

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi- Tébessa



**Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie**

**Département : Sciences de la matière**

**THÈSE**

**Présentée et soutenue publiquement en vue de l'obtention  
du diplôme de Doctorat LMD**

**Par:**

**M<sup>me</sup> BAYOUD Randa**

**Domaine: Sciences de la Matière**

**Spécialité : Chimie appliquée**

**Intitulée**

**Valorisation des activités biologiques des extraits de  
plante et leurs applications comme inhibiteurs de  
produits toxiques pour la santé et l'environnement**

Soutenue le : 15 / 07 / 2026

Devant le Jury composé de :

|                         |                   |                           |               |
|-------------------------|-------------------|---------------------------|---------------|
| <b>BOUKHEDENA Wafia</b> | <b>MCA</b>        | Université de Tébessa     | Présidente    |
| <b>BOUDIBA Louiza</b>   | <b>Professeur</b> | Université de Tébessa     | Encadrante    |
| <b>CHABBI Kawther</b>   | <b>MCA</b>        | Université Oum El Bouaghi | Co-encadrante |
| <b>LOUNICI Hakim</b>    | <b>Professeur</b> | Université de Bouira      | Examineur     |
| <b>DJELLAB Sihem</b>    | <b>MCA</b>        | Université de Tébessa     | Examinatrice  |
| <b>ZEGHIB Assia</b>     | <b>MCA</b>        | Université de Tébessa     | Examinatrice  |

**2025/2026**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ﴾

سورة المجادلة، الآية 11

# Dédicace

À mes chers parents,  
dont les prières ont éclairé mon chemin et soutenu chacun de mes pas,  
et tout particulièrement à ma défunte mère رَحِمَها الله.

À mon époux,  
qui m'a soutenue de tout son cœur, a cru en moi et m'a encouragée  
sans relâche tout au long de ce parcours,

À mes chers enfants, ma source constante de force et de motivation.

À ma chère sœur, à son époux et à ses filles  
dont l'attention, la présence et le soutien furent pour moi un appui  
précieux,

À mon amie Salîha.  
pour sa bienveillance et les précieux moments de soutien et  
d'encouragement partagés, ainsi qu'à ses filles.

À ma famille,  
qui a cru en moi lorsque je faiblissais et m'a encouragée lorsque  
j'hésitais.

À chaque enseignant qui m'a enseigné que la science est une mission  
avant d'être une profession,

À tous ceux qui croient que les plantes de la terre recèlent des secrets  
qu'Allah a disposés pour le bien de l'humanité.

Je dédie ce travail.

## Remerciements

Tout d'abord, je rends grâce au tout-Puissant Allah qui m'a accordé la force et la patience nécessaires à l'accomplissement de ce modeste travail. J'adresse également mes sincères remerciements à ma famille pour son encouragement, son soutien indéfectible et ses constants sacrifices.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au **Pr. Louiza BOUDIBA**, ma directrice de thèse, pour son encadrement exceptionnel, ses précieux conseils, ses encouragements constants et sa générosité tout au long de ce travail. Mes remerciements vont également au **Pr. Samah BOUDIBA**, directrice du laboratoire LACRE, pour son accompagnement, l'environnement scientifique qu'elle a contribué à créer, ainsi que pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'être membre invitée à ma soutenance. Je remercie également **Dr. Kawther CHABBI**, ma co-directrice pour son implication, à la fois rigoureuse et bienveillante, et qui a été d'un soutien inestimable et demeure pour moi un modèle de dévouement scientifique.

Je témoigne ma profonde reconnaissance à **Dr. Wafia BOUKHEDENA**, qui m'a accordé l'honneur de présider ce jury. Son engagement et l'intérêt soutenu qu'elle a manifesté pour cette recherche ont été, pour moi, un encouragement décisif et une marque de confiance inestimable.

J'adresse mes sincères remerciements au **Pr. Hakim LOUNICI**, à **Dr. Assia ZEGHIB**, et à **Dr. Sihem DJELLAB**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être membres du jury de cette thèse, pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail, ainsi que pour leurs remarques constructives et pertinentes.

Je remercie également le **Dr. Karima HANINI**, dont les conseils avisés, la patience exceptionnelle et la disponibilité constante furent pour moi un appui de chaque instant, une présence qui a laissé dans mon cœur une empreinte indélébile. Je remercie de même le **Dr. Alfred Ngege Tamfu** (Cameroun), par-delà les kilomètres, son soutien indéfectible et sa participation majeur dans les travaux de cette thèse. Il a été une source majeure de motivation et de force, sans laquelle ce parcours eût été plus difficile.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous mes collègues pour leur soutien précieux. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au **Dr. Habiba SOLTANI**, son aide, sa disponibilité et ses encouragements m'ont accompagnée à chaque étape, et je lui suis infiniment reconnaissante.

Je remercie également mes amis, ainsi que toutes les personnes qui, directement ou indirectement, m'ont soutenue. Leur présence a rendu ce parcours de recherche à la fois enrichissant sur le plan scientifique et inoubliable sur le plan humain.

## ملخص

بدأ هذا البحث بدراسة إثنوبوتانية أُجريت في منطقة الشريعة، وهدفت إلى توثيق استخدام النباتات من قبل السكان المحليين لأغراض طبية وغذائية وبيطرية وغيرها. تم جمع البيانات من خلال مقابلات شبه مهيكلة، وأسفرت النتائج عن تحديد 58 نوعاً نباتياً، مع وجود درجة عالية من الاتفاق بين المشاركين حول استخداماتها وطرق تحضيرها. كما تم تسجيل خمسة نباتات سامة معروفة محلياً، مما يعكس الوعي التقليدي بمخاطرها المحتملة. بناءً على هذه النتائج، أُجريت دراسة ببليوغرافية معمقة أدت إلى اختيار نبات *O. acaulon* لإجراء دراسة مفصلة عليه لندرة الأبحاث السابقة المتعلقة به. وقد تبين أن هذا النوع يُستخدم تقليدياً لكنه لم يُدرس علمياً بشكل كافٍ، رغم تصنيفه كنبات اجتياحي وعدم وجود دراسات سابقة لتثمينه. تم تحضير مستخلصات إيثانولية ومائية من الأوراق والأزهار والبذور، وتم تقييم تركيبها الكيميائي النباتي، كما تم تحديد الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفعالة بيولوجياً. في مرحلة لاحقة، تم تخليق جسيمات نانوية من أكسيد الزنك بطريقة صديقة للبيئة باستخدام هذا النبات. وتم توصيف خصائصها الفيزيائية والكيميائية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، والأشعة السينية. وأكدت النتائج نجاح عملية التخليق، بمتوسط حجم جسيمات يقارب 18 نانومتر. أظهرت الجسيمات النانوية المحضرة نشاطاً مضاداً للميكروبات بشكل ملحوظ، كما تمكنت من تثبيط تكوين الأغشية الحيوية (Biofilm) وظاهرة الاستشعار الجماعي (Quorum sensing)، مما يدل على قدرتها في تقليل ضرر الكائنات الدقيقة ومقاومتها. بالإضافة إلى ذلك، أظهر تقييم السمية الخلوية باستخدام نموذج الخميرة أن هذه الجسيمات تتميز بسمية منخفضة، مع نسبة بقاء خلوية مرتفعة وتأثيرات مثبطة للنمو (cytostatic) بشكل أساسي، مما يشير إلى توافق حيوي جيد وسلامة في التطبيقات البيولوجية المحتملة. كما أظهرت الدراسات الحاسوبية (*in silico*) تأثيراً مثبطاً قوياً لبروتين HSP90، إلى جانب خصائص دوائية جيدة وسمية منخفضة. علاوة على ذلك، تم إدماج المستخلصات النباتية وجسيمات أكسيد الزنك النانوية في حمامات الطلاء الكهربائي للزنك. وأظهرت تحاليل EIS ومنحنيات تافل والمجهر الإلكتروني الماسح والبروفيلومتري تحسناً كبيراً في لمعان الطلاء ومقاومته للتآكل، حيث بلغت كفاءة الحماية 97%. تؤكد هذه النتائج فعالية نبات *O. acaulon* كمصدر مستدام وواعد للتطبيقات البيئية والصناعية والبيولوجية.

### الكلمات المفتاحية

الإثنوبوتاني، *Onopordum acaulon*، المستخلصات النباتية، الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك، النشاط البيولوجي، الطلاء الكهربائي للزنك، مقاومة التآكل.

