion d'énergie (**Ariharan et al., 2016, Dubal et al., 2015**). Par conséquent, l'intérêt pour les matériaux à base d'oxyde de graphène n'a cessé de croître en raison de leurs particularités de combiner les propriétés souhaitables pour une application donnée. A ce jour, de grands efforts ont été fournis pour combiner uniformément différentes variétés de nanomatériaux avec l'oxyde du graphène et explorer leur application dans des domaines tels que l'électronique, les capteurs chimiques et biologiques, l'électrochimie, la conversion et le stockage d'énergie. Pour améliorer encore les propriétés et élargir les applications d'oxyde de graphène, divers métaux et NP d'oxyde métallique ont été décorés sur le GO.

I.10.3 Les approches de préparation des nanohybrides GO-NPs

La création d'une liaison ou la déposition des NPs et d'oxydes métalliques sur les feuillets de GO pour la préparation de nanohybrides est généralement réalisé selon deux approches :

➤ l'approche ex-situ (Post immobilisation)

La post-immobilisation implique le mélange de solutions séparées de feuilles de GO et de NPs pré-synthétisées. Avant le mélange, les NPs et/ou les feuillets de GO peuvent subir un traitement de surface pour améliorer leur solubilité et élargir ainsi les opportunités pour la préparation de nanohybrides à base de GO. L'avantage de cette approche est la possibilité de contrôler la forme et la taille des NPs préformées à l'avance par différentes techniques avant la formation du matériau nanocomposite avec le GO (Khan et al., 2015, Sengupta, 2019).

➤ l'approche in-situ (cristallisation in-situ)

La cristallisation in situ fait poser des NPs directement sur les structures de GO en explorant différentes techniques. La structure de l'interface dépendra en grande partie du mécanisme de croissance du NPs sur le substrat de GO, par exemple, les défauts et les fonctions oxygénées dans le GO fournissent des sites préférentiels pour la nucléation et la croissance de nanostructures métalliques. L'approche in situ offre un meilleur contrôle de densité, d'homogénéisation de dispersion et de morphologie (Khan et al., 2015, Sengupta, 2019).

I.10.4 Les principales méthodes de synthèse des nanohybrides GO-NPs

Les différents protocoles de synthèse des nanohybrides à base de GO-NPs sont brièvement discutés dans cette section.

➤ Méthode chimique

Il s'agit de la méthode la plus simple, comprenant l'adsorption de précurseurs métalliques tels que HAuCl_4 , AgNO_3 , K_2PtCl_4 et H_2PdCl_6 à la surface de GO suivie d'une réduction chimique in situ par des réducteurs tels que l'hydrate d'hydrazine, les amines et le NaBH_4 . Huang et al. (Huang et al., 2016), dans leurs travaux récents, ont décrit une méthode facile pour la préparation des nanohybrides GO-Ag et ont également démontré leurs propriétés antibactériennes. Des nanoparticules d'argent d'une taille d'environ 5 à 20 nm ont été déposées de manière dense et homogène sur des feuillets de GO par réduction in situ d' AgNO_3 dans le NaBH_4 . Dans une autre étude, des nanohybrides de GO-Ag ont été synthétisés par une méthode verte et rentable où la réduction in situ d' AgNO_3 a été réalisée en solution aqueuse en utilisant un extrait végétal hydrosoluble de cannelle comme agent réducteur. Le nanomatériau résultant, a présenté une excellente activité antibactérienne et magnétique (Kakran et al., 2015).

Pour indication, lors de l'utilisation de réactifs d'origine végétale ou animale (bio-réactifs), on parle souvent de méthodes biomimétiques.

➤ Méthode thermique

Les processus hydrothermaux et solvothermaux sont les deux méthodes chimiques humides courantes qui entrent dans cette catégorie. Dans le procédé hydrothermal, un oxyde métallique ou un précurseur d'oxyde métallique sont mélangés avec le GO et une base dans l'eau. Le traitement thermique du mélange réactionnel doit être soumis à une température au-dessus de la température de l'ébullition de l'eau dans un autoclave. Au cours de ce processus, les précurseurs métalliques sont réduits et adsorbés simultanément à la surface de GO.

Le nanohybride GO-Ag a été synthétisé par *Jeyapragasam* ([Jeyapragasam, 2016](#)) via une méthode hydrothermale en une seule étape où l'AgNO₃ et le NaBH₄ ont été ajoutés à la solution aqueuse de GO avant de subir un traitement thermique à 120 °C dans un autoclave.

Le même protocole est appliqué pour le procédé solvothermale sauf que le milieu aqueux est remplacé par des solvants appropriés. *Yang et al.* ([Yang et al., 2011](#)) ont déposé des nanoparticules d'Ag sur les feuillets de GO en utilisant l'éthylène glycol ou le mélange eau/ hydrazine. L'hydrazine s'est avérée être un meilleur agent réducteur et avait donc plus de contrôle sur la taille et la morphologie des nanoparticules d'argent.

Bien que ces méthodes soient des méthodes simples et rentables, elles souffrent souvent du problème de l'agrégation des nanoparticules métalliques sur la surface de GO.

➤ Méthode sol-gel

La voie sol-gel permet une préparation simple et peu coûteuse d'un matériau hybride homogène, par la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution peu toxiques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures plus basses que celles des voies classiques de synthèse ([Trabelsi, 2011](#)).

Sol : c'est une dispersion de particules colloïdales dans un liquide.

Gel : c'est un réseau rigide et réticulé présentant de petits pores. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau.

Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo-organique, à base d'alcoxydes métalliques. Les réactions chimiques à la base de la chimie du sol-gel sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau ou d'alcool (avec ou sans catalyseur). Elles consistent en une hydrolyse des groupements alcoxyde (OR) et se poursuivent ensuite par la condensation des produits hydrolysés qui conduit à la gélification

du système. Une troisième étape de ce procédé, qui est le traitement thermique, est ajoutée lors de la préparation des hybrides à base de GO afin d'assurer une déposition homogène de NPs (Trabelsi, 2011). Zhao *et al.* (Li *et al.*, 2013) ont synthétisé un nanohybride de GO-TiO₂ via un procédé sol-gel par voie métallo-organique en utilisant le titanate de tétrabutyle (TBOT) comme précurseur dans un système à l'éthanol pur. Le nanohybride obtenu était ultradispersé (~5 nm), avec une épaisseur ultra-fine (≤ 3 couches) et une surface spécifique élevée de $\sim 229 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Au cours de notre recherche, nous avons trouvé des travaux où les nanoparticules d'argent sont ajoutées par des méthodes conventionnelles connues aux hybrides binaires déjà préparés par la méthode sol-gel, à titre d'exemple, Cincotto *et al.* (Cincotto *et al.*, 2014) ont synthétisé un hybride tertiaire GO-SiO₂-Ag. En première étape la méthode sol-gel a été adaptée pour préparer l'hybride binaire GO-SiO₂ en utilisant l'ortho silicate de tétraéthyle (TEOS) comme précurseur de départ. Ensuite, les nanoparticules d'argent préformées (par une simple réduction d'AgNO₃ en présence de DMF) ont été ajoutées avant que la gélification ait lieu dans le système binaire (GO-SiO₂) et que la réaction sol-gel soit terminée.

➤ Auto-assemblage par mélange de solutions

L'auto-assemblage est une technique basée sur l'organisation spontanée que les composants (les NPs et le GO) rencontrent dans un milieu liquide par simple dispersion physique. Il s'agit d'une méthode largement utilisée dans la synthèse d'hybrides à base de graphène. Sun *et al.* (Liu *et al.*, 2011) ont préparé le GO-Ag nanohybride par un processus facile en deux phases (toluène-eau), les nanoparticules d'Ag ont été dispersées dans le toluène ensuite ont été ajoutées dans la solution aqueuse de GO. Le mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante pour garantir l'auto-assemblage entre les nanoparticules d'Ag et les feuillets de GO à l'interface eau/toluène.

➤ Déposition électrochimique

Le principe de base de cette méthode est la bonne dissolution de divers composés (sels métalliques et GO) dans des solutions électrolytes appropriées suivie de l'application d'une intensité électrique pour compléter le processus de déposition de ces composés sur la surface d'une électrode. Shin *et al.* (Shin *et al.*, 2017) afin d'améliorer la détection électrochimique de la dopamine, les feuillets de GO ont été hybridées avec les nanoparticules d'argent en utilisant la technique électrochimique. En bref, l'électrode d'oxyde d'indium et d'étain immergé dans la solution aqueuse d'AgNO₃ a été revêtu en premier lieu, par les nanoparticules d'argent après l'application d'un courant électrique ; en deuxième lieu, l'électrode revêtu par NPs d'argent a

subi un deuxième revêtement par les feuillets de GO bien dispersés dans l'eau distillée en suivant le même protocole précédent. A la fin l'électrode hybride obtenue exhibe une haute sensibilité électrochimique vis-à-vis de la molécule de Dopamine.

➤ Irradiation micro-onde

La méthode d'irradiation par micro-ondes est bien connue comme un processus rapide de production et la déposition de nanoparticules métalliques telles que : l'argent, l'or, le platine et le palladium sur les feuillets de GO (**Subrahmanyam et al., 2010**). La chimie des micro-ondes implique un mécanisme dipolaire et une conduction ionique. Des nanoparticules monodispersées avec une cristallinité élevée et une distribution de taille petite et uniforme peuvent être produites en utilisant cette technique en raison du chauffage homogène du milieu réactionnel, ce qui améliore la vitesse de réaction pour accélérer la nucléation et la croissance cristalline des nanoparticules. De plus, la synthèse assistée par micro-ondes ne nécessite qu'une consommation d'énergie inférieure par rapport à la méthode de chauffage conventionnelle (**Hassan et al., 2009**). Le protocole expérimental, suivi par *Chook et al.* (**Chook et al., 2012**), a abouti à une déposition homogène des particules d'Ag sur les feuillets de GO après une courte exposition de 60s dans un four micro-onde du mélange constitué de AgNO₃, NaOH, NH₃, suspension aqueuse de GO en présence du glucose. Le GO-Ag obtenu exhibe un excellent pouvoir antibactérien.

➤ La méthode autocatalytique

Zhou et al (**Zhou et al., 2009**) ont adopté la méthode de dépôt autocatalytique pour la préparation du nanohybride GO-Ag. Les nanoparticules d'argent ont été synthétisées sur des surfaces de GO, en chauffant les films GO adsorbés sur des substrats Si/SiO₂ modifiés par 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans une solution aqueuse d'AgNO₃, sans l'utilisation de tout agent réducteur et tensioactifs. Il est démontré que les feuillets de GO facilitent la croissance des NPs d'argent avec une densité plus élevée et des tailles plus petites, ce qui peut être dû à la plus grande quantité de groupes fonctionnels présents dans le GO.

➤ La méthode photochimique

En tant que voie de synthèse facile et efficace, la réduction photochimique peut être appliquée en complément ou en alternative à la réduction à base de réactifs chimiques pour la synthèse des nanohybrides GO-NPs. Le procédé implique l'application de processus de dépôt et de croissance photochimique in situ. *Chen et al.* (**Chen et al., 2011**) ont synthétisé le nanohybride GO-Ag en adoptant cette méthode dite verte. Le processus a été achevé après avoir exposé le mélange constitué de GO, NaOH et AgNO₃ sous agitation douce à une source

d'irradiation lumineuses (diodes électroluminescentes LED) avec une longueur d'onde d'excitation de 465 nm; le nanohybride obtenu a montré une bonne capacité d'extinction de fluorescence et une bonne activité SERS (surface améliorant la diffusion Raman).

➤ La méthode sonochimique

L'ultrasonication s'est avérée être une technique efficace pour générer des nanoparticules aux propriétés attractives en une courte période de temps de réaction (Islam et al., 2019). L'effet chimique accru des ultrasons est dû à des phénomènes de cavitation acoustique : la formation rapide, la croissance et l'effondrement des bulles dans le liquide. Pendant l'effondrement des bulles, des températures intenses atteignant jusqu'à 5000 °C, des pressions d'environ 500 atmosphères se produisent dans des points chauds localisés qui ont une durée de vie de seulement microsecondes ; ces conditions ainsi que les vitesses de refroidissement très élevée confèrent aux solutions soniquées des propriétés uniques et sont capables de réduire les ions métalliques en nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique. L'avantage majeur de cette méthode, outre sa vitesse de trempe rapide et son fonctionnement aux conditions ambiantes, est un procédé simple et économique en énergie (Suslick, 1990). Dans les travaux Kumari et al. (Kumari et al., 2020), la méthode sonochimique a été employée avec succès pour la synthèse de nanohybride GO-Ag en mélangeant le GO et l'Ag dans le méthanol. Le mélange a été soniqué pendant 2 jours suivi d'un recuit thermique à 400 °C et d'une congélation à froid subséquente à -20 °C.

I.10.5 Les différentes structures des nanohybrides à base de GO-NPs

Selon l'approche et la méthode adoptée pendant la synthèse des nanohybrides à base d'oxyde de graphène et selon l'application ciblée, plusieurs structures ou bien nanostructures peuvent être obtenues :

➤ Feuillettes de GO décorées par des NPs

Nous parlons ici de la structure la plus simple et la plus courante dans la littérature, où cette structure montre une déposition simple accompagnée d'une distribution de particules minérales d'une manière plus ou moins uniforme et homogène à la surface du feuillet de GO (Ray & Pal, 2017). Sachant que les deux approches in et ex situ peuvent permettre d'obtenir cette structure, l'approche in situ a plus d'avantage de contrôler le degré de couverture de NP en ajustant la quantité de précurseur de métal et le temps d'immersion (Khan et al., 2015).

Les images obtenues à partir de différentes techniques (MEB et l'AFM) ont révélé que l'approche chimique in situ suivie lors de notre synthèse de GO-Ag nous a donné une

distribution homogène de nanoparticules d'Ag sur les feuillets de GO ce que nous considérons comme optimale en raison des caractéristiques voulues que peut présenter ce nanohybride avec cette structure vis à vis de notre application ciblée.

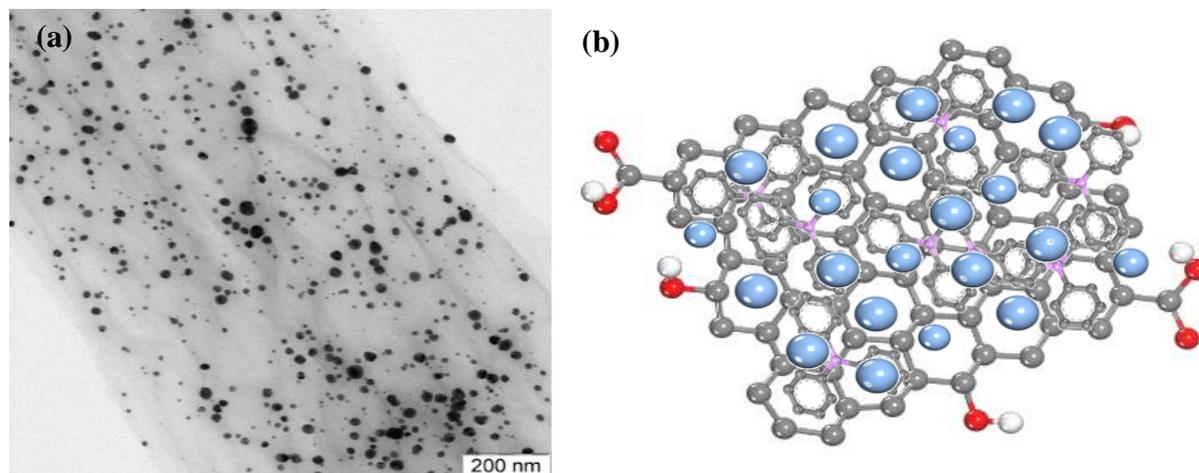


Figure I.27 : Image MET (a), associés à un dessin schématique (b) de la nanostructure GO décoré par les NPs d'Ag (de Faria et al., 2014)

➤ Nanostructures core-shell

Enfermées et encapsulées dans une enveloppe de GO, les NPs forment une structure (shell/coque-core/noyau) (Figure I.28) essentiellement importante pour la préparation de composites NP-GO avec des caractéristiques bien spécifiques, car l'encapsulation au GO peut réduire l'agrégation, maintenir l'électroconductivité élevée et prévenir la détérioration de NPs en raison de leur contact avec des produits chimiques agressifs (Ray & Pal, 2017).

Le nanohybride Co_3O_4 encapsulé dans le graphène (Co_3O_4 -GO) a été synthétisé avec succès par Yang et al. (Yang, 2010) en suivant trois étapes : la modification de l'oxyde métallique (Co_3O_4) par greffage d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pour rendre la surface de l'oxyde chargée positivement, l'assemblage du nanohybride entre nanoparticules d'oxyde chargées positivement et le GO chargé négativement par interactions électrostatiques. Enfin, la réduction chimique. Le core-shell Co_3O_4 -GO résultant présente une haute performance comme une anode pour le stockage du lithium.

Zeng et al. (Zeng et al., 2018), dans leurs travaux récents, ont décrit un protocole facile pour la préparation de nanohybride Ag-GO avec une structure core-shell d'AgNPs revêtue de GO de taille nanométrique. Dans une synthèse typique, le GO a été mis en suspension dans une

solution aqueuse, et une quantité appropriée d'AgNO₃ a été ajoutée à la solution pour interagir avec les feuillettes de GO dans un bain de glace et sous agitation douce en ajoutant l'agent réducteur (NaBH₄), le core-shell Ag-GO a été formé. Ces recherches ont montré aussi la capacité d'Ag-GO de développer de fortes interactions de type π - π avec la Doxorubicine (DOX, un médicament anticancéreux typique) ce qui a assuré son transport, sa délivrance, puis sa libération dans le milieu antérieur de cellules ciblées.

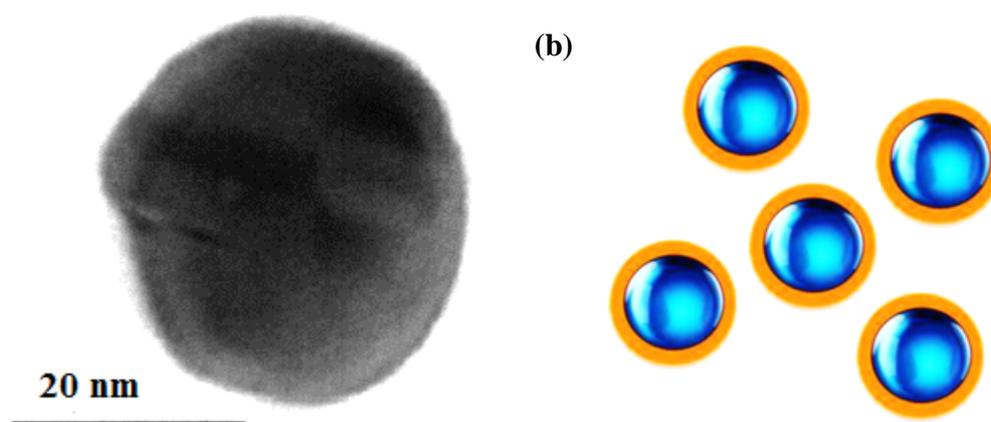


Figure I.28 : Image MET (a), associés à un dessin schématique (b) de la nanostructure core-shell Ag-GO (Zeng et al., 2018)

➤ Nanostructures yolk-shell

La nanostructure NP-GO yolk-shell (Figure I.30) possède une coquille en GO creuse avec un noyau NP solide qui peut se déplacer librement à l'intérieur de la coquille c'est pourquoi il est cité dans certaines recherches core-shell avec creux intérieur (Purbia & Paria, 2015). Les nanostructures creuses contenant différentes nanoparticules à l'intérieur possèdent des caractéristiques morphologiques uniques qui leur apportent une faible densité, une grande surface et une grande capacité de charge, L'espace vide dans les nanostructures yolk-shell peut servir d'espace de stockage pour les matériaux fonctionnels et de salle de réaction pour les réactions chimiques. L'obtention de la structure NP-GO yolk-shell nécessite un traitement assez complexe, afin de créer une cavité interne dans la plupart des cas, un hybride ternaire est réalisé avec une structure core-shell1-shell2 comme étape préliminaire, puis il est éliminé du shell1 par un traitement photo lumineux, thermique ou chimique selon la nature de la matière, ce qui permet de créer la cavité interne et d'obtenir une structure yolk-shell (Ray & Pal, 2017).

Bien que Minh et al. (Minh et al., 2020) grâce à l'analyse microscopique MET se soient assurés de l'obtention d'une structure distinctive dans la formation de particules d'argent à

l'intérieur de la coquille de GO après avoir exposé un mélange de solution contenant d'AgNO₃, le GO et d'hydroxyde d'ammonium NH₄OH et sous agitation continu aux rayons UV, rien n'indique l'existence ou non d'un vide entre les deux composants pour confirmer la formation de la nanostructure yolk-shell d'Ag-GO.

Li et al. (Li et al., 2013) ont réussi à préparer un yolk-shell nanohybride de Fe₃O₄-GO sensibles au pH et capable de transporter le DOX vers des cellules cancéreuses par réaction d'oxyde de graphène, d'acétate de sodium NaAc et de FeCl₃ dissout dans le diéthylène glycol qui a été utilisé comme source de carbone, la nanostructure core-shell Fe₃O₄-GO a été achevée après que le mélange a été soumis à un traitement thermique dans un autoclave, ensuite la nanostructure primaire core-shell a été convertie en yolk-shell en ajoutant HCl. Dans ces recherches, le DOX a été choisi comme médicament modèle pour l'étude de la libération de médicament du yolk-shell Fe₃O₄-GO. Par conséquent, ce dernier a un grand potentiel en tant que plate-forme de diagnostic avec des capacités spécifiques de délivrance de médicaments.

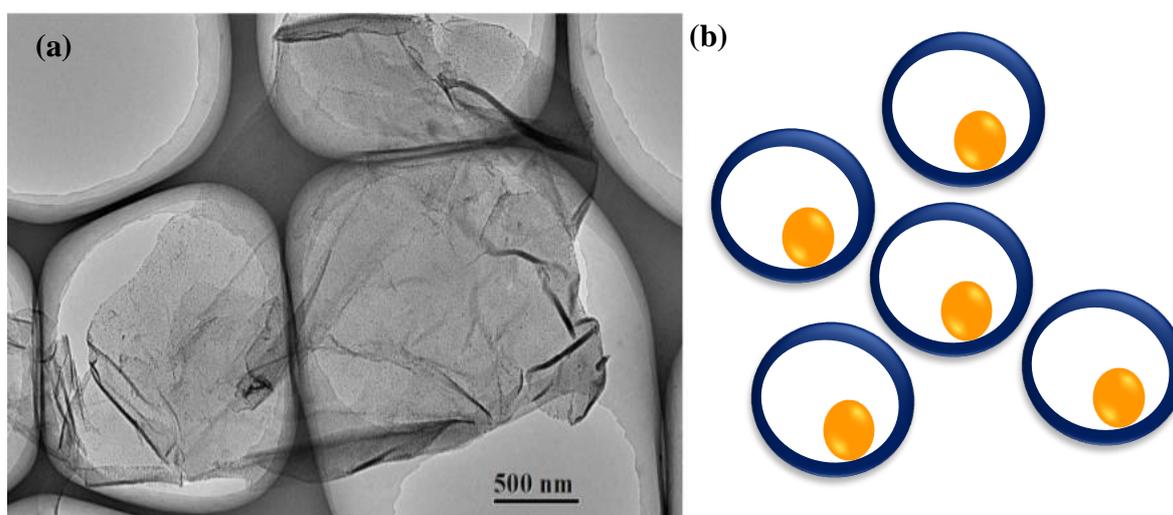


Figure I.29 : Image MET (a) associée à un dessin schématique (b) de la nanostructure yolk-shell Fe₃O₄-GO (Li et al., 2013)

I.11 LES NANOCOMPOSITES POLYSULFONES/OXYDE DE GRAPHÈNE-NANOPARTICULES D'ARGENT (PSU/GO-Ag)

Comme définition générale, les nanocomposites peuvent être définis comme des matériaux multicomposants comprenant plusieurs domaines de phase (non gazeux) différents dans lesquels au moins un type de domaine de phase est une phase continue et dans lesquels au moins une des phases a au moins une dimension de l'ordre du nanomètre (Chen et al, 2008).

Pour une définition plus spécifique, les nanocomposites polymères (NCP) peuvent être définis comme un mélange de deux ou plusieurs matériaux où la matrice est un polymère et la phase dispersée a au moins une dimension inférieure à 100 nm (Das et al., 2018). En d'autres termes, les nanocomposites polymères sont un groupe de matériaux hybrides qui utilise des polymères comme matrice et des nanomatériaux comme charge (également appelée nanocharge) (Abdulkadir, et al., 2016).

I.11.1 Les polysulfones, une famille de polymère de haute performance

Le terme "polysulfone" fait souvent référence à tous les polyaryléthersulfones, puisque seuls les polysulfones aromatiques sont utilisés dans le commerce. De plus, les groupes éthers étant toujours présents dans ces familles de polymères, les polyaryléthersulfones sont également appelés polyéther sulfones ou polyarylène sulfone (Fink, 2014). Ces polymères thermoplastiques présentent en général de bonnes propriétés thermiques, chimiques et mécaniques (Pinnau & Koros, 1991). Les polymères les plus connus de cette famille sont présentés dans le **Tableau I.1**.

La caractéristique la plus distinctive de la chaîne principale de ces polymères est le groupe diphenylène sulfone. L'atome de soufre dans chaque groupe est dans son état d'oxydation le plus élevé et a tendance à attirer les électrons des cycles benzéniques adjacents, résistant ainsi à toute tendance à perdre des électrons au profit d'un agent oxydant. Les polysulfones présentent ainsi une excellente résistance à l'oxydation. La nature aromatique de la diphenylène sulfone peut absorber une énergie considérable appliquée sous forme de chaleur ou de rayonnement et résiste ainsi à la dégradation thermique. Le groupe diphenylène sulfone confère ainsi à l'ensemble de la molécule de polymère les caractéristiques inhérentes de stabilité thermique, de résistance à l'oxydation et de rigidité à des températures élevées (Dickinson, 1988).

Le potentiel de dissipation d'énergie confère une bonne résistance aux chocs et une bonne ductilité jusqu'à -100 °C avec un allongement à la rupture et une résistance à la traction élevée. Dans la plupart des conditions, le polysulfone peut présenter une excellente résistance à l'hydrolyse ou à la réduction du poids moléculaire même à des températures élevées (Murphy et al., 2016).

Les polysulfones sont stables dans les acides inorganiques aqueux, les alcalis, les solutions salines, les hydrocarbures aliphatiques et les huiles de paraffine, Ils exhibent une modeste résistance chimique vis-à-vis des cétones, des solvants aromatiques, des hydrocarbures

chlorés et des solvants organiques polaires. Ils sont transparents (légèrement jaunâtre), capables de stérilisation à la vapeur et exempts de goût et d'odeur. De plus, ils ont les propriétés caractéristiques suivantes : haute résistance, rigidité et dureté entre -100 et +150 °C à court terme, stabilité thermique élevée, température de traitement élevée, viscosité à l'état fondu élevée, haute résistance aux rayonnements β , γ , X et IR, haute transmittance pour les micro-ondes, et haute résistance aux flammes et faible dégagement de fumée. Ils sont mis en forme par les techniques classiques de transformation comme moulage par injection pour la fabrication des articles, extrusion pour la fabrication de films et de feuilles thermoformables, et même par le soufflage (Murphy et al., 2016).

I.11.2 Utilisation des polysulfones

En raison de leur coût, 10 à 20 fois supérieur à celui des polymères de grande consommation comme les polyéthylènes ou les polypropylènes, les polysulfones sont réservés à des usages spécialisés.

➤ Dans le domaine médical

Les polysulfones constituent une grande part du matériel hospitalier et dispositifs chirurgicaux et médicaux car ils sont stérilisables jusqu'à 150°C : plateaux et conteneurs chirurgicaux, vaporisateurs, humidificateurs, masques respiratoires, pinces, cœur artificiel, valves cardiaques, tubes et cathéters (Wenten et al., 2016). Les membranes poreuses de polysulfones sont utilisées pour l'hémodialyse (Koga et al., 2018).

➤ Dans l'industrie alimentaire

Ils sont approuvés par les organismes sanitaires pour le contact avec les aliments : vaisselle pour four à micro-ondes, machines à boissons (Chabert, 2004).

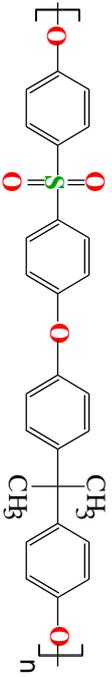
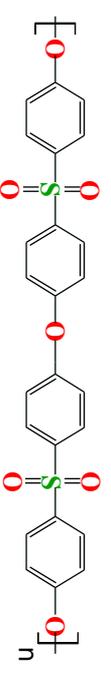
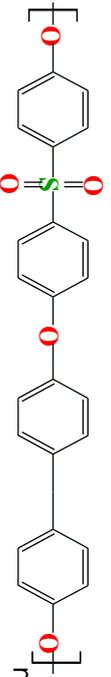
➤ Dans le domaine sanitaire

Raccords pour eau chaude, cartouches de mélangeurs, débitmètre, membranes de purification d'eau (Fan et al., 2008), de séparation de gaz (Jusoh et al., 2014).

➤ Dans le secteur électrique et électronique

Fusibles, isolation d'alternateurs, coquille d'ampoule, supports de circuits intégrés (Rusu et al., 2009).

Tableau I.1 : Exemples de polyaryléthersulfones

Nom/abréviation	Structure chimique	Nomenclature Systématique	Réaction d'obtention
Polysulfone "PSU" (Marin & Perju, 2009) "PSF" (Darvishmanesh et al., 2011)		Poly(bisphénol A éther sulfone)	Polycondensation (substitution nucléophile) entre une base d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium ou de carbonate de potassium et le bisphénol-A (4,4'-(propane-2,2-diyl) diphénol) (Ida, 2015)
Polyéthersulfone "PES" (Darvishmanesh et al., 2011)		Poly(éther sulfone)	Polycondensation (substitution nucléophile) entre une base d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium ou de carbonate de potassium et le bisphénols (bis (4- hydroxyphényl) sulfone) (Ida, 2015) ou Réaction de Friedel-Craft, entre le diphenyléther et le chlorure (Chabert, 2004)
Polyphénylsulfone "PPSU" (Darvishmanesh et al., 2011)		Poly (biphényl éther sulfone)	Polycondensation entre 4,4'-biphénol (BP) et le 4,4'-dichlorodiphénylsulfone (Fink, 2014)

I.11.3 Nanocomposites polysulfone/oxyde de graphène-nanoparticules d'argent pour des applications spécifiques

Au cours des dernières décennies, il a été observé que l'ajout de faibles teneurs de nanocharges dans le polymère peut conduire à des améliorations de leurs propriétés mécaniques, thermiques, de barrière et d'inflammabilité, sans affecter leur aptitude au traitement (Siot, 2018 p2). La conception idéale d'un nanocomposite implique des nanoparticules individuelles dispersées de manière homogène dans une matrice polymère. L'état de dispersion des nanoparticules est le principal défi pour obtenir le plein potentiel d'amélioration des propriétés (Siot, 2018). Cette dispersion uniforme de nanocharges peut conduire à une grande surface interfaciale entre les constituants des nanocomposites. L'effet de renforcement de la charge est attribué à l'effet nano qui, lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère (son rayon de giration), fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la nanocharge et le polymère (Friederich, 2011).

Pour une application spécifique, le choix d'un matériau polymère doit répondre à plusieurs conditions et tout dépend de la finalité souhaitée. Chaque fois que cette application est sensible, la liste des matériaux polymériques candidats à la sélection rétrécit, elle se limite enfin à un groupe spécifique de polymères dits à haute performance. Les propriétés thermiques, électriques et antioxydantes exceptionnelles de polysulfone en font un matériau précieux pour les membranes de la filtration et de la séparation. Cependant, le caractère hydrophobe du PSU peut entraîner un colmatage de la surface de la membrane par adsorption de bactéries et de particules non polaires, ce qui raccourcit la durée de vie de la membrane. La modification de surface et le mélangeage de PSU avec divers additifs peuvent remédier à ce problème.

Grace à leur pouvoir antimicrobien, les nanoparticules d'argent ont pu exiger leur utilisation dans la plus part des nanocomposites destinés à un usage sanitaire. Andrade et al. (Andrade et al., 2015) ont mis en évidence, sur des films PSU/Ag que le taux de mortalité de la bactérie *E. coli* peut atteindre 90 % avec une faible concentration de nanocharge. Cependant, l'ajout de nanoparticules d'argent aux matrices polymère amène à une légère diminution de propriétés mécanique et thermiques. Même si cette diminution est négligeable, il faut l'apprendre en considération vis-à-vis de l'application ciblée. C'est ce que Köroğlu et al. (Köroğlu et al., 2016) ont prouvé à partir de leurs études sur des nanocomposites PMMA/Ag. Selon eux, cette

diminution est probablement due à la discontinuité de la phase polymère engendrée par les nanoparticules d'argent ce qui entraîne ensuite une diminution des forces inter et intramoléculaire au sein de la matrice PMMA. Les travaux d'*Alvarez et al.* (**Zodrow et al., 2009**) sur des membranes PSU/Ag ont démontré l'épuisement rapide de 90% de la quantité de nanoparticules d'argent utilisée en raison de l'incapacité de ces dernières à développer des interactions avec la matrice PSU; cette perte importante s'accompagne d'une chute considérable de la performance antibactérienne de la membrane.

L'oxyde de graphène, en plus de ses diverses propriétés intrinsèques éblouissantes et sa facilité de dispersion dans une large gamme de solvants organiques, peut jouer le rôle d'un agent nucléon ainsi qu'un bon support pour la croissance et l'attachement des nanoparticules métalliques en particulier celle d'argent. C'est ce qui permet aussi d'éviter la tendance de ces derniers de s'agglomérer lorsqu'elles ont incorporées au sein d'une matrice polymérique.

Outre, les études menées par *Ionita et al.* (**Ionita et al., 2014**) indiquent que 0.25 % en poids de GO exhibe un bon état de dispersion et que cette petite quantité peut apporter une augmentation importante aux propriétés mécaniques et thermiques de la matrice PSU.

Le choix des nanohybrides à base de GO en particulier le GO-Ag, ont un très grand intérêt grâce à la grande synergie remarquée entre les deux constituants ; plusieurs études ont confirmé que l'ajout de l'hybride GO-Ag même en très faible pourcentage aux PSU modifierait radicalement la nature physico-chimique et augmenterait fortement la résistance antibactérienne des nanocomposites. Des membranes en PSU avec des teneurs en GO-Ag variant de 0.00 à 1.00 % en poids ont été préparées par *Vatsha et al.* (**Vatsha et al., 2015**) ; les propriétés des membranes telles que le flux d'eau, le potentiel de rejet, l'hydrophilie et l'activité antibactérienne se sont avérées augmenter avec seulement 0.5 % de la nanocharge. D'après *Ali et al.* (**Ali et al., 2019**) l'effet du GO sur la stabilité et la dispersion des nanoparticules d'argent dans une matrice PSU a été étudié ; les résultats ont révélé que les feuillets de GO étaient bien décorés avec des nanoparticules d'argent de forme sphérique et d'un diamètre moyen d'environ 5 nm ; le nanohybride GO-Ag était bien dispersé au sein de la matrice PSU. Ce qui a rendu la surface de la membrane hydrophile avec une grande activité antibactérienne vis-à-vis des bactéries.

