

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE de l'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

THESE DE DOCTORAT LMD 3ème Cycle (Doctorat LMD)

DOMAINE : Sciences de la matière

Département : Chimie

Spécialité : Chimie Appliqué

THEME

**Élaboration et caractérisations d'un nouveau matériau
carboné utilisé entant qu'absorbant/adsorbant des polluants en
milieu aqueux.**

Présentée par Mme BENTEDLAOUTI kaouter

Date de soutenance le : 10 juillet 2024

Devant le jury :

Président : Pr. Mohammed El Amine BENMALTI Univ.Mostaganem-A.I

Examineur : Pr. Abdelkader MEKHALDI Univ.Mostaganem-A.I

Examineur : MCA. Khaled ZAITER Univ.Relizane

Directeur de thèse : Pr. Aissa BELOUATEK Univ.Mostaganem-A.I

A mes très chers parents, mon mari, et a tous ceux qui m'aiment

*“The country, which is in advance of the rest of the world in chemistry, will also be foremost
in wealth and in the general prosperity”*

WILLIAM RAMSAY

Remerciements

Le travail consigné dans cette thèse de doctorat a été réalisé au sein du Laboratoire Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) à la faculté des sciences exactes et informatique (FSEI), Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Avant tout propos, nous remercions Allah le Tout-Puissant de nous avoir donné les bénédictions, la bonne santé, la capacité et la volonté de réaliser ce travail jusqu'au bout. Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidée et encouragée dans la réussite de mon étude doctorale.

Je remercie profondément mon directeur de thèse, le Professeur Aissa BELOUATEK, qui m'a offert la possibilité de réaliser ce travail. J'ai bénéficié de toute son aide, son encouragement, ses discussions utiles et ses précieuses suggestions au cours des quatre dernières années.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur **Mohammed El Amine BENMALTI**, professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude à **Monsieur Abdelkader MEKHALDI**, professeur à l'Université de Mostaganem, et à **Monsieur Khaled ZAITER**, maître de conférences à l'Université de Relizane, pour l'évaluation de mon travail. Je suis très reconnaissante pour leur temps et leurs précieuses opinions.

Je souhaite aussi remercier les ingénieurs de laboratoire : **Hasna** et **Rabia** (laboratoire SEA2M), **Touatia** et **Hmida** (laboratoire pédagogique de Chimie), **Djahira** et **Amina** (laboratoires de recherche de Biologie), **Toufik** (laboratoire Biodiversité et Conservation des eaux et des sols BCES) pour leur énorme aide tout au long de la réalisation de ce travail.

Un merci particulier à **Mr Abdelghani BOUCHAMA** Chef de service du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques (CRAPC-Mostaganem).

Au sein de groupe de laboratoire SEA2M, j'aimerais remercier les doctorantes : **Leila**, **Zoubida**, **Halima**, **Asma** et **Fatima** pour leur amitié et leur grand soutien. Egalement, je remercie mes amis **Samih** et **Assia**, pour leur soutien encouragement.

Un grand merci à **Dr Djamila BAROUDI**, pour sa disponibilité, son aide, et ses conseils précieux.

Enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille. En premier lieu, mes parents **Bouziane** et **Nacéra**, pour son amour, compréhension, leur soutien fut la lumière dans tout mon parcours. A mes chers sœurs **Nadia**, **Senia**, **Souhila**, et mon cher frère **Ghali**, mes beaux-parents **Aziz** et **Noria**, mes belles sœurs **Sanaa** et **Hayam**, mon beau-frère **Nadir**, A mes petits anges mes nièces et neveux **Mohamed**, **Imène**, **Fatiha**, **Faycal**, **Nafissa**, **Arij**, **Amira**, **Shahrazed** et **Israa**. Leurs présence Chaleureux m'encourage et me motive énormément.

Un dernier clin d'œil pour mon époux **Yassine**, pour m'avoir toujours, soutenir et encourager, me supporter durant les hauts et les bas et m'offrir tout l'amour et la patience que personne d'autre n'aurait pu donner, sa disponibilité m'a permis d'arriver jusqu'à ici car il est toujours cru en moi.

Liste des Tableaux

Table 1. Plage de taille critique et changement de propriétés dans un système nanocomposite [9,6]	7
Table 2. Méthodes de traitement pour les nanocomposites céramiques [19,6].	7
Table 3. Différents systèmes et leurs méthodes de synthèse [19,6].	8
Table 4. Les méthodes de synthèse des nanocomposites polymères.....	9
Table 5. Liste des produits chimique et réactifs.	40
Table 6. Les équipements utilisés ainsi que de leurs modèles et fonctions.	40
Table 7. La taille des nanocomposites tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag.	63
Table 8. Activité antioxydante de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.	67
Table 9. Les valeurs du diamètre de la zone d'inhibition (mm) contre les agents pathogènes bactériens à Gram négatif et à Gram positif et fongiques.	70
Table 10. Activité antimicrobienne de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.	72

Liste des figures et des schémas

Figure 1. Structure des huit formes allotropiques du carbone. a) diamant, b) graphite, c) lonsdaléite, d) C60 e) C540 f) C70 g) carbone amorphe h) nanotube [3].	6
Figure 2. Nanoparticules [5,6] , nanofibres [7,6] et nanoargiles [8,6].	6
Figure 3. la différence structurale entre graphite et graphène.	10
Figure 4. Représentation schématique des processus de synthèse du graphène par les approches (a) " top-down " et (b) " bottom-up ".	11
Figure 5. Synthèse d'oxyde de graphène réduit (rGO) à partir de graphite.	13
Figure 6. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène : a) réaction d'ouverture de cycle, b) attaque nucléophile de l'alcool en cétones, c) formation de liaison peptidiques avec des agents de couplage et d) chimie click thiol-ène [83].	14
Figure 7. Réaction du diazonium et fonctionnalisation ultérieure de la chimie click des feuilles de graphène [89].	15
Figure 8. Voie réactionnelle de la fonctionnalisation des nanofeuillets de GO avec des chaînes polymères [89].	16
Figure 9. Voie synthétique du CD-G et les photos correspondantes de solutions aqueuses de GO et CD-G [89].	17
Figure 10. Schéma synthétique d'une éponge GO 3D. (b) Test de flexibilité d'une éponge GO. (c) Faible grossissement de l'image SEM pour la surface de l'éponge GO et (d) Fort grossissement de l'image SEM pour la partie interne de l'éponge 3D GO [89].	19
Figure 11. Représentation schématique des mécanismes de liaison des nanoparticules (NP) sur les feuilles rGO. Les NP peuvent être chargés sur des feuilles HRG de deux manières différentes par liaison in situ et ex situ. Une densité élevée de NP peut être obtenue via une liaison in situ. Les feuilles rGO et les NP peuvent être fonctionnalisées soit via un empilement π - π non covalent, soit par des réactions de couplage C-C covalentes [112].	20
Figure 12. Flux de processus étape par étape de fabrication de nanocomposites graphène/polymère [123].	22
Figure 13. Processus de mélange à l'état fondu d'un nanocomposite polymère/graphène [123].	23
Figure 14. Des photographies des étapes de la synthèse de tGO.	41
Figure 15. Schéma de préparation du tGO-Ag (et trGO-Ag) nanocomposite.	42
Figure 16. Spectromètre Infrarouge (Shimadzu 1240) à transformée de Fourier.	43

Figure 17. Diffraction des rayons X (MiniFlex 600).	44
Figure 18. Analyseur granulométrique Zetasizer nanoPartica.	45
Figure 19. Dispositif d'analyseur thermogravimétrique (SDT650).	45
Figure 20. Réaction de réduction de DPPH en DPPH-H.	46
Figure 21. Schéma représente la préparation du PVA-trGO-Ag (et PVA-tGO-Ag) nanocomposites.	48
Figure 22. Des photographies prises à divers instants lors de la synthèse de tGO.....	50
Figure 23. Représentation schématique du mécanisme d'intercalation/exfoliation thermique des feuilles de graphite pour la formation d'oxyde de graphène thermique.	51
Figure 24. Représentation schématique du mécanisme d'intercalation/exfoliation et réduction thermique des feuilles de graphite pour la formation d'oxyde de graphène thermique réduit.	52
Figure 25. Représentation schématique du mécanisme de préparation de nanocomposite tGO/Ag.....	53
Figure 26. Spectre FTIR de tGO et trGO nanoparticules.....	54
Figure 27. Spectre FTIR de tGO-Ag et trGO -Ag nanocomposites.....	55
Figure 28. Spectres Raman des nanocomposites (a) trGO(b) tGO, (c) tGO-Ag et (d) trGO..	58
Figure 29. Les diffractomètre DRX de tGO, tGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.....	59
Figure 30. Morphologies d'imagerie SEM de (a) graphite, (b) tGO, (c) trGO.....	61
Figure 31. Morphologies d'imagerie SEM de (a) tGO-Ag, (b) trGO-Ag nanosystèmes.....	62
Figure 32. Analyse thermogravimétrique (TGA) de Graphite, tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.	64
Figure 33. Activité de piégeage des radicaux libres DPPH de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites et de l'acide ascorbique avec des concentrations respectives de 6,25 à 400 µg/ml.	65
Figure 34. Photographie du résultat du test antimicrobien utilisant la méthode de diffusion sur disque contre les micro-organismes (c) contrôle.....	69
Figure 35. Histogramme antimicrobien de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.	70
Figure 36. Présentation schématique de l'interaction entre PVA et GO dans PVA/Ag/GO. ..	73
Figure 37. Spectre FTIR de PVA vierge PVA-tGO et PVA-trGO nanocomposites.....	74

Figure 38. Spectre FTIR de PVA-tGO-Ag et PVA-trGO -Ag nanocomposites. 75

Figure 39. Analyse ATG de PVA vierge, PVA-tGO, PVA-trGO, PVA-tGO-Ag et PVA-trGO-Ag nanocomposites..... 76

Liste des abréviations

GRM : Matériaux Dérivés de Graphène (Graphene-Related Materials)

GO : Oxyde de Graphène (Graphene oxide)

rGO : Oxyde de Graphène réduit (Reduced Graphene Oxide)

tGO : Oxyde de Graphène thermique (Thermal Graphene oxide)

trGO : Oxyde de Graphène thermique réduit (Thermal Reduced Graphene oxide)

AgNPs : Nanoparticules d'argent

PVA : Alcool polyvinylique

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

Nano: Particule à l'échelle nanométrique

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier

CuKa : (radiation) Type de rayons X

DRX : Diffractomètre à rayons X

SEM : La microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscope)

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)

UV: ultraviolet

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

P-valeur : Valeur de probabilité

Table des matières

Remerciements	iii
Liste des Tableaux.....	iv
Liste des figures et des schémas.....	v
Liste des abréviations	viii
Introduction Générale.....	1
Introduction	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE I.....	5
PROBLEMATIQUE	Error! Bookmark not defined.
II Introduction.....	5
1.1 Les allotropes de carbone	5
1.2 Les matériaux nanocomposites	6
1.2.1 Nanocomposites à matrice céramique.....	7
1.2.2 Nanocomposite à matrice métallique	7
1.2.3 Nanocomposite à matrice polymère	8
2 Mise en contexte :	9
2.1 Le Graphène et ses dérivées (GRM) (propriétés et synthèse).....	9
2.1.1 Graphène	10
2.1.2 L'oxyde de graphène.....	11
2.1.3 L'oxyde de graphène réduit.....	12
2.2 Fonctionnalisation et modification du GRM.....	13
2.2.1 La fonctionnalisation covalente	14
2.2.2 Fonctionnalisation non covalente.....	18
2.3 Nanocomposite de GRM-métal.....	20
2.3.1 Synthèse de GRM-métal par post-immobilisation	21
2.3.2 Synthèse de GRM-métal par liaison in situ.....	21
2.4 Composites de GRM-polymère.....	21
2.4.1 Le mélange en solution	21
2.4.2 Mélange à l'état fondu.....	23
2.4.3 La polymérisation in situ.....	23
2.5 Activité antibactérienne des GRM	24
2.5.1 Mécanisme physique de l'activité antibactérienne	24

2.5.2 Mécanisme chimique de l'activité antimicrobienne	25
Références bibliographiques	26
CHAPITRE II.....	40
Matériels et Méthodes	40
1 Les réactifs et produits chimiques :	40
2 Matériels et équipements.....	40
3 Synthèse d'oxyde de graphène thermique tGO	41
4 Synthèse d'oxyde de graphène thermique réduit trGO	42
5 La décoration des AgNPs sur la surface tGO (tGO-Ag)	42
6 La décoration des AgNPs sur la surface trGO (trGO-Ag)	42
7 Caractérisation physicochimique	43
7.1 Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	43
7.2 Spectroscopie Raman	43
7.3 La Diffraction des Rayons X (DRX).....	44
7.4 Microscopie électronique à balayage (SEM)	44
7.5 Analyse granulométrique	44
7.6 Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	45
8 Dosage de l'activité antioxydante DPPH.....	45
9 Evaluation d'activité antimicrobienne.....	46
10 Fabrication de PVA-tGO-Ag nanocomposite	47
II.1.1 Fabrication de PVA-trGO-Ag nanocomposite	47
Références bibliographiques	49
CHAPITRE III	50
Résultats et discussions	50
1 Explication et mécanisme probable derrière la synthèse d'oxyde de graphène thermique tGO	50
2 Explication et mécanisme probable derrière la synthèse d'oxyde de graphène thermique réduit trGO	52
3 La décoration des AgNPs sur la surface tGO et trGO.....	53
4 Techniques de caractérisation	54
4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.....	54
4.2 Spectroscopie Raman	55
4.3 Diffraction des rayons X DRX.....	58
4.4 Microscopie électronique à balayage (SEM)	60

4.5 Analyse granulométrique	63
4.6 Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	63
5 Activité antioxydante	65
6 Activité antimicrobienne	68
7 Préparation de PVA-tGO-Ag et PVA-trGO-Ag nanocomposites.....	73
7.1 Caractérisation ATR FTIR de des nanocomposites préparés.....	74
7.2 Etude de stabilité thermique des nanocomposites préparés	76
8 conclusion.....	78
Références bibliographiques	79
Conclusion générale et perspectives.....	83
Conclusion générale	83
Perspectives	84
Références bibliographiques	85
ملخص.....	86
Résumé	87
Abstract	88
Annexe	89

Introduction Générale

Introduction

Face à l'évolution constante de notre société, les domaines de la technologie, de l'énergie et de l'environnement sont régulièrement réévalués. Les entreprises cherchent à satisfaire et convaincre le public en fournissant des matériaux de haute qualité, caractérisés par leur résistance, légèreté, dureté et leurs propriétés physico-chimiques et biologiques spécifiques. Les nouveaux matériaux carbonés innovants ont ainsi révélé les limites des matériaux traditionnels comme l'acier, couramment utilisé dans l'industrie automobile et aéronautique, ou le silicium, essentiel à la fabrication des composants électroniques tels que les transistors et les circuits intégrés.

L'émergence des nanomatériaux carbonés au cours des dernières décennies a entraîné une véritable révolution, particulièrement avec la découverte des propriétés uniques du graphène en 2004. Le graphène a été présenté comme un matériau miracle, captivant l'attention des chercheurs désireux de comprendre ses caractéristiques et leur origine, léger, solide, résistant, doté d'une conductivité électrique et thermique exceptionnelle, le graphène est le nanomatériau le plus fin et le plus résistant. Il possède une imperméabilité aux gaz, une efficacité antimicrobienne, une stabilité thermique, une excellente résistance chimique, une surface spécifique élevée et une flexibilité chimique, tout en respectant l'environnement. Grâce à ces caractéristiques intrinsèques, de nombreuses applications innovantes ont été explorées pour répondre aux attentes du marché.

Cependant, les scientifiques et les chercheurs rencontrent encore des difficultés à produire du graphène de haute qualité, à faible coût et en quantités industrielles.

L'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) sont des matériaux dérivés du graphène, considérés comme plus avantageux que le graphène en raison de leur faible coût, de la possibilité de production à grande échelle et, surtout, de leur grande fonctionnalité et de leur facilité de traitement [1]. Par ailleurs, la réduction chimique du GO est un domaine de recherche intensif pour les scientifiques. Diverses méthodes de réduction ont été employées, telles que la réduction chimique avec des agents réducteurs, la réduction électrochimique [2], le recuit thermique, ainsi que la réduction par irradiation micro-ondes, ultraviolette, plasma et laser [3–7].

Les nanomatériaux GO et rGO peuvent être fonctionnalisés par des petites molécules ou des intercalations des matrices polymère [1]. Actuellement des grands progrès ont été réalisés dans la fonctionnalisation de GO et rGO. Notamment dans le domaine du dessalement [8,1], de l'administration de médicaments [9,1], de la catalyse d'immobilisation [10,1], des cellules solaires [11,1], du stockage d'énergie [12,1], des soins de santé [13,14,1], etc...

L'objectif de cette thèse est de proposer une nouvelle méthode simple, rapide, économique, capable de produire en grandes quantités et avec une qualité contrôlée, pour la décoration

avec des nano-métaux et leur incorporation dans des matrices polymères. Cette technique repose sur l'utilisation des acides sulfurique et nitrique comme agents intercalaires, du permanganate de potassium comme agent oxydant, et le traitement par choc thermique.

Dans notre recherche, on s'intéresse à la décoration du tGO et trGO par des nanoparticules d'argent Ag à fin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et biologiques.

Ensuite, les nanoparticules fabriquées tGO, trGO, tGO-Ag et trGO-Ag, on l'utilise comme renfort pour le polymère polyalcool vinylique PVA, ce qui ouvre la possibilité de l'utiliser dans d'autres applications spécifiques [15].

Cette thèse est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur le graphène, couvrant ses aspects généraux et les méthodes de synthèse des nanocomposites à base de graphène-métal et de graphène-polymère. Il aborde également l'action antimicrobienne des matériaux à base de graphène, en détaillant leurs mécanismes physiques et chimiques.

Le deuxième chapitre traite des approches et des procédures expérimentales employées pour la fabrication et la caractérisation des nanoparticules tGO, trGO, ainsi que des nanocomposites tGO-Ag et trGO-Ag. Il couvre également leur incorporation dans le polymère PVA.

Le dernier chapitre présente les résultats des expériences, y compris la synthèse des nanoparticules et nanocomposites à base de graphène, leurs caractérisations physico-chimiques et biologiques, ainsi que l'étude de la stabilité thermique des matrices polymères PVA modifiées.

Enfin, le manuscrit se conclut par une synthèse générale qui souligne les limites et les forces de nos techniques expérimentales de synthèse, et offre des perspectives pour les recherches futures découlant de cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review, *RSC Adv.* 10 (2020) 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>.
- [2] A.M. Díez-Pascual, Development of Graphene-Based Polymeric Nanocomposites: A Brief Overview, *Polymers* 13 (2021) 2978. <https://doi.org/10.3390/polym13172978>.
- [3] R. Trusovas, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, G. Niaura, R. Mažeikienė, Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation, *Carbon* 52 (2013) 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.017>.
- [4] Y. He, Y.-Q. Liu, J.-N. Ma, D.-D. Han, J.-W. Mao, C.-H. Han, Y.-L. Zhang, Facile Fabrication of High-Performance Humidity Sensors by Flash Reduction of GO, *IEEE Sensors Journal* 17 (2017) 5285–5289. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2721969>.
- [5] T.M.D. Alharbi, A.R.M. Alghamdi, K. Vimalanathan, C.L. Raston, Continuous flow photolytic reduction of graphene oxide, *Chem. Commun.* 55 (2019) 11438–11441. <https://doi.org/10.1039/C9CC05217H>.
- [6] F. Alosaimi, T. Tung, M.J. Nine, S. Kabiri, M. Moussa, D. Tran, D. Losic, Scanning Atmospheric Plasma for Ultrafast Reduction of Graphene Oxide and Fabrication of Highly Conductive Graphene Films and Patterns, *Carbon* 127 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.075>.
- [7] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [8] R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim, Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes, *Science* 335 (2012) 442–444. <https://doi.org/10.1126/science.1211694>.
- [9] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10876–10877. <https://doi.org/10.1021/ja803688x>.
- [10] Q. Li, F. Fan, Y. Wang, W. Feng, P. Ji, Enzyme Immobilization on Carboxyl-Functionalized Graphene Oxide for Catalysis in Organic Solvent, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 6343–6348. <https://doi.org/10.1021/ie400558u>.
- [11] J. Liu, Y. Xue, Y. Gao, D. Yu, M. Durstock, L. Dai, Hole and Electron Extraction Layers Based on Graphene Oxide Derivatives for High-Performance Bulk Heterojunction

Solar Cells, *Advanced Materials* 24 (2012) 2228–2233.
<https://doi.org/10.1002/adma.201104945>.

- [12] M. Cakici, R.R. Kakarla, F. Alonso-Marroquin, Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO₂ structured electrodes, *Chemical Engineering Journal* 309 (2017) 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.012>.
- [13] S. Kumar, S.D. Bukkitgar, S. Singh, Pratibha, V. Singh, K.R. Reddy, N.P. Shetti, Ch. Venkata Reddy, V. Sadhu, S. Naveen, Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Graphene Functionalized with Metal Oxide Nanostructures for Healthcare Applications, *ChemistrySelect* 4 (2019) 5322–5337. <https://doi.org/10.1002/slct.201803871>.
- [14] N.P. Shetti, S.J. Malode, D.S. Nayak, G.B. Bagihalli, K.R. Reddy, K. Ravindranadh, Ch.V. Reddy, A novel biosensor based on graphene oxide-nanoclay hybrid electrode for the detection of Theophylline for healthcare applications, *Microchemical Journal* 149 (2019) 103985. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.103985>.
- [15] EL ACHABY, Mounir. Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. 2012. Thèse de doctorat. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

1 Introduction

1.1 Les allotropes de carbone

Le carbone est l'un des principaux éléments naturels du tableau périodique qui ne cesse de surprendre le monde avec ses différents allotropes (figure 1). Il y a des millions de composés variés qui possèdent des propriétés chimiques et physiques extraordinaires, sous leurs diverses formes [1,2]. Cet élément possède une distribution électronique à l'état fondamental de $1S^22S^22P^2$, ce que signifie quatre électrons de valence, deux dans la sous-couche 2s et deux dans la sous-couche 2p, et quatre lacunes dans ses couches externes. Les chimistes ont synthétisé plusieurs types de formes allotropiques à l'état solide à partir des arrangements atomiques variés de carbone, parmi les plus connues, on retrouve le graphite, le graphène, le diamant, carbone de type diamant, fullerène, nanotubes de carbone et les nanoparois de carbone, etc [2]. En général, ces matériaux sont reconnus pour leurs caractéristiques différentes telles que propriétés chimiques, électriques, mécaniques, thermiques élevées.

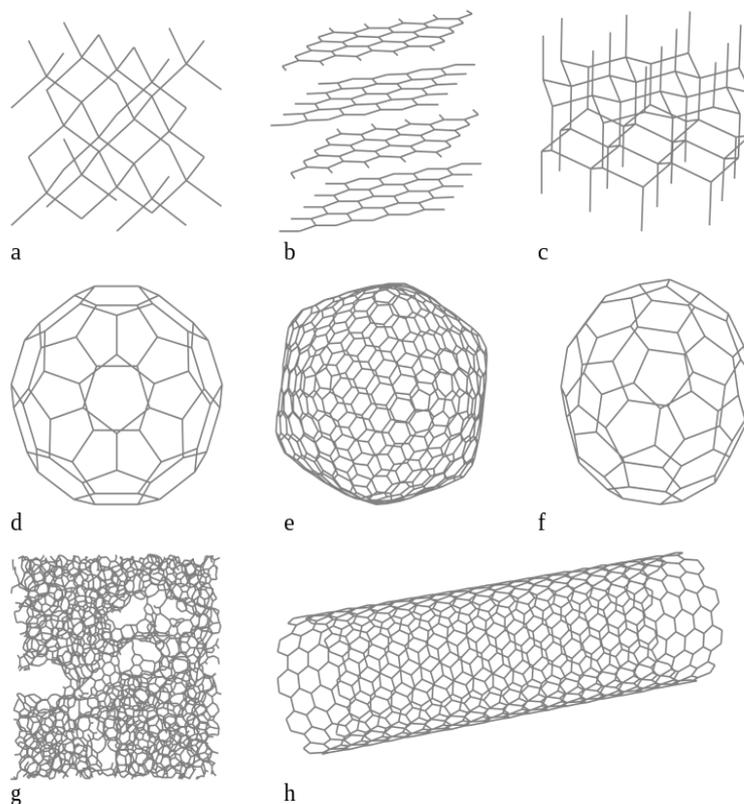


Figure 1. Structure des huit formes allotropiques du carbone. a) diamant, b) graphite, c) lonsdaléite, d) C60 e) C540 f) C70 g) carbone amorphe h) nanotube [3].

1.2 Les matériaux nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux solides composés d'une matrice et des charges, dont au moins une des charges a une dimension nanométrique ($\leq 100\text{nm}$) appelée « nanocharge ». Les nanocharges incluses dans les nanocomposites peuvent être monodimensionnelle (les nanotubes et les fibres de carbone), bidimensionnelle (argile et graphène), ou bien tridimensionnelle (nanosphère) (figure2 nanocomposite) [4].

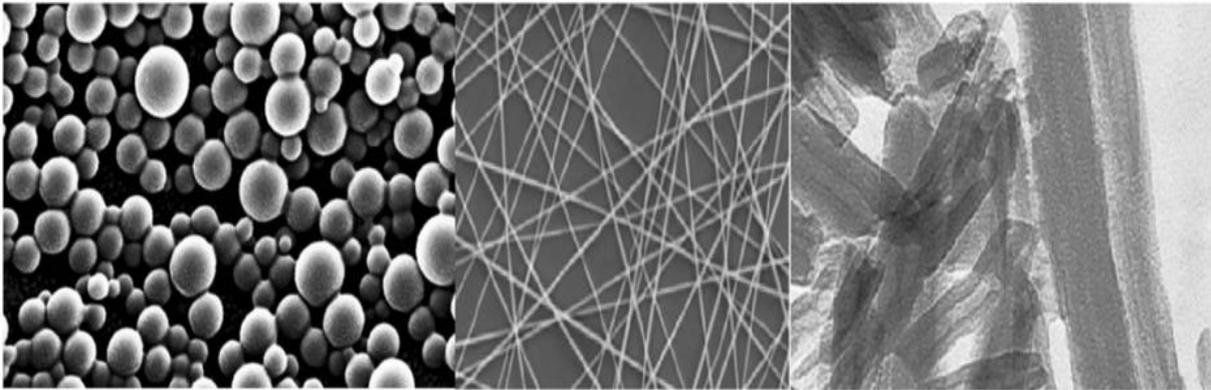


Figure 2. Nanoparticules [5,6] , nanofibres [7,6] et nanoargiles [8,6].

Les propriétés de matériau changent lorsque la taille des constituants du matériau est inférieure à un niveau particulier appelé « taille critique » (tableau 1) [9,6]. La fabrication des nanocomposites est l'amélioration des propriétés par rapport aux composites classiques. Les nanocharges peuvent créer des interfaces de phases d'interactions très importantes. Le rapport entre la surface et le volume de la matrice renforcée utilisée lors de la préparation des nanocomposites est directement impliqué dans la compréhension de la relation structure-propriété [6]. Les nanocharges sont des phases dispersées, tandis que les matériaux de matriciels sont des phases continues et comprennent des matériaux de matriciels métalliques, inorganiques non métalliques et polymères [10,6]. Les principaux avantages des nanocomposites par rapport aux autres composites classiques sont : i) un rapport surface/volume élevé permet de réduire la taille des charges et la distance entre elles ; ii) meilleures propriétés mécaniques – haute ductilité sans perte de résistance, résistance aux rayures ; iii) propriétés optiques améliorées (la transmission lumineuse dépend de la taille des particules). Les matériaux nanocomposites sont divisés en trois types selon leur matériau matriciel.

Table 1. Plage de taille critique et changement de propriétés dans un système nanocomposite [9,6]

Caractéristiques	les Modifications produites à la taille critique (nm)
Activité catalytique	<5
Adoucir les matériaux magnétiques durs	<20
Produire des changements d'indice de réfraction	<50
Produire du super paramagnétisme et d'autres phénomènes	<100
Renforcement et durcissement	<100
Modification de la dureté et de la plasticité	<100

1.2.1 Nanocomposites à matrice céramique

Les composites à matrice céramique sont des matériaux dans lesquels une ou plusieurs phases céramiques distinctes sont intentionnellement ajoutées, pour améliorer la résistance à l'usure et la stabilité thermique et chimique. Cependant, les matériaux céramiques sont généralement fragiles ce qui limite leur utilisation industrielle. Cette limitation est contournée grâce au développement de nanocomposites à matrice céramique. Un exemple de nanocomposites à matrice céramique est celui à des nanoparticules incorporées dans une matrice de Al_2O_3 , pour réduire la fragilité et augmenter la durabilité et la résistance à la rupture [4]. De nombreuses techniques différentes sont développées pour la synthèse des composites à matrice céramique [11–13]. Les nouvelles techniques incluent principalement des précurseurs à source unique basées sur le filage en fusion de précurseurs hybrides, puis sur le durcissement et la pyrolyse des fibres. Certaines méthodologies plus anciennes incluent : la méthode conventionnelle des poudres [14]; voie de précurseur de polymère [15,16]; pulvérisation-pyrolyse [17]; techniques de vapeur [18] (CVD et PVD). Les techniques chimiques comprennent : le procédé sol-gel ; technique colloïdale et de précipitation ; la synthèse du modèle [19] Le tableau 2 montre les processus système avec ces méthodes. Les nanocomposites céramiques peuvent avoir un impact important sur une grande variété d'industries, incluent l'élimination de la fuchsine acide [20], diverses applications de photocourants [21] et des applications biomédicales. La céramique utilisée dans les applications biomédicales est appelée biocéramique [6].

Table 2. Méthodes de traitement pour les nanocomposites céramiques [19,6].

Méthode	Système
Procédé poudre	Al_2O_3/SiC
Procédé précurseur de polymère	Al_2O_3/SiC , SiN/SiC
Procédé sol-gel	SiO_2/Ni , ZnO/Co , TiO_2/Fe_2O_3 , La_2O_3/TiO_2 , Al_2O_3/SiO_2 , $NdAlO_3/Al_2O_3$

1.2.2 Nanocomposite à matrice métallique

Les nanocomposites à matrice métallique peuvent être utilisés dans diverses industries comme l'aérospatiale ou l'industrie automobile, l'électronique et l'armée. Ses propriétés sont la

ductilité, la ténacité, la résistance et le module élevés. Les nanocomposites à matrice métallique sont des matériaux multiphasés composés d'une matrice de métal ou d'alliage ductile dans laquelle un matériau de renforcement de taille nanométrique est implanté [6]. Les méthodes les plus utilisées dans la fabrication des composites métalliques sont : la pyrolyse par pulvérisation [22,23,6], l'électrodéposition [24], la solidification rapide [25], l'infiltration de métal liquide [24], les techniques de vapeur [26] (CVD, PVD), et les méthodes chimiques, qui incluent les procédés colloïdaux [25] et sol-gel [26]. Le tableau 3 donne les systèmes préparés par ces méthodes. Les nanocomposites polymère-métal constitués d'un polymère comme matrice et de nanoparticules métalliques comme nanocharge peuvent être appliqués dans diverses applications biomédicales et dans les dispositifs médicaux [27].

Table 3. Différents systèmes et leurs méthodes de synthèse [19,6].

Méthode	Système
Pyrolyse par pulvérisation	W/Cu, Fe/MgO
INFILTRATION Liquide	Pb/Cu, W/Cu/ Nb/Cu, Pb/Fe Nb/Fe, Al- C60
Sol-gel	Fe/SiO ₂ , Ag/Au, Au/Fe/Au
Processus de solidification rapide	Al/X/Zr (X = Si, Cu, Ni), Al/Pb, Fe alliage
RSP avec ultrasons	Al/SiC

1.2.3 Nanocomposite à matrice polymère

La fabrication des nanocomposites à matrice polymère a l'intérêt d'améliorer les caractéristiques des matériaux notamment les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, la perméabilité aux gaz faible [28]. Cette amélioration est due à l'intercalation entre la matrice polymère et la nanocharge. Plusieurs méthodes ont été adoptées pour la synthèse de nanocomposites polymères. Les plus utilisées sont (tableau 4) : l'intercalation du polymère ou pré-polymère à partir de la solution, Polymérisation intercalative in situ, l'intercalation à fondu, Synthèse de modèles (technologie Sol-gel) [29]. Les améliorations apportées aux propriétés des matériaux nanocomposites polymères ont de nombreuses applications industrielles. Les applications les plus générales incluent les barrières contre les gaz pour emballages et articles de sport, les systèmes de stockage d'énergie, les verres optiques, les secteurs électronique et automobile, les revêtements... etc.

Table 4. Les méthodes de synthèse des nanocomposites polymères

Méthode	Applications	Avantage	Inconvénient
Polymérisation intercalative in situ	Production de ; nylon-montmorillonite nanocomposites et thermoplastiques.	Effet de connexion grâce auquel la liaison est activée	Vitesse de réaction lente ; dépendance à l'exfoliation de l'argile.
l'intercalation à fondu	Production de nanocomposites thermoplastiques	Méthode de remplacement pour la polymérisation in situ	Application limitée aux polyoléfines
Synthèse de modèles (technologie Sol-gel)	Synthèse de double couche nanocomposites à base d'hydroxyde	Favorise la dispersion des couches de silicate en une seule étape, sans présence de l'ion onium.	La synthèse des minéraux argileux nécessite des températures élevées, ce qui provoque la décomposition des polymères et une tendance à l'agrégation lors de la croissance des silicates.

2 Mise en contexte :

2.1 Le Graphène et ses dérivées (GRM) (propriétés et synthèse)

2.1.1 Graphène

Le Graphène (G) a été découvert en 2004 par A. Geim et K. Novoselov à l'université de Manchester, qui ont fait une percée fortuite [30] Et récompensés par le prix Nobel de physique en 2010 pour ses « expériences révolutionnaires » [31,32]. Ce matériau extraordinaire présente une structure de carbone SP^2 en forme de nid d'abeilles figure 3. [33]. G possède des propriétés électroniques, thermiques et mécaniques remarquables [34,33]. La raison pour laquelle il est un excellent candidat dans tous les domaines. C'est la substance la plus légère et la plus fine [32]. Il possède une transparence optique élevée [35,33], une imperméabilité aux gaz importante ($2600\text{m}^2/\text{g}$) [35] [35,33], une surface spécifique élevée ($2600\text{ m}^2/\text{g}$) [35,33], et une résistance 200 fois supérieure à celle de l'acier (une résistance à la traction 130 Gpa, et un module d'Young proche de 1 Tpa) [36,33]. D'autre part, le graphène a un comportement électronique très particulier, une conductivité thermique très élevée (entre 4800 et 5300 W/m K à température ambiante), une conductivité électrique élevée (6000 S/cm), et une mobilité électronique de $15000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ [35,33]. Toutes ces caractéristiques uniques sont venues des orbitales $2p$, qui forment les bandes d'état π qui se délocalisent sur la feuille carbonée du G [32].

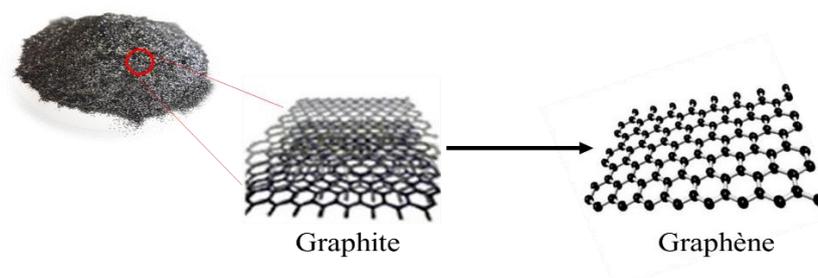


Figure 3. la différence structurale entre graphite et graphène.

Plusieurs procédés sont utilisés pour synthétiser le G, qui sont classés en deux grandes catégories : ascendante « *bottom up* » et descendante « *top down* ». La première approche est basée sur la fabrication d'un réseau atome par atome jusqu'à obtenir des couches de G. Les techniques les plus courantes utilisant cette méthodologie sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la croissance épitaxiale (figure4). Le CVD produit un G de haute qualité en utilisant un substrat d'un métal de transition chauffé à température élevée, plusieurs types de substrats métalliques sont employés tel que le cuivre Cu, le nickel Ni, Ruthénium Ru, l'or Au, palladium Pd, et l'iridium Ir [37,38]. Le dépôt consiste en un flux d'un gaz réducteur tel que l'hydrogène ou l'argon sous une pression faible et à température élevée (entre 750 et 1200°C) dans un tube de quartz de diamètre variable. À mesure que la surface du métal refroidit, un phénomène de dépôt se produit par la réduction de la solubilité des atomes de carbone en formant une monocouche de G [39–42,38]. Cette technique est rentable. Cependant, le principal inconvénient est que les catalyseurs peuvent incorporer des impuretés dans la couche de G [33]. La croissance épitaxiale ou l'épitaxie est basée sur la sublimation de carbure de silicium (SiC) est graphité sous traitement thermique à $\sim 1300^\circ\text{C}$ et sous vide, il y a une évaporation de la silice en même temps que la surface enrichie en carbone que se

réorganiser en une couche de G [43,38]. L'épitaxie permet d'obtenir un G d'une qualité supérieure, avec une épaisseur contrôlable en modifiant soit la température, soit le temps, ou en combinaison des deux [44,33]. Néanmoins, cette technique est extrêmement coûteuse et pas raisonnable à grande échelle. Les techniques descendantes (schéma de figure 4), les plus utilisées sont l'exfoliation mécanique et l'exfoliation électrochimique. Ils sont basés sur la séparation des feuillets de graphite Figure 4. L'exfoliation mécanique repose sur l'application d'un stress mécanique longitudinal ou transversal à la surface de graphite à l'aide d'un ruban adhésif ou d'une pointe de la microscopie à force atomique (AFM). Cette méthode donne des feuilles de G de bonne qualité, Mais elle ne convient pas à une production de masse. L'exfoliation électrochimique est une méthode simple, peu coûteuse, et permet un potentiel élevé de production de masse. Elle repose sur la pénétration de graphite par les ions de la solution forcé par un courant électrique [44,33].