## Abstract

This research started with an ethnobotanical study conducted in the Cheria delegated province, aiming to document the use of plants by the local population for medicinal, food, veterinary, and other purposes. Data were collected through semi-structured interviews. The results led to the identification of 58 plant species, with a high level of agreement among informants regarding their uses and preparation methods. Five locally known toxic plants were also recorded, reflecting traditional awareness of their potential risks. These findings led to the selection of *O. acaulon* for further study. This species was found to be traditionally used and scientifically unexplored, despite being classified as an invasive plant. Ethanolic and aqueous extracts were prepared from leaves, flowers, and seeds and their phytochemical composition was evaluated. Optimal conditions for the extraction of bioactive compounds were also determined. In a subsequent stage, environmentally friendly zinc oxide nanoparticles were synthesized using this plant. The physicochemical properties of the nanoparticles were characterized using UV-Visible spectroscopy, FTIR, SEM, and X-ray diffraction analyses. The results confirmed successful synthesis, with an average particle size of approximately 18 nm. The synthesized nanoparticles exhibited significant antimicrobial activity and were able to inhibit biofilm formation and quorum sensing, indicating their potential role in reducing microbial virulence and resistance. In addition, cytotoxicity assessment using a yeast model revealed low toxicity, high cell viability and predominantly cytostatic effects, suggesting good biocompatibility and safety for potential biological applications. *In-silico* studies further demonstrated a strong inhibitory effect against the HSP90 protein, along with favorable pharmacological and toxicity profiles. Furthermore, plant extracts and zinc oxide nanoparticles were incorporated into zinc electroplating baths. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization curves, SEM, and profilometric analyses revealed substantial improvements in coating brillantness and corrosion resistance, with a protection efficiency reaching up to 97%. Overall, these results confirm the effectiveness of *O. acaulon* as a sustainable and promising source for environmental, industrial, and health-related applications.

**Keywords:** Ethnobotany, *Onopordum acaulon*, plant extracts, zinc oxide nanoparticles, biological activity, zinc electroplating, corrosion resistance.

## Résumé

Cette recherche a débuté par une étude ethnobotanique menée dans la wilaya déléguée de Chéria, visant à documenter l'utilisation des plantes par la population locale à des fins médicinales, alimentaires, vétérinaires et autres. Les données ont été recueillies au moyen d'entretiens semi-structurés. Les résultats ont permis d'identifier 58 espèces végétales, avec un niveau élevé de consensus entre les informateurs concernant leurs usages et leurs méthodes de préparation. Cinq plantes toxiques connues localement ont également été recensées, reflétant la connaissance traditionnelle de leurs risques potentiels. Sur la base de ces résultats, une étude bibliographique approfondie a été réalisée, conduisant à la sélection de la plante *O. acaulon* pour une étude plus poussée. Espèce invasive à usage traditionnel, elle reste scientifiquement inexplorée et sans valorisation antérieure. Des extraits éthanoliques et aqueux issus des feuilles, fleurs et graines ont été préparés, puis leur composition phytochimique évaluée. Les conditions optimales d'extraction des composés bioactifs ont également été déterminées. Par la suite, cette plante a été utilisée pour la synthèse verte de ZnO-Nps via une approche respectueuse de l'environnement. Les nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible, FTIR, MEB et diffraction des rayons X, confirmant une synthèse réussie avec une taille moyenne des particules d'environ 18 nm. Leur inhibition du biofilm et du quorum sensing suggère un potentiel contre la virulence et la résistance microbiennes. De plus, l'évaluation de la cytotoxicité à l'aide d'un modèle de levure a révélé une faible toxicité, une forte viabilité cellulaire et des effets principalement cytostatiques, confirmant une bonne biocompatibilité et une sécurité favorable pour de potentielles applications biologiques. Des études *in-silico* ont également démontré un effet inhibiteur marqué sur la protéine HSP90, avec des profils pharmacologiques et toxicologiques favorables. Par ailleurs, les extraits végétaux et les nanoparticules ont été incorporés dans des bains de zingage électrolytique. Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), courbes de Tafel, MEB et profilométrie ont révélés des améliorations significatives de la brillance des revêtements et de la résistance à la corrosion, avec une efficacité de protection atteignant jusqu'à 97 %. Ces résultats confirment l'efficacité d'*O. acaulon* comme source durable et prometteuse pour des applications environnementales, industrielles et sanitaires.

**Mots-clés :** Ethnobotanique, *Onopordum acaulon*, extraits végétaux, nanoparticules d'oxyde de zinc, activité biologique, électrodéposition, résistance à la corrosion.