I.12 CONCLUSION

Conformément à nos connaissances et après une recherche bibliographique approfondie, les travaux sur les nanocomposites PSU/GO-Ag, en dehors du domaine des membranes de

filtration, s'avèrent très rares. C'est ce qui nous a motivé à choisir ce mélange pour étudier l'effet de l'ajout de GO-Ag sur non seulement les propriétés antibactériennes mais aussi sur les performances mécaniques et thermiques d'un polymère sulfoné afin d'élargir son domaine d'application.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdulkadir**, A., Sarker, T., He, Q., Guo, Z., & Wei, S. (2016). Mössbauer spectroscopy of polymer nanocomposites. In *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites* (pp. 393-409). William Andrew Publishing. DOI: [10.1016/B978-0-323-40183-8.00013-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40183-8.00013-6)
- Ahmadi**, M., & **Ahour**, F. (2020). An electrochemical biosensor based on a graphene oxide modified pencil graphite electrode for direct detection and discrimination of double-stranded DNA sequences. *Analytical Methods*, 12(37), 4541-4550. DOI: [10.1039/DoAY01128B](https://doi.org/10.1039/DoAY01128B)
- Akbari**, E., Akbari, I., & Ebrahimi, M. R. (2019). sp^2/sp^3 bonding ratio dependence of the band-gap in graphene oxide. *The European Physical Journal B*, 92(4), 71. DOI: [10.1140/epjb/e2019-90675-y](https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-90675-y)
- Ali**, F. A. A., Alam, J., Shukla, A. K., Alhoshan, M., Ansari, M. A., Al-Masry, W. A., ... & Alam, M. (2019). Evaluation of antibacterial and antifouling properties of silver-loaded GO polysulfone nanocomposite membrane against Escherichia coli, Staphylococcus aureus, and BSA protein. *Reactive and Functional Polymers*, 140, 136-147. DOI: [10.1016/j.reactfunctpolym.2019.04.019](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.04.019)
- Aliyev**, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., & Abetz, V. (2019). Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris. *Nanomaterials*, 9(8), 1180. DOI : [10.3390/nano9081180](https://doi.org/10.3390/nano9081180)
- Almadori**, Y. (2013). Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets: étude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium (Thèse de doctorat, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc). Montpellier, France. Disponible sur le site : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00997533/>
- Andrade**, P. F., de Faria, A. F., Oliveira, S. R., Arruda, M. A. Z., & do Carmo Gonçalves, M. (2015). Improved antibacterial activity of nanofiltration polysulfone membranes modified with silver nanoparticles. *Water research*, 81, 333-342. DOI: [10.1016/j.watres.2015.05.006](https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.006)

- Ariharan, A., Viswanathan, B., & Nandhakumar, V. (2016).** Heteroatom doped multi-layered graphene material for hydrogen storage application. *Graphene*, 5(2), 39-50. DOI: [10.4236/graphene.2016.52005](https://doi.org/10.4236/graphene.2016.52005)
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008).** Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907. DOI: [10.1021/nl0731872](https://doi.org/10.1021/nl0731872)
- Barbolina, I., Woods, C. R., Lozano, N., Kostarelos, K., Novoselov, K. S., & Roberts, I. S. (2016).** Purity of graphene oxide determines its antibacterial activity. *2D Materials*, 3(2), 025025. DOI: [10.1088/2053-1583/3/2/025025](https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/025025)
- Bhargava, R., Khan, S., Ansari, M. M. N., & Ahmad, N. (2019).** Green synthesis approach for the reduction of graphene oxide by using glucose. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2115, No. 1, p. 030075). AIP Publishing LLC. DOI: [10.1063/1.5112914](https://doi.org/10.1063/1.5112914)
- Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., ... & Zhang, J. (2013).** All in the graphene family—a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. DOI: [10.1016/j.carbon.2013.08.038](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038)
- Bissessur, R., & Scully, S. F. (2007).** Intercalation of solid polymer electrolytes into graphite oxide. *Solid State Ionics*, 178(11-12), 877-882. DOI: [10.1016/j.ssi.2007.02.030](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.02.030)
- Black, J. G., & Black, L. J. (2015).** *Microbiology: principles and explorations* (9^{eme} ed.). USA: John Wiley & Sons.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J. E., ... & Stormer, H. L. (2008).** Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, 146(9-10), 351-355. DOI: [10.1016/j.ssc.2008.02.024](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024)
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. A., & Ferrari, A. C. (2010).** Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, 4(9), 611. DOI : [10.1038/nphoton.2010.186](https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186)
- Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Gutiérrez, M. D., ... & Menéndez, R. (2013).** Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon*, 52, 476-485. DOI : [10.1016/j.carbon.2012.09.059](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059)
- Brisebois, P. (2017).** Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène: préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques. (Thèse

- de doctorat, Université du Québec à Montréal). Montréal, Canada. Disponible sur le site : <https://archipel.uqam.ca/9864/>
- Brisebois, P. P., & Sijaj, M. (2020).** Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5), 1517-1547. DOI: [10.1039/C9TC03251G](https://doi.org/10.1039/C9TC03251G)
- Brisebois, P. P., Kuss, C., Schougaard, S. B., Izquierdo, R., & Sijaj, M. (2016).** New Insights into the Diels–Alder reaction of graphene oxide. *Chemistry—A European Journal*, 22(17), 5849-5852. DOI: [10.1002/chem.201504984](https://doi.org/10.1002/chem.201504984)
- Carpio, I. E. M., Santos, C. M., Wei, X., & Rodrigues, D. F. (2012).** Toxicity of a polymer–graphene oxide composite against bacterial planktonic cells, biofilms, and mammalian cells. *Nanoscale*, 4(15), 4746-4756. DOI: [10.1039/C2NR30774J](https://doi.org/10.1039/C2NR30774J)
- Çelik, T. A. (2018).** Introductory Chapter: Cytotoxicity. *Chapter, 1*, 1-5. DOI : [10.5772/intechopen.77244](https://doi.org/10.5772/intechopen.77244)
- Chabert, F. (2004).** *Élaboration par extrusion de membranes polymères pour piles à combustible* (Thèse de doctorat, Grenoble INPG). Grenoble, France. Disponible sur le site : <https://www.theses.fr/2004INPG0132>
- Chen, B., Evans, J. R., Greenwell, H. C., Boulet, P., Coveney, P. V., Bowden, A. A., & Whiting, A. (2008).** A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 37(3), 568-594. DOI: [10.1039/b702653f](https://doi.org/10.1039/b702653f)
- Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012).** Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053. DOI: [10.1021/cr300115g](https://doi.org/10.1021/cr300115g)
- Chen, J., Zheng, X., Wang, H., & Zheng, W. (2011).** Graphene oxide–Ag nanocomposite: In situ photochemical synthesis and application as a surface-enhanced Raman scattering substrate. *Thin Solid Films*, 520(1), 179-185. DOI: [10.1016/j.tsf.2011.07.012](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.012)
- Cheng-an, T., Hao, Z., Fang, W., Hui, Z., Xiaorong, Z., & Jianfang, W. (2017).** Mechanical properties of graphene oxide/polyvinyl alcohol composite film. *Polymers and Polymer Composites*, 25(1), 11-16. DOI: [10.1177/096739111702500102](https://doi.org/10.1177/096739111702500102)
- Chook, S. W., Chia, C. H., Zakaria, S., Ayob, M. K., Chee, K. L., Huang, N. M & Rahman, R. (2012).** Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nanocomposites prepared via

- rapid microwave-assisted synthesis method. *Nanoscale research letters*, 7(1), 1-7. DOI: [10.1186/1556-276X-7-541](https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-541)
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2014).** Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312. DOI: [10.1039/C3CS60303B](https://doi.org/10.1039/C3CS60303B)
- Chua, C. K., Sofer, Z., & Pumera, M. (2012).** Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chemistry—A European Journal*, 18(42), 13453-13459. DOI: [10.1002/chem.201202320](https://doi.org/10.1002/chem.201202320)
- Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., & Min, D. H. (2013).** Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2211-2224. DOI: [10.1021/ar300159f](https://doi.org/10.1021/ar300159f)
- Cincotto, F. H., Canevari, T. C., Campos, A. M., Landers, R., & Machado, S. A. (2014).** Simultaneous determination of epinephrine and dopamine by electrochemical reduction on the hybrid material SiO₂/graphene oxide decorated with Ag nanoparticles. *Analyst*, 139(18), 4634-4640. DOI: [10.1039/C4AN00580E](https://doi.org/10.1039/C4AN00580E)
- Collins, W. R., Lewandowski, W., Schmois, E., Walish, J., & Swager, T. M. (2011).** Claisen rearrangement of graphite oxide: a route to covalently functionalized graphenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(38), 8848-8852. DOI: [10.1002/anie.201101371](https://doi.org/10.1002/anie.201101371)
- Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010).** Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6(6), 711-723. DOI: [10.1002/smll.200901934](https://doi.org/10.1002/smll.200901934)
- Cottinet, D. (2013).** Diversité phénotypique et adaptation chez Escherichia Coli étudiées en millifluidique digitale. (Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI). Paris, France. Disponible sur le site : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00981358>
- Darvishmanesh, S., Jansen, J. C., Tasselli, F., Tocci, E., Luis, P., Degrevé, J., ... & Van der Bruggen, B. (2011).** Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 379(1-2), 60-68. DOI: [10.1016/j.memsci.2011.05.045](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.045)

- Das, R., Pattanayak, A. J., & Swain, S. K. (2018).** Polymer nanocomposites for sensor devices. In *Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications* (pp. 205-218). Woodhead Publishing. DOI: [10.1016/B978-0-08-102262-7.00007-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102262-7.00007-6)
- de Faria, A. F., Martinez, D. S. T., Meira, S. M. M., de Moraes, A. C. M., Brandelli, A., Souza Filho, A. G., & Alves, O. L. (2014).** Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *113*, 115-124. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2013.08.006](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.006)
- Dickinson, B. L. (1988).** UDEL® Polysulfone for medical applications. *Journal of biomaterials applications*, *3*(4), 605-634. DOI: [10.1177/088532828800300404](https://doi.org/10.1177/088532828800300404)
- Dimiev, A. M., & Tour, J. M. (2014).** Mechanism of graphene oxide formation. *ACS nano*, *8*(3), 3060-3068. DOI : [10.1021/nn500606a](https://doi.org/10.1021/nn500606a)
- Dimiev, A., Kosynkin, D. V., Alemany, L. B., Chaguine, P., & Tour, J. M. (2012).** Pristine graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(5), 2815-2822. DOI: [10.1021/ja211531y](https://doi.org/10.1021/ja211531y)
- Dong, L., Chen, Z., Lin, S., Wang, K., Ma, C., & Lu, H. (2017).** Reactivity-controlled preparation of ultralarge graphene oxide by chemical expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, *29*(2), 564-572. DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b03748](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03748)
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, S. (2010).** The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, *39*, 228-240. DOI: [10.1039/b917103g](https://doi.org/10.1039/b917103g)
- Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V., & Gomez-Romero, P. (2015).** Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, *44*(7), 1777-1790. DOI: [10.1039/c4cs00266k](https://doi.org/10.1039/c4cs00266k)
- Economopoulos, S. P., Rotas, G., Miyata, Y., Shinohara, H., & Tagmatarchis, N. (2010).** Exfoliation and chemical modification using microwave irradiation affording highly functionalized graphene. *ACS nano*, *4*(12), 7499-7507. DOI: [10.1021/nn101735e](https://doi.org/10.1021/nn101735e)
- Eigler, S., & Hirsch, A. (2014).** Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, *53*(30), 7720-7738. DOI: [10.1002/anie.201402780](https://doi.org/10.1002/anie.201402780)
- Eigler, S., Enzelberger-Heim, M., Grimm, S., Hofmann, P., Kroener, W., Geworski, A., ... & Hirsch, A. (2013).** Wet chemical synthesis of graphene. *Advanced materials*, *25*(26), 3583-3587. DOI : [10.1002/adma.201300155](https://doi.org/10.1002/adma.201300155)

- Ekiz, O. O., Urel, M., Guner, H., Mizrak, A. K., & D[^]ana, A. (2011).** Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide. *Acs Nano*, 5(4), 2475-2482. DOI: [10.1021/nn1014215](https://doi.org/10.1021/nn1014215)
- Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W., & Zettl, A. (2010).** Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced materials*, 22(40), 4467-4472. DOI: [10.1002/adma.201000732](https://doi.org/10.1002/adma.201000732)
- Fallatah, H., Elhaneid, M., Ali-Boucetta, H., Overton, T. W., El Kadri, H., & Gkatzionis, K. (2019).** Antibacterial effect of graphene oxide (GO) nano-particles against *Pseudomonas putida* biofilm of variable age. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(24), 25057-25070. DOI: [10.1007/s11356-019-05688-9](https://doi.org/10.1007/s11356-019-05688-9)
- Fan, Z., Wang, Z., Sun, N., Wang, J., & Wang, S. (2008).** Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), 363-371. DOI: [10.1016/j.memsci.2008.04.019](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.019)
- Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., & Nutt, S. (2009).** Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *Journal of Materials Chemistry*, 19(38), 7098-7105. DOI: [10.1039/B908220D](https://doi.org/10.1039/B908220D)
- Fink, J. K. (2014).** *High Performance Polymers* (2 ed). USA : Elsevier.
- Friederich, B. (2011).** *Développement de Nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement* (Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz). Luxembourg, France. Disponible sur le site : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749034>
- Frontiñán-Rubio, J., Gómez, M. V., Martín, C., González-Domínguez, J. M., Durán-Prado, M., & Vázquez, E. (2018).** Differential effects of graphene materials on the metabolism and function of human skin cells. *Nanoscale*, 10(24), 11604-11615. DOI : [10.1039/c8nr00897c](https://doi.org/10.1039/c8nr00897c)
- Fuchs, J. N., Goerbig, M. O., & Plaçais, B. (2011).** Le graphène-Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon. *Reflets de la physique*, (25), 4-9. Disponible sur le site : <https://www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2011/03/refdp201125p4.pdf>
- Fuchs, J. N., Goerbig, M. O., & Plaçais, B. (2011).** Le graphène-Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon. *Reflets de la physique*, (25), 4-9. Disponible sur le site : <https://www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2011/03/refdp201125p4.pdf>

- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L., & Ajayan, P. M. (2009).** New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, 1(5), 403-408. DOI: [10.1038/nchem.281](https://doi.org/10.1038/nchem.281)
- Gautneb, H., & Tveten, E. (2000).** The geology, exploration and characterisation of graphite deposits in the Jennestad area, Vesterålen, northern Norway. Disponible sur le site: <https://openarchive.ngu.no/ngu-xmlui/handle/11250/2674229>
- Ge, M., & Sattler, K. (1994).** Observation of fullerene cones. *Chemical physics letters*, 220(3-5), 192-196. DOI: [10.1016/0009-2614\(94\)00167-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00167-7)
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010).** The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19). DOI: [10.1142/9789814287005_0002](https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002)
- Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016).** Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical reviews*, 116(9), 5464-5519. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00620](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620)
- Gómez-Navarro, C., Burghard, M., & Kern, K. (2008).** Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano letters*, 8(7), 2045-2049. DOI : [10.1021/nl801384y](https://doi.org/10.1021/nl801384y)
- Gómez-Romero, P., & Sanchez, C. (Eds.). (2006).** *Functional hybrid materials. USA*. John Wiley & Sons.
- Gong, X., Liu, G., Li, Y., Yu, D. Y. W., & Teoh, W. Y. (2016).** Functionalized-graphene composites: fabrication and applications in sustainable energy and environment. *Chemistry of Materials*, 28(22), 8082-8118. DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b01447](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01447)
- Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M., & Singh, A. (2017).** Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik*, 143, 115-124. DOI: [10.1016/j.ijleo.2017.05.100](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.100)
- Hassan, H. M., Abdelsayed, V., Abd El Rahman, S. K., AbouZeid, K. M., Turner, J., El-Shall, M. S., ... & El-Azhary, A. A. (2009).** Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *Journal of Materials Chemistry*, 19(23), 3832-3837. DOI: [10.1039/B906253J](https://doi.org/10.1039/B906253J)
- He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998).** A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters*, 287(1-2), 53-56. DOI : [10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4)
- Hontoria-Lucas, C., López-Peinado, A. J., López-González, J. D. D., Rojas-Cervantes, M. L., & Martín-Aranda, R. M. (1995).** Study of oxygen-containing groups in a series of graphite

- oxides: physical and chemical characterization. *Carbon*, 33(11), 1585-1592. DOI : [1016/0008-6223\(95\)00120-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00120-3)
- Huang**, L., Yang, H., Zhang, Y., & Xiao, W. (2016). Study on synthesis and antibacterial properties of Ag NPs/GO nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2016. DOI: [10.1155/2016/5685967](https://doi.org/10.1155/2016/5685967)
- Huang**, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., ... & Zhang, H. (2011). Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *small*, 7(14), 1876-1902. DOI: [10.1002/sml.201002009](https://doi.org/10.1002/sml.201002009)
- Hummers**, J. W. S., & **Offeman**, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339. DOI: [10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017)
- Ida**, S. (2015). PES (Poly (ether sulfone)), Polysulfone. In *Encyclopedia of polymeric nanomaterials* (pp. 1528-1534). Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: [10.1007/978-3-642-36199-9_238-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_238-1)
- Iijima**, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58. DOI: [10.1038/354056a0](https://doi.org/10.1038/354056a0)
- Ionita**, M., Pandele, A. M., Crica, L., & Pilan, L. (2014). Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. *Composites Part B: Engineering*, 59, 133-139. DOI: [10.1016/j.compositesb.2013.11.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.018)
- Islam**, M. H., Paul, M. T., Burheim, O. S., & Pollet, B. G. (2019). Recent developments in the sonoelectrochemical synthesis of nanomaterials. *Ultrasonics sonochemistry*, 59, 104711. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2019.104711](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104711)
- Jastrzębska**, A. M., Kurtycz, P., & Olszyna, A. R. (2012). Recent advances in graphene family materials toxicity investigations. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(12), 1-21. DOI: [10.1007/s11051-012-1320-8](https://doi.org/10.1007/s11051-012-1320-8)
- Jeong**, H. K., Lee, Y. P., Lahaye, R. J., Park, M. H., An, K. H., Kim, I. J., ... & Lee, Y. H. (2008). Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1362-1366. DOI: [10.1021/ja0764730](https://doi.org/10.1021/ja0764730)
- Jeyapragasam**, T. (2016). Synthesis of Silver-Graphene Oxide nanocomposite for removal of anionic dye by adsorption. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 2146-2154. DOI: [10.1016/j.matpr.2016.04.120](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.120)

- Johnson**, D. W., Dobson, B. P., & Coleman, K. S. (2015). A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5-6), 367-382. DOI: [10.1016/j.cocis.2015.11.004](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004)
- Jusoh**, N., Keong, L. K., & Mohd Shariff, A. (2014). Preparation and characterization of Polysulfone membrane for gas separation. In *Advanced Materials Research* (Vol. 917, pp. 307-316). Trans Tech Publications Ltd. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.917.307](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.917.307)
- Kakran**, M., Moosavi, R., Ramanathan, S., Lee, Y. Y., Siew, K. C., Ling, A. A., ... & Gulyás, S. T. S. (2015). Simple green synthesis of metal nanoparticles and their composites for antibacterial applications. *RSC Advances*, 00, 1-3. DOI: [10.1039/C5RA15578A](https://doi.org/10.1039/C5RA15578A)
- Kang**, D. W., & **Shin**, H. S. (2012). Control of size and physical properties of graphene oxide by changing the oxidation temperature. *Carbon letters*, 13(1), 39-43. DOI: [10.5714/CL.2012.13.1.039](https://doi.org/10.5714/CL.2012.13.1.039)
- Kang**, J. H., Kim, T., Choi, J., Park, J., Kim, Y. S., Chang, M. S., ... & Park, C. R. (2016). Hidden second oxidation step of Hummers method. *Chemistry of Materials*, 28(3), 756-764. DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b03700](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03700)
- Karousis**, N., Suarez-Martinez, I., Ewels, C. P., & Tagmatarchis, N. (2016). Structure, properties, functionalization, and applications of carbon nanohorns. *Chemical reviews*, 116(8), 4850-4883. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00611](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00611)
- Khamlich**, S., Ngom, B. D., Kotsedi, C. K., Bouziane, K., Manikandan, E., & Maaza, M. (2014). Morphological and crystallographic properties of rare earth oxides coatings deposited by double dual beam-PLD. *Surface Review and Letters*, 21(01), 1450001. DOI: [10.1142/S0218625X14500012](https://doi.org/10.1142/S0218625X14500012)
- Khan**, A., Wang, J., Li, J., Wang, X., Chen, Z., Alsaedi, A., ... & Wang, X. (2017). The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9), 7938-7958. DOI: [10.1007/s11356-017-8388-8](https://doi.org/10.1007/s11356-017-8388-8)
- Khan**, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan, A. A., & Tremel, W. (2015). Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 18753-18808. DOI: [10.1039/c5ta02240a](https://doi.org/10.1039/c5ta02240a)

- Koga, Y., Fujieda, H., Meguro, H., Ueno, Y., Aoki, T., Miwa, K., & Kainoh, M. (2018).** Biocompatibility of polysulfone hemodialysis membranes and its mechanisms: involvement of fibrinogen and its integrin receptors in activation of platelets and neutrophils. *Artificial organs*, 42(9), E246-E258. DOI: [10.1111/aor.13268](https://doi.org/10.1111/aor.13268)
- Köroğlu, A., Şahin, O., Kürkcüoğlu, I., Dede, D. Ö., Özdemir, T., & Hazer, B. (2016).** Silver nanoparticle incorporation effect on mechanical and thermal properties of denture base acrylic resins. *Journal of Applied Oral Science*, 24(6), 590-596. DOI: [10.1590/1678-775720160185](https://doi.org/10.1590/1678-775720160185)
- Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. (2009).** Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240), 872-876. DOI: [10.1038/nature07872](https://doi.org/10.1038/nature07872)
- Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., & Gorchinskiy, A. D. (1999).** Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chemistry of materials*, 11(3), 771-778. DOI: [10.1021/cm981085u](https://doi.org/10.1021/cm981085u)
- Krol, P. (2007).** Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in materials science*, 52(6), 915-1015. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2006.11.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001)
- Kroto, H. (1988).** Space, stars, C60, and soot. *Science*, 242(4882), 1139-1145. DOI: [10.1126/science.242.4882.1139](https://doi.org/10.1126/science.242.4882.1139)
- Kumari, S., Sharma, P., Yadav, S., Kumar, J., Vij, A., Rawat, P., ... & Majumder, S. (2020).** A novel synthesis of the graphene oxide-silver (GO-AG) nanocomposite for unique physiochemical applications. *ACS omega*, 5(10), 5041-5047. DOI: [10.1021/acsomega.9b03976](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03976)
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008).** Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388. DOI: [10.1126/science.1157996](https://doi.org/10.1126/science.1157996)
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998).** Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482. DOI: [10.1021/jp9731821](https://doi.org/10.1021/jp9731821)

- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, 3(2), 101-105. DOI: [10.1038/nnano.2007.451](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451)
- Li, F., Jiang, X., Zhao, J., & Zhang, S. (2015). Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano energy*, 16, 488-515. DOI: [10.1016/j.nanoen.2015.07.014](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.014)
- Li, S., Zheng, J., Chen, D., Wu, Y., Zhang, W., Zheng, F., ... & Liu, Y. (2013). Yolk-shell hybrid nanoparticles with magnetic and pH-sensitive properties for controlled anticancer drug delivery. *Nanoscale*, 5(23), 11718-11724. DOI: [10.1039/c3nr04032a](https://doi.org/10.1039/c3nr04032a)
- Li, W., Wang, F., Feng, S., Wang, J., Sun, Z., Li, B., ... & Zhao, D. (2013). Sol-gel design strategy for ultradispersed TiO₂ nanoparticles on graphene for high-performance lithium ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 135(49), 18300-18303. DOI: [10.1021/ja4100723](https://doi.org/10.1021/ja4100723)
- Li, Y., Zhang, H., Crespo, M., Porwal, H., Picot, O., Santagiuliana, G., ... & Bilotti, E. (2016). In situ exfoliation of graphene in epoxy resins: a facile strategy to efficient and large scale graphene nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, 8(36), 24112-24122. DOI: [10.1021/acsami.6b07492](https://doi.org/10.1021/acsami.6b07492)
- Liang, Y., Wu, D., Feng, X., & Müllen, K. (2009). Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Advanced materials*, 21(17), 1679-1683. DOI: [10.1002/adma.200803160](https://doi.org/10.1002/adma.200803160)
- Liu, L., Liu, J., Wang, Y., Yan, X., & Sun, D. D. (2011). Facile synthesis of monodispersed silver nanoparticles on graphene oxide sheets with enhanced antibacterial activity. *New Journal of Chemistry*, 35(7), 1418-1423. DOI: [10.1039/C1NJ20076C](https://doi.org/10.1039/C1NJ20076C)
- Liu, L., Zhu, C., Fan, M., Chen, C., Huang, Y., Hao, Q., ... & Sun, D. (2015). Oxidation and degradation of graphitic materials by naphthalene-degrading bacteria. *Nanoscale*, 7(32), 13619-13628. DOI: [10.1039/C5NR02502H](https://doi.org/10.1039/C5NR02502H)
- Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., ... & Chen, Y. (2011). Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano*, 5(9), 6971-6980. DOI: [10.1021/nn202451x](https://doi.org/10.1021/nn202451x)

- Liu, Y., & Chen, Y. (2016).** Synthesis of large scale graphene oxide using plasma enhanced chemical vapor deposition method and its application in humidity sensing. *Journal of Applied Physics*, 119(10), 103301. DOI: [10.1063/1.4942999](https://doi.org/10.1063/1.4942999)
- Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X., & Dai, H. (2008).** PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *Journal of the American Chemical Society*, 130(33), 10876-10877. DOI: [10.1021/ja803688x](https://doi.org/10.1021/ja803688x)
- Lombard, J. (2014).** Once upon a time the cell membranes: 175 years of cell boundary research. *Biology direct*, 9(1), 1-35. DOI: [10.1186/s13062-014-0032-7](https://doi.org/10.1186/s13062-014-0032-7)
- Lowe, S. E., Shi, G., Zhang, Y., Qin, J., Wang, S., Uijtendaal, A., ... & Zhao, H. (2019).** Scalable production of graphene oxide using a 3D-printed packed-bed electrochemical reactor with a boron-doped diamond electrode. *ACS Applied Nano Materials*, 2(2), 867-878. DOI: [10.1021/acsnm.8b02126](https://doi.org/10.1021/acsnm.8b02126)
- Lu, Q., Wu, C., Liu, D., Wang, H., Su, W., Li, H., ... & Yao, S. (2017).** A facile and simple method for synthesis of graphene oxide quantum dots from black carbon. *Green Chemistry*, 19(4), 900-904. DOI: [10.1039/C6GC03092K](https://doi.org/10.1039/C6GC03092K)
- Lv, W., Tang, D. M., He, Y. B., You, C. H., Shi, Z. Q., Chen, X. C., ... & Yang, Q. H. (2009).** Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS nano*, 3(11), 3730-3736. DOI: [10.1021/nn900933u](https://doi.org/10.1021/nn900933u)
- Mahanta, N. K., & Abramson, A. R. (2012).** Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. In *13th InterSociety conference on thermal and thermomechanical phenomena in electronic systems* (pp. 1-6). DOI: [10.1109/ITHERM.2012.6231405](https://doi.org/10.1109/ITHERM.2012.6231405)
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010).** Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814. DOI: [10.1021/nn1006368](https://doi.org/10.1021/nn1006368)
- Marin, L., & Perju, E. (2009).** Polysulfone as polymer matrix for a novel polymer-dispersed liquid crystals system. *Phase Transitions*, 82(7), 507-518. DOI: [10.1080/01411590903043140](https://doi.org/10.1080/01411590903043140)
- Minh, P. N., Hoang, V. T., Dinh, N. X., Van Hoang, O., Van Cuong, N., Hop, D. T. B., ... & Le, A. T. (2020).** Reduced graphene oxide-wrapped silver nanoparticles for applications in ultrasensitive colorimetric detection of Cr (vi) ions and the carbaryl pesticide. *New Journal of Chemistry*, 44(18), 7611-7620. DOI: [10.1039/DoNJ00947D](https://doi.org/10.1039/DoNJ00947D)

- Mohanty, N., & Berry, V. (2008).** Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents. *Nano letters*, 8(12), 4469-4476. DOI: [10.1021/nl802412n](https://doi.org/10.1021/nl802412n)
- Morimoto, N., Kubo, T., & Nishina, Y. (2016).** Tailoring the oxygen content of graphite and reduced graphene oxide for specific applications. *Scientific reports*, 6(1), 1-8. DOI: [10.1038/srep21715](https://doi.org/10.1038/srep21715)
- Mu, X., Wu, X., Zhang, T., Go, D. B., & Luo, T. (2014).** Thermal transport in graphene oxide—from ballistic extreme to amorphous limit. *Scientific reports*, 4(1), 1-9. DOI: [10.1038/srep03909](https://doi.org/10.1038/srep03909)
- Murphy, W., Black, J., & Hastings, G. W. (2016).** *Handbook of biomaterial properties* (2nd ed). USA: Springer.
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., ... & Geim, A. K. (2008).** Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308. DOI: [10.1126/science.1156965](https://doi.org/10.1126/science.1156965)
- Nakajima, T., Mabuchi, A., & Hagiwara, R. (1988).** A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 26(3), 357-361. DOI: [10.1016/0008-6223\(88\)90227-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90227-8)
- Nanko, M. (2009).** Definitions and Categories of Hybrid Materials. *Advances in technology of materials and materials processing journal*, 11(1), 1-8. DOI: [10.2240/azojom00288](https://doi.org/10.2240/azojom00288)
- Nguyen, M. (2016).** Fonctionnalisation covalente de monocouches et bicouches de graphène. (Mémoire de Maîtrès sciences en chimie, Université de Montréal). Montréal, Canada. Disponible sur le site : <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/16088>
- Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A., & Haddon, R. C. (2006).** Solution properties of graphite and graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7720-7721. DOI: [10.1021/jao60680r](https://doi.org/10.1021/jao60680r)
- Olborska, A., Janas-Naze, A., Kaczmarek, Ł., Warga, T., & Halin, D. S. C. (2020).** Antibacterial Effect of Graphene and Graphene Oxide as a Potential Material for Fiber Finishes. *Autex Research Journal*, 20(4), 506-516. DOI : [10.2478/aut-2020-0009](https://doi.org/10.2478/aut-2020-0009)
- Paci, J. T., Belytschko, T., & Schatz, G. C. (2007).** Computational studies of the structure, behavior upon heating, and mechanical properties of graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(49), 18099-18111. DOI: [10.1021/jp075799g](https://doi.org/10.1021/jp075799g)
- Pan, S., & Aksay, I. A. (2011).** Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS nano*, 5(5), 4073-4083. DOI: [10.1021/nn200666r](https://doi.org/10.1021/nn200666r)

- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017).** Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, *90*, 75-127. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004)
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009).** Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, *4*(4), 217-224. DOI: [10.1038/nnano.2009.58](https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58)
- Park, S., Dikin, D. A., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2009).** Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(36), 15801-15804. DOI: [10.1021/jp907613s](https://doi.org/10.1021/jp907613s)
- Patil, A. J., Vickery, J. L., Scott, T. B., & Mann, S. (2009).** Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA. *Advanced Materials*, *21*(31), 3159-3164. DOI: [10.1002/adma.200803633](https://doi.org/10.1002/adma.200803633)
- Pelin, M., Fusco, L., León, V., Martín, C., Criado, A., Sosa, S., ... & Prato, M. (2017).** Differential cytotoxic effects of graphene and graphene oxide on skin keratinocytes. *Scientific reports*, *7*(1), 1-12. DOI: [10.1038/srep40572](https://doi.org/10.1038/srep40572)
- Pierson, H. O. (2012).** *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew.
- Pinnau, I., & Koros, W. J. (1991).** Structures and gas separation properties of asymmetric polysulfone membranes made by dry, wet, and dry/wet phase inversion. *Journal of applied polymer science*, *43*(8), 1491-1502. DOI: [10.1002/app.1991.070430811](https://doi.org/10.1002/app.1991.070430811)
- Poh, H. L., Šaněk, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z., & Pumera, M. (2012).** Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, *4*(11), 3515-3522. DOI: [10.1039/C2NR30490B](https://doi.org/10.1039/C2NR30490B)
- Posudievsky, O. Y., Khazieieva, O. A., Cherepanov, V. V., Dovbeshko, G. I., Shkavro, A. G., Koshechko, V. G., & Pokhodenko, V. D. (2013).** Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk MoS₂. *Journal of Materials Chemistry C*, *1*(39), 6411-6415. DOI: [10.1039/C3TC30856A](https://doi.org/10.1039/C3TC30856A)
- Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S., Basu, S., & Mishra, M. (2018).** Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, *8*(2), 123-137. DOI: [10.1007/s40097-018-0265-6](https://doi.org/10.1007/s40097-018-0265-6)

- Purbia, R., & Paria, S. (2015).** Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale*, 7(47), 19789-19873. DOI: [10.1039/c5nr04729c](https://doi.org/10.1039/c5nr04729c)
- Ray, C., & Pal, T. (2017).** Retracted Article: Recent advances of metal-metal oxide nanocomposites and their tailored nanostructures in numerous catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9465-9487. DOI: [10.1039/C7TA02116J](https://doi.org/10.1039/C7TA02116J)
- Ruess, G., & Vogt, F. (1948).** Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 78(3-4), 222-242. DOI: [10.1007/BF01141527](https://doi.org/10.1007/BF01141527)
- Ruiz, O. N., Fernando, K. S., Wang, B., Brown, N. A., Luo, P. G., McNamara, N. D., ... & Bunker, C. E. (2011).** Graphene oxide: a nonspecific enhancer of cellular growth. *ACS nano*, 5(10), 8100-8107. DOI : [10.1021/nn202699t](https://doi.org/10.1021/nn202699t)
- Rusu, G. I., Airinei, A., Hamciuc, V., Rusu, G. G., Râmbu, P., Diciu, M., ... & Rusu, M. (2009).** Electronic and optical properties of some polysulfone-polydimethylsiloxane copolymers in thin films. *Journal of Macromolecular Science®*, 48(2), 238-253. DOI: [10.1080/00222340802566218](https://doi.org/10.1080/00222340802566218)
- Salas, E. C., Sun, Z., Lüttge, A., & Tour, J. M. (2010).** Reduction of graphene oxide via bacterial respiration. *ACS nano*, 4(8), 4852-4856. DOI : [10.1021/nn101081t](https://doi.org/10.1021/nn101081t)
- Salavagione, H. J., Gomez, M. A., & Martinez, G. (2009).** Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly (vinyl alcohol). *Macromolecules*, 42(17), 6331-6334. DOI: [10.1021/ma900845w](https://doi.org/10.1021/ma900845w)
- Salvio, R., Krabbenborg, S., Naber, W. J., Velders, A. H., Reinhoudt, D. N., & van der Wiel, W. G. (2009).** The Formation of large-area conducting graphene-like platelets. *Chemistry-A European Journal*, 15(33), 8235-8240. DOI: [10.1002/chem.200900661](https://doi.org/10.1002/chem.200900661)
- Santos, C. M., Tria, M. C. R., Vergara, R. A. M. V., Ahmed, F., Advincula, R. C., & Rodrigues, D. F. (2011).** Antimicrobial graphene polymer (PVK-GO) nanocomposite films. *Chemical Communications*, 47(31), 8892-8894. DOI: [10.1039/c1cc11877c](https://doi.org/10.1039/c1cc11877c)
- Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., ... & Aksay, I. A. (2006).** Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535-8539. DOI: [10.1021/jp060936f](https://doi.org/10.1021/jp060936f)

- Scholz, W., & Boehm, H. P. (1969).** Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369(3-6), 327-340. DOI: [10.1002/zaac.19693690322](https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322)
- Schuemacher, A. C., & Hoffmann, R. W. (2001).** Condensation between isocyanates and carboxylic acids in the presence of 4-Dimethylaminopyridine (DMAP), a mild and efficient synthesis of amides. *Synthesis*, 2001(02), 0243-0246. DOI : [10.1055/s-2001-10813](https://doi.org/10.1055/s-2001-10813)
- Scifo, L. (2007).** Structuration et Propriétés Electroniques de Matériaux π -Conjugués Modèles Sondées à l'Echelle Moléculaire par Microscopie en Champ Proche. (Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I).Grenoble, France. Disponible sur le site : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00196927/fr/>
- Sehrawat, P., Islam, S. S., Mishra, P., & Ahmad, S. (2018).** Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Scientific reports*, 8(1), 1-13. DOI: [10.1038/s41598-018-21686-2](https://doi.org/10.1038/s41598-018-21686-2)
- Sengupta, J. (2019).** Different Synthesis Routes of Graphene-Based Metal Nanocomposites. *arXiv preprint arXiv:1911.01720*. DOI: [10.1007/978-3-030-10614-0_30-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10614-0_30-1)
- Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., & Ye, M. (2009).** Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chemistry of materials*, 21(15), 3514-3520. DOI: [10.1021/cm901247t](https://doi.org/10.1021/cm901247t)
- Shin, J. W., Kim, K. J., Yoon, J., Jo, J., El-Said, W. A., & Choi, J. W. (2017).** Silver nanoparticle modified electrode covered by graphene oxide for the enhanced electrochemical detection of dopamine. *Sensors*, 17(12), 2771. DOI: [10.3390/s17122771](https://doi.org/10.3390/s17122771)
- Si, Y., & Samulski, E. T. (2008).** Synthesis of water soluble graphene. *Nano letters*, 8(6), 1679-1682. DOI: [10.1021/nl080604h](https://doi.org/10.1021/nl080604h)
- Silhavy, T. J., Kahne, D., & Walker, S. (2010).** The bacterial cell envelope. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 2(5), a000414. DOI: [10.1101/cshperspect.a000414](https://doi.org/10.1101/cshperspect.a000414)
- Šimek, P., Sofer, Z., Jankovský, O., Sedmidubský, D., & Pumera, M. (2014).** Oxygen-free highly conductive graphene papers. *Advanced Functional Materials*, 24(31), 4878-4885. DOI: [10.1002/adfm.201304284](https://doi.org/10.1002/adfm.201304284)
- Singh, R. K., Kumar, R., & Singh, D. P. (2016).** Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC advances*, 6(69), 64993-65011. DOI : [10.1039/C6RA07626B](https://doi.org/10.1039/C6RA07626B)

- Siot, A. (2018).** *Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés* (Thèse de doctorat, IMT-MINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom). Alès, France. Disponible sur le site : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01976534/document>
- Smith, A. T., La Chance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L. (2019).** Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 1(1), 31-47. DOI : [10.1016/j.nanoms.2019.02.004](https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004)
- Solane, P.Y. (2012).** Spectroscopie Optique du Graphite et du Graphène sous Champ Mégagauss. Gaz (Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III), Toulouse, France. Disponible sur le site : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00777855/document>
- Sreepasad, T. S., & Berry, V. (2013).** How do the electrical properties of graphene change with its functionalization?. *Small*, 9(3), 341-350. DOI: [10.1002/sml.201202196](https://doi.org/10.1002/sml.201202196)
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... & Ruoff, R. S. (2007).** Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45(7), 1558-1565. DOI : [10.1016/j.carbon.2007.02.034](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034)
- Stewart D.A & Mkhoyan K.A. (2011)** Graphene Oxide: Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Applications (1^{ère} éd). Heidelberg, llemagne: Springer. Disponible sur le site : https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8_14
- Su, C. Y., Xu, Y., Zhang, W., Zhao, J., Tang, X., Tsai, C. H., & Li, L. J. (2009).** Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. *Chemistry of Materials*, 21(23), 5674-5680. DOI: [10.1021/cm902182y](https://doi.org/10.1021/cm902182y)
- Subrahmanyam, K. S., Manna, A. K., Pati, S. K., & Rao, C. N. R. (2010).** A study of graphene decorated with metal nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 497(1-3), 70-75. DOI : [10.1016/j.cplett.2010.07.091](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.07.091)
- Suk, J. W., Piner, R. D., An, J., & Ruoff, R. S. (2010).** Mechanical properties of monolayer graphene oxide. *ACS nano*, 4(11), 6557-6564. DOI: [10.1021/nn101781v](https://doi.org/10.1021/nn101781v)
- Sun, L., & Fugetsu, B. (2013).** Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207-210. DOI: [10.1016/j.matlet.2013.07.072](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.072)
- Suslick, K. S. (1990).** Sonochemistry. *science*, 247(4949), 1439-1445. DOI: [10.1126/science.247.4949.1439](https://doi.org/10.1126/science.247.4949.1439)

- Szabó, T.,** Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*, 18(11), 2740-2749. DOI: [10.1021/cm060258+](https://doi.org/10.1021/cm060258+)
- Tang, L.,** Li, X., Ji, R., Teng, K. S., Tai, G., Ye, J., ... & Lau, S. P. (2012). Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22(12), 5676-5683. DOI : [10.1039/C2JM15944A](https://doi.org/10.1039/C2JM15944A)
- Tavares, R., C.** (2006). *Etude et réalisation de jonctions p/n en diamant* (Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble1). Grenoble, France. Disponible sur le site : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00201822/>
- Thomson, S.** (2018). Tuning the Photoluminescence of Graphène Oxide. Technical Report, AN_P56, Edinburgh Instruments, Ltd. Disponible sur le site : <https://www.researchgate.net/publication/330684918>
- Trabelsi, O.** (2011). *Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel*. (Thèse de doctorat, Université Champagne-Ardenne). Reims, France. Disponible sur le site : <https://www.theses.fr/2011REIMS029>
- Vatsha, B.,** Ngila, J. C., & Moutloali, R. (2015). Development of Ag/GO incorporated onto PES membrane with improved anti-fouling property. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 4(3), 98-109. DOI : [10.6000/1929-6037.2015.04.03.1](https://doi.org/10.6000/1929-6037.2015.04.03.1)
- Voiry, D.** (2010). *Solubilisation et fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbones et autres formes de carbone nanostructurées* (Thèse de doctorat, Ecole doctorale des Sciences Chimiques, Université Bordeaux 1). Bordeaux, France. Disponible sur le site : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00584299/>
- Voiry, D.,** Yang, J., Kupferberg, J., Fullon, R., Lee, C., Jeong, H. Y., ... & Chhowalla, M. (2016). High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science*, 353(6306), 1413-1416. DOI: [10.1126/science.aah3398](https://doi.org/10.1126/science.aah3398)
- Wang, S.,** Chia, P. J., Chua, L. L., Zhao, L. H., Png, R. Q., Sivaramakrishnan, S., ... & Ho, P. K. H. (2008). Band-like transport in surface-functionalized highly solution-processable graphene nanosheets. *Advanced Materials*, 20(18), 3440-3446. DOI: [10.1002/adma.200800279](https://doi.org/10.1002/adma.200800279)
- Wang, X. Y.,** Narita, A., & Müllen, K. (2017). Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. *Nature Reviews Chemistry*, 2(1), 1-10. DOI: [10.1038/s41570-017-0100](https://doi.org/10.1038/s41570-017-0100)

- Wang, X., Tang, H., Huang, S., & Zhu, L. (2014).** Fast and facile microwave-assisted synthesis of graphene oxide nanosheets. *RSC advances*, 4(104), 60102-60105. DOI: [10.1039/C4RA12022A](https://doi.org/10.1039/C4RA12022A)
- Webb, T.C. & Stewart, H.J. (2009).** Le graphite. Ministère des Ressources naturelles du Nouveau Brunswick, Division des minéraux, des politiques et de la planification, Profil des minéraux commercialisables, no 3, 7 p. Disponible sur le site : https://welcomenb.ca/content/dam/gnb/Departments/en/pdf/Minerals-Minerales/MCP_3-f.pdf
- Wenten, I. G., Aryanti, P. T. P., Khoiruddin, K., Hakim, A. N., & Himma, N. F. (2016).** Advances in polysulfone-based membranes for hemodialysis. *Journal of Membrane Science and Research*, 2(2), 78-89. DOI: [10.22079/JMSR.2016.19155](https://doi.org/10.22079/JMSR.2016.19155)
- Wick, P., Louw-Gaume, A. E., Kucki, M., Krug, H. F., Kostarelos, K., Fadeel, B., ... & Bianco, A. (2014).** Classification framework for graphene-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7714-7718. DOI: [10.1002/anie.201403335](https://doi.org/10.1002/anie.201403335)
- Wick, P., Louw-Gaume, A. E., Kucki, M., Krug, H. F., Kostarelos, K., Fadeel, B., ... & Bianco, A. (2014).** Classification framework for graphene-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7714-7718. DOI: [10.1002/anie.201403335](https://doi.org/10.1002/anie.201403335)
- Wu, X., Cao, H., Li, B., & Yin, G. (2011).** The synthesis and fluorescence quenching properties of well soluble hybrid graphene material covalently functionalized with indolizine. *Nanotechnology*, 22(7), 075202. DOI: [10.1088/0957-4484/22/7/075202](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075202)
- Yang, H., Li, F., Shan, C., Han, D., Zhang, Q., Niu, L., & Ivaska, A. (2009).** Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. *Journal of Materials Chemistry*, 19(26), 4632-4638. DOI: [10.1039/B901421G](https://doi.org/10.1039/B901421G)
- Yang, J., Zang, C., Sun, L., Zhao, N., & Cheng, X. (2011).** Synthesis of graphene/Ag nanocomposite with good dispersibility and electroconductibility via solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1-2), 270-274. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2011.04.002](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.002)
- Yang, L., Zhang, R., Liu, B., Wang, J., Wang, S., Han, M. Y., & Zhang, Z. (2014).** Π -conjugated carbon radicals at graphene oxide to initiate ultrastrong chemiluminescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(38), 10109-10113. DOI: [10.1002/anie.201405295](https://doi.org/10.1002/anie.201405295)

- Yang, S., Feng, X., Ivanovici, S., & Müllen, K. (2010).** Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards high-performance anode materials for lithium storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(45), 8408-8411. DOI: [10.1002/anie.201003485](https://doi.org/10.1002/anie.201003485)
- Yohe, G. R., Hill, D. R., Dunbar, J. E., & Scheidt, F. M. (1953).** Coal Oxidation. Comparative Studies on Phenols. *Journal of the American Chemical Society*, 75(11), 2688-2693. DOI: [10.1021/ja01107a041](https://doi.org/10.1021/ja01107a041)
- Yu, D., Yang, Y., Durstock, M., Baek, J. B., & Dai, L. (2010).** Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer- heterojunction photovoltaic devices. *ACS nano*, 4(10), 5633-5640. DOI: [10.1021/nn101671t](https://doi.org/10.1021/nn101671t)
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016).** High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Scientific reports*, 6(1), 1-7. DOI: [10.1038/srep36143](https://doi.org/10.1038/srep36143)
- Zandiatashbar, A., Lee, G. H., An, S. J., Lee, S., Mathew, N., Terrones, M., ... & Koratkar, N. (2014).** Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. *Nature communications*, 5(1), 1-9. DOI : [10.1038/ncomms4186](https://doi.org/10.1038/ncomms4186)
- Zeng, F., Xu, D., Zhan, C., Liang, C., Zhao, W., Zhang, J., ... & Ma, X. (2018).** Surfactant-free synthesis of graphene oxide coated silver nanoparticles for Sers biosensing and intracellular drug delivery. *ACS Applied Nano Materials*, 1(6), 2748-2753. DOI: [10.1021/acsanm.8b00444](https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00444)
- Zhang, Y., Liu, T., Meng, B., Li, X., Liang, G., Hu, X., & Wang, Q. J. (2013).** Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector. *Nature communications*, 4(1), 1-11. DOI: [10.1038/ncomms2830](https://doi.org/10.1038/ncomms2830)
- Zhang, Y., Ma, H. L., Zhang, Q., Peng, J., Li, J., Zhai, M., & Yu, Z. Z. (2012).** Facile synthesis of well-dispersed graphene by γ -ray induced reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 22(26), 13064-13069. DOI: [10.1039/C2JM32231E](https://doi.org/10.1039/C2JM32231E)
- Zhao, J., Pei, S., Ren, W., Gao, L., & Cheng, H. M. (2010).** Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS nano*, 4(9), 5245-5252. DOI: [10.1021/nn1015506](https://doi.org/10.1021/nn1015506)
- Zhao, M., Shan, T., Wu, Q., & Gu, L. (2020).** The Antibacterial Effect of Graphene Oxide on Streptococcus mutans. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 20(4), 2095-2103. DOI: [10.1166/jnn.2020.17319](https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17319)

- Zheng, P., & Wu, N. (2017).** Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review. *Chemistry–An Asian Journal*, *12*(18), 2343-2353. DOI: [10.1002/asia.201700814](https://doi.org/10.1002/asia.201700814)
- Zhou, X., Huang, X., Qi, X., Wu, S., Xue, C., Boey, F. Y., ... & Zhang, H. (2009).** In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(25), 10842-10846. DOI: [10.1021/jp903821n](https://doi.org/10.1021/jp903821n)
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010).** Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, *22*(35), 3906-3924. DOI: [10.1002/adma.201001068](https://doi.org/10.1002/adma.201001068)
- Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., & Alvarez, P. J. (2009).** Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water research*, *43*(3), 715-723. DOI: [10.1016/j.watres.2008.11.014](https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.014)
- Zu, S. Z., & Han, B. H. (2009).** Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: formation of supramolecular hydrogel. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(31), 13651-13657. DOI: [10.1021/jp903588](https://doi.org/10.1021/jp903588)

Chapitre II

Matériaux & Méthodes Expérimentales

Chapitre II

MATERIAUX, METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1	INTRODUCTION.....	85
II.2	PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES ET LEURS CARACTERISTIQUES.....	85
II.2.1	Le polysulfone (PSU).....	85
II.2.2	Le graphite	86
II.2.3	La triphénylphosphine	86
II.2.4	Les réactifs et les solvants	87
II.2.5	Les milieux de culture	87
II.2.6	Les souches bactériennes testées	88
II.3	METHODOLOGIE D'ELABORATION DES MATERIAUX	90
II.3.1	Synthèse de l'oxyde de graphène (GO).....	90
II.3.2	Synthèse du nanohybride GO-Ag	90
II.3.3	Préparation des films nanocomposites PSU/GO-Ag	90
II.3.4	Préparation des milieux de culture	91
II.3.5	Activité antibactérienne du nanohybride GO-Ag	91
II.3.6	L'effet du temps de contact et la concentration sur l'activité antibactérienne du GO-Ag.....	92
II.3.7	Cytotoxicité du nanohybride GO-Ag sur les cellules eucaryotes.....	93
II.3.8	Activité antibactérienne des nanocomposites PSU/GO-Ag.....	93
II.4	TECHNIQUES D'ANALYSES.....	94
II.4.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	94
II.4.2	Spectroscopie ultraviolet -visible (UV-Vis).....	95
II.4.3	Spectroscopie Raman	95
II.4.4	Diffraction des rayons-X (DRX).....	95
II.4.5	Spectroscopie de fluorescence X (XRF).....	96
II.4.6	Analyse du potentiel Zeta et la distribution de la taille de nanoparticules	96
II.4.7	Microscopie à force atomique (AFM).....	97
II.4.8	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	98
II.4.9	Microscopie confocale (MC).....	98
II.4.10	Mesure de l'angle de contact.....	99
II.4.11	L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/DTG).....	99
II.4.12	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	99
II.4.13	Propriétés mécaniques en traction.....	100
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		100

Chapitre II

MATÉRIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents matériaux utilisés dans cette étude et nous décrirons en premier lieu les étapes de l'oxydation du graphite en oxyde de graphène, de la synthèse du nanohybride GO-Ag. Après quoi la méthodologie et les conditions opératoires de préparation des nanocomposites seront présentées ainsi que les souches bactériennes testées et les approches suivies pour évaluer l'activité bactéricide du nanohybride synthétisé et des nanocomposites préparés. Nous finirons par présenter les techniques de caractérisation et les appareils utilisés.