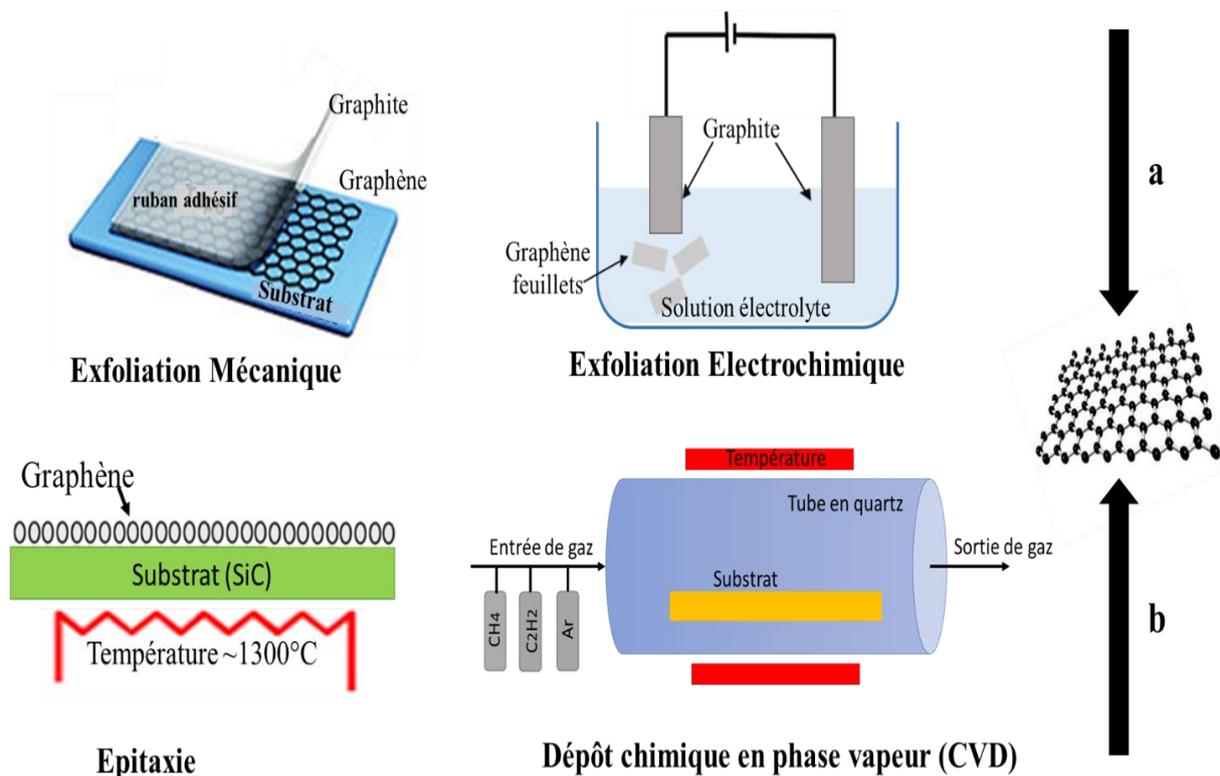


Figure 4. Représentation schématique des processus de synthèse du graphène par les approches (a) " top-down " et (b) " bottom-up ".

Il est important de noter que le G a des inconvénients qui sont l'hydrophobie de la surface et la facilité d'agglomération en solution aqueuse [45,30]. Par conséquent, et pour combler ces lacunes, Deux formes oxydantes sont développées par l'exfoliation de l'oxyde de graphite « l'oxyde de graphène GO » et « l'oxyde de graphène réduit rGO » [46,47,30], ils sont facilement fonctionnalisés, et dispersés dans l'eau et dans différentes matrices polymère, thermoplastiques et thermodurcissables [48,49,30].

2.1.2 L'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est une couche oxydée qui possède divers groupements fonctionnels oxygénés tels que les époxydes, des hydroxyles, des carbonyles sur les plans basaux et les acides carboxyliques sur les bords [50,51,32]. La présence de différents groupes

fonctionnels augmente la distance intercouche, par conséquent le GO peut être facilement exfolié et fonctionnalisé pour produire des solutions dispersibles dans l'eau et les solvants organiques, d'où ses applications dans les nanocomposites [52,53,30]. GO a l'avantage d'être facilement produit à partir de graphite (un matériau peu coûteux) en utilisant différentes méthodes chimiques, ce qui se traduit par un taux de production élevé et exceptionnellement rentable [32].

Différentes techniques ont été développées pour l'élaboration d'oxyde de graphène [54,33]: Brodie a synthétisé le GO pour la première fois il y a environ 150 ans en utilisant le chlorate de potassium KClO_3 et l'acide nitrique. Cette méthode a été améliorée par Staudenmaier en 1898 et par Hofmann en 1937, ils ont utilisées l'acide sulfurique H_2SO_4 , nitrique HNO_3 et le KClO_3 concentrés pour produire un GO hautement oxydé. Cependant, cette technique était dangereuse car elle produit des gaz toxiques (ClO_2 et NO_2). En 1958, Hummer a développé une nouvelle procédure basée sur la combinaison de permanganate de potassium, de H_2SO_4 , et de nitrate de sodium NaNO_3 . Elle est couramment utilisée comme une méthode fiable et moins nocive car les contaminants ici sont que des cendres et de l'eau. Plusieurs recherches sont concentrées sur l'amélioration de la technique de Hummer pour la rendre plus rentable, efficace, rapide et respectueuse à l'environnement. Une modification était intéressée par l'augmentation d'oxydation par l'ajout de KMnO_4 supplémentaire [55,33], ou par l'ajout de persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [56]. D'autres approches tentent d'éviter la génération de gaz en remplaçant le NaNO_3 par d'autres oxydants. Cependant, l'oxydation de graphite est une étape conduite à la formation des groupements chimiques à la surface des feuilles de graphène de type hydroxyle, époxyde, carbonyle ou carboxyle qui perturbent le réseau SP^2 . Ce qui augmente l'espace intercouches de graphite pour enfin former un oxyde de graphite intercalé (GIO). Ensuite le GIO subit une action de séparation des feuilles par l'exfoliation et former l'oxyde de graphène. Il y a plusieurs types d'exfoliation chimique, thermique, mécanique, électronique, par sonication ou micro-ondes.

2.1.3 L'oxyde de graphène réduit

L'oxyde de graphène réduit (rGO) est obtenu par la réduction de la teneur en oxygène par des techniques chimiques, photochimiques, thermiques, photothermiques, biologiques, bactériennes ou microbiennes, par microondes ou bien une exfoliation de graphite réduit [57]. Le graphène obtenu, est nommé oxyde de graphène réduit car il reste toujours des groupements oxydés à la surface, mais avec des quantités très faibles (figure 5). Même si la structure du graphène n'est pas entièrement récupérée par la réduction du GO, le rGO possède des propriétés analogues au graphène vierge telles qu'une fonctionnalité contrôlable, une conductivité électrique et thermique élevée [32,58,59,57].

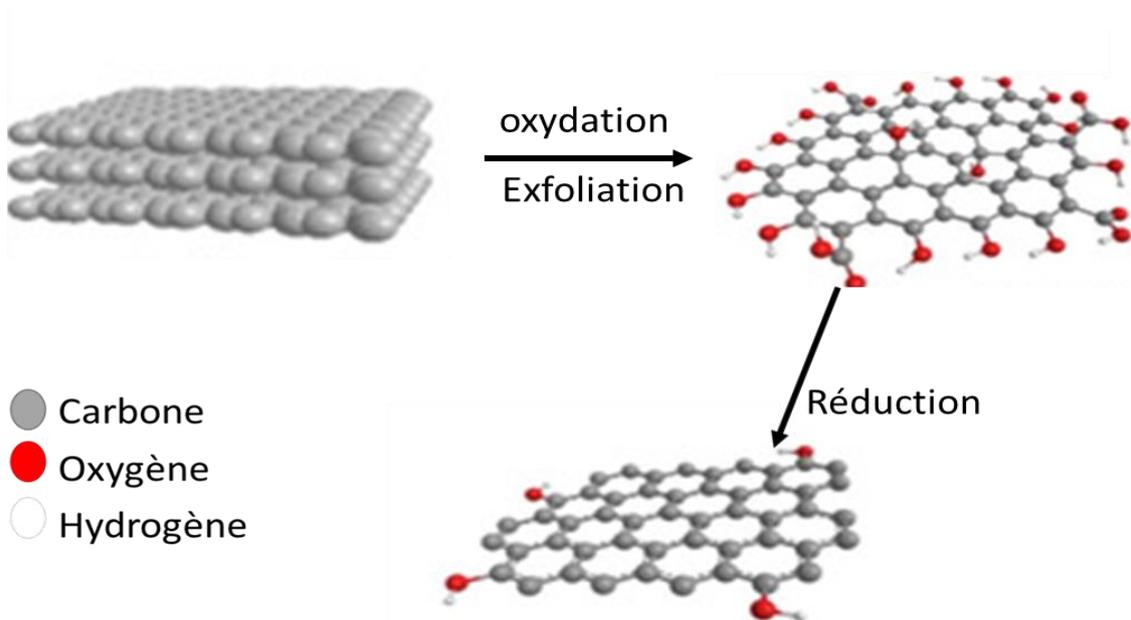


Figure 5. Synthèse d'oxyde de graphène réduit (rGO) à partir de graphite.

Le rGO peut être préparé par des agents chimiques, soit à température ambiante, soit par un chauffage modéré [33]. Il y a plusieurs réducteurs tels que l'hydrazine, l'acide ascorbique, les catalyseurs [60–62,57] (tels que Zinc, aluminium), les composés de sodium [63–70,57] (tels que borohydrure de sodium, chlorate de sodium, sulfure de sodium), les solvants organiques (tels que Diméthylformamide DMF, méthanol, éthanol)[57], les extraits de plantes [71–73,57] (thé vert, Amidon), les polysaccharides et les protéines tels que le glycine, le glucose [74,75,57], Dopamine [76,57], mélatonine [77,78,57]. D'autres part, la réduction électrochimique de GO peut être effectuée sans réducteurs chimiques à l'aide d'une cellule électrochimique traditionnelle à température ambiante dans une solution tampon, cette méthode est avantageuse pour les applications électrochimiques et énergétiques [33]. Le rGO est aussi peut être obtenu par l'irradiation Microonde ou Ultraviolet, et la réduction par laser ou plasma [79,80,57]. Le recuit thermique est aussi peut réduire le GO simplement par un chauffage thermique doux [81].

2.2 Fonctionnalisation et modification du GRM

Le graphène possède des propriétés physico-chimiques très prometteuses, qui peuvent être utilisées dans une variété de technologies pour un large éventail de domaines. Afin de maintenir ces excellentes caractéristiques une modification fonctionnelle est nécessaire. Actuellement, les méthodes de fonctionnalisation du G, GO et rGO comprennent principalement la fonctionnalisation covalente, et la fonctionnalisation non covalente [82,83].

2.2.1 La fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation des liaisons covalentes du GRM basée sur la réaction chimique entre un squelette carbonée sp^2 avec des molécules fonctionnelles, qui peuvent être soit des petites molécules, soit des gros polymères. Les groupes contenant de l'oxygène à la surface d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit rendent ce type de fonctionnalisation plus facile que celle de graphène. Les hydroxyles, les groupes carboxyles, et les époxydes sont les groupes fonctionnels couramment utilisés pour le dépôt de différentes molécules sur les couches de GO (et rGO) [84,82,83]. Des exemples de modification fonctionnelle de la liaison covalente du GRM sont illustrés ci-dessous selon le groupe fonctionnel. Plus intéressant, les groupes alcènes peuvent aussi réagir pour former des nouvelles liaisons covalentes (voir figure 6). Une explication détaillée sur les conditions de fonctionnalisation de GRM pour chaque groupe fonctionnel est mentionné ci-dessous.

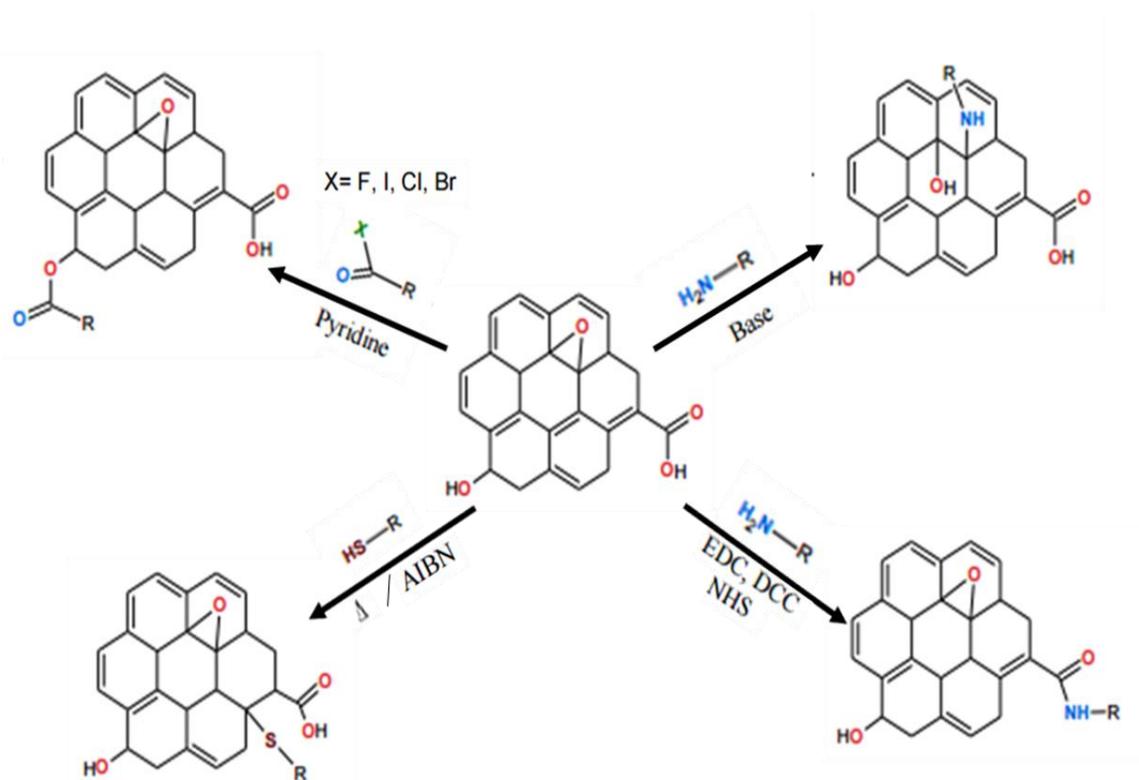


Figure 6. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène : a) réaction d'ouverture de cycle, b) attaque nucléophile de l'alcool en cétones, c) formation de liaison peptidiques avec des agents de couplage et d) chimie click thiol-ène [83].

2.2.1.1 Fonctionnalisation du squelette carboné :

La modification fonctionnelle du squelette s'effectue principalement à l'aide de la liaison C=C dans le cycle aromatique de GRM. La réaction de Diels-Elter et la réaction de diazotation ont été rapportés [85–88].

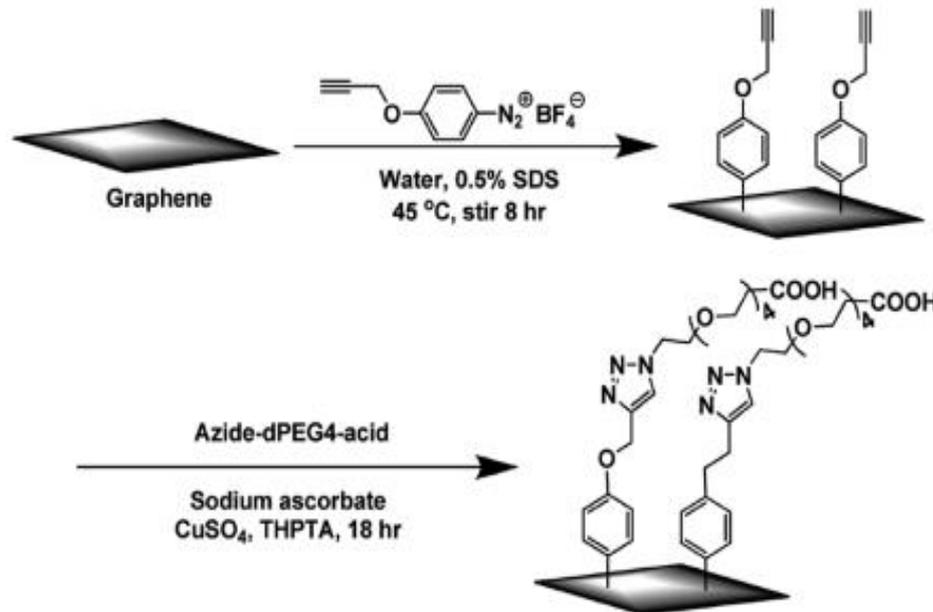


Figure 7. Réaction du diazonium et fonctionnalisation ultérieure de la chimie click des feuilles de graphène [89].

Lu et Al ont formés un composé diazoïque ou un sel de diazonium par la diazotation d'une substance contenant une aromatique ayant un groupe fonctionnel réactif (figure 7), et un électron est retiré pour former un radical libre après la désaération. Ensuite, une réaction d'addition sur une double liaison a été effectuée avec C=C pour former une nouvelle liaison simple C-C, qui est liée au dérivé du benzène ayant un groupe fonctionnel réaction par une liaison sigma, répartie en surface. Ensuite, le GO subit une modification fonctionnelle.

2.2.1.2 Fonctionnalisation hydroxyle :

Le GO (et rGO) contient des groupes hydroxyle réactifs sur sa surface. Les groupes hydroxyle peuvent réagir chimiquement avec les acides amino, acyle et isocyanique, mais comme ce groupe est le deuxième derrière les groupes carboxyle et époxyde en terme de réactivité les groupes carboxyle et époxyde sont principalement une réaction d'estérification. Yang et Al ont préparé le GO azidolé par estérification et substitution des groupes hydroxyle à la surface de GO [90,88]. Sur le parcours de l'expérience de la figure 8, des initiateurs de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes ATRP sont formés par la réaction de 2-Bromoisobutyryle avec les groupes hydroxyles de GO [91,89]. Le GO modifié produit a une bonne solubilité dans les solvants polaires tels que le tétrahydrofurane, le diméthylformamide et le chloroforme, et la distance entre les couches GO pouvait être contrôlable [88]. Ces initiateurs peut également initier la polymérisation du monomère de PMMA

(polyméthacrylate de méthyle) sur les couches de GO pour former le GO-polyméthacrylate de méthyle. Cette méthode peut être étendue à la fonctionnalisation d'autres composites G-polymère. En outre, les groupes hydroxyles peuvent être aussi fonctionnalisés par une réaction de condensation. Par exemple, le GO fonctionnalisé (f-GO) a été synthétisé en utilisant le groupe hydroxyle de GO avec le groupe covalent du 3-aminopropyltriéthoxysilane [92], puis le difluorure de polyvinylidène (PVDF) a été préparé en ajoutant différents rapports de GO et de f-GO par conversion de phase induite par la technique d'imprégnation, de précipitation et d'ultrafiltration des membranes.

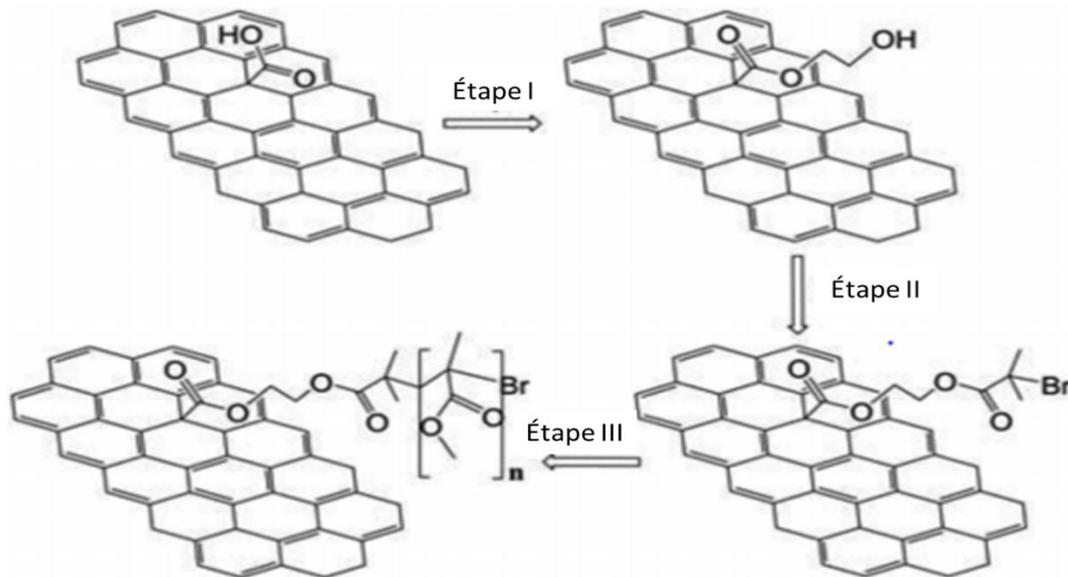


Figure 8. Voie réactionnelle de la fonctionnalisation des nanofeuillets de GO avec des chaînes polymères [89].

2.2.1.3 Fonctionnalisation carboxyle :

La présence des groupes carboxyle en bordure de GO (et rGO), qui sont des groupes hautement réactifs, a entraîné davantage d'études sur la fonctionnalisation de GRM [93,94,88]. L'étape de fonctionnalisation carboxyle est généralement l'activation de la réaction. Ensuite, une liaison ester ou amide est formée par la déshydratation du groupe contenant un groupe amino et un groupe hydroxyle [88]. Les réactifs couramment utilisés pour l'activation carboxyle comprennent l'estérification des alcools [95,89], l'acylation dichlorosulfoxyde de (SOCl_2) [96,89], l'amination du N,N'-dicyclohexylcarbodiimide [97,89], le carbodiimide [98,89]. Le GO (ou rGO) activé subit ensuite des réactions de couplage avec différents réactifs nucléophiles, et des liaisons covalentes sont créées. Également, d'autres réactifs et groupes fonctionnels sont ajoutés à la surface de GO (ou rGO), conférant ainsi aux composites de GO (ou rGO) des nouvelles fonctions et des performances améliorées en matériaux polymère composites [99,100], dispositifs biologiques [101], catalyse [102], et d'autres plusieurs applications [89].

2.2.1.4 Fonctionnalisation époxyde

La surface de GO (et rGO) contient des quantités élevées des groupes époxydes. Les époxydes sont hautement réactifs et peuvent fonctionnalisés pour former des composés précieux utilisés dans une grande variété de réactions. Les groupes époxydes fonctionnalisés subissent généralement des réactions d'ouverture de cycle nucléophile avec des molécules organiques contenant des groupes amino ou sulfhydryle.

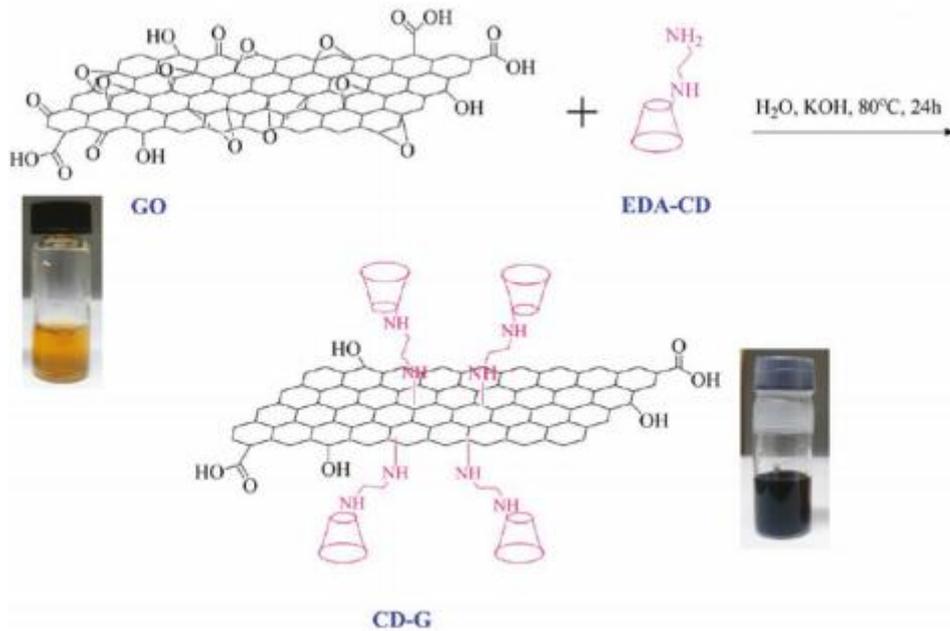


Figure 9. Voie synthétique du CD-G et les photos correspondantes de solutions aqueuses de GO et CD-G [89].

Par exemple, les groupes époxy sur GO sont utilisés avec une réaction d'ouverture du cycle amino sur la surface GO pour modifier la β -cyclodextrine, ensuite ont construit une structure de réseau tridimensionnelle avec un copolymère, l'hydrogel produit a été transformé en sol-gel rapidement à haute température (figure 9) [103]. Le groupe époxyde de GO a été modifié avec le liquide ionique du Bromure de 1-(3-aminopropyl)-3-méthylimidazolium, RHN_2 [104], et une réaction d'ouverture de cycle est produite pour générer du GO aminé, pour ensuite produire du p-CCG qui a une dispersion stable dans plusieurs solvants tel que l'eau, le DMSO et le DMF sans ajouter d'agents stabilisateurs ou des tensioactifs. Le GO (et rGO) modifié avec des composés ioniques peut être appliqué dans le stockage d'énergie [105], l'anticorrosion [106], et d'autre applications.

2.2.2 Fonctionnalisation non covalente

La fonctionnalisation non covalente du GRM repose principalement sur la liaison hydrogène, les interactions électrostatiques ou les interactions π - π avec des molécules organiques ou des polymères[107]. Les interactions van der Waals ou cation- π sont aussi utilisées pour modifier les GRM .l'intérêt principal de la fonctionnalisation non covalente par rapport à la fonctionnalisation covalente est de préserver le système π des nanostructures de G, en conservant ses excellentes caractéristiques tels que les propriétés mécaniques, thermiques et la conductivité électrique [108]. Ainsi qu'améliorant la dispersibilité et la stabilité des GRM [88].

2.2.2.1 Interaction des liaisons π - π

L'interaction π - π est considérée comme l'une des interactions non covalente les plus intéressantes. L'interaction des liaisons π - π a été largement utilisée pour l'adsorption des colorants, ainsi que dans la fabrication des éponges en GRM pour l'adsorption des polluants environnementaux. Liu et al ont généré des éponges GO tridimensionnelles par une simple technique d'évaporation centrifuge sous vide (voie la figure 10) [89]. Ils ont obtenues que l'adsorption des colorants bleu de méthylène (MB) et le violet de méthyle (MV) sur l'éponge GO était complète par la puissante interaction π - π et l'interaction anion-cation de GO. L'interaction non covalente π - π a été largement utilisée pour la synthèse des nanocomposites GRM-polymères. Récemment, la matrice d'Alcool Polyvinylique PVA a été renforcé par rGO à travers la technique de mélange en solution, cette modification a été basée sur la fonctionnalisation non covalente [109]. Les propriétés mécaniques améliorées, y compris la résistance à la traction et le module de young des nanocomposites PVA-rGO par rapport au PVA pur, ont été attribuées aux fortes interactions entre le PVA et le rGO telles que π - π , la liaison hydrogène et CH- π .

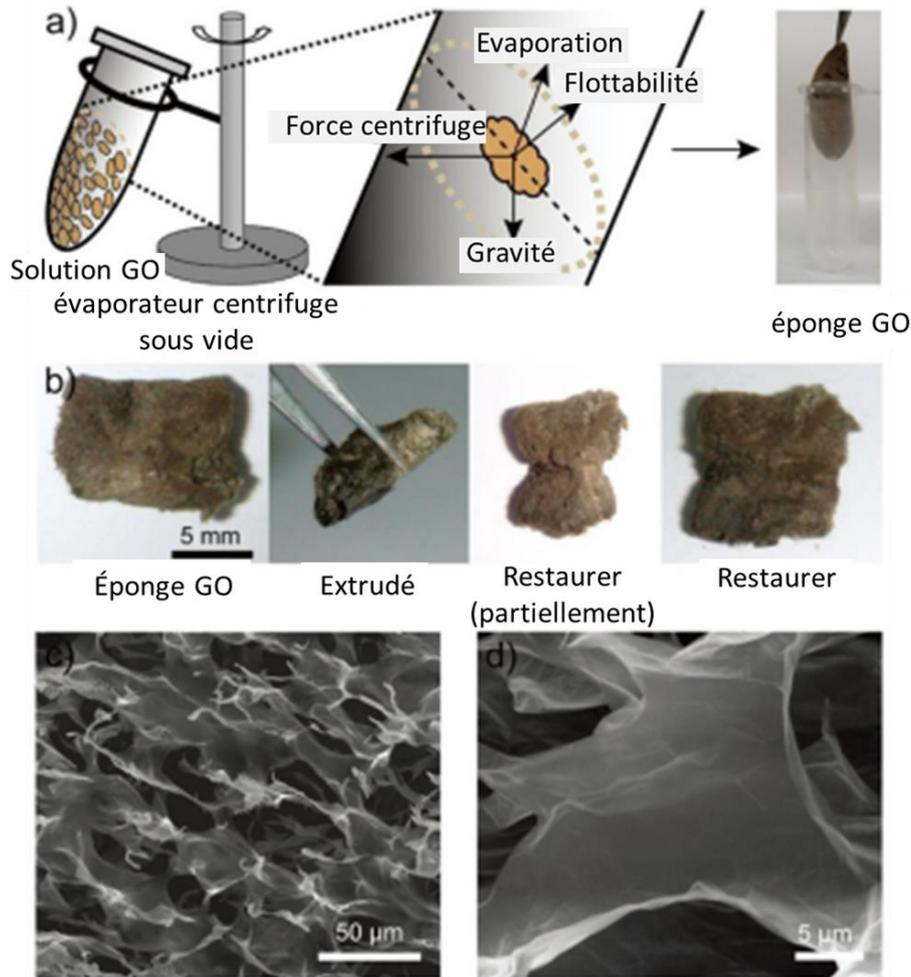


Figure 10. Schéma synthétique d'une éponge GO 3D. (b) Test de flexibilité d'une éponge GO. (c) Faible grossissement de l'image SEM pour la surface de l'éponge GO et (d) Fort grossissement de l'image SEM pour la partie interne de l'éponge 3D GO [89].

2.2.2.2 Interaction des liaisons hydrogène

Une interaction de liaison hydrogène se produit entre les groupes résiduels contenant de l'oxygène des feuilles GRM et les groupes polaires d'autres polymères [107]. La fonctionnalisation du polyéthylène glycol 200 (PEG 200) a été réalisée par les nanoparticules des rGO par les nanoparticules des rGO par radiolyse gamma [110,107]. Une liaison hydrogène s'est formée entre les atomes d'oxygène des molécules de PEG 200 et les groupes hydroxyle de rGO, entraînant une augmentation de l'espacement des feuilles de G et une diminution de la densité de défauts du squelette de carbone dans rGO.

2.3 Nanocomposite de GRM-métal

Les composites à matrice métallique MMC ont été largement utilisés dans divers domaines scientifiques depuis les années 1920, tels que l'automobile, l'aérospatiale, la marine, la gestion thermique, l'emballage électronique, ainsi que l'industrie des condensateurs, les catalyseurs, les batteries Li-ion et les dispositifs médicaux [111]. Le graphène possède des propriétés physico-chimiques extraordinaires, ce qui en fait un excellent renfort dans les MMC. En mettant cette idée en pratique, des nombreux chercheurs ont mené des études pour la fabrication de MMC renforcées par le graphène (G-MMC) comprenant l'Aluminium, Magnésium, Cuivre, Nickel, Fer, Cobalt, Chrome, comme matrice [111]. Cependant, les recherches n'ont pas atteint leur rythme maximum et reste toujours besoin d'établir les techniques efficaces et innovantes pour la fabrication des G-MMC en haute qualité et en vrac.

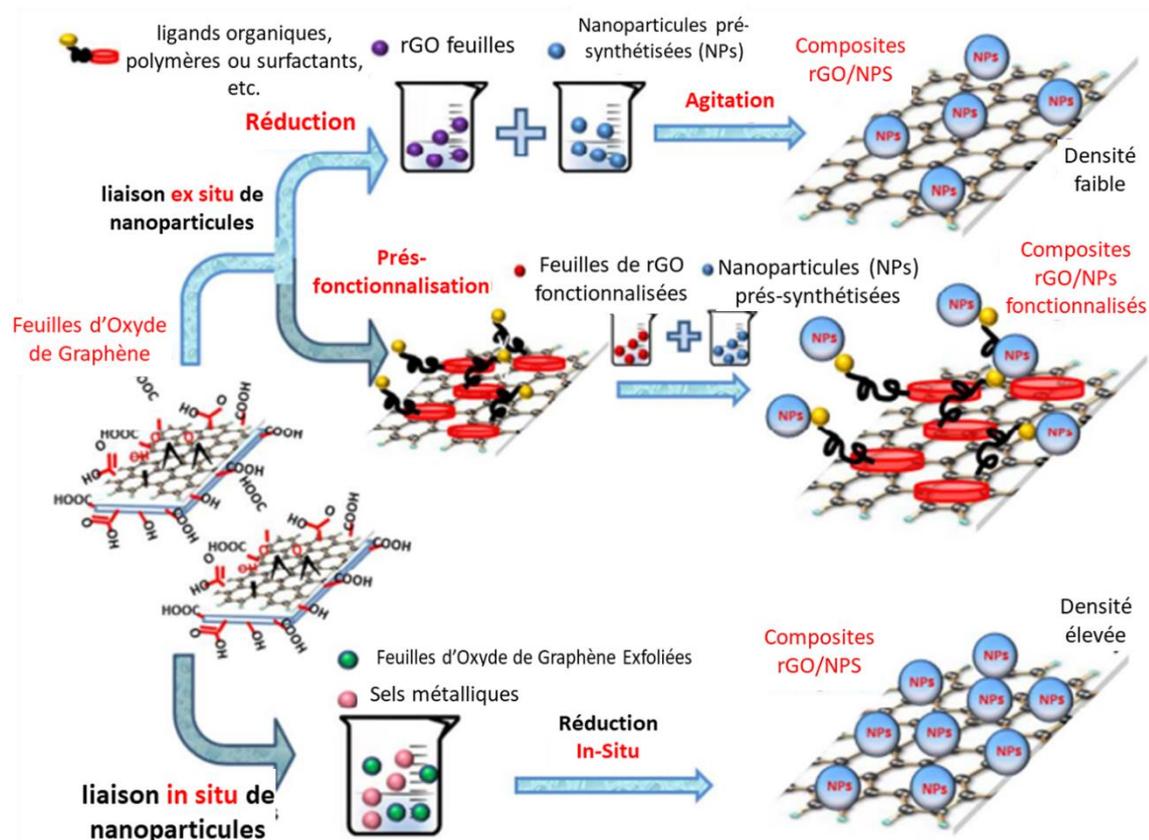


Figure 11. Représentation schématique des mécanismes de liaison des nanoparticules (NP) sur les feuilles rGO. Les NP peuvent être chargés sur des feuilles HRG de deux manières différentes par liaison in situ et ex situ. Une densité élevée de NP peut être obtenue via une liaison in situ. Les feuilles rGO et les NP peuvent être fonctionnalisées soit via un empilement π - π non covalent, soit par des réactions de couplage C-C covalentes [112].

La synthèse des nanocomposites métallique NPs à base de G peut réaliser par la création d'une liaison de deux manières différentes (figure11) : post immobilisation (hybridation ex situ) ou liaison in situ (cristallisation in situ).

2.3.1 Synthèse de GRM-métal par post-immobilisation

La post-immobilisation consiste à mélanger une solution séparée des nanofeuilles de G et des NPs pré-synthétisées. Les NP et/ou les feuilles de G sont préalablement fonctionnalisées en surface pour améliorer leur solubilité et augmenter les opportunités de préparation des nanocomposites. Cependant, la post-immobilisation peut souffrir d'une faible densité et d'une couverture non uniforme des nanostructures. Cependant, la post-immobilisation peut souffrir d'une faible densité et d'une couverture non uniforme des nanostructures.

2.3.2 Synthèse de GRM-métal par liaison in situ

D'autre part, la technique in situ repose sur la réduction simultanée de l'oxyde de graphite (GO) ou de l'oxyde de graphène réduit (rGO) et des sels métalliques respectifs. Cette technique est largement appliquée et basée sur la réduction chimique de précurseurs métalliques tels que H_2PdCl_6 , HAuCl_4 , AgNO_3 , K_2PtCl_4 avec des réducteurs comme l'hydrate hydrazine, le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4), et les amines [113,112]. Par exemple, la fabrication de nanocomposite rGO/Au par réduction de HAuCl_4 avec NaBH_4 [114,112]. Ainsi que, la préparation de nanocomposite bimétallique rGO/Pt/Pd par réduction de K_2PtCl_4 et H_2PdCl_4 avec HCOOH et d'acide ascorbique [115,112]. La réduction chimique in situ est également peut être assistée par les irradiations Micro-onde (MWI) pour augmenter l'efficacité et la rapidité de techniques. Hu et Al ont décrit une méthode pour la préparation de nanocomposite sulfure métallique rGO/ZnS en milieux aqueux assistée par MWI. Les feuilles de rGO agissent non seulement comme précurseur mais également comme modèle pour la croissance de nanosphère de ZnS [116]. Des procédés de réduction hydrothermale ont été utilisés pour la synthèse de nanocomposite tels que la fabrication de nanocomposite magnétique GO/ Fe_3O_4 [117]. D'après les résultats discutés, il devient claire que les nanocomposites à base de GRM peuvent préparés à grande échelle avec des propriétés très satisfaisante.

2.4 Composites de GRM-polymère

Les particules de GRM ont utilisés comme des charges pour fabriquer des matrices polymères. La dispersion des nanocharges dans les matrices polymère a ouvert un nouveau domaine de recherche en science des matériaux. Il est noté que l'ampleur de l'amélioration du nanocomposite polymère à base de GRM est directement liée au degré de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère [118,119]. Egalement, le poids moléculaire, la polarité l'hydrophobicité et les groupes réactifs de GRM et de la matrice polymère sont les paramètres influents la synthèse de composite GRM/polymère [120,121]. Les techniques de fabrication des composites GRM-polymère sont détaillées ci-dessous.