## Table des matières

|                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Liste des abréviations .....                                                                                                                                                                              | I   |
| Liste des tableaux .....                                                                                                                                                                                  | V   |
| Liste des figures .....                                                                                                                                                                                   | VII |
| INTRODUCTION.....                                                                                                                                                                                         | 1   |
| Chapitre I. Ethnobotanique et importance ethnopharmacologique d' <i>Onopordum acaulon</i>                                                                                                                 |     |
| Introduction .....                                                                                                                                                                                        | 3   |
| 1. Généralités sur l'ethnobotanique et l'ethnopharmacologie .....                                                                                                                                         | 4   |
| 1.1. Définition de l'ethnobotanique .....                                                                                                                                                                 | 4   |
| 1.2. Définition de l'ethnopharmacologie .....                                                                                                                                                             | 5   |
| 1.3. Importance des enquêtes ethnobotaniques .....                                                                                                                                                        | 6   |
| 2. Présentation botanique d' <i>Onopordum acaulon</i> .....                                                                                                                                               | 7   |
| 2.1. Classification taxonomique.....                                                                                                                                                                      | 7   |
| 2.2. Description morphologique.....                                                                                                                                                                       | 8   |
| 2.3. Répartition géographique.....                                                                                                                                                                        | 9   |
| 2.3.1. Répartition mondiale .....                                                                                                                                                                         | 9   |
| 2.3.2. Distribution en Algérie .....                                                                                                                                                                      | 9   |
| 2.3.3. Habitat écologique.....                                                                                                                                                                            | 9   |
| 2.4. Conditions écologiques et adaptation environnementale.....                                                                                                                                           | 10  |
| 2.4.1. Climat .....                                                                                                                                                                                       | 10  |
| 2.4.2. Sols .....                                                                                                                                                                                         | 10  |
| 2.4.3. Résistance aux stress environnementaux .....                                                                                                                                                       | 10  |
| 2.5. Métabolites secondaires et intérêt phytochimique d' <i>Onopordum acaulon</i> .....                                                                                                                   | 10  |
| 2.6. Intérêt scientifique et justification de la présente étude .....                                                                                                                                     | 13  |
| Conclusion .....                                                                                                                                                                                          | 13  |
| Chapitre II. Activités biologiques et anticorrosion des extraits végétaux et des nanoparticules :<br>étude expérimentale et investigation <i>in silico</i> des composés phytochimiques vis-à-vis de HSP90 |     |
| Introduction .....                                                                                                                                                                                        | 15  |
| 1. Nanoparticules biosynthétisées.....                                                                                                                                                                    | 17  |
| 1.1. Généralités sur les nanoparticules.....                                                                                                                                                              | 17  |
| 1.2. Synthèse verte des nanoparticules à partir des extraits végétaux.....                                                                                                                                | 17  |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.3. Importance des métabolites secondaires des plantes dans la formation des nanoparticules ..... | 18 |
| 2. Généralités sur la corrosion et la protection des aciers .....                                  | 18 |
| 2.1. Définition de la corrosion .....                                                              | 18 |
| 2.2. Corrosion électrochimique de l'acier.....                                                     | 19 |
| 2.3. Facteurs influençant la corrosion .....                                                       | 21 |
| 2.3.1. Caractéristiques du métal .....                                                             | 21 |
| 2.3.2. Environnement .....                                                                         | 22 |
| 2.3.3. Concentration de l'électrolyte .....                                                        | 23 |
| 2.3.4. Potentiel d'électrode.....                                                                  | 23 |
| 2.3.5. Nature du film de surface .....                                                             | 23 |
| 2.3.6. Nature du produit de corrosion.....                                                         | 23 |
| 2.4. Méthodes de protection contre la corrosion.....                                               | 23 |
| 2.4.1. Protection chimique.....                                                                    | 24 |
| 2.4.2. Revêtements métalliques.....                                                                | 24 |
| 2.4.3. Inhibiteurs de corrosion.....                                                               | 25 |
| 2.4.4. Revêtements électrodéposés.....                                                             | 25 |
| 3. Électrodéposition du zinc sur l'acier .....                                                     | 25 |
| 3.1. Principe de l'électrodéposition .....                                                         | 25 |
| 3.2. Composition des bains d'électrodéposition du zinc.....                                        | 26 |
| 3.3. Mécanisme de dépôt du zinc.....                                                               | 28 |
| 3.4. Paramètres influençant l'électrodéposition.....                                               | 28 |
| 3.4.1. Paramètres opératoires .....                                                                | 29 |
| 3.4.2. Paramètres du bain .....                                                                    | 30 |
| 3.5. Structure et propriétés des revêtements de zinc .....                                         | 30 |
| 3.6. Applications de l'électrodéposition .....                                                     | 31 |
| 4. Additifs utilisés en électrodéposition .....                                                    | 31 |
| 4.1. Mécanismes d'action des additifs .....                                                        | 32 |
| 4.2. Extraits végétaux comme additifs écologiques.....                                             | 32 |
| 4.3. Interaction des composés végétaux avec la surface métallique .....                            | 32 |
| 4.4. Influence des nanoparticules sur les revêtements électrodéposés.....                          | 33 |
| 4.4.1. Morphologie de surface.....                                                                 | 33 |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.2. Taille des grains .....                                                        | 33 |
| 4.4.3. Compacité du dépôt.....                                                        | 33 |
| 4.4.4. Adhérence.....                                                                 | 33 |
| 4.4.5. Effet synergique entre nanoparticules et métabolites végétaux .....            | 34 |
| 4.5. Amélioration des performances anticorrosion .....                                | 34 |
| 4.6. Incorporation des nanoparticules dans les bains d'électrodéposition .....        | 34 |
| 5. Activités biologiques des extraits végétaux.....                                   | 34 |
| 5.1. Activité antioxydante .....                                                      | 35 |
| 5.1.1. Oxydation et stress oxydatif.....                                              | 35 |
| 5.1.2. Radicaux libres .....                                                          | 35 |
| 5.1.3. Antioxydants .....                                                             | 36 |
| 5.1.4. Mécanismes d'action antioxydante .....                                         | 36 |
| 5.2. Activité antimicrobienne.....                                                    | 37 |
| 5.2.1. Résistance microbienne aux agents antimicrobiens .....                         | 37 |
| 5.2.2. Concept de biofilm .....                                                       | 37 |
| 5.2.3. Étapes du développement du biofilm .....                                       | 37 |
| 5.2.4. Résistance associée au biofilm .....                                           | 38 |
| 5.2.5. Quorum sensing : mécanisme de communication microbienne.....                   | 38 |
| 5.2.6. Types de molécules de signalisation .....                                      | 39 |
| 5.2.7. Relation entre quorum sensing et formation de biofilm.....                     | 39 |
| 5.2.8. Nanomatériaux et extraits végétaux dans l'inhibition du biofilm et du QS ..... | 39 |
| 5.2.9. Mobilité bactérienne.....                                                      | 39 |
| 5.2.9.1. Mobilité par essaimage.....                                                  | 40 |
| 5.2.9.2. Mobilité par nage.....                                                       | 40 |
| 5.3. Cytotoxicité et cadre nanotoxicologique.....                                     | 41 |
| 5.3.1. Définition de la cytotoxicité.....                                             | 41 |
| 5.3.2. Relation dose-réponse .....                                                    | 41 |
| 5.3.3. La CL <sub>50</sub> comme paramètre toxicologique quantitatif.....             | 41 |
| 5.3.4. Introduction à la nanotoxicologie.....                                         | 42 |
| 5.3.5. Propriétés physicochimiques et interactions cellulaires des ZnO-Nps .....      | 42 |
| 5.3.6. Mécanismes de la cytotoxicité induite par les nanoparticules de ZnO .....      | 42 |

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3.6.1. Génération d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) .....               | 42 |
| 5.3.6.2. Libération d'ions $Zn^{2+}$ .....                                     | 43 |
| 5.3.6.3. Perturbation membranaire et stress oxydatif .....                     | 43 |
| 5.3.7. Synthèse verte et modulation de la cytotoxicité .....                   | 43 |
| 5.3.7.1. Rôle des composés phytochimiques .....                                | 43 |
| 5.3.7.2. Formation d'une couronne organique.....                               | 43 |
| 5.3.8. La levure comme modèle d'évaluation de la cytotoxicité.....             | 43 |
| 6. Études <i>in silico</i> .....                                               | 44 |
| 6.1. Conception de médicaments assistée par ordinateur (CADD).....             | 44 |
| 6.2. Docking moléculaire .....                                                 | 44 |
| 6.2.1. Principe du docking moléculaire.....                                    | 44 |
| 6.2.2. Reconnaissance moléculaire et interactions de liaison.....              | 45 |
| 6.2.3. Importance biologique de la protéine de choc thermique 90 (HSP90) ..... | 45 |
| 6.3. Prédiction ADMET .....                                                    | 45 |
| 6.3.1. Rôle de l'ADMET dans le développement de médicaments .....              | 45 |
| 6.3.2. Justification de la prédiction ADMET <i>in silico</i> .....             | 46 |
| 6.3.3. Base théorique de la modélisation ADMET .....                           | 46 |
| 6.4. Simulations de dynamique moléculaire (SDM).....                           | 46 |
| 6.4.1. Pertinence scientifique et applications .....                           | 46 |
| 6.4.2. Fondements théoriques des SDM.....                                      | 46 |
| 6.4.3. Paramètres de stabilité structurale.....                                | 47 |
| Conclusion .....                                                               | 47 |
| Chapitre III : Matériels et méthodes                                           |    |
| Introduction .....                                                             | 50 |
| 1. Stratégie globale de l'étude .....                                          | 51 |
| 2. Etude ethnobotaniques et sélection de la plante .....                       | 51 |
| 2.1. Description de la zone d'étude.....                                       | 51 |
| 2.2. Sélection des informateurs et collecte des données .....                  | 53 |
| 2.3. Identification botanique des espèces recensées .....                      | 54 |
| 2.4. Analyse quantitative ethnobotaniques .....                                | 55 |
| 2.4.1. Valeur d'usage.....                                                     | 55 |
| 2.4.2. Fréquence relative de citation.....                                     | 55 |