II.2 PRESENTATION DES MATÉRIAUX UTILISÉS ET LEURS CARACTÉRISTIQUES

II.2.1 Le polysulfone (PSU)

Le polymère utilisé dans cette étude est un polysulfone thermoplastique dont le motif répond à la formule d'un poly(éther arylsulfone) (**Figure II.1**). Il se présente sous la forme de granulés jaunâtres commercialisé sous la référence CAS N ° 25135-51-7 par la société «Sigma-Aldrich».

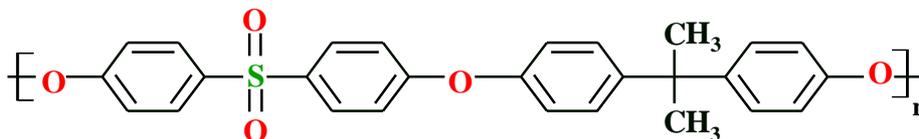


Figure II.1 : Structure chimique du polysulfone (PSU)

Les caractéristiques du PSU décrites par le fournisseur sont regroupées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Caractéristiques générales du polysulfone (**Sigma-Aldrich, 2017**)

Caractéristiques	Valeur	Unité	Méthode/Référence
Poids moléculaire	~22.000	g/mol	Sigma-Aldrich
Densité volumique de masse 25 °C	1.24	g/ml	Sigma-Aldrich
Indice de fluidité 343 °C/2.16 kg	6.5	g/10 min	ASTM D1238
Température de transition vitreuse, Tg	190	°C	Sigma-Aldrich

II.2.2 Le graphite

Le graphite utilisé dans cette étude est une poudre de particules < 20 µm fourni par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS 7782-42-5. Ses caractéristiques physiques sont rassemblées dans le dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques du graphite (**Sigma-Aldrich, 2017**)

Propriétés physiques	
Forme physique	Poudre
Couleur	Du gris foncé au noir
Taille de particules	< 20 µm
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Point de fusion °C	3652-3697

II.2.3 La triphénylphosphine

La triphénylphosphine est un composé organophosphoré de formule $P(C_6H_5)_3$ (**Figure II.2**), parfois abrégé en PPh_3 . Elle est largement utilisée dans la synthèse de composés organiques, organométalliques, elle a été combinée avec les nanoparticules d'or pour obtenir un nanohybride Au- PPh_3 comme agent anticancéreux (**Adokoh et al., 2014**). Au cours de notre travail, la triphénylphosphine utilisée a été commercialisé par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS 603-35-0. Le **Tableau II.3** résume ses caractéristiques telles que décrites par le fournisseur.

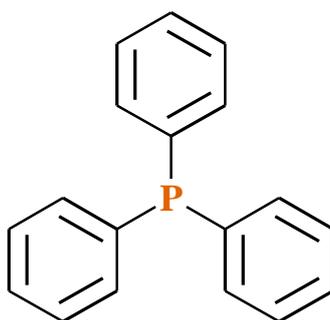


Figure II.2 : Structure chimique de la triphénylphosphine (PPh_3)

Tableau II.3 : Caractéristiques physiques de la triphénylphosphine (Sigma-Aldrich, 2017)

Caractéristiques	
Forme physique	Liquide
Couleur	Transparent
Pureté %	≥ 99
Température d'ébullition °C/1013 hPa	377
Densité de masse volumique g/cm ³ à 20 °C	1.194

II.2.4 Les réactifs et les solvants

L'acide sulfurique (H₂SO₄, 98 %), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30 %), l'acide chlorhydrique (HCl, 36%), le nitrate de sodium (NaNO₃, 99 %), le nitrate d'argent (AgNO₃, 99,8 %) et le chlorure de sodium (NaCl > 99 %) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisés tels quels. Le solvant N,N'-diméthylformamide (DMF, 99 %) ont également été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le permanganate de potassium (KMnO₄, 99,5 %) a été acheté auprès de Fisher et utilisé tel que reçu.

II.2.5 Les milieux de culture

Le milieu est l'environnement dans lequel vivent ou sont placés des organismes vivants. En laboratoire, la détermination d'une souche microorganique passe souvent par sa mise en culture sur (ou dans) des milieux spécialement conçus pour cet usage : ce sont les milieux de culture. La plupart d'entre eux sont sélectifs, c'est-à-dire qu'ils vont contenir les éléments nutritifs nécessaires à une souche particulière ou à un groupe particulier (Bonnet et al., 2019). Au cours de ce travail les milieux de culture ont été sélectionnés en fonction des exigences des souches testées.

✓ Luria-Bertani (LB)

Le milieu de culture Luria-Bertani est un milieu de culture nutritif, sa composition permet de favoriser la croissance des espèces bactériennes en culture. Il a été utilisé à l'état liquide.

✓ Mueller-Hinton (MH)

La gélose Mueller-Hinton est un milieu standardisé recommandé pour l'étude de la sensibilité aux antibiotiques des bactéries peu exigeantes tel que les souches testé dans cette étude.

✓ Potato Dextrose Agar (PDA)

La gélose dextrosée à la pomme de terre est un milieu de culture microbiologique courant produit à base d'infusion de pomme de terre et de dextrose. C'est le milieu de culture le plus largement utilisé pour cultiver des mycètes (champignons) et des bactéries qui attaquent les plantes vivantes ou la matière organique végétale en décomposition.

II.2.6 Les souches bactériennes testées

La plupart des souches bactériennes sélectionnées pour les tests au cours de cette étude se distinguent par leur pouvoir pathogène, sa capacité d'acquérir une résistance à certaines familles d'antibiotiques et responsables des infections nosocomiales qui définies comme des infections associées aux soins de santé ou des infections acquises à l'hôpital, aussi appelée infection hospitalière, parmi les modes de transmission de ces infections : le contact direct avec des éléments contaminés (le matériel hospitalier, les dispositifs chirurgicaux et médicaux, l'air, l'eau et les aliments) (Khan et al., 2017). Le **Tableau II.4** résume les caractéristiques importantes de ces souches.

Les souches référencées ont été fournies par le laboratoire de microbiologie appliquée de l'université de Sétif -1-, tandis que les souches non référencées ont été acquises auprès du laboratoire de microbiologie de l'hôpital de Sétif (CHUS).

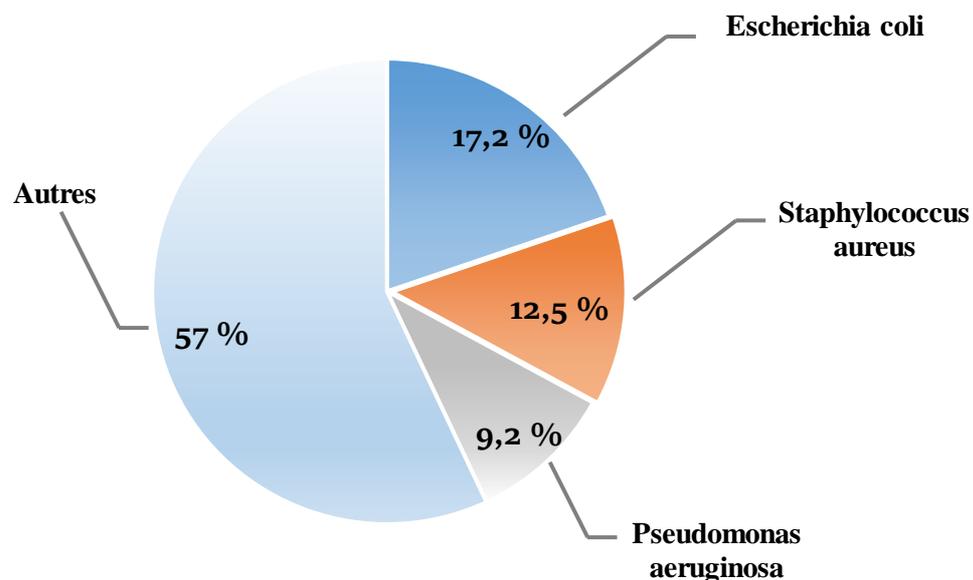


Figure II.3 : Les microorganismes responsables des infections nosocomiales dans les hôpitaux de la région méditerranéenne y compris l'Algérie (Amazian et al., 2010)

Tableau II.4 : Résumé des caractéristiques les plus importantes des différentes souches bactériennes testées

Bactérie/Abréviation	Type	Référence	Pouvoir Pathologique
<i>Escherichia coli/E.coli</i>	Gram Négatif	ATCC 25922	Inflammations du système digestif/Infections urinaires/Méningites néonatales chez les nouveau nés (Black, 2015, Xie et al., 2016)
<i>Serratia marcescens</i>	Gram Négatif	/	Infection urinaires, voies respiratoires, plaies et yeux (Maki, 1973, Forrester et al., 2020)
<i>Shigella sp</i>	Gram Négatif	/	Infections intestinales (Tinevez, 2019)
<i>Salmonella sp</i>	Gram Négatif	/	Fièvre typhoïde/Toxi-infection alimentaire collective (Tang, 2014)
<i>Serratia liquefaciens</i>	Gram Négatif	/	Infections du système circulatoire (Bennett et al., 2014)
<i>Proteus sp</i>	Gram Négatif	/	Infections urinaires (Jacobsen, 2008)
<i>Enterobacter cloacae</i>	Gram Négatif	/	Infections urinaires/infection respiratoire aigüe /infections cutanées (Black, 2015)
<i>Pseudomonas aeruginosa/P.aeruginosa</i>	Gram Négatif	ATCC 27853	Infection de l'oeil, des plaies (plaies opératoires), des urines (après sondages), gastro-intestinales et des poumons (après bronchoscopie)/Méningites d'inoculation / Leucémie (Goldman & Schafer, 2011)
<i>Bacillus subtilis/B.subtilis</i>	Gram Positif	168	Intoxication alimentaire (Granum & Lund, 1997)
<i>Enterococcus faecalis</i>	Gram Positif	/	Infections mortelles/Inflammations chroniques de l'intestin (Siqueira Jr et al., 2002)
<i>Methicillin-resistant Staphylococcus aureus - MRSA-</i>	Gram Positif	/	Infections cutanées /Infection respiratoire aigüe/ Bactériémie (une décharge massive de bactéries dans le sang) (Brumfitt & Hamilton-Miller, 1989)
<i>Staphylococcus aureus/S.aureus</i>	Gram Positif	ATCC 25923	Intoxications alimentaires/Infections localisées suppurées/Infections potentiellement mortelles (patient immunodéprimé, prothèses cardiaques) (Otto, 2014)

I.3 MÉTHODOLOGIE D'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX

II.3.1 Synthèse de l'oxyde de graphène (GO)

Le GO a été synthétisé à partir de la poudre de graphite en utilisant l'approche Hummers avec une légère modification (Xu & Wang, 2009). Typiquement, 4 g de graphite et 2,5 g de nitrate de sodium (NaNO_3) ont été mélangés à 100 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4). Le mélange a ensuite été soumis à une sonication dans un bain à ultrasons (Fichebrand FB15051/60 Hz - 280W) pendant 30 minutes à 25 °C puis agité en continu dans un bain de glace pendant 4 h pour maintenir la température du mélange inférieure à 5 °C. 12 g de permanganate de potassium (KMnO_4) ont été ajoutés lentement à la solution sous agitation pendant 20 min. Le mélange a été agité pendant 24 h à 35 °C, ensuite il a été dilué en ajoutant 200 ml d'eau. Afin de réduire le KMnO_4 et le MnO_2 résiduels, la suspension résultante a encore été traitée avec 20 ml d'une solution de H_2O_2 (30 %). Le mélange récupéré a été filtré puis lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois (élimination des acides résiduels) jusqu'à atteindre un pH neutre. La poudre obtenue a été séchée dans une étuve à 65 °C pendant 36 h.

II.3.2 Synthèse du nanohybride GO-Ag

Le nanohybride GO-Ag a été préparé en deux étapes par une simple approche. Brièvement, une quantité de 20 mg de GO a été dispersée dans 60 ml de PPh_3 suivi d'une sonication pendant 1 h. Après cela, le mélange a été chauffé au reflux sous agitation vigoureuse pendant 24 h à 200 °C. Une autre solution a été préparée, en dissolvant 1,4 mg d' AgNO_3 dans 20 ml de PPh_3 avant d'être ajoutée à la suspension GO- PPh_3 . Après ultrasonication de 30 min, le mélange a été maintenu pendant 24 h à 80 °C sous agitation continue dans un système de reflux jusqu'à ce que la couleur de la suspension devienne noir-vert indiquant la formation de particules d'argent. Le produit final a été centrifugé à 4000 tr min^{-1} pendant 1 h et lavé plusieurs fois avec l'éthanol. Enfin, le nanohybride GO-Ag a été séché sous vide à 80 °C pendant 24 h.

II.3.3 Préparation des films nanocomposites PSU/GO-Ag

Les nanocomposites PSU/GO-Ag ont été préparés par une méthode de mélange en solution. Initialement, le polysulfone a été séché à 80 °C pendant 24 h. Le N,N-diméthylformamide (DMF) a été utilisé comme solvant pour dissoudre le PSU à 80 °C pour former une solution transparente qui a ensuite été mélangée avec une dispersion de GO-Ag/DMF. Puis, la solution préparée a été soumise à une sonication à 80 °C pendant 12 h jusqu'à l'obtention d'une

solution homogène visqueuse noire. Le mélange résultant a ensuite été agité pendant 6 h à 80 °C. Après cela, la solution mélangée a été coulée en un film mince en utilisant une machine de revêtement automatique. Le solvant a été évaporé à température ambiante pour obtenir des films PSU/GO-Ag d'épaisseur uniforme. Enfin, les films ont été séchés à 80 °C à l'air libre pendant 2 jours.

Le même protocole a été suivi pour la préparation des films avec des concentrations 0.2, 0.6 et 1.0 % en poids de GO-Ag.

Tableau II.5 : Composition et codes des nanocomposites élaborés

GO-Ag (% en poids)	Code du nanocomposite
0.0	PSU
0.2	PSU/0.2 %GO-Ag
0.6	PSU/0.6 %GO-Ag
1.0	PSU/1.0 %GO-Ag

II.3.4 Préparation des milieux de culture

Dans une fiole jaugée une quantité adéquate de la poudre du milieu a été diluée dans l'eau distillée stérile. Le mélange liquide de LB a été versé dans des tubes à essais stériles, puis fermés hermétiquement afin de les utiliser directement après autoclavage.

En ce qui concerne le MH et le PDA, le mélange liquide de chaque milieu a été versé dans des flacons en verre stériles, éventuellement fermé afin de les faire passer à l'autoclave. Après le cycle de stérilisation, le liquide de chaque milieu a été coulé dans des boîtes de pétri sur une hauteur de 4 mm et laisser solidifier sur paillasse.

II.3.5 Activité antibactérienne du nanohybride GO-Ag

L'activité antibactérienne des nanoparticules de GO et du GO-Ag a été évaluée vis-à-vis des douze différentes espèces à Gram négatif (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Serratia marcescens*, *Shigella sp*, *Salmonella sp*, *Serratia liquefaciens*, *Proteus sp*, *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) et à Gram positif (*Bacillus subtilis* 168, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline -MRSA-, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923).

La méthode de diffusion sur l'agar a été utilisée pour évaluer l'activité antibactérienne de GO et de GO-Ag, les espèces bactériennes à tester ont été cultivées en milieu Luria-Bertani liquide (LB) à 37 °C pendant 24 h. Les suspensions des cellules bactériennes obtenues après la culture ont été diluées avec l'eau physiologique (1 % v/v) jusqu'à ce qu'une concentration de 10^{-6} CFU ml⁻¹ soit atteinte. Une boucle d'inoculum de la suspension bactérienne diluée a été striée sur la surface des boîtes de gélose (MH) à l'aide d'un écouvillon stérile. Ensuite, en utilisant une micropipette, une goutte de 25 µl de chaque solution de GO et de GO-Ag (50 µg ml⁻¹) a été placée doucement, chacune, sur un côté à un endroit précis de la surface inoculée, ensuite, ces boîtes ont été incubées à 37 °C pendant 24 h. La formation d'un cercle transparent (zone d'inhibition) à la place des gouttes précédemment placées témoigne de l'incapacité des bactéries à se multiplier à cet endroit, ce qui indique l'activité antibactérienne des solutions testées.

II.3.6 L'effet du temps de contact et la concentration sur l'activité antibactérienne du GO-Ag

La méthode de la plaque étalée a été utilisée pour étudier l'effet du temps de contact et de la concentration sur l'activité antibactérienne de GO-Ag vis-à-vis des bactéries à Gram positif (*Bacillus subtilis* 168, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) et à Gram négatif (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853).

100 µl de cellules bactériennes (10^{-6} - 10^{-7} CFU ml⁻¹) ont été incubés avec 10 ml de dispersions GO-Ag/eau physiologique dans un incubateur/agitateur/secoueur à 200 tr min⁻¹ pendant 2 h. Des séries de dilutions cellulaires de 10-fois (100 µl chacune) ont été étalées sur des boîtes d'agar et incubées à 37 °C pendant 24 h. La lecture a été effectuée après cette période en comptant les colonies et en comparant à celles des boîtes témoins pour estimer l'effet de GO-Ag sur le taux d'inhibition de la croissance bactérienne. En répétant la même expérience, à l'exception de la période d'incubation, qui s'est étendue à 4 h au lieu de 2 h, on peut étudier l'effet du temps sur l'activité antibactérienne. En ce qui concerne l'effet de la concentration, des différentes concentrations de GO-Ag (5, 10 et 15 µg ml⁻¹) ont été préparées et incubées avec des suspensions des cellules bactériennes (10^{-6} - 10^{-7} CFU ml⁻¹) pendant 2 h à 37 °C sous une vitesse d'agitation de 200 tr min⁻¹.

La perte de viabilité des bactéries (%) a été déterminée par le dénombrement des colonies selon la formule suivante :

$$LV(\%) = \frac{N_c - N_t}{N_c} \times 100 \quad [I]$$

Avec : LV : Taux de perte de viabilité des bactéries ;

Nc: Nombre de colonies dans les boîtes pétri témoins ;

Nt: Nombre de colonies dans les boîtes pétri traitées.

Il est à noter que le nombre de colonies dans les boîtes pétri témoins et traitées a été compté dans le même rapport de dilution.

Afin de mieux comprendre l'effet de l'interaction entre la bactérie et la surface de GO-Ag, des images MEB ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque NEOSCOPE. Des suspensions cellulaires d'*E. coli* ont été passées à travers une membrane de faible porosité (0.22 μm). Les particules retenues par le filtre ont été fixées avec du glutaraldéhyde et du tétraoxyde d'osmium, suivi d'un séchage à l'air. Enfin, la morphologie des cellules d'*E. coli* a été examinée.

II.3.7 Cytotoxicité du nanohybride GO-Ag sur les cellules eucaryotes

Étant donné que le nanohybride GO-Ag est destiné à être utilisé dans des applications médicales, il serait nécessaire d'évaluer sa cytotoxicité sur des cellules eucaryotes. Dans ce contexte, des concentrations de 500 et 1000 ppm de GO-Ag ont été ajoutées au milieu Potato Dextrose Agar (PDA). Des disques mycéliens prélevés sur une préculture de souches de *Fusarium* ont été placés au centre des boîtes pétri contenant le milieu PDA/GO-Ag et incubés à 30 °C pendant 7 jours.

II.3.8 Activité antibactérienne des nanocomposites PSU/GO-Ag

Pour évaluer la capacité de GO-Ag à maintenir l'effet bactéricide lorsqu'il est utilisé comme nanocharge dans la matrice PSU, la méthode de la norme industrielle japonaise (*JIS Z 2801: 2000*) a été adoptée (**Figure II.4**). Deux types de bactéries ont été choisis : *Escherichia coli* (*E. coli* ATCC 25922) comme une espèce à Gram négatif et *Staphylococcus aureus* (*S. aureus* ATCC 25923) comme une espèce à Gram positif.

Les échantillons des films PSU vierge et PSU/0.2 % GO-Ag ont été découpés en carrés (50 ± 2 mm) et placés sur une boîte de pétri stérile. Puis 0.4 ml de la suspension bactérienne a été déposée sur chaque film qui a été ensuite recouvert de film carré stérile de polyéthylène (PE) (40 ± 2 mm). Les échantillons inoculés ont été incubés à 35 °C à une humidité relativement élevée pendant 24 h, puis les cellules bactériennes ont été lavées avec une solution physiologique et diluées 100 à 1000 fois avec la méthode du gradient afin de calculer le nombre de colonies bactériennes.

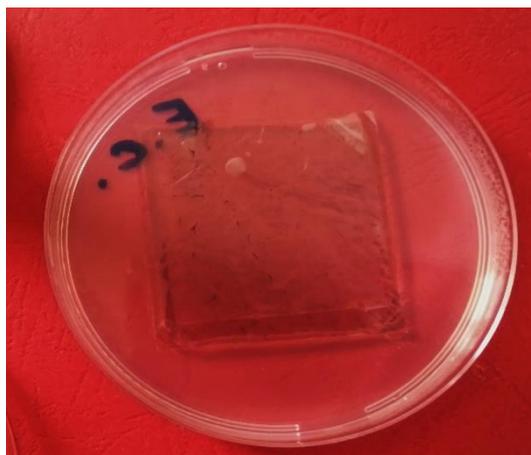


Figure II.4 : Image illustrative du test de l'activité antibactérienne de film PSU/0.2%GO-Ag selon la norme (JIS Z 2801: 2000)

Le taux antibactérien (R) a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{N_0 - N}{N_0} \times 100 \quad [\text{II}]$$

Avec : N_0 et N sont le nombre moyen de bactéries viables sur le PSU vierge et sur le PSU/0.2 % GO-Ag après l'incubation, respectivement.

Au cours de ce travail, chaque test biologique a été effectué trois fois sous un haut niveau de stérilisation pour confirmer les résultats obtenus et éviter tout risque de contamination.

II.4 TECHNIQUES D'ANALYSES

II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique qui permet l'étude des mouvements des liaisons chimiques en mesurant l'absorption des radiations électromagnétiques d'un composé. Lorsqu'un échantillon absorbe une radiation électromagnétique de la région du proche et moyen infrarouge (10000 à 200 cm^{-1}), l'absorption est convertie en énergie de vibration moléculaire. Ces absorptions apparaissent en bandes à des fréquences ou longueurs d'ondes. Dans cette étude, La spectroscopie IRTF a été utilisée pour analyser le GO et son nanohybride GO-Ag à l'aide d'un spectromètre JASCO-IR par signale faisant la moyenne de 16 balayages à une résolution de 4 cm^{-1} avec une plage spectrale de 4500 à 400 cm^{-1} . Une petite quantité d'échantillon (1 % en poids) a été mélangée avec un excès de poudre de KBr (99 % en poids) et broyée à nouveau pour former une consistance uniforme. Des aliquotes du mélange ont été comprimées en utilisant une presse

hydraulique pour former de minces pastilles. Les analyses IRTF de l'agent de fonctionnalisation sont effectuées sur des films déposés entre deux fenêtres de KCl. Pour ce qui concerne les nanocomposites, L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF de marque Shimatzu travaillant en transmission et réflexion. Les analyses ont été effectuées à température ambiante avec 32 scans et une résolution de 4 cm^{-1} en mode transmittance sur des films minces des différents nanocomposites.

II.4.2 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est basée sur l'absorption du rayonnement par les molécules sans destruction de cette dernière dans le domaine allant de 190 à 800 nm qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm), ce qui conduit à une transition électronique.

Au cours de cette étude, les analyses par la spectroscopie UV-Vis ont été réalisées dans la gamme 200 à 800 nm sur un spectrophotomètre de type Shimatzu UV-1800 pour 0.5 mg ml^{-1} de la charge dispersée dans l'eau distillée afin de vérifier la formation du nanohybride GO-Ag et de type Shimatzu UV-2401PC UV-Visible pour les films nanocomposites. L'objectif principal d'analyser les différents films en utilisant ce type de caractérisation est d'étudier l'étendue de l'effet des nanocharges GO et GO-Ag sur les différentes propriétés optiques et de voir si le nanohybride peut jouer le rôle d'un protecteur anti-UV.

II.4.3 Spectroscopie Raman

Cette technique consiste essentiellement à observer les modes vibrationnels et rotationnels dans un matériel lorsqu'il subit une diffusion inélastique d'un faisceau lumineux monochromatique (un rayon laser) afin d'identifier la structure chimique d'un composé.

A température ambiante et dans la gamme de $250\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ la spectroscopie Raman a été utilisée pour analyser aussi bien les nanocharges que les films nanocomposites. L'appareil utilisé est de marque HORIBA type Lab RAM HR Evolution en utilisant un objectif 100X avec une excitation laser de 532 nm.

II.4.4 Diffraction des rayons-X (DRX)

C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X (radiation électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angstrom) par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui

donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin.

Dans cette étude, afin d'extraire le plus grand nombre d'information sur la structure et les changements de la distance intercouche des nanocharges. L'analyse (DRX) a été réalisée à température ambiante en utilisant un diffractomètre Phillips X'Pert. Les enregistrements ont été réalisés sous une tension de 40 kV et une plage angulaire (2θ) allant de 5° à 60° , le pas d'enregistrement est de 2° chaque minute et le faisceau des rayons X utilisé est un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

II.4.5 Spectroscopie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Au cours de cette étude les analyses XRF ont été effectuées en utilisant l'appareil ZSX Primus IV afin de révéler les différents éléments chimiques présents dans les échantillons. Pour cela, des pastilles d'épaisseur 1.2 mm ont été formées sous une pression de 6 tonnes cm^{-2} avant d'être soumis aux analyses à température ambiante avec 4 W- 30 KV en mode quantitatif. À travers les résultats obtenus il est facile aussi de déterminer le degré de la pureté de la matière primaire et de la nanocharge synthétisée.

II.4.6 Analyse du potentiel Zeta et la distribution de la taille de nanoparticules

Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. En effet, lorsque celle-ci est en mouvement dans un liquide, elle s'entoure d'ions organisés en une « double couche électrique une partie des ions s'accroche à la particule formant ainsi une couche d'ions adhérents dite couche dense, l'autre partie des ions forme une couche non liée dite diffuse. Le « plan de cisaillement » délimite ces deux couches. C'est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement qui définit le potentiel Zêta. Ce potentiel représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre

particules. Sa mesure apporte donc une compréhension des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation.

Le principe de fonctionnement de l'appareil Nano Partica SZ-100 utilisé lors de cette étude repose sur la diffusion électrophorétique de la lumière qui se base sur l'influence d'un champ électrique appliqué sur une particule chargée. Le mouvement des particules provoqué par ce champ électrique appliqué est mesuré par diffusion de la lumière. Les particules sont éclairées par une lumière laser et diffusent donc la lumière. La fréquence de la lumière diffusée dépend de la vitesse des particules du fait du décalage par effet Doppler. Un second faisceau lumineux, le faisceau de référence, est mélangé au faisceau diffusé pour extraire avec une grande sensibilité le décalage de fréquence, ce qui permet de mesurer le potentiel Zeta, ainsi que la distribution de la taille de nanoparticules. Pour ce faire, des solutions aqueuses de très faible concentration 0.1 mg ml^{-1} des différents échantillons ont été analysées dans la gamme de -200 à $+200$ mV à température ambiante.

II.4.7 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique fait partie des microscopies à sonde locale dont le principe consiste à déplacer une pointe ultrafine à proximité de la surface d'un échantillon, et à mesurer les interactions locales entre les atomes de la surface et la sonde en fonction du déplacement de cette dernière. Dès que la pointe se rapproche de la surface, celle-ci subit une force attractive ou répulsive selon la distance de la liaison. Cette interaction provoque une déviation du levier. La déformation de ce dernier est détectée par un laser et des photodiodes qui transmettent l'information à un ordinateur qui à son tour reconstitue une image de la surface.

L'objectif de cette étude est de détecter et connaître l'état des nanocharges à l'échelle atomique. L'appareil utilisé est de marque BRUKER. Les images AFM ont été enregistrées en mode contact, et qui consiste à mettre constamment en contact la pointe avec la surface. La déflexion du levier permet de suivre la topographie de la surface. Une fréquence de résonance de 350 kHz et une échelle de $4 \mu\text{m}$ ont été employées. Des échantillons ($5 \mu\text{l}$, 0.47 mg ml^{-1}) après sonication ont été déposés sur des micas coupés, puis séchés à l'air avant la caractérisation. Pour rendre compte de la rugosité, nous avons utilisé dans ce travail la rugosité quadratique moyenne RMS (nm), qui est définie par la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux point par point et elle est mesurée à l'aide d'un logiciel de traitement d'images AFM.

II.4.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Dans le but de visualiser l'effet du processus d'oxydation de graphite ainsi que celle de la fonctionnalisation du GO par les nanoparticules d'argent les poudres des échantillons ont été dispersées dans le THF, ensuite quelques gouttes de cette solution ont été déposées sur une grille de cuivre. Le MEB utilisé pour la caractérisation est de type NEOSCOPE à une tension d'accélération de 10 kV.

En ce qui concerne les nanocomposites, les améliorations des propriétés sont fortement corrélées avec l'état de dispersion des charges et la microstructure des nanocomposites. La caractérisation de la morphologie est importante pour établir des relations structure-propriétés pour les nouveaux matériaux. Le microscope électronique à balayage (MEB) peut fournir des informations importantes sur la qualité de dispersion/distribution de la charge au sein de la matrice polymère.

Dans le cadre de ce travail, les observations aux MEB ont été utilisées pour analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des échantillons, afin de vérifier l'état de dispersion/distribution des charges dans la matrice polymère étudiée. Tous les échantillons ont été caractérisés après avoir été fracturés cryogéniquement en utilisant le même appareil (NEOSCOPE) que celui utilisé pour la caractérisation des poudres.

II.4.9 Microscopie confocale (MCBL)

Le microscope confocal est un microscope optique qui a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champ (environ 400 nm). En positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon. Le microscope confocal fonctionne en lumière réfléchi ou en fluorescence. La plupart du temps, on utilise un laser comme source de lumière. On parle alors de microscope confocal à balayage laser (MCBL).

Il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles on peut obtenir une représentation tridimensionnelle de l'objet. Cela lui permet d'être exploité pour extraire

plusieurs détails de l'état de surface en mesurant l'épaisseur, la contrainte résiduelle, l'adhérence et la rugosité de divers types de films.

Dans le cadre de ce travail, les images MC de la surface des films préparés ont été prises à l'aide d'un microscope de type Leica DCM8. L'objectif est d'évaluer l'effet de l'ajout de GO-Ag sur la topographie de la surface des nanocomposites PSU/GO-Ag.

II.4.10 Mesure de l'angle de contact

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. Si le liquide s'écoule uniformément sur la surface solide, il y a mouillage complet avec un angle de contact de 0° . Si l'angle est compris entre 0° et 90° , la surface est mouillable et l'échantillon est dit hydrophile. Un angle entre 90° et 180° signifie que la surface n'est pas mouillable et l'échantillon est dit alors hydrophobe.

Le caractère hydrophile/hydrophobe des films préparés au cœur de cette étude a été révélé par la mesure de l'angle de contact en exploitant l'appareil Ramé-hart Model 290 (p/n 290-U1), les images ont été prises après 20 s du dépôt d'une goutte d'eau distillée sur la surface des films élaborés. Avant la mesure, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 60°C pendant 3 h.

II.4.11 L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/DTG)

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température afin d'analyser sa décomposition thermique et de déterminer sa température de dégradation (ou stabilité) thermique.

Une analyse thermogravimétrique couplée à des mesures d'analyse thermique différentielle (ATG/DTG) a été réalisée sur un instrument TA SDT Q600 sous atmosphère d'azote à un débit de 20 ml min^{-1} à partir de 25 à 800°C à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Les mesures ATG/DTG des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermique Setaram SETSYS TG-DTA sous atmosphère d'azote à un débit de 20 ml min^{-1} . La vitesse de chauffe est de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ et la plage de température choisie est de 25°C à 900°C .

II.4.12 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC permettent de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre un échantillon et une référence au cours d'un chauffage (ou refroidissement) en maintenant leurs températures égales. Le flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours

du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme de DSC.

La DSC sert à mesurer les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse ainsi que le taux de cristallinité. Dans notre étude, le PSU étant amorphe avec une haute température de fusion donc seule la température de transition vitreuse nous intéresse. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une DSC de marque NETZSCH, type STA 449 F1 Jupiter[®]. Le chauffage a été réalisé de 0 à 450 °C à une vitesse de 5 °C min⁻¹.

II.4.13 Les propriétés mécaniques en traction

Un essai de traction uniaxial sert généralement à examiner la loi de comportement d'un matériau. Le choix et le dimensionnement des éprouvettes sont réalisés selon les recommandations de la norme (ISO 527-1 type 5A).

Six échantillons ont été testés pour chaque matériau composite en utilisant un dynamomètre universel (Zwick 100) et les valeurs moyennes sont rapportées. Le test a été effectué à température ambiante, à une vitesse d'essai de 1 mm min⁻¹.

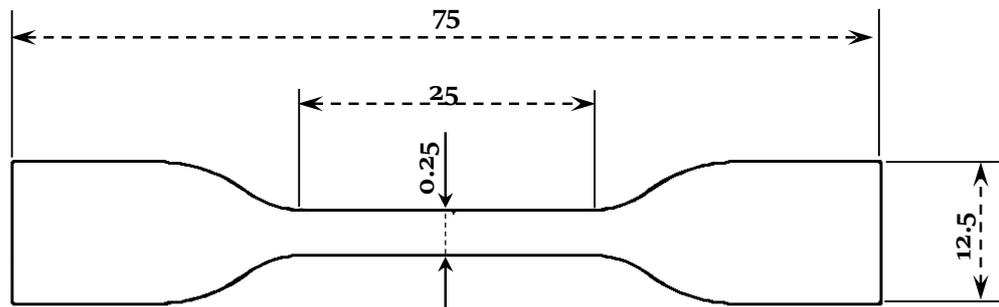


Figure II.5 : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction (ISO 527-1 type 5A)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adokoh, C. K., Quan, S., Hitt, M., Darkwa, J., Kumar, P., & Narain, R. (2014).** Synthesis and evaluation of glycopolymeric decorated gold nanoparticles functionalized with gold-triphenyl phosphine as anti-cancer agents. *Biomacromolecules*, 15(10), 3802-3810. DOI: [10.1021/bm5010977](https://doi.org/10.1021/bm5010977)
- Amazian, K., Rossello, J., Castella, A., Sekkat, S., Terzaki, S., Dhidah, L., ... & Fabry, J. (2010).** Prévalence des infections nosocomiales dans 27 hôpitaux de la région méditerranéenne. *Eastern Mediterranean Health Journal*, 16(10).