2.4.1 Le mélange en solution

Le mélange de solution est la plus simple et la plus largement utilisée pour la formation de nanocomposites polymère/GRM [122,123]. C'est une méthode facile et peu couteux, et convient aux résine polymère thermoplastique et thermodurcissable[124,123]. Cette technique est généralement appliquée en trois étapes notamment : (a) la dispersion des nanocomposites de GRM dans un solvant, ainsi que la dissolution de polymère dans un solvant. (b) l'incorporation de charges dans la matrice polymère par le mélange des deux solutions (figure

12). (c) la séparation de produit par évaporation ou distillation. Le solvant utilisé dans ce processus doit être volatil pour faciliter les processus d'évaporation ou de distillation [124,125,119]. La manufacture des composites polymère-GRM a utilisée plusieurs types de résine polymère, notamment le polystyrène (PS) [126,127], le polyuréthane (PU) [128,129]. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [130,131], le polyéthylène (PE) [132,133], le polypropylène [134,135], le fluorure de polyvinyle (PVF) [136,86], l'alcool polyvinylique (PVA) [137], l'époxy [138]. Les composites obtenues sont généralement formés par des interactions fines interfaciales, ils sont améliorés en terme des propriétés physico-chimiques tels que l'augmentation de conductivité thermique, la température de transition vitreuse, la stabilité thermique, le taux de dispersion et les performances mécaniques des nanomatériaux [139,123]. La technique de mélange en solution a été utilisée pour fabriquer un nanocomposite G/polystyrène avec une teneur en charge de graphène de 10% en poids, en mélangeant la solution dans un solvant de tétrahydrofurane. Le nanocomposite obtenu avait une température de transition vitreuse augmenté de 298 à 372 °C. Egalement, le module de stockage a révélé une amélioration de 1808,8 à 2802,4 MP [140,123].

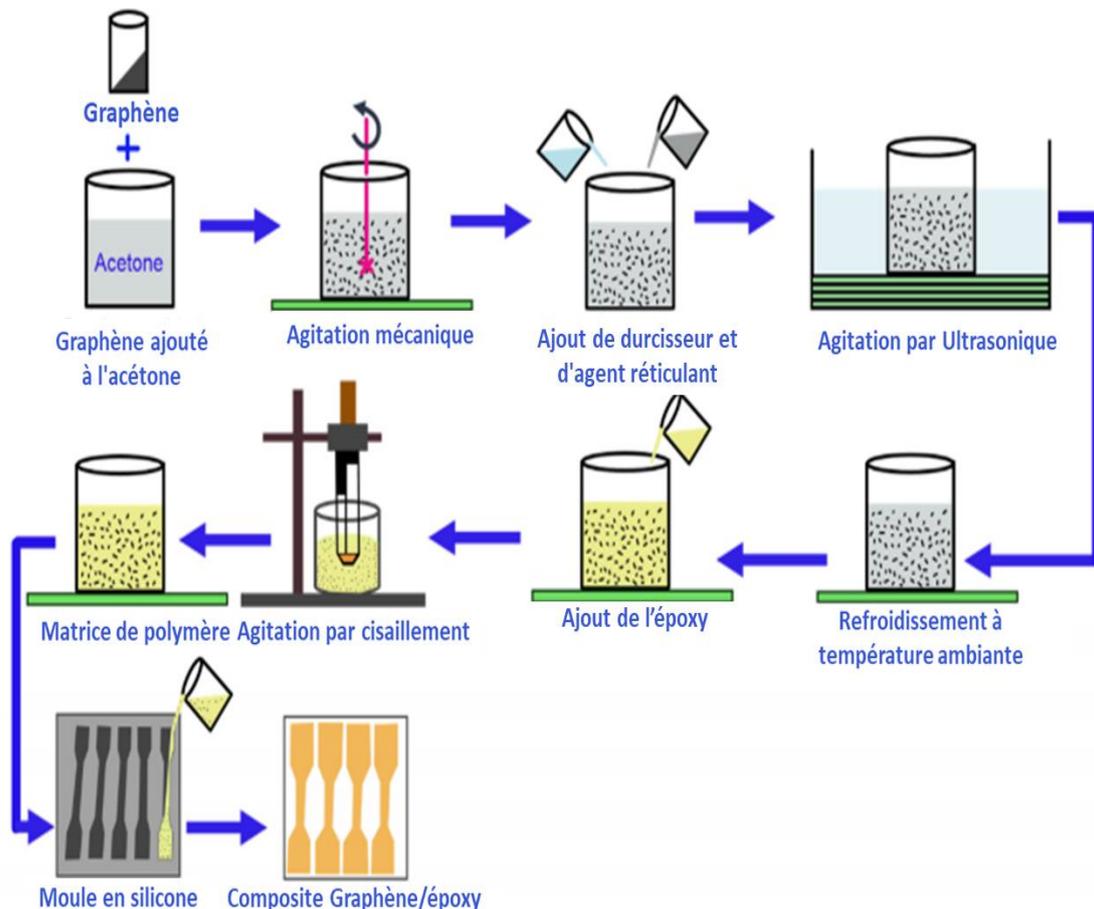


Figure 12. Flux de processus étape par étape de fabrication de nanocomposites graphène/polymère [123].

2.4.2 Mélange à l'état fondu

Le mélange par fusion est une autre méthode simple et pratique pour la fabrication de composite G-polymère. Il est écologique, économique, rentable et convient à la production en masse. Cette technique ne nécessite pas l'utilisation de solvants et d'autres additifs chimiques dans l'unité de mélange. Les matériaux GRM solides sont mélangés mécaniquement aux polymères thermoplastiques fondus à température très élevée [119], en utilisant des méthodes conventionnelles, telles que l'extrusion et le moulage par injection [107]. Un processus simple de mélange à l'état fondu est donné à la figure 13. Une variété de matrices polymères sont utilisées pour fabriquer des composites GRM/polymère via la technique de mélange à l'état fondu. Notamment le PET [141,119], le polyamide [PA] [142,143], le PU [141], l'alcool polyvinylique [144–147,143], polyacide lactique (PLA) [119], le polycarbonate [148]. Un nanocomposite G/polyamide12 avec une charge de graphène de 1.38% en volume, la conductivité électrique du polyamide 12 a été augmentée $\sim 2.8 \times 10^{-14}$ à $6.7 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ [149,123] ont préparé un composite de polyéthylène téréphtalate G/PEG par mélange à l'état fondu. La teneur en G de 0.07 % en poids a conduit à une amélioration de la résistance à la traction de 40 % par rapport au PET pur [123]. Cependant, la technique de mélange à l'état fondu présente certains inconvénients, tels que la mauvaise dispersion des GRM, qui pourrait influe négativement sur les performances mécaniques du nanocomposite [150,123].

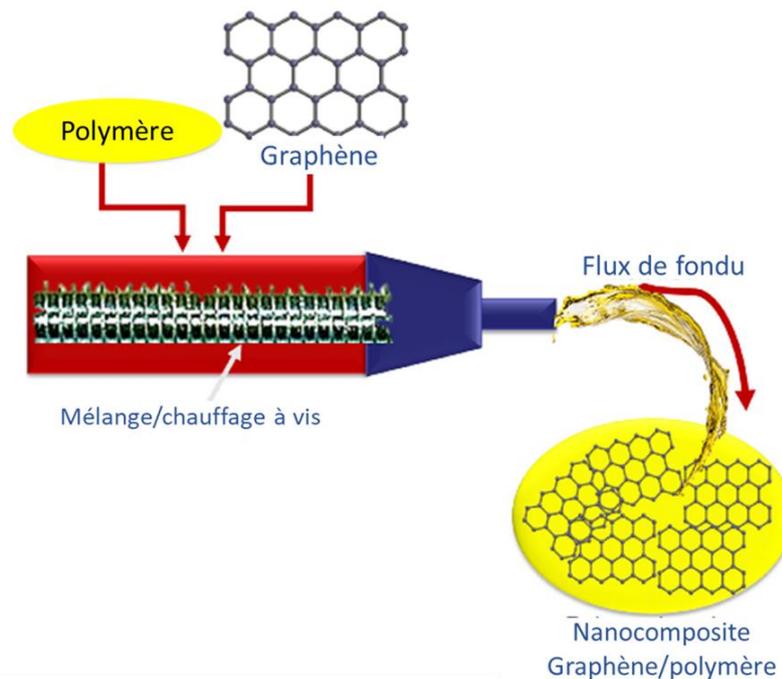


Figure 13. Processus de mélange à l'état fondu d'un nanocomposite polymère/graphène [123].

2.4.3 La polymérisation in situ

La polymérisation in situ est une technique de fabrication efficace pour mieux disperser les nanofeuilles de G dans des matrices GRM-polymère [151]. Cette technique repose sur la dispersion des nanofeuilles de GRM dans un solvant avec un monomère (et/ou un oligomère) ainsi qu'un initiateur tels que des initiateurs thermiques et des photo-initiateurs thermiques et des photo-initiateurs [152]. La charge de GRM est d'abord mélangée avec les monomères,

ensuite une polymérisation se déroule. Les nanofeuilles de GRM sont ajoutées à la solution mère polymérisable et physiquement mélangées ou soniquées, puis la polymérisation de la matrice se produit [107]. La polymérisation in situ a été utilisée pour produire divers nanocomposites GRM/polymère bien traités [153]. Ces nanocomposites sont divers, notamment polystyrène G/PS [154,107], polyamide G/GO [144,107], polyimide G/PI [145,107], polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [146,107], sulfonate de polystyrène G/PSSI [147,155,107], polyamide6/GO [156,107]. Des nanocomposites de polyamide 6 ont été fabriqués par polymérisation in situ d'un monomère ϵ -caprolactame, une teneur de 1.64 % en volume de G a été ajoutée. Le polyamide6/G formé avait une conductivité électrique d'environ 0.028 Sm^{-1} [157,123]. Ding et ses co-chercheurs ont développés le polyamide6/G en utilisant une méthode in situ, la conductivité thermique a été améliorée jusqu'à $0.265 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [158,123]. Généralement, les nanocomposites polymère-GRM fabriqués par cette méthode possèdent des caractéristiques améliorées de conductivité électrique, de stabilité thermique et de transition vitreuse [159,123]. Néanmoins, la polymérisation in situ n'est pas une méthode économiquement attractive ou évolutive pour la fabrication des nanocomposites GRM-polymère par rapport à les méthodes précédentes. Ainsi qu'elle peut provoquer une augmentation de viscosité du milieu pendant la polymérisation [123].

2.5 Activité antibactérienne des GRM

L'émergence des GRM a attiré une grande attention en raison de leurs propriétés antibactériennes [124,160]. Des études récentes ont montré que les propriétés physiques et chimiques des GRM, telles que la fonctionnalité de surface [161,162], la taille de flocons [163,162], la morphologie [164,162], et la concentration sont des facteurs influençant leur activité antibactérienne. Ainsi, les mécanismes par lesquels les GRM provoquent l'inhibition bactérienne ne dépendent pas seulement de leurs facteurs intrinsèques et extrinsèques, mais ils dépendent également de la structure des cellules microbiennes et de leur stade de maturité [165,162], Ainsi que les conditions métaboliques jouent un rôle essentiel l'activité bactérienne des GRM [166,167,160]. La plupart des études se sont concentrés sur le comportement antibactérien de GO et rGO par rapport à d'autres dérivés de G [160]. Les avantages du GO et rGO pour inhiber les bactéries par rapport à d'autres matériaux sont : (a) le mécanisme antibactérien est affecté à la fois par la destruction physique et l'oxydation chimique. (b) le GO et le rGO ont une légère cytotoxicité pour cellules de mammifères à faible dose. (c) par rapport à d'autres nanomatériaux de carbone, un traitement facile, une production à grande échelle et un faible cout de production en font un bon agent antibactérien [168,83].

2.5.1 Mécanisme physique de l'activité antibactérienne

Dans le mécanisme physique, les GRM peuvent tuer ou inhiber les bactéries par plusieurs mécanismes. Le premier c'est le contact direct des arêtes vives avec la membrane bactérienne, l'enveloppement/piégeage de la bactérie et l'extraction des lipides [169,170,160]. De plus, les bords tranchants des feuilles GO peuvent également couper la membrane en contact, provoquant une fuite des constituants de cytoplasme entraînant la mort des bactéries [171,83]. Un autre mécanisme physique est la pénétration des feuilles de GRM dans les cellules, provoquant l'extraction des bactéries.

2.5.2 Mécanisme chimique de l'activité antibactérienne

Le principal mécanisme chimique de l'activité antibactérienne est le stress oxydatif des GRM, par lequel se forme un excès d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) [169,172,160]. Les ROS sont des molécules à base d'oxygène et des radicaux libres à haute réactivité, notamment l'ion hydroxyle (OH^-), le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), les peroxydes (H_2O_2), le superoxyde ($\cdot\text{O}_2$) et l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) [169,172,160]. Ceux-ci oxydent l'acide nucléique bactérien et les lipides membranaires, provoquant une production anormale de protéines qui finit par entraver l'activité de réplication de l'ADN et provoque la mort [173,161,172,170,160]. Les ROS peuvent également induire un transfert d'électrons entre la membrane cellulaire et les GRM conduit à une réaction suivie de dommages membranaires [174,83]. Il a été démontré que le transfert d'électrons de la membrane cellulaire vers les GRM endommage les cellules plutôt que la perturbation cellulaire médiée par les ROS [166,160].

Références bibliographiques

- [1] M. Khan, M.N. Tahir, S.F. Adil, H.U. Khan, M.R.H. Siddiqui, A.A. Al-warthan, W. Tremel, Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 18753–18808. <https://doi.org/10.1039/C5TA02240A>.
- [2] M.V. Putz, M.C. Mirica, eds., *Sustainable Nanosystems Development, Properties, and Applications*, IGI Global, 2017. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-0492-4>.
- [3] Allotropes of carbon, Wikipedia (2024). https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Allotropes_of_carbon&oldid=1220659209.
- [4] M.E. Achaby, *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*, (n.d.).
- [5] E. Kiesler, Miniature Device Could Unlock the Promise of Some Kidney Cancer Drugs | Memorial Sloan Kettering Cancer Center, (2015). <https://www.mskcc.org/news/miniature-device-could-unlock-promise-some-kidney-drugs>.
- [6] E. Omanović-Miklićanin, A. Badnjević, A. Kazlagic, M. Hajlovac, Nanocomposites: a brief review, *Health Technol.* 10 (2020) 51–59. <https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>.
- [7] D. Li, Y. Xia, Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?, *Advanced Materials* 16 (2004) 1151–1170. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>.
- [8] Reade: Halloysite Nano Clay, Reade (n.d.). <https://reade.com/product/halloysite-nano-clay/>.
- [9] D. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 205–212. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00049-9).
- [10] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, Y.-P. Zheng, eds., *Copyright*, in: *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing, 2011: p. iv. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-221-2.50013-8>.
- [11] Z. Yu, Y. Pei, S. Lai, S. Li, Y. Feng, X. Liu, Single-source-precursor synthesis, microstructure and high temperature behavior of TiC-TiB₂-SiC ceramic nanocomposites, *Ceramics International* 43 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.117>.
- [12] X. Long, C. Shao, H. Wang, J. Wang, Single-source-precursor synthesis of SiBNC-Zr ceramic nanocomposites fibers, *Ceramics International* 42 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.084>.
- [13] N. Sun, L.P.H. Jeurgens, Z. Burghard, J. Bill, Ionic liquid assisted fabrication of high performance SWNTs reinforced ceramic matrix nano-composites, *Ceramics International* 2 (2017) 2297–2304. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.013>.
- [14] E. Ghasali, R. Yazdani-Rad, K. Asadian, T. Ebadzadeh, Production of Al-SiC-TiC hybrid composites using pure and 1056 aluminum powders prepared through microwave and conventional heating methods, *Journal of Alloys and Compounds* 690 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.145>.

- [15] X. Yan, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, Fabrication of high-surface area nanoporous SiOC ceramics using pre-ceramic polymer precursors and a sacrificial template: Precursor effects, *Microporous and Mesoporous Materials* 241 (2017) 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.027>.
- [16] J. He, Y. Gao, Y. Wang, J. Fang, L. An, Synthesis of ZrB₂-SiC nanocomposite powder via polymeric precursor route, *Ceramics International* 43 (2017) 1602–1607. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.073>.
- [17] E. Ghasali, R. Yazdani-rad, K. Asadian, T. Ebadzadeh, Production of Al-SiC-TiC hybrid composites using pure and 1056 aluminum powders prepared through microwave and conventional heating methods, *Journal of Alloys and Compounds* 690 (2017) 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.145>.
- [18] R. Brooke, P. Cottis, P. Talemi, M. Fabretto, P. Murphy, D. Evans, Recent advances in the synthesis of conducting polymers from the vapour phase, *Progress in Materials Science C* (2017) 127–146. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.004>.
- [19] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Mat. Res.* 12 (2009) 1–39. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
- [20] Z. Yu, S. Li, P. Zhang, Y. Feng, X. Liu, Polymer-derived mesoporous Ni/SiOC(H) ceramic nanocomposites for efficient removal of acid fuchsin, *Ceramics International* 43 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.104>.
- [21] R.F. Dezfily, R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, Photocurrent applications of Zn (1-x) Cd x O/rGO nanocomposites, *Ceramics International* 42 (2016) 7455–7461. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.150>.
- [22] T. Kobayashi, ed., *Applied Environmental Materials Science for Sustainability*, Information Science Reference, Hershey PA, 2016.
- [23] K.B. Dermenci, B. Genc, B. Ebin, T. Olmez-Hanci, S. Gürmen, Photocatalytic studies of Ag/ZnO nanocomposite particles produced via ultrasonic spray pyrolysis method, *Journal of Alloys and Compounds C* (2014) 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.004>.
- [24] L. Kashinath, K. Namratha, K. Byrappa, Sol-gel assisted hydrothermal synthesis and characterization of hybrid ZnS-RGO nanocomposite for efficient photodegradation of dyes, *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 799–809. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.063>.
- [25] R. Qun, H. Su, W. Ma, B. Yao, L. Liu, H. Fu, Rapid eutectic growth of Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂ nanocomposite prepared by a new method: Melt falling-drop quenching, *Scripta Materialia* 125 (2016) 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.028>.
- [26] H.N. Abdelhamid, A. Talib, H.-F. Wu, One pot synthesis of gold – carbon dots nanocomposite and its application for cytosensing of metals for cancer cells, *Talanta* 166 (2017) 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.11.030>.
- [27] E. Spasówka, E. Rudnik, J. Kijeński, Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe. Cz. I. Metody otrzymywania, *Polimery* 51 (2006) 617–626.

- [28] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 28 (2000) 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).
- [29] A. Rehab, N. Salahuddin, Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, *Materials Science and Engineering: A* 399 (2005) 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.019>.
- [30] A.T. Lawal, Recent progress in graphene based polymer nanocomposites, *Cogent Chemistry* 6 (2020) 1833476. <https://doi.org/10.1080/23312009.2020.1833476>.
- [31] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater* 6 (2007) 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [32] R.M. Firdaus, Spécialité : chimie des matériaux, (n.d.).
- [33] A.M. Díez-Pascual, Development of Graphene-Based Polymeric Nanocomposites: A Brief Overview, *Polymers* 13 (2021) 2978. <https://doi.org/10.3390/polym13172978>.
- [34] H. Chang, H. Wu, Graphene-Based Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Optical and Optoelectronic Applications, *Advanced Functional Materials* 23 (2013). <https://doi.org/10.1002/adfm.201202460>.
- [35] N.O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, Graphene: An Emerging Electronic Material, *Advanced Materials* 24 (2012) 5782–5825. <https://doi.org/10.1002/adma.201201482>.
- [36] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321 (2008) 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- [37] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff, Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling, *Nano Lett.* 9 (2009) 4268–4272. <https://doi.org/10.1021/nl902515k>.
- [38] J.A. N’Diaye, Synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu’électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d’hydrogène, (n.d.).
- [39] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y.I. Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat Nanotechnol* 5 (2010) 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>.
- [40] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y.S. Kang, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35 (2010) 52–71. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>.
- [41] D.R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, Experimental Review of Graphene, *International Scholarly Research Notices* 2012 (2012) e501686. <https://doi.org/10.5402/2012/501686>.

- [42] K. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Lee, J. Kim, K. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.H. Choi, B. Hong, Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y. & Hong, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 457, 706–710, *Nature* 457 (2009) 706–10. <https://doi.org/10.1038/nature07719>.
- [43] H. Tetlow, J.P. de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, Growth of Epitaxial Graphene: Theory and Experiment, *Physics Reports* 542 (2014) 195–295. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.03.003>.
- [44] C.-Y. Su, A.-Y. Lu, Y. Xu, F.-R. Chen, A.N. Khlobystov, L.-J. Li, High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation, *ACS Nano* 5 (2011) 2332–2339. <https://doi.org/10.1021/nn200025p>.
- [45] L. Bai, Z. Li, Y. Zhang, T. Wang, R. Lu, W. Zhou, H. Gao, S. Zhang, Synthesis of water-dispersible graphene-modified magnetic polypyrrole nanocomposite and its ability to efficiently adsorb methylene blue from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 279 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.068>.
- [46] C. Wang, Y. Li, G. Ding, X. Xie, M. Jiang, Preparation and Characterization of Graphene Oxide/Poly(vinyl alcohol) Composite Nanofibers via Electrospinning, *Journal of Applied Polymer Science* 127 (2013). <https://doi.org/10.1002/app.37656>.
- [47] B. Wang, Z. Chen, J. Zhang, J. Cao, S. Wang, Q. Tian, M. Gao, Q. Xu, Fabrication of PVA/graphene oxide/TiO₂ composite nanofibers through electrospinning and interface sol–gel reaction: Effect of graphene oxide on PVA nanofibers and growth of TiO₂, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 457 (2014) 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.006>.
- [48] P. Mukhopadhyay, R. Gupta, Trends and Frontiers in Graphene-Based Polymer Nanocomposites, *Plastics Engineering* 67 (2011) 32–42. <https://doi.org/10.1002/j.1941-9635.2011.tb00669.x>.
- [49] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer* 52 (2011) 5–25. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>.
- [50] D. Lin, Y. Liu, Z. Liang, H.-W. Lee, J. Sun, H. Wang, K. Yan, J. Xie, Y. Cui, Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes, *Nat Nanotechnol* 11 (2016) 626–632. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.32>.
- [51] S. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari, G. Nayak, Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 41 (2015). <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1127206>.
- [52] B. Singu, K. Yoon, Exfoliated graphene-manganese oxide nanocomposite electrode materials for supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.145>.
- [53] Z. Yang, X. Hao, S. Chen, Z. Ma, W. Wang, C. Wang, L. Yue, H. Sun, Q. Shao, V. Murugadoss, Z. Guo, Long-term antibacterial stable reduced graphene oxide nanocomposites loaded with cuprous oxide nanoparticles, *J Colloid Interface Sci* 533 (2019) 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.053>.

- [54] Q. Zheng, J.-K. Kim, Synthesis, Structure, and Properties of Graphene and Graphene Oxide, in: 2015: pp. 29–94. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2769-2_2.
- [55] F. Lin, X. Tong, Y. Wang, J. Bao, Z.M. Wang, Graphene oxide liquid crystals: synthesis, phase transition, rheological property, and applications in optoelectronics and display, *Nanoscale Res Lett* 10 (2015) 435. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1139-1>.
- [56] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon* 64 (2013) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- [57] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [58] Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S.-Y. Kim, Y. Hu, M.K. Yakes, A.R. Laracuente, Z. Dai, S.R. Marder, C. Berger, W.P. King, W.A. de Heer, P.E. Sheehan, E. Riedo, Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics, *Science* 328 (2010) 1373–1376. <https://doi.org/10.1126/science.1188119>.
- [59] L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla, K.P. Loh, Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 7306–7316. <https://doi.org/10.1039/C7CS00485K>.
- [60] Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao, An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder, *Carbon* 48 (2010) 1686–1689. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.063>.
- [61] C. Yuwen, B. Liu, S. Guo, J. Peng, Synthesis high-quality graphene oxide and temperature-dependent dielectric properties of reduced graphene oxide, *Materials Research Express* 6 (2019) 0950b4. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab149f>.
- [62] X. Mei, J. Ouyang, Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature, *Carbon* 49 (2011) 5389–5397. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.019>.
- [63] M. Ayán-Varela, M.J. Fernández-Merino, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, C. Fernández-Sánchez, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Highly efficient silver-assisted reduction of graphene oxide dispersions at room temperature: mechanism, and catalytic and electrochemical performance of the resulting hybrids, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 7295–7305. <https://doi.org/10.1039/C3TA15307J>.
- [64] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nature Chem* 1 (2009) 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- [65] L.G. Guex, B. Sacchi, K.F. Peuvot, R.L. Andersson, A.M. Pourrahimi, V. Ström, S. Farris, R.T. Olsson, Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry, *Nanoscale* 9 (2017) 9562–9571. <https://doi.org/10.1039/C7NR02943H>.

- [66] H. Korucu, B. Şimşek, M.M. Kocakerim, İ.H. Karakaş, Effective reduction of graphene oxide using sulfur dioxide-containing chemical compounds, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 8329–8342. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02419-y>.
- [67] S. Kumari, A. Panigrahi, S.K. Singh, S.K. Pradhan, Synthesis of Graphene by Reduction of Graphene Oxide Using Non-Toxic Chemical Reductant, in: J. Chattopadhyay, R. Singh, O. Prakash (Eds.), *Innovation in Materials Science and Engineering*, Springer, Singapore, 2019: pp. 143–150. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2944-9_14.
- [68] K.S. Lau, R.T. Ginting, S.T. Tan, S.X. Chin, S. Zakaria, C.H. Chia, Sodium cholate as efficient green reducing agent for graphene oxide via flow reaction for flexible supercapacitor electrodes, *J Mater Sci: Mater Electron* 30 (2019) 19182–19188. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02275-z>.
- [69] W. Chen, L. Yan, In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures, *Nanoscale* 3 (2011) 3132–3137. <https://doi.org/10.1039/C1NR10355E>.
- [70] A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids, *Langmuir* 19 (2003) 6050–6055. <https://doi.org/10.1021/la026525h>.
- [71] X. Jin, N. Li, X. Weng, C. Li, Z. Chen, Green reduction of graphene oxide using *eucalyptus* leaf extract and its application to remove dye, *Chemosphere* 208 (2018) 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.199>.
- [72] C. Li, Z. Zhuang, X. Jin, Z. Chen, A facile and green preparation of reduced graphene oxide using *Eucalyptus* leaf extract, *Applied Surface Science* 422 (2017) 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.032>.
- [73] Y. Wang, Z. Shi, J. Yin, Facile Synthesis of Soluble Graphene via a Green Reduction of Graphene Oxide in Tea Solution and Its Biocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1127–1133. <https://doi.org/10.1021/am1012613>.
- [74] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets, *ACS Nano* 4 (2010) 2429–2437. <https://doi.org/10.1021/nn1002387>.
- [75] O. Akhavan, E. Ghaderi, S. Aghayee, Y. Fereydooni, A. Talebi, The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13773–13781. <https://doi.org/10.1039/C2JM31396K>.
- [76] L.Q. Xu, W.J. Yang, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, G.D. Fu, Dopamine-Induced Reduction and Functionalization of Graphene Oxide Nanosheets, *Macromolecules* 43 (2010) 8336–8339. <https://doi.org/10.1021/ma101526k>.
- [77] A. Esfandiari, O. Akhavan, A. Irajizad, Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10907–10914. <https://doi.org/10.1039/C1JM10151J>.

- [78] O. Akhavan, E. Ghaderi, A. Esfandiari, Wrapping bacteria by graphene nanosheets for isolation from environment, reactivation by sonication, and inactivation by near-infrared irradiation, *J Phys Chem B* 115 (2011) 6279–6288. <https://doi.org/10.1021/jp200686k>.
- [79] R. Trusovas, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, G. Niaura, R. Mažeikienė, Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation, *Carbon* 52 (2013) 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.017>.
- [80] F. Alotaibi, T.T. Tung, M.J. Nine, S. Kabiri, M. Moussa, D.N.H. Tran, D. Losic, Scanning atmospheric plasma for ultrafast reduction of graphene oxide and fabrication of highly conductive graphene films and patterns, *Carbon* 127 (2018) 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.075>.
- [81] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- [82] W. Gao, The Chemistry of Graphene Oxide, in: W. Gao (Ed.), *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 61–95. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_3.
- [83] A.P. Garcia, Etude de la chimie de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène pour concevoir des matériaux à base de l'oxyde de graphène pour des applications antibactériennes, (n.d.).
- [84] S. Eigler, A. Dimiev, Functionalization and Reduction of Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, in: *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*, 2016: pp. 175–229. <https://doi.org/10.1002/9781119069447.ch6>.
- [85] A. Sinitskii, A. Dimiev, D.A. Corley, A.A. Fursina, D.V. Kosynkin, J.M. Tour, Kinetics of Diazonium Functionalization of Chemically Converted Graphene Nanoribbons, *ACS Nano* 4 (2010) 1949–1954. <https://doi.org/10.1021/nn901899j>.
- [86] S. Chopra, Electronic properties and optical absorption of graphene-polyvinylidene fluoride nanocomposites: A theoretical study, *Materials Chemistry and Physics* 186 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.041>.
- [87] D. Bouša, O. Jankovský, D. Sedmidubský, J. Luxa, J. Šturala, M. Pumera, Z. Sofer, Mesomeric Effects of Graphene Modified with Diazonium Salts: Substituent Type and Position Influence its Properties, *Chemistry – A European Journal* 21 (2015) 17728–17738. <https://doi.org/10.1002/chem.201502127>.
- [88] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review, *RSC Adv.* 10 (2020) 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>.
- [89] J. Liu, S. Chen, Y. Liu, B. Zhao, Progress in preparation, characterization, surface functional modification of graphene oxide: A review, *Journal of Saudi Chemical Society* 26 (2022) 101560. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101560>.
- [90] X. Yang, L. Ma, S. Wang, Y. Li, Y. Tu, X. Zhu, “Clicking” graphite oxide sheets with well-defined polystyrenes: A new Strategy to control the layer thickness, *Polymer* 52 (2011) 3046–3052. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.062>.

- [91] G. Gonçalves, P.A.A.P. Marques, A. Barros-Timmons, I. Bdkin, M.K. Singh, N. Emami, J. Grácio, Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9927–9934. <https://doi.org/10.1039/C0JM01674H>.
- [92] Z. Xu, J. Zhang, M. Shan, Y. Li, B. Li, J. Niu, B. Zhou, X. Qian, Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science Complete* (2014) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.050>.
- [93] H.K. Choi, Y. Oh, H. Jung, H. Hong, B.-C. Ku, N.-H. You, Y.-K. Kim, E.S. Shin, J. Yu, Influences of carboxyl functionalization of intercalators on exfoliation of graphite oxide: a molecular dynamics simulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 28616–28622. <https://doi.org/10.1039/C8CP05436C>.
- [94] Z. Li, J. Xiao, H. Wang, H. Xu, Chemical Functionalization of Graphene Nanoribbons by Carboxyl Groups on Stone-Wales Defects, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12003–12007. <https://doi.org/10.1021/jp710547x>.
- [95] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *Carbon* 44 (2006) 3342–3347. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.004>.
- [96] D.R. Dreyer, A.D. Todd, C.W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5288–5301. <https://doi.org/10.1039/C4CS00060A>.
- [97] L.M. Veca, F. Lu, M.J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, Y.-P. Sun, Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets, *Chem. Commun.* (2009) 2565–2567. <https://doi.org/10.1039/B900590K>.
- [98] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs, *J Am Chem Soc* 130 (2008) 10876–10877. <https://doi.org/10.1021/ja803688x>.
- [99] Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, H. Zhao, Exfoliated graphite oxide decorated by PDMAEMA chains and polymer particles, *Langmuir* 25 (2009) 11808–11814. <https://doi.org/10.1021/la901441p>.
- [100] Y.-J. Wan, L.-C. Tang, L.-X. Gong, D. Yan, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties, *Carbon* 69 (2014) 467–480. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.050>.
- [101] I.E. Mejias Carpio, J.D. Mangadlao, H.N. Nguyen, R.C. Advincula, D.F. Rodrigues, Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications, *Carbon* 77 (2014) 289–301. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.032>.
- [102] X. Hu, L. Mu, J. Wen, Q. Zhou, Covalently synthesized graphene oxide-aptamer nanosheets for efficient visible-light photocatalysis of nucleic acids and proteins of viruses, *Carbon* 50 (2012) 2772–2781. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.038>.

- [103] J. Liu, G. Chen, M. Jiang, Supramolecular Hybrid Hydrogels from Noncovalently Functionalized Graphene with Block Copolymers, *Macromolecules* 44 (2011) 7682–7691. <https://doi.org/10.1021/ma201620w>.
- [104] H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid, *Chem. Commun.* (2009) 3880–3882. <https://doi.org/10.1039/B905085J>.
- [105] S. Zhu, X. Dong, S. Gao, X. Jin, H. Huang, M. Qi, Uniformly Grafting SnO₂ Nanoparticles on Ionic Liquid Reduced Graphene Oxide Sheets for High Lithium Storage, *Advanced Materials Interfaces* 5 (2018) 1701685. <https://doi.org/10.1002/admi.201701685>.
- [106] C. Liu, S. Qiu, P. Du, H. Zhao, L. Wang, An ionic liquid–graphene oxide hybrid nanomaterial: synthesis and anticorrosive applications, *Nanoscale* 10 (2018) 8115–8124. <https://doi.org/10.1039/C8NR01890A>.
- [107] A.T. Lawal, Recent progress in graphene based polymer nanocomposites, *Cogent Chemistry* 6 (2020) 1833476. <https://doi.org/10.1080/23312009.2020.1833476>.
- [108] G. Yang, D. Bao, H. Liu, D. Zhang, N. Wang, H. Li, Functionalization of Graphene and Applications of the Derivatives, *J Inorg Organomet Polym* 27 (2017) 1129–1141. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0597-6>.
- [109] X. Wang, X. Liu, H. Yuan, H. Liu, C. Liu, T. Li, C. Yan, X. Yan, C. Shen, Z. Guo, Non-covalently functionalized graphene strengthened poly(vinyl alcohol), *Materials & Design* 139 (2018) 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.023>.
- [110] B. Gupta, N. Kumar, K. Panda, A.A. Melvin, S. Joshi, S. Dash, A.K. Tyagi, Effective Noncovalent Functionalization of Poly(ethylene glycol) to Reduced Graphene Oxide Nanosheets through γ -Radiolysis for Enhanced Lubrication, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 2139–2148. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08762>.
- [111] A. Naseer, F. Ahmad, M. Aslam, B.H. Guan, W.S.W. Harun, N. Muhamad, M.R. Raza, R.M. German, A review of processing techniques for graphene-reinforced metal matrix composites, *Materials and Manufacturing Processes* 34 (2019) 957–985. <https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1615080>.
- [112] M. Khan, M.N. Tahir, S.F. Adil, H.U. Khan, M.R.H. Siddiqui, A.A. Al-warthan, W. Tremel, Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 18753–18808. <https://doi.org/10.1039/C5TA02240A>.
- [113] E. Nossol, A.B.S. Nossol, S.-X. Guo, J. Zhang, X.-Y. Fang, A.J.G. Zarbin, A.M. Bond, Synthesis, characterization and morphology of reduced graphene oxide–metal–TCNQ nanocomposites, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 870–878. <https://doi.org/10.1039/C3TC32178A>.
- [114] R. Muszynski, B. Seger, P.V. Kamat, Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5263–5266. <https://doi.org/10.1021/jp800977b>.
- [115] S. Guo, S. Dong, E. Wang, Three-Dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced

- Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation, *ACS Nano* 4 (2010) 547–555. <https://doi.org/10.1021/nn9014483>.
- [116] H. Hu, X. Wang, F. Liu, J. Wang, C. Xu, Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheets–zinc sulfide nanocomposites: Optical and photocatalytic properties, *Synthetic Metals* 161 (2011) 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.12.018>.
- [117] L.L. Cao, S.M. Yin, Y.B. Liang, J.M. Zhu, C. Fang, Z.C. Chen, Preparation and characterisation of magnetic Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites, *Materials Research Innovations* 19 (2015) S1-364-S1-368. <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001571>.
- [118] C. Wu, X. Wang, Q. Zhuo, J. Sun, C. Qin, J. Wang, L. Dai, A facile continuous wet-spinning of graphene oxide fibers from aqueous solutions at high pH with the introduction of ammonia, *Carbon* 138 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.005>.
- [119] M.A. Al Faruque, M. Syduzzaman, J. Sarkar, K. Bilisik, M. Naebe, A Review on the Production Methods and Applications of Graphene-Based Materials, *Nanomaterials* 11 (2021) 2414. <https://doi.org/10.3390/nano11092414>.
- [120] V. Mittal, S. Kim, S. Neuhofer, C. Paulik, Polyethylene/graphene nanocomposites: effect of molecular weight on mechanical, thermal, rheological and morphological properties, *Colloid Polym Sci* 294 (2016) 691–704. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3827-x>.
- [121] V. Mittal, A.U. Chaudhry, Polymer – graphene nanocomposites: effect of polymer matrix and filler amount on properties, *Macromolecular Materials and Engineering* 300 (2015) 510–521. <https://doi.org/10.1002/mame.201400392>.
- [122] S. Ganguly, Preparation/processing of polymer-graphene composites by different techniques, in: *Polymer Nanocomposites Containing Graphene*, Elsevier, 2021: pp. 45–74. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821639-2.00015-x>.
- [123] A. Kausar, I. Ahmad, M.H. Eisa, M. Maaza, H. Khan, Manufacturing Strategies for Graphene Derivative Nanocomposites—Current Status and Fruitions, *Nanomanufacturing* 3 (2023) 1–19. <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing3010001>.
- [124] W. Hu, C. Peng, W. Luo, M. Lv, X. Li, D. Li, Q. Huang, C. Fan, Graphene-Based Antibacterial Paper, *ACS Nano* 4 (2010) 4317–4323. <https://doi.org/10.1021/nn101097v>.
- [125] D. Verma, P. Gope, A. Shandilya, A. Gupta, Mechanical-Thermal-Electrical and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polymer Composites: A Review, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 67 (2014). <https://doi.org/10.1007/s12666-014-0408-5>.
- [126] Y. Hong, S. Bao, X. Xiang, X. Wang, Concentration-Dominated Orientation of Phenyl Groups at the Polystyrene/Graphene Interface, *ACS Macro Letters* 9 (2020) 889–894. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00279>.
- [127] W. Xiao, X. Liao, Q. Jiang, Y. Zhang, J. Chen, qi Yang, G. Li, Strategy to Enhance Conductivity of Polystyrene/Graphene Composite Foams via Supercritical Carbon Dioxide Foaming Process, *The Journal of Supercritical Fluids* 142 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.008>.