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.4.3. Valeur d'usage des familles .....                                                                       | 55 |
| 2.4.4. Valeur des parties de la plante.....                                                                    | 56 |
| 2.4.5. Niveau de fidélité .....                                                                                | 56 |
| 2.5. Critère de sélection de l'espèce végétale .....                                                           | 56 |
| 3. Extraction et étude phytochimique .....                                                                     | 56 |
| 3.1. Collecte et préparation de la plante.....                                                                 | 56 |
| 3.2. Précautions prises lors de la collecte des plantes.....                                                   | 57 |
| 3.3. Extraction de la plante.....                                                                              | 58 |
| 3.3. Criblage phytochimique.....                                                                               | 58 |
| 3.4. Analyse quantitative des métabolites secondaires .....                                                    | 60 |
| 3.4.1. Polyphénols totaux (PT).....                                                                            | 61 |
| 3.4.2. Flavonoïdes totaux (FT) .....                                                                           | 62 |
| 3.4.3. Tanins totaux (TT) .....                                                                                | 62 |
| 3.4.4. Anthocyanes .....                                                                                       | 62 |
| 3.4.5. Alcaloïdes .....                                                                                        | 63 |
| 4. Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO.....                                            | 64 |
| 4.1. Synthèse verte des ZnO-Nps.....                                                                           | 64 |
| 4.1.1. Synthèse à partir des extraits végétaux hydro-alcooliques.....                                          | 65 |
| 4.1.2. Synthèse à partir de l'extrait aqueux .....                                                             | 66 |
| 4.2. Caractérisation physicochimique des nanoparticules .....                                                  | 66 |
| 4.2.1. Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) .....                                                                 | 66 |
| 4.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....                                                                    | 66 |
| 4.3.3. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion<br>d'énergie (MEB/EDS)..... | 67 |
| 5. Zingage électrolytique .....                                                                                | 68 |
| 5.1. Préparation des substrats métalliques .....                                                               | 68 |
| 5.2. Composition du bain de zingage.....                                                                       | 68 |
| 6. Caractérisation des revêtements électrodéposés.....                                                         | 69 |
| 6.1. Caractérisation électrochimique.....                                                                      | 69 |
| 6.1.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP) .....                                                                  | 70 |
| 6.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....                                                         | 70 |
| 6.1.3. Polarisation potentio-dynamique.....                                                                    | 74 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2. Caractérisation morphologique et structurale .....                                                            | 74  |
| 6.2.1. MEB/EDS.....                                                                                                | 74  |
| 6.2.2. Rugosité.....                                                                                               | 75  |
| 6.2.3. Brillance .....                                                                                             | 76  |
| 6.2.4. Test d'adhésion .....                                                                                       | 76  |
| 7. Evaluation des activités biologiques.....                                                                       | 76  |
| 7.1. Activité antioxydante .....                                                                                   | 76  |
| 7.2. Activité cytotoxique.....                                                                                     | 77  |
| 7.3. Activité antimicrobienne.....                                                                                 | 78  |
| 7.4. Activité anti-biofilm.....                                                                                    | 78  |
| 7.5. Inhibition du quorum sensing et de la mobilité bactérienne .....                                              | 78  |
| 8. Approche <i>in silico</i> .....                                                                                 | 79  |
| 8.1. Docking moléculaire .....                                                                                     | 79  |
| 8.2. Etude ADMET .....                                                                                             | 80  |
| 8.3. Dynamique moléculaire (DM).....                                                                               | 80  |
| Chapitre IV : Résultats et discussion                                                                              |     |
| Introduction .....                                                                                                 | 82  |
| 1. Études ethnobotaniques .....                                                                                    | 82  |
| 1.1. Caractéristiques sociodémographique des informateurs.....                                                     | 82  |
| 1.2. Diversité floristique des plantes recensées .....                                                             | 83  |
| 1.3. Catégories thérapeutiques .....                                                                               | 84  |
| 1.4. Indices ethnobotaniques.....                                                                                  | 85  |
| 1.4.1. Valeur d'usage (Use Value, UV) et fréquence relative de citation (Relative Frequency of Citation, RFC)..... | 86  |
| 1.4.2. Valeur d'usage des familles (Family Use Value, FUV).....                                                    | 96  |
| 1.4.3. Niveau de fidélité (Fidelity Level, FL) .....                                                               | 97  |
| 1.4.4. Parties utilisées des plantes et modes de préparation .....                                                 | 101 |
| 1.5. Précautions et toxicité .....                                                                                 | 105 |
| 1.7. Sélection d' <i>Onopordum acaulon</i> .....                                                                   | 106 |
| 2. Criblage phytochimique .....                                                                                    | 107 |
| 2.1. Rendement d'extraction .....                                                                                  | 107 |
| 2.2. Criblage phytochimique qualitatif .....                                                                       | 108 |

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3. Dosages quantitatifs .....                                                          | 109 |
| 3. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO .....                           | 115 |
| 3.1. Synthèse verte des ZnO-Nps .....                                                    | 115 |
| 3.2. Spectroscopie UV-Visible .....                                                      | 117 |
| 3.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....                                                | 118 |
| 3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....                      | 120 |
| 3.5. Analyse MEB/EDS .....                                                               | 120 |
| 3.6. Discussion générale .....                                                           | 122 |
| 4. Application des extraits végétaux et des ZnO-Nps dans le zingage électrolytique ..... | 124 |
| 4.1. Études électrochimiques des revêtements de zinc .....                               | 124 |
| 4.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....                                   | 124 |
| 4.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....                             | 126 |
| 4.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique .....                                   | 129 |
| 4.2. Caractérisation de surface des revêtements électrodéposés .....                     | 133 |
| 4.2.1. Morphologie de surface par MEB et analyse élémentaire par EDS .....               | 133 |
| 4.2.2. Brillance et adhérence des revêtements .....                                      | 135 |
| 4.2.3. Analyse par profilométrie .....                                                   | 137 |
| 4.2.2. Rugosité de surface .....                                                         | 139 |
| 4.3. Discussion générale .....                                                           | 139 |
| 4.3.1. Corrélation entre comportement électrochimique et morphologie de surface .....    | 140 |
| 4.3.2. Relation entre composition phytochimique et performances anticorrosion .....      | 140 |
| 4.3.3. Influence des extraits végétaux et des nanoparticules de ZnO .....                | 140 |
| 4.3.4. Comparaison des performances des différents additifs .....                        | 141 |
| 4.3.5. Mécanisme proposé de protection anticorrosion .....                               | 141 |
| 5. Activités biologiques .....                                                           | 142 |
| 5.1. Activité antioxydante (DPPH) .....                                                  | 142 |
| 5.2. Cytotoxicité .....                                                                  | 144 |
| 5.3. Activité antimicrobienne .....                                                      | 147 |
| 5.4. Activité anti-biofilm .....                                                         | 148 |
| 5.5. Inhibition de la violacéine .....                                                   | 149 |
| 5.6. Essai d'inhibition du quorum sensing (IQS) .....                                    | 150 |
| 5.7. Inhibition de la mobilité bactérienne .....                                         | 151 |

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6. Étude <i>in silico</i> .....                                        | 152 |
| 6.1. Docking moléculaire .....                                         | 152 |
| 6.2. Analyse ADMET .....                                               | 155 |
| 6.3. Dynamique moléculaire (DM) .....                                  | 156 |
| 5.4. Corrélation structure–activité après étude <i>in silico</i> ..... | 158 |
| Conclusion .....                                                       | 160 |

## Liste des abréviations

**ADME** : Absorption, distribution, métabolisme et excrétion

**ADMET** : Absorption, distribution, métabolisme, excrétion et toxicité

**AE** : Extrait aqueux (Aqueous extract)

**AHL** : Lactone d'acyl-homosérine (Acyl homoserine lactone)

**Alim** : Usage alimentaire.

**$\beta a$**  : Pente anodique de Tafel

**$\beta c$**  : Pente cathodique de Tafel

**Cdl** : Capacité de la double couche (Double-layer)

**EC** : Équivalents catéchine

**CFU/mL** : Unités formant colonies par millilitre (Colony-forming units per milliliter)

**Cosm** : Usage cosmétique

**CR** : Vitesse de corrosion (Corrosion rate)

**CYP450** : Cytochrome P450

**D3G** : Delphinidine-3-glucoside

**DP** : Poudre de plante sèche (Dry plant powder)

**DW** : Poids sec (Dry weight)

**E24-2** : EURONORME, 24-2 indiquant sa limite d'élasticité minimale

**Ecorr** : Potentiel de corrosion

**EDS** : Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy dispersive spectroscopy)

**EE** : Extrait éthanolique (Ethanollic extract)

**EIS** : Spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical impedance spectroscopy)

**ERO** : Espèces réactifs de l'oxygène

**FAE** : Extrait aqueux des fleurs (Flowers aqueous extract)

**FDP** : Poudre sèche des fleurs (Flowers dry powder)

**FEE** : Extrait éthanolique des fleurs (Flowers ethanollic extract)

**FL** : Niveau de fidélité (Fidelity level)

**Four** : fourrage

**FT** : Flavonoïdes totaux

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**FUV** : Valeur d'usage familiale (Family use value)