- Bennett, J. E., Dolin, R., & Blaser, M. J. (2014).** *Mandell, Douglas, and Bennett's principles and practice of infectious diseases* (8^{ème} ed). USA : Elsevier Health Sciences. Disponible sur le site :
<https://cpncampus.com/biblioteca/files/original/1ef846128012b54344bd46c1024c6877.pdf>
- Black, J. G., & Black, L. J. (2015).** *Microbiology: principles and explorations* (9^{ème} ed). USA: John Wiley & Sons.
- Bonnet, M., Lagier, J. C., Raoult, D., & Khelaifia, S. (2020).** Bacterial culture through selective and non-selective conditions: The evolution of culture media in clinical microbiology. *New microbes and new infections*, 34, 100622. DOI: [10.1016/j.nmni.2019.100622](https://doi.org/10.1016/j.nmni.2019.100622)
- Brumfitt, W., & Hamilton-Miller, J. (1989).** Methicillin-resistant Staphylococcus aureus. *New England Journal of Medicine*, 320(18), 1188-1196. DOI: [10.1056/NEJM198905043201806](https://doi.org/10.1056/NEJM198905043201806)
- Forrester, J. V., Dick, A. D., McMenemy, P. G., Roberts, F., & Pearlman, E. (2020).** *The eye: basic sciences in practice* (4^{ème} ed). USA: Elsevier Health Sciences.
- Goldman, L., & Schafer, A. I. (2011).** *Goldman's Cecil medicine* (24^{ème} ed). USA: Elsevier Health Sciences.
- Granum, P. E., & Lund, T. (1997).** Bacillus cereus and its food poisoning toxins. *FEMS microbiology letters*, 157(2), 223-228. DOI: [10.1111/j.1574-6968.1997.tb12776.x](https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1997.tb12776.x)
- Jacobsen, S. Á., Stickler, D. J., Mobley, H. L. T., & Shirtliff, M. E. (2008).** Complicated catheter-associated urinary tract infections due to Escherichia coli and Proteus mirabilis. *Clinical microbiology reviews*, 21(1), 26-59. DOI: [10.1128/CMR.00019-07](https://doi.org/10.1128/CMR.00019-07)
- Khan, H. A., Baig, F. K., & Mehboob, R. (2017).** Nosocomial infections: Epidemiology, prevention, control and surveillance. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 7(5), 478-482. DOI: [10.1016/j.apjtb.2017.01.019](https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2017.01.019)
- Maki, D. G., Hennekens, C. G., Phillips, C. W., Shaw, W. V., & Bennett, J. V. (1973).** Nosocomial urinary tract infection with Serratia marcescens: an epidemiologic study. *Journal of Infectious Diseases*, 128(5), 579-587. DOI: [10.1093/infdis/128.5.579](https://doi.org/10.1093/infdis/128.5.579)
- Otto, M. (2014).** Staphylococcus aureus toxins. *Current opinion in microbiology*, 17, 32-37. DOI: [10.1016/j.mib.2013.11.004](https://doi.org/10.1016/j.mib.2013.11.004)
- Sigma-Aldrich, (20017).** Disponible sur le site : <https://www.sigmaaldrich.com>

- Siqueira Jr**, J. F., Rôças, I. N., Souto, R., de Uzeda, M., & Colombo, A. P. (2002). Actinomyces species, streptococci, and Enterococcus faecalis in primary root canal infections. *Journal of endodontics*, 28(3), 168-172. DOI: [10.1097/00004770-200203000-00006](https://doi.org/10.1097/00004770-200203000-00006)
- Tang**, Y. W. (2014). *Molecular medical microbiology* (2^{ème} ed). USA: Elsevier.
- Tinevez**, J. Y., Arena, E. T., Anderson, M., Nigro, G., Injarabian, L., André, A. & Marteyn, B. S. (2019). Shigella-mediated oxygen depletion is essential for intestinal mucosa colonization. *Nature microbiology*, 4(11), 2001-2009. DOI: [10.1038/s41564-019-0525-3](https://doi.org/10.1038/s41564-019-0525-3)
- Xie**, Y., Kolisnychenko, V., Paul-Satyaseela, M., Elliott, S., Parthasarathy, G., Yao, Y., ... & Kim, K. S. (2006). Identification and Characterization of Escherichia coli RS218-Derived Islands in the Pathogenesis of E. coli Meningitis. *The Journal of infectious diseases*, 194(3), 358-364. DOI: [10.1086/505429](https://doi.org/10.1086/505429)
- Xu**, C., & **Wang**, X. (2009). Fabrication of flexible metal-nanoparticle films using graphene oxide sheets as substrates. *Small*, 5(19), 2212-2217. DOI: [10.1002/smll.200900548](https://doi.org/10.1002/smll.200900548)

Chapitre III

Résultats & Discussion

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	INTRODUCTION.....	104
III.2	FONCTIONNALISATION NON COVALENTE DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE PAR UN AUTO-ASSEMBLAGE AVEC LA TRIPHÉNYLPHOSPHINE ET LES NANOPARTICULES D'ARGENT.....	104
III.2.1	Spectroscopie ultraviolet -visible	104
III.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	105
III.2.3	Spectroscopie Raman	107
III.2.4	Diffraction des rayons-X	108
III.2.5	Analyse thermogravimétrique	110
III.2.6	Analyse spectroscopique XRF.....	111
III.2.7	Potentiel zêta.....	113
III.2.8	Analyse de la distribution de taille de nanoparticules.....	113
III.2.9	Analyse microscopique MEB et AFM.....	116
III.2.10	Etat de dispersion des nanocharges	118
III.2.11	Propriétés antibactériennes du GO-Ag.....	119
III.2.12	Evaluation de la cytotoxicité de GO-Ag vis-à-vis des cellules Eucaryotes.....	127
III.3	NANOCOMPOSITES POLYSULFONE/OXYDE DE GRAPHÈNE-NANOPARTICULES D'ARGENT POUR DES APPLICATIONS MÉDICALES	128
III.3.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	128
III.3.2	UV-Vis et propriétés optiques des films nanocomposites	130
III.3.3	Etude de films nanocomposites par les spectroscopies DRX et Raman	132
III.3.4	Etude de la stabilité thermique de films nanocomposites.....	134
III.3.5	Etude des propriétés thermiques par calorimétrie des films nanocomposites.....	136
III.3.6	Propriétés mécaniques en traction.....	139
III.3.7	Analyse morphologique (MEB).....	141
III.3.8	Etude de l'état physique de la surface des films (rugosité et microtopographie).....	143
III.3.9	Etude de l'état chimique de la surface des films (hydrophobie/hydrophilie de la surface).....	143
III.3.10	Etude de propriétés antibactériennes des films.....	146
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	147

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 INTRODUCTION

A travers la première partie de ce chapitre nous explorant à travers plusieurs techniques d'analyses, l'efficacité de l'approche adoptée pour la synthèse du nanohybride GO-Ag et l'étendue de son activité biologique. Dans la seconde partie, nous nous concentrerons sur les différentes caractéristiques et les améliorations qui peuvent être ajoutées en utilisant le GO-Ag comme nanocharge dans le polysulfone. L'objectif étant de voir si le nanohybride est toujours capable de maintenir son activité biologique après sa dispersion dans le polymère.

III.2 FONCTIONNALISATION NON COVALENTE DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE PAR UN AUTO-ASSEMBLAGE AVEC LA TRIPHÉNYLPHOSPHINE-NANOPARTICULES D'ARGENT

III.2.1 Spectroscopie ultraviolet-visible

Les analyses d'absorption UV-Vis du GO et de son dérivé hybride GO-Ag ont été conduites pour confirmer l'oxydation, l'adsorption des molécules PPh_3 ainsi que la formation des nanoparticules d'argent à la surface des feuillets de la nanocharge.

Comme il est montré dans la **Figure III.1a**, le spectre du GO montre deux pics d'absorption. Le premier à $\lambda = 230$ nm dérivant de la transition $\pi-\pi^*$ de la liaison $\text{C} = \text{C}$ du cycle aromatique et le second à $\lambda = 300$ nm qui est attribué à la transition $n-\pi^*$ de la liaison $\text{C} = \text{O}$ résultant du processus d'oxydation du graphite (**Das et al., 2011, Friedel et al., 1971**).

Le spectre d'absorption UV-Vis du PPh_3 (**Figure III.1c**) montre deux pics distincts, le premier à $\lambda = 221$ nm et le second à $\lambda = 270$ nm qui sont attribués aux deux types de transition $n-\sigma^*$ et $\pi-\pi^*$ de la liaison $\text{C} = \text{C}$ dans le cycle aromatique de la molécule PPh_3 respectivement.

La **Figure III.1b** représente le spectre UV-Vis du GO-Ag. La présence d'une large bande de plasmon à $\lambda = 400$ nm indique la formation des nanoparticules d'argent résultant de la réduction des ions Ag^+ par les molécules de PPh_3 déjà adsorbées sur le plan basal du GO grâce aux interactions $\pi-\pi$ développées entre les cycles aromatiques de l'oxyde de graphène et les molécules de PPh_3 (**Figure III.2**). Le pic correspondant à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique de la triphénylphosphine qui se manifeste à $\lambda = 275$ nm enregistre un décalage de 4 nm et se manifeste à $\lambda = 279$ nm dans le spectre du GO- PPh_3 -Ag (**Sun et al., 2015, Zhao et al., 2011**). Ce décalage enregistré est considéré comme une autre preuve de la

présence de fortes interactions entre les feuillets de l'oxyde de graphène et les molécules de triphénylphosphine.

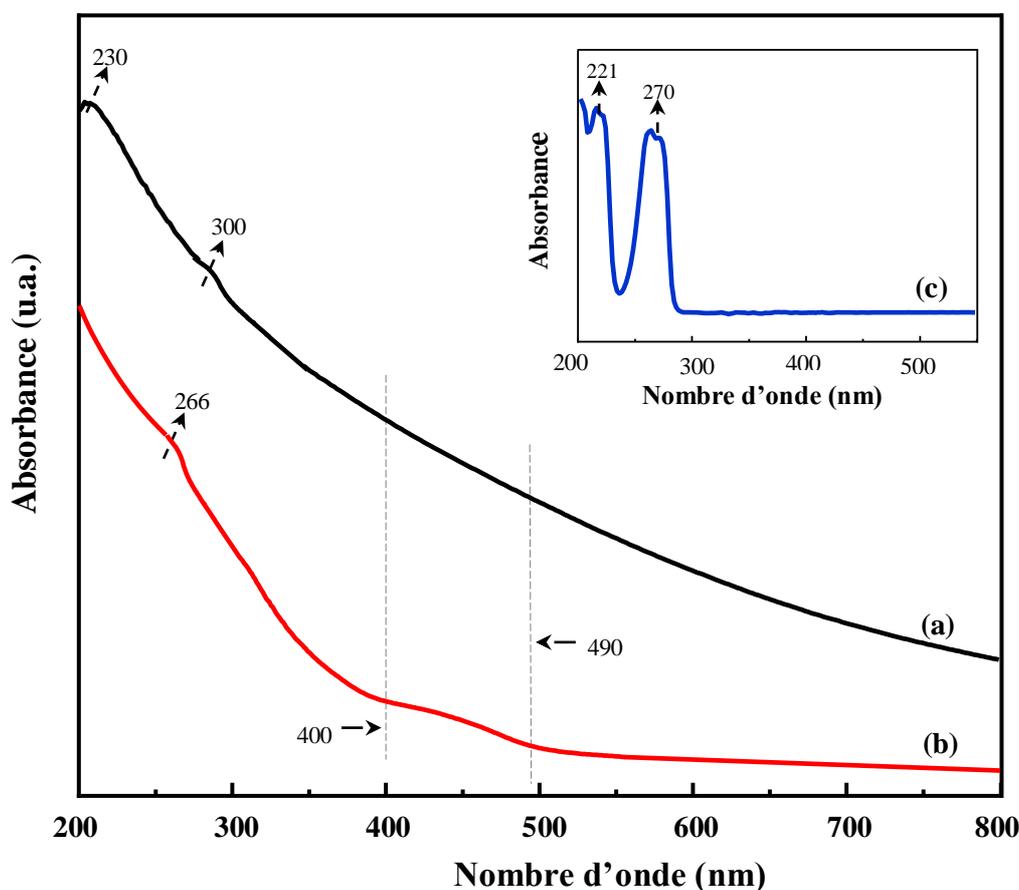


Figure III.1 : Spectres d'absorption UV- Vis de : (a) GO, (b) GO-Ag et (c) PPh₃

III.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Afin de confirmer l'oxydation du graphite, l'adsorption du PPh₃ et le dépôt des nanoparticules d'argent sur les feuillets du GO, une analyse IRTF a été réalisée. Comme le montre la Figure III.3, la différence entre le spectre du graphite brut et du GO est très claire ; le spectre IRTF du graphite brute (Figure III.3a) montre une seule bande d'absorption à 1640 cm⁻¹ qui distingue les vibrations de la liaison (C=C) dans un système conjugué (Karimi et al., 2017). Tandis que le spectre du GO (Figure III.3b) montre l'existence de plusieurs bandes d'absorption qui sont attribuées à la variété de groupes oxygénés sur les surfaces planes et les bordures de chaque feuillet de l'oxyde de graphène. La large bande dans la plage de 3770 à 3240 cm⁻¹ se réfère aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (OH) provenant des acides carboxyliques (COOH) et des alcools (OH). La bande intense à 1729 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation des groupes carbonyle (C=O), des groupes carboxylique (COOH)

et les bandes situées à 1221 cm^{-1} et 1051 cm^{-1} sont attribuées aux groupes éther (C-O-C) (Doufnoune et al., 2019).

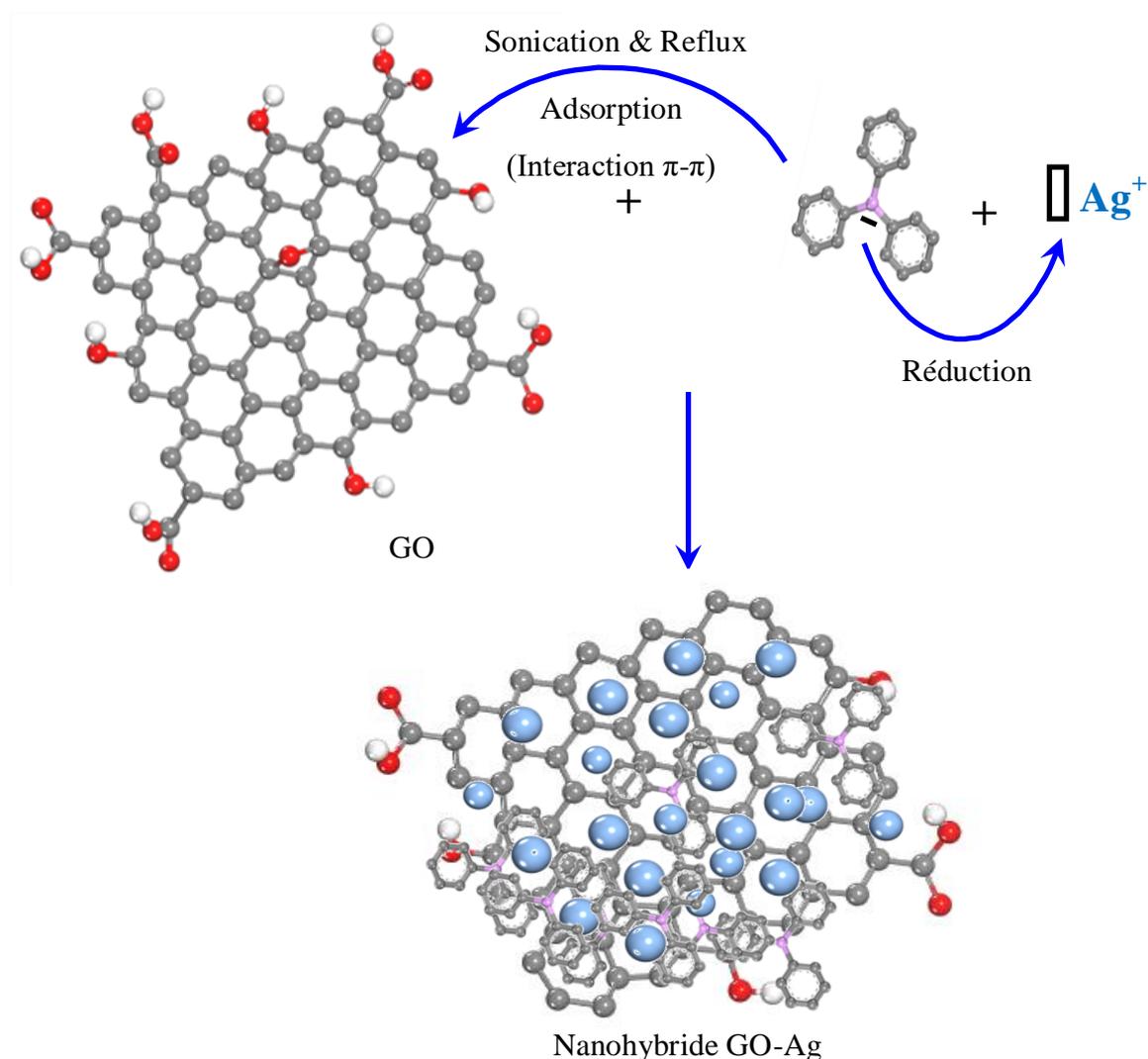


Figure III.2 : Schéma illustrant le mécanisme d'adsorption d'Ag sur les feuillets de GO

Le spectre IRTF du PPh₃ est présenté sur la **Figure III.3c**. La large bande observée autour de 460 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-P. Les deux bandes couplées de déformation hors du plan de la liaison C-H aromatique à 750 cm^{-1} montre l'existence d'une monosubstitution aux niveaux des cycles aromatiques. Dans la zone comprise entre 2100 et 1700 cm^{-1} , on trouve les harmoniques des bandes de déformations hors du plan et dans le plan (overtons) ; c'est la signature de la molécule aromatique.

La présence de plusieurs bandes de faible intensité caractéristique de PPh₃ dans le spectre IRTF de nanohybride GO-Ag (**Figure III.3d**) avec un léger déplacement par rapport au spectre IRTF de PPh₃ comme les bandes comprises entre 700 et 900 cm^{-1} et les bande entre

1200 et 1400 cm^{-1} , sont un fort indice de l'adsorption de molécules PPh_3 sur les plans basaux de GO grâce aux empilements π - π entre les systèmes aromatiques des deux substances.

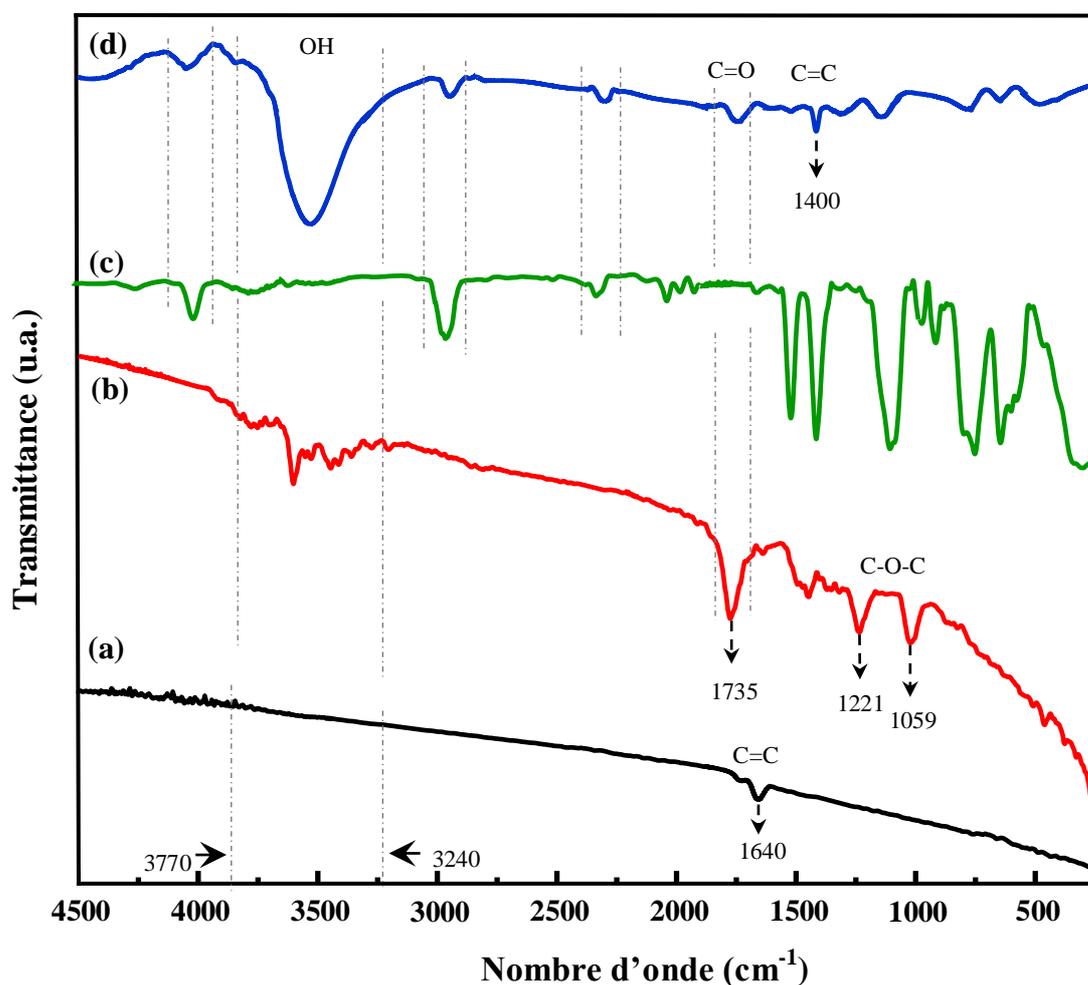


Figure III.3 : Spectres IRTF de: (a) graphite pur, (b) GO-Ag, (c) PPh_3 et (d) GO- PPh_3 -Ag

III.2.3 Spectroscopie Raman

A environ 1568 cm^{-1} , le spectre Raman du graphite pur (**Figure III.4a**) montre une bande G dominante, qui se réfère à l'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du réseau conjugué, c'est la caractéristique de tous les réseaux des carbone hybridés en sp^2 , une deuxième bande D plus petite, qui est repéré à 1326 cm^{-1} , cela est dû à la respiration des cycles aromatique du réseau carbonique. Cette bande peut refléter le désordre le long des bordures du motif graphitique et peut être aussi attribué à la structure polycristalline du graphite (**Das et al., 2013, Herrera-Alonso et al., 2007**).

Après le processus d'oxydation (**Figure III.4b**), l'intensité de la bande D augmente considérablement indiquant un désordre accru et une rupture de symétrie dans les couches de graphène. La bande D apparaît plus large avec un léger déplacement à 1360 cm^{-1} dû à la

fixation des fonctionnalités oxygénées au plan basal du graphène, accompagné d'une diminution significative de l'intensité de la bande G qui subit également un déplacement à 1595 cm^{-1} .

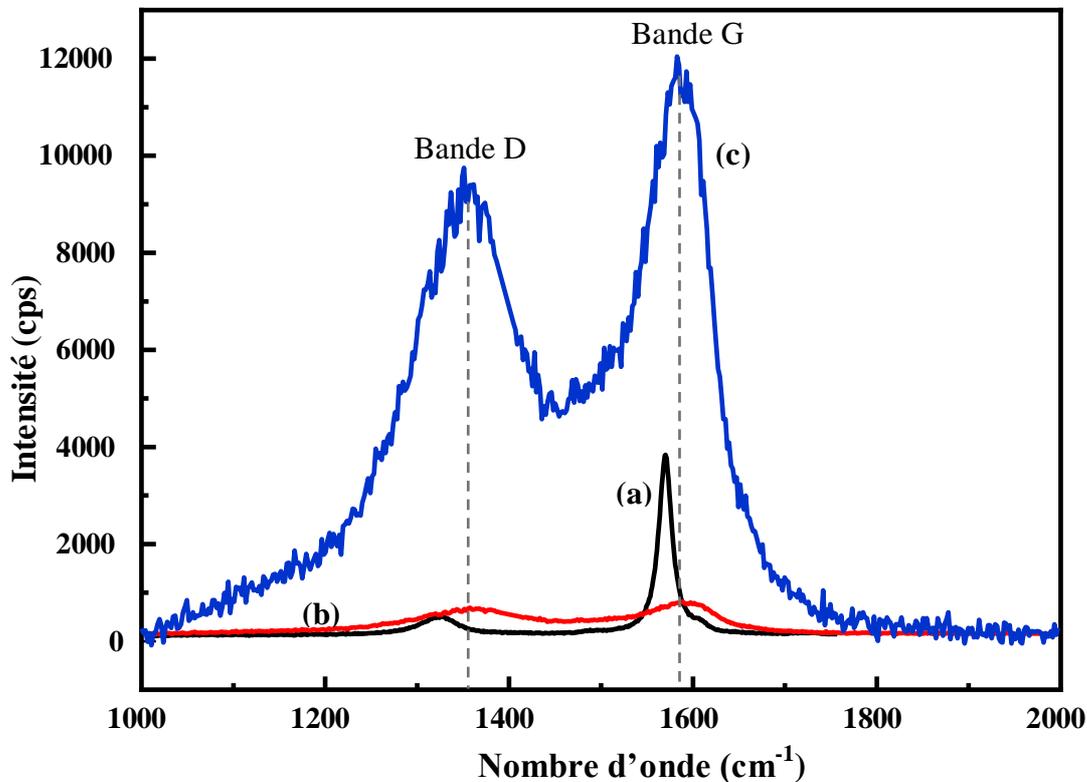


Figure III.4 : Spectres Raman de: (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag

Pour le spectre de GO-Ag (**Figure III.4c**), l'intensité des bandes D et G a augmenté de manière très remarquable reflétant le comportement métallique des nanoparticules d'argent déposées sur les plans de GO. De plus, le rapport de l'intensité de la bande D à la bande G (I_D/I_G) enregistre la valeur la plus élevée (0.98) par rapport aux valeurs obtenues pour le graphite brut et le GO (0.10 et 0.80), respectivement ; ces résultats indiquent l'insertion et l'intercalation des nanoparticules d'argent réduites par les molécules de PPh_3 entre les feuillets de GO conduisant à l'exfoliation de ces derniers (**Rourke et al., 2011**).

III.2.4 Diffraction des rayons-X

Par comparaison sommaire entre les spectres DRX (**Figure III.5**) du graphite pur et de l'oxyde de graphène, il est facile de noter l'effet de l'oxydation. Un pic étroit et intense situé à $2\theta = 26.5^\circ$ est identifié sur le spectre DRX enregistré pour le graphite brut. La distance interplanaire, calculée à partir de la loi de Bragg, est de 3.45 \AA correspondant à la structure graphitique typique qui change complètement sous l'effet de l'oxydation (**de Faria et al.,**

2015), où l'insertion de molécules d'eau et l'implantation des groupes oxygénés volumineux sur les plans basaux et les bordures des feuillets de GO ont eu lieu, tout en faisant baisser l'énergie de maintien des feuillets graphitiques les uns sur les autres assurée par les interactions de Van der Waals et augmentant la distance inter-feuillets (Chaiyakun et al., 2012, Li et al., 2008) ; c'est ce qui explique la disparition du pic aigu précédemment observé dans le cas du graphite pur, et l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 12.5^\circ$ (Figure III.5b) accompagné d'une augmentation de la distance interplanaire de 39.1 %.

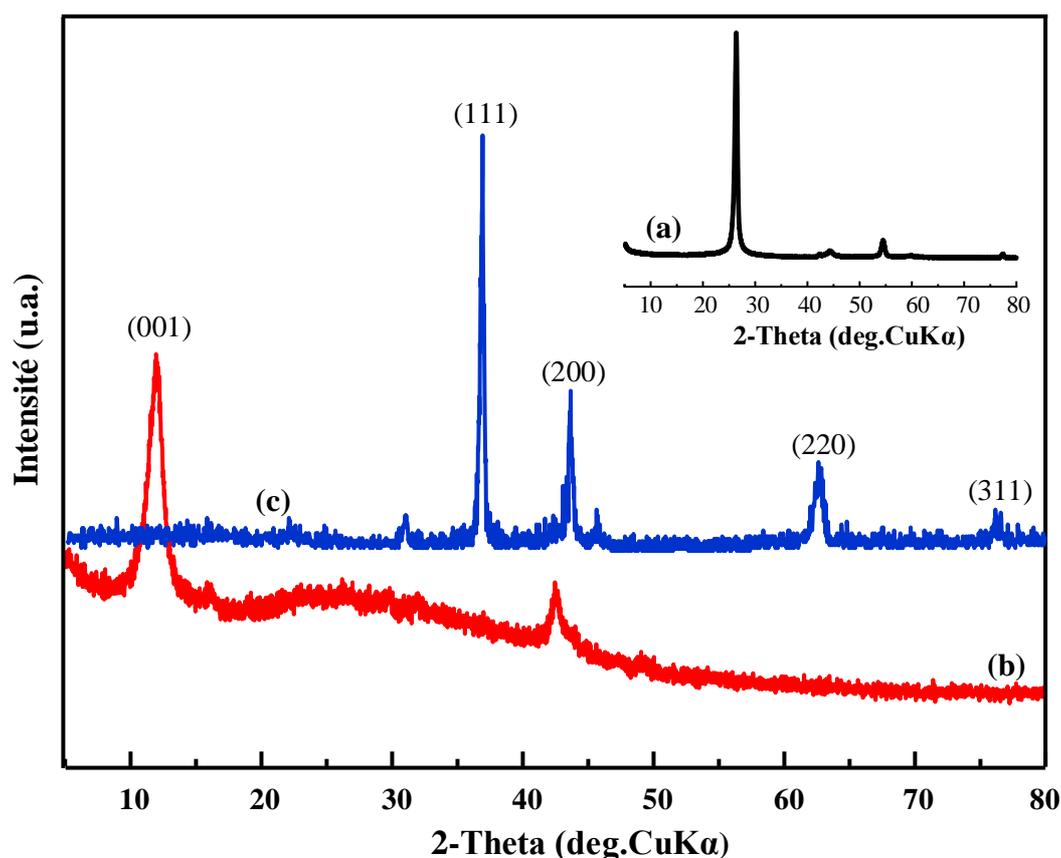


Figure III.5 : Spectres de diffraction des rayons-X de: (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag

L'analyse du spectre DRX du GO-Ag (Figure III.5c) permet de mettre en évidence de nouveaux pics à (37.9°) , (44.8°) , (64.2°) et (77.1°) qui se réfèrent respectivement aux plans cristallins (111), (100), (220) et (311) de la face cubique centrée des nanoparticules d'argent avec la disparition complète du pic caractéristique du GO (Shen et al., 2010, Bourlinos et al., 2003). Ces résultats ne laissent aucun doute sur la formation et la décoration de feuillets de l'oxyde de graphène par les nanoparticules d'argent.

III.2.5 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de suivre la perte en masse et les effets thermiques associés en fonction de la température afin d'obtenir des informations quantitatives complémentaires sur la composition des différents échantillons caractérisés (**Figure III.5**). Il est à noter que le graphite pur a une stabilité thermique très élevée car aucune perte de masse n'a été enregistrée en dessous de 630 °C (**Figure III.5a**).

Le thermogramme ATG du GO (**Figure III.5b**) montre trois régions de perte en masse distinctes, qui sont directement liées au processus d'oxydation. La première région observée autour de 130 °C est due à l'évaporation des molécules d'eau insérées entre les feuillets du GO (**Wang et al., 2008**). La seconde autour de 250 °C, fait référence à la décomposition des fonctions oxygénées les moins stables (les liaisons C-O-C et les fonctions OH labiles) libérant un certain volume de gaz sous forme de dioxyde de carbone qui peut contribuer à l'accélération de la décomposition thermique de la structure carbonée comme on l'a constaté à travers la troisième région à environ 480 °C attribuée à la rupture des fonctions oxygénées les plus stables (les liaisons C=O, COOH et les phénols) (**Wang et al., 2008, Park et al., 2008**).

Le thermogramme ATG de l'hybride GO-Ag (**Figure III.5c**) montre deux pertes de masse à 190 °C et à 400 °C avec une réduction significative des températures de décomposition. Cela reflète l'effet catalytique des nanoparticules d'argent (**Chaiyakun et al., 2012**). La première perte de masse peut être attribuée à la décomposition des groupes fonctionnels oxygénés et les molécules de PPh₃ fixés sur la surface des feuillets de GO. La dernière étape de la perte de masse est attribuée à la décomposition du squelette carboné de GO. De plus, la quantité du résidu restée au-delà de 700 °C, peut être associée à la masse des nanoparticules d'argent qui est dans les limites de 20 % (**Figure III.5c**).

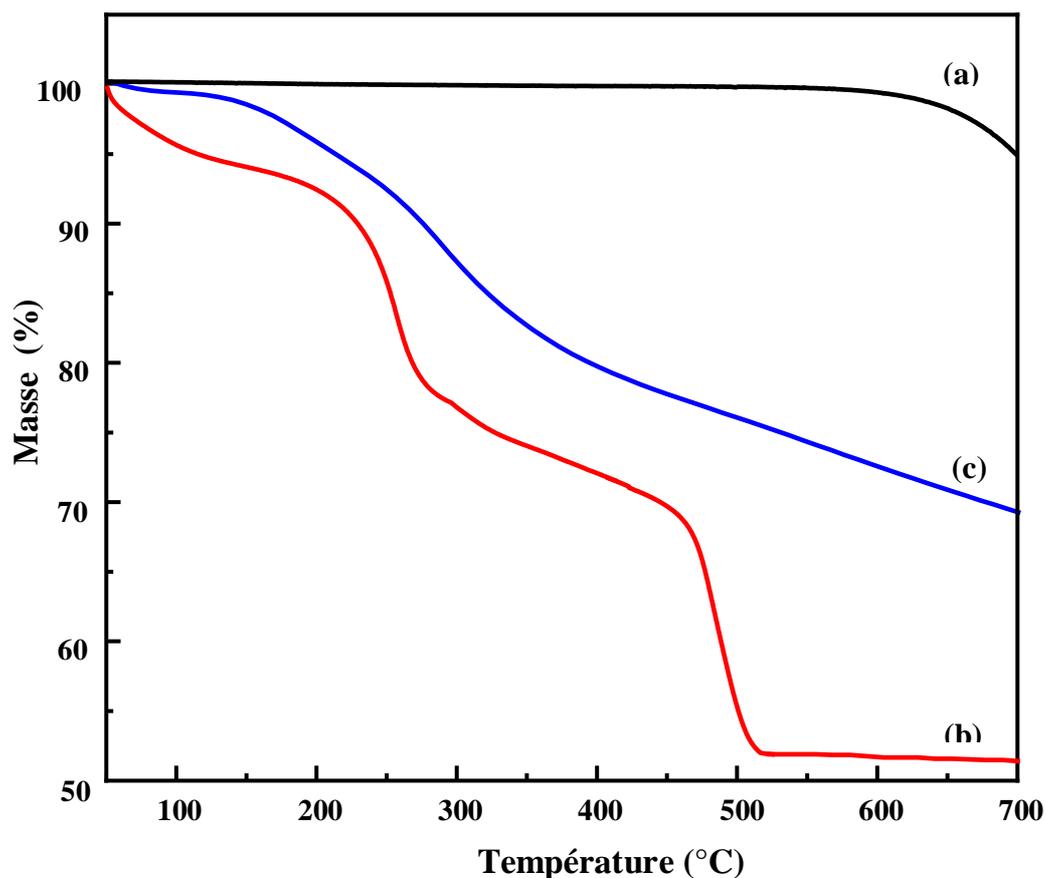


Figure III.6 : Thermogrammes ATG de: (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag

III.2.6 Analyse spectroscopique XRF

La spectroscopie par fluorescence X (spectroscopie XRF) est l'une des méthodes les plus utilisées pour la détermination quantitative et qualitative de la composition élémentaire d'un analyte. La **Figure III.7** montre les spectres XRF du graphite pur, GO et GO-Ag.

Tableau III.1 : Résultats de l'analyse XRF du graphite pur, GO et GO-Ag

Element	Graphite pur (%)	GO (%)	GO-Ag (%)
C	99.9	56.4	51.5
O	-	43.1	15.2
P	-	-	05.8
Ag	-	-	24.3
S	-	<0,5	<0.1

Les résultats de l'analyse XRF (**Tableau III.1 et Figure III.7**) montrent une différence significative entre les trois échantillons caractérisés. La présence de l'élément oxygène avec un taux important de 43.1 % dans la poudre de GO (**Figure III.7b**) se réfère principalement au fort effet du processus d'oxydation qui conduit à l'apparition de nouveaux éléments par rapport au graphite pur contenant que l'élément de carbone (**Figure III.7a**). Il est important de porter une attention particulière aux valeurs répertoriés dans le **Tableau III.1**, à partir desquelles le rapport C/O a été facilement calculé (1.31). Cette valeur reflète un degré d'oxydation important et elle est très proche de celle obtenue dans les études qui ont adopté la méthode d'oxydation d'Hoffmann.

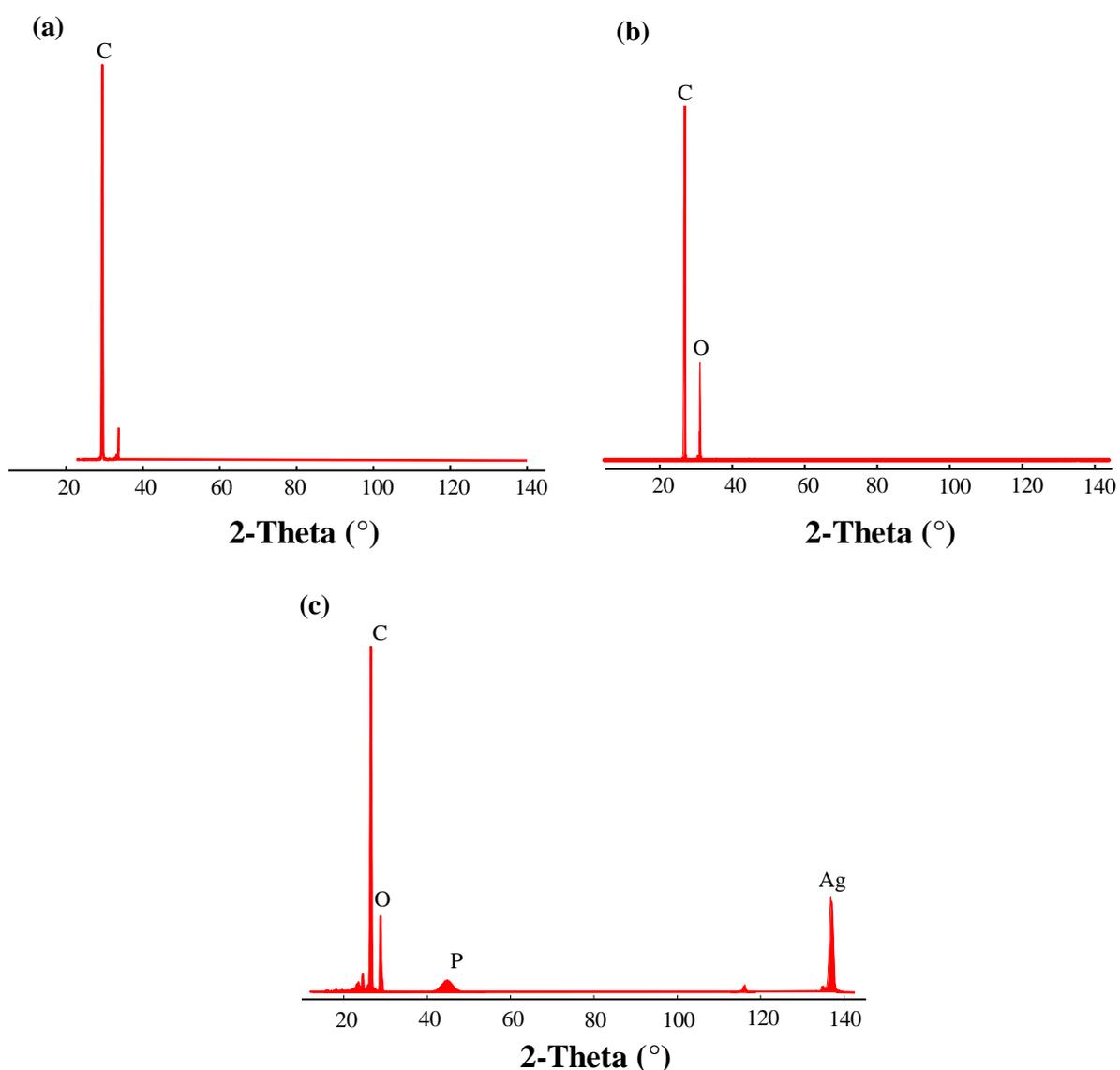


Figure III.7 : Spectres de fluorescence des rayons X de : (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag

L'analyse du spectre XRF du GO-Ag (**Figure III. 7c**) montre une composition complètement différente en termes de quantité et de qualité, la teneur en oxygène est de 15.2 %, ce qui représente une diminution de 27.9% par rapport à l'échantillon de GO. De plus, deux nouveaux composants ont apparus: l'élément de Phosphore (P) avec 5.8 % qui se réfère aux molécules PPh_3 adsorbées par les feuillets de GO, et l'élément Ag avec un taux de 24.3 % qui fait référence aux ions Ag^+ réduits par les molécules de PPh_3 adsorbées. Il est à noter que la quantité de l'élément argent déposée correspond à celle déjà trouvée par l'analyse ATG.

III.2.7 Le potentiel zêta

Le potentiel zêta représente la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution. La charge de surface d'une particule dépend de sa nature et du milieu qui l'entoure. Dans le cas de particules dispersées dans un milieu liquide, cette charge est essentiellement liée à l'ionisation de groupes chimiques situés à la surface.

Le potentiel zêta des différentes solutions colloïdales a été montré dans la **Figure III.8**. Les feuillets de l'oxyde de graphène (**Figure III.8a**) exhibent une charge de surface négative de -11 mV résultant des groupes fonctionnels électronégatifs formés au niveau du squelette du graphite pendant le processus d'oxydation (**Barbolina et al., 2016**). Ces groupements oxygénés, en particulier les groupements carboxyliques (COOH) peuvent se dissocier en donnant des ions COO^- et H^+ en surface, entraînant une augmentation du potentiel zêta et conduisant à une suspension colloïdale aqueuse des particules de GO plus ou moins stable (**Liu et al., 2011**).