- [128] A. Rostami, M.I. Moosavi, High-performance thermoplastic polyurethane nanocomposites induced by hybrid application of functionalized graphene and carbon nanotubes, *Journal of Applied Polymer Science* 137 (2020) 48520. <https://doi.org/10.1002/app.48520>.
- [129] C. Liu, W. Wu, Y. Shi, F. Yang, M. Liu, Z. Chen, B. Yu, Y. Feng, Creating MXene/reduced graphene oxide hybrid towards highly fire safe thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Composites Part B: Engineering* 203 (2020) 108486. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108486>.
- [130] A. Kausar, Poly(methyl methacrylate) nanocomposite reinforced with graphene, graphene oxide, and graphite: a review, *Polymer-Plastics Technology and Materials* 58 (2019) 1–22. <https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563112>.
- [131] F. Lin, C. Yang, Q. Zeng, Y. Xiang, Morphological and mechanical properties of graphene-reinforced PMMA nanocomposites using a multiscale analysis, *Computational Materials Science* (2018) 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.048>.
- [132] A. Verma, A. Parashar, M. Packirisamy, Effect of grain boundaries on the interfacial behaviour of graphene-polyethylene nanocomposite, *Applied Surface Science* 470 (2019) 1085–1092. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.218>.
- [133] V. Shabafrooz, S. Bandla, M. Allahkarami, J. Hanan, Graphene/polyethylene terephthalate nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, *Journal of Polymer Research* 25 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1621-4>.
- [134] K. Gaska, G.C. Manika, T. Gkourmpis, D. Tranchida, A. Gitsas, R. Kádár, Mechanical Behavior of Melt-Mixed 3D Hierarchical Graphene/Polypropylene Nanocomposites, *Polymers* 12 (2020) 1309. <https://doi.org/10.3390/polym12061309>.
- [135] A.P. Bafana, X. Yan, X. Wei, M. Patel, Z. Guo, S. Wei, E.K. Wujcik, Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets, *Composites Part B: Engineering* 109 (2017) 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.048>.
- [136] M. Raji, H. Essabir, D. Rodrigue, R. Bouhfid, A. Qaiss, Influence of graphene oxide and graphene nanosheet on the properties of polyvinylidene fluoride nanocomposites, *Polymer Composites* 36 (2017). <https://doi.org/10.1002/pc.24292>.
- [137] M. Cobos, M.J. Fernández, M.D. Fernández, Graphene Based Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites Prepared by In Situ Green Reduction of Graphene Oxide by Ascorbic Acid: Influence of Graphene Content and Glycerol Plasticizer on Properties, *Nanomaterials (Basel)* 8 (2018) 1013. <https://doi.org/10.3390/nano8121013>.
- [138] Z. Anwar, A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, Advances in Epoxy/Graphene Nanoplatelet Composite with Enhanced Physical Properties: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55 (2015). <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098695>.
- [139] W. Chen, H. Weimin, D. Li, S. Chen, Z. Dai, A critical review on the development and performance of polymer/graphene nanocomposites, *Science and Engineering of Composite Materials* 25 (2018) 1059–1073. <https://doi.org/10.1515/secm-2017-0199>.

- [140] Y.-H. Yu, Y.-Y. Lin, C.-H. Lin, C.-C. Chan, Y.-C. Huang, High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties, *Polym. Chem.* 5 (2013) 535–550. <https://doi.org/10.1039/C3PY00825H>.
- [141] H. Kim, Y. Miura, C.W. Macosko, Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3441–3450. <https://doi.org/10.1021/cm100477v>.
- [142] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide, *Macromolecular Rapid Communications* 30 (2009) 316–327. <https://doi.org/10.1002/marc.200800754>.
- [143] X. Fu, C. Yao, G. Yang, Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 61688–61702. <https://doi.org/10.1039/C5RA09312K>.
- [144] D. Dixon, P. Lemonine, J. Hamilton, G. Lubarsky, E. Archer, Graphene oxide–polyamide 6 nanocomposites produced via in situ polymerization, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 28 (2015) 372–389. <https://doi.org/10.1177/0892705713484749>.
- [145] Z. Yang, S. Chabi, Y. Xia, Y. Zhu, Preparation of 3D graphene-based architectures and their applications in supercapacitors, *Progress in Natural Science: Materials International* 25 (2015) 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.11.010>.
- [146] S. Feizi, A. Mehdizadeh, M.A. Hosseini, S.A. Jafari, P. Ashtari, Reduced graphene oxide/polymethyl methacrylate (rGO/PMMA) nanocomposite for real time gamma radiation detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 940 (2019) 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.06.001>.
- [147] B. Baruah, A. Kumar, G.R. Umopathy, S. Ojha, Enhanced electrocatalytic activity of ion implanted rGO/PEDOT:PSS hybrid nanocomposites towards methanol electro-oxidation in direct methanol fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 840 (2019) 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.053>.
- [148] H. Kim, C.W. Macosko, Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites, *Polymer* 50 (2009) 3797–3809. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.038>.
- [149] O. Istrate, K. Paton, U. Khan, A. Gallagher, A. Bell, J. Coleman, Reinforcement in melt-processed polymer–graphene composites at extremely low graphene loading level, *Carbon* 78 (2014) 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.077>.
- [150] Z. Feng, Z. Hongli, J. Hu, B. Yu, N. Ning, M. Tian, L. Zhang, In Situ Exfoliation of Graphite into Graphene Nanosheets in Elastomer Composites Based on Diels–Alder Reaction during Melt Blending, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02580>.
- [151] E. Owji, F. Ostovari, A. Keshavarz, Influence of the chemical structure of diisocyanate on the electrical and thermal properties of in situ polymerized polyurethane–graphene composite films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 28564–28576. <https://doi.org/10.1039/D2CP03826A>.
- [152] N.H. Othman, M. Che Ismail, M. Mustapha, N. Sallih, K.E. Kee, R. Ahmad Jaal, Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection,

Progress in Organic Coatings 135 (2019) 82–99.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.030>.

[153] K. Li, W. Liu, Y. Ni, D. Li, D. Lin, Z. Su, G. Wei, Technical synthesis and biomedical applications of graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. B* 5 (2017) 4811–4826.
<https://doi.org/10.1039/C7TB01073G>.

[154] Y.-H. Yu, Y.-Y. Lin, C.-H. Lin, C.-C. Chan, Y.-C. Huang, High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties, *Polym. Chem.* 5 (2013) 535–550. <https://doi.org/10.1039/C3PY00825H>.

[155] A. Giuri, S. Colella, A. Listorti, A. Rizzo, C. Mele, C.E. Corcione, GO/glucose/PEDOT:PSS ternary nanocomposites for flexible supercapacitors, *Composites Part B: Engineering* 148 (2018) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.053>.

[156] A. O'Neill, E. Archer, A. McIlhagger, P. Lemoine, D. Dixon, Polymer nanocomposites: In situ polymerization of polyamide 6 in the presence of graphene oxide, *Polymer Composites* 38 (2017) 528–537. <https://doi.org/10.1002/pc.23612>.

[157] D. Zheng, G. Tang, H.-B. Zhang, Z.-Z. Yu, F. Yavari, N. Koratkar, S.-H. Lim, M.-W. Lee, In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide 6 nanocomposites, *Composites Science and Technology* 2 (2012) 284–289. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.014>.

[158] P. Ding, S. Su, N. Song, S. Tang, Y. Liu, L. Shi, Influence on thermal conductivity of polyamide-6 covalently-grafted graphene nanocomposites: varied grafting-structures by controllable macromolecular length, *RSC Adv.* 4 (2014) 18782–18791. <https://doi.org/10.1039/C4RA00500G>.

[159] A.S. Patole, S.P. Patole, H. Kang, J.-B. Yoo, T.-H. Kim, J.-H. Ahn, A facile approach to the fabrication of graphene/polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization, *J. Colloid Interface Sci* 350 (2010) 530–537. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.035>.

[160] E. Avcu, F.E. Bastan, M. Guney, Y. Yildiran Avcu, M.A. Ur Rehman, A.R. Boccaccini, Biodegradable Polymer Matrix Composites Containing Graphene-Related Materials for Antibacterial Applications: A Critical Review, *Acta Biomaterialia* 151 (2022) 1–44. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.07.048>.

[161] N. Kurantowicz, E. Sawosz, S. Jaworski, M. Kutwin, B. Strojny, M. Wierzbicki, J. Szeliga, A. Hotowy, L. Lipińska, R. Koziński, J. Jagiełło, A. Chwalibog, Interaction of graphene family materials with *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica*, *Nanoscale Res Lett* 10 (2015) 23. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0749-y>.

[162] A. Radhi, D. Mohamad, F.S. Abdul Rahman, A.M. Abdullah, H. Hasan, Mechanism and factors influence of graphene-based nanomaterials antimicrobial activities and application in dentistry, *Journal of Materials Research and Technology* 11 (2021) 1290–1307. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.093>.

[163] L. Pang, C. Dai, L. Bi, Z. Guo, J. Fan, Biosafety and Antibacterial Ability of Graphene and Graphene Oxide In Vitro and In Vivo, *Nanoscale Res Lett* 12 (2017) 564. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2317-0>.

- [164] F. Zou, H. Zhou, D.Y. Jeong, J. Kwon, S.U. Eom, T.J. Park, S.W. Hong, J. Lee, Wrinkled Surface-Mediated Antibacterial Activity of Graphene Oxide Nanosheets, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 1343–1351. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15085>.
- [165] H. Fallatah, M. Elhaneid, H. Ali-Boucetta, T.W. Overton, H. El Kadri, K. Gkatzionis, Antibacterial effect of graphene oxide (GO) nano-particles against *Pseudomonas putida* biofilm of variable age, *Environ Sci Pollut Res Int* 26 (2019) 25057–25070. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05688-9>.
- [166] S. Pandit, K. Gaska, R. Kádár, I. Mijakovic, Graphene-Based Antimicrobial Biomedical Surfaces, *Chemphyschem* 22 (2021) 250–263. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000769>.
- [167] A. Lukowiak, A. Kedziora, W. Strek, Antimicrobial graphene family materials: Progress, advances, hopes and fears, *Adv Colloid Interface Sci* 236 (2016) 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.08.002>.
- [168] M. Yousefi, M. Dadashpour, M. Hejazi, M. Hasanzadeh, B. Behnam, M. de la Guardia, N. Shadjou, A. Mokhtarzadeh, Anti-bacterial activity of graphene oxide as a new weapon nanomaterial to combat multidrug-resistance bacteria, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 74 (2017) 568–581. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.125>.
- [169] A.M. Díez-Pascual, J.A. Luceño-Sánchez, Antibacterial Activity of Polymer Nanocomposites Incorporating Graphene and Its Derivatives: A State of Art, *Polymers* 13 (2021) 2105. <https://doi.org/10.3390/polym13132105>.
- [170] G. Cao, J. Yan, X. Ning, Q. Zhang, Q. Wu, L. Bi, Y. Zhang, Y. Han, J. Guo, Antibacterial and antibiofilm properties of graphene and its derivatives, *Colloids Surf B Biointerfaces* 200 (2021) 111588. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111588>.
- [171] H. Ji, H. Sun, X. Qu, Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: Recent achievements and challenges, *Advanced Drug Delivery Reviews* 105 (2016) 176–189. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.009>.
- [172] A.M. Díez-Pascual, State of the Art in the Antibacterial and Antiviral Applications of Carbon-Based Polymeric Nanocomposites, *Int J Mol Sci* 22 (2021) 10511. <https://doi.org/10.3390/ijms221910511>.
- [173] A. Anand, B. Unnikrishnan, S.-C. Wei, C.P. Chou, L.-Z. Zhang, C.-C. Huang, Graphene oxide and carbon dots as broad-spectrum antimicrobial agents – a minireview, *Nanoscale Horiz.* 4 (2018) 117–137. <https://doi.org/10.1039/C8NH00174J>.
- [174] I. Sengupta, P. Bhattacharya, MonikangkanaTalukdar, S. Neogi, S. Pal, sudipto chakraborty, Bactericidal effect of graphene oxide and reduced graphene oxide: Influence of shape of bacteria, *Colloids and Interface Science Communications* 28 (2018) 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.12.001>.

CHAPITRE II

Matériel et Méthodes

1 Les réactifs et produits chimiques :

Plusieurs produits chimiques (y compris des liquides et des solides) ont été utilisés pour la préparation des échantillons à base de graphène thermique étudiés (tableau 5).

Table 5. Liste des produits chimique et réactifs.

Réactif/ matériau	Pureté (%)	Fournisseur
Graphite	99	Fluka Chemicals
Permanganate de potassium (KMnO ₄)	-	Biochem
Acide nitrique (HNO ₃)	65	Honeywell's Fluka
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	95-97	Honeywell's Fluka
Acide hydrochlorique (HCl)	36.5-38	Honeywell's Fluka
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	99	Sigma Aldrich
Hydroxyle de sodium (NaOH)	-	Sigma Aldrich
Nitrate d'argent (AgNO ₃)	-	VWR Chemicals
2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)	-	Sigma Aldrich

2 Matériel et équipements

Tous les équipements utilisés dans cette étude ont également été abordés dans cette section Le tableau 6 présente tous les équipements utilisés ainsi que de leurs modèles et fonctions.

Table 6. Les équipements utilisés ainsi que de leurs modèles et fonctions.

Matériel	Modèle	Usage
Four tubulaire	Nabertherm GmbH	Synthèse de tGO et trGO.
Agitateur magnétique chauffant Vortex	Velp Scientifica STUART SA7	Préparation de tGO/Ag et trGO/Ag. Activité antioxydante et antibactérienne
Centrifugeuse	Sigma 1-15	Activité antioxydante
Ultrasons	Elmasonic S40	Préparation des dispersions
spectrophotomètre UV VIS	Specord210 Plus	Manipulation d'activité antioxydante

3 Synthèse d'oxyde de graphène thermique tGO

L'oxyde de graphène thermique a été préparé par un choc thermique de graphite intercalé. En bref, des flocons de graphite (1 g) (Figure 14) ont été ajoutés à un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, en présence de permanganate de potassium (1 g) et mélangés par une tige de verre à température ambiante pendant 3 min. Dans l'étape suivante, le graphite intercalé modifié a été transféré dans un support en céramique et soumis à une température de 650 degrés dans un four tubulaire pendant 15 à 19 s pour finalement former le tGO.

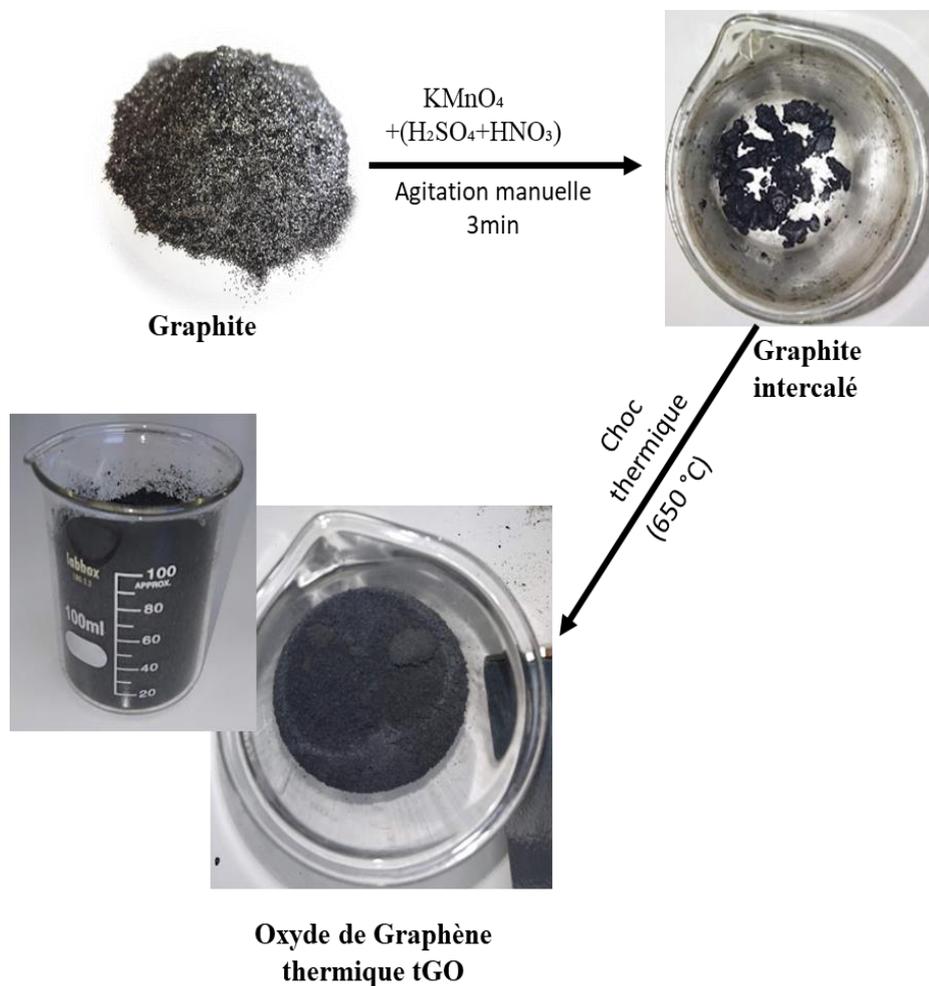


Figure 14. Des photographies des étapes de la synthèse de tGO.

4 Synthèse d'oxyde de graphène thermique réduit trGO

Les mêmes étapes que dans la synthèse de tGO ont été refaites avec une seule modification. L'oxyde de graphène thermique réduit a été préparé à partir du même graphite intercalé modifié, mais dans ce protocole, le mélange a été exposé à une température de 850 degrés.

5 La décoration des AgNPs sur la surface tGO (tGO-Ag)

Les nanocomposites tGO-Ag ont été fabriqués en utilisant simultanément le tGO synthétisé comme surfactant et NaOH comme accélérateur et agent réducteur [1]. En bref, le tGO tel que préparé (0,15 g) a été dispersé dans de l'eau distillée (300 ml) pendant 1 h. Ensuite, les nitrates d'argent AgNO_3 (0,30 g) ont été ajoutés sous agitation (à 80 °C) pendant 30 min. Ensuite, NaOH (2,2 ml, 1 M) a été ajouté lentement au mélange réactionnel sous agitation continue pendant 2 h. Enfin, le soluté de tGO/Ag a été filtré puis lavé avec de l'eau DI plusieurs fois. Le nanocomposite tGO-Ag obtenu est séché à 40 °C dans une étuve à vide pendant 24 h. le schéma de figure 15 montres la préparation de tGO-Ag nanocomposite.

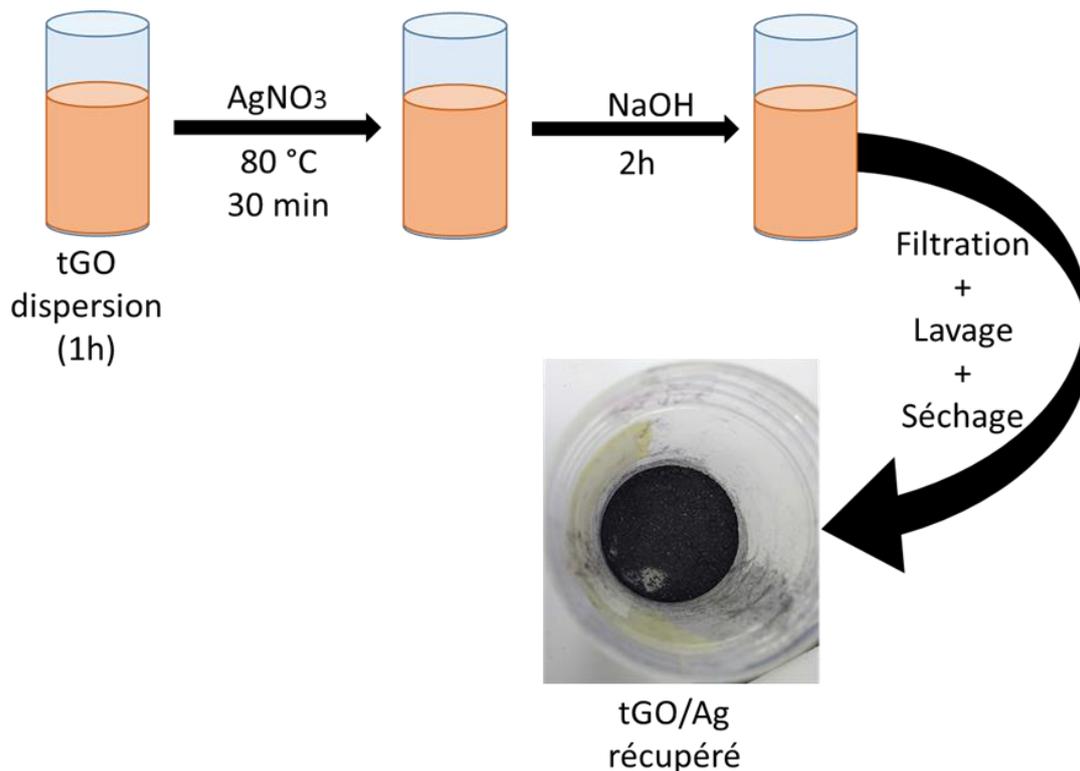


Figure 15. Schéma de préparation du tGO-Ag (et trGO-Ag) nanocomposite.

6 La décoration des AgNPs sur la surface trGO (trGO-Ag)

Les mêmes étapes que dans la décoration tGO-Ag ont été refaites avec le trGO tel que préparé pour obtenir les nanocomposites trGO-Ag.

7 Caractérisation physicochimique

7.1 Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées à l'Université de Mostaganem au laboratoire SEA2M, avec un spectromètre IRTF Shimadzu 1240 (Figure 16). Les pastilles (0.1 g) des échantillons à analyser ont été préparées par la dispersion d'échantillon en poudre dans le Bromure de Potassium(KBr) (5 %) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} , Le mélange est pressé à l'aide d'une presse à pastiller (Specac) sous une pression de 8 tonnes. L'acquisition des spectres est assurée par un ordinateur incorporé au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque «IR-Prestige 21 SHIMADZU».



Figure 16. Spectromètre Infrarouge (Shimadzu 1240) à transformée de Fourier.

L'étude des groupes fonctionnels d'échantillons PVA pur, PVA-tGO, PVA-trGO, PVA-tGO-Ag, PVA-trGO-Ag a été réalisée à l'aide spectrophotomètre ATR FTIR ALPHA II, dans le Centre de Recherche scientifique et technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC de Mostaganem.

7.2 Spectroscopie Raman

La structure des molécules de nos échantillons a été analysée par l'analyseur spectroscopique RAMAN Alpha300R (Oxford Instruments) à laboratoire LAC-CNRS de l'Université Paris Saclay, situé à Orsay, France. Des spectres Raman simples pour la détermination exacte de la

position des pics des échantillons ont été réalisés en intégrant 10 spectres chacun mesuré pendant 0,5 s.

7.3 La Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un instrument Rigaku MiniFlex 600 (Université de Tiaret) (Figure 17) équipé d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,54$ Å) dans la plage 2θ allant de 10° à 80° à température ambiante.



Figure 17. Diffraction des rayons X (MiniFlex 600).

7.4 Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (SEM OU MEB) a été réalisée en utilisant un Zeiss Supra 55VP, à laboratoire LAC-CNRS de l'Université Paris Saclay, situé à Orsay, France. Cette technique peut produire des images à très haute résolution de la surface d'un échantillon, révélant des détails d'une taille d'environ 1 à 10 nm.

7.5 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des échantillons a été mesurée par Zetasizer nanoPartica SZ-100V2 (HORIBA Scientific) de SEA2M (Figure 18), par diffusion dynamique de la lumière DLS, avec une plage de mesure de la taille des particules allant de 0,3 nm à 10 μm .

Cette technique permet l'analyse d'échantillons de petits volumes et sur une large gamme de concentrations d'échantillons, de l'ordre des ppm à des concentrations à deux chiffres en pourcentage.



Figure 18. Analyseur granulométrique Zetasizer nanoPartica.

7.6 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée au niveau de laboratoire SEA2M à l'aide de l'instrument SDT650 (Figure 19) dans la plage de température de 0 à 1 000 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère d'air.



Figure 19. Dispositif d'analyseur thermogravimétrique (SDT650).

8 Dosage de l'activité antioxydante DPPH

L'activité de piégeage du DPPH (2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl) des échantillons ont été étudiés pour mesurer la capacité des atomes d'hydrogène ou des électrons à être libérés par différents composés et nanoparticules. Ainsi, la méthode rapportée par Chang et al [2], a été examinée avec de légères modifications. Les échantillons de test ont été dispersés dans du

DMSO par sonication (45 min), 50 μ l d'échantillons dispersés ($C = 6,25$ à $400 \mu\text{l/ml}$) ont été mélangés avec de la solution tampon ($\text{pH} = 7,4$) et soigneusement vortexés. Après 25 minutes d'incubation dans l'obscurité à température ambiante, les mélanges ont été centrifugés pendant 4 minutes et l'absorption a été surveillée après 25 minutes à 517 nm . L'acide ascorbique a été utilisé comme contrôle positif (standard). Tous les tests effectués en triple.

Le taux d'inhibition (%) a été calculé comme suit :

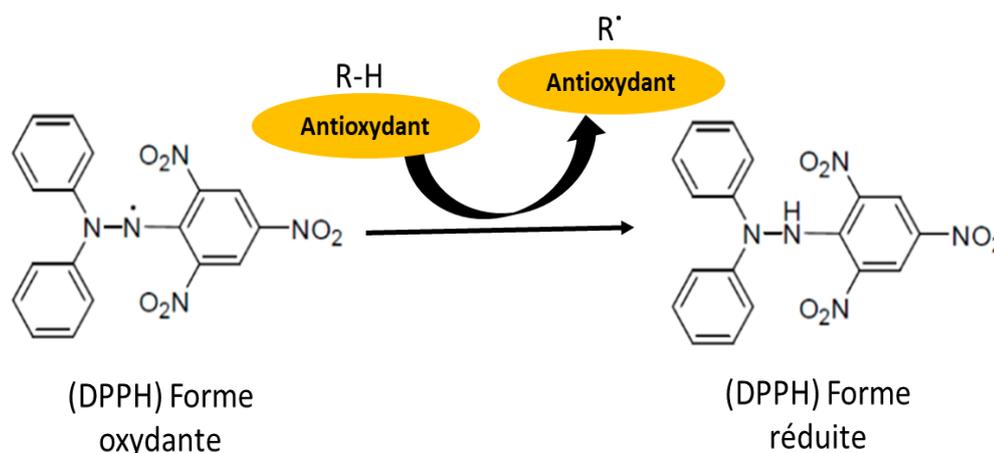
$$\% \text{inhibition} = [(\text{absorbance du contrôle} - \text{absorbance de l'échantillon}) / \text{absorbance du contrôle}] \times 100$$


Figure 20. Réaction de réduction de DPPH en DPPH-H.

9 Evaluation d'activité antimicrobienne

Cette étude a été réalisée au niveau de laboratoire des « Micro- Organisme Bénéfiques, des Aliments Fonctionnels et de la Santé - LBAFS- ».

Les dispersions tGO, trGO, tGO/Ag et trGO/Ag (dans DMSO) ont été étudiées pour l'activité antimicrobienne en utilisant la méthode de diffusion sur disque papier [3] (également connue sous le nom de méthode Kirby – Bauer) contre trois bactéries à Gram positif : *Staphylococcus aureus* (ATCC 33862), *Bacillus subtilis* (ACCT6633), *Bacillus ceurus* (ATCC 10876) et deux Bactéries à Gram négatif : *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) et un pathogène fongique *Condida albucans* (ATCC10231).

Les bactéries ont été incubées dans de la gélose Mueller-Hinton (MHA) dans des boîtes de Pétri en verre à 37°C pendant 24h avant de les utilisées afin d'assurer leurs pureté ainsi que leurs activité.

Les échantillons ont été testés à l'aide de disques de papier filtre Whatman n°3 (6 mm de diamètre) imprégnés de 10 µl de dispersions à 4 mg/ml (préalablement vortexées). Des disques vierges imprégnés de DMSO ont été utilisés comme contrôles négatifs. Les plaques ont été incubées toute la nuit à 37 °C et le périmètre de toutes les zones d'inhibition résultantes a été mesuré en millimètres. Les résultats de la zone d'inhibition représentent la moyenne de trois répétitions indépendantes pour chaque échantillon testé.

10 Fabrication de PVA-tGO-Ag nanocomposite

Des composites de polymère PVA renforcé tGO-Ag ont été fabriqués en utilisant la technique de mélange en solution rapporté par Gautam et al [4]. Dans ce cadre, 1 % de la solution de nanocomposite tGO-Ag a été placé en sonication pour une dispersion complète des nanoparticules pendant 45 min. Un total de 4 % de PVA a été ajouté à la solution ci-dessus et agité continuellement à 50-60 °C pendant 2 h jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous dans l'eau. Après cela, la solution a été versée dans une boîte de Pétri et conservée pour séchage à 60°C pendant 24 h. Enfin, la feuille a été coulée après séchage (Figure 21).

II.1.1 Fabrication de PVA-trGO-Ag nanocomposite

Les mêmes étapes (Figure 21) que dans la Fabrication de PVA-trGO-Ag ont été refaites avec les mêmes concentrations, en utilisant une dispersion de trGO-Ag.

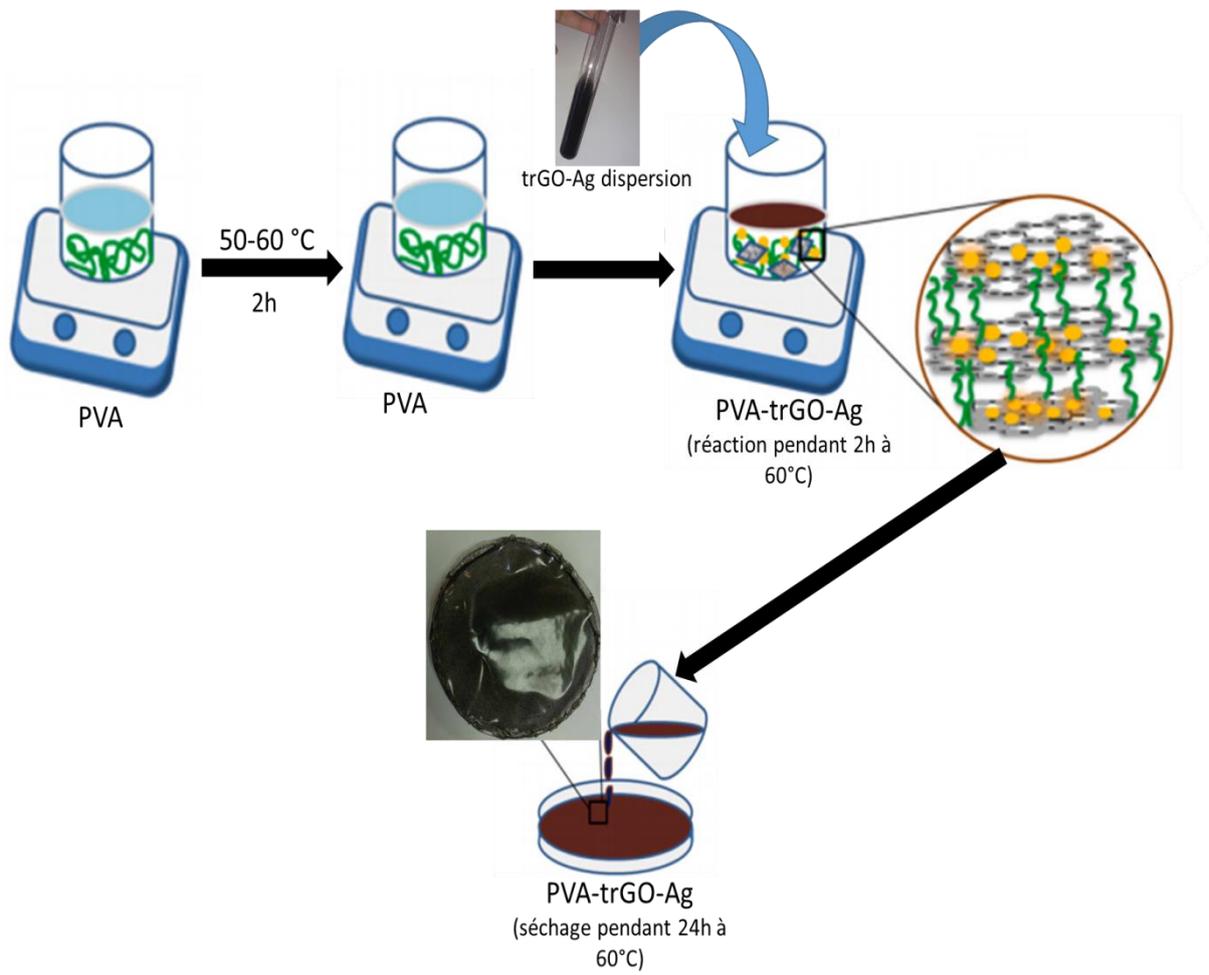


Figure 21. Schéma représente la préparation du PVA-trGO-Ag (et PVA-tGO-Ag) nanocomposites.

Références bibliographiques

- [1] M. Pooresmaeil, H. Namazi, Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/ β -cyclodextrin/GO-Ag nanocomposite with improved antibacterial and strength properties, *Polymers for Advanced Technologies* 30 (2019) 447–456. <https://doi.org/10.1002/pat.4484>.
- [2] S.T. Chang, J.H. Wu, S.Y. Wang, P.L. Kang, N.S. Yang, L.F. Shyur, Antioxidant activity of extracts from *Acacia confusa* bark and heartwood, *J Agric Food Chem* 49 (2001) 3420–3424. <https://doi.org/10.1021/jf0100907>.
- [3] A.W. Bauer, W.M. Kirby, J.C. Sherris, M. Turck, Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method, *Am J Clin Pathol* 45 (1966) 493–496.
- [4] S. Gautam, S. Sharma, B. Sharma, P. Jain, Antibacterial efficacy of poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with graphene oxide and silver nanoparticles for packaging applications, *Polymer Composites* 42 (2021) 2829–2837. <https://doi.org/10.1002/pc.26017>.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

1 Explication et mécanisme probable derrière la synthèse d'oxyde de graphène thermique tGO

La technique appliquée consiste à préparer un graphite intercalé par l'insertion d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 et sulfurique H_2SO_4 avec des volumes petits (les volumes sont choisis après plusieurs essais) et en présence de permanganate de potassium KMnO_4 . Le graphite intercalé subit à un choc thermique pendant 15 à 19 secondes seulement (figure 22), ce qui signifie une période extra-rapide en comparant à d'autres méthodes tels que Hummer [1,2], Hummer modifié [3,4], et les techniques modernes tels que les synthèses assistées par Micro-onde [5,6], ou par sonication [7].

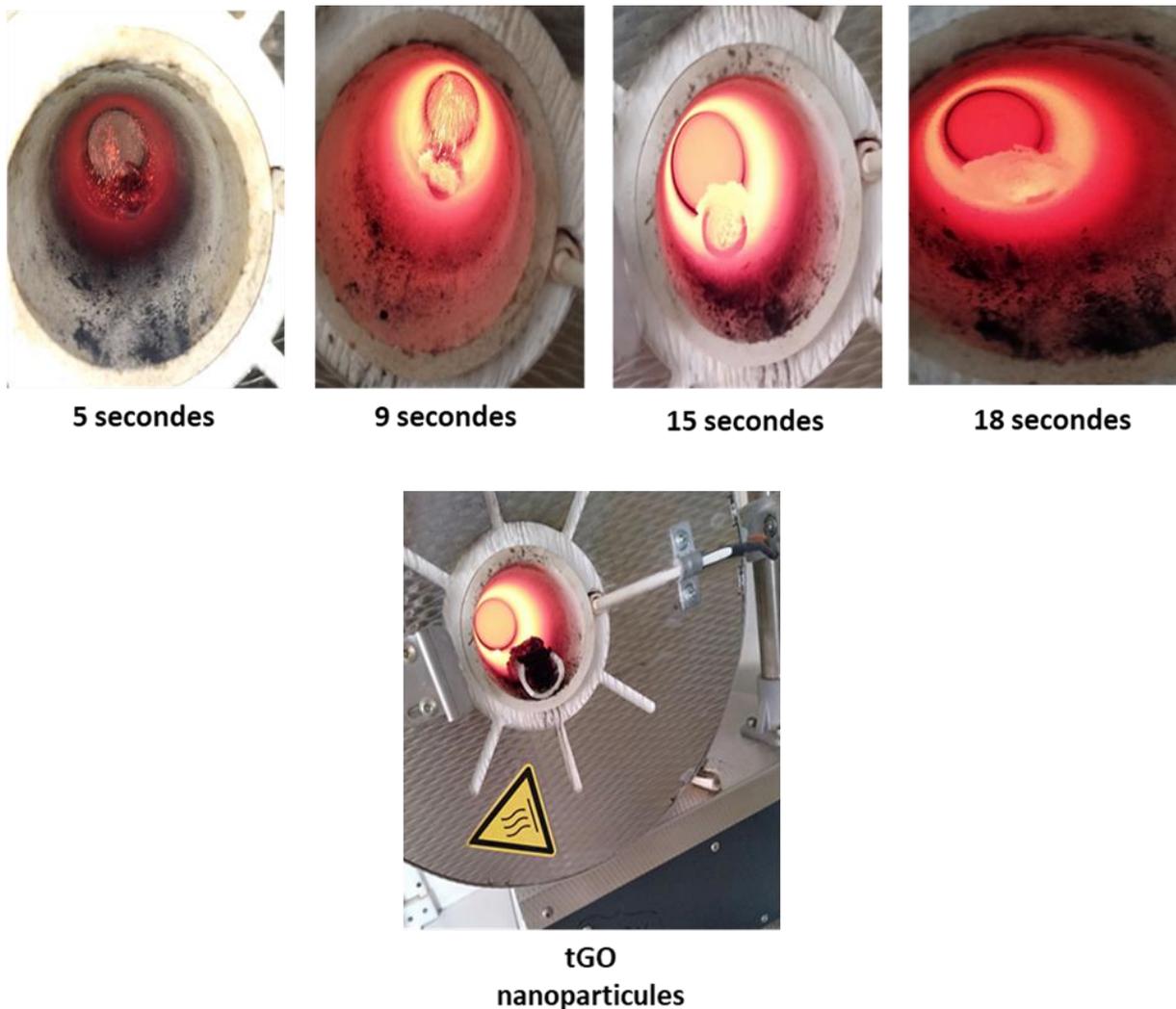


Figure 22. Des photographies prises à divers instants lors de la synthèse de tGO.