**FWHM** : Largeur à mi-hauteur (Full width at half maximum)

**AG** : Acide gallique

**GU** : Unités de brillance (Gloss units)

**HE** : Extrait hydroalcoolique (Hydroalcoholic extract)

**HLM** : Microsomes hépatiques humains (Human liver microsome)

**HSP90** : Protéine de choc thermique 90 (Heat shock protein 90)

**i<sub>corr</sub>** : Densité de courant de corrosion

**Ins** : Insecticide

**JCPDS** : Comité mixte des normes de diffraction des poudres (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

**LAE** : Extrait aqueux des feuilles (Leaves aqueous extract)

**LB** : Milieu Luria–Bertani (Luria–Bertani medium)

**LEE** : Extrait éthanolique des feuilles

**MD** : Dynamique moléculaire (Molecular dynamics)

**MDS** : Simulation de dynamique moléculaire (Molecular dynamics simulation)

**MEB** : Microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy)

**Med** : médecine humaine traditionnelle

**Vet** : usage vétérinaire

**Orn** : plante ornementale.

**MHB** : Bouillon Mueller–Hinton (Mueller–Hinton broth)

**MIC** : Concentration minimale inhibitrice (Minimum inhibitory concentration)

**mg EAG/g** : Milligrammes d'équivalents d'acide gallique par gramme de poids sec

**mg EE/g MS** : équivalents étalon par gramme de matière végétale sèche

**MM-PBSA** : Surface de Poisson–Boltzmann en mécanique moléculaire (Molecular Mechanics Poisson–Boltzmann Surface Area)

**MS** : Acier doux (Mild steel)

**µg EC/g** : Microgrammes d'équivalents catéchine par gramme de poids sec

**µg EQ/g** : Microgrammes d'équivalents quercétine par gramme de poids sec

**NPT** : Ensemble à nombre de particules, pression et température constants

**NVT** : Ensemble à nombre de particules, volume et température constants

***O. acaulon*** : *Onopordum acaulon*

**OCP** : Potentiel à circuit ouvert (Open-circuit potential)

**OPLS4e** : Potentiel optimisé pour la simulation des liquides (Optimized potential for liquid simulation)

**Orn** : Plante ornementale

**PDB** : Banque de données des protéines (Protein Data Bank)

**PPV** : Valeur des parties de la plante (Plant Part Value)

**Ps** : Picoseconde

**PT** : Polyphénols totaux

**QSI** : Inhibition du quorum sensing (Quorum sensing inhibition)

**EQ** : Équivalents quercétine

**RFC** : Fréquence relative de citation (Relative frequency of citation)

**Rg** : Rayon de giration

**RMSD** : Déviation quadratique moyenne (Root mean square deviation)

**RMSF** : Fluctuation quadratique moyenne (Root mean square fluctuation)

**Rp** : Résistance de polarisation

**Sa** : Hauteur moyenne arithmétique

**SAE** : Extrait aqueux des graines (Seeds aqueous extract)

**SASA** : Surface accessible au solvant (Solvent accessible surface area)

**SEE** : Extrait éthanolic des graines (Seeds ethanolic extract)

**Sq** : Rugosité quadratique moyenne

**Sp** : Hauteur maximale des pics

**SPE** : Substance polymérique extracellulaires

**Sv** : Profondeur maximale des vallées

**Sz** : Hauteur maximale de surface

**Ssk** : Asymétrie (Skewness)

**Sku** : Kurtosis

**TTA** : Teneur totale en anthocyanes

**TTAlk** : Teneur totale en alcaloïdes

**TIP3P** : Potentiel intermoléculaire transférable à 3 points (Transferable intermolecular potential with 3 points)

**TSB** : Bouillon Tryptose Soja (Tryptose Soy Broth)

**TT** : Tanins totaux

**UV** : Valeur d'usage (Use value)

**UV-Visible** : Spectroscopie ultraviolet-visible

**VDss** : Volume de distribution à l'état d'équilibre

**Vet** : Usage vétérinaire

**XRD** : Diffraction des rayons X

**YPD** : extrait de levure, peptone, dextrose (Yeast extract peptone dextrose)

**ZnO** : Oxyde de zinc

**ZnO-Nps** : Nanoparticules d'oxyde de zinc

**ZnO-Nps-AE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait aqueux

**ZnO-Nps-DP** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de poudre de plante sèche

**ZnO-Nps-EE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait éthanolique

**ZnO-Nps-FAE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait aqueux des fleurs

**ZnO-Nps-FDP** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de poudre sèche des fleurs

**ZnO-Nps-FEE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait éthanolique des fleurs

**ZnO-Nps-LAE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait aqueux des feuilles

**ZnO-Nps-LDP** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de poudre sèche des feuilles

**ZnO-Nps-LEE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait éthanolique des feuilles

**ZnO-Nps-SAE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait aqueux des graines

**ZnO-Nps-SDP** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de poudre sèche des graines

**ZnO-Nps-SEE** : Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'un extrait éthanolique des graines

## Liste des tableaux

### Chapitre III : Matériels et méthodes

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1. Superficie et répartition de la population dans la région d'étude..... | 52 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|

### Chapitre IV : Résultats et discussion

|                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1. Caractéristiques sociodémographiques des informateurs de la région de Chéria. ....                                                                                                                 | 83  |
| Tableau 2. Informations ethnobotaniques des plantes de Chéria utilisées pour traiter les maladies humaines, animales et autres usages. ....                                                                   | 87  |
| Tableau 3. Affections regroupées par grandes catégories. ....                                                                                                                                                 | 98  |
| Tableau 4. Niveau de fidélité des plantes collectées. ....                                                                                                                                                    | 100 |
| Tableau 5. Valeur des parties de la plante pour différentes espèces végétales de la zone d'étude. ....                                                                                                        | 103 |
| Tableau 6. Criblage phytochimique qualitatif des extraits d' <i>O. acaulon</i> (EE : extrait éthanolique, HE : extrait hydroéthanolique, AE : extrait aqueux). ....                                           | 109 |
| Tableau 7. Teneur en polyphénols totaux des différents extraits d' <i>O. acaulon</i> (mg EAG/g).....                                                                                                          | 110 |
| Tableau 8. Teneur en flavonoïdes totaux des différents extraits d' <i>O. acaulon</i> (mg EQ/g).....                                                                                                           | 111 |
| Tableau 9. Teneur en tanins totaux des différents extraits d' <i>O. acaulon</i> (mg EC/g).....                                                                                                                | 113 |
| Tableau 10. Teneur en anthocyanes totales (CAT) des extraits de fleurs d' <i>O. acaulon</i> (mg/L)..                                                                                                          | 113 |
| Tableau 11. Teneur en alcaloïdes totaux des extraits de fleurs et des graines d' <i>O. acaulon</i> (mg/g de poids sec). ....                                                                                  | 114 |
| Tableau 12. Paramètres de diffraction des rayons X et taille des cristallites des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des extraits de feuilles, fleurs et graines d' <i>O. acaulon</i> (extrait)..... | 119 |
| Tableau 13. Paramètres d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec différentes concentrations d'additifs (extrait des valeurs optimales). ....                                                | 127 |
| Tableau 14. Paramètres de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et zingués (extrait des valeurs optimales). ....                                                                       | 131 |
| Tableau 15. Masse, épaisseur, force d'adhérence et brillance de la couche de zinc déposée avec différentes concentrations d'additifs (extrait). ....                                                          | 135 |
| Tableau 16. Valeurs de rugosité de surface mesurées de l'acier doux zingué, évaluées par analyse profilométrique pour les échantillons déposés en l'absence et en présence d'additifs. ....                   | 139 |
| Tableau 17. Valeurs de viabilité de référence. ....                                                                                                                                                           | 144 |
| Tableau 18. Effet des ZnO-Nps-DP, ZnO-Nps-EE et ZnO-Nps-AE sur la viabilité cellulaire à différentes concentrations.. ....                                                                                    | 145 |
| Tableau 19. LC <sub>50</sub> estimée et interprétation toxicologique des nanoparticules de ZnO synthétisées par voie verte, basée sur l'essai de cytotoxicité sur levure. ....                                | 146 |
| Tableau 20. Activité antimicrobienne des ZnO-Nps (MIC en mg/mL). ....                                                                                                                                         | 147 |
| Tableau 21. Inhibition du biofilm par les nanoparticules (% d'inhibition).....                                                                                                                                | 148 |
| Tableau 22. Inhibition de la production de violacéine chez <i>C. violaceum</i> CV12472 par les nanoparticules.....                                                                                            | 150 |
| Tableau 23. Zones d'inhibition du quorum sensing chez <i>C. violaceum</i> CV026 par les nanoparticules (mm).....                                                                                              | 150 |

|                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 24. Effets anti-mobilité contre <i>P. aeruginosa</i> PA01 par les nanoparticules (% d'inhibition).....                                                | 151 |
| Tableau 25. Scores de docking et profils d'interaction des phytochimiques sélectionnés dans le site actif de la HSP90. ....                                   | 152 |
| Tableau 26. Profilage ADME <i>in silico</i> et caractérisation physicochimique des composés d'origine végétale comme inhibiteurs potentiels de la HSP90. .... | 155 |
| Tableau 27. Profils de toxicité prédits des molécules sélectionnées. ....                                                                                     | 156 |
| Tableau 28. Paramètres de simulation SDM (RMSD, RMSF, Rg et SASA) pour les complexes HSP90-ligand. ....                                                       | 157 |
| Tableau 29. Analyse MM-PBSA (kcal/mol) des complexes HSP90-ligand.....                                                                                        | 158 |