Le potentiel zêta de l'hybride GO-Ag (**Figure III.8b**) montre une charge négative à environ - 62,9 mV. Cette importante valeur est octroyée à la charge négative qui apparaît à la surface des particules d'argent sous l'influence des ions positifs résultant de l'ionisation des fonctions carboxyliques restantes au niveau des bordures et des surfaces des feuillets de GO. Ce phénomène conduit à une modification des propriétés électriques interfaciales des couches en suspension qui empêchent la formation d'agrégats et améliorent la stabilité colloïdale du GO-Ag (**Xu et al., 2011**).

III.2.8 Analyse de la distribution de taille de nanoparticules

L'histogramme présenté dans la **Figure III.9a** montre que la taille de la plupart des nanoparticules de GO-Ag est inférieure à 100 nm indiquant d'une façon ou d'une autre que la distribution de la taille moyenne des nanoparticules d'argent déposées sur les feuillets de GO

ne dépasse pas 5 nm (car la distribution de la taille moyenne des nanoparticules de l'hybride est de 5 nm).

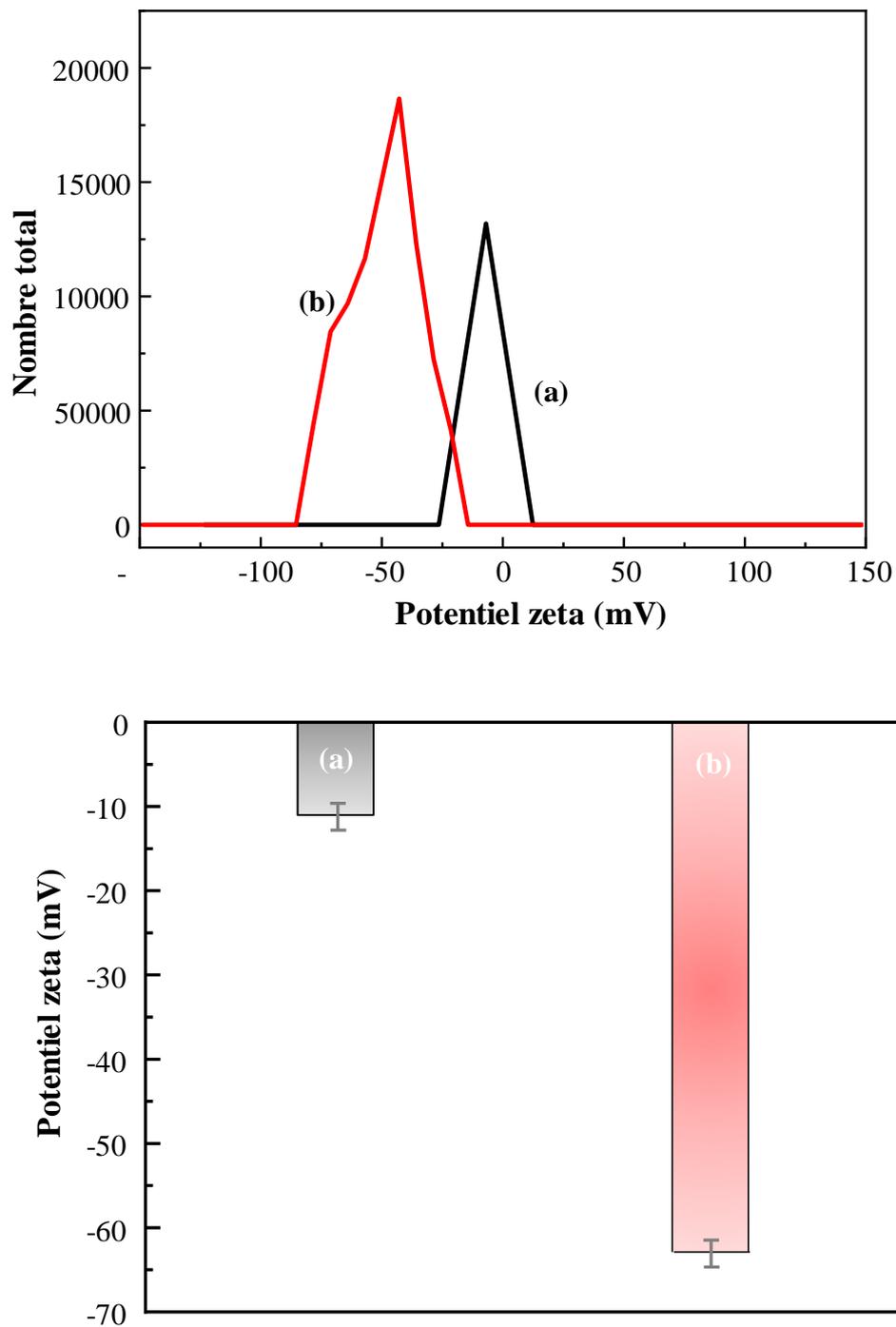


Figure III.8 : Potentiel zeta de: (a) GO et (b) GO-Ag

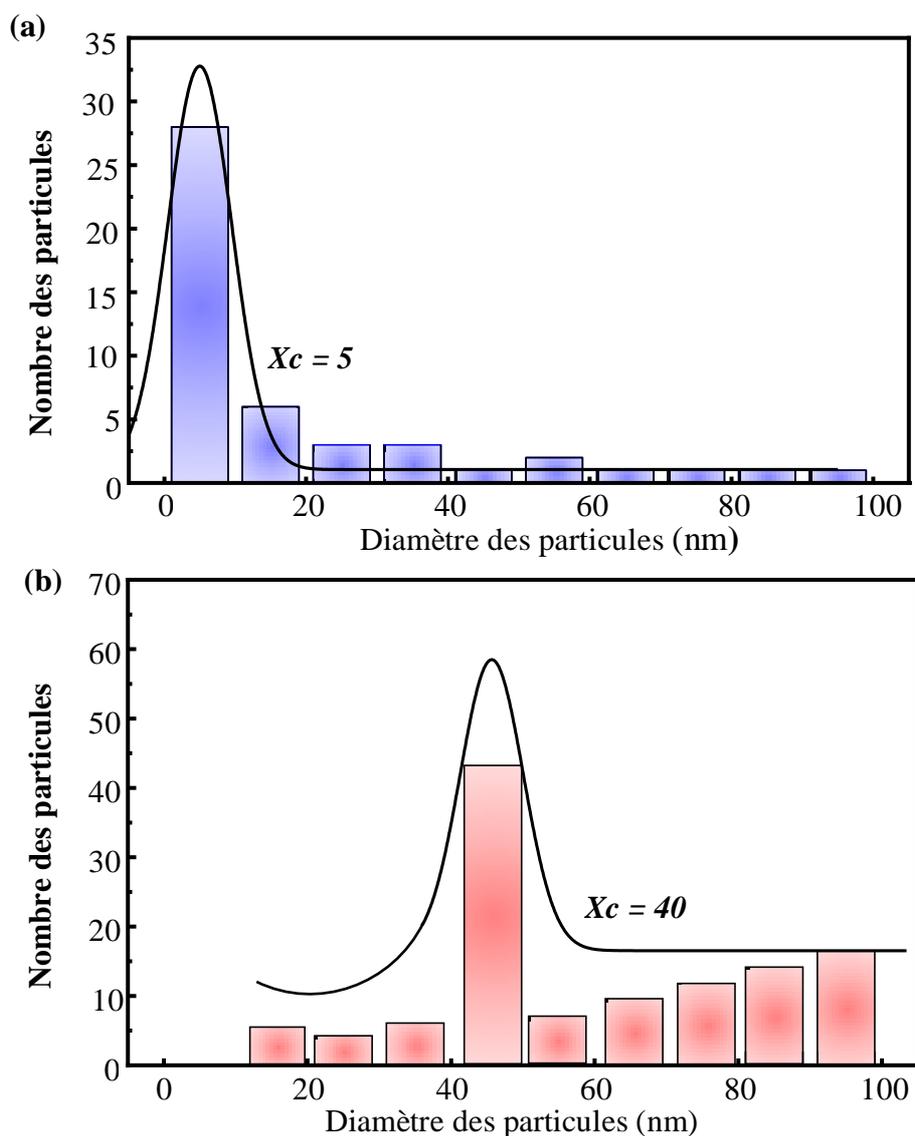


Figure III.9 : Histogrammes de distribution de taille de : (a) GO-PPh₃-Ag et (b) PPh₃-Ag

En revanche, les nanoparticules d'Ag synthétisées sans GO (**Figure III.9b**) ont montré une taille moyenne de 60 nm et la distribution de la taille a révélé que la plupart d'entre elles sont supérieures à 40 nm.

Ces résultats suggèrent que les feuillets de GO ont un rôle important sur le processus de nucléation et de stabilisation en permettant la formation de nanoparticules plus petites. Une hypothèse basée sur un modèle chimique proposé pour expliquer la nucléation des nanoparticules d'Ag peut être liée à l'interaction des ions Ag⁺ avec des groupes carboxyliques à la surface du GO avant d'être réduits par les molécules de PPh₃. Il est raisonnable de considérer que les groupes acide carboxylique, époxy et hydroxyle pourraient être impliqués

dans le processus de nucléation, offrant ainsi des sites d'ancrage et de croissance des nanoparticules déposées sur la surface de GO (Das et al., 2011, Dong et al., 2012).

III.2.9 Analyse microscopique MEB et AFM

Le résultat MEB de l'analyse morphologique des différents échantillons sont illustrés dans la **Figure III.10**, ces micrographes donnent un argument fort pour confirmer non seulement l'efficacité du processus d'oxydation mais aussi la décoration de feuillets de GO par des nanoparticules avec une dispersion plus ou moins homogène.

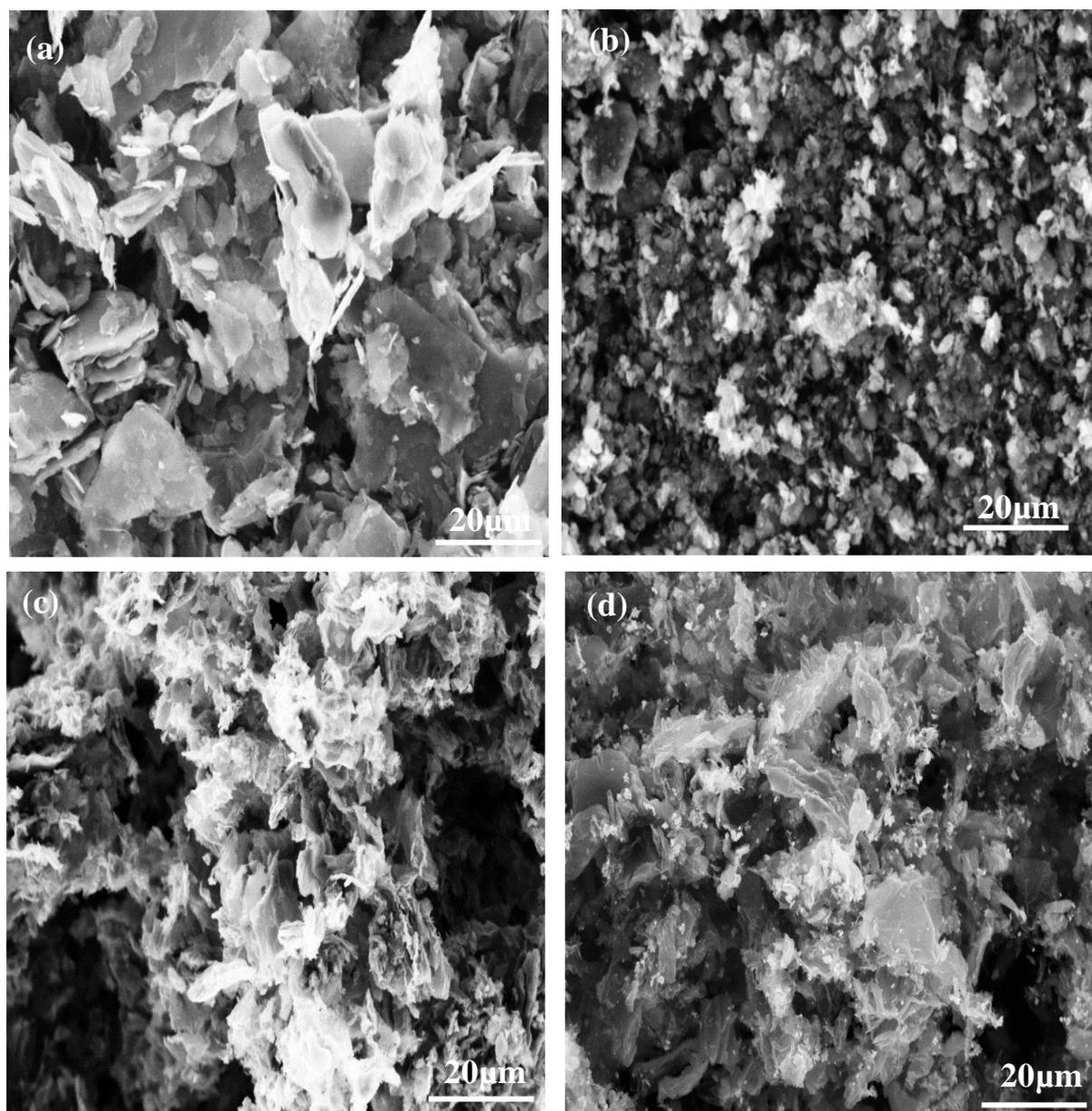


Figure III.10: Images MEB de: (a) graphite pur, (b) GO, (c) GO-PPh₃ et (d) GO-Ag

Les groupes oxygénés volumineux implantés sur les bordures et les surfaces planes des couches de graphène pendant le processus d'oxydation, ont conduit à une sévère expansion ; c'est-à-dire un élargissement important de l'espace inter-feuillet, de plus, il devient aisé de rompre le réseau carbonique surtout au niveau des lacunes structurelles qui jouent le rôle de sites initiant l'apparition d'importantes craquelures ; ceci conduit à une forte réduction de la taille des feuillets de graphène, ces feuillets ont une grande tendance à s'enrouler sur elles-mêmes et à favoriser un auto-assemblage entre elles dû aux ponts hydrogène qui se sont créés entre les fonctions oxygénées mentionnées ci-dessus (Vecitis et al., 2010, Wang et al., 2015). Lorsque le GO subit ces modifications, il prend la forme d'agglomérats avec un aspect plus ou moins lisse (Figure III.10b) contrairement au graphite pur où les feuillets semblent plus larges et plates (Figure III.10a).

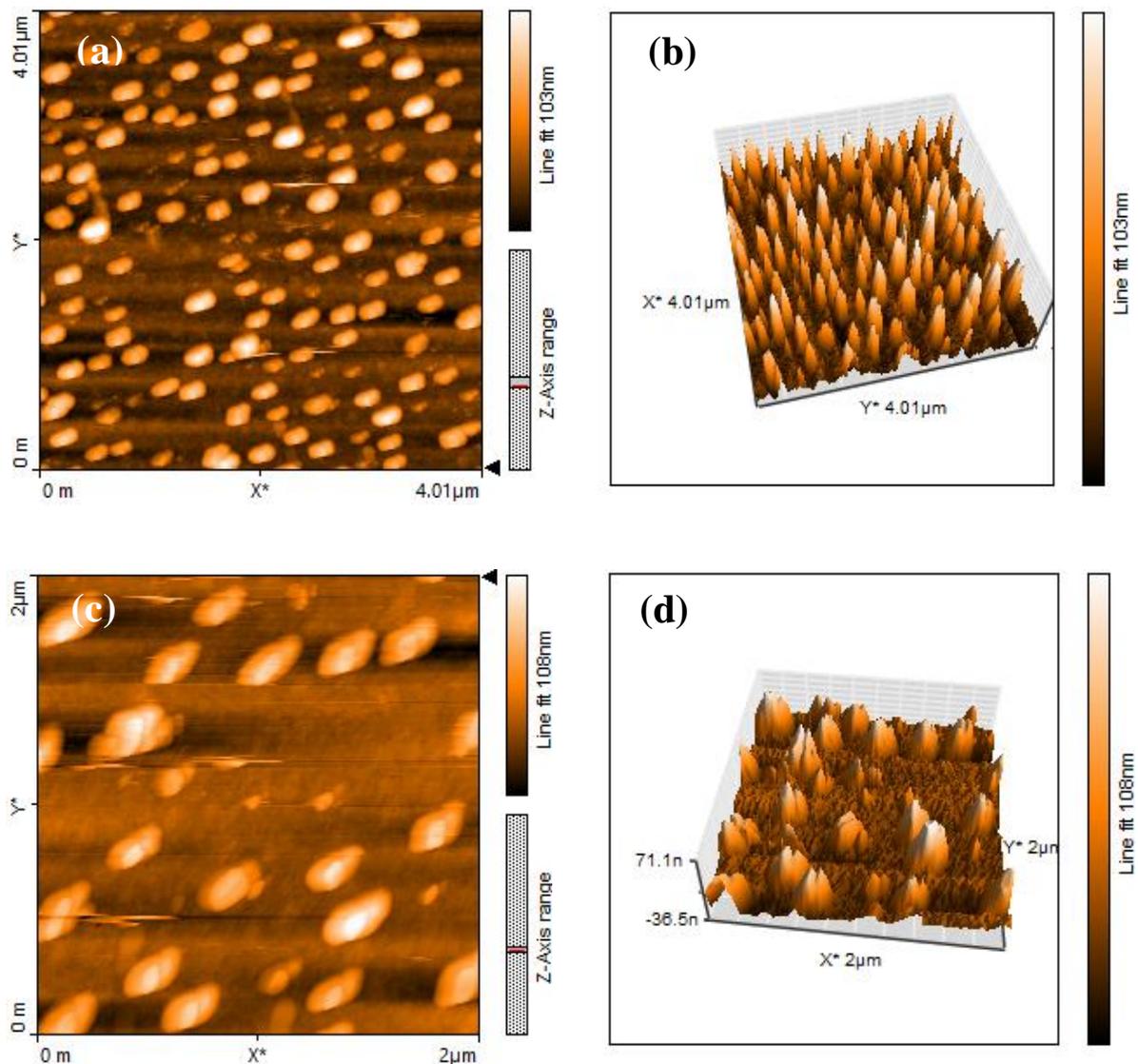


Figure III.11 : Images AFM de : (a, b) 2D et (c, d) 3D de GO-Ag

Le phénomène d'adsorption des molécules de PPh_3 sur le réseau conjugué du GO contribue à l'ouverture des feuillets du GO enroulés précédemment et il empêche leur ré-empilement, ce qui attribue au GO- PPh_3 un autre aspect morphologique différent de celui apparaissant dans le cas du graphite pur et du GO (**Figure III.10c**).

La **Figure III.10d** montre la morphologie obtenue pour le nanohybride GO-Ag. Un aspect très similaire à celui observé pour le GO- PPh_3 à l'exception d'une distribution plus ou moins uniforme des nanoparticules d'argent sur les feuillets du GO. C'est ce qu'illustre l'image AFM 2D et 3D (**Figure III.11**), où de nombreuses nanoparticules d'argent sont observées avec un diamètre moyen de 4.43 nm. Pour rappel, cette valeur est très proche de la valeur obtenue lors des analyses de distribution de taille de nanoparticules.

III.2.10 Etat de dispersion des nanocharges

La **Figure III.12**, montre les images des solutions colloïdales prises dans plusieurs intervalles du temps (après quelques minutes, une heure et un jour) de dispersion de graphite pur, de GO et du GO-Ag dans l'eau distillée.

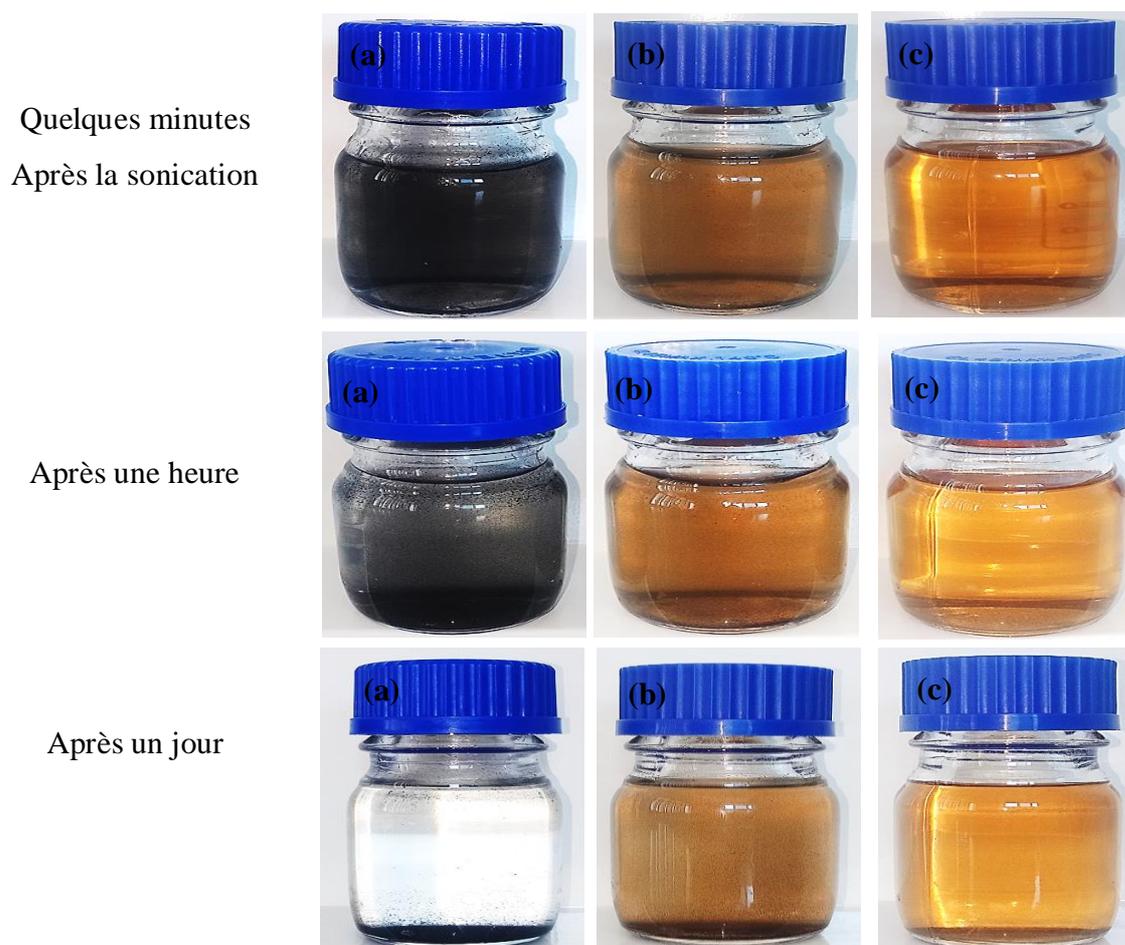


Figure III.12 : Illustrations des états de dispersions de : (a) graphite pur, (b) GO et (c) GO-Ag

Une fois le graphite a été ajouté à l'eau, ses particules ont montré une grande tendance à flocculer et à se rassembler entre elles et après quelques minutes, elles se précipitent au fond du flacon. Alors que les nanofeuillets de GO ainsi que les nanoparticules de GO-Ag ont pu former des dispersions colloïdales plus homogènes et plus stables dans l'eau même après plusieurs jours de repos.

Ces résultats confirment l'efficacité du processus d'oxydation par lequel un nombre considérable des fonctions oxygénées ont été implantées sur les bordures et le plan basal de GO et de GO-Ag, elles ont affaibli les interactions de van der Waals entre les couches et les rendent hydrophiles, facilitant ainsi grandement l'hydratation et l'exfoliation de ces nanohybrides en milieu aqueux surtout avec une légère sonication de quelques minutes (Roy et al., 2015).

III.2.11 Propriétés antibactériennes du GO-Ag

Après trois séries d'essais dans les mêmes conditions pour la confirmation, les résultats obtenus, étaient très prometteurs : le cercle transparent (indice de l'effet antibactérien) a été observé dans la plupart des espèces testées (Figure III.13) que ce soit à Gram positif tels que (*Bacillus subtilis* 168, *Enterococcus faecalis*, *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus - MRSA-*, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) ou à Gram négatif tels que (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Serratia marcescens*, *Shigella sp*, *Salmonella sp*, *Serratia liquefaciens*, *Proteus sp*, *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853), représentant huit types sensibles au total de douze espèces testés ; ce qui confirme le grand effet antibiotique du GO-Ag bien qu'utilisé à faible concentration, Cela contredit les résultats obtenus par Andreia Fonseca et al. (de Faria et al., 2014) où un seul type a Gram négatif (*Pseudomonas aeruginosa*) a montré une sensibilité vis-à-vis du GO-Ag sur un total de huit espèces entre Gram positif et Gram négatif qui exhibent un forte résistance.

À travers les mêmes résultats, aucun effet inhibiteur du GO n'a été observé vis-à-vis des mêmes espèces précédemment testées, bien que de nombreuses recherches ont confirmé la forte toxicité bactérienne du GO (An et al., 2010, Liu et al., 2011, Abou El-Noura et al., 2010, Gomez et al., 2016), il est peut être possible que cette résistance est due à la faible quantité qui n'atteint pas la concentration minimale inhibitrice (CMI). Des résultats similaires ont été obtenus par Bao et al. (Bao et al., 2011) et de Faria et al. (de Faria et al., 2014).

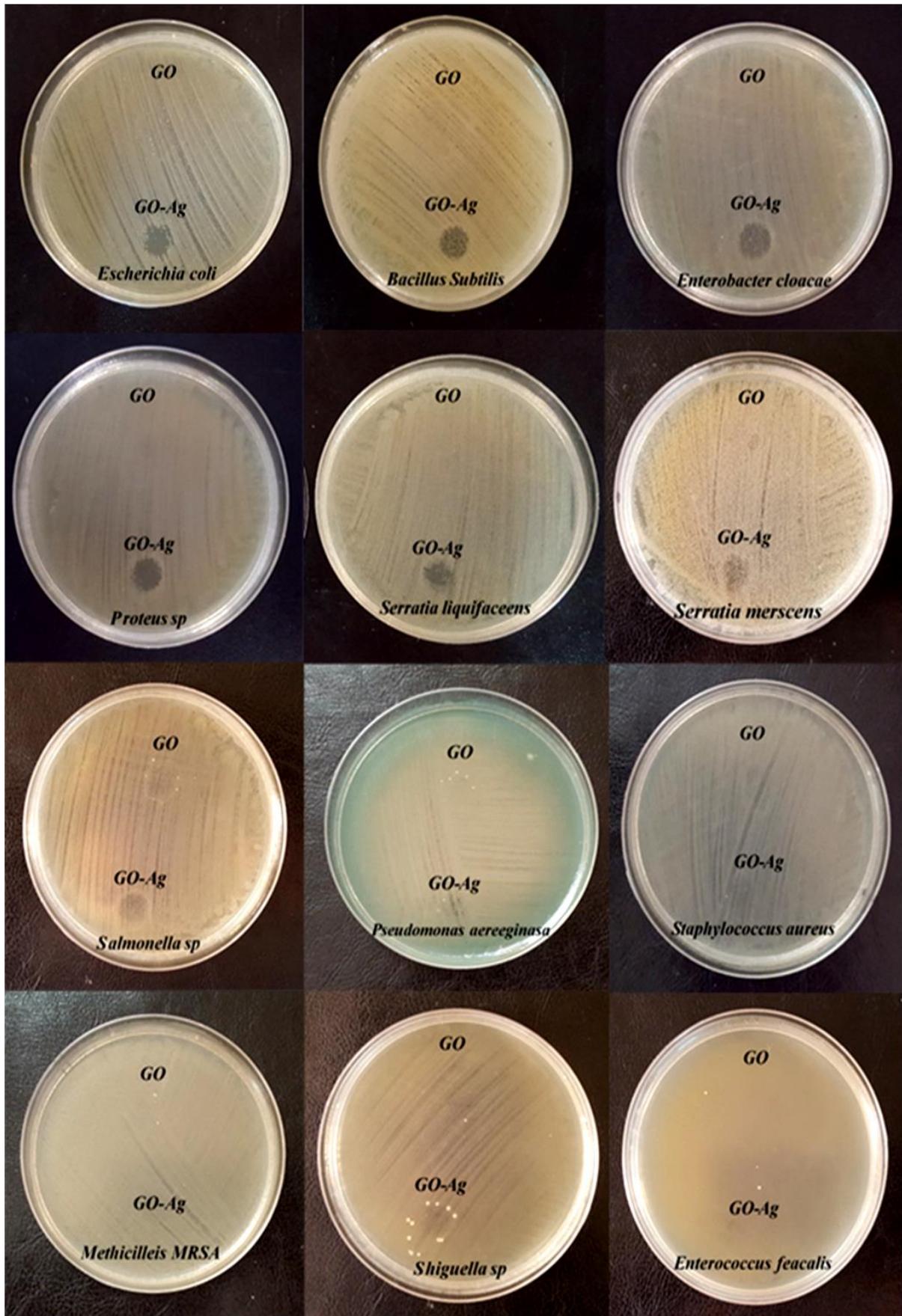


Figure III.13 : Résultats de la réponse bactérienne vis-à-vis de GO et de GO-Ag

Pour étudier l'effet du temps et de la concentration sur la bio activité du nanohybride GO-Ag, le choix des souches testées est basé sur les résultats obtenus lors de l'expérience précédente, quatre éléments ont été sélectionnés, deux d'entre eux sont sensibles à GO-Ag et deux autres exhibent un comportement résistant.

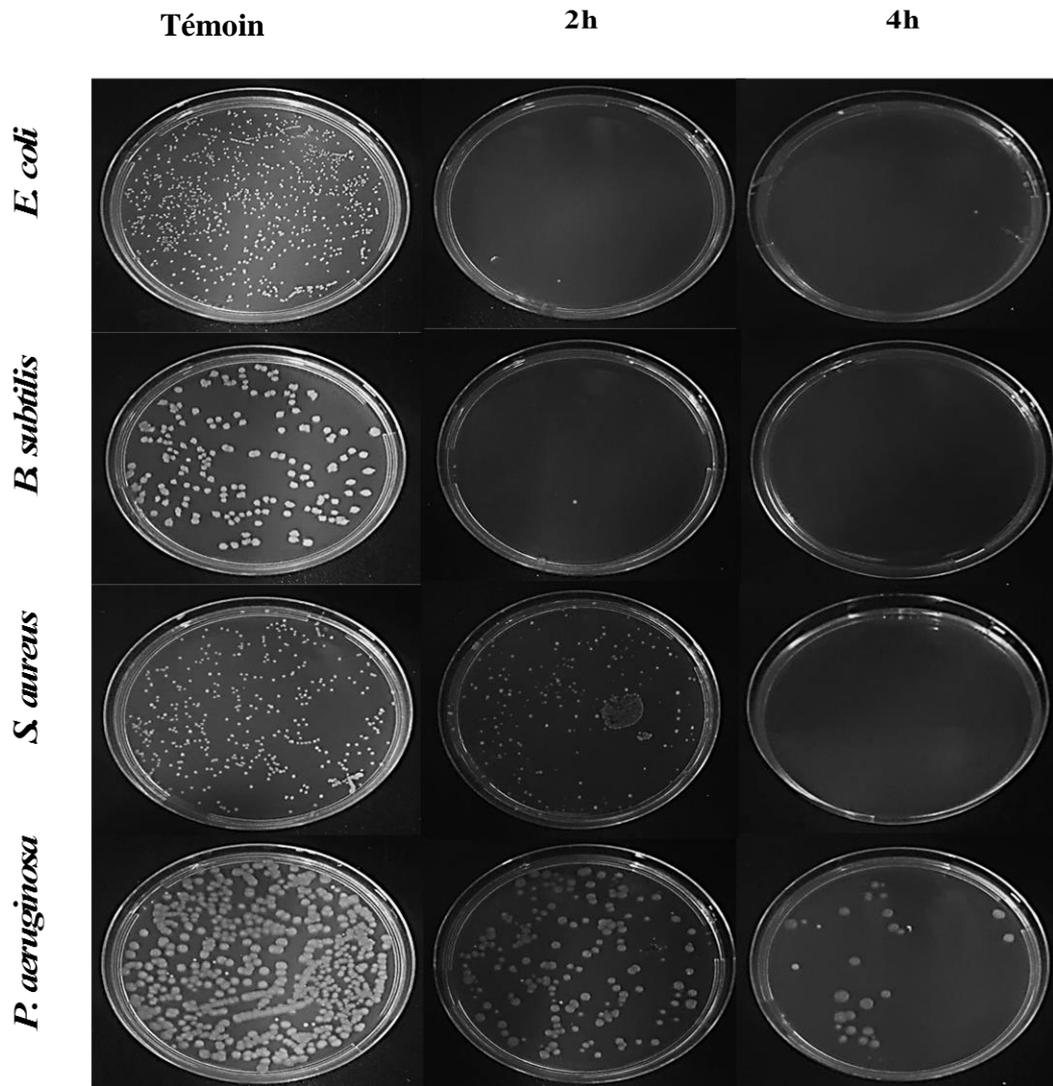


Figure III.14 : Résultats de l'effet du temps de contact sur l'activité antibactérienne
(les photos de chaque souche ont été prises pour la même dilution)

Nous constatons toujours, à travers les résultats obtenus, qu'il existe une corrélation proportionnelle entre la durée du temps de contact et le taux de mortalité des bactéries (**Figure III.14 et Figure III.15**), ce qui reflète l'augmentation de l'efficacité antibactérienne du GO-Ag vis-à-vis des quatre espèces testées, en particulier *E. coli* et *B. subtilis* où le taux de mortalité est de presque 100 % après 4 h de contact alors que il était d'environ 97 % après 2 h.

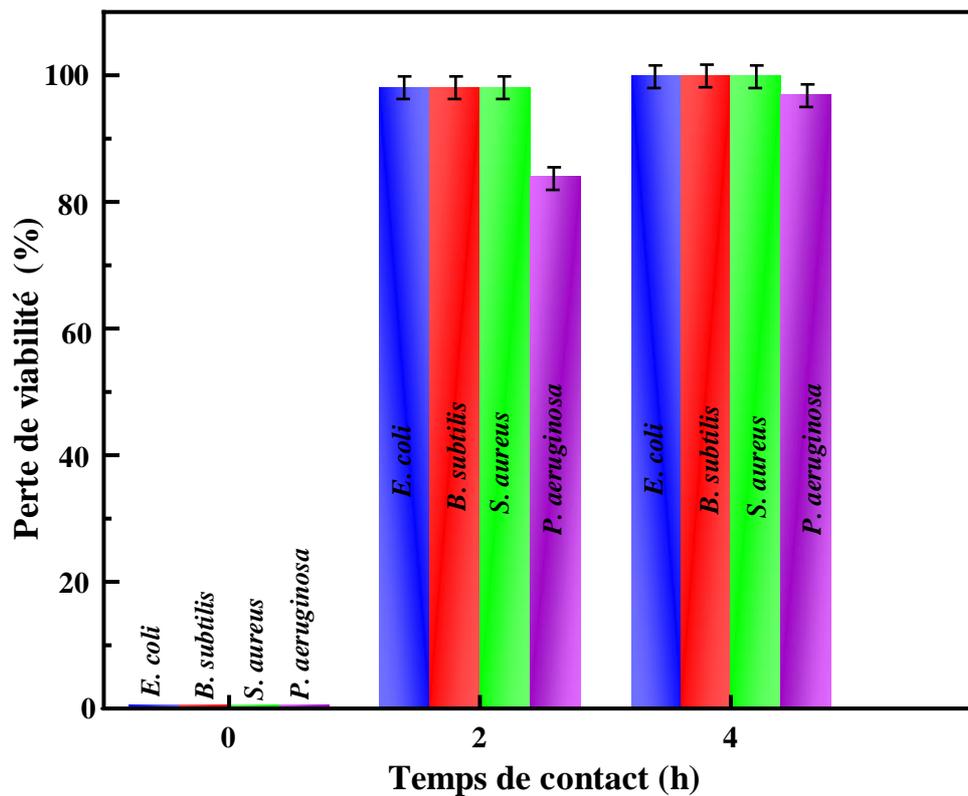


Figure III.15 : Effet du temps de contact sur l'activité antibactérienne de GO-Ag

Staphylococcus aureus et *P. aeruginosa* ont également enregistré un rapport significatif de près de 98 et 95 % respectivement, après 4 h de contact, alors qu'elles ont après marqué seulement 96 et 84 % respectivement, avec 2 h. Il convient de mentionner que ces deux types n'ont enregistré aucune réponse au GO-Ag lors de la première expérience où la méthode de diffusion d'Agar a été adoptée, ce qui confirme les limites de cette technique.

En ce qui concerne l'effet de la concentration de la matière sur l'activité antimicrobienne (**Figure III.16 et Figure III.117**), il est aussi mentionné une proportionnalité, c'est-à-dire plus la concentration de la matière est grande, plus l'efficacité toxicologique est forte où elle atteint son sommet avec la concentration la plus élevée utilisée 15µg. Par exemple, le rapport de mortalité enregistré pour *E. coli* est de 91, 96 et 98 % avec une concentration de 5, 10 et 15 µg, respectivement. Cela concorde largement avec les résultats de recherches similaires (**Shen et al., 2010, Thorp et al., 2004, de Pedro et al., 2015**). La souche *P. aeruginosa* a également enregistré des taux de mortalité significatifs de 53, 65 et 84 % avec les concentrations 5, 10 et 15 µg, respectivement.

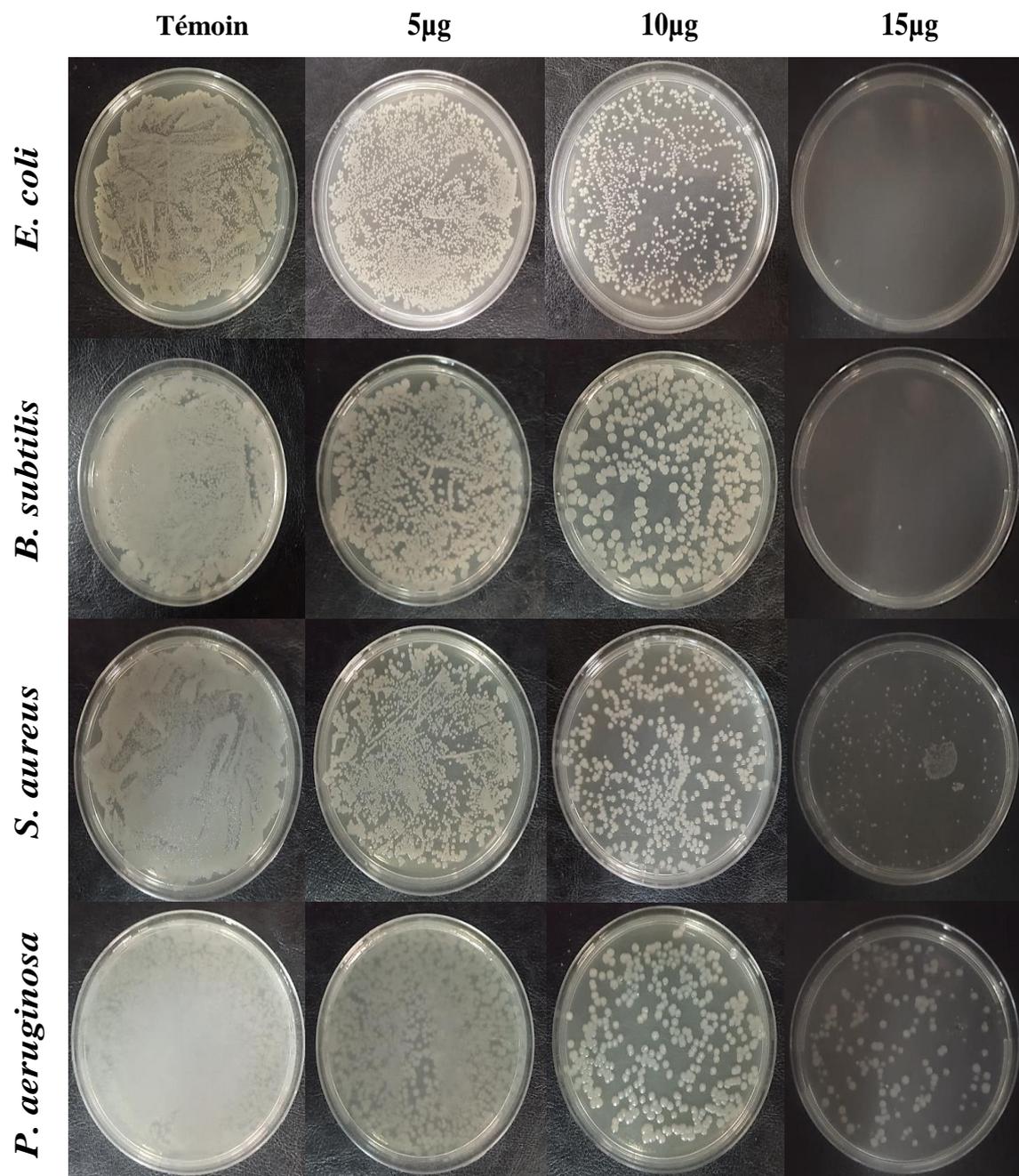


Figure III.16 : Résultats de l'effet de la concentration sur l'activité antibactérienne
(les photos de chaque souche ont été prises pour la même dilution)

La théorie proposée par Vecitis *et al.* (Vecitis *et al.*, 2010) pour les nanotubes de carbone reste la plus probable pour expliquer ces résultats, celle où le mécanisme d'agir a eu lieu en trois étapes. Le lien entre les bactéries et les molécules de matière, la perforation mécanique de la membrane cellulaire et en troisième lieu l'apparition du stress oxydant. L'effet de la deuxième étape dépend du type de l'espèce testé à savoir à Gram positif ou à Gram négatif

tandis que la troisième étape est fortement liée à la structure électronique du matériau: plus le matériau est un bon conducteur de courant, plus son efficacité antimicrobienne est forte, cela convient à la situation étudiée, car le processus d'oxydation conduit à une diminution du niveau de transfert d'électricité du GO (Jung et al., 2008, Krishnamoorthy et al., 2013), ce qui réduit l'efficacité biologique de ce matériau, en particulier s'il est utilisé à faible concentration, ce qu'explique son inertie biologique au cours de la première expérience et son incapacité d'arrêter la prolifération des bactéries.