Compte tenu du fait que le bord du graphite doit être oxydé et ouvert avant l'intercalation, il est nécessaire d'employer un oxydant puissant ayant un haut pouvoir d'oxydation. Pour une intercalation rapide et réussie. Pour cela, le KMnO_4 est utilisé, c'est un oxydant fort et sa concentration et à l'acidité de solution. La présence des différents groupes oxygénés est confirmée par plusieurs méthodes de caractérisation détaillées ci-dessous. Les acides nitrique et sulfurique sont des agents d'intercalation, appelés aussi insérats. Ces derniers sont insérés dans l'espace interplanaire de graphite en fabriquant un composé d'intercalation du graphite (GIC « Graphite Intercalation Compound ». Pour ce composé, la structure en feuillets est préservée, mais les distances entre ces feuillets peuvent être modifiées de manière plus ou moins importante. Le processus d'intercalation entraîne une dilatation suivant l'axe c perpendiculaire aux plans [8], et une forte augmentation de volume [9]. Dans ce système, les acides fonctionnent non seulement comme intercalaires, mais fournissent également une acidité favorisant la capacité d'oxydation du KMnO_4 [5]. Quand le GIC est soumis à un choc thermique à une température forte, une exfoliation se réalise par la séparation des couches individuelles plus au moins régulièrement de façon à éliminer les interactions interfeuillets entre les plans de graphène et les composés intercalés [8]. Un choc thermique provoque alors une volatilisation rapide de l'eau et des espèces intercalées, amenant ainsi les cristallites de graphite à s'écarter les uns des autres [10,8]. Un solide noir de sorte de neige de carbone est produit qui est l'oxyde de graphène thermique. La figure 23 représente les principales étapes de synthèse de tGO.

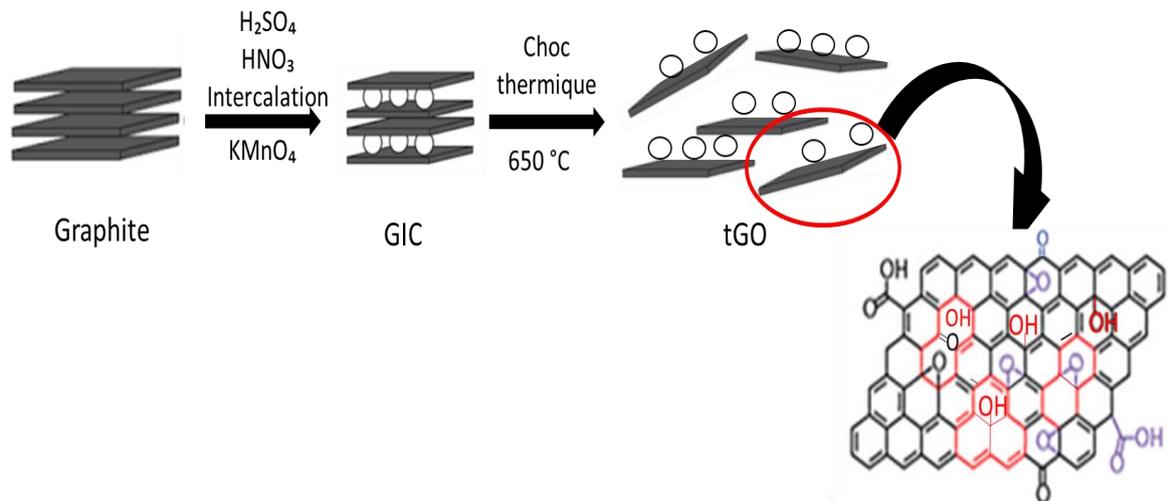


Figure 23. Représentation schématique du mécanisme d'intercalation/exfoliation thermique des feuilles de graphite pour la formation d'oxyde de graphène thermique.

Le plus intéressant pour cette synthèse est le volume de tGO formé, un gramme de graphite (2.1 cm^3) donne environ 96 cm^3 d'oxyde de graphène thermique (tGO ou trGO), cela implique une augmentation de volume 45 fois par rapport au volume initial, ce qui se traduit par un taux de production très élevé et une rentabilité extraordinaire.

2 Explication et mécanisme probable derrière la synthèse d'oxyde de graphène thermique réduit trGO

La synthèse d'oxyde de graphène thermique réduit trGO caractérise par les mêmes étapes réactionnelles que dans la synthèse de tGO. Le plus important, la synthèse d'oxyde de graphène thermique réduit trGO appliquée est la première technique qui se déroule en une seule étape. En revanche, tous les techniques utilisées jusqu'à aujourd'hui dépendent à une étape de réduction supplémentaire soit par des agents de réduction [11–13], soit par un recuit thermique lent [2], ou bien par des techniques spécifiques assistées par l'irradiation Micro-onde ou laser, l'ultraviolet ou par plasma [14,15,13].

Dans ce système, le choc thermique violent à température plus forte peut entraîner l'élimination des groupes oxygénés que des groupes hydroxyles, carboxyles, époxy. Conduisant à la génération d'un grand nombre de défauts structurels provoqués par la fissuration dans le plan C=C (figure 24). Ce changement de structure est le même changement résultant lors de la réduction d'oxyde de graphène par le recuit thermique à haute température [13].

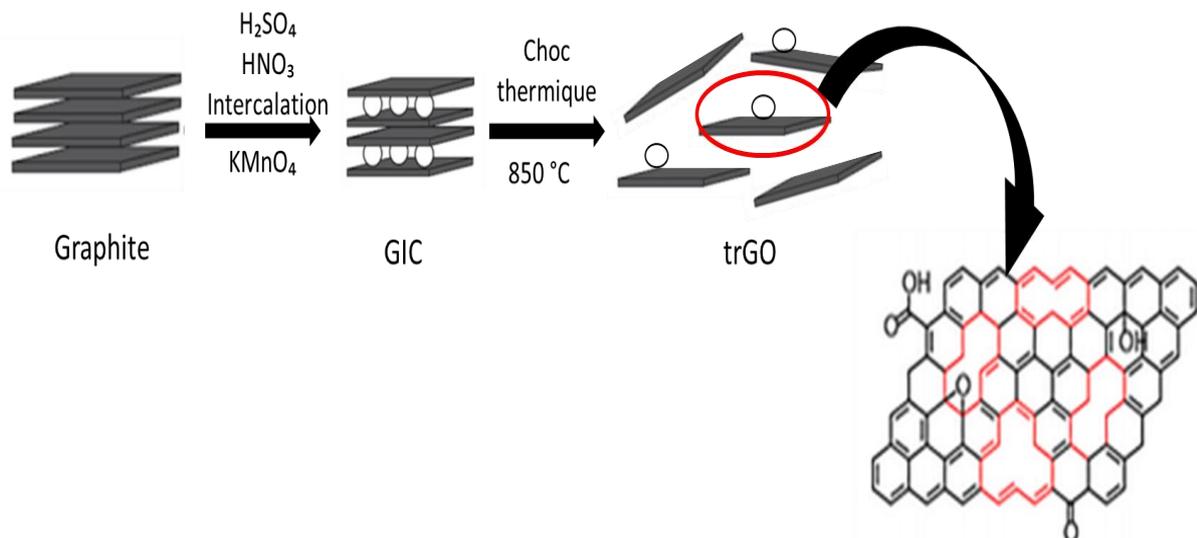


Figure 24. Représentation schématique du mécanisme d'intercalation/exfoliation et réduction thermique des feuilles de graphite pour la formation d'oxyde de graphène thermique réduit.

3 La décoration des AgNPs sur la surface tGO et trGO

La décoration des AgNPs sur la surface de tGO et trGO se réalise par la fixation directe des cations d'argent sur les groupes carboxyles des feuilles d'oxyde de graphène (tGO et trGO) par des interactions électrostatiques. Ensuite, les cations Ag^+ se réduisent à l'aide des réactifs réducteurs et créer des AgNPs stables sur la surface d'oxyde de graphène (figure 25). Dans ce protocole, le tGO et le trGO agissent simultanément comme agent surfactant et NaOH comme accélérateur et agent réducteur. Le rôle des agents surfactants dans ce type de synthèse est la stabilité des AgNPs par la prévention d'agglomération et le contrôle de taille des particules.

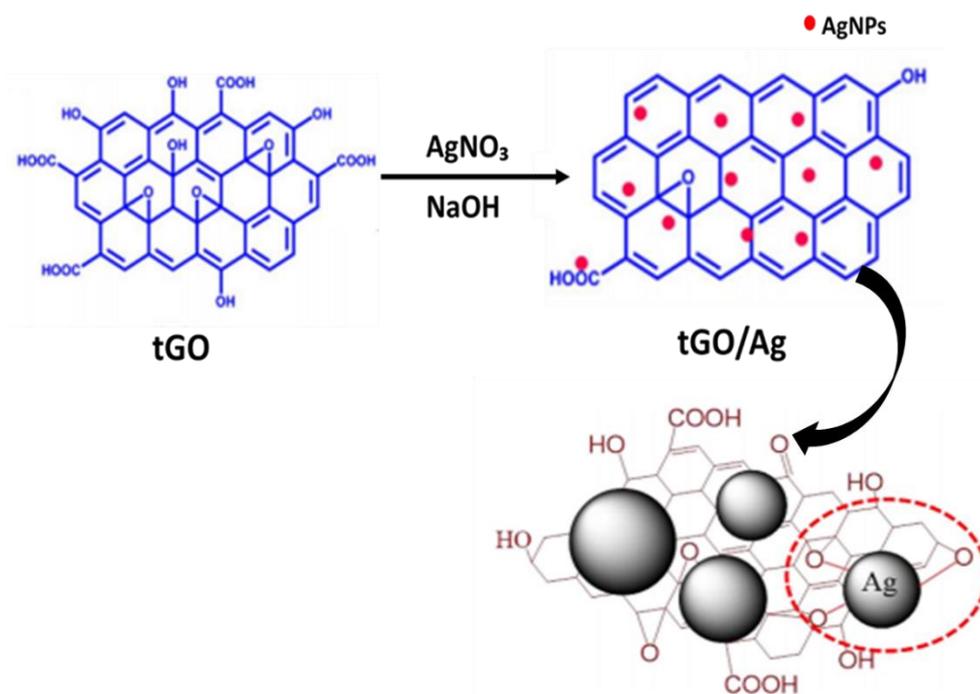


Figure 25. Représentation schématique du mécanisme de préparation de nanocomposite tGO/Ag.

4 Techniques de caractérisation

La structure et la morphologie des échantillons tGO, trGO nanoparticules et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites préparés au cours de ces travaux de thèse, ont été caractérisés pour vérifier le succès des synthèses. Y compris des observations de SEM et des analyses de distribution granulométrique. En outre, des caractérisations plus approfondies des propriétés physiques et chimiques ont été réalisées par FTIR, Raman, DRX, et ATG.

4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

Les spectres infrarouge à transformée de fourrier FTIR des nanoparticules tGO, trGO et tGO-Ag et trGO-Ag sont présentés sur la figure 26 et 27. Dans le spectre FTIR de tGO en raison de l'oxydation, tGO présente un pic d'adsorption à l'intervalle $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ attribué à la vibration d'étirement des groupes O-H, l'absorption à 2974 cm^{-1} correspond à l'étirement C-H. De plus, les pics à 1641 et 1581 cm^{-1} sont dus respectivement à l'étirement du C=O et à l'étirement du C=C aromatique. Un pic fort à 1122 cm^{-1} est confirmé comme une liaison C-O, les pics situés entre 644 et 581 cm^{-1} sont attribués à un étirement O-H hors plan. Comme prévu, en raison de la réduction thermique, ces pics correspondant aux groupes fonctionnels oxygénés ont été éliminés ou affaiblies avec succès dans le spectre FTIR de trGO. Egalement, les pics à $3600-3000-2974-1641-1581\text{ cm}^{-1}$ ont disparu et les pics à $1122-644-581\text{ cm}^{-1}$ ont été considérablement réduits, ces résultats indiquent que trGO a été formé avec succès.

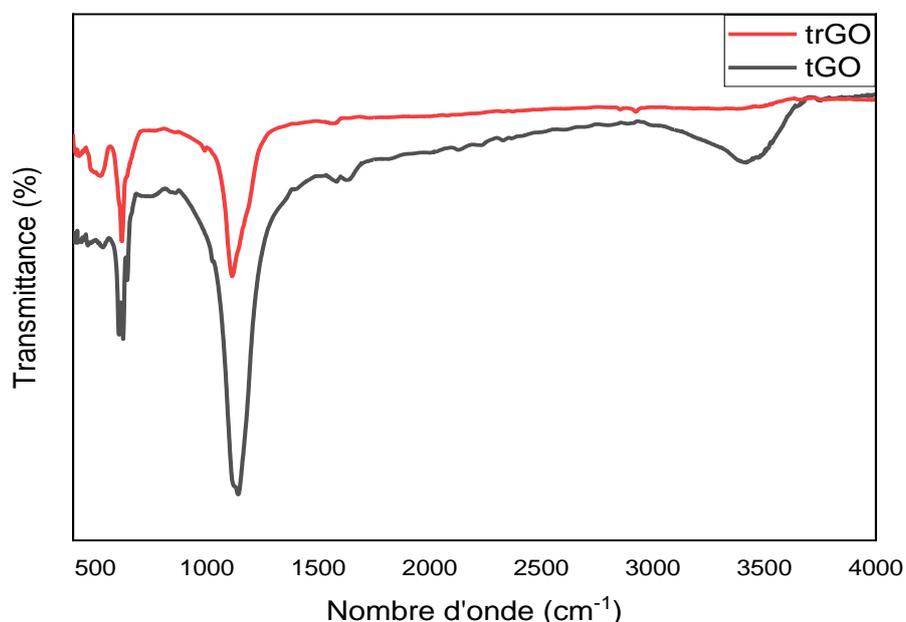


Figure 26. Spectre FTIR de tGO et trGO nanoparticules.

Comme pour les nanocomposites tGO-Ag et trGO-Ag, figure 27, chaque position et forme des groupes fonctionnels reste similaire pour tGO et trGO respectivement. En particulier, l'intensité des vibrations d'étirement C-O et des étirements O-H hors du plan a diminué, tandis que celle des vibrations d'étirement aromatiques C=C et C=O a augmenté. Ce changement inverse confirme l'interaction réussie entre tGO-Ag et trGO-Ag, en formant une simple attraction électrostatique ou liaison chimique entre les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et les particules d'argent.

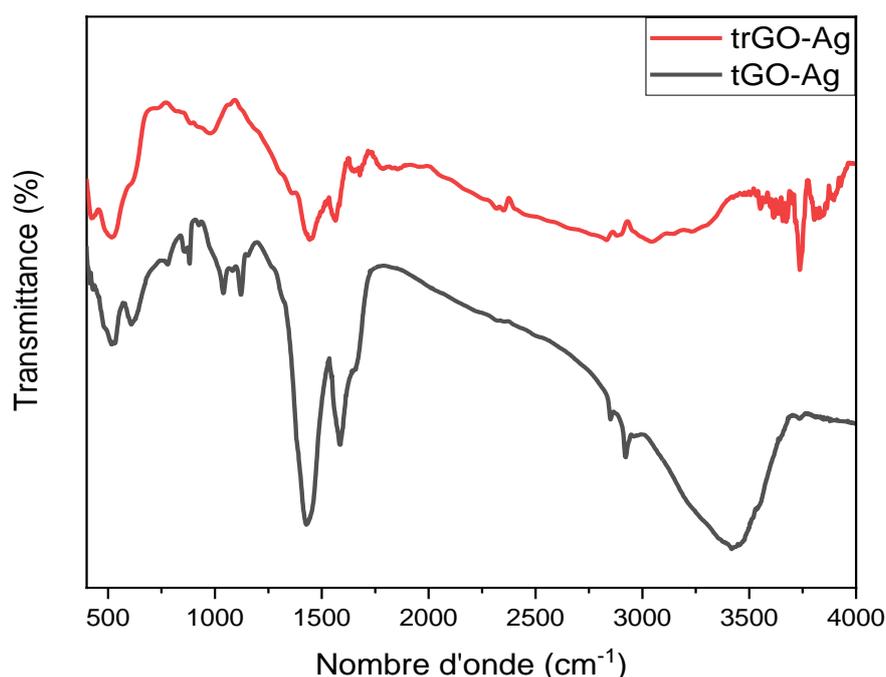
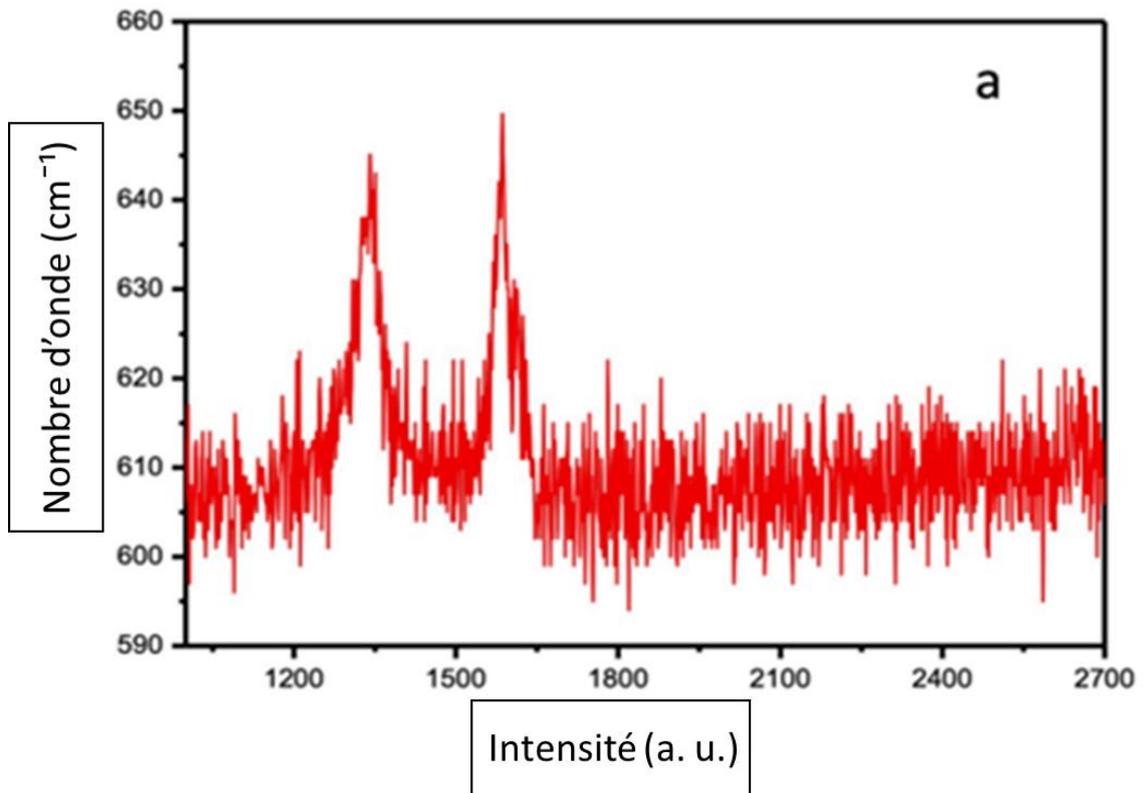


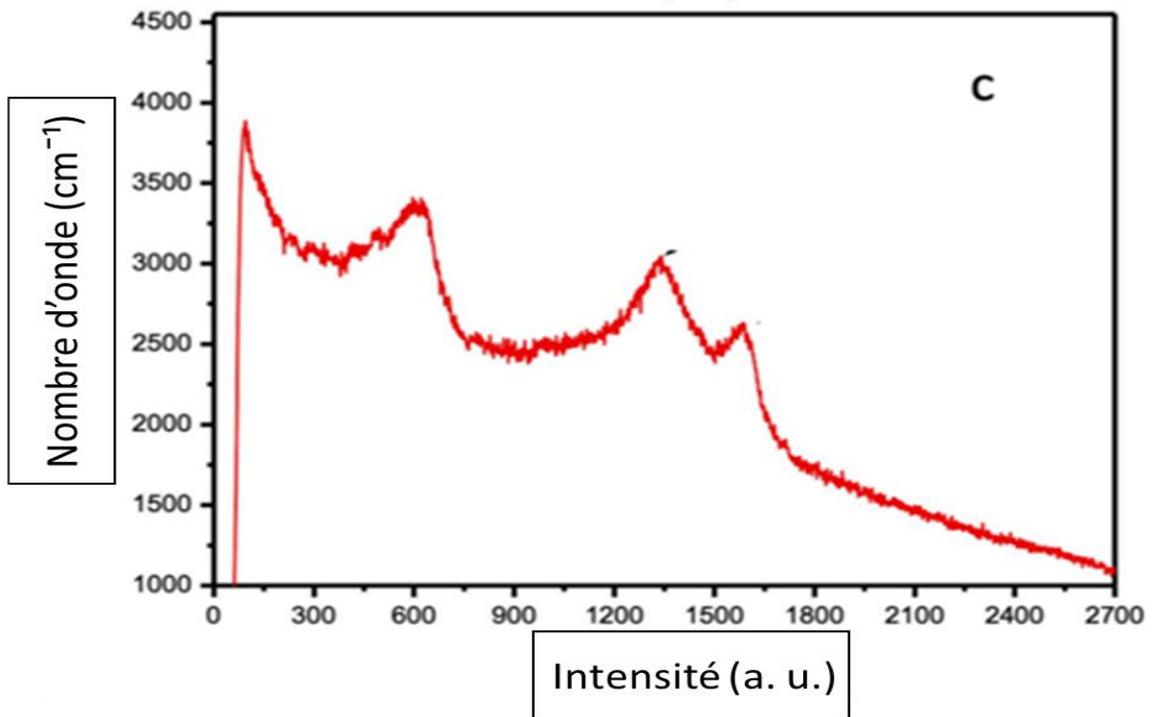
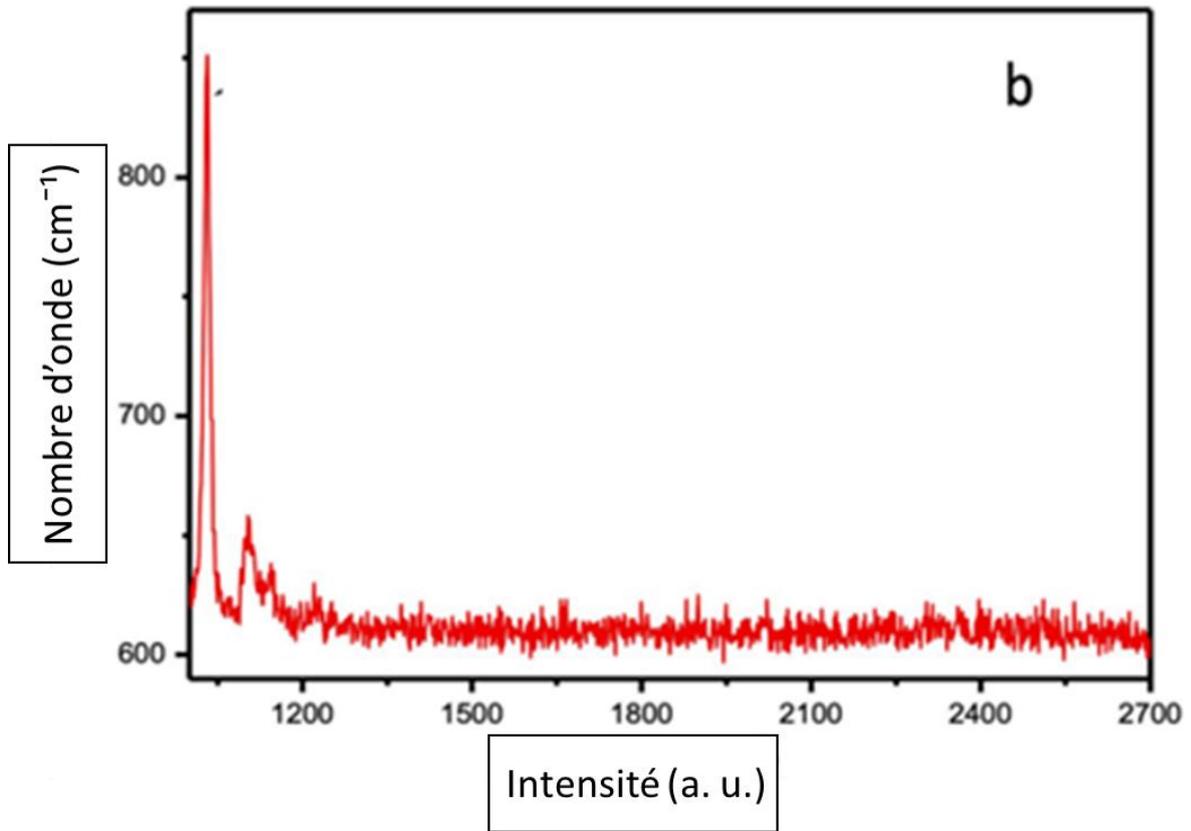
Figure 27. Spectre FTIR de tGO-Ag et trGO -Ag nanocomposites.

4.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier la qualité des composites tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposite. Les résultats sont présentés sur la Fig. 28. Cette analyse efficace est l'outil le plus simple et le plus adapté pour la caractérisation de la structure du carbone [16,17]. Les spectres montrent deux liaisons à 1340 cm^{-1} pour la bande G et à 1580 cm^{-1} pour la bande D, typiques des nanostructures de graphène et de graphite-carbone. La bande G correspond à l'étirement des atomes de carbone présent dans toutes les structures carbonées. La bande D provient du mode respiratoire des anneaux aromatiques.

Le rapport d'intensité intégrée de la bande D au G bad (ID/IG) a une relation monotone avec l'inverse de la dimension des cristallites dans le plan. Les valeurs ID/IG sont d'environ 0,58, 0,99, 0,74, 3,28 pour tGO, trGO, tGO-Ag, trGO-Ag respectivement.





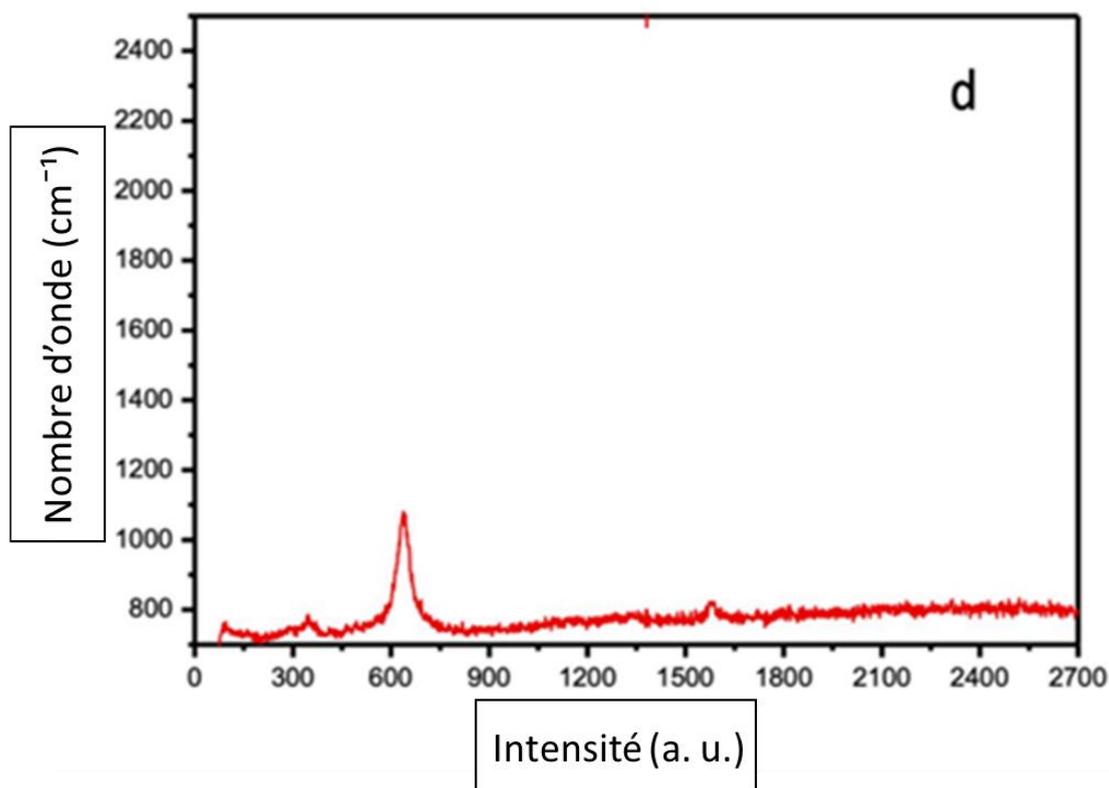


Figure 28. Spectres Raman des nanocomposites (a) trGO(b) tGO, (c) tGO-Ag et (d) trGO.

4.3 Diffraction des rayons X DRX

Les XRD des nanocomposites graphite vierge, tGO, trGO et tGO-Ag et trGO-Ag sont présentés sur la figure 29. Tous les modèles XRD présentent un pic de diffraction (002) atteignant sa plus haute intensité dans le graphite et presque disparu dans trGO, confirmant la réduction et l'exfoliation du tGO. cela explique bien que le réseau de graphite est toujours conservé lors de la conversion [6,18], les nanosystèmes tGO-Ag et trGO-Ag ont montré quatre autres pics de diffraction à $38,06^\circ$, $44,25^\circ$, $64,47^\circ$, $77,29^\circ$ qui ont attribué aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) correspondant à la structure cubique à faces centrées de nanoparticules d'argent. On pourrait en déduire la formation de cristaux de nanocomposites de haute pureté.

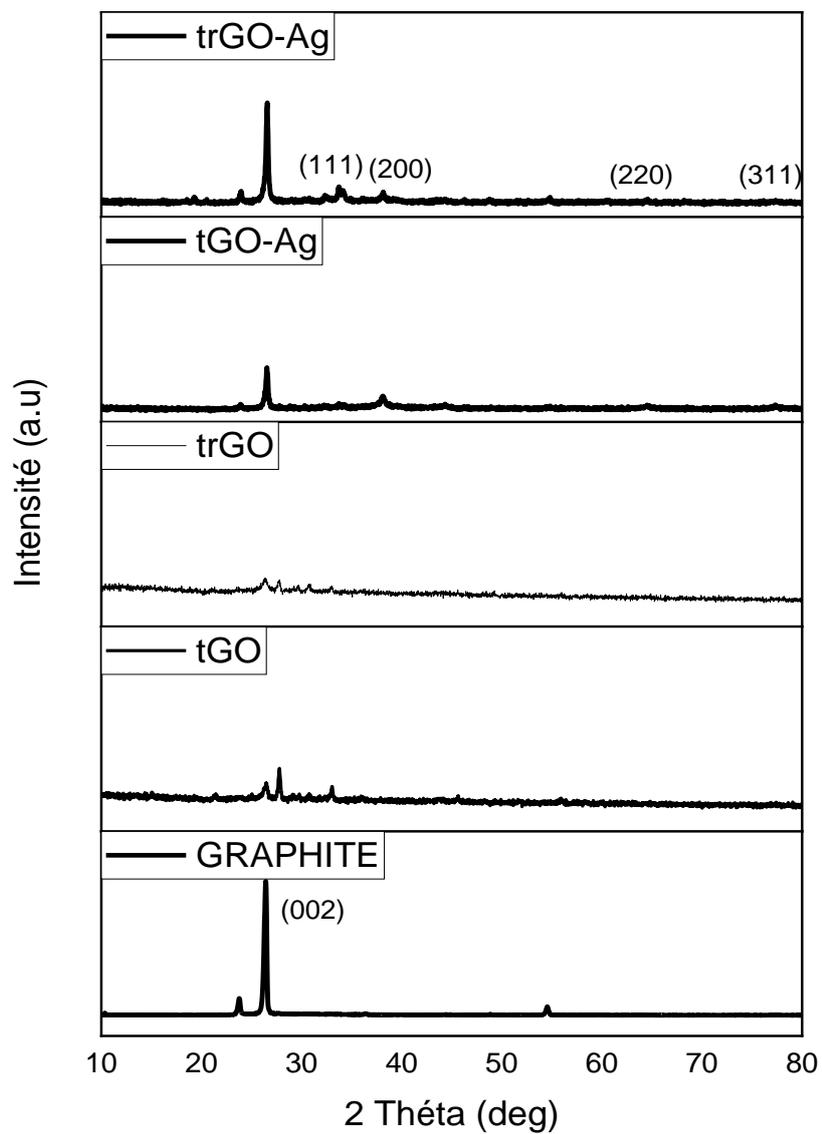


Figure 29. Les diffractomètre DRX de tGO, tGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

4.4 Microscopie électronique à balayage (SEM)

L'imagerie SEM des morphologies des nanocomposites de graphite vierge, tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag est présentée sur la figure 30. Principalement, la morphologie du graphite vierge apparaît sous forme de flocons de taille inégale, sur la figure 30a. En observant les photographies de la figure 30b, on note un tGO bien exfolié, avec une feuille en forme de dossier avec des rides et des plis à la surface du matériau. Cette forme de rides et de plis est due aux interactions entre les structures carbonées et les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène situés entre les feuilles et leurs bords [19]. Le trGO a formé des feuilles agglomérées (Figure 30) en raison des fortes forces de Van der Waals entre les nanofeuilles après la suppression des groupes oxygénés sur la surface du tGO, entraînant une diminution de la distance entre les couches du tGO [20,21].

De toute évidence, les nanoparticules d'Ag formaient de grandes quantités d'agrégats de taille microns [22]. L'imagerie SEM sur la figure 31 montre une très bonne dispersion des AgNP sous la forme d'un noyau sphérique intercalé dans les couches intermédiaires des nanofeuilles tGO et trGO, ce qui confirme le processus de chargement réussi des AgNP. Fait intéressant, il était facile de voir sur la figure 31b que les AgNP s'agrègent à la surface du trGO. Bien qu'ils soient bien dispersés sur la surface du tGO, figure 31a sans former d'agrégats distincts. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'interaction entre les AgNP et les nanofeuilles tGO (et trGO). Lorsque les nanosystèmes tGO-Ag ont été construits, une forte interaction s'est produite entre les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et les AgNP, conduisant à une dispersion améliorée. Cependant, la forme agrégée dans les nanosystèmes trGO-Ag peut être due à la distance étroite entre les surfaces des nanoparticules causée par la force attractive de Van der Waals et/ou la force motrice qui tend à minimiser l'énergie de surface totale du système [23,24]. Nous pouvons en déduire que la décoration et la dispersion des AgNP s'améliorent avec l'interaction du groupe contenant de l'oxygène plutôt qu'avec les surfaces basales du carbone sp².

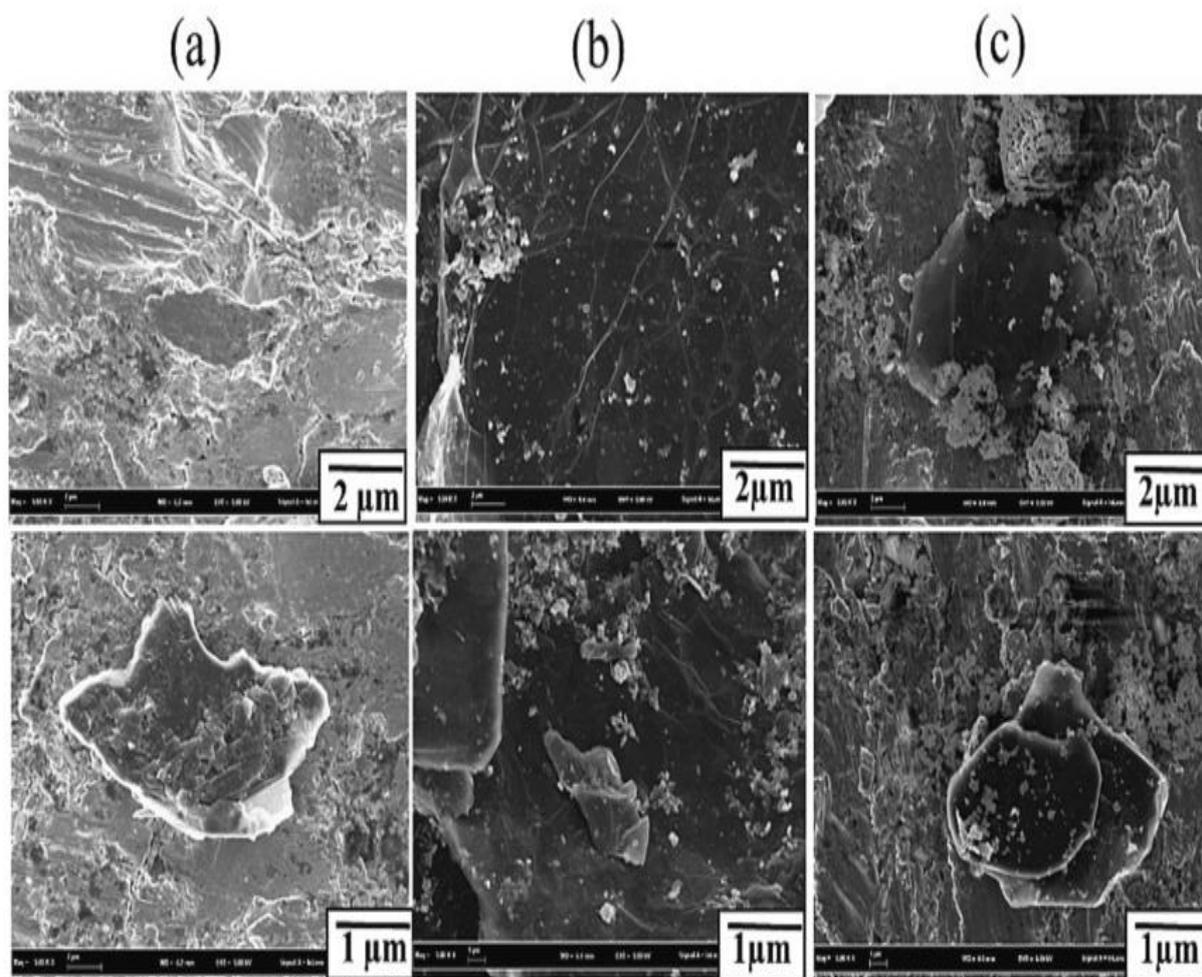


Figure 30. Morphologies d'imagerie SEM de (a) graphite, (b) tGO, (c) trGO.