## Liste des figures

### Chapitre I : Ethnobotanique et importance ethnopharmacologique d'*Onopordum acaulon*

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1. Morphologie d' <i>O. acaulon</i> .....                            | 8  |
| Figure 2. Vue d'ensemble des métabolites.....                               | 11 |
| Figure 3. Métabolites secondaires isolés d' <i>Onopordum acaulon</i> . .... | 12 |

### Chapitre II : Activités biologiques et anticorrosion des extraits végétaux et des nanoparticules : étude expérimentale et investigation in silico des composés phytochimiques vis-à-vis de HSP90

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1. Schéma de la synthèse verte des nanoparticules.....                            | 18 |
| Figure 2. Aperçu général de la corrosion. ....                                           | 19 |
| Figure 3. Mécanisme électrochimique de la corrosion du fer en milieu acide.....          | 20 |
| Figure 4. Système simple d'électrodéposition. ....                                       | 26 |
| Figure 5. Trois modèles décrivant les stades initiaux de croissance du revêtement . .... | 29 |
| Figure 6. Mobilité par essaimage chez différentes espèces bactériennes .....             | 40 |

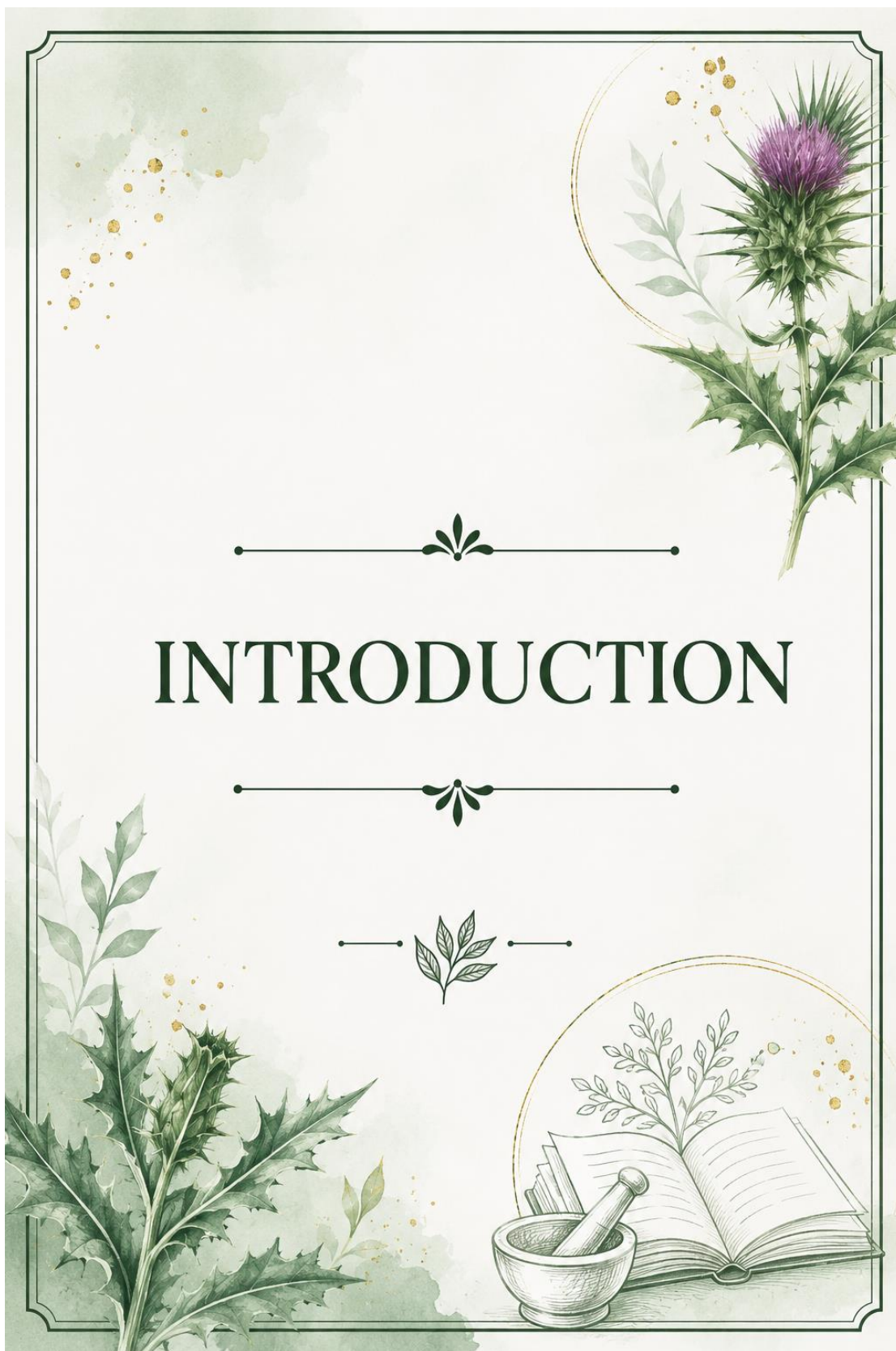
### Chapitre III : Matériels et méthodes

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1. Localisation géographique de la zone d'étude dans la province de Tébessa, Algérie...52                                                | 52 |
| Figure 2. Usages traditionnels des plantes par les habitants locaux de la région de Chéria . ....53                                             | 53 |
| Figure 3. Collecte et préparation du matériel végétal ( <i>Onopordum acaulon</i> ).....57                                                       | 57 |
| Figure 4. Représentation schématique des étapes d'extraction par macération . ....58                                                            | 58 |
| Figure 5. Spectrophotomètre UV-Visible (XD 7500) utilisé pour la détermination quantitative des phytochimiques. ....61                          | 61 |
| Figure 6. Représentation schématique du procédé de synthèse verte des nanoparticules de ZnO utilisant les extraits d' <i>O. acaulon</i> .....64 | 64 |
| Figure 7. Montage expérimental d'évaporation rotative sous pression réduite. ....66                                                             | 66 |
| Figure 8. Spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V-730).....66                                                                                     | 66 |
| Figure 9. Diffractomètre à rayons X (Bruker D2 PHASER). ....67                                                                                  | 67 |
| Figure 10. Microscope électronique à balayage Thermo Fisher Scientific Apreo 2 C. ....68                                                        | 68 |
| Figure 11. Montage électrochimique expérimental utilisé pour l'électrodéposition.....69                                                         | 69 |
| Figure 12. Montage expérimental du potentiostat (Origaflex 500) pour les analyses électrochimiques.....70                                       | 70 |
| Figure 13. Évolution du potentiel (E) en fonction du temps d'immersion (t).....70                                                               | 70 |
| Figure 14. Illustration du tracé dans le plan complexe : cas du diagramme de Nyquist.....71                                                     | 71 |
| Figure 15. Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance électrochimique d'un .....72                                                             | 72 |
| Figure 16. Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist d'une électrode de surface .....72                                                      | 72 |
| Figure 17. Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance d'un système électrochimique .....73                                                     | 73 |
| Figure 18. Diagramme d'SIE d'une électrode poreuse et son CEE.....73                                                                            | 73 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 19. Courbes de polarisation sur une échelle semi-logarithmique et extrapolation des droites de Tafel ..... | 74 |
| Figure 20. Profilomètre optique de surface AltiSurf 520.....                                                      | 75 |
| Figure 21. Instrument Poly Gloss.....                                                                             | 76 |