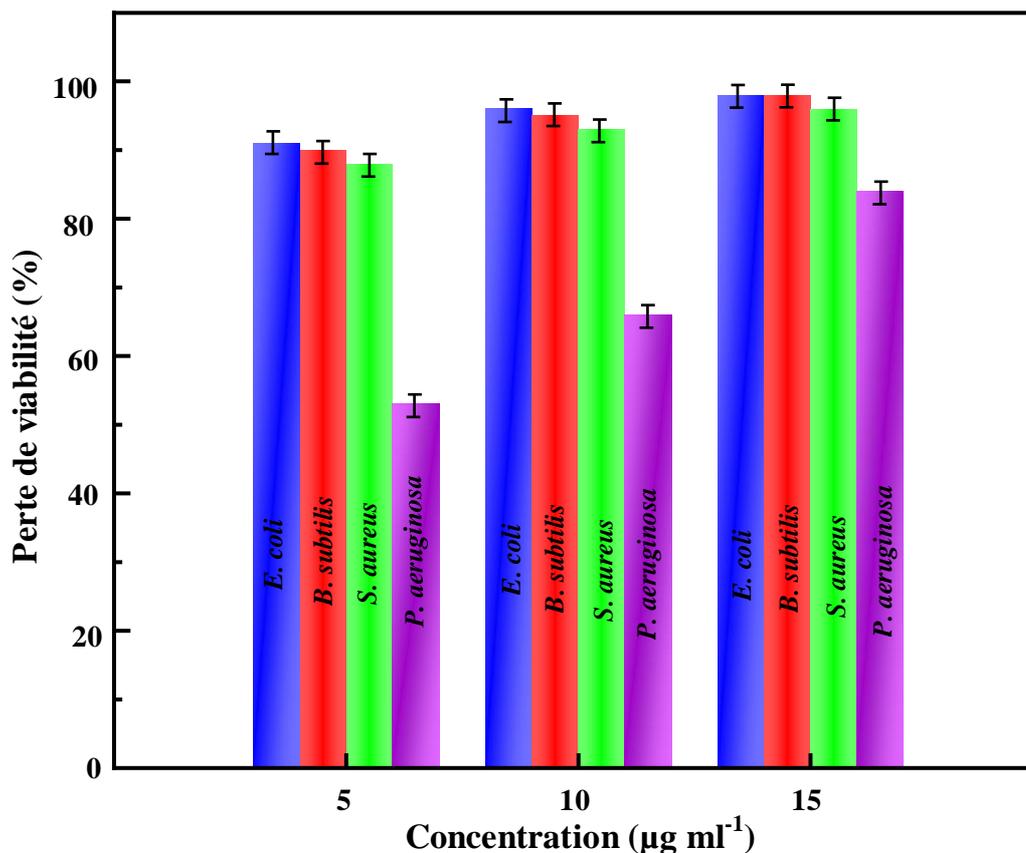


Figure III.17 : Effet de la concentration de GO-Ag sur l'activité antibactérienne

Contrairement au GO bien qu'utilisé avec la même concentration, le nanohybride GO-Ag a montré une grande cytotoxicité bactérienne avec la plupart des espèces testées, qui attribuée à l'apparition de la nouvelle structure électronique résultant de la combinaison des particules d'Ag et les feuillets de GO.

Le nanohybride GO-Ag est de taille nanométrique, donc il est capable d'être placé sur les bicouche lipidiques isolantes de la membrane cytoplasmique de la cellule (Figure III.18) ; ensuite il joue le rôle d'un pont de transmission pour les électrons résultants au cours des processus métaboliques du milieu intracellulaire vers le milieu extracellulaire (Vecitis et al.,

2010), ce qui peut générer un excès des espèces réactives d'oxygène "ERO" qui sont capables d'induire des mutations au niveau de l'ADN, destruction des protéines cellulaires et peroxydation lipidique donc un dysfonctionnement membranaire (**Jacob, 1995**).

En outre, le processus d'agitation assure la bonne dispersion des nanoparticules de GO-Ag comme cela a été démontré par l'analyse du potentiel zêta, conduisant à une augmentation de la surface spécifique des nanohybrides qui assure le contact actif entre ces dernières et les cellules bactériennes. Ce qui accroît l'effet du stress oxydant d'une part, et la perforation mécanique de la membrane cellulaire par les bordures aigües du GO d'autre part, en particulier pour les espèces à Gram négatif dont la membrane cellulaire est formée d'une seule couche mince de peptidoglycane. Contrairement aux espèces à Gram positif dont la membrane est formée d'une couche épaisse de peptidoglycane relativement résistante à la contrainte mécanique (**Black, 2015**). Tout cela est proportionnel à l'augmentation du temps de contact et la concentration comme il est déjà mentionné.

Ces effets sont confirmés par les images MEB (**Figure III.19**) obtenues où la différence de forme des cellules bactériennes mortes et vivantes est évidente.

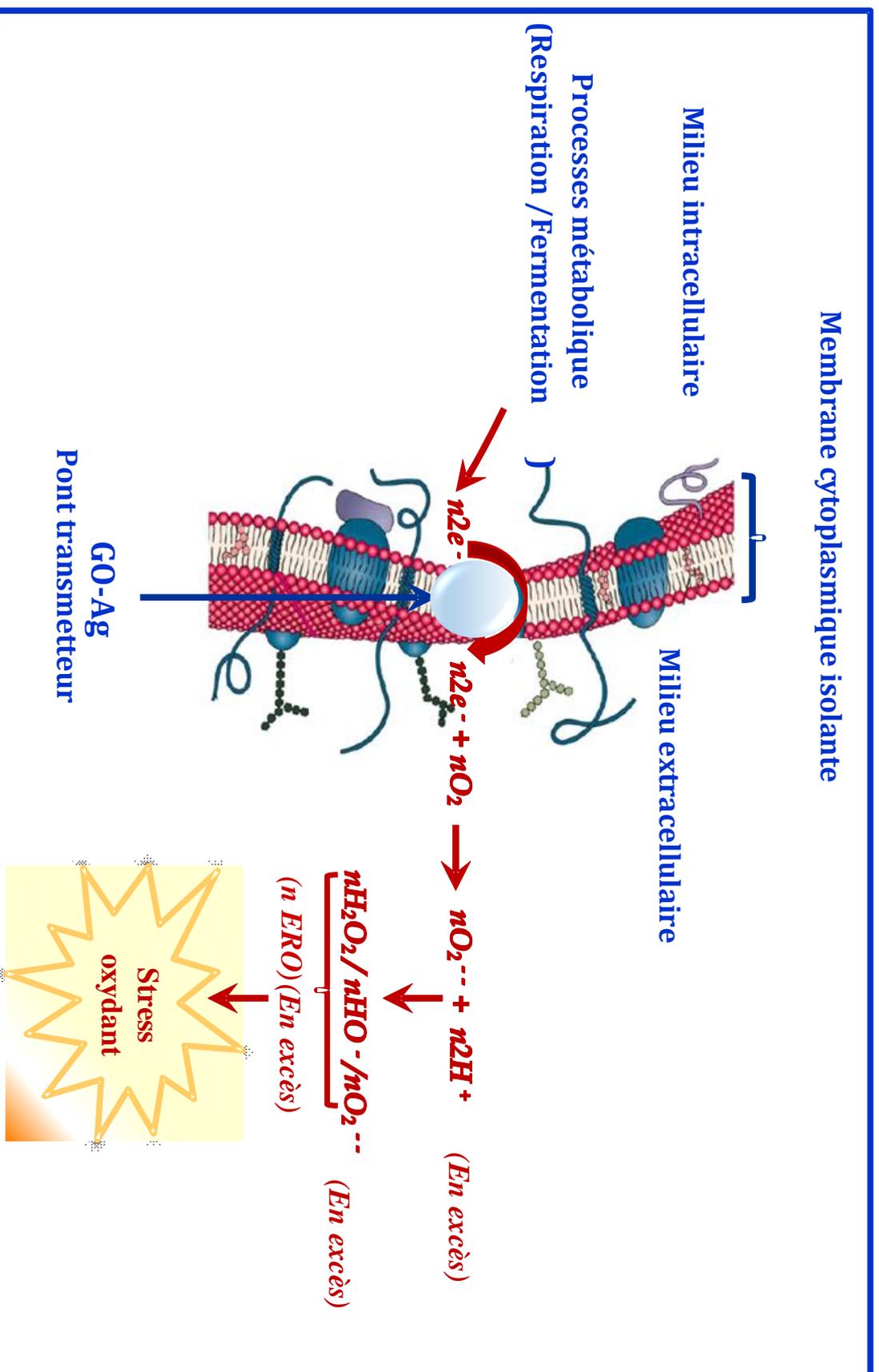


Figure III.18 : Schéma de démonstration du rôle du nanohybride GO-Ag dans le processus de stress oxydant (Bouchareb et al.)

La **Figure III.19a** représente l'image d'*E. coli* sans contact avec le GO-Ag. Toutes les cellules apparaissent uniformes et prennent la forme bâtonnet qui est la forme typique de ce type de bactéries, indiquant la sécurité de la paroi cellulaire (**Bao et al., 2011**). Cependant, la **Figure III. 19b** représente l'image d'*E. coli* après le contact avec le GO-Ag. Dans ce cas, les bactéries prennent une forme inhabituelle et irrégulière confirmant la perforation et la rupture de la paroi cellulaire.

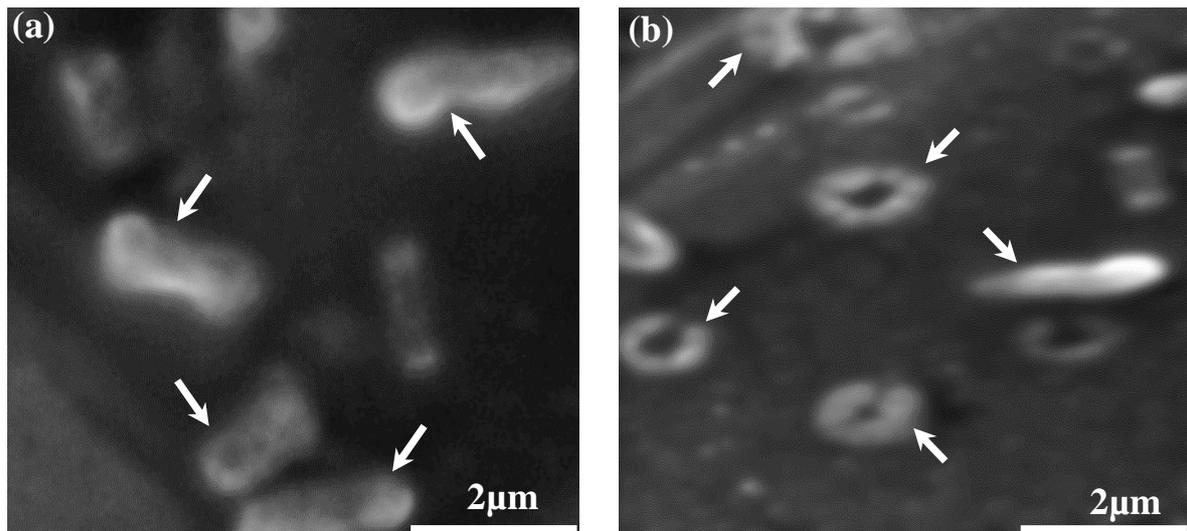


Figure III.19 : Images MEB de : (a) *E. coli* après 2 h d'incubation sans GO-Ag et (b) *E. coli* après 2 h d'incubation avec dispersion (15 µg/mL) de GO-Ag

III.2.12 Evaluation de la cytotoxicité de GO-Ag vis-à-vis des cellules Eucaryotes

Avant d'envisager l'ajout de n'importe quelle substance au sein d'un matériau destiné à un usage médical, il faut vérifier préalablement sa cytotoxicité sur les cellules humaines. Dans ce contexte, des cellules de champignons de *Fusarium* qui correspondent aux mêmes types de cellules tissulaires humaines ont été testées.

La **Figure III.20** illustre les photos obtenues après 7 jours d'incubation de cellules eucaryotes en présence de 500 et 1000 ppm de GO-Ag respectivement. Il est très clair que les cellules de *Fusarium* étaient capables de proliférer et envahir complètement les boîtes de pétri même avec une concentration élevée de 1000 ppm de GO-Ag. Cela confirme que ce nanohybride n'a aucun effet cytotoxique sur les cellules eucaryotes. Ces résultats soutiennent largement de nombreuses études récentes qui ont confirmé l'inertie toxicologique du GO-Ag vis-à-vis des cellules humaines, de plus ces études sont allées encore plus loin et ce en introduisant cette substance dans des usages très sensibles tels que les nanocomposites d'administration de

médicaments, les uretères artificiels, les matériaux d'emballage et de conservation des aliments, la fabrication des outils médicaux et chirurgicaux, ainsi que des membranes de filtration d'eau. Tous ces produits ont exhibé un haut niveau de capacité antibactérienne ce qui limite significativement sa biodégradation, les contaminations bactériennes, les intoxications alimentaires et comme conséquence logique minimise d'une façon ou d'une autre les pertes économiques (Shuai et al., 2018, Cai et al., 2012).

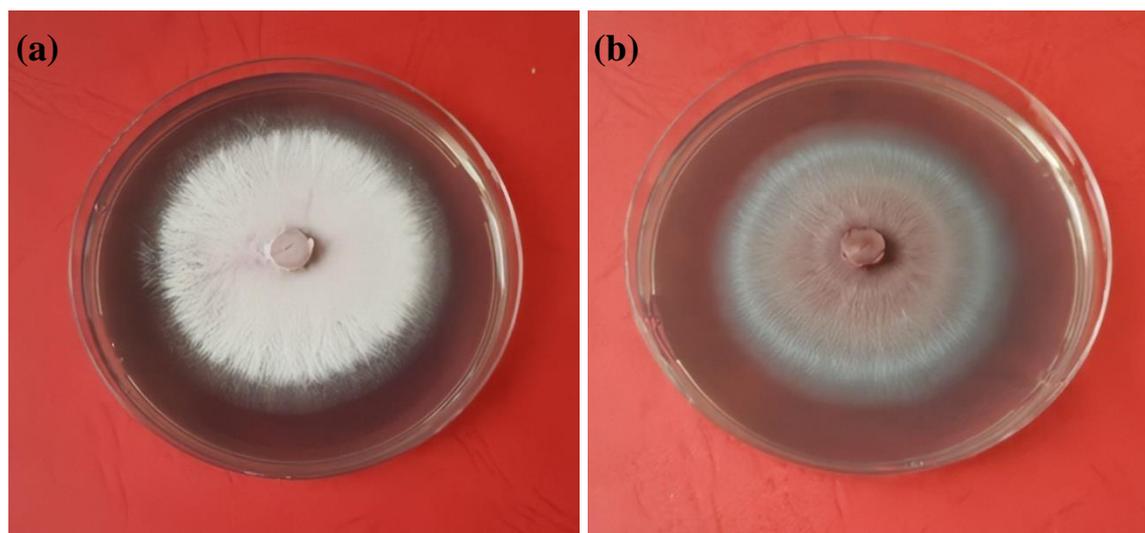


Figure III.20 : Résultats de la réponse des cellules de Fusarium avec : (a) 500 ppm de GO-Ag et (b) 1000 ppm de GO-Ag

III.3 UN NANOCOMPOSITES POLYSULFONE/OXYDE DE GRAPHENE-NANOPARTICULES D'ARGENT POUR DES APPLICATIONS MEDICALES

III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Tous les spectres des films (Figure III.21) partagent les bandes caractéristiques des groupes PSU. Les bandes d'absorption à 1075 cm^{-1} et $1297\text{-}1326\text{ cm}^{-1}$ sont liées aux vibrations d'allongement symétrique et asymétrique des groupes sulfoxyde (Ganesh et al., 2013, Liao et al., 2012). La bande d'absorption à 1241 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation du groupe C-O-C (Hwang et al., 2016, Liu et al., 2016), les groupes méthyles répartis le long des chaînes ont aussi fortement enregistré leur empreinte à travers les bandes de vibration de la liaison C-H situées entre 2970 et 3100 cm^{-1} (Sun & Wang, 2011).

Ce qui distingue les spectres des films chargés GO-Ag est l'apparition d'une bande additionnelle vers 3450 cm^{-1} (Figures III.21b, 21c et 21d), qui est en conformité avec les vibrations d'allongement de la liaison O-H des groupes hydroxyles provenant des fonctions

acide carboxylique et alcool implantés sur les surfaces et les bordures des plans du graphène (Sun & Wang, 2011, Mokkapati et al., 2015).

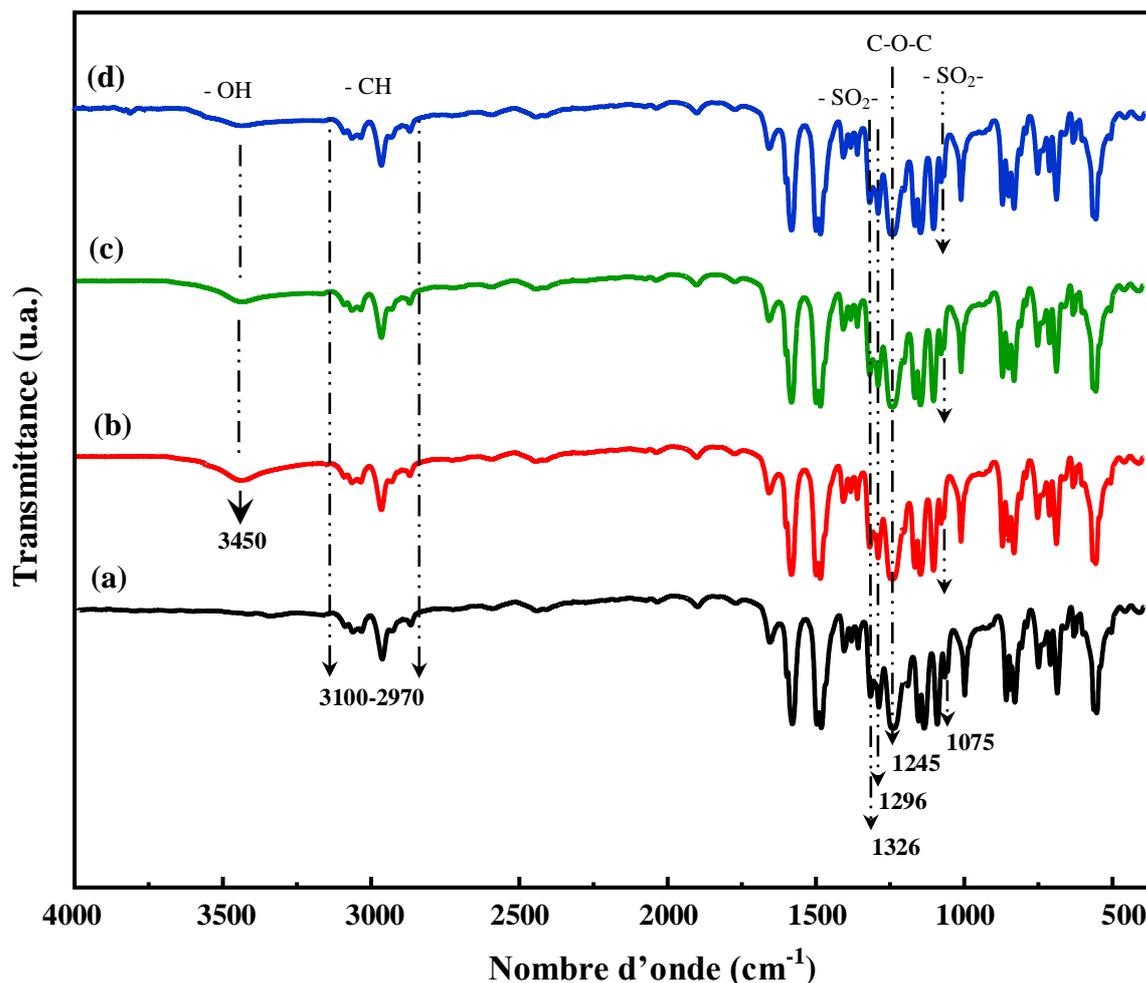


Figure III.21 : Spectres IRTF de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

La taille nano, la variété des groupes fonctionnels et le bon état de dispersion/distribution des nanoparticules de GO-Ag au sein de la matrice PSU riche en groupes polaires sont des conditions favorables à l'apparition des liaisons hydrogènes. Ces liaisons d'origine physique peuvent être formées d'une part, entre les atomes d'hydrogène des groupes méthyles répartis le long des chaînes PSU avec les atomes électronégatifs d'oxygène, des fonctions alcools (OH), acides carboxyliques (COOH) et époxydes (-O-) de la nanocharge hybride et d'autre part, entre les atomes d'hydrogène des différents groupes fonctionnels de l'hybride avec les atomes d'oxygène porteurs des doublets non liants des groupes sulfonyl (-SO₂-) et éther (-O-) inclus dans la composition des macromolécules PSU. Cette forte interaction mutuelle entre la nanocharge hybride et la matrice polymère affaiblit la liaison O-H. Elle a tendance à la

rompre et à limiter d'une façon importante les mouvements de vibration de cette liaison lorsqu'elle a subi une irradiation par les rayons IRs, ce qui explique l'allure observée et la faible intensité de la bande d'absorption caractéristique de cette liaison.

III.3.2 UV-Vis et propriétés optiques des films nanocomposites

L'intérêt pour l'utilisation des rayonnements UV et gamma pour la stérilisation des dispositifs médicaux à base de polymères et la purification de l'eau augmente. De nombreuses propriétés physiques et chimiques importantes des polymères peuvent être modifiées par rayonnement. Parmi ceux-ci figurent : le poids moléculaire, la longueur de la chaîne, la polydispersité, la ramification et la réticulation (Rabek, 1995).

Bien que les polysulfones aient une haute résistance vis-à-vis des rayonnements β , γ , X et IR, ces polymères présentent une faible photostabilité et, lors d'une exposition à l'extérieur, un jaunissement se produit facilement associé à une réduction marquée de la résistance à la traction, à une fragilité accrue et à la formation concomitante de photoproduits de dégradation complexes (Ranby & Rabek, 1975). Les unités chromophores à savoir les noyaux aromatiques qui constituent la structure de base du squelette du polysulfone, comme dans le cas de nombreux autres polymères aromatiques (PC, PBT, PPO, résines phénoxy), sont les responsables de cette faible photostabilité.

La présence d'une large bande d'absorption dans le spectre du film PSU vierge (Figure III.22a) à $\lambda = 325$ nm correspond à la transition d'électrons π des cycles aromatiques (Rivaton & Gardette, 1998), fait ressortir la capacité du PSU à absorber les rayons UV. Kharasch et Khodair (Kharasch & Khodair, 1967) ont montré que la liaison C-S des polysulfones aromatiques, sous l'effet de cette absorption, se clive pour donner l'acide biphénylique et benzènesulfonique ($\text{Ph-SO}_2\text{H}$). Les auteurs ont montré que la réaction de phénylation par les radicaux phényle formés lors du clivage photolytique de la liaison C-S est une réaction intermoléculaire : les radicaux benzènesulfonyl absorbent l'hydrogène du radical cyclohexadiényle intermédiaire plutôt que d'attaquer le benzène.

L'ajout d'une petite quantité % 0.2 de GO-Ag conduit à une diminution significative de l'absorption d'UV, et cela est indiqué par la légère bande qui apparaît sur la Figure III.22b à la longueur d'onde 330 nm, bien qu'aucune présence de cette bande n'ait été enregistrée dans les nanocomposites contenant 0.6 et 1 % en poids de GO-Ag.

Les propriétés optiques des polymères comme le PSU sont très importantes, en particulier pour les applications spécifiques telles que les dispositifs médicaux, chirurgicaux et les implants.

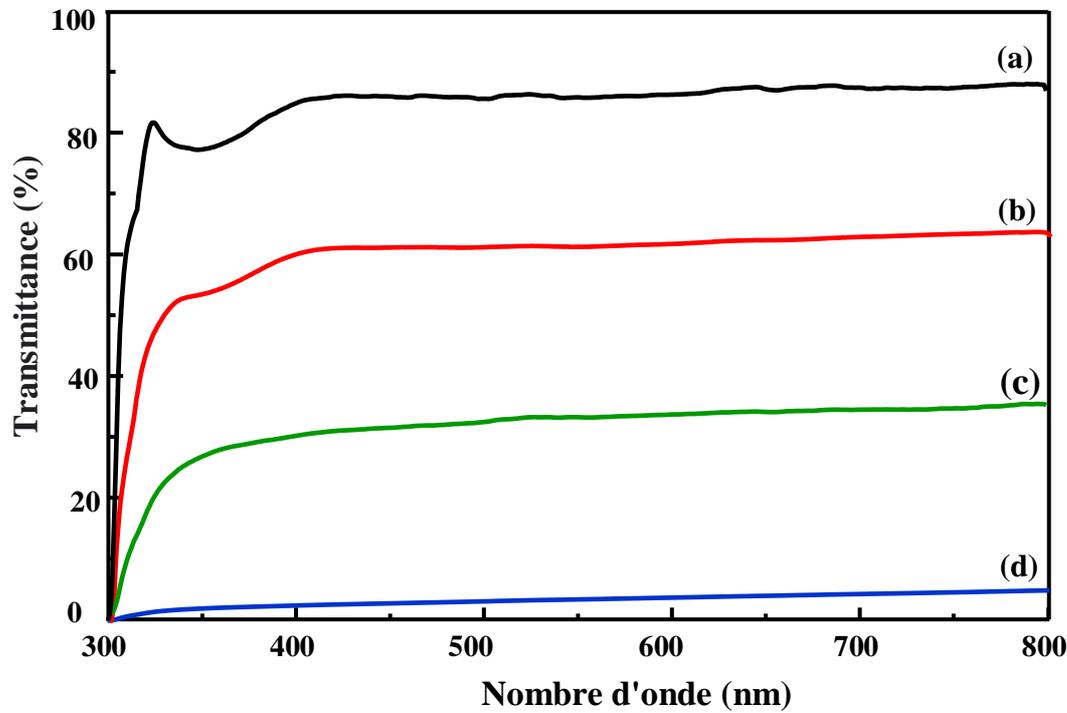


Figure III.22 : Spectres d'absorption UV-Vis de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

On a pu voir d'après les analyses UV-Vis sur la **Figure III.22** que la transmittance des composites diminuait progressivement avec l'augmentation du GO-Ag dans la plage de lumière visible (400-800 nm), conformément aux photographies de la **Figure III.23** : La couleur des nanocomposites s'assombrit progressivement du transparent au noir foncé avec amélioration de la netteté de la photo du PSU/0.2 % GO-Ag par rapport à la photo du PSU vierge. *Lie et al.* (**lie et al., 2018**) et *Khan et al.* (**Khan et al., 2018**) ont rapporté que le noir inhérent au GO a approfondi la couleur des nanocomposites, ce qui a entraîné une augmentation de la réflexion de la lumière, de la diffusion et de l'opacité et par conséquent une réduction de la visibilité.

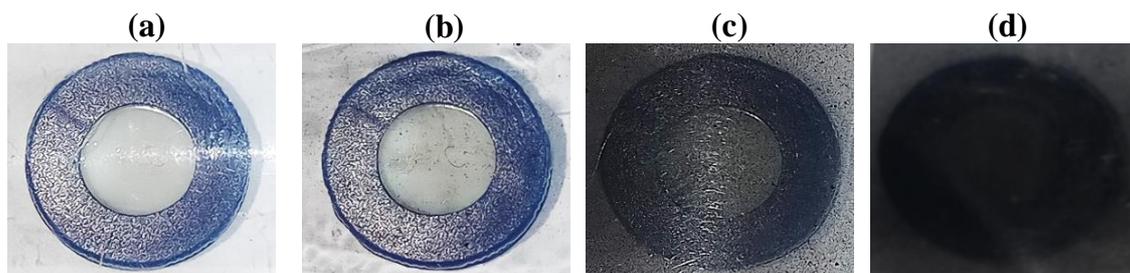


Figure III.23 : Photographies montrant l'effet du nanohybride sur la transparence optique :
 (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

La transmittance de PSU/1 % GO-Ag atteint 5.2 % dans la région ultraviolette (B 400 nm), bien inférieure à 85.8 % du PSU. Elle était d'environ 2.4 % à 320 nm, ce qui suggérait directement que les nanocomposites PSU/GO-Ag possédaient d'excellentes propriétés anti-ultraviolettes. Ce résultat pourrait être attribué à la capacité du GO avec sa surface spécifique importante de réfléchir, dissiper ou libérer l'énergie existant dans la lumière UV dans l'environnement avoisinant par absorption physique. Pendant ce temps, les groupes oxygénés implantés à la surface du GO pourraient éliminer efficacement les radicaux libres dans la réaction de la photo-oxydation et par conséquent la bonne protection des nanocomposites des rayons UV (Qiu & Ma, 2019).

III.3.3 Etude de films nanocomposites par les spectroscopies DRX et Raman

La **Figure III.24a** montre le spectre de diffraction des rayons-X du PSU vierge. L'existence des groupes phényle volumineux dans la structure moléculaire de tout polymère limite l'empilement régulier de ses chaînes, c'est exactement ce qui s'applique au polysulfone qui se caractérise par un ordre structurel réduit, indiqué par la présence des deux larges pics localisés à $2\theta \sim 6.9$ et 17.9° (**Figure III.25a**) (Ionita et al., 2014, Ionita et al., 2015). Ces bandes se sont probablement produites à la suite de l'existence de régions ordonnées dans l'enchevêtrement des chaînes PSU (ordre dans le désordre).

Pour les spectres de diffraction DRX des différents nanocomposites PSU/0.2 % GO-Ag, PSU/0.6 % GO-Ag et PSU/1 % GO-Ag (**Figures III.24b**, **Figures III.24c** et **Figures III.24d**) on note qu'en plus des deux pics distincts du polysulfone (à $2\theta \sim 6.9$ et 17.9°), il y a deux nouveaux pics : le premier à $2\theta \sim 30^\circ$ correspond au plan (100) et le deuxième à $2\theta \sim 47.2^\circ$ caractéristique du plan (110). Ils ont ressort que les plans observés correspondent au réseau cubique des nanoparticules d'argent.

Il est nécessaire d'attirer ici l'attention sur deux observations importantes : la première consiste à ne pas enregistrer l'apparition de certains pics distincts des particules d'argent précédemment observés dans le spectre du nanohybride GO-Ag, en plus des chevauchements notés pour les deux pics persistants ($2\theta \sim 30^\circ$ et $2\theta \sim 47.2^\circ$), ce qui indique un changement dans la structure primaire des nanoparticules d'argent.

Quant à la deuxième observation, aucun pic spécifique du GO n'a été détecté dans les caractéristiques spectrales des matériaux nanocomposit. Des résultats similaires ont été obtenus par *Mahmoudi et al.* (Mahmoudi, et al., 2015) et *Shuai* (Shuai et al., 2018). Ils ont lié cette observation à la faible quantité du GO-Ag utilisée d'une part, et de l'effet de recouvrement exercé par les nanoparticules d'argent d'autre part, ce qui est principalement dû à leur nature métallique hautement conductrice par rapport à l'oxyde de graphène.

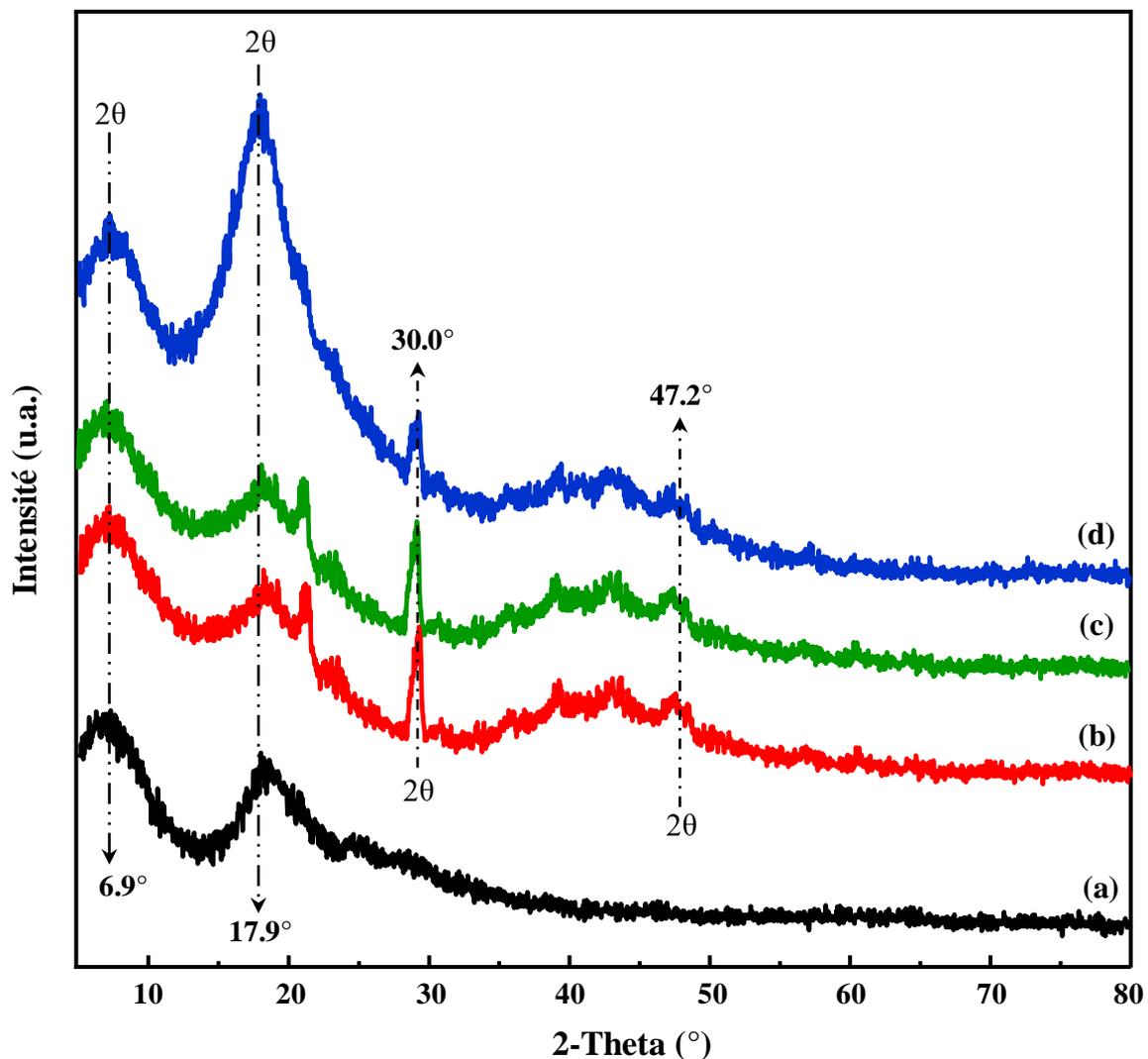


Figure III.24 : Spectres de diffraction des rayons-X de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

À cet égard, nous procédons à une enquête plus approfondie au moyen de spectroscopie Raman afin d'avoir une idée plus claire des différents changements qui se sont produits dans la structure du graphène, et à partir de là, ceux (changement) de la structure du nanohybride GO-Ag après son ajout à la matrice PSU. La **Figure III.25** montre que tous les spectres présentent les pics distinctifs du matériau PSU : le pic à ~ 791 , le pic situé à 1149 cm^{-1} , les bandes couplées à $1586\text{-}1607 \text{ cm}^{-1}$ et le pic isolé situé à 3070 cm^{-1} (Ionita et al. 2014, Lee et al., 2013). Alors que l'apparence des deux bandes D et G distinctes de GO-Ag n'est limitée qu'aux spectres des nanocomposites avec un déplacement de 1575 à 1530 cm^{-1} et de 1343 à 1353 cm^{-1} après l'incorporation de GO-Ag respectivement, les valeurs des rapports d'intensité des bandes D et G de différents nanocomposites variaient entre 0.98 et 1, elles se sont avéré être un indicateur solide des arrangements structurels désordonnés du nanohybride au sein de la matrice polymère. Tous ces résultats reflètent le bon état de dispersion et les fortes interactions mutuelles entre les fonctions oxygène de GO-Ag et les groupes polaires de la matrice PSU (Lee et al., 2013).

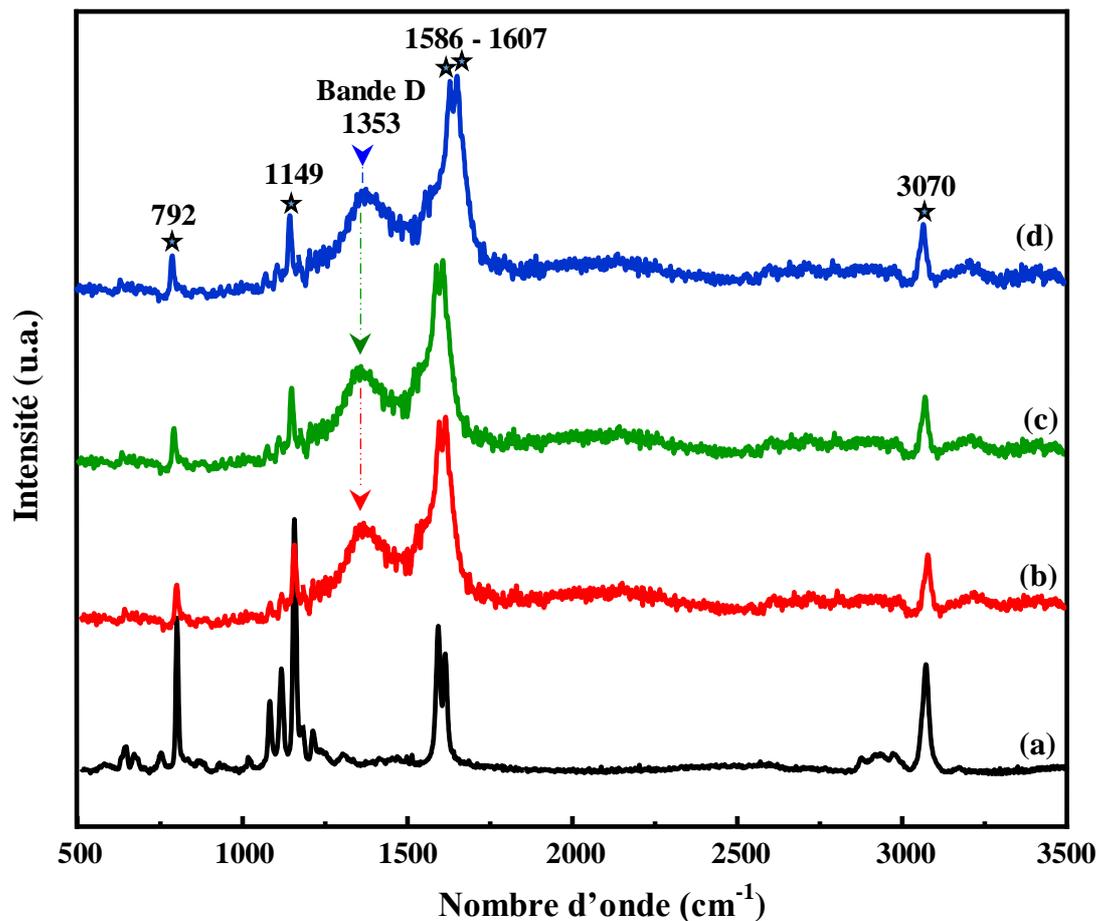


Figure III.25 : Spectres Raman de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

III.3.4 Etude de la stabilité thermique de films nanocomposites

Il est bien admis que la température de dégradation des polymères augmente avec l'incorporation des nanocharges à base d'oxyde de graphène. Cette amélioration de la stabilité thermique reste étroitement liée à certaines conditions telles que le degré d'exfoliation des feuillets, l'état de dispersion/distribution au sein de la matrice et la capacité du GO à créer des interactions avec la matrice polymère (Saha et al., 2019, Liu et al., 2020).