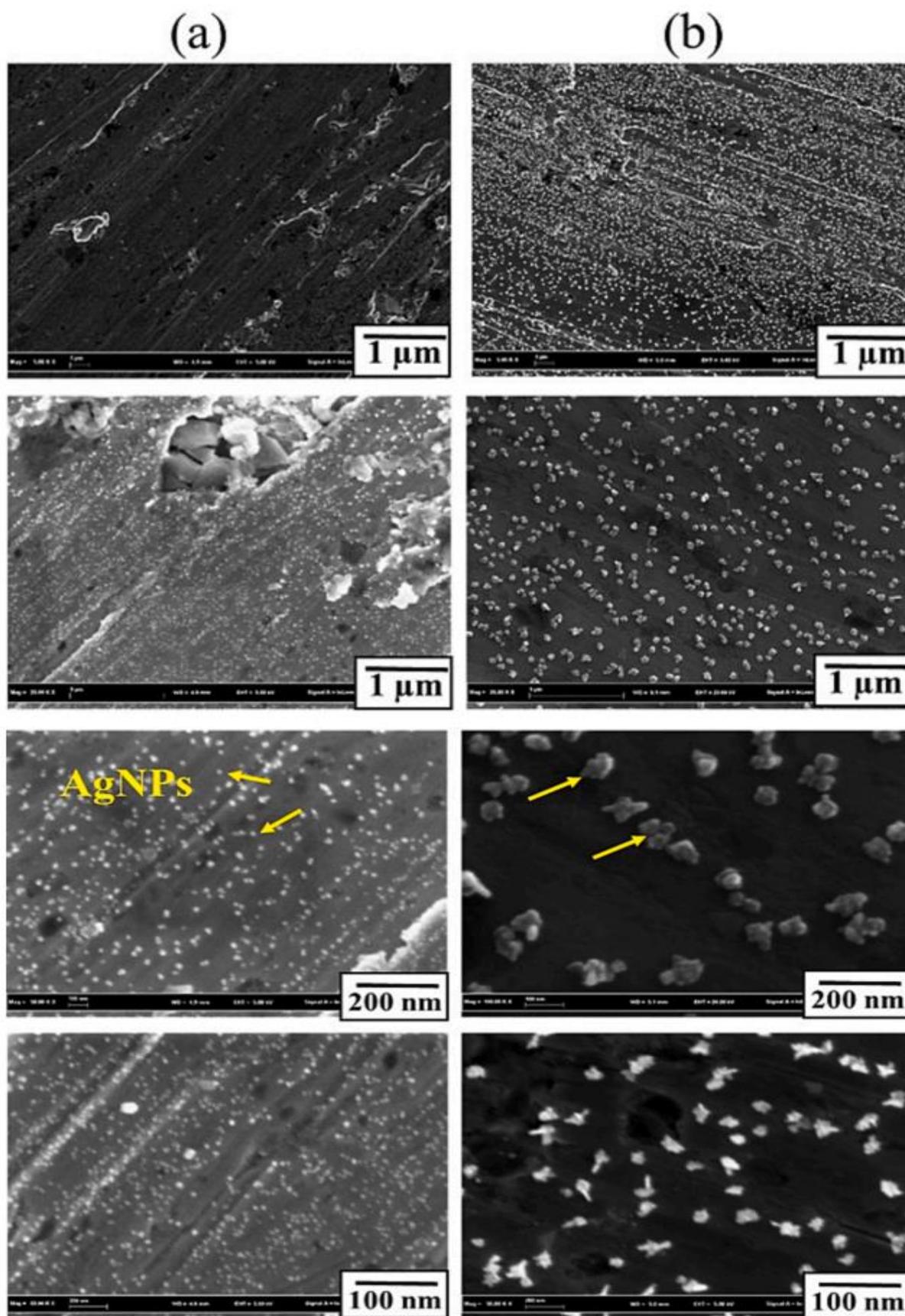


Figure 31. Morphologies d'imagerie SEM de (a) tGO-Ag, (b) trGO-Ag nanosystèmes.

4.5 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des nanocomposites tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag est mesurée par DLS (Dynamic Light Scattering). Comme le montre le tableau 7, après sonication, la taille des nanoparticules de tGO et trGO a été estimée à 147,9 nm et 118,2 nm respectivement. Cela peut être attribué à la morphologie non sphérique des matériaux à base de graphène, les diamètres dérivés du modèle ne donnent pas des tailles tout à fait réelles [25]. La taille de tGO/Ag et trGO/Ag a été estimée à 54,4 nm et 56,2 nm respectivement, ce qui est inférieur à trGO et tGO. Cela peut être dû à l'interaction entre tGO (et trGO) et les particules Ag. Le DLS montre une indication de la différence de taille de nos nanoparticules testées.

Table 7. La taille des nanocomposites tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag.

Spécimen	Taille des particules (nm)
tGO	147.9
trGO	118.2
tGO-Ag	54.4
trGO-Ag	56.2

4.6 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour comparer la stabilité thermique de graphite, tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites. Les résultats sont présentés sur la figure 32. Le graphique ATG montre que le graphite est le plus stable thermiquement et se décompose à une température plus élevée sur $T = 700\text{ °C}$. Les tGO et trGO sont moins stables thermiquement et présentent une tendance similaire, qui peut être décrite en trois étapes différentes. Premièrement, une lente réduction de la perte de poids est observée à $T = 620\text{ °C}$ en raison de l'élimination des molécules d'eau. Deuxièmement, à $T = 750\text{ °C}$ et $T = 790\text{ °C}$ pour tGO et trGO respectivement, une perte de poids significative a été obtenue en raison de la décomposition de divers groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. De plus, la réduction de la perte de poids observée pour trGO par rapport à tGO peut s'expliquer par la réduction des groupes fonctionnels oxygène confirmée par l'analyse FTIR. La dernière perte de masse plus élevée se produisant à $T = 920\text{ °C}$ est attribuée à la décomposition du squelette carboné sp^2 . Ces résultats révèlent une excellente stabilité thermique de tGO et trGO par rapport aux recherches récentes [26–28].

Les courbes ATG des nanocomposites tGO-Ag et trGO-Ag montrent une perte de poids jusqu'à 65 et 160 °C respectivement indiquant la décomposition de divers groupes fonctionnels. De plus, la perte de poids totale des nanocomposites est fortement réduite par rapport à celle observée dans les systèmes tGO, trGO. Ce comportement prouve que l'existence de particules d'argent dans la structure améliore certainement la stabilité thermique du tGO et du trGO.

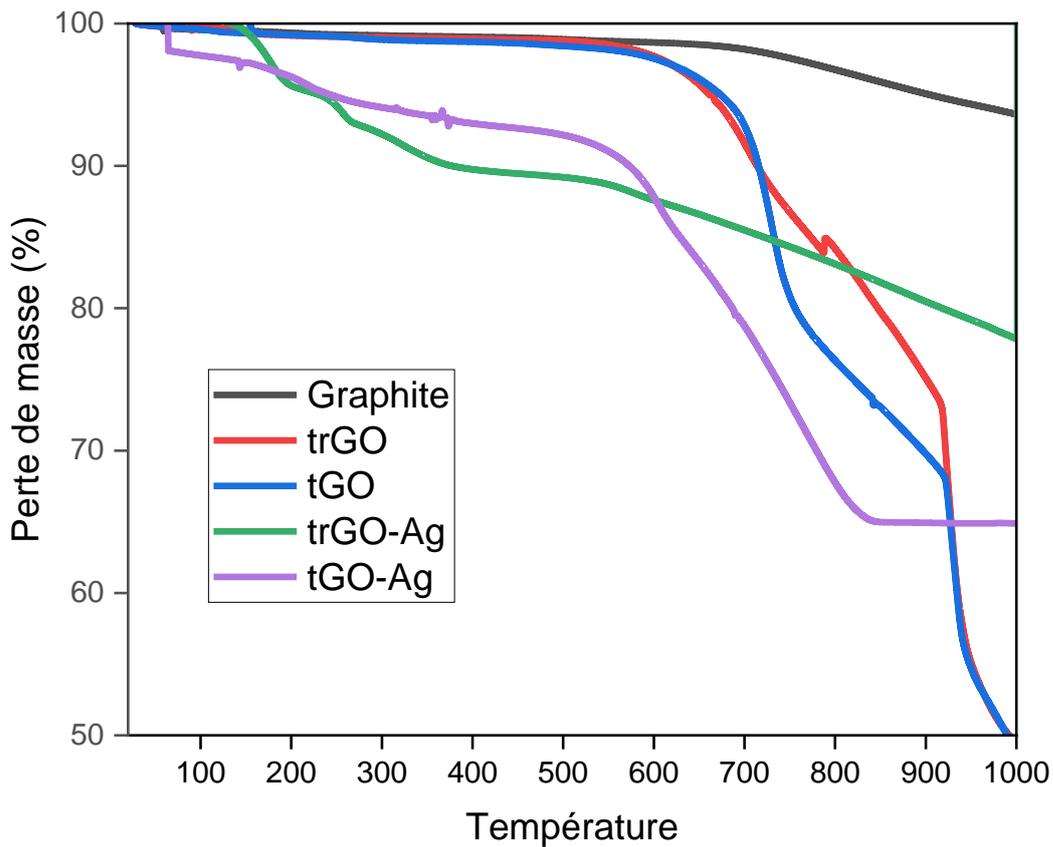


Figure 32. Analyse thermogravimétrique (TGA) de Graphite, tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

5 Activité antioxydante

La figure 33 montre que les échantillons synthétisés ont une capacité de piégeage du radical DPPH par rapport à l'acide ascorbique, qui augmente avec la concentration de 6,25 à 400 $\mu\text{g/ml}$.

Le pouvoir d'inhibition (%) est comparé de manière significative car dans chaque ensemble, les valeurs P (0,02639, 0,0001273, 4,5910-5 et 1,5610-5) sont extrêmement faibles, ce qui indique qu'il est très peu probable que les différences observées dans l'activité antioxydante soient dues à hasard. De plus, les valeurs de différence la moins significative (LSD) (0,1188, 0,0529, 0,0789 et 0,07031) renforcent le fait que ces différences sont pratiquement significatives. Dans le contexte de l'activité antioxydante, la différence entre l'activité antioxydante moyenne calculée de quatre matériaux est supérieure au LSD, on peut alors conclure qu'il existe une différence statistiquement significative entre les groupes. Ainsi, sur la base de ces résultats, nous pouvons affirmer avec certitude qu'il existe des différences significatives dans l'activité antioxydante entre les traitements. Cela pourrait avoir des implications importantes pour comprendre l'efficacité des différents types d'antioxydants.

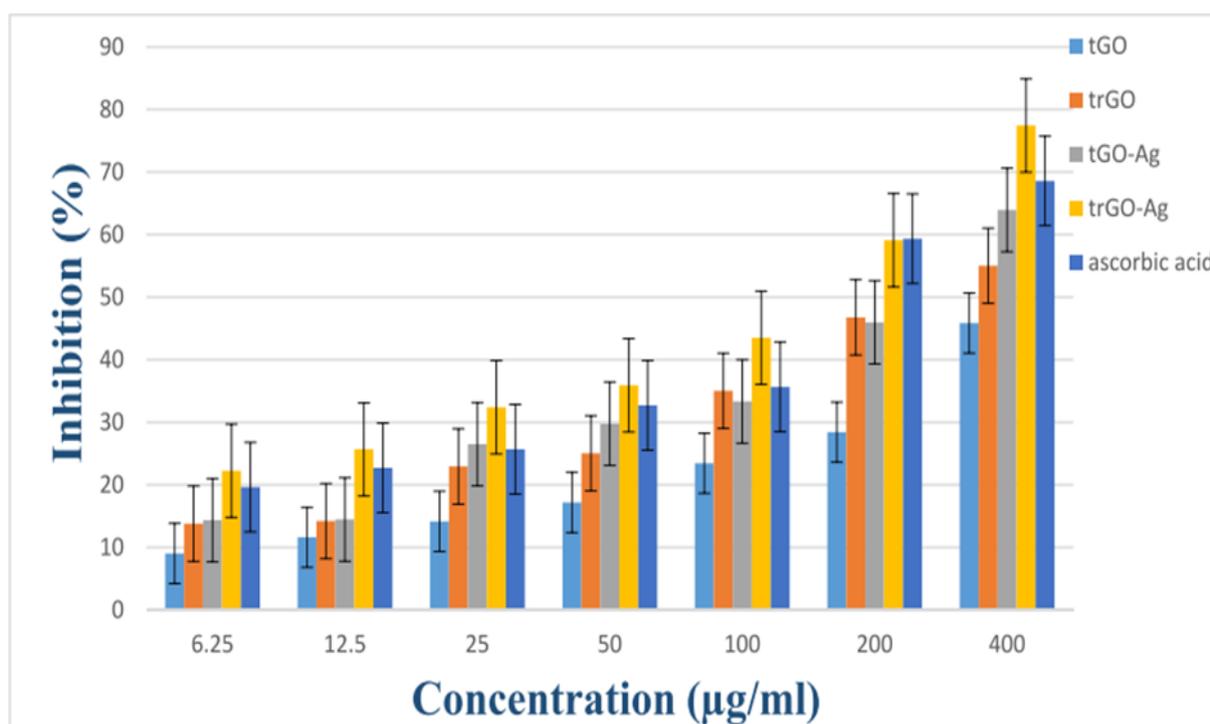


Figure 33. Activité de piégeage des radicaux libres DPPH de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites et de l'acide ascorbique avec des concentrations respectives de 6,25 à 400 $\mu\text{g/ml}$.

Ces antioxydants sont classés dans l'ordre suivant :

tGO < trGO < tGO-Ag < acide ascorbique < trGO-Ag.

Ce résultat implique une amélioration de l'activité antioxydante du nanocomposite tGO-Ag et trGO-Ag par rapport au tGO et trGO vierges respectivement. Cela peut être une conséquence des effets synergiques entre les nanoparticules d'argent et les nanomatériaux de graphène (tGO et trGO), comme le montrent les études citées dans la revue [29]. Remarquablement, le trGO a une excellente activité antioxydante, supérieure à celle du tGO, soit à l'état libre (vierge), soit attachée à l'argent, supérieure à celle de l'acide ascorbique. La tendance observée peut être expliquée par les domaines de carbone sp² sur les surfaces basales qui fonctionnaient comme des sites de récupération plutôt que comme des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène [29,30].

D'autre part, l'écart type et la variance (tableau 8) sont deux mesures statistiques qui peuvent être utilisées pour évaluer l'étendue d'un ensemble de données. Un écart type et une variance plus élevés indiquent que les données sont plus dispersées, tandis qu'un écart type et une variance plus faibles indiquent que les données sont plus étroitement regroupées autour de la moyenne. Dans le contexte de l'activité antioxydante, l'écart type et la variance peuvent être utilisés pour évaluer la cohérence de l'activité antioxydante d'un composé. Un composé avec un écart type et une variance faibles a une activité antioxydante plus constante, tandis qu'un composé avec un écart type et une variance élevés a une activité antioxydante plus variable.

De plus, l'écart type et la variance plus faibles des résultats de l'activité antioxydante pour trGO-Ag et tGO-Ag suggèrent qu'ils sont plus systématiquement efficaces que trGO et tGO. Le trGO-Ag et le tGO-Ag ont l'activité antioxydante la plus élevée et la plus constante des quatre composés testés. Cela suggère qu'ils pourraient être des candidats prometteurs pour l'utilisation dans les thérapies antioxydantes.

Table 8. Activité antioxydante de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

trGO	test1 Abs	test2 Abs	test3 Abs	Moyenne Abs	Inhibition (%)	STDEV	Variance
Contrôle Abs	0.570	0.556	0.546	0.558		0.0100	0.0002
Concentration (µg/ml)							
400	0.262	0.250	0.241	0.251	55.00	0.0084	0.0001
200	0.321	0.297	0.274	0.297	46.80	0.0189	0.0005
100	0.402	0.361	0.325	0.363	35.00	0.0314	0.0015
50	0.473	0.420	0.362	0.419	25.00	0.0455	0.0031
25	0.491	0.437	0.363	0.430	22.90	0.0522	0.0041
12.5	0.527	0.480	0.430	0.479	14.20	0.0394	0.0023
6.25	0.529	0.483	0.433	0.481	13.80	0.0392	0.0023
tGO	Test1 Abs	Test2 Abs	Test3 Abs	Moyenne Abs	Inhibition (%)	STDEV	Variance
Contrôle Abs	0.533	0.571	0.532	0.545		0.0180	0.0005
Concentration (µg/ml)							
400	0.293	0.308	0.285	0.295	45.86	0.0098	0.0001
200	0.391	0.410	0.370	0.390	28.42	0.0166	0.0004
100	0.419	0.442	0.391	0.417	23.45	0.0207	0.0006
50	0.457	0.481	0.418	0.452	17.18	0.0260	0.0010
25	0.471	0.493	0.440	0.468	14.16	0.0218	0.0007
12.5	0.484	0.500	0.462	0.482	11.61	0.0154	0.0004
6.25	0.497	0.503	0.488	0.496	09.04	0.0063	0.0001
trGO-Ag	Test1 Abs	Test2 Abs	Test3 Abs	Moyenne	Inhibition	STDEV	Var
Contrôle Abs	0.544	0.595	0.655	0.598		0.0454	0.0031
Concentration (µg/ml)							
400	0.151	0.133	0.121	0.135	77.40	0.0125	0.0002
200	0.256	0.241	0.237	0.245	49.10	0.0084	0.0001
100	0.353	0.333	0.328	0.338	43.50	0.0109	0.0002
50	0.415	0.388	0.347	0.383	35.90	0.0283	0.0012
25	0.471	0.460	0.403	0.445	32.40	0.0300	0.0014
12.5	0.439	0.404	0.370	0.404	25.70	0.0285	0.0012
6.25	0.522	0.463	0.410	0.465	22.30	0.0455	0.0031
tGO-Ag	Test1 Abs	Test2 Abs	Test3 Abs	Moyenne Abs	Inhibition (%)	STDEV	VAR
Contrôle Abs	0.60	0.54	0.49	0.54		0.0423	0.0027

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)							
400	0.19	0.21	0.19	0.20	63.90	0.0073	0.0001
200	0.30	0.29	0.29	0.29	46.00	0.0033	0.0000
100	0.35	0.38	0.36	0.36	33.30	0.0110	0.0002
50	0.37	0.39	0.38	0.38	29.80	0.0092	0.0001
25	0.38	0.41	0.40	0.40	26.50	0.0119	0.0002
12.5	0.44	0.49	0.47	0.47	14.50	0.0208	0.0006
6.25	0.44	0.49	0.47	0.47	14.40	0.0185	0.0005

6 Activité antimicrobienne

La figure 34 montre l'imagerie de l'activité antimicrobienne en utilisant le procédé des disques de diffusion. Tous les échantillons, nanocomposites vierges (tGO, trGO) et (tGO-Ag, trGO-Ag), formaient des zones d'inhibition substantielles autour de la bactérie, indiquant un effet antimicrobien significatif car les quatre valeurs p (0,00658, 5,1610-7, 2,710-10 et 1,3810-7) sont statistiquement significatives, ce qui signifie qu'il existe une réelle différence d'activité biologique entre les groupes comparés. Les valeurs LSD (1,3587, 0,7262, 0,7262 et 1,0001) fournissent des informations supplémentaires sur l'ampleur des différences entre les groupes. Dans l'ensemble, la différence d'activité bactériologique moyenne calculée qui est supérieure à la LSD indique une différence statistiquement significative entre les groupes comparés. Cependant, un quelconque effet d'inhibition a été observé avec le contrôle négatif (DMSO) contre toutes les bactéries testées.

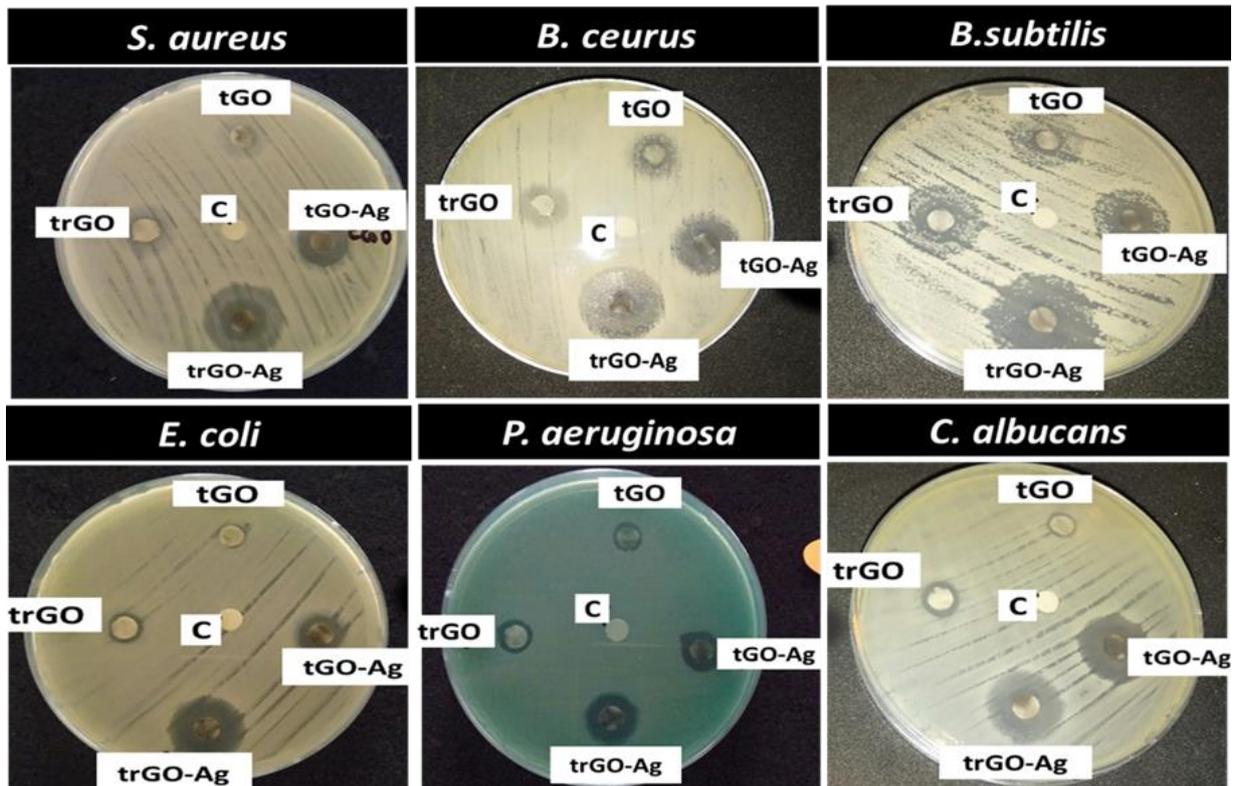


Figure 34. Photographie du résultat du test antimicrobien utilisant la méthode de diffusion sur disque contre les micro-organismes (c) contrôle.

Afin de mieux comparer les données d'activité antimicrobienne mesurées, les résultats sont tabulés (Tableau 9) et résumés Fig. 35, l'histogramme donne l'ordre suivant :

$tGO < trGO < tGO-Ag < trGO-Ag$

La zone d'inhibition maximale s'est avérée être de 22 mm pour le nanocomposite trGO-Ag contre *B. subtilis*, ce qui signifie 2,75 fois plus élevée que le trGO vierge. D'après ces résultats, il ressort que la combinaison de particules d'argent et de graphène (tGO et trGO) a montré une amélioration de l'effet antimicrobien sur les bactéries testées.

De plus, la combinaison avec le trGO était meilleure que le tGO pour les agents pathogènes bactériens à Gram négatif et à Gram positif et fongiques, et c'était la même chose avant la combinaison (tGO vierge < trGO vierge). Ces données sont en accord avec la première étude sur la toxicité bactérienne du graphène [31] et d'autres études récentes.

Ceci peut être attribué à une interaction plus forte entre les bords plus aiguisés des nano-parois réduites avec la membrane cellulaire des bactéries et/ou à un meilleur transfert de charge entre les bactéries et le bord des nano-parois réduites, ce qui a finalement abouti à plus des dommages à la membrane cellulaire des bactéries lors de l'interaction de contact, plutôt qu'une perturbation cellulaire médiée par les ROS (espèces réactives de l'oxygène) [31–34]. Ce mode d'action antimicrobien attribué à la perturbation physique [29].

Table 9. Les valeurs du diamètre de la zone d'inhibition (mm) contre les agents pathogènes bactériens à Gram négatif et à Gram positif et fongiques.

Bactérie	tGO	trGO	tGO-Ag	trGO-Ag
S. aureus	6	7	13	20
B. ceurus	7	8	15	20
B. subtilis	8	11	11	22
E. coli	7	9	11	17
P. aeruginosa	9	10	13	15
C. albicans	8	10	18.5	19

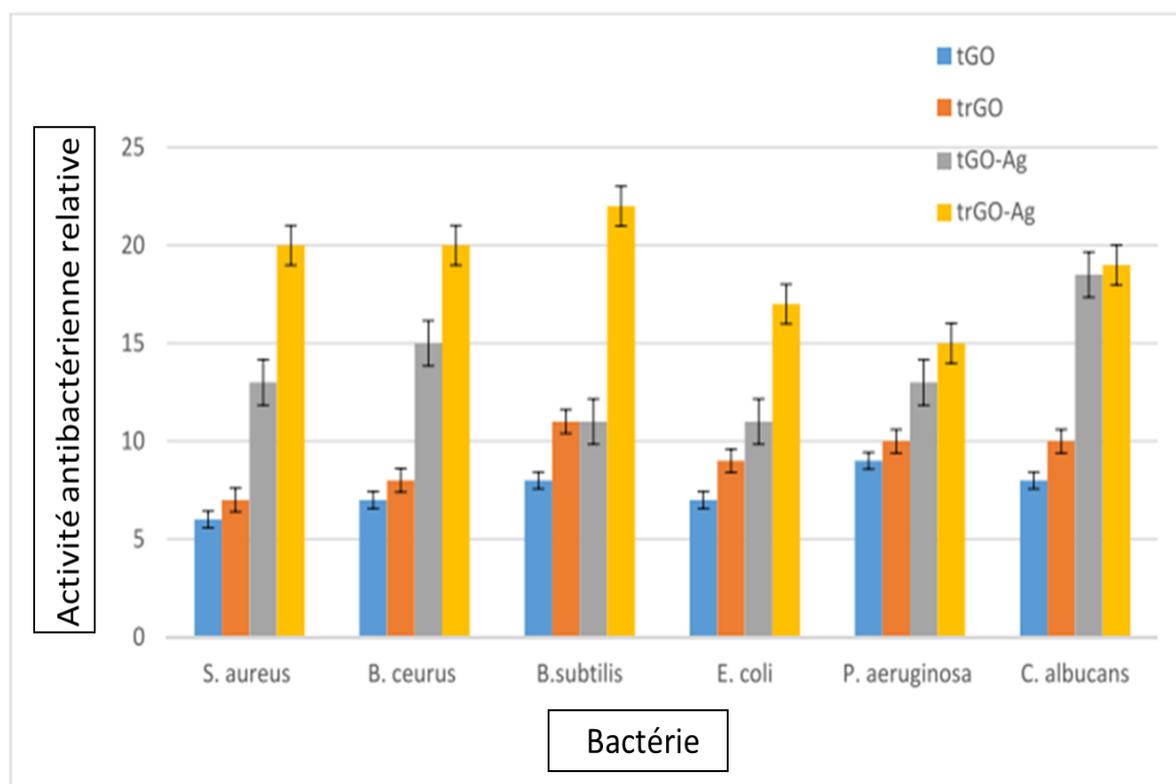


Figure 35. Histogramme antimicrobien de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

Cependant, l'écart type et la variance des données (tableau 10) pour le tGO, l'activité antimicrobienne est relativement faible pour la plupart des bactéries, ce qui indique que les données sont étroitement regroupées autour de la moyenne. Cela suggère que les résultats sont fiables et reproductibles. Cependant, l'écart type et la variance de l'activité antimicrobienne du tGO contre B.ceurus et B. subtilis est plus élevé, ce qui indique que les données sont plus dispersées. Ceci suggère que l'activité antimicrobienne du tGO contre ces deux bactéries pourrait être plus variable.

Le fait que trGO-Ag ait une activité antimicrobienne plus constante que tGO-Ag est une propriété souhaitable pour un agent antimicrobien, car cela suggère qu'il est susceptible d'être

efficace contre un large éventail d'infections bactériennes. Mais le fait que le trGO-Ag ait une activité antimicrobienne plus élevée que le tGO-Ag suggère qu'il peut être utilisé pour traiter les infections bactériennes à des doses plus faibles, ce qui peut réduire le risque d'effets secondaires. Dans l'ensemble, les données suggèrent que trGO-Ag est un agent antimicrobien prometteur susceptible d'être utilisé pour traiter un large éventail d'infections bactériennes.

Table 10. Activité antimicrobienne de tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

Antimicrobienne tGO		Diamètre de zone d'inhibition (mm)				
Bacteria	Test1	Test2	Test3	Moyenne	STDEV	Variance
S. aureus	6	6.5	5.5	6	0.41	0.25
B. ceurus	7	8	6	7	0.82	1
B. subtilis	9.5	8	6.5	8	1.22	2.25
E. coli	7	7	7	7	0.00	0.00
P. aeruginosa	9	9	9	9	0.00	0.00
C. albucans	8	8	8	8	0.00	0.00

Antimicrobienne trGO		Diamètre de zone d'inhibition (mm)				
Bacteria	Test1	Test2	Test3	Moyenne	STDEV	Variance
S. aureus	7	7	7	7	0	0
B. ceurus	8.5	8	7.5	8	0.5	0.25
B. subtilis	12	10.5	10.5	11	0.866025	0.75
E. coli	9	9	9	9	0	0
P. aeruginosa	10	10	10	10	0	0
C. albucans	10	10	10	10	0	0

Antimicrobienne tGO-Ag		Diamètre de zone d'inhibition (mm)				
Bacteria	Test1	Test2	Test3	Moyenne	STDEV	Variance
S. aureus	13	13	13	13	0	0
B. ceurus	15	15	15	15	0	0
B. subtilis	10	12	11	11	0.82	0.67
E. coli	11	11	11	11	0	0
P. aeruginosa	13	13	13	13	0	0
C. albucans	18.5	18.5	18.5	18.5	0	0

Antimicrobienne trGO-Ag		Diamètre de zone d'inhibition (mm)				
Bacteria	Test1	Test2	Test3	Moyenne	STDEV	Variance
S. aureus	20	18.5	21.5	20	1.50	2.25
B. ceurus	20	20	20	20	0.00	0.00
B. subtilis	22	22	22	22	0.00	0.00
E. coli	17	17	17	17	0.00	0.00
P. aeruginosa	15	15	15	15	0.00	0.00
C. albucans	19	19	19	19	0.00	0.00

7 Préparation de PVA-tGO-Ag et PVA-trGO-Ag nanocomposites

La préparation de PVA-tGO-Ag et PVA-trGO-Ag nanocomposites été réalisée par la technique de mélange en solution. C'est la méthode la plus simple pour fabriquer des polymère/graphène nanocomposite. Afin de réaliser cela, une pré-dispersion de nanoparticules tGO, trGO et tGO-Ag, trGO-Ag a été préparée dans le même solvant « eau » et mélangée dans le PVA en utilisant un système d'agitation et de chauffage. L'incorporation des nanocharges dans le PVA est due à des interactions interfaciales entre eux selon le schéma de figure 36. Le PVA est l'un des polymères organiques largement utilisé dans notre vie quotidienne en raison de leurs nombreux avantages. Cependant, l'un des inconvénients majeurs des polymères organiques est qu'ils sont intrinsèquement inflammables [35]. Donc, la réduction de l'inflammabilité est une préoccupation majeure des chercheurs et des scientifiques. Pour cela, nous avons étudié l'effet de l'incorporation des nanocharges tGO, trGO, tGO-Ag et trGO-Ag sur la stabilité thermique de PVA.

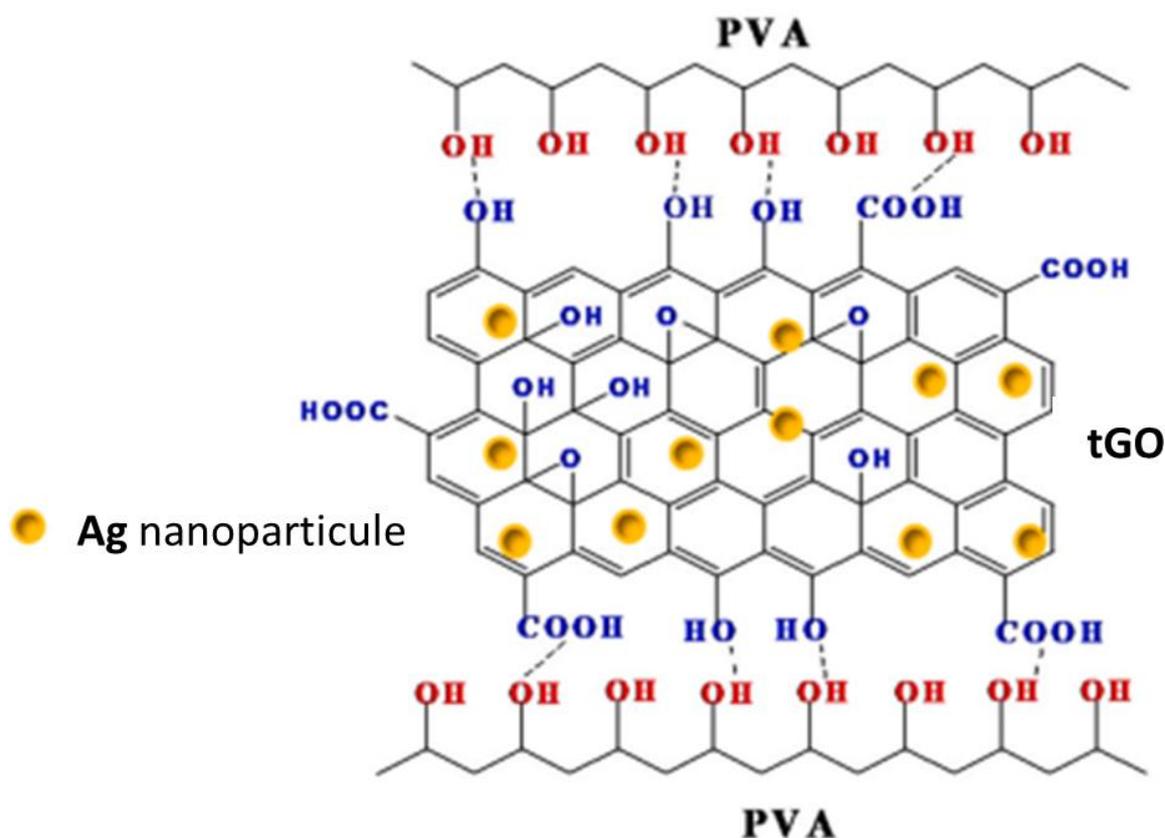


Figure 36. Présentation schématique de l'interaction entre PVA et GO dans PVA/Ag/GO.

7.1 Caractérisation ATR FTIR de des nanocomposites préparés

Les spectres ATR FTIR de PVA vierge, PVA-tGO, PVA-trGO et PVA-tGO-Ag, PVA-trGO-Ag nanocomposites sont représentés dans les figures 37 et 38 respectivement. Le spectre FTIR du PVA vierge présente une bande d'absorption comprise entre 3600 et 3000 cm^{-1} (O-H, fort étirement intermoléculaire et intramoléculaire de OH lié à l'hydrogène), les pics étant compris entre 3000 et 2800 cm^{-1} (étirement CH/CH₂), 1711 cm^{-1} (étirement du C=O des groupes esters résiduels), 1654 cm^{-1} (flexion O-H des molécules d'eau retenues dans le polymère), les pics à 1418 cm^{-1} et 1327 cm^{-1} (vibration du CH₂), à 1139 cm^{-1} (étirement vibration de C-C) et 1087 cm^{-1} (vibration d'étirement de C-O) [36].

L'intensité des spectres d'absorption, de 3000 à 3000 cm^{-1} en raison du groupe -OH du PVA vierge, diminue dans les spectres de PVA-trGO, PVA-tGO-Ag, PVA-trGO-Ag. Cela est dû à une interaction de liaison H du groupe oxygéné dans le graphène et -OH du PVA en raison des liaisons H inter et intra déjà existantes. Ce phénomène est généralement appelé barrière de liaison hydrogène [37–39]. Le spectre PVA-tGO présente les pics O-H et C-O plus intenses, cela peut être dû aux groupements oxygénés résiduels du tGO. Cependant, tous nanocomposites fabriqués présentent un spectre similaire à celui du PVA vierge.

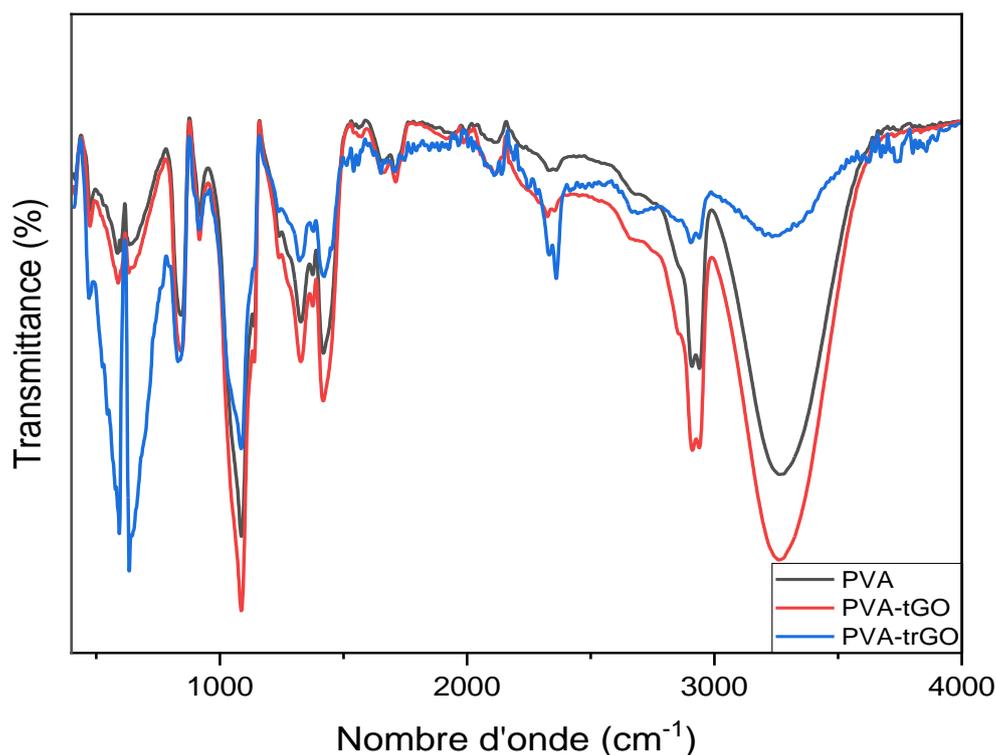


Figure 37. Spectre FTIR de PVA vierge PVA-tGO et PVA-trGO nanocomposites.