## Chapitre IV : Résultats et discussion

|                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 1 . Nombre d'espèces utilisées : (A) diversité d'usage des plantes collectées, (B) différentes catégories d'usage. ....                                                                                                                                      | 84  |
| Figure 2 . Familles botaniques des espèces collectées. ....                                                                                                                                                                                                         | 96  |
| Figure 3. Groupes d'affections traitées par les espèces végétales dans la zone d'étude. ....                                                                                                                                                                        | 97  |
| Figure 4. Informations relatives à la préparation. ....                                                                                                                                                                                                             | 105 |
| Figure 5. Plantes toxiques selon les informateurs. ....                                                                                                                                                                                                             | 106 |
| Figure 6. Histogramme des rendements d'extraction d' <i>Onopordum acaulon</i> . ....                                                                                                                                                                                | 108 |
| Figure 7. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....                                                                                                                                                                                                              | 110 |
| Figure 8. Courbe d'étalonnage de la quercétine.....                                                                                                                                                                                                                 | 111 |
| Figure 9. Courbe d'étalonnage de la catéchine. ....                                                                                                                                                                                                                 | 112 |
| Figure 10. Spectre UV-Vis des ZnO-Nps synthétisées à l'aide des feuilles, fleurs et graines sèches ainsi que de leurs extraits éthanolique et aqueux.....                                                                                                           | 118 |
| Figure 11. Diagrammes de diffraction des rayons X du ZnO synthétisé à l'aide de différents extraits des parties aériennes (feuilles, fleurs et graines) d' <i>O. acaulon</i> .....                                                                                  | 121 |
| Figure 12. Spectres FTIR des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à partir de l'extrait éthanolique de feuilles, de l'extrait aqueux, de la poudre sèche et de la poudre sèche de graines d' <i>Onopordum acaulon</i> . ....                                 | 120 |
| Figure 13. Micrographies MEB et spectres EDS correspondants du ZnO-NP synthétisé .....                                                                                                                                                                              | 121 |
| Figure 14. Évolution de l'OCP en fonction du temps .....                                                                                                                                                                                                            | 125 |
| Figure 15. Diagrammes de Nyquist de l'acier zingué revêtu en l'absence et en présence de différentes concentrations de : LEE, FEE, SEE, LAE, FAE, SAE, ZnO-Nps-LDP, ZnO-Nps-FDP, ZnO-Nps-SDP, et sans additif, respectivement, en milieu eau de mer naturelle. .... | 126 |
| Figure 16. Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier doux non revêtu et zingué, sans et avec différentes concentrations d'additifs. ....                                                                                                               | 130 |
| Figure 17. Micrographies MEB et spectres EDS correspondants des échantillons zingués. ....                                                                                                                                                                          | 134 |
| Figure 18. Images profilométriques 3D des surfaces testées, montrant la morphologie tridimensionnelle des revêtements de zinc déposés avec et sans additifs. ....                                                                                                   | 138 |
| Figure 19. Activité antioxydante des extraits (LEE et LAE) et la standard BHT évaluée par le test DPPH en fonction de la concentration. ....                                                                                                                        | 143 |
| Figure 20. Effets cytotoxiques comparatifs et effet dose-dépendant aux dilutions sérielles comparés aux cellules non traitées. ....                                                                                                                                 | 145 |
| Figure 21. Profils d'interaction protéine-ligand des composés les plus performants dans le site actif de la HSP90.....                                                                                                                                              | 154 |
| Figure 22. Analyse de la stabilité conformationnelle et de la flexibilité des résidus (RMSD et RMSF) des complexes HSP90. ....                                                                                                                                      | 156 |
| Figure 23. Analyse de la compacité structurale et de l'accessibilité au solvant (Rg et SASA) des complexes HSP90. ....                                                                                                                                              | 157 |



### Introduction générale

Depuis les temps préhistoriques, les plantes ont occupé une place essentielle dans la survie et le développement de l'humanité, en particulier au sein des communautés rurales et autochtones qui dépendaient des ressources végétales pour l'alimentation, les soins de santé et d'autres besoins essentiels <sup>1</sup>. Au cours de l'histoire humaine, des milliers d'espèces végétales ont été utilisées à diverses fins <sup>2,3</sup>. Des relations multidimensionnelles entre l'Homme et les plantes relève du domaine de l'ethnobotanique.

Aujourd'hui, les études ethnobotaniques jouent un rôle crucial dans la préservation des connaissances traditionnelles liées aux plantes, transmises oralement de génération en génération et menacées par les changements socio-économiques et culturels <sup>4-6</sup>. Ces études permettent également d'identifier des espèces présentant un intérêt pharmacologique, nutraceutique et industriel.

Grâce à la diversité de ses conditions climatiques, l'Algérie possède une riche flore estimée à environ 4 000 espèces végétales <sup>7</sup>, dont un grand nombre possède des propriétés médicinales <sup>8</sup>. Bien que de nombreuses investigations ethnobotaniques aient été réalisées dans différentes régions du pays <sup>4,8-11</sup>, certaines zones de l'est algérien, notamment la région de Chéria dans la wilaya de Tébessa, restent peu explorées. Dans ce contexte, le présent travail a débuté par une enquête ethnobotanique visant à documenter et préserver les connaissances locales relatives aux usages des plantes médicinales, tout en mettant en évidence des espèces d'intérêt pour des investigations scientifiques ultérieures.

Les propriétés thérapeutiques des plantes sont principalement liées à leurs métabolites secondaires tels que les composés phénoliques, les terpénoïdes, les stéroïdes et les alcaloïdes responsables de nombreuses activités biologiques <sup>12,13-15</sup>.

Sur la base des résultats ethnobotaniques et d'une analyse bibliographique approfondie, *Onopordum acaulon*, une plante utilisée en médecine traditionnelle dans l'est algérien, a été sélectionnée comme espèce cible de cette étude. Malgré son importance traditionnelle, cette espèce reste peu explorée du point de vue phytochimique et applicatif. Par ailleurs, elle est considérée comme invasive dans plusieurs régions hors de son aire d'origine <sup>16-19</sup>, alors que sa valorisation scientifique et industrielle demeure encore peu exploitée.

## Introduction générale

Ces dernières années, les approches *in silico*, telles que le docking moléculaire et les simulations de dynamique moléculaire, ont complété les analyses phytochimiques classiques permettant de prédire les interactions entre les composés bioactifs et les cibles biologiques <sup>20,21</sup>.

Parallèlement, ce travail explore des applications innovantes des extraits d'*O. acaulon* dans le domaine de la nanotechnologie verte. Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-Nps) suscitent un intérêt croissant en raison de leur biocompatibilité, de leur activité antimicrobienne et de leurs propriétés multifonctionnelles <sup>22-25</sup>. Contrairement aux méthodes conventionnelles de synthèse, souvent polluantes, la synthèse verte utilisant des extraits végétaux constitue une alternative écologique et durable <sup>26-28</sup>. Dans cette étude, les extraits des feuilles, fleurs et graines d'*O. acaulon* ont été utilisés pour la synthèse verte de ZnO-Nps destinées à diverses applications. Une partie importante de cette recherche est consacrée à la protection contre la corrosion par revêtement électrolytique de zinc. L'incorporation des extraits végétaux et des ZnO-Nps comme additifs écologiques a permis d'améliorer la résistance à la corrosion et la qualité des revêtements tout en réduisant l'impact environnemental <sup>29,30</sup>.

Enfin, cette étude s'intéresse au potentiel antimicrobien des ZnO-Nps synthétisées à partir d'*O. acaulon*, notamment leur capacité à inhiber le quorum sensing et la formation de biofilms, deux mécanismes impliqués dans la virulence et la résistance microbienne <sup>31-33</sup>.

Dans l'ensemble, cette thèse adopte une approche intégrée combinant enquête ethnobotanique, criblage phytochimique, nanotechnologie verte, études électrochimiques et évaluations biologiques *in vitro* et *in silico*. Elle vise à valoriser *O. acaulon* comme source naturelle prometteuse pour des applications environnementales, industrielles et biomédicales durables.

# Chapitre I :

# Ethnobotanique et importance ethnopharmacologique

## *d'Onopordum acaulon*



ETHNOBOTANIQUE



USAGES TRADITIONNELS



IMPORTANCE  
ETHNOPHARMACOLOGIQUE



### Introduction

Depuis les temps préhistoriques, les plantes occupent une place essentielle dans la vie des sociétés humaines. Les populations rurales et les communautés autochtones se sont longtemps appuyées sur les ressources végétales pour répondre à leurs besoins fondamentaux, notamment en matière d'alimentation, de soins thérapeutiques, d'habitat et de pratiques culturelles. Cette relation étroite entre l'Homme et les plantes s'est développée au fil des millénaires et a conduit à l'accumulation d'un vaste savoir traditionnel transmis oralement de génération en génération <sup>1</sup>. On estime qu'entre 40 000 et 100 000 espèces végétales <sup>2</sup>, ont été utilisées par l'humanité à diverses fins depuis plus de 5 000 ans <sup>3</sup>.

Dans le domaine de la santé, les plantes médicinales continuent d'occuper une place importante dans les systèmes thérapeutiques traditionnels, particulièrement dans les régions rurales où elles représentent souvent la première source de traitement accessible <sup>4</sup>. Leur utilisation repose principalement sur les propriétés biologiques de nombreux métabolites secondaires bioactifs, tels que les polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, tanins et terpènes, reconnus pour leurs activités antioxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes et thérapeutiques <sup>12</sup>.