D'après la Figure III.26, nous pouvons voir que les profils de décomposition thermique pour tous les échantillons présentent une étape de perte de masse notable à 150 °C, cette dernière se manifeste comme un premier large pic de DTG entre 100 et 200 °C. Cela est dû à l'évaporation des molécules piégées du solvant. Il est également clair que le comportement de dégradation du PSU est renforcé par l'ajout de faible taux de GO-Ag.

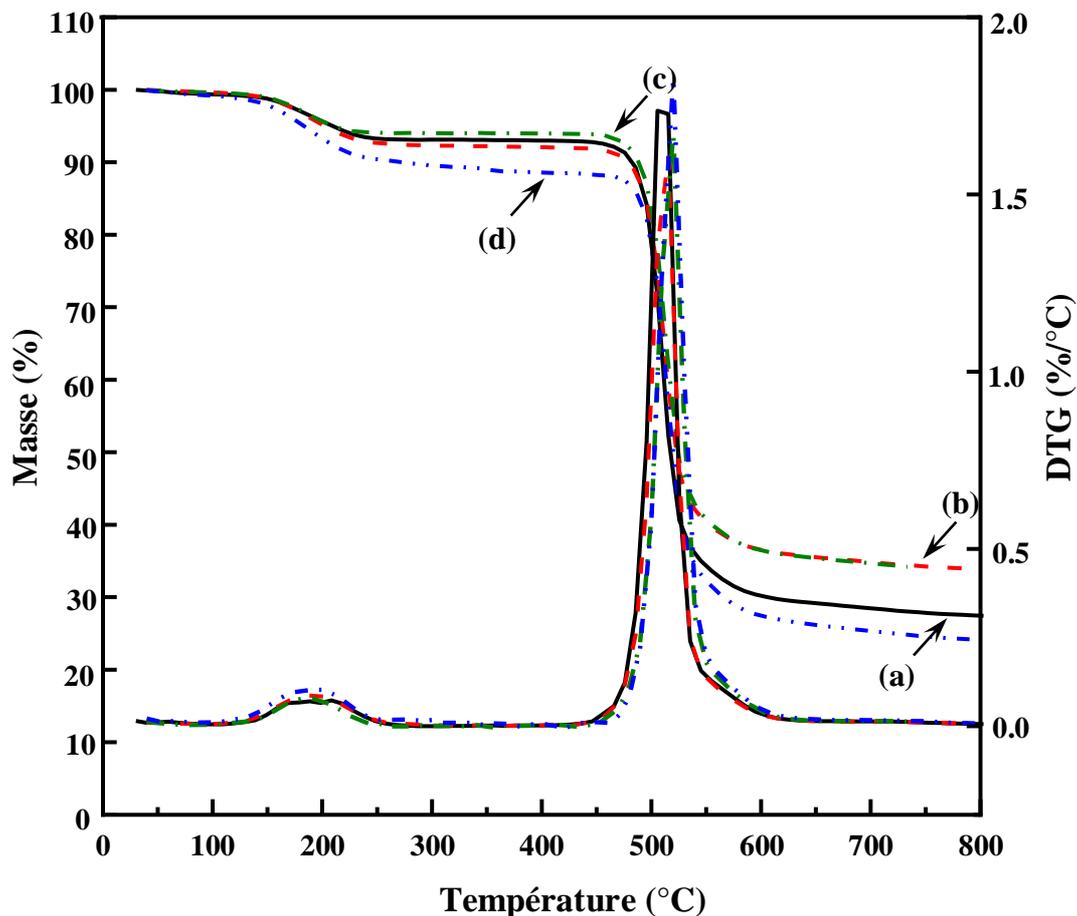


Figure III.26 :Thermogrammes ATG/DTG de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

Dans les températures comprises entre 250-480 °C, les nanocomposites PSU/0.2 % GO-Ag et PSU/0.6 % GO-Ag montrent une amélioration de la stabilité thermique par apport au PSU

vierge. Cette amélioration est attribuée à la bonne dispersion/distribution des nanoparticules, notamment à faibles concentrations. Cet état de dispersion/distribution assure à son tour une forte adhérence entre la matrice et les nanoparticules ce qui a permis à ces derniers de jouer le rôle de barrières stables empêchant la diffusion et le dégagement de gaz volatils comme le mono et le dioxyde de carbone qui amorcent et accélèrent le processus de combustion (De & Lutkenhaus, 2018). Contrairement à nos attentes, le matériau PSU/1 % GO-Ag exhibe le comportement thermique le moins stable ; cette diminution même insignifiante est probablement due à une libération importante des gaz (CO et CO₂) résultant de la décomposition thermique des différentes fonctions oxygénées dont le nombre augmente automatiquement avec l'augmentation de la concentration de GO-Ag et en même temps on assiste à l'augmentation de la concentration des nanoparticules d'argent qui se caractérisent également par leur effet catalytique affectant négativement le comportement thermique des matériaux chargés (Son et al., 2013). À la fin de la décomposition thermique (au-delà de 550 °C), les pertes en masse pour les matériaux PSU/0.2 % GO-Ag et PSU/0.6 % GO-Ag ont été de 63 % contre 78 % pour le matériau PSU/1 % GO-Ag et de 73 % pour le PSU vierge, ce qui donne une forte impulsion de l'hypothèse avancée précédemment pour l'explication du comportement thermique des différents matériaux en fonction du taux du nanohybride incorporé (Qiu & Ma, 2019). Parallèlement à cela, les courbes dérivées DTG révèlent des pics intenses et aigus aux alentours de 450-550 °C correspondant aux températures auxquelles la vitesse de décomposition thermique atteint la valeur maximale.

III.3.5 Etude des propriétés thermiques par calorimétrie des films nanocomposites

Nous pensons que le transfert d'interaction efficace entre la nanocharge et la matrice était dû à de fortes interactions de liaison H entre les groupements oxygènes des feuillets d'oxyde de graphène et les groupes polaires des chaînes PSU. On s'attendait à ce que ces interactions de liaison H affectent la mobilité des chaînes polymères PSU. Pour confirmer cela, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour comparer la température de transition vitreuse (T_g) du PSU vierge avec celle du nanocomposite PSU/GO-Ag. Un simple coup d'œil sur les courbes montrées dans la **Figure III.27** montre qu'il n'y a aucune apparition ni de bosses de cristallisation ni de creux de fusion tout au long de l'intervalle de température 0-450 °C, seulement les températures de transition vitreuse T_g qui ont marqué leur présence par des épaulements ce qui reflète le comportement typique d'un polymère thermoplastique complètement amorphe (Castruita-de León et al., 2018). De plus, les résultats de DSC

obtenus soutiennent fortement l'hypothèse présentée précédemment pour l'interprétation des propriétés mécaniques.

L'incorporation de la nanocharge dans la matrice semble contribuer à un accroissement de la température de la transition vitreuse T_g du PSU vierge (188.2 °C) contre celle de PSU/1 % GO-Ag (190.9 °C). Il y a lieu de signaler que la température de la transition vitreuse est augmentée avec le taux d'incorporation de la nanocharge (**Figure III.27, Tableau III.2**).

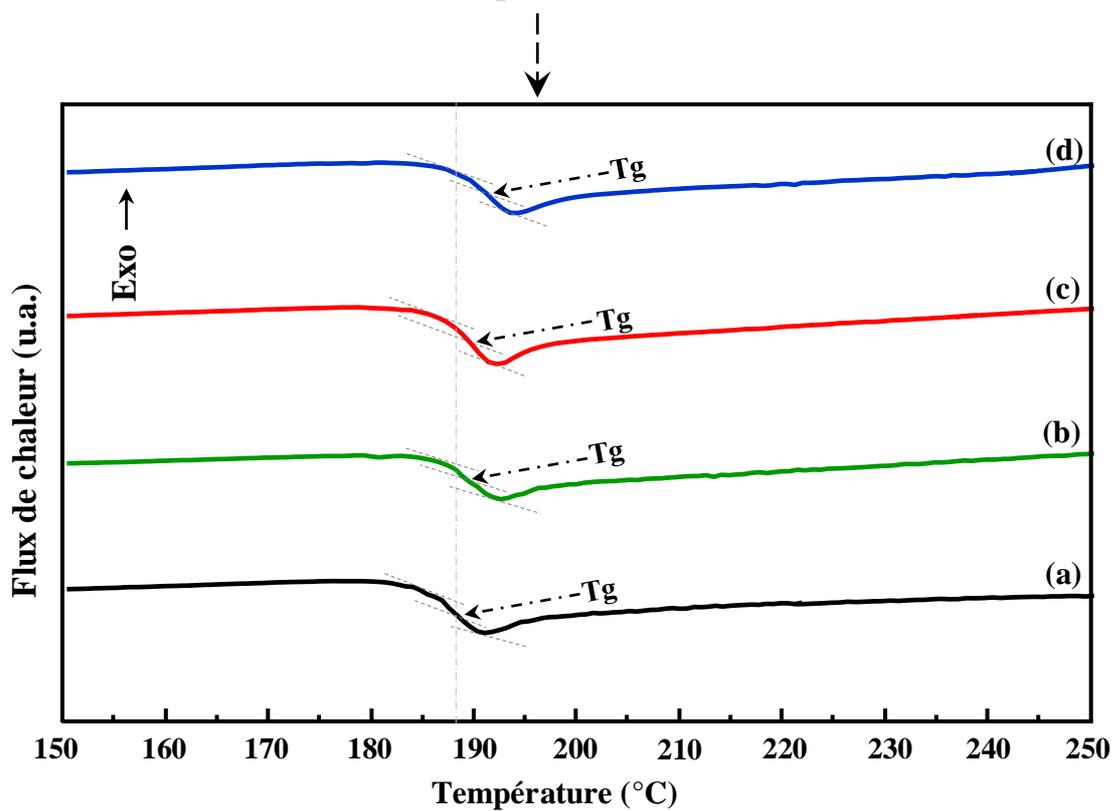
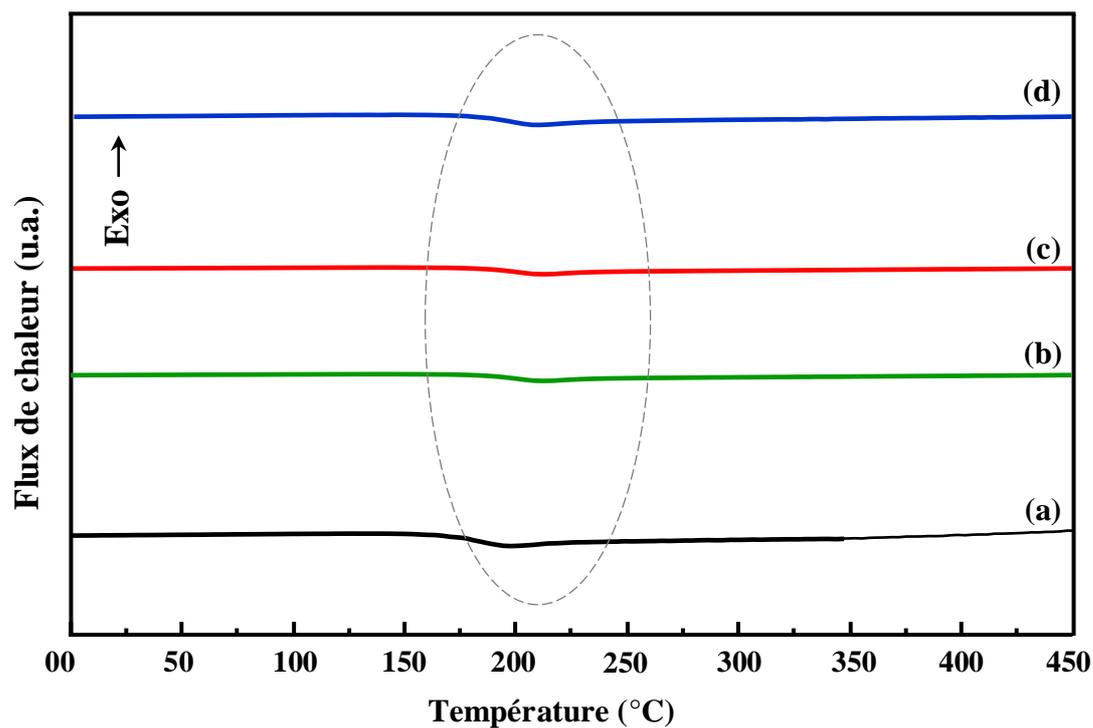


Figure III.27 : Thermogrammes DSC de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

L'accroissement observé est une conséquence des interactions développées entre les nanoparticules de GO-Ag riches en fonctions hydroxyles, carboxyles et époxydes et les groupements sulfonyles, éthers et isopopyles de la matrice PSU permettant de réticuler physiquement les chaînes macromoléculaires les unes aux autres limitant progressivement leur mobilité ainsi que le temps de relaxation de leurs segments (Zornoza et al., 2011).

Des études portant sur des matériaux nanocomposites à base de GO ont montré que la température de la transition vitreuse Tg est grandement influencée par l'incorporation des nanohybrides dans la matrice polymère semi-cristalline. A travers les conclusions de l'étude, les améliorations obtenues sont dues vraisemblablement à un état de dispersion et de distribution de la nanocharge bien abouti au sein de la matrice d'un côté et de la forte adhérence interfaciale due aux liaisons hydrogène entre le GO et la matrice polymère de l'autre côté (Liang et al., 2009, Tang et al., 2014, Basha et al., 2018).

Tableau III.2 : Valeurs des températures de transition vitreuse (Tg) des différents échantillons

Echantillon	Tg (°C)
PSU vierge	188
PSU/0.2 % GO-Ag	190
PSU/0.6 % GO-Ag	190
PSU/1 % GO-Ag	191

De plus, les travaux de *Klonos et al.* (Klonos et al., 2015) et *Qiu (Qiu & Ma, 2019)* sur des nanocomposites poly(acide lactique) (PLA)/GO et poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy hexanoate) (PHBH)/GO, tendent aussi à montrer une augmentation considérable de la température de la transition vitreuse. Les auteurs ont mené une étude très complète sur l'effet de l'incorporation des nanoparticules de GO sur les différentes propriétés des nanocomposites. Ils ont indiqué que l'ajout de la nanocharge avec de très faibles concentrations induit à une augmentation considérable des températures de transition vitreuse. Les auteurs ont attribué cette augmentation à l'augmentation du taux de la cristallinité, qui est principalement due au rôle nucléant joué par l'oxyde de graphène, en plus de sa capacité à développer de fortes interactions interfaciales avec la matrice polymère.

III.3.6 Propriétés mécaniques en traction

La forme, la taille et la dispersion/distribution des particules, ou encore les interactions entre le renfort et la matrice jouent un rôle sur le comportement local et macroscopique du composite final. L'intérêt d'incorporer des charges "nano" dans un polymère est multiple, notamment l'amélioration des caractéristiques initiales de la matrice telles que les propriétés mécaniques.

Les propriétés qu'entraînent en tractions ultimes relatives aux différents matériaux sont représentées sur la **Figure III.28**. Il a été constaté que les nanocomposites contenant de faibles taux de nanocharge 0.2 et 0.6 % appartenaient toujours à la même rupture ductile exhibée par le PSU vierge en raison des faibles teneurs en GO-Ag et de la dispersion homogène dans la matrice, Ceci s'accompagne d'une légère diminution des valeurs de l'allongement à la rupture avec l'incorporation des nanoparticules. Comme on peut le voir à travers la **Figure III.28**.

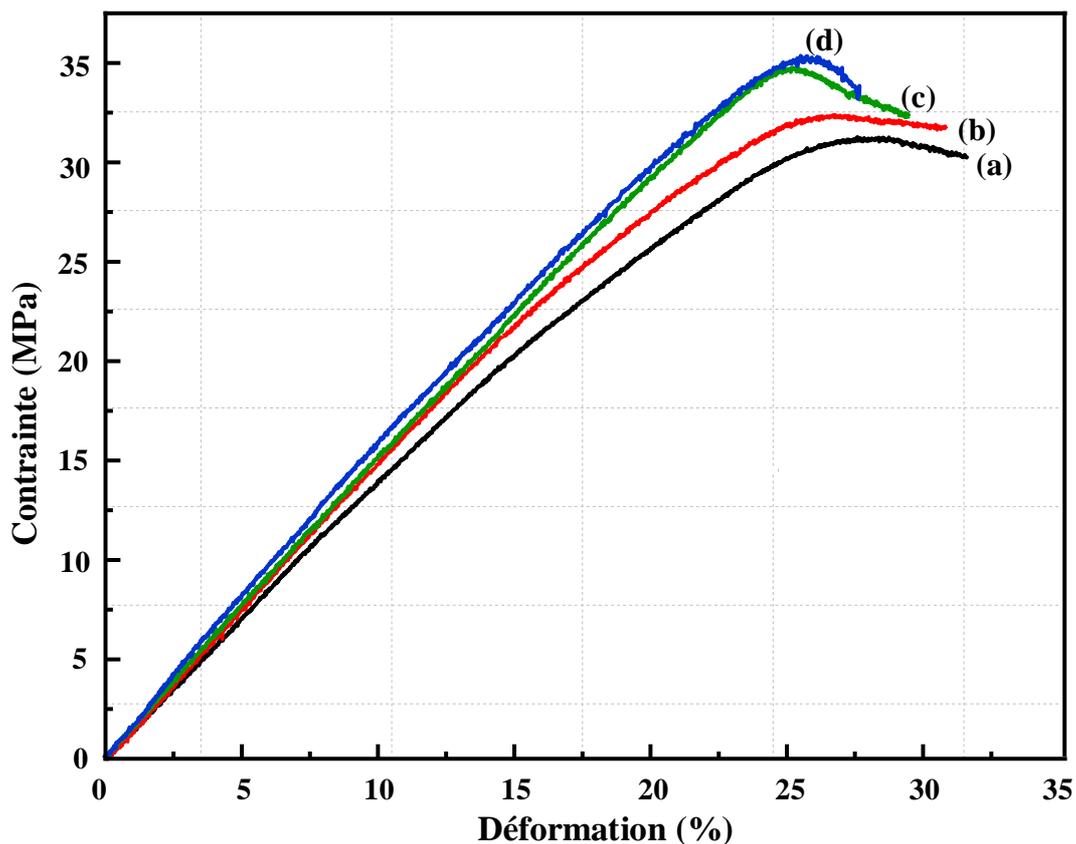


Figure III.28 : Courbes contrainte-déformation de: (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

Cette hypothèse peut être attribuée aux particules de charge qui sont d'abord orientées selon la direction de traction, dès que la valeur de l'énergie nécessaire pour maintenir le lien entre la nanocharge et la matrice a été dépassée par une contrainte de traction, donc la fissure a eu lieu à l'interface la plus faible (Son et al., 2012). De plus, la nature métallique rigide du GO-Ag se manifeste progressivement avec l'augmentation de la concentration, ce que explique la diminution relative de la ductilité des différents nanocomposites, cela est clair et évident dans le mélange contenant 1 % en poids de GO-Ag, où il a exhibé un comportement typique d'un matériau relativement dur et cassant (Papageorgiou et al., 2017, Ionita et al., 2014). Les variations de la résistance à la traction et du module d'élasticité des nanocomposites en fonction des taux de GO-Ag sont illustrées sur la Figure III.29.

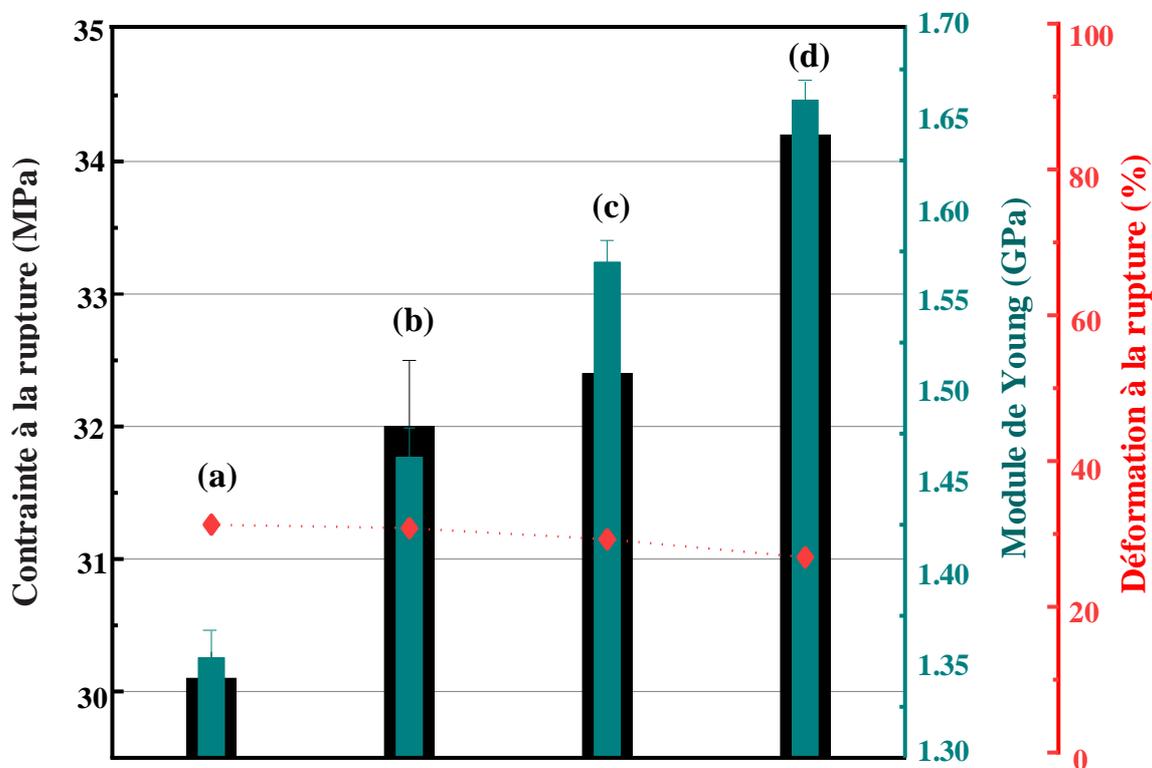


Figure III.29 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

Il est évident que la résistance à la traction augmente avec l'augmentation du taux de GO-Ag et atteint son maximum avec le nanocomposite contenant 1 % de nanocharge, soit une valeur supérieure de 14 % par rapport à celle du PSU vierge. Cela pourrait être dû à l'incorporation d'une nanocharge rigide et à sa dispersion homogène, qui a forcément contribué à former une phase continue avec la matrice PSU ; grâce au développement d'interactions entre les groupes fonctionnels résiduels des feuillets de l'oxyde de graphène avec les groupes sulfonyle, éther et

isopropyle de la matrice polysulfone. Cette morphologie continue permettrait l'échange d'énergie entre les différents composants du nanocomposite formé. En plus de ces interactions renfort/matrice, l'augmentation de la concentration de la nanocharge a réduit la distance entre les nanoparticules, ce qui a permis à ces derniers de développer des interactions de type particule/particule (interactions faibles de van der Waals). *Chabert et al.* (**Chabert et al., 2004**) ont démontré que les interactions entre les particules dans la matrice favorisent la création d'un réseau. De ce fait, plus il y a d'interaction entre les nanoparticules, plus le renforcement est fort. Cela reste valable à la limite d'un taux déterminé de la nanocharge. Au-delà de cette concentration dite optimale, les nanoparticules dues aux forces attractives entre eux ont la tendance à se regrouper sous formes des agglomérats/agrégats, ce qui conduit à un mauvais état de dispersion/distribution qui s'accompagne d'une chute importante des propriétés mécaniques des nanocomposites (**Zare et al., 2017**).

La **Figure III.29** représente les évolutions du module de Young des différents matériaux étudiés. Grâce à sa structure chimique, le polysulfone est connu pour posséder des propriétés mécaniques élevées, comme en témoignent la valeur du module de Young (1355 MPa). Dans le cas des nanocomposites et comme prévu, l'ajout du nanohybride a conduit à une augmentation significative de cette grandeur (8.1-16.3 et 23.0 %) pour des taux très faibles de la nanocharge incorporés (0.2-0.6 et 1 %). La raison possible de cette augmentation est due à la dispersion homogène des nanoparticules qui peut entraîner de fortes interactions interfaciales entre les deux phases. De plus la courte distance entre les nanoparticules de la charge favorise la formation d'un réseau de charge solide.

III.3.7 Analyse morphologique (MEB)

Afin de confirmer la nanodispersion du GO-Ag au sein de la matrice PSU, le microscope électronique à balayage (SEM) a été utilisé. Plusieurs études ont montré la limite de l'utilisation des nanoparticules d'argent comme nanocharge pour le renforcement des nanocomposites à matrice polymère : de leur grande tendance à former des agrégats les uns avec les autres en raison de leur énergie de surface élevée et de leur grande surface spécifique qui en sont la cause. L'oxyde de graphène peut être un support efficace pour la nucléation et la croissance des nanoparticules d'argent plus stables, ce qui contribue à atteindre un état de dispersion plus homogène au sein de la matrice polymère (**Moosavi et al., 2015**).

La **Figure III.30a** montre des images SEM obtenues à partir de la surface fracturée cryogéniquement du PSU vierge. Donc On peut voir que la surface de ce dernier est

relativement lisse car il n'y a que des chaînes homogènes de polysulfone. Quant à la micrographie SEM en coupe transversale du film PSU/0,2 % GO-Ag représentée sur la **Figure III.30b** n'a pas montré de différence significative par rapport aux images obtenues pour le PSU vierge malgré l'existence des nanoparticules de GO-Ag, ce qui met en évidence la bonne dispersion et la forte adhérence entre les deux composants du nanocomposite.

Pour les systèmes PSU/0.6 % GO-Ag et PSU/1 % GO-Ag et comme le montrent les **Figures III.30c et Figures III.30d**, l'effet de la concentration de la nanocharge sur l'état de dispersion est très prononcé. Les micrographies montrent des particules de GO-Ag dispersées de manière plus ou moins homogène au sein de la matrice polymérique. Cet état de dispersion exhibé par la charge est probablement dû à la réduction de la distance entre les particules.

Effectivement, ce qui a été vu à travers les différentes images obtenues à partir de ces analyses MEB donne une forte impulsion pour les interprétations des comportements mécaniques affichées précédemment par les différents nanocomposites.

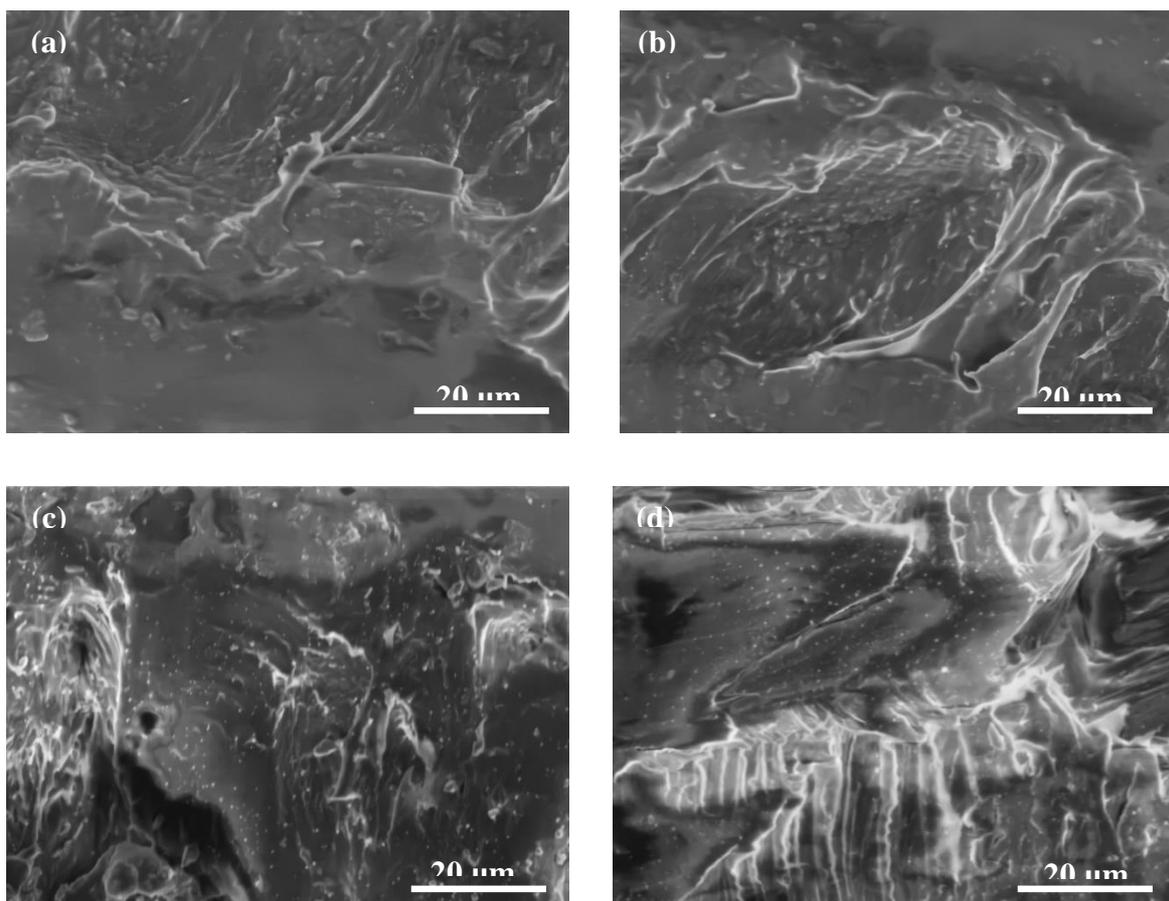


Figure III.30 : Images MEB de : (a) PSU vierge, (b) PSU/0,2 % GO-Ag, (c) PSU/0,6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

III.3.8 Etude de l'état physique de la surface des films (rugosité et microtopographie)

Plusieurs études montrent que l'adhésion microbienne peut être influencée positivement ou négativement, selon la topographie de la surface (rugosité, largeur et profondeur des micro-crevasses, présence de rayures) et la taille du microorganisme (Saulou, 2009). Ainsi, pour certains auteurs, la présence des fissures et des micro-crevasses augmente l'aire de contact et peut favoriser l'adhésion des microorganismes, notamment les bactéries en les protégeant, des phénomènes de cisaillement hydrodynamique et des agents chimiques de désinfection. Une étude de Jullien *et al.* (Jullien *et al.*, 2003) suggère que la microtopographie de la surface évite le détachement des microorganismes protégés dans les trous et les éraflures, ce qui permet une reprise plus rapide de la colonisation, une fois le nettoyage terminé. Il est toutefois admis que les surfaces polies retardent l'adhésion initiale des microorganismes. La divulgation de la nature de la surface est considérée comme une question très importante d'autant plus qu'elle est étroitement liée à la propriété antibactérienne de différents films (Arnold & Bailey, 2000).

Le microscope confocal, un outil puissant, nous a permis une caractérisation topographique à l'échelle nanométrique. Les aspects des photos bidimensionnelles (Figure III.31b et Figure III.31d) du PSU vierge et du PSU/0,2 % GO-Ag sont très similaires, à l'exception des points lumineux représentés sur l'image du nanocomposite qui correspondent aux nanoparticules d'argent. Ces dernières prennent la forme des sommets aigus et brillants, comme elles sont clairement observées dans l'image tridimensionnelle (Figure III.31c) où l'on remarque une surface avec une légère diminution de la rugosité (hauteur carrée moyenne $S_q = 4,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ contre $4,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ pour le PSU vierge). De nombreuses études ont révélé que l'utilisation de faibles taux de GO peut réduire considérablement la rugosité de la surface des films grâce à la bonne dispersion et aux faibles interactions électrostatiques des nanoparticules entre elles au sein de la matrice polymérique (Rezaee *et al.*, 2015).

III.3.9 Etude de l'état chimique de la surface des films (hydrophobie/hydrophilie de la surface)

Il est bien connu que la mouillabilité de la surface reflète son comportement hydrophile/hydrophobe. Grâce à la mesure de l'angle de contact avec l'eau obtenue à partir des films testés (Figure III.32 et Figure III.33), il est évident que l'angle de contact diminue ($83.6 - 68.2 - 58.0 - 50.4^\circ$) avec l'augmentation de la concentration de GO-Ag (0 – 0.2 – 0.6

et 1% en poids, respectivement). Cela indique que la surface des films devient plus hydrophile.

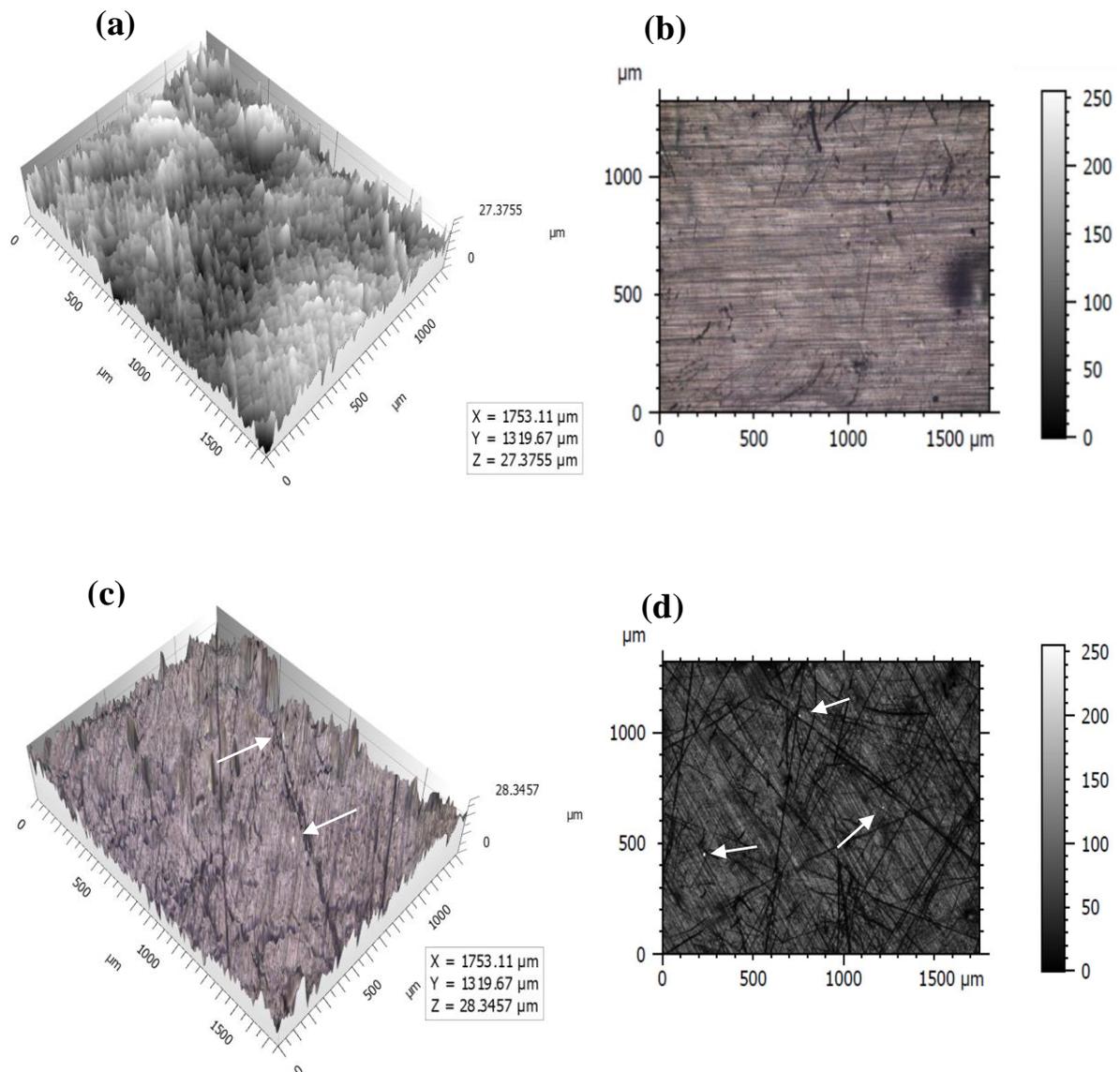


Figure III.31 : Images optiques confocales de morphologie de surface : **(a, b)** de PSU vierge et **(c, d)** de PSU/0.2 % GO-Ag

Les résultats peuvent être en rapport avec les groupes oxygénés résiduels hydrophile de l'oxyde de graphène et des nanoparticules d'argent qui tendent à réduire la rétention superficielle du film PSU. Ce double effet conduit à la diminution de l'énergie d'interface avec l'eau (Mahmoudi et al., 2015), Ces résultats contribuent, d'une manière ou d'une autre, à conférer la propriété antibactérienne finale des différents films préparés surtout que l'adhésion des cellules aux surfaces solides dépend de l'hydrophobie/hydrophilie du matériau. D'après la

plupart des études réalisées dans des domaines d'applications divers ont montré que les bactéries adhèrent plus difficilement aux matériaux hydrophiles présentant une forte affinité pour l'eau et les solvants polaires, qu'aux matériaux hydrophobes (Bruinsma, et al., 2001).

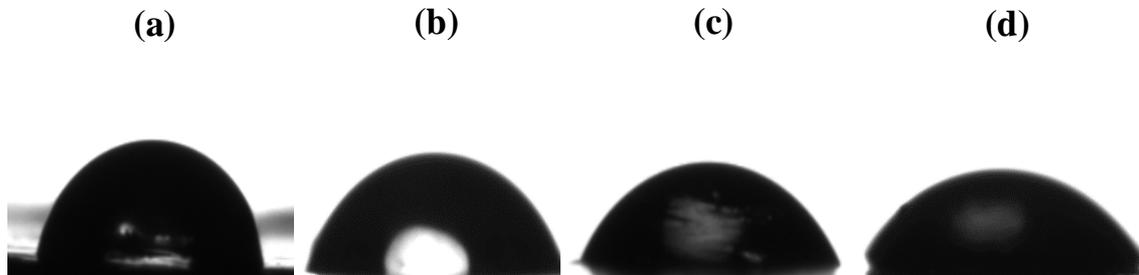


Figure III.32 : Images des gouttes d'eau sur la surface des différents films : (a) PSU vierge, (b) PSU/0.2 % GO-Ag, (c) PSU/0.6 % GO-Ag et (d) PSU/1 % GO-Ag

Dans le cas des surfaces hydrophiles, des liaisons hydrogène s'établissent entre les molécules d'eau du milieu et les groupements fonctionnels polaires ou les charges du support solide. Celles-ci provoquent un phénomène de répulsion hydrophile avec la surface microbienne, si celle-ci est hydrophile, du fait de l'existence d'une couche d'eau liée aux surfaces et organisée en réseau. Contrairement à un support hydrophobe qui reste inerte vis-à-vis des molécules d'eau qui ont tendance à s'en éloigner. Dans le cas où ces molécules seraient confinées entre deux surfaces hydrophobes (support et bactérie), leur mouvement moyen en direction de la solution aqueuse favorise le rapprochement des surfaces, ce qui se traduit par un phénomène d'attraction hydrophobe (Saulou, 2009).