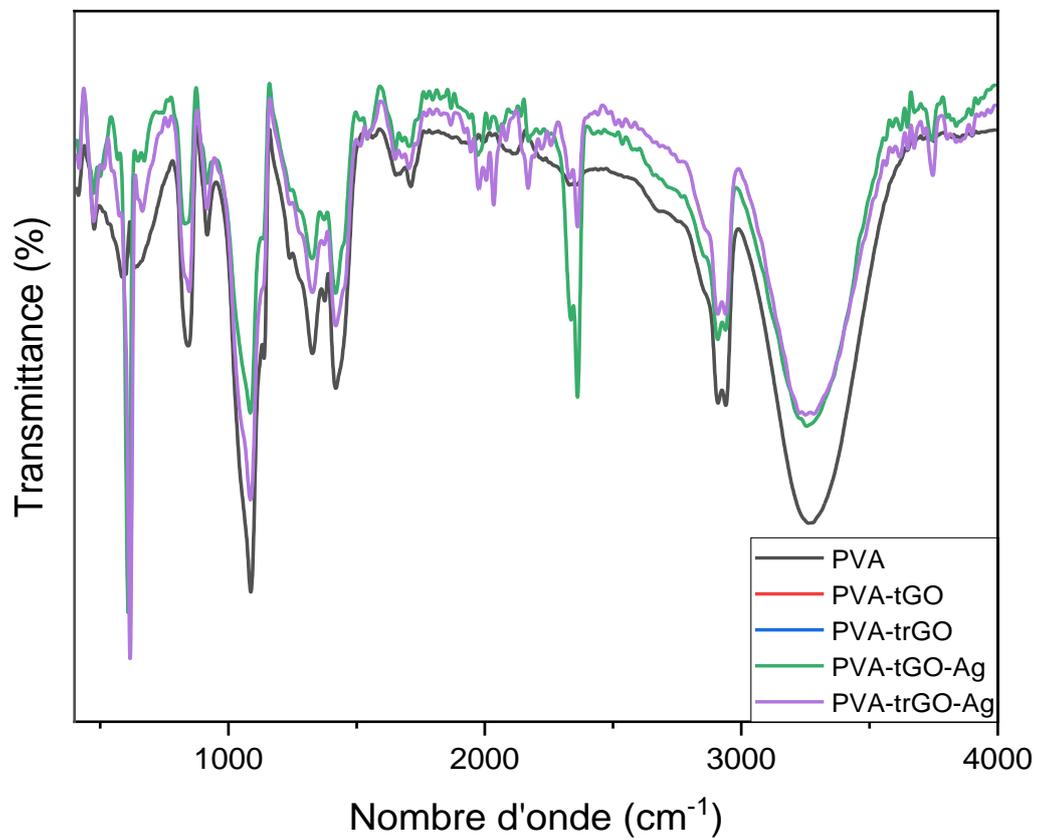


Figure 38. Spectre FTIR de PVA-tGO-Ag et PVA-trGO -Ag nanocomposites.

7.2 Etude de stabilité thermique des nanocomposites préparés

Les profils de perte de masse du PVA, PVA-tGO, PVA-trGO, PVA-tGO-Ag et PVA-trGO-Ag sont présentés sur la figure 39, la dégradation principale de PVA s'est produite entre 230 et 300 °C, suivie d'une perte de poids supplémentaire entre 350 et 465 °C. Ces deux étapes de dégradation sont attribuables respectivement à l'élimination des groupes latéraux à une température plus basse et à la dégradation du squelette polymère à une température plus élevée, conformément à la littérature antérieure [36]. Le PVA-tGO présentait un profil de perte de masse semblable à celui du PVA vierge, à l'exception d'une diminution légère due à la décomposition du tGO en dessous de 200 °C. Il est constaté des réductions de stabilité thermique similaires lors de l'intégration d'oxyde de graphène dans du PVA et d'autre polymère hydrophiles [37]. Pour le nanocomposite PVA-trGO les températures de décomposition ont été déplacées vers des températures plus élevées. Cette augmentation peut être due à l'interaction entre les bords des nano-parois réduites de trGO avec le PVA. L'intégration des AgNPs dans les nanocomposites PVA-tGO-Ag et PVA-trGO-Ag entraîne une mobilité réduite des chaînes PVA en raison de l'interaction entre les groupes AgNPs et alcool -OH, retardant ainsi le processus de dégradation. Des observations similaires ont été observées et rapportés dans la littérature pour les nanocomposites combinant un polymère et des nanoparticules d'argent [38].

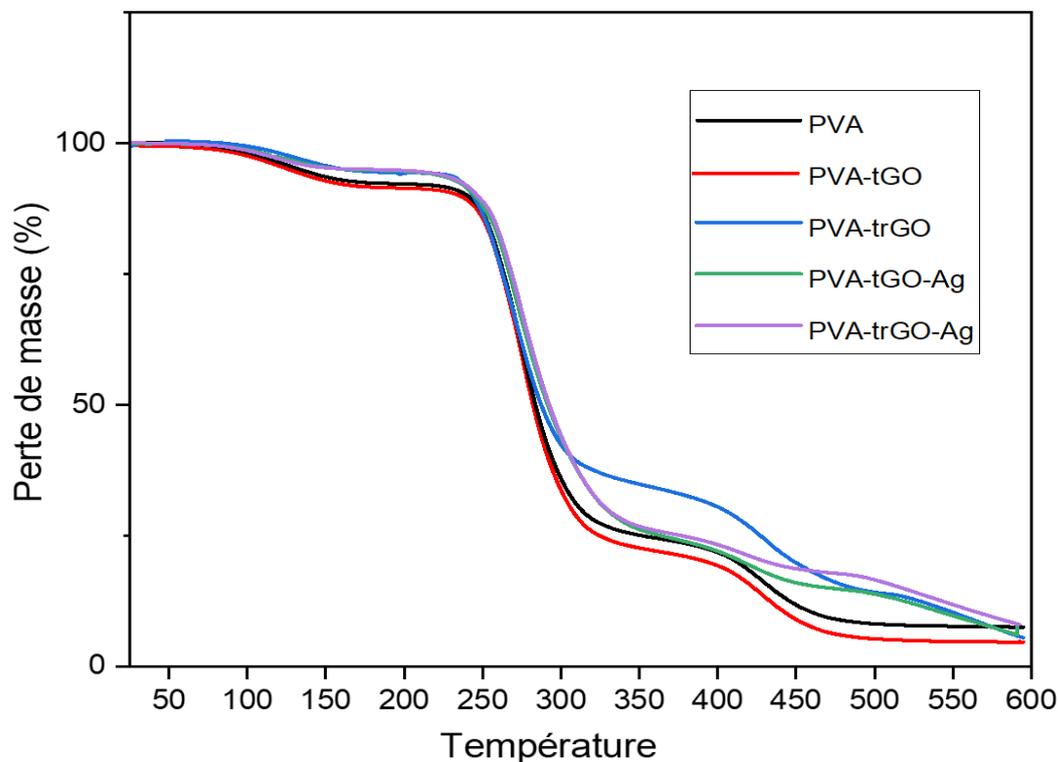


Figure 39. Analyse ATG de PVA vierge, PVA-tGO, PVA-trGO, PVA-tGO-Ag et PVA-trGO-Ag nanocomposites.

8 conclusion

Au cours de cette étude, nous avons introduit une nouvelle synthèse directe, évolutive et peu coûteuse d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit sans aucun agent réducteur chimique. Cette approche présente un intérêt considérable car elle offre un moyen plus simple d'obtenir une grande quantité de tGO et de trGO avec une stabilité thermique élevée et d'importantes propriétés antioxydantes et antimicrobiennes.

La décoration avec des AgNP sur la surface GO (et rGO) peut améliorer les propriétés physico-chimiques et biologiques. L'incorporation des particules synthétiser dans la matrice PVA augmente sa stabilité thermique. Cette combinaison favorable élargirait les utilisations des nanocomposites développés dans un large éventail d'applications.

Références bibliographiques

- [1] F. Lin, X. Tong, Y. Wang, J. Bao, Z.M. Wang, Graphene oxide liquid crystals: synthesis, phase transition, rheological property, and applications in optoelectronics and display, *Nanoscale Res Lett* 10 (2015) 435. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1139-1>.
- [2] A.M. Díez-Pascual, Development of Graphene-Based Polymeric Nanocomposites: A Brief Overview, *Polymers* 13 (2021) 2978. <https://doi.org/10.3390/polym13172978>.
- [3] C.D. Liyanage, H. Kumar, I. Perera, P.G. Abeykoon, F. Chen, J.S. Joya, S.L. Suib, D.H. Adamson, Synthesis of graphene oxide: Effect of sonication during oxidation, *Carbon* 223 (2024) 119047. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119047>.
- [4] E. Onat, Synthesis of a cobalt catalyst supported by graphene oxide modified perlite and its application on the hydrolysis of sodium borohydride, *Synthetic Metals* 306 (2024) 117621. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117621>.
- [5] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, C. Zheng, D. Xie, A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation, *Carbon* 47 (2009) 337–339. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.013>.
- [6] W. Wu, M. Liu, Y. Gu, B. Guo, H. Ma, P. Wang, X. Wang, R. Zhang, Fast chemical exfoliation of graphite to few-layer graphene with high quality and large size via a two-step microwave-assisted process, *Chemical Engineering Journal* 381 (2020) 122592. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122592>.
- [7] Y. Yan, S. Manickam, E. Lester, T. Wu, C.H. Pang, Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method, *Ultrasonics Sonochemistry* 73 (2021) 105519. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105519>.
- [8] F. Balima, Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression: cas du graphite et de la vermiculite, (n.d.).
- [9] L. Speyer, Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques, (n.d.).
- [10] A. Celzard, J.F. Marêché, G. Furdin, Modelling of exfoliated graphite, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93–179. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.01.001>.
- [11] Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao, An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder, *Carbon* 48 (2010) 1686–1689. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.063>.
- [12] X. Mei, J. Ouyang, Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature, *Carbon* 49 (2011) 5389–5397. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.019>.
- [13] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.

- [14] R. Trusovas, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, G. Niaura, R. Mažeikienė, Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation, *Carbon* 52 (2013) 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.017>.
- [15] F. Alosaimi, T. Tung, M.J. Nine, S. Kabiri, M. Moussa, D. Tran, D. Losic, Scanning Atmospheric Plasma for Ultrafast Reduction of Graphene Oxide and Fabrication of Highly Conductive Graphene Films and Patterns, *Carbon* 127 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.075>.
- [16] V. Scardaci, G. Compagnini, Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing, *C* 7 (2021) 48. <https://doi.org/10.3390/c7020048>.
- [17] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications* 143 (2007) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [18] Z. Sun, J. Vivekananthan, D.A. Guschin, X. Huang, V. Kuznetsov, P. Ebbinghaus, A. Sarfraz, M. Muhler, W. Schuhmann, High-Concentration Graphene Dispersions with Minimal Stabilizer: A Scaffold for Enzyme Immobilization for Glucose Oxidation, *Chemistry – A European Journal* 20 (2014) 5752–5761. <https://doi.org/10.1002/chem.201400098>.
- [19] R.C.L. Moreira, J.H. Oliveira, G.P. Libel, P.E.R. Amaral, E.C.A. Pereira, V.L.D. Siqueira, M.F.N.N. Grassi, E. Radovanovic, Modified polystyrene spheres/graphene oxide decorated with silver nanoparticles as bactericidal material, *Journal of Molecular Structure* 1233 (2021) 130091. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130091>.
- [20] K. Pattarith, Y. Areerob, Fabrication of Ag nanoparticles adhered on RGO based on both electrodes in dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Renewables: Wind, Water, and Solar* 7 (2020) 1. <https://doi.org/10.1186/s40807-020-00058-3>.
- [21] C.-T. Hsieh, C.-Y. Lin, Y.-F. Chen, J.-S. Lin, H. Teng, Silver nanorods attached to graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries, *Carbon* 62 (2013) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.002>.
- [22] C. Shuai, W. Guo, P. Wu, W. Yang, S. Hu, Y. Xia, P. Feng, A graphene oxide-Ag co-dispersing nanosystem: Dual synergistic effects on antibacterial activities and mechanical properties of polymer scaffolds, *Chemical Engineering Journal* 347 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.092>.
- [23] S.K. Balavandy, K. Shameli, Z.Z. Abidin, Rapid and Green Synthesis of Silver Nanoparticles via Sodium Alginate Media, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 486–497. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05007-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05007-1).
- [24] A. Zamanian, Effect of Curcuma longa tuber powder extract on size of silver nanoparticles prepared by green method, (n.d.). https://www.academia.edu/8753112/Effect_of_Curcuma_longa_tuber_powder_extract_on_size_of_silver_nanoparticles_prepared_by_green_method (accessed May 3, 2024).
- [25] S. Liu, T.H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, Y. Chen, Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced

- Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress, *ACS Nano* 5 (2011) 6971–6980. <https://doi.org/10.1021/nn202451x>.
- [26] S. Dan, H. Bagheri, A. Shahidizadeh, H. Hashemipour, Performance of graphene Oxide/SiO₂ Nanocomposite-based: Antibacterial Activity, dye and heavy metal removal, *Arabian Journal of Chemistry* 16 (2023) 104450. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104450>.
- [27] M. Muthu, S. Xavier, P. Ajith, P. Anand, Preparation and characterization studies of nano graphene oxide, *Materials Today: Proceedings* 66 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.367>.
- [28] M. Kohestanian, N. Keshavarzi, A. Pourjavadi, F. Rahmani, Fabrication of Ph and Thermal Dual-Responsive Hyperbranched Copolymer Grafted Magnetic Graphene Oxide via Surface-Initiated RAFT-SCVP for Controlled Release of DOX, (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4291095>.
- [29] A.P. Carvalho, C. Conte Junior, Green strategies for active food packagings: A systematic review on active properties of graphene-based nanomaterials and biodegradable polymers, *Trends in Food Science & Technology* 103 (2020) 130–143. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.012>.
- [30] Y. Qiu, Z. Wang, A.C.E. Owens, I. Kulaots, Y. Chen, A.B. Kane, R.H. Hurt, Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology, *Nanoscale* 6 (2014) 11744–11755. <https://doi.org/10.1039/C4NR03275F>.
- [31] O. Akhavan, E. Ghaderi, Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria, *ACS Nano* 4 (2010) 5731–5736. <https://doi.org/10.1021/nn101390x>.
- [32] J.D. Mangadlao, C.M. Santos, M.J.L. Felipe, A.C.C. de Leon, D.F. Rodrigues, R.C. Advincula, On the antibacterial mechanism of graphene oxide (GO) Langmuir–Blodgett films, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2886–2889. <https://doi.org/10.1039/C4CC07836E>.
- [33] A.M. Díez-Pascual, State of the Art in the Antibacterial and Antiviral Applications of Carbon-Based Polymeric Nanocomposites, *Int J Mol Sci* 22 (2021) 10511. <https://doi.org/10.3390/ijms221910511>.
- [34] S. Pandit, K. Gaska, R. Kádár, I. Mijakovic, Graphene-Based Antimicrobial Biomedical Surfaces, *Chemphyschem* 22 (2021) 250–263. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000769>.
- [35] P.K. Maji, Graphene-Based Polymer Nanocomposites: Materials for Future Revolution, *MOJPS* 1 (2017). <https://doi.org/10.15406/mojps.2017.01.00013>.
- [36] M. Cobos, I. De-La-Pinta, G. Quindós, M.J. Fernández, M.D. Fernández, One-step eco-friendly synthesized silver-graphene oxide/poly(vinyl alcohol) antibacterial nanocomposites, *Carbon* 150 (2019) 101–116. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.011>.
- [37] S. Mahendia, H. Wadhwa, G. Kandhol, U. Deshpande, S. Kumar, Determination of Glass Transition Temperature of Reduced Graphene Oxide-Poly(vinyl alcohol) Composites Using Temperature Dependent Fourier Transform Infrared Spectroscopy,

- Journal of Molecular Structure 1111 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.072>.
- [38] J. Jose, M. Al-Harhi, M. AlMa'adeed, J. Bhadra, S. De, Effect of graphene loading on thermomechanical properties of poly(vinyl alcohol)/starch blend, *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.41827>.
- [39] H.M. Afzal, F. Shehzad, M. Zubair, O.Y. Bakather, M.A. Al-Harhi, Influence of microwave irradiation on thermal properties of PVA and PVA/graphene nanocomposites, *J Therm Anal Calorim* 139 (2020) 353–365. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08419-x>.
- [40] W. Chen, P. Liu, L. Min, Y. Zhou, Y. Liu, Q. Wang, W. Duan, Non-covalently Functionalized Graphene Oxide-Based Coating to Enhance Thermal Stability and Flame Retardancy of PVA Film, *Nano-Micro Lett.* 10 (2018) 39. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0190-8>.
- [41] H.M. Afzal, F. Shehzad, M. Zubair, O.Y. Bakather, M.A. Al-Harhi, Influence of microwave irradiation on thermal properties of PVA and PVA/graphene nanocomposites, *J Therm Anal Calorim* 139 (2020) 353–365. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08419-x>.
- [42] R. Bryaskova, N. Georgieva, T. Andreeva, R. Tzoneva, Cell adhesive behavior of PVA-based hybrid materials with silver nanoparticles, *Surface and Coatings Technology* 235 (2013) 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.032>.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans cette thèse, la synthèse d'oxyde de graphène thermique tGO et d'oxyde de graphène thermique réduit trGO a été menée avec succès, et confirmée par plusieurs méthodes de caractérisation. Cette technique repose sur l'utilisation des acides sulfurique H_2SO_4 et nitrique HNO_3 (agents intercalaires) et d'oxydant permanganate de potassium $KMnO_4$ avec des petites quantités, sans aucune purification, ni séchage qui peuvent être détruit ou dégrader la structure. Plus intéressante, cette technique est extra-rapide (19 secondes) et valable pour la production en grande quantité (expansion de volume 45 fois) en comparant à d'autres méthodes récentes [1,2], qui utilisent des grandes quantités d'acide et des périodes très lentes (jusqu'à 3 h), ainsi que des étapes de purification et lavage sont obligatoires. La synthèse d'oxyde de graphène réduite utilisée est unique, car elle ne nécessite aucun agent réducteur chimique [3], électrochimique [4], ou des irradiations dangereux [5–8,3].

D'autres part, des nanocomposites tGO-Ag et trGO-Ag ont été préparés en utilisant simultanément le tGO comme surfactant et NaOH comme accélérateur et agent réducteur. Les propriétés physico-chimiques, thermiques, et biologiques antioxydante et antimicrobienne, sont améliorées avec succès par rapport à tGO et trGO non modifiés.

L'analyse FTIR révèle plusieurs pics caractéristiques de l'oxyde de graphène, tels que les étirements du C=C aromatique, des liaisons C=O et des liaisons O-H. Ces pics, correspondant aux groupes fonctionnels oxygénés, ont été éliminés ou affaiblis avec succès dans le trGO. Le FTIR confirme ainsi la formation d'attractions électrostatiques ou de liaisons chimiques entre les groupes fonctionnels oxygénés et les AgNPs. De même, les analyses Raman et DRX attestent la réussite des synthèses en montrant des pics typiques des nanostructures de graphène (oxydé et réduit) et des nanocomposites. Les images SEM montrent une bonne formation et exfoliation du tGO et du trGO, avec une structure feuilletée en forme de dossier présentant des rides et des plis à la surface. Une très bonne dispersion des AgNPs est également observée, sous la forme de noyaux sphériques intercalés dans les couches intermédiaires des nanofeuilles de tGO et trGO. Le DLS indique une différence de taille nanométrique entre les particules testées. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) révèlent une meilleure stabilité thermique pour le tGO et le trGO fabriqués, atteignant jusqu'à 920 °C, et augmentant encore pour les nanocomposites.

La capacité antioxydante par le piégeage du radical DPPH montre un pouvoir d'inhibition significative. Plus intéressant, le trGO présente une excellente activité antioxydante, supérieure à celle de tGO, soit à l'état libre (vierge), soit attachée à l'argent, et supérieure à celle de l'acide ascorbique. Les quatre nanoparticules synthétisées indiquent un effet antimicrobien significatif contre toutes les bactéries testées. La zone d'inhibition maximale s'est avérée être de 22 mm pour le nanocomposite trGO-Ag contre *b.subtilis*, ce qui signifie 2,75 fois plus élevée que le trGO vierge.

L'incorporation des nanoparticules tGO, trGO, tGO-Ag et trGO-Ag dans la matrice PVA est réalisée par la technique de mélange en solution. Cette modification influée positivement en améliorant la stabilité thermique de PVA vierge. C'est une intégration fructueuse qui entendait les possibilités d'utilisation dans une variété d'application dans les emballages

alimentaires antibactériens, le transport de médicaments, l'emballage de dispositifs médicaux, le traitement de l'eau, l'ingénierie tissulaire et les tissus antibactériens.

Perspectives

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont conduit à des résultats prometteurs et intéressants. Ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans le domaine des nanomatériaux basés sur les dérivés de graphène pour l'amélioration des propriétés multifonctionnelles des nanocomposites

- Il serait intéressant d'évaluer les propriétés mécaniques des matrices polymériques modifiées, parce que les dérivés de graphène ont des propriétés mécaniques excellentes.
- Il serait également intéressant d'évaluer la conductivité des matériaux fabriqués, car les dérivés de graphène et le rGO en particulier ont une forte conductivité électrique.
- Ce qui concerne les nanocomposites de matrice PVA modifié, il est préférable de réaliser une étude biologique pour savoir sa variation après l'incorporation dans le polymère.
- Il est aussi possible d'intégrer d'autres particules métalliques au lieu d'argent pour fabriquer des nanocomposites plus améliorés.

Références bibliographiques

- [1] C.D. Liyanage, H. Kumar, I. Perera, P.G. Abeykoon, F. Chen, J.S. Joya, S.L. Suib, D.H. Adamson, Synthesis of graphene oxide: Effect of sonication during oxidation, *Carbon* 223 (2024) 119047. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119047>.
- [2] E. Onat, Synthesis of a cobalt catalyst supported by graphene oxide modified perlite and its application on the hydrolysis of sodium borohydride, *Synthetic Metals* 306 (2024) 117621. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117621>.
- [3] V. Agarwal, P. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [4] A.M. Díez-Pascual, Development of Graphene-Based Polymeric Nanocomposites: A Brief Overview, *Polymers* 13 (2021) 2978. <https://doi.org/10.3390/polym13172978>.
- [5] R. Trusovas, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, G. Niaura, R. Mažeikienė, Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation, *Carbon* 52 (2013) 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.017>.
- [6] Y. He, Y.-Q. Liu, J.-N. Ma, D.-D. Han, J.-W. Mao, C.-H. Han, Y.-L. Zhang, Facile Fabrication of High-Performance Humidity Sensors by Flash Reduction of GO, *IEEE Sensors J.* 17 (2017) 5285–5289. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2721969>.
- [7] T.M.D. Alharbi, A.R.M. Alghamdi, K. Vimalanathan, C.L. Raston, Continuous flow photolytic reduction of graphene oxide, *Chem. Commun.* 55 (2019) 11438–11441. <https://doi.org/10.1039/C9CC05217H>.
- [8] F. Alotaibi, T.T. Tung, M.J. Nine, S. Kabiri, M. Moussa, D.N.H. Tran, D. Losic, Scanning atmospheric plasma for ultrafast reduction of graphene oxide and fabrication of highly conductive graphene films and patterns, *Carbon* 127 (2018) 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.075>.

ملخص

ساهم عمل هذه الأطروحة في فهم وتطوير كيمياء المواد. في هذه الدراسة، تم تصنيع مركبات نانوية جديدة ذات أداء هيكلي وحراري وبيولوجي عالي باستخدام أكسيد الجرافين وأكسيد الجرافين المرجع و، جسيمات الفضة النانوية كحشوات نانوية معززة. أيضًا، تم تقييم دمجه في مصفوفة بوليمر كحول البولي فينيل من خلال تحسين الثبات الحراري لـ كحول البولي فينيل البكر.

تم تحضير أكسيد الجرافين وأكسيد الجرافين المرجع بسرعة وبشكل مباشر عن طريق الصدمة الحرارية لبضع ثوان. بعد تعريض خليط من الجرافيت المقحم لدرجة حرارة 650 و850 درجة مئوية، حصلنا على كمية كبيرة من أكسيد الجرافين الحراري وأكسيد الجرافين الحراري المرجع، على التوالي. تم تصنيع الجسيمات النانوية الفضية على سطح أكسيد الجرافين الحراري (وأكسيد الجرافين الحراري المرجع). قمنا بدراسة المركبات النانوية لأكسيد الجرافين الحراري وأكسيد الجرافين الحراري المرجع ومركباتها النانوية الفضية باستخدام حيود الأشعة السينية، وتحليل قياس الوزن الحراري، ومطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء، والمجهر الإلكتروني الماسح، وتحليل حجم الجسيمات، ومطياف رامان.

وافقت النتائج على التوليف والتشغيل الناجح لمركبات الفضة والجرافين النانوية. لذلك، تم تقدير الثبات الحراري الاستثنائي بـ 920 درجة مئوية لأكسيد الجرافين الحراري (وأكسيد الجرافين الحراري المرجع) وزاد لمركبات الفضة النانوية المحضرة.

كشفت دراستنا للنشاط المضاد للميكروبات ومضادات الأكسدة للمواد النانوية المُصنَّعة عن أداء فعال للغاية، حيث تم إثبات النشاط المضاد للبكتيريا ضد ست سلالات بكتيرية تم اختبارها. علاوة على ذلك، لاحظنا قدرة قوية مضادة للأكسدة أعلى من قدرة حمض الأسكوربيك في مركب النانو 'أكسيد الجرافين الحراري المرجع- فضة'.

تم فحص الثبات الحراري لمصفوفات كحول البولي فينيل المعدلة من خلال تحليل قياس الوزن الحراري، وكشفت المواد النانوية الأربعة التي تم اختبارها عن زيادة في الثبات الحراري مقارنة بكحول البولي فينيل البكر.

الكلمات المفتاحية: الجرافين، جسيمات الفضة النانوية، مضادات الميكروبات، مضادات الأكسدة، المركبات النانوية، البوليمر.

Résumé

Les travaux de cette thèse ont permis de contribuer à la compréhension et au développement de la chimie des matériaux. Dans cette étude, de nouveaux nanocomposites de hautes performances structurales, thermiques et biologiques ont été fabriqués en utilisant l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit et les nanoparticules d'argent comme nanocharges de renforcement. Également, leur incorporation dans une matrice polymère PVA été évalué par l'amélioration de stabilité thermique de PVA vierge.

L'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit ont été préparés rapidement et directement par un choc thermique pendant quelques secondes. Après avoir simplement soumis un mélange de graphite intercalé à une température de 650 et 850 °C, nous avons obtenu respectivement une grande quantité de tGO et trGO. Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées sur la surface de l'oxyde de graphène thermique tGO (et de l'oxyde de graphène thermique réduit trGO). Nous avons étudié les nanocomposites tGO, trGO, tGO-Ag et trGO-Ag obtenus en utilisant la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage, l'analyse granulométrique et la spectroscopie RAMAN.

Les résultats ont approuvé la synthèse et la fonctionnalisation réussies de nanocomposites argent-graphène. Par conséquent, la stabilité thermique exceptionnelle a été estimée à 920 °C pour tGO (et trGO) de TGA et augmentée pour tGO-Ag (et trGO-Ag).

Notre étude sur l'activité antimicrobienne et antioxydante des nanomatériaux synthétisés, a révélé une performance très efficace, avec une activité antimicrobienne démontrée contre six souches bactériennes testées. De plus, nous avons observé une forte capacité antioxydante supérieure à celle de l'acide ascorbique pour le nanocomposite trGO-Ag.

La stabilité thermique des matrices de PVA modifiés été examinée par l'analyse thermogravimétrique ATG, les quatre nanomatériaux testés ont révélé une augmentation de la stabilité thermique par rapport au PVA vierge.

Mots clés : graphène, nanoparticules d'argent, antimicrobien, antioxydant, nanocomposite, polymère

Abstract

The work of this thesis contributed to the understanding and development of materials chemistry. In this study, novel nanocomposites with high structural, thermal and biological performances were fabricated using graphene oxide, reduced graphene oxide and silver nanoparticles as reinforcing nanofillers. Also, its incorporation into a PVA polymer matrix was evaluated by improving the thermal stability of pure PVA.

Graphene oxide and reduced graphene oxide were prepared quickly and directly by thermal shock for a few seconds. After simply subjecting a mixture of intercalated graphite to a temperature of 650 and 850 °C, we obtained a large amount of tGO and trGO, respectively. Silver nanoparticles were synthesized on the surface of thermal graphene oxide tGO (and reduced thermal graphene oxide trGO). We studied the obtained tGO, trGO, tGO-Ag and trGO-Ag nanocomposites using X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, particle size analysis and RAMAN spectroscopy.

The results approved the successful synthesis and functionalization of silver-graphene nanocomposites. Therefore, the outstanding thermal stability was estimated at 920 °C for tGO (and trGO) of TGA and increased for tGO-Ag (and trGO-Ag).

Our study of the antimicrobial and antioxidant activity of the synthesized nanomaterials revealed a very effective performance, with antibacterial activity demonstrated against six bacterial strains tested. Furthermore, we observed a strong antioxidant capacity higher than that of ascorbic acid for the trGO-Ag nanocomposite.

The thermal stability of the modified PVA matrices was examined by TGA thermogravimetric analysis, the four nanomaterials tested revealed an increase in thermal stability of pure PVA.

Keywords: graphene, silver nanoparticles, antimicrobial, antioxidant, nanocomposite, polymer

Annexe



Antibacterial and antioxidant activities of graphene and graphene oxide synthesis coated silver nanoparticules

Kaouter Bentedlaoui^a, Aissa Belouatek^{a,*}, Nouari Kebaili^b

^a SEAZM Laboratory, FSEI, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, 27000, Algeria

^b LAC, CNRS, University Paris Saclay, 91405 Orsay, France

ARTICLE INFO

Communicated by Maria Hlil

Keywords:

Graphene
Silver nanoparticles
Antimicrobial
Antioxidant
Nanocomposite

ABSTRACT

Graphene oxide and reduced graphene oxide were rapidly and directly prepared by a thermal shock for a few seconds. After simply subjecting a mixture of intercalated graphite to a temperature of 650 and 850 °C, we obtained a large quantity of tGO and trGO, respectively. Silver nanoparticles were synthesized on the thermal graphene oxide tGO (and thermal reduced graphene oxide trGO) surface. We investigated the obtained tGO, trGO, tGO-Ag, and trGO-Ag nanocomposites using X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, particle size analysis and RAMAN spectroscopy. The results approved the successful synthesis and functionalizing of silver-graphene nanocomposites. Hence, the exceptional thermal stability was estimated to be 920 °C for tGO (and trGO) from TGA and increased for tGO-Ag (and trGO-Ag). Our study of the antimicrobial and antioxidant activity, as an application for these nanocomposites, revealed a highly effective performance, with demonstrated antibacterial activity against six tested bacterial strains. Additionally, we observed a strong antioxidant capacity that exceeded that of ascorbic acid for the trGO-Ag nanocomposite.

1. Introduction

Graphene, a hexagonal lattice of single-bonded sp^2 carbon atoms [1–4], has captured significant interest in materials science research since its discovery in 2004 [5,2,6]. Graphene-related materials, specifically graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), are considered as reinforcing components for composite materials due to the flexible membrane of carbon [7,8]. As a result, research has focused on the preparation of GRM-based nanocomposites including those containing nanoparticles (NPs), primarily native metal NP-based GRM nanocomposites [9,10]. There are various chemical and physical methods for preparing GRM. However, producing graphene in large quantities remains a significant challenge [5,11,12]. Wei et al. have proposed a rapid preparation of GRM by microwave-assisted exfoliation [13]. Although this exfoliation can be completed within a very short time, it is limited by the preparation of the GO and requires another method of reduction, which typically involves chemicals using hydrazine hydrate, catalysts, organic solvents, sodium compounds, ascorbic acid, plant extracts, etc [5]. Furthermore, thermal annealing is used to obtain the reduced graphene oxide rGO with structural and electrical properties similar to pristine graphene [5,14–17]. To the best of our

knowledge, however, there have been no recent studies investigating a direct rapid efficient method for preparing rGO.

Herein, we proposed a novel thermal synthesis of graphene oxide tGO and reduced graphene oxide trGO, which is a direct, facile, fast, and cost-effective method. This is the first synthesis of GO and rGO that follows the same protocol by just changing the temperature. The tGO and trGO are synthesized from graphite intercalation compound (GIC) by inserting a mixture of sulfuric and nitric acid in small volumes in the presence of potassium permanganate. This mixture undergoes a thermal shock for an ultra-rapid period. Most interestingly, the tGO and trGO require a very small amount of acid. These quantities were determined from five essays with different weight ratios by comparison of thermal exfoliation coefficient (the coefficient was calculated by dividing the volume of exfoliated graphite on its precursor).

Therefore, no water-washing or effluent treatments are needed during entire graphene preparation process. The as prepared tGO, trGO were used to produce two nanocomposites decorated with silver particles using the method described by Pooresmael and Namazi [18]. AgNPs are fascinating due to their unique properties such as excellent biocompatibility, antibacterial, electrical and optical properties [9,19]. The main goal of this study remained the preparation of an upgraded

* Corresponding author.

E-mail address: aissa.belouatek@univ-mosta.dz (A. Belouatek).

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127527>

Received 9 September 2023; Received in revised form 4 December 2023; Accepted 5 December 2023

Available online 8 December 2023

0022-0248/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

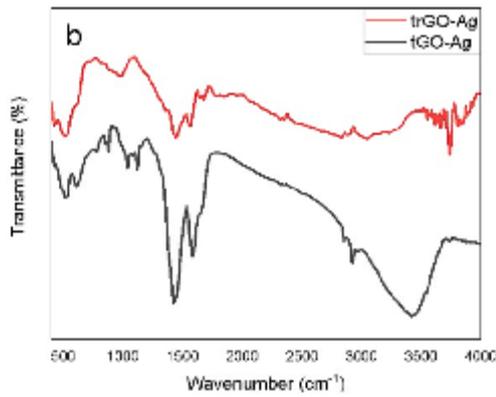


Fig. 1. FTIR spectra of (a) rGO and tGO, (b) rGO-Ag and tGO-Ag nanocomposites.

nanocomposite with high and significant physicochemical and biological properties. Thus, the four synthesized materials were characterized by physicochemical and biological analyses.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

The graphite neat was provided from FlukaChemicals. The chemical reagents such as potassium permanganate, sodium hydroxide, 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), acid ascorbic, dimethylsulfoxide (DMSO), methanol, sulfuric, nitric and hydrochloric acids were purchased from Sigma-Aldrich (Germany).

2.2. Characterisation

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded in the range of 4000–500 cm⁻¹ using a ShimadzuIR-Prestige 21 FTIR spectrometer. The powdered samples were dispersed in KBr and compressed into pellets. X-ray diffraction (XRD) patterns obtained with a MiniFlex 600 instrument equipped with Cu-K α radiation source ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) in the 2θ range 10° – 80° . The Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed using a Zeiss Supra55VP and RAMAN Spectroscopy on a Alpha300R from Oxford Instruments. The particle size of dispersions was measured by ZetasizerNanoPartica SZ-100V2 (HORIBA Scientific). The thermogravimetric analysis (TGA) was performed by using the SDT650 instrument in the temperature range 0–1000 °C at a heating rate of 10 °C/min under air atmosphere.

2.3. Synthesis of tGO

Thermal Graphene oxide was prepared by a thermal shock of intercalated graphite. Briefly, flakes of graphite (1 g) were added to a mixture of sulfuric acid and nitric acid at different weight ratios, in the presence

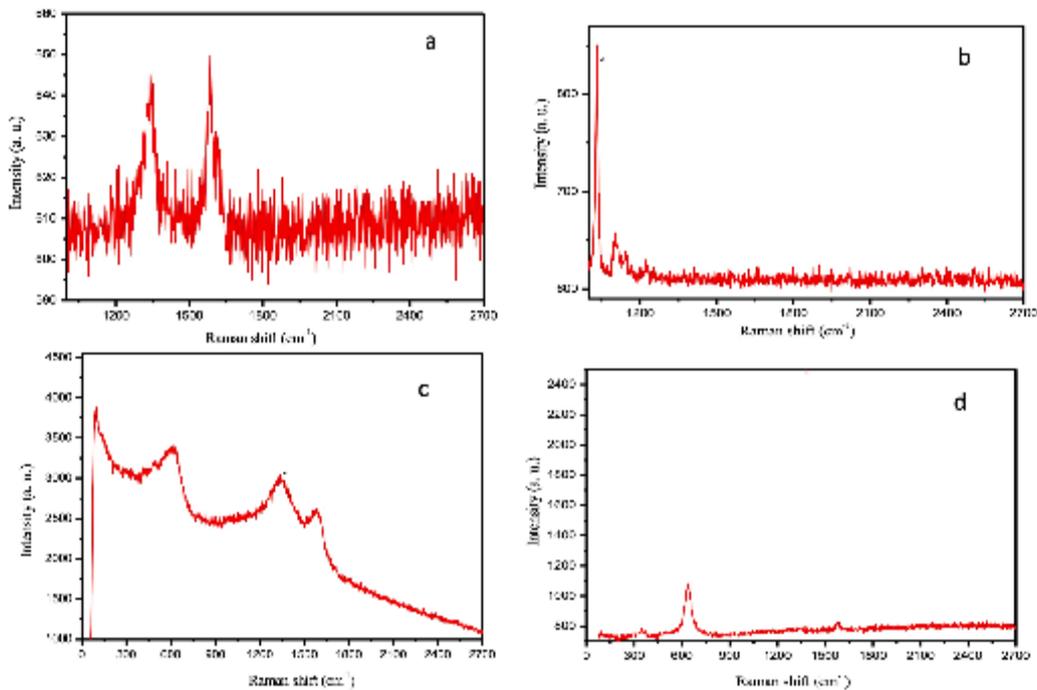


Fig. 2. Raman spectra of (a) tGO, (b) rGO, (c) rGO-Ag and (d) tGO-Ag nanocomposites.

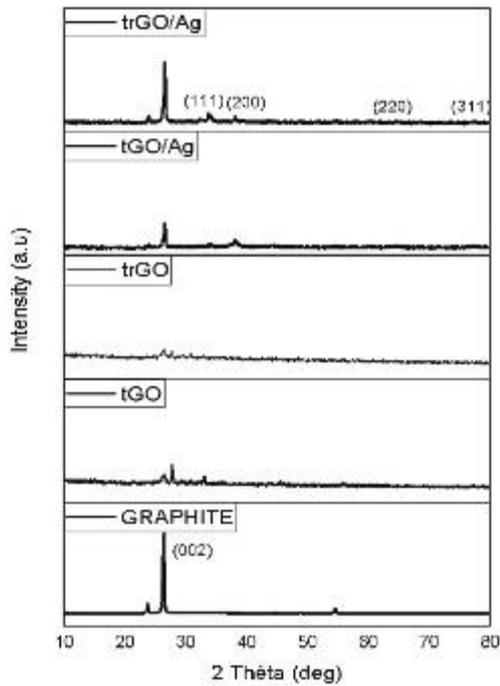


Fig. 3. XRD patterns of tGO, trGO, tGO-Ag and trGO-Ag nanocomposites.

of potassium permanganate (1 g) and mixed by a rod glass at room temperature for 3 min. In the next step, the modified intercalated graphite was transferred to a ceramic holder and subjected to a temperature of 650 degrees in a tube furnace for 15 to 19 s to finally form the tGO.

2.4. Synthesis of trGO

The same steps as intGO synthesis were redone with only one modification. The thermal reduced graphene oxide was prepared from the same modified intercalated graphite but in this protocol the mixture was exposed to a temperature of 850 degrees.

2.5. The decoration of AgNPs on the tGO surface (tGO-Ag)

The tGO-Ag nanocomposites were fabricated using the synthesized tGO as a capping agent and NaOH as an accelerator and reducing agent simultaneously [18]. Briefly, the as prepared tGO (0.15 g) was dispersed in distilled water (300 mL) for 1 h. Afterwards, AgNO_3 (0.30 g) was added under stirring (at 80 °C) for 30 min. In the following, NaOH (2.2 mL, 1 M) was added slowly to the reaction mixture under continuous stirring for 2 h. In the end, the tGO-Ag solute on was filtered and then washed with DI water for several times. The obtained tGO-Ag nanocomposite dried at 40 °C in the vacuum oven for 24 h.

2.6. The decoration of AgNPs on the trGO surface (trGO-Ag)

The same steps as in tGO-Ag decoration were redone with the as-prepared trGO for obtaining the trGO-Ag nanocomposites.

2.7. Antioxidant activity DPPH assay

The DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) scavenging activity of the samples was investigated to measure the ability of hydrogen atoms or electrons release by different compounds and nanoparticles. Thus, the method reported by Chang et al [20] was examined with slight modification. The test samples were dispersed in DMSO by sonication (45 min), 50 μl of dispersed samples ($C = 6.25\text{--}400 \mu\text{l/ml}$) were mixed with

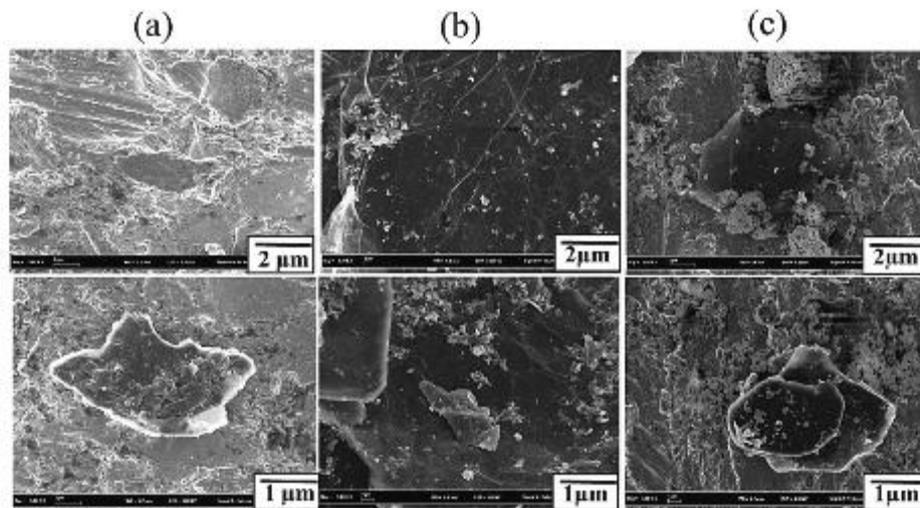


Fig. 4. SEM imaging morphologies of (a) graphite, (b) tGO, (c) trGO.

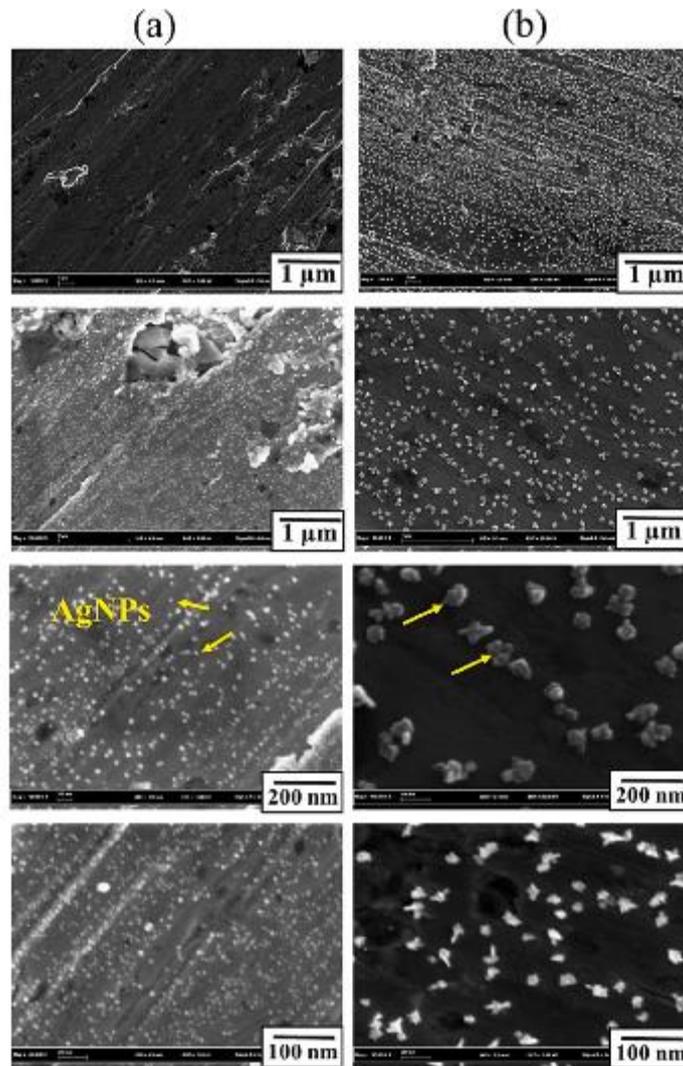


Fig. 5. SEM imaging morphologies of (a) tGO-Ag, (b) trGO-Ag nano-systems.

Table 1
The size of tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

Specimen	Particle size (nm)
tGO	147.9
trGO	118.2
tGO/Ag	54.4
trGO/Ag	56.2

1000 μl of 0.1 mM DPPH-ethanol solution and 450 μl of 50 mM Tris-HCl buffer (pH = 7.4) and vortexed thoroughly. After 25 min of incubation in the dark at room temperature, the mixtures were centrifuged for 4 min, and the absorption was monitored after 25 min at 517 nm. Ascorbic acid was used as positive control (standard). All tests performed in triplicate. The inhibition ratio (%) was calculated as follows:

$$\% \text{inhibition} = \frac{[(\text{absorbance of control} - \text{absorbance of sample}) / \text{absorbance of control}] \times 100}$$

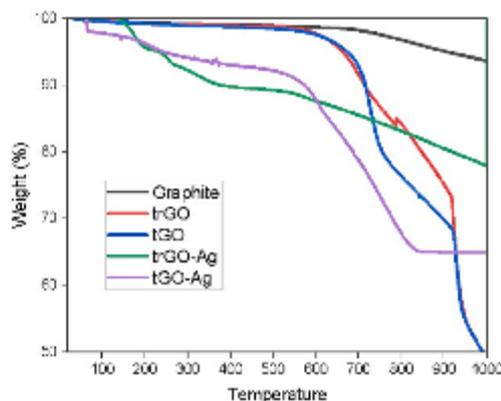


Fig. 6. Thermogravimetric analysis (TGA) of Graphite, tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

2.8. Antibacterial activity evaluation

tGO, trGO, tGO/Ag and trGO/Ag dispersions (in DMSO) were investigated for antibacterial activity using the paper-disc diffusion method (also known as the Kirby-Bauer method) against three Gram-positive bacteria: *Staphylococcus aureus* (ATCC 33862), *Bacillus subtilis* (ACCT6633), *Bacillus cereus* (ATCC 10876), and two Gram-negative bacteria: *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), and a fungal pathogen *Conidiobolus* (ATCC10231). The bacteria were inoculated into Mueller-Hinton agar (MHA) in a glass Petri plates. The samples were tested using a Whatman filter paper discs n°3 (6 mm in diameter) impregnated with 10 μ l of 4 mg/ml dispersions (previously vortexed). Blank discs impregnated with DMSO were used as negative controls. The plates were incubated overnight at 37 °C and the perimeter of all resulting areas of inhibition were measured in millimeters. The inhibition zone results represent mean from three independent replicates for each test sample.

3. Results and discussion

3.1. Fourier transform infrared spectroscopy FTIR

The FTIR of tGO, trGO nanoparticles and Ag-tGO, Ag-trGO are shown in Fig. 1. In the FTIR spectrum of tGO, because of oxidation, tGO has a broad absorption peak at 3600–3000 cm^{-1} attributed to O–H groups, the absorption at 2974 cm^{-1} is corresponding to C–H stretching. Additionally, the peaks at 1641 and 1581 cm^{-1} due to C=O stretching and aromatic C=C stretching respectively. A strong peak at 1122 cm^{-1} is confirmed as C–O bending, the peaks located at 644–581 cm^{-1} are attributed as O–H stretching out-of-plane. As expected, due to the thermal reduction these peaks corresponding to the oxygen-functional groups were successfully removed or weakened in the FTIR spectra of trGO. The peaks in 3600–3000–2974–1641–1581 cm^{-1} were vanished, and the peaks at 1122–644–581 cm^{-1} were reduced considerably, these results indicate that tGO has been successfully reduced to trGO.

As for tGO-Ag and trGO-Ag nanocomposite Fig. 1, each position and shape of the functional groups remains similar for tGO and trGO respectively. In particular, the intensity of C–O stretching vibration and O–H stretching out-of-plane decreased, whereas that of the aromatic C=C and C=O stretching vibration increased. This reverse change confirms the successful interaction between tGO-Ag and trGO-Ag, by forming a simple electrostatic attraction or chemical bond between the oxygen-containing functional groups and silver particles.

3.2. Raman spectroscopy

Raman spectroscopy was used to investigate the quality of tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites. Results are presented in Fig. 2. This efficient analysis is the simplest and most adapted tool for the characterization of carbon structure [21,22]. The spectra show two bands at 1340 cm^{-1} for G band, and 1580 cm^{-1} for D band, which are typical of graphene and graphite carbon nanostructures. The G band corresponds to the C atoms stretching that appears in all carbon structures. The D band originates from the breathing mode of aromatic rings. The integrated intensity ratio of the D band to the G band (ID/IG) has a monotonic relation to the inverse of the in-plane crystallite dimension. The ID/IG values are approximately 0.58, 0.99, 0.74, 3.28 for tGO, trGO, tGO/Ag, trGO/Ag respectively.

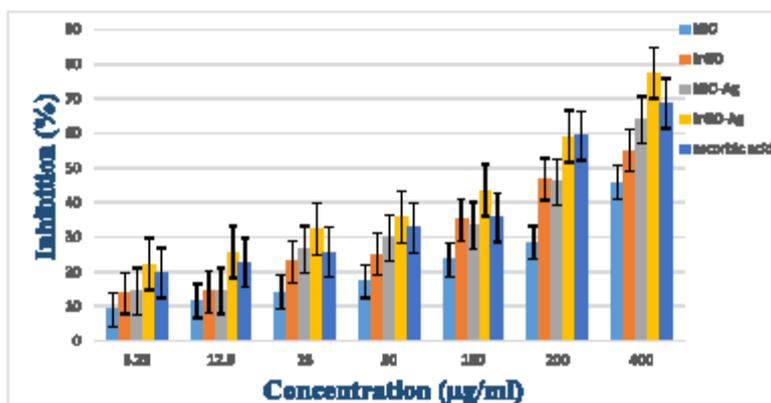


Fig. 7. DPPH radical scavenging activity of tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites and ascorbic acid with respective concentrations from 6.25 to 400 $\mu\text{g/ml}$.

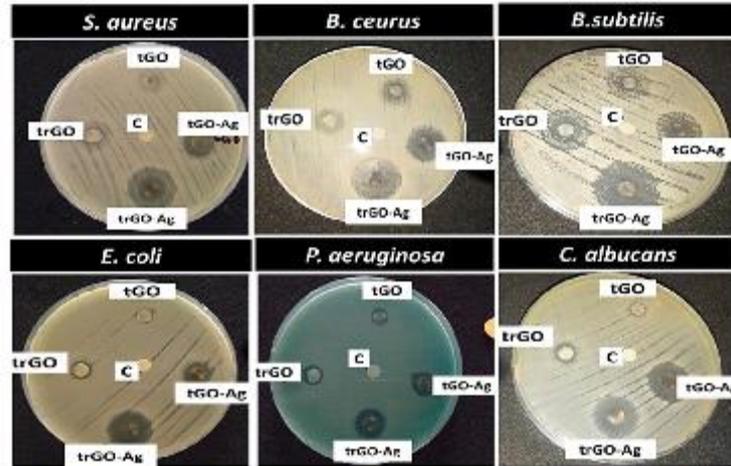


Fig. 8. Photograph of result of antibacterial test using paper-disk diffusion method against microorganisms (c) control.

Table 2

The inhibition zone diameter values (mm.) against, Gram-negative, Gram-positive bacterial and fungal pathogens.

bacteria	tGO	trGO	tGO-Ag	trGO-Ag
<i>S. aureus</i>	6	7	13	20
<i>B. cereus</i>	7	8	15	20
<i>B. subtilis</i>	8	11	11	22
<i>E. coli</i>	7	9	11	17
<i>P. aeruginosa</i>	9	10	13	15
<i>C. albicans</i>	8	10	18.5	19

3.3. X-ray diffraction XRD

The XRD of graphite neat, tGO, trGO and tGO-Ag and trGO-Ag nanocomposites are shown in Fig. 3. All XRD patterns exhibit a diffraction peak (002) reaching its highest intensity in graphite, and almost disappeared in trGO confirming the great reduction and exfoliation of tGO. It is well explaining that the graphite lattice is still retained during the conversion [23,24], the tGO-Ag and trGO-Ag nano-systems showed another four diffraction peaks at 38.06° , 44.25° , 64.47° , 77.29° which assigned to (111), (200), (220) and (311) crystal planes corresponding to face centered cubic structure of silver nanoparticles. It could be inferred from that the formation of highly purity crystal of nanocomposites.

3.4. Scanning electron microscopy SEM

The SEM imaging of neat graphite, tGO, trGO, and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites morphologies is shown in Fig. 4. Primarily, the morphology of graphite neat appears as unevenly sized flakes Fig. 4a. Observing the photographs of Fig. 4b, a good-exfoliated tGO is noted, with a folder-like sheet with wrinkles and folds on the surface of the material. This wrinkles and folds shape occur due to the interactions between the carbon structures and functional groups containing oxygen located between the sheets and their edges [25]. The trGO formed agglomerated sheets Fig. 4c as a result of the strong van der Waals forces among nanosheets after the oxygenic groups on the tGO surface being removing leading to a decrease in the distance between layers of the tGO [26,27]. Obviously, the Ag nanoparticles formed large amounts of

micronized aggregates [28]. SEM imaging in Fig. 5 show a very good dispersion of AgNPs as a spherical core intercalated into the interlayers of both of tGO and trGO nanosheets that confirms the successful loading process of AgNPs. Interestingly, it was easy to see in Fig. 5b that AgNPs aggregates on the trGO surface. While there well dispersed on the tGO surface Fig. 5a without forming distinct aggregates. These results can be explained by the interaction between AgNPs and tGO (and trGO) nanosheets. When the tGO-Ag nanosystem was built, a strong interaction was produced between oxygen-containing functional groups and AgNPs leading to an enhanced dispersion. However, the aggregate form in trGO-Ag nanosystems may be due to narrow distance between the surfaces of nanoparticles caused by the attractive van der Waals force and/or the driving force that tends to minimize the total surface energy of the system [29,30]. We can infer that the AgNPs decoration and dispersion enhance with the oxygen-containing group's interaction rather than the sp^2 carbon basal surfaces.

3.5. Particle size analysis

The particle size distribution of tGO, trGO and tGO/Ag, trGO/Ag nanocomposites is measured using DLS (Dynamic Light Scattering). As shown in Table 1, after sonication, the nanoparticle size of tGO and trGO were estimated at 147.9 nm and 118.2 nm respectively. That may be attributed to the non-spherical morphology of graphene-based materials, the model-derived diameters don't give completely real sizes [31]. The size of tGO/Ag and trGO/Ag were estimated at 54.4 nm and 56.2 nm respectively which is lower than trGO and tGO. That may be due to interaction between tGO (and trGO) and Ag particles. The DLS shows an indication of the size difference of our nanoparticles tested.

3.6. Thermogravimetric analysis TGA

The thermogravimetric analysis was carried to compare the thermal stability of graphite, tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites. Results are shown in Fig. 6. The TGA chart shows that the graphite is the most thermally stable and decomposes at higher temperature over $T = 700^\circ\text{C}$. The tGO, trGO are less thermally stable and shown a similar trend, which can be described in three different steps. Firstly, a slow weight loss reduction is observed at $T = 620^\circ\text{C}$ due to the removal of water molecules. Secondly, at $T = 750^\circ\text{C}$ and $T = 790^\circ\text{C}$ for tGO and

Table 3
Antioxidant activity of tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

Antioxidant tGO	test1 Abs	test2 Abs	test3 Abs	Average Abs	Inhibition (%)	STDEV	Variance
Control Abs	0.570	0.556	0.546	0.558		0.0100	0.0002
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)							
400	0.262	0.250	0.241	0.251	55.00	0.0084	0.0001
200	0.321	0.297	0.274	0.297	46.80	0.0189	0.0005
100	0.402	0.361	0.325	0.363	35.00	0.0314	0.0015
50	0.473	0.420	0.362	0.419	25.00	0.0455	0.0031
25	0.491	0.437	0.363	0.430	22.90	0.0522	0.0041
12.5	0.527	0.480	0.430	0.479	14.20	0.0394	0.0023
6.25	0.529	0.483	0.433	0.481	13.80	0.0392	0.0023
Antioxidant tGO	test1 Abs	test2 Abs	test3 Abs	Average Abs	Inhibition (%)	STDEV	VAR
Control Abs	0.533	0.571	0.532	0.545		0.0180	0.0005
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)							
400	0.293	0.308	0.285	0.295	45.86	0.0098	0.0001
200	0.391	0.410	0.370	0.390	28.42	0.0166	0.0004
100	0.419	0.442	0.391	0.417	23.45	0.0207	0.0006
50	0.457	0.481	0.418	0.452	17.18	0.0260	0.0010
25	0.471	0.493	0.440	0.468	14.16	0.0218	0.0007
12.5	0.484	0.500	0.462	0.482	11.61	0.0154	0.0004
6.25	0.497	0.503	0.488	0.496	9.04	0.0063	0.0001
Antioxidant trGO-Ag	test1 Abs	test2 Abs	test3 Abs	Average Abs	Inhibition (%)	STDEV	VAR
Control Abs	0.544	0.595	0.655	0.598		0.0454	0.0031
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)							
400	0.151	0.133	0.121	0.135	77.40	0.0125	0.0002
200	0.256	0.241	0.237	0.245	59.10	0.0084	0.0001
100	0.353	0.333	0.328	0.338	43.50	0.0109	0.0002
50	0.415	0.388	0.347	0.383	35.90	0.0283	0.0012
25	0.471	0.460	0.403	0.445	32.40	0.0300	0.0014
12.5	0.439	0.404	0.370	0.404	25.70	0.0285	0.0012
6.25	0.522	0.463	0.410	0.465	22.30	0.0455	0.0031
Antioxidant tGO-Ag	test1 Abs	test2 Abs	test3 Abs	Average Abs	Inhibition (%)	STDEV	VAR
Control Abs	0.60	0.54	0.49	0.54		0.0423	0.0027
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)							
400	0.19	0.21	0.19	0.20	63.90	0.0073	0.0001
200	0.30	0.29	0.29	0.29	46.00	0.0033	0.0000
100	0.35	0.38	0.36	0.36	33.30	0.0110	0.0002
50	0.37	0.39	0.38	0.38	29.80	0.0092	0.0001
25	0.38	0.41	0.40	0.40	26.50	0.0119	0.0002
12.5	0.44	0.49	0.47	0.47	14.50	0.0208	0.0006
6.25	0.44	0.49	0.47	0.47	14.40	0.0185	0.0005

trGO respectively, a significant weight loss was obtained due to the decomposition of various oxygen containing functional groups. Moreover, the reduction weight loss observed for trGO versus tGO can be explained by the reduction of oxygen functional groups confirmed by the FTIR analysis (Fig. 1). The latest higher mass loss occurring at $T = 920^\circ\text{C}$ is attributed to the decomposition of sp^2 carbon skeleton. These results reveal an excellent thermal stability of tGO and trGO compared to recent researches [32–34].

The TGA curves of nanocomposites tGO-Ag and trGO-Ag shows a weight loss up to 65 and 160 $^\circ\text{C}$ respectively indicating the decomposition of various functional groups. Furthermore, the total weight loss of nanocomposites is highly reduced compare to the one observed in the tGO, trGO systems. This behavior proves that the existence of silver particles in the structure certainly enhances the thermal stability of tGO and trGO.

3.7. Antioxidant activity

Fig. 7 shows that synthesized samples have a scavenging ability for

the DPPH radical compared with ascorbic acid, which increases with concentration from 6.25 to 400 $\mu\text{g/ml}$. The inhibition power (%) is significantly compared because in each set, the P-values (0.02639 , 0.0001273 , 4.5910^{-5} and 1.5610^{-5}) are extremely small, indicating that the observed differences in antioxidant activity are highly unlikely to be due to random chance. Additionally, the Least Significant Difference (LSD) values (0.1188 , 0.0529 , 0.0789 and 0.07031) reinforces that these differences are practically significant. In the context of antioxidant activity, the difference between the average antioxidant activity calculated of four materials is greater than the LSD, then we can conclude that there is a statistically significant difference between the groups. So, based on these results, we can confidently say that there are significant differences in antioxidant activity between the treatments. This could have important implications for understanding the efficacy of different types of antioxidants. These antioxidants are ranked in the following order: tGO < trGO < tGO-Ag < ascorbic acid < trGO-Ag.

This result implies an enhancement of the antioxidant activity of tGO/Ag and trGO/Ag nanocomposite compared to pristine tGO and trGO respectively. This may be a consequence of synergistic

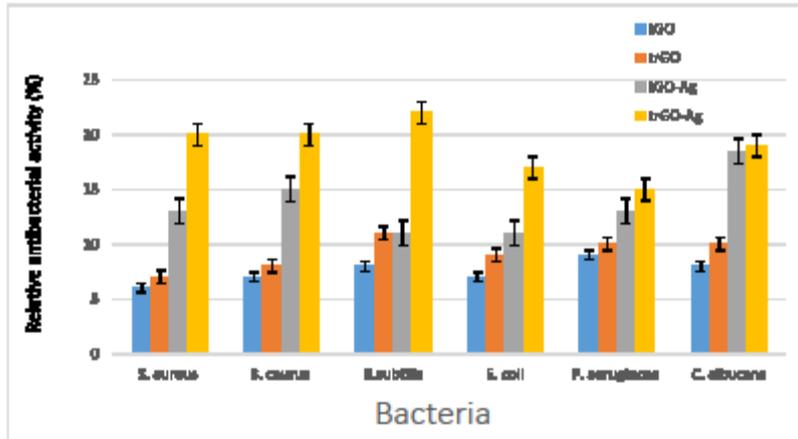


Fig. 9. Antimicrobial histogram of tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

Table 4
Antimicrobial Activity of tGO, trGO and tGO-Ag, trGO-Ag nanocomposites.

Antimicrobial tGO						
bacteria	inhibition zone diameter (mm)			average	STDEV	Variance
	test 1	test 2	test 3			
S. aureus	6	6.5	5.5	6	0.41	0.25
B. cereus	7	8	6	7	0.82	1.00
B. subtilis	9.5	8	6.5	8	1.22	2.25
E. coli	7	7	7	7	0.00	0.00
P. aeruginosa	9	9	9	9	0.00	0.00
C. albicans	8	8	8	8	0.00	0.00
Antimicrobial trGO						
bacteria	inhibition zone diameter (mm)			average	STDEV	Variance
	test 1	test 2	test 3			
S. aureus	7	7	7	7	0	0
B. cereus	8.5	8	7.5	8	0.5	0.25
B. subtilis	12	10.5	10.5	11	0.866025	0.75
E. coli	9	9	9	9	0	0
P. aeruginosa	10	10	10	10	0	0
C. albicans	10	10	10	10	0	0
Antimicrobial tGO-Ag						
bacteria	inhibition zone diameter (mm)			average	STDEV	Variance
	test 1	test 2	test 3			
S. aureus	13	13	13	13	0	0
B. cereus	15	15	15	15	0	0
B. subtilis	10	12	11	11	0.82	0.67
E. coli	11	11	11	11	0	0
P. aeruginosa	13	13	13	13	0	0
C. albicans	18.5	18.5	18.5	18.5	0	0
Antimicrobial trGO-Ag						
bacteria	inhibition zone diameter (mm)			average	STDEV	Variance
	test 1	test 2	test 3			
S. aureus	20	18.5	21.5	20	1.50	2.25
B. cereus	20	20	20	20	0.00	0.00
B. subtilis	22	22	22	22	0.00	0.00
E. coli	17	17	17	17	0.00	0.00
P. aeruginosa	15	15	15	15	0.00	0.00
C. albicans	19	19	19	19	0.00	0.00

effects between silver nanoparticles and graphene nanomaterial (tGO and trGO), as shown in the studies cited in the review [35].

Remarkably, trGO has an excellent antioxidant activity, which is higher than tGO, either in the free state (pristine), or attached to the silver that is more than ascorbic acid. The observed trend can be explained with the sp² carbon domains on basal surfaces which functioned as scavenging sites rather than oxygen-containing functional groups [35,36].

On the other hand, the standard deviation and variance (Table 3) are two statistical measures that can be used to assess how spread out a set of data is. A higher standard deviation and variance indicate that the data is more spread out, while a lower standard deviation and variance indicate that the data is more tightly clustered around the mean. In the context of antioxidant activity, the standard deviation and variance can be used to assess how consistent the antioxidant activity of a compound is. A compound with a low standard deviation and variance has a more consistent antioxidant activity, while a compound with a high standard deviation and variance has a more variable antioxidant activity.

In addition, the lower standard deviation and variance of the antioxidant activity results for trGO-Ag and tGO-Ag suggests that they are more consistently effective than trGO and tGO. The trGO-Ag and tGO-Ag have the highest and most consistent antioxidant activity of the four compounds tested. This suggests that they may be promising candidates for use in antioxidant therapies.

3.8. Antibacterial activity

Fig. 8 shows the imaging of antibacterial activity using the paper disk method. All samples, pristine (tGO, trGO) and (tGO-Ag, trGO-Ag) nanocomposites, formed substantial zones of inhibition around the bacteria indicating a significant antibacterial effect because all four of the p-values (0.00658, 5.1610⁻⁷, 2.710⁻¹⁰ and 1.3810⁻⁷) are statistically significant, which means that there is a real difference in biological activity between the groups being compared. The LSD values (1.3587, 0.7262, 0.7262 and 1.0001) provide additional information about the magnitude of the differences between the groups. Overall, the difference in average bacteriology activity calculated that is greater than the LSD indicates a statistically significant difference between the groups being compared. However, any inhibition effect was observed with negative control (DMSO) against all bacteria tested.

In order to better compare the data of antibacterial activity

measured, the results are tabulated (Table 2) and summarized Fig. 9, the histogram give the following order:

IGO < trGO < tGO-Ag < trGO-Ag

The maximal zone of inhibition was found to be 22 mm for trGO-Ag nanocomposite against *B. subtilis*, which mean 2.75 times higher than pristine trGO. From these results, it is understood that the combination of silver particles and graphene (tGO and trGO) has shown an enhancement antibacterial effect on bacteria tested.

Moreover, the combination with the trGO was better than tGO for gram-negative and gram-positive and fungal pathogen, and it was the same before the combination (tGO pristine < trGO pristine). These data agree with the first study of the bacterial toxicity of graphene [37] and other recent studies.

This can be assigned to a stronger interaction between the more sharpened edges of the reduced nano-walls with the cell membrane of the bacteria and/or a better charge transfer between the bacteria and the edge of the reduced nano-walls which finally resulted in more damage of the cell membrane of the bacteria during the contact interaction, rather than ROS (reactive oxygen species) mediated cell disruption [37–40]. This antibacterial mode of action attributed to the physical disruption [35].

However, the standard deviation and variance of the data (Table 4) for tGO antibacterial activity is relatively low for most of the bacteria, indicating that the data is tightly clustered around the mean. This suggests that the results are reliable and reproducible. However, the standard deviation and variance for tGO antibacterial activity against *B. cereus* and *B. subtilis* is higher, indicating that the data is more spread out. This suggests that the antibacterial activity of tGO against these two bacteria may be more variable.

The fact that trGO-Ag has more consistent antibacterial activity than tGO-Ag is a desirable property for an antibacterial agent, as it suggests that it is likely to be effective against a wide range of bacterial infections. But, the fact that trGO-Ag has higher antibacterial activity than tGO-Ag suggests that it can be used to treat bacterial infections at lower doses, which can reduce the risk of side effects. Overall, the data suggests that trGO-Ag is a promising antibacterial agent with the potential to be used to treat a wide range of bacterial infections.

4. Conclusions

In this study, we have introduced a novel, direct, scalable and low-cost synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide without any chemical reducing agents. This approach has considerable interest as it offers an easier way to obtain a large quantity of tGO and trGO with high thermal stability and important antioxidant and antimicrobial properties.

The decoration with AgNPs on the GO (and rGO) surface can enhance the physicochemical and biological properties. This favorable combination would broaden the uses of the developed nanocomposites in a wide range of applications in antibacterial food packaging, drug delivery, medical device packaging, water treatment, tissue engineering, and antibacterial fabrics.

CRedit authorship contribution statement

K. Bentediaouti: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology. A. Belouatek: Formal analysis, Investigation, Methodology, Supervision, Validation. N. Kebaili: .

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

References

- [1] X. Zhou, X. Huang, X. Qi, S. Wu, C. Xue, F.Y.C. Boey, Q. Yan, P. Chen, H. Zhang, In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles on Single-Layer Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Surfaces, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10842–10846, <https://doi.org/10.1021/jp903821n>.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669, <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [3] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102 (2005) 10451–10453, <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [4] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.* 6 (2007) 183–191, <https://doi.org/10.1038/nmat1049>.
- [5] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chem. Eng. J.* 405 (2021), 127018, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [6] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* 446 (2007) 60–63, <https://doi.org/10.1038/nature05545>.
- [7] E. Avci, F.E. Bantan, M. Guney, Y. YildirimAvcu, M.A. Ur Rahman, A.R. Boccacini, Biodegradable Polymer Matrix Composites Containing Graphene-Related Materials for Antibacterial Applications: A Critical Review, *Acta Biomater.* 151 (2022) 1–44, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.07.048>.
- [8] D. Chen, H. Peng, J. Li, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6027–6053, <https://doi.org/10.1021/cr300111g>.
- [9] P.K. Sethy, P. Mohapatra, S. Patra, D. Bhattacharya, S.K. Swain, Antimicrobial and barrier properties of polyacrylic acid/GO hybrid nanocomposites for packaging application, *Nano-Struct. Nano-Objects.* 25 (2021), 100747, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2021.100747>.
- [10] S.-Z. Zu, B.-H. Han, Aqueous Dispersion of Graphene Sheets Stabilized by Pluronic Copolymers: Formation of Supramolecular Hydrogel, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13651–13657, <https://doi.org/10.1021/jp9035807>.
- [11] L. Serrano-Luján, S. Victor-Román, C. Toledo, O. Saragoza-Parejo, A.H. Mansour, J. Abad, A. Amasian, A.M. Benito, W.K. Masar, A. Urbina, Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 179, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0193-1>.
- [12] M. Goswami, J. McKechnie, S.J. Pickering, A comparative LGA of different graphene production routes, *Green Chem.* 19 (2017) 5874–5884, <https://doi.org/10.1039/C7GC24440D>.
- [13] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, C. Zheng, D. Xie, A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation, *Carbon* 47 (2009) 337–339, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.013>.
- [14] E. Toghiani, G. Piroozpour, M.K. Filippidou, S. Chatzandroulis, Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications, *Microelectron. Eng.* 159 (2016) 146–150, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.03.030>.
- [15] D. Sánchez-Campos, V. Rodríguez-Lugo, F.C. Sánchez-Vargas, D. Mendonça-Anays, E.-S. Rodríguez, L.-E. Alarcón, M.I. Reyes-Valderrama, Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020), 122325, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122325>.
- [16] R. Senthil Kumar, S.M. Raj, S. Ramakrishnan, D. Kumar, N.K. Kothurkar, Thermally Reduced Graphene Oxide as a Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 2158–2165, <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16360>.
- [17] H. Saleem, M. Hameed, H. Abbas, Synthesis Route of Reduced Graphene Oxide Via Thermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Oxide, *Mater. Chem. Phys.* 204 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.020>.
- [18] M. Poommañil, H. Namazi, Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/β-cyclodextrin/GO-Ag nanocomposite with improved antibacterial and strength properties, *Polym Adv Technol.* 30 (2019) 447–456, <https://doi.org/10.1002/pat.4484>.
- [19] M. Hou, Y. Huang, L. Ma, Z. Zhang, Compositional Analysis of Ternary and Binary Chemical Mixtures by Surface-Enhanced Raman Scattering at Trace Levels, *Nanoscale Res Lett.* 10 (2015) 437, <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1142-6>.
- [20] S.T. Chang, J.H. Wu, S.Y. Wang, P.L. Kang, N.S. Yang, L.P. Shyan, Antioxidant activity of extracts from *Acacia confusa* bark and heartwood, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 3420–3424, <https://doi.org/10.1021/jf0100907>.
- [21] V. Scardad, G. Compagnini, Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing, *C. R.* 7 (2021) 48, <https://doi.org/10.3090/c7020048>.
- [22] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [23] W. Wu, M. Liu, Y. Gu, B. Guo, H. Ma, P. Wang, X. Wang, R. Zhang, Fast chemical exfoliation of graphite to few-layer graphene with high quality and large size via a two-step microwave-assisted process, *Chem. Eng. J.* 381 (2020), 122592, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122592>.
- [24] Z. Sun, J. Vivekananthan, D.A. Guichin, X. Huang, V. Kumstov, P. Ebbinghaus, A. Sarrazin, M. Mühlner, W. Schulzmann, High-Concentration Graphene Dispersions

- with Minimal Stabilizer: A Scaffold for Enzyme Immobilization for Glucose Oxidation, *Chem. A Eur. J.* 30 (2014) 5732.
- [25] R.C.L. Moreira, J.H. Oliveira, G.P. Llibel, P.E.R. Amarel, E.C.A. Pereira, V.J. D. Siqueira, M.F.N.N. Grassi, E. Radovanovic, Modified polystyrene spheres/graphene oxide decorated with silver nanoparticles as bactericidal material, *J. Mol. Struct.* 1233 (2021), 130091, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130091>.
- [26] K. Patterith, Y. Arsenok, Fabrication of Ag nanoparticles adhered on RGO based on both electrodes in dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Renewables* 7 (2020) 1, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09059-3>.
- [27] C.-Y. Hsieh, Y.-F. Chi-Yuan Lin, J.-S. Chen, Hsiung-Teng, Silver nanorods attached to graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries, *Carbon* 62 (2013) 109–116, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.092>.
- [28] C. Shuai, W. Guo, P. Wu, W. Yang, S. Hu, Y. Xia, P. Feng, A graphene oxide-Ag co-dispersing nanosystem: Dual synergistic effects on antibacterial activities and mechanical properties of polymer scaffolds, *Chem. Eng. J.* 347 (2018) 322–333, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.092>.
- [29] S.K. Balaswamy, K. Shamsi, Z.Z. Abidin, Rapid and Green Synthesis of Silver Nanoparticles via Sodium Alginate Media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015).
- [30] K. Shamsi, M.B. Ahmad, P. Shabanzadeh, E.A. Jaffer Al-Mulla, A. Zamanian, Y. Abdollahi, S.D. Jazayeri, M. Bili, F.A. Jallilian, R.Z. Haroon, Effect of *Curcuma longa* tuber powder extract on size of silver nanoparticles prepared by green method, *Res Chem Intermed.* 40 (2014) 1313–1325, <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1040-4>.
- [31] S. Liu, T.H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, Y. Chen, Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress, *ACS Nano* 5 (2011) 6971–6980, <https://doi.org/10.1021/nr202451x>.
- [32] S. Das, H. Bagheri, A. Shahdizadeh, H. Hasbani, Performance of graphene Oxide/SiO₂ Nanocomposite-based: Antibacterial Activity, dye and heavy metal removal, *Arab. J. Chem.* 16 (2023), 104450, <https://doi.org/10.1016/j.arabjce.2022.104450>.
- [33] M. Sayyami-Mofini, S. Sharif John Xavier, P. Ajith, D. Prem Anand, Preparation and characterization studies of nano graphene oxide, *Materials Today: Proceedings* 66 (2022) 2449–2454, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.367>.
- [34] M. Khehtanian, N. Keshavarzi, A. Pourjavah, F. Bahmani, Fabrication of pH and thermal dual-responsive hyperbranched copolymer grafted magnetic graphene oxide via surface-initiated RAFT-SCVP for controlled release of DOX, *Mater. Today Commun.* 35 (2022), 105504, <https://doi.org/10.1016/j.matcom.2022.105504>.
- [35] A.P.A. de Carvalho, G.A. Costa Junior, Green strategies for active food packaging: A systematic review on active properties of graphene-based nanomaterials and biodegradable polymers, *Trends Food Sci. Technol.* 103 (2020) 130–143, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.012>.
- [36] Y. Qiu, Z. Wang, A.C.E. Owens, I. Kudaota, Y. Chen, A.B. Kane, R.H. Hurt, Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology, *Nanoscale* 6 (2014) 11744–11755, <https://doi.org/10.1039/C4NR03275F>.
- [37] O. Akhavan, E. Ghaderi, Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria, *ACS Nano* 4 (2010) 5731–5736, <https://doi.org/10.1021/nl101390t>.
- [38] J.D. Margalho, C.M. Santos, M.L.L. Felipe, A.C.C. de Leon, D.F. Rodrigues, R. C. Advincula, On the antibacterial mechanisms of graphene oxide (GO) Langmuir-Blodgett films, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2886–2889, <https://doi.org/10.1039/C4CC07836E>.
- [39] A.M. Díaz-Pascual, State of the Art in the Antibacterial and Antiviral Applications of Carbon-Based Polymeric Nanocomposites, *Int J Mol Sci.* 22 (2021) 10511, <https://doi.org/10.3390/ijms221910511>.
- [40] S. Pandit, K. Gaska, R. Kádár, I. Mijakovic, Graphene-Based Antimicrobial Biomedical Surfaces, *ChemPhysChem* 22 (2021) 250–263, <https://doi.org/10.1002/cphc.202000769>.