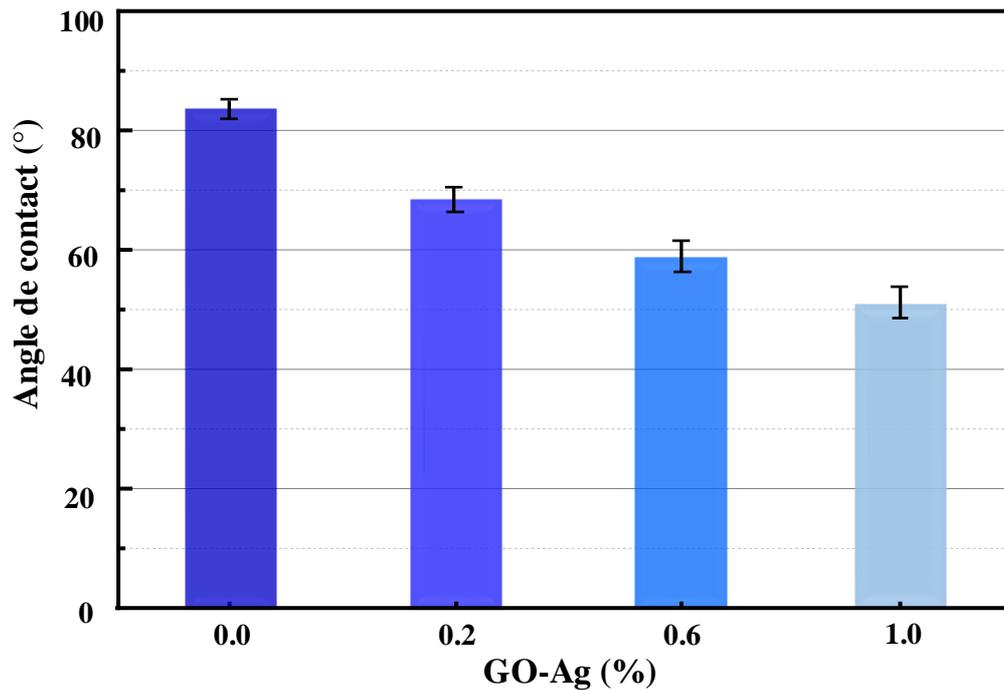


Figure III.33 : Variation de l'angle de contact des films en fonction de la quantité de GO-Ag en poids

III.3.10 Etude de propriétés antibactériennes des films

L'effet de l'incorporation du nanohybride GO-Ag dans le PSU vis-à-vis des deux types de souches bactériennes testées est représenté sur la **Figure III.34**. Il a été constaté que l'ajout d'une très faible quantité de GO-Ag (0.2% en poids) au PSU peut améliorer significativement les propriétés antibactériennes du produit fini. Le taux de mortalité enregistré pour la souche *E. coli* a été très élevé ($83.9 \pm 1.3\%$) et un taux non négligeable a été aussi rapporté pour la souche *S. aureus* ($58.5 \pm 2.6\%$), comme il est montré dans la **Figure III.35**. Cette variance enregistrée dans la réponse antibactérienne peut être due à la différence de la morphologie structurale, à la composition biochimique et à la nature de la membrane cellulaire de chaque type de bactéries testées. Ces résultats prometteurs sont dus, d'une part aux changements importants de l'état physico-chimique de la surface survenue lors de l'ajout de GO-Ag au sein de la matrice PSU et d'autre part, au pouvoir antibactérien de la nanocharge exhibée précédemment. De plus, de nombreuses études ont prouvé que le GO en adhérant à la surface de la paroi cellulaire de la bactérie et en jouant le rôle d'un pont conducteur pour les électrons libérés lors des processus de respiration et de fermentation, produisant un excès de concentration des espèces réactives de l'oxygène (ERO) tels que les anions superoxyde $O_2^{\cdot-}$, les radicaux hydroxyles HO^{\cdot} et le monoxyde d'azote NO^{\cdot} . Ces espèces caractérisées par leur

temps de demie vie long se diffusent et gagnent des locations sensibles. Elles peuvent interagir et causer des dommages voire loin de leur sites de production, ce qui provoque des perforations au niveau de la membrane cellulaire et des déséquilibres dans le processus métabolique qui se déroule selon des étapes précises et bien ordonnés. il en découle de tous ces phénomènes que le GO a la capacité de tuer et d'inhiber la croissance bactérienne ([Pant et al., 2017](#), [Cobos et al., 2020](#), [Jena et al., 2020](#)).

Il est important de noter que les dommages deviennent plus sévères par hybridation de l'oxyde de graphène avec les nanoparticules d'argent. En plus du stress oxydant sur la membrane cellulaire bactérienne, ce nanohybride a également la capacité de libérer des ions d'argent qui, à leur tour, peuvent pénétrer dans le milieu intracellulaire de la bactérie et interagir avec diverses substances biochimiques, en provoquant ainsi des défauts au niveau des composants chimiques des bases azotées qui constituent la molécule d'ADN (acide désoxyribonucléique), support de l'information génétique héréditaire, et responsable de la reproduction bactérienne conduisant à une diminution de l'activité cellulaire et garantissant la survie de ces bactéries ([Bernardes et al., 2014](#), [Mokkapati et al., 2017](#), [Saravia et al., 2020](#)).

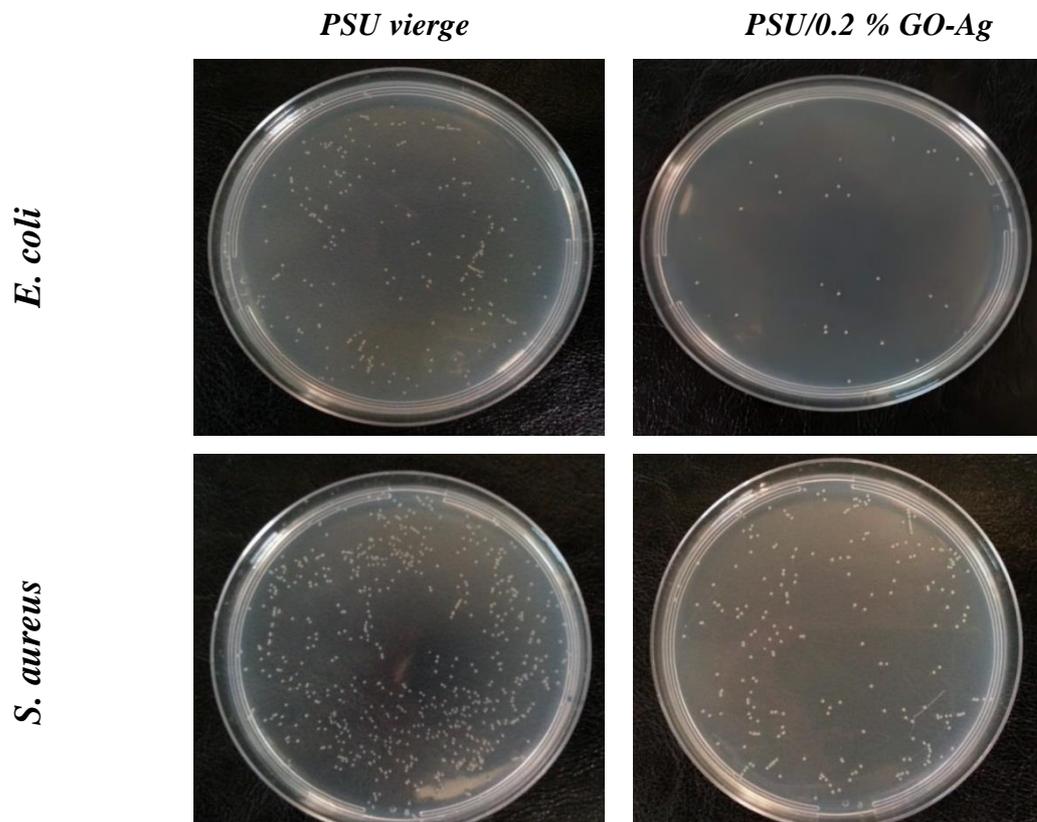


Figure III.34 : Résultats du test de l'activité antibactérienne de films PSU vierge et PSU /0,2 % GO-Ag vis-à-vis d'*E. coli* et *S. aureus* (les photos de chaque souche ont été prises pour la même dilution dans l'obscurité)

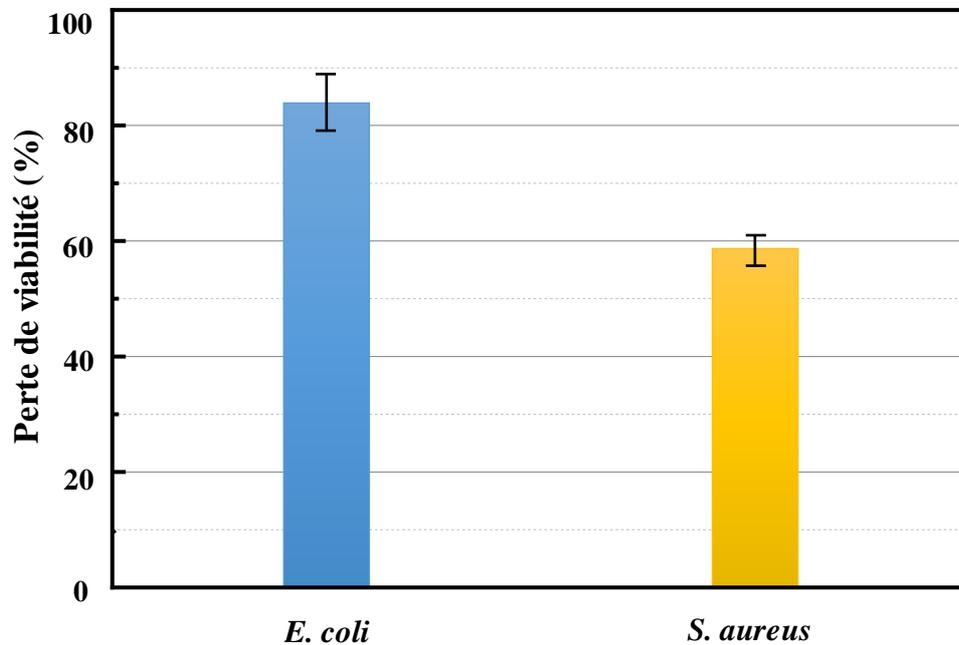


Figure III.35 : Perte de viabilité des cellules bactériennes après incubation avec PSU/0.2 % GO-Ag

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abou El-Nour**, K. M., Eftaiha, A. A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian journal of chemistry*, 3(3), 135-140. DOI: [10.1016/j.arabjc.2010.04.008](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008)
- An**, X., Simmons, T., Shah, R., Wolfe, C., Lewis, K. M., Washington, M., ... & Kar, S. (2010). Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications. *Nano letters*, 10(11), 4295-4301. DOI: [10.1021/nl903557p](https://doi.org/10.1021/nl903557p)
- Arnold**, J. W., & Bailey, G. W. (2000). Surface finishes on stainless steel reduce bacterial attachment and early biofilm formation: scanning electron and atomic force microscopy study. *Poultry science*, 79(12), 1839-1845. DOI: [10.1093/ps/79.12.1839](https://doi.org/10.1093/ps/79.12.1839)
- Bao**, Q., Zhang, D., & Qi, P. (2011). Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection. *Journal of colloid and interface science*, 360(2), 463-470. DOI: [10.1016/j.jcis.2011.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.009)

- Barbolina**, I., Woods, C. R., Lozano, N., Kostarelos, K., Novoselov, K. S., & Roberts, I. S. (2016). Purity of graphene oxide determines its antibacterial activity. *2D Materials*, 3(2), 025025. DOI: [10.1088/2053-1583/3/2/025025](https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/025025)
- Basha**, S. K., Kumar, K. V., Sundari, G. S., & Rao, M. C. (2018). Structural and electrical properties of graphene oxide-doped PVA/PVP blend nanocomposite polymer films. *Advances in materials Science and engineering*, 2018. DOI: [10.1155/2018/4372365](https://doi.org/10.1155/2018/4372365)
- Bernardes**, P. C., de Andrade, N. J., da Silva, L. H. M., de Carvalho, A. F., Fernandes, P. É., Araújo, E. A., ... & de Sá, J. P. N. (2014). Modification of polysulfone membrane used in the water filtration process to reduce biofouling. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(8), 6355-6367. DOI: [10.1166/jnn.2014.8863](https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8863)
- Black**, J. G., & **Black**, L. J. (2015). *Microbiology: principles and explorations* (9^{eme} ed.). USA : John Wiley & Sons.
- Bouchareb**, S., Doufnoune R., Riahi F., Cherif-Silini H., & Belbahri L. (2019). Non-covalent functionalization of graphene oxide using self-assembly of silver-triphenylphosphine for bactericidal formulations. *Materials chemistry and physics*, 243(122598). 1-12. DOI: [10.16/j.matchemphys.2019.122598](https://doi.org/10.16/j.matchemphys.2019.122598)
- Bourlinos**, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., & Dékány, I. (2003). Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir*, 19(15), 6050-6055. DOI : [10.1021/la026525h](https://doi.org/10.1021/la026525h)
- Bruinsma**, G. M., Van der Mei, H. C., & Busscher, H. J. (2001). Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses. *Biomaterials*, 22(24), 3217-3224. DOI : [10.1016/S0142-9612\(01\)00159-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00159-4)
- Cai**, X., Lin, M., Tan, S., Mai, W., Zhang, Y., Liang, Z., ... & Zhang, X. (2012). The use of polyethyleneimine-modified reduced graphene oxide as a substrate for silver nanoparticles to produce a material with lower cytotoxicity and long-term antibacterial activity. *Carbon*, 50(10), 3407-3415. DOI : [10.1016/j.carbon.2012.02.002](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.002)
- Castruita-de León**, G., Meléndez-Ortiz, H. I., Perera-Mercado, Y. A., Mercado-Silva, J. A., García-Cerda, L. A., Montes-Luna, A. D. J., & García-Rodríguez, S. P. (2018). Effect of silica source on the synthesis and properties of polysulfone/silica composite membranes for gas

- separation. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17(2), 693-705. DOI: [10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n2/Castruita](https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n2/Castruita)
- Chabert**, E., Bornert, M., Bourgeat-Lami, E., Cavaillé, J. Y., Dendievel, R., Gauthier, C., ... & Zaoui, A. (2004). Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 381(1-2), 320-330. DOI: [10.1016/j.msea.2004.04.064](https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.064)
- Chaiyakun**, S., Witit-Anun, N., Nuntawong, N., Chindaudom, P., Oaew, S., Kedkeaw, C., & Limsuwan, P. (2012). Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*, 32, 759-764. DOI: [10.1016/j.proeng.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009)
- Chaiyakun**, S., Witit-Anun, N., Nuntawong, N., Chindaudom, P., Oaew, S., Kedkeaw, C., & Limsuwan, P. (2012). Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*, 32, 759-764. DOI: [10.1016/j.proeng.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009)
- Cobos**, M., De-La-Pinta, I., Quindós, G., Fernández, M. J., & Fernández, M. D. (2020). Synthesis, physical, mechanical and antibacterial properties of nanocomposites based on poly (vinyl alcohol)/graphene oxide-silver nanoparticles. *Polymers*, 12(3), 723. DOI: [10.3390/polym12030723](https://doi.org/10.3390/polym12030723)
- Das**, M. R., Sarma, R. K., Borah, S. C., Kumari, R., Saikia, R., Deshmukh, A. B., ... & Boukherroub, R. (2013). The synthesis of citrate-modified silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide nanosheets and their antibacterial activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 128-136. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2012.12.033](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.12.033)
- de Faria**, A. F., Martinez, D. S. T., Meira, S. M. M., de Moraes, A. C. M., Brandelli, A., Souza Filho, A. G., & Alves, O. L. (2014). Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 115-124. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2013.08.006](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.006)
- de Pedro**, M. A., & Cava, F. (2015). Structural constraints and dynamics of bacterial cell wall architecture. *Frontiers in Microbiology*, 6, 449. DOI: [10.3389/fmicb.2015.00449](https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00449)
- De**, S., & **Lutkenhaus**, J. L. (2018). Corrosion behaviour of eco-friendly airbrushed reduced graphene oxide-poly (vinyl alcohol) coatings. *Green Chemistry*, 20(2), 506-514. DOI: [10.1039/C7GC02882B](https://doi.org/10.1039/C7GC02882B)

- Dong**, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., ... & Chen, G. (2012). Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*, 50(12), 4738-4743. DOI : [10.1016/j.carbon.2012.06.002](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.002)
- Doufnoune**, R., Baouz, T., & Bouchareb, S. (2019). Influence of functionalized reduced graphene oxide and compatibilizer on mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene/polybutene-1 (PP/PB-1) blends. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(16), 1729-1757. DOI: [10.1080/01694243.2019.1611367](https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1611367)
- Friedel**, R. A., & **Carlson**, G. L. (1971). Infrared spectra of ground graphite. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(8), 1149-1151. DOI: [10.1021/j100678a021](https://doi.org/10.1021/j100678a021)
- Ganesh**, B. M., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 313, 199-207. DOI: [10.1016/j.desal.2012.11.037](https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.037)
- Gomez**, C. V., Robalino, E., Haro, D., Tene, T., Escudero, P., Haro, A., & Orbe, J. (2016). Structural and electronic properties of graphene oxide for different degree of oxidation. *Materials Today: Proceedings*, 3(3), 796-802. DOI: [10.1016/j.matpr.2016.02.011](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.02.011)
- Herrera-Alonso**, M., Abdala, A. A., McAllister, M. J., Aksay, I. A., & Prud'homme, R. K. (2007). Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir*, 23(21), 10644-10649. DOI: [10.1021/la0633839](https://doi.org/10.1021/la0633839)
- Hwang**, T., Oh, J. S., Yim, W., Nam, J. D., Bae, C., Kim, H. I., & Kim, K. J. (2016). Ultrafiltration using graphene oxide surface-embedded polysulfone membranes. *Separation and Purification Technology*, 166, 41-47. DOI: [10.1016/j.seppur.2016.04.018](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.018)
- Ionita**, M., Pandele, A. M., Crica, L., & Pilan, L. (2014). Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. *Composites Part B: Engineering*, 59, 133-139. DOI: [10.1016/j.compositesb.2013.11.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.018)
- Ionita**, M., Vasile, E., Crica, L. E., Voicu, S. I., Pandele, A. M., Dinescu, S., ... & Costache, M. (2015). Synthesis, characterization and in vitro studies of polysulfone/graphene oxide composite membranes. *Composites Part B: Engineering*, 72, 108-115. DOI: [10.1016/j.compositesb.2014.11.040](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.11.040)
- Jacob**, R. A. (1995). The integrated antioxidant system. *Nutrition research*, 15(5), 755-766. DOI: [10.1016/0271-5317\(95\)00041-G](https://doi.org/10.1016/0271-5317(95)00041-G)

- Jena, G., Anandkumar, B., Vanithakumari, S. C., George, R. P., Philip, J., & Amarendra, G. (2020).** Graphene oxide-chitosan-silver composite coating on Cu-Ni alloy with enhanced anticorrosive and antibacterial properties suitable for marine applications. *Progress in Organic Coatings*, 139, 105444. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2019.105444](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105444)
- Jullien, C., Bénézech, T., Carpentier, B., Lebret, V., & Faille, C. (2003).** Identification of surface characteristics relevant to the hygienic status of stainless steel for the food industry. *Journal of Food Engineering*, 56(1), 77-87. DOI: [10.1016/S0260-8774\(02\)00150-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00150-4)
- Jung, I., Dikin, D. A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2008).** Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures. *Nano letters*, 8(12), 4283-4287. DOI: [10.1021/nl8019938](https://doi.org/10.1021/nl8019938)
- Karimi, B., & Ramezanzadeh, B. (2017).** A comparative study on the effects of ultrathin luminescent graphene oxide quantum dot (GOQD) and graphene oxide (GO) nanosheets on the interfacial interactions and mechanical properties of an epoxy composite. *Journal of colloid and interface science*, 493, 62-76. DOI: [10.1016/j.jcis.2017.01.013](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.013)
- Khan, M. Z., Baheti, V., Militky, J., Ali, A., & Vikova, M. (2018).** Superhydrophobicity, UV protection and oil/water separation properties of fly ash/Trimethoxy (octadecyl) silane coated cotton fabrics. *Carbohydrate polymers*, 202, 571-580. DOI: [10.1016/j.carbpol.2018.08.145](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.145)
- Kharasch, N., & Khodair, A. I. (1967).** The photolysis of aromatic sulphones and related compounds. *Chemical Communications (London)*, (2), 98-100. DOI: [10.1039/C19670000098](https://doi.org/10.1039/C19670000098)
- Klonos, P., Kriptou, S., Kyritsis, A., Papageorgiou, G. Z., Bikiaris, D., Gournis, D., & Pissis, P. (2015).** Glass transition and segmental dynamics in poly (l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 617, 44-53. DOI: [10.1016/j.tca.2015.08.020](https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.020)
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013).** The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49. DOI: [10.1016/j.carbon.2012.10.013](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013)
- Lee, J., Chae, H. R., Won, Y. J., Lee, K., Lee, C. H., Lee, H. H., ... & Lee, J. M. (2013).** Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. *Journal of membrane science*, 448, 223-230. DOI: [10.1016/j.memsci.2013.08.017](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.017)

- Lei, H., He, D., Guo, Y., Tang, Y., & Huang, H. (2018).** Synthesis and characterization of UV-absorbing fluorine-silicone acrylic resin polymer. *Applied Surface Science*, 442, 71-77. DOI: [10.1016/j.apsusc.2018.02.134](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.134)
- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008).** Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, 3(2), 101-105. DOI: [10.1038/nnano.2007.451](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451)
- Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T., & Chen, Y. (2009).** Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 19(14), 2297-2302. DOI: [10.1002/adfm.200801776](https://doi.org/10.1002/adfm.200801776)
- Liao, Y. Z., Wang, X., Li, Y., Qian, W., Li, X. Y., & Yu, D. G. (2012).** Performance enhancements of polysulfone ultrafiltration membranes through blending with functionalized carbon nanotubes and polyaniline nanofibers. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 217, pp. 540-545). Trans Tech Publications Ltd. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.540](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.540)
- Liu, J., Qu, R., Peng, P., Liu, W., Chen, D., Zhang, H., & Liu, X. (2016).** Covalently functionalized graphene oxide and quaternized polysulfone nanocomposite membranes for fuel cells. *RSC advances*, 6(75), 71305-71310. DOI: [10.1039/C6RA12822J](https://doi.org/10.1039/C6RA12822J)
- Liu, L., Liu, J., Wang, Y., Yan, X., & Sun, D. D. (2011).** Facile synthesis of monodispersed silver nanoparticles on graphene oxide sheets with enhanced antibacterial activity. *New Journal of Chemistry*, 35(7), 1418-1423. DOI: [10.1039/C1NJ20076C](https://doi.org/10.1039/C1NJ20076C)
- Liu, S., Yao, J., Liu, Q., Huang, Y., Kong, M., Yang, Q., & Li, G. (2020).** Tuning the physicochemical structure of graphene oxide by thermal reduction temperature for improved stabilization ability toward polymer degradation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(16), 8999-9008. DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b10392](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10392)
- Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., ... & Chen, Y. (2011).** Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano*, 5(9), 6971-6980. DOI: [10.1021/nn202451x](https://doi.org/10.1021/nn202451x)

- Mahmoudi**, E., Ng, L. Y., Ba-Abbad, M. M., & Mohammad, A. W. (2015). Novel nanohybrid polysulfone membrane embedded with silver nanoparticles on graphene oxide nanoplates. *Chemical Engineering Journal*, 277, 1-10. DOI: [10.1016/j.cej.2015.04.107](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.107)
- Mokkapat**i, V. R. S. S., Imer, D. Y. K., Yilmaz, N., Ozguz, V., & Koyuncu, I. (2015). Protein mediated textile dye filtration using graphene oxide-polysulfone composite membranes. *RSC advances*, 5(87), 71011-71021. DOI: [10.1039/C5RA13131F](https://doi.org/10.1039/C5RA13131F)
- Mokkapat**i, V. R. S. S., Koseoglu-Imer, D. Y., Yilmaz-Deveci, N., Mijakovic, I., & Koyuncu, I. (2017). Membrane properties and anti-bacterial/anti-biofouling activity of polysulfone-graphene oxide composite membranes phase inversed in graphene oxide non-solvent. *RSC advances*, 7(8), 4378-4386. DOI: [10.1039/C6RA25015G](https://doi.org/10.1039/C6RA25015G)
- Moosavi**, R., Ramanathan, S., Lee, Y. Y., Ling, K. C. S., Afkhami, A., Archunan, G., ... & Selvan, S. T. (2015). Synthesis of antibacterial and magnetic nanocomposites by decorating graphene oxide surface with metal nanoparticles. *RSC advances*, 5(93), 76442-76450. DOI: [10.1039/C5RA15578A](https://doi.org/10.1039/C5RA15578A)
- Pant**, B., Park, M., Jang, R. S., Choi, W. C., Kim, H. Y., & Park, S. J. (2017). Synthesis, characterization, and antibacterial performance of Ag-modified graphene oxide reinforced electrospun polyurethane nanofibers. *Carbon letters*, 23, 17-21. DOI: [10.5714/CL.2017.23.017](https://doi.org/10.5714/CL.2017.23.017)
- Papageorgiou**, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75-127. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004)
- Park**, S., An, J., Piner, R. D., Jung, I., Yang, D., Velamakanni, A., ... & Ruoff, R. S. (2008). Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chemistry of materials*, 20(21), 6592-6594. DOI: [10.1021/cm801932u](https://doi.org/10.1021/cm801932u)
- Qiu**, Y., & Ma, X. (2019). Crystallization, mechanical and UV protection properties of graphene oxide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) biocomposites. *Journal of Materials Science*, 54(23), 14388-14399. DOI: [10.1007/s10853-019-03951-5](https://doi.org/10.1007/s10853-019-03951-5)
- Rabek**, J. F. (1995). Physical aspects of the photodegradation of polymers. In *Polymer Photodegradation* (pp. 1-23). Springer, Dordrecht. DOI: [10.1007/978-94-011-1274-1_1](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1_1)
- Ranby**, B. & Rabek, J. F. (1975). Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers, Wiley-Interscience, New York. 573 pp. DOI: [10.1002/pol.1975.130131008](https://doi.org/10.1002/pol.1975.130131008)

- Rezaee**, R., Nasser, S., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R., Mousavi, S. A., Rashidi, A., ... & Nazmara, S. (2015). Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 1-11. DOI: [10.1186/s40201-015-0217-8](https://doi.org/10.1186/s40201-015-0217-8)
- Rivaton**, A., & Gardette, J. L. (1998). Photo-oxidation of aromatic polymers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 261(1), 173-188. DOI: [10.1002/\(SICI\)1522-9505\(19981201\)261-262:1<173::AID-APMC173>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-9505(19981201)261:1<173::AID-APMC173>3.0.CO;2-O)
- Rourke**, J. P., Pandey, P. A., Moore, J. J., Bates, M., Kinloch, I. A., Young, R. J., & Wilson, N. R. (2011). The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie*, 123(14), 3231-3235. DOI: [10.1002/anie.201007520](https://doi.org/10.1002/anie.201007520)
- Roy**, I., Rana, D., Sarkar, G., Bhattacharyya, A., Saha, N. R., Mondal, S., ... & Chattopadhyay, D. (2015). Physical and electrochemical characterization of reduced graphene oxide/silver nanocomposites synthesized by adopting a green approach. *RSC Advances*, 5(32), 25357-25364. DOI: [10.1039/c4ra16197a](https://doi.org/10.1039/c4ra16197a)
- Saha**, T., Bhowmick, A. K., Oda, T., Miyauchi, T., & Fujii, N. (2019). Influence of layered nanofillers on the mechanical properties and thermal degradation of polyacrylic ester polymer: Theoretical and experimental investigations. *Composites Part B: Engineering*, 169, 65-78. DOI: [10.1016/j.compositesb.2019.03.084](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.084)
- Saravia**, S. G. G. D., Rastelli, S. E., Angulo-Pineda, C., Palza, H., & Viera, M. R. (2020). Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles and graphene oxide-silver nanoparticle composites. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25(2). DOI: [10.1590/s1517-707620200002.1071](https://doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1071)
- Saulou**, B.,C. (2009). Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma. (Thèse de doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse), Toulouse, France. Disponible sur le site : <https://hal-agroparistech.archives-ouvertes.fr/tel-01562895/document>
- Shen**, J., Shi, M., Li, N., Yan, B., Ma, H., Hu, Y., & Ye, M. (2010). Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano research*, 3(5), 339-349. DOI: [10.1007/s12274-010-1037-x](https://doi.org/10.1007/s12274-010-1037-x)

- Shuai**, C., Guo, W., Wu, P., Yang, W., Hu, S., Xia, Y., & Feng, P. (2018). A graphene oxide-Ag co-dispersing nanosystem: dual synergistic effects on antibacterial activities and mechanical properties of polymer scaffolds. *Chemical Engineering Journal*, 347, 322-333. DOI: [10.1016/j.cej.2018.04.092](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.092)
- Son**, Y., Yeo, J., Ha, C. W., Lee, J., Hong, S., Nam, K. H., ... & Ko, S. H. (2012). Application of the specific thermal properties of Ag nanoparticles to high-resolution metal patterning. *Thermochimica Acta*, 542, 52-56. DOI: [10.1016/j.tca.2012.03.004](https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.004)
- Sun**, Q., Lv, K., Zhang, Z., Li, M., & Li, B. (2015). Effect of contact interface between TiO₂ and g-C₃N₄ on the photoreactivity of g-C₃N₄/TiO₂ photocatalyst: (001) vs (101) facets of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 420-427. DOI : [10.1016/j.apcatb.2014.09.043](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.043)
- Sun**, Y., & **Wang**, B. (2011). Preparation of a novel phthalimidomethylated polysulfone/unmodified polysulfone blend affinity membrane and applications for removal of p-nitrophenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(3), 1472-1479. DOI: [10.1002/app.34124](https://doi.org/10.1002/app.34124)
- Tang**, J., Zhou, H., Liang, Y., Shi, X., Yang, X., & Zhang, J. (2014). Properties of graphene oxide/epoxy resin composites. *Journal of Nanomaterials*, 2014. DOI: [10.1155/2014/696859](https://doi.org/10.1155/2014/696859)
- Thorpe**, G. W., Fong, C. S., Alic, N., Higgins, V. J., & Dawes, I. W. (2004). Cells have distinct mechanisms to maintain protection against different reactive oxygen species: oxidative-stress-response genes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(17), 6564-6569. DOI: [10.1073/pnas.0305888101](https://doi.org/10.1073/pnas.0305888101)
- Vecitis**, C. D., Zodrow, K. R., Kang, S., & Elimelech, M. (2010). Electronic-structure-dependent bacterial cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes. *ACS nano*, 4(9), 5471-5479. DOI: [10.1021/nn101558x](https://doi.org/10.1021/nn101558x)
- Wang**, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8192-8195. DOI: [10.1021/jp710931h](https://doi.org/10.1021/jp710931h)
- Wang**, R., Zhuo, D., Weng, Z., Wu, L., Cheng, X., Zhou, Y., ... & Xuan, B. (2015). A novel nanosilica/graphene oxide hybrid and its flame retarding epoxy resin with simultaneously improved mechanical, thermal conductivity, and dielectric properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 9826-9836. DOI: [10.1039/C5TA00722D](https://doi.org/10.1039/C5TA00722D)

- Xu, W. P., Zhang, L. C., Li, J. P., Lu, Y., Li, H. H., Ma, Y. N., ... & Yu, S. H. (2011).** Facile synthesis of silver@ graphene oxide nanocomposites and their enhanced antibacterial properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4593-4597. DOI: [10.1039/CoJMo3376F](https://doi.org/10.1039/CoJMo3376F)
- Zare, Y., Rhee, K. Y., & Hui, D. (2017).** Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 122, 41-46. DOI: [10.1016/j.compositesb.2017.04.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.008)
- Zhao, G., Jiang, L., He, Y., Li, J., Dong, H., Wang, X., & Hu, W. (2011).** Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management. *Advanced materials*, 23(34), 3959-3963. DOI: [10.1002/adma.201101007](https://doi.org/10.1002/adma.201101007)
- Zornoza, B., Téllez, C., & Coronas, J. (2011).** Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 368(1-2), 100-109. DOI: [10.1016/j.memsci.2010.11.027](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.027)

Conclusions & Perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de la lutte contre la contamination des dispositifs et des instruments médicaux et chirurgicaux par des microorganismes, source de graves problèmes sanitaires et économiques, notre étude s'est focalisée sur l'introduction d'une propriété antibactérienne loin des approches conventionnelles de désinfection et de stérilisation qui, malgré leur efficacité, ont récemment montré de grandes limites, d'autant plus que certains types de bactéries présentent une formidable capacité d'adaptation puis de développement de mécanismes de haute résistance. Les polymères, utilisés dans le domaine biomédical pour la fabrication d'outils et d'implants chirurgicaux, peut être contaminé par des microorganismes adhérents, fréquemment à l'origine de toxi-infections alimentaires ou d'infections nosocomiales.

L'objectif fondamental de ce projet de thèse était de prévoir la contamination microbienne des surfaces solides au sein des hôpitaux et des établissements de la santé par la mise au point de la synthèse d'un nanohybride à base d'oxyde de graphène et des nanoparticules d'argent avec une haute activité antimicrobienne en adoptant une approche simple, simple et efficace. Cette étape commence par l'oxydation du graphite qui est considéré comme un processus clé pour l'exfoliation de graphite afin d'obtenir des nanofeuillets d'oxyde de graphène.

Les techniques de caractérisation expérimentales telles que la DRX, le MEB, et l'IRTF ont accrédité l'efficacité de la méthode Hummers modifiée optimisée qui a soutenu par la suite l'augmentation de la distance interplanaire qui est vraisemblablement attribuée à la formation des groupes oxygénés et à l'intercalation des molécules d'eau au sein de la structure du graphite. Ces techniques ont aussi révélées la présence d'une variété de groupes oxygénés dans la structure de GO produit. Ensuite, l'auto-assemblage entre le GO et les molécules de triphénylphosphine (PPh_3) suivi par une réduction et un fort ancrage de nanoparticules d'argent sur les feuillettes du GO. La démarche scientifique prise pour la préparation de ces nanocharges a été confirmée par ATG, XRF, DRX et MEB. L'activité antimicrobienne de l'hybride GO-Ag vis-à-vis d'une variété des souches bactériennes à Gram positif et à Gram négatif a été dévoilée par une série de tests biologiques.

Le second volet de cette thèse, s'articule autour des nanocomposites polymère/nanohybride. Des films minces à base de PSU/GO-Ag ont été élaborés par la méthode de mélange en solution suivie par la méthode coulée/évaporation du solvant. Ensuite, l'étude associée à l'ajout du GO-Ag sur les propriétés thermiques, mécaniques, physico-chimiques et optiques

des nanocomposites préparés ainsi que la capacité de ce nanohybride à maintenir son pouvoir antibactérien au sein de la matrice polymère ont été évaluées. L'étude de la structure des nanocomposites par la spectroscopie DRX a montré une présence de pics caractéristiques de GO-Ag, accompagnée d'une diminution de leurs intensités avec un léger déplacement ce qui permet de conclure un bon état de dispersion/distribution de la nanocharge dans la matrice polymère.

L'analyse thermogravimétrique ATG des nanocomposites a permis également de rendre compte de l'influence de la présence de GO-Ag sur la stabilité thermique des nanocomposites. Il ressort des résultats obtenus que l'introduction du GO-Ag à faible concentration améliore la stabilité thermique du matériau.

L'investigation du comportement mécanique a permis de dégager l'influence de l'incorporation du GO-Ag sur les propriétés des nanocomposites. Ce qui reflète sans aucun doute une bonne qualité de dispersion des constituants et une meilleure adhésion à l'interface du système polymère/nanocharge.

L'état de dispersion/distribution ainsi que l'effet de la concentration de la nanocharge sur la morphologie des nanocomposites ont été analysés par la microscopie MEB. Un bon état de dispersion/distribution de la nanocharge dans le système PSU/0,2 % GO-Ag a été clairement montré.

Les résultats obtenus à travers l'analyse de l'angle de contact et les images de microscope confocal mettent en relief, la grande capacité du GO-Ag à modifier radicalement l'état physico-chimique de la surface des différents films caractérisés.

Les tests antibactériens ont fortement confirmé la capacité du GO-Ag à maintenir l'activité bactéricide vis-à-vis des deux types des bactéries à Gram positif et à Gram négatif, ce qui permet d'acquérir cette propriété par le PSU/GO-Ag dans son ensemble.

A l'issue de ce travail de thèse nous avons pu faire ressortir les deux perspectives suivantes:

Comme travaux futurs, il serait intéressant d'étudier et d'évaluer l'effet de l'ajout du GO-Ag dans de nombreux matériaux à usage médical et chirurgical afin de bénéficier de son caractère antibactérien. Il serait également intéressant d'adopter des méthodes vertes par l'exploration des bio-réactifs d'origine végétale (les agents réducteurs des ions d'argent).

RESUME

Dans le domaine médical et l'industrie agro-alimentaire, la contamination de surfaces solides par des microorganismes engendre de multiples impacts négatifs, à la fois en termes de santé publique, d'hygiène et de sécurité alimentaire. Dans ce contexte, l'objectif de notre étude est de trouver d'autres stratégies loin des méthodes conventionnelles de stérilisation et de désinfection qui ont prouvé leurs limites.

Ce travail de thèse porte en premier lieu, sur la synthèse d'un nanohybride à base de l'oxyde de graphène (GO) et des nanoparticules d'argent (Ag NPs) en explorant l'une des voies de la fonctionnalisation non covalente qui est les interactions π - π entre le réseau conjugué des feuillets de graphène et les cycles aromatiques de la triphénylphosphine (PPh₃), suivi par la déposition de nanoparticules métallique d'argent sur le substrat de GO. Le GO-Ag synthétisé a montré des résultats antibactériens très prometteurs vis-à-vis de large gamme de souches bactériennes à savoir à Gram positif et a Gram négatif.

En second lieu, l'élaboration et l'étude d'un système nanocomposites à base de l'oxyde de graphène-nanoparticules d'argent et d'une matrice polysulfone (PSU/GO-Ag). Le GO-Ag, lorsqu'il est utilisé à faible concentration (0,2 % en poids), peut atteindre un bon état de distribution/dispersion au sein de la matrice polysulfone, contribuant ainsi au développement d'une forte interactions entre les fonctions oxygénées de GO-Ag et les groupements sulfonyles, éthers et isopopyles polaires de la matrice PSU; ceci permet l'amélioration de divers propriétés mécaniques, thermiques, physico-chimique et optiques. Enfin, la confirmation de l'activité biocide de film nanocomposite, sur deux modèles procaryotes (Staphylococcus aureus et Escherichia coli), a été révélé.

MOTS CLÉS: Oxyde de graphène, Polysulfone, Antibactérien, Nanocomposites, Nanohybrides, Microorganismes.

ABSTRACT

In the medical field and the food industry, the contamination of solid surfaces by microorganisms generates multiple negative impacts, both in terms of public health, hygiene and food safety. In this context, the purpose of the study is to find others strategies far from conventional methods of sterilization and disinfection.

This thesis work primarily concerns the synthesis of a nanohybrid based on graphene oxide (GO) and silver nanoparticles (Ag NPs) by exploring one of the pathways of non-covalent functionalization which is the π - π interactions between the conjugate network of graphene sheets and the aromatic rings of the triphenylphosphine (PPh₃), followed by the deposition of metallic silver nanoparticles on the GO substrate. The synthesized GO-Ag has shown very promising antibacterial capability against both Gram positive and Gram negative bacteria.

Second, the development and study of a nanocomposite systems based on graphene oxide-silver nanoparticles and a polysulfone matrix (PSU/GO-Ag). The GO-Ag, when used at low concentration (0.2 % by weight), can achieve a good state of distribution/dispersion within the polysulfone matrix, contributing to the development of strong interactions between the oxygen functions of GO-Ag and the sulfonyl, ethers and polar isopopyl groups of the PSU matrix, allowing the improvement of various mechanical, thermal, physicochemical and optical properties. Finally, the confirmation of the biocidal activity of nanocomposite film, on two prokaryotic models (Staphylococcus aureus and Escherichia coli), was revealed.

KEYWORDS: Graphene oxide, Polysulfone, Antibacterial, Nanocomposites, Nanohybrids, Microorganisms.

ملخص

يؤدي تلوث الأسطح الصلبة بالكائنات الدقيقة في المجال الطبي وصناعة الأغذية إلى تأثيرات سلبية متعددة من حيث: الصحة العامة، النظافة وسلامة الأغذية. يتمثل الغرض الاساسي من هذه الدراسة في إيجاد استراتيجيات جديدة بعيدة عن أساليب التعقيم والتطهير التقليدية. تمحورت هذه الأطروحة على شقين. اولهما، تشكيل هجين نانوي يعتمد على أكسيد الجرافين (GO) وجسيمات الفضة النانوية (Ag NPs) من خلال استغلال أحد مسارات التوظيف الغير تكافؤي والمتمثل في التفاعلات π - π بين الشبكة المترافقة لوريقات الجرافين والحلقات العطرية لثلاثي فينيل الفوسفين (PPh₃). متبوعة بترسيب جسيمات معدنية نانوية للفضة على وريقات GO. أظهر GO-Ag المشكل قدرة عالية مضادة لمختلف الأنواع البكتيرية.

ثانيًا، تطوير ودراسة نظام مركب نانوي قائم على جسيمات أكسيد الجرافين-الفضة النانوية ومصفوفة البوليسلفون PSU. عند استخدام GO-Ag بتركيز منخفض (0.2% بالوزن) يمكن لجزيئاته ان تصل الى حالة جيدة من التوزع / التشتت داخل مصفوفة البوليسلفون، مما يساهم في تطوير تفاعلات قوية بين الوظائف الأكسجينية ل GO-Ag والمجموعات المستقطبة لمصفوفة PSU، مما يسمح بتحسين الخصائص الميكانيكية، الحرارية، الفيزيو-كيميائية والبصرية. أخيرًا، تم الكشف عن النشاط الحيوي للمركب النانوي، على نموذجين لخلايا بدائيات النوى (Staphylococcus aureus و Escherichia coli).

الكلمات المفتاحية: أكسيد الجرافين، بوليسلفون، مركبات نانوية، هجائن نانوية، مضاد البكتيريا، عضويات مجهرية.

Bien des écueils et des injustices

Ont incrusté dans nos âmes d'infâmes supplices

Uniquement pour nous rendre peut-être plus forts

Contre vents et marées de tout bord

Heureusement, celui qui l'a compris très tôt

A de fortes chances de connaître le beau

Rivalisant avec la pureté d'un cœur

Et la vaillance d'un vainqueur

Barricadant à jamais la haine et la rancœur !

Suer sang et eau n'est pas vains

Après tant d'effort à applaudir des deux mains

Merveilleux sera ton printemps jonché de fleurs

Iris, lilas, roses aux agréables senteurs

Rien ne peut égaler ce bonheur !!