Dans ce contexte, l'ethnobotanique constitue une discipline scientifique fondamentale permettant d'étudier les relations entre les sociétés humaines et les ressources végétales. Cette science contribue à la documentation des usages traditionnels des plantes, à la préservation des connaissances autochtones et à la valorisation des ressources naturelles locales. L'ethnobotanique joue également un rôle important dans l'identification des espèces végétales à potentiel pharmacologique, servant souvent de point de départ aux investigations phytochimiques et pharmacologiques modernes <sup>4</sup>.

Parallèlement, l'ethnopharmacologie s'intéresse plus spécifiquement à l'étude des usages thérapeutiques traditionnels des plantes médicinales et à leur validation scientifique. Cette approche permet d'établir des liens entre les connaissances populaires et les recherches expérimentales modernes afin d'identifier de nouvelles molécules bioactives susceptibles d'être utilisées dans le développement de médicaments <sup>34</sup>.

Parmi les espèces végétales spontanées largement répandues dans les régions méditerranéennes et nord-africaines, *O. acaulon*, communément appelé chardon acaule, présente

un intérêt ethnobotanique et ethnopharmacologique considérable <sup>16,35</sup>. Cette espèce appartenant à la famille des Astéracées pousse naturellement dans différentes zones écologiques et est traditionnellement utilisée par les populations locales à des fins alimentaires et médicinales. Son importance thérapeutique potentielle est principalement liée à sa richesse en composés phytochimiques biologiquement actifs <sup>12</sup>. Le genre *Onopordum* suscite actuellement un intérêt scientifique croissant en raison des nombreuses activités biologiques rapportées pour plusieurs de ses espèces, notamment les propriétés antioxydantes, antimicrobiennes, anti-inflammatoires et cytotoxiques <sup>12,36</sup>. Cependant, malgré son usage traditionnel répandu, *O. acaulon* demeure encore insuffisamment étudiée, particulièrement dans le contexte ethnobotanique algérien.

Ainsi, ce chapitre a pour objectif de présenter les généralités sur l'ethnobotanique et l'ethnopharmacologie, de mettre en évidence l'importance des enquêtes ethnobotaniques dans la préservation des savoirs traditionnels et la valorisation des ressources naturelles, puis d'examiner l'intérêt ethnopharmacologique d'*O. acaulon* à travers ses usages traditionnels et son potentiel thérapeutique.

### 1. Généralités sur l'ethnobotanique et l'ethnopharmacologie

#### 1.1. Définition de l'ethnobotanique

L'ethnobotanique est une discipline interdisciplinaire située à l'interface de la botanique, de l'anthropologie, de l'écologie et des sciences pharmaceutiques. Elle étudie les relations entre les populations humaines et les plantes, en s'intéressant particulièrement à la manière dont les sociétés perçoivent, utilisent, gèrent et valorisent les ressources végétales dans différents contextes culturels et environnementaux <sup>37,38</sup>.

Le terme « ethnobotanique » a été introduit pour la première fois par le botaniste américain John William Harshberger en 1895 afin de désigner l'étude des plantes utilisées par les peuples autochtones et traditionnels. Depuis cette période, la discipline a connu une évolution importante et son champ d'étude s'est considérablement élargi. L'ethnobotanique ne se limite plus uniquement aux usages médicaux des plantes <sup>39</sup>, mais englobe également leurs applications alimentaires, artisanales, agricoles, culturelles, religieuses et économiques. Au fil du temps, plusieurs chercheurs ont proposé différentes définitions de l'ethnobotanique. Jones la définissait comme l'étude des relations entre les peuples primitifs et les plantes, tandis que Schultes la considérait comme l'étude

des interactions entre les sociétés humaines et leur environnement végétal. Plus récemment, Cotton a décrit l'ethnobotanique comme l'ensemble des études portant sur les relations mutuelles entre les plantes et les peuples traditionnels <sup>40</sup>.

L'un des rôles majeurs de l'ethnobotanique réside dans la conservation des savoirs traditionnels. Dans de nombreuses régions du monde, les connaissances liées aux plantes médicinales sont transmises oralement d'une génération à l'autre <sup>5,6</sup>. Cependant, ces connaissances sont aujourd'hui menacées par l'urbanisation, la modernisation des modes de vie, la dégradation environnementale et la diminution de la transmission intergénérationnelle. L'ethnobotanique contribue ainsi à préserver ce patrimoine culturel immatériel tout en favorisant la valorisation scientifique des ressources naturelles locales.

### 1.2. Définition de l'ethnopharmacologie

L'ethnopharmacologie est une discipline scientifique qui étudie les substances naturelles utilisées traditionnellement à des fins thérapeutiques, en particulier les plantes médicinales. Elle vise à analyser, comprendre et valider scientifiquement les usages populaires rapportés dans les médecines traditionnelles <sup>34</sup>. Cette discipline établit un lien entre les connaissances empiriques des populations locales et les approches expérimentales modernes.

Les pratiques thérapeutiques traditionnelles constituent souvent une source importante d'informations permettant d'orienter les recherches phytochimiques et pharmacologiques vers des espèces végétales potentiellement actives. L'ethnopharmacologie joue un rôle essentiel dans la découverte de nouvelles molécules bioactives. De nombreux médicaments modernes trouvent leur origine dans des composés naturels initialement identifiés grâce aux usages traditionnels des plantes médicinales.

Les études ethnopharmacologiques permettent ainsi d'évaluer les propriétés biologiques des extraits végétaux, d'identifier leurs principes actifs et de comprendre leurs mécanismes d'action <sup>34</sup>.

Par ailleurs, cette discipline contribue également à la valorisation des ressources végétales locales et au développement de nouvelles applications thérapeutiques basées sur des substances naturelles moins toxiques et plus respectueuses de l'environnement.

### 1.3. Importance des enquêtes ethnobotaniques

Les enquêtes ethnobotaniques occupent une place essentielle dans l'étude et la valorisation des plantes médicinales. Elles consistent à collecter des informations auprès des populations locales concernant les usages traditionnels des plantes, leurs modes de préparation, les parties utilisées, les indications thérapeutiques et les connaissances culturelles associées.

L'un des principaux objectifs des enquêtes ethnobotaniques est la préservation du patrimoine culturel immatériel. Dans de nombreuses communautés rurales, les connaissances liées aux plantes médicinales sont détenues principalement par les personnes âgées, les herboristes et les guérisseurs traditionnels. La documentation scientifique de ces savoirs permet d'éviter leur disparition progressive <sup>37,41</sup>.

Les études ethnobotaniques jouent également un rôle important dans la sélection des plantes d'intérêt thérapeutique. Les espèces fréquemment citées par les populations locales sont souvent considérées comme des candidates prioritaires pour les investigations phytochimiques, pharmacologiques et toxicologiques <sup>42</sup>. Cette approche permet d'orienter efficacement les recherches scientifiques vers des plantes présentant un réel potentiel biologique <sup>43</sup>.

En outre, les enquêtes ethnobotaniques contribuent au développement durable à travers la valorisation raisonnée des ressources naturelles. Elles favorisent la conservation de la biodiversité végétale, encouragent l'utilisation durable des plantes médicinales et soutiennent les stratégies de gestion écologique des ressources locales <sup>44</sup>.

Dans les pays d'Afrique du Nord, et particulièrement en Algérie <sup>8</sup>, l'ethnobotanique revêt une importance particulière en raison de la richesse floristique et de la diversité culturelle de la région <sup>4,45</sup>. Les études ethnobotaniques réalisées dans différentes régions algériennes ont mis en évidence une importante diversité de plantes médicinales utilisées traditionnellement pour le traitement de nombreuses pathologies <sup>46</sup>.

Parmi les familles végétales les plus représentées figure celle des Astéracées, à laquelle appartient *Onopordum acaulon*, reconnue pour ses nombreuses propriétés biologiques et thérapeutiques.

### 2. Présentation botanique d'*Onopordum acaulon*

Le genre *Onopordum* appartient à la tribu des Cardueae au sein de la famille des Astéracées, un groupe de plantes communément connu sous le nom de chardons. Ce genre comprend environ cinquante espèces réparties principalement en Eurasie et en Afrique du Nord, dont plusieurs se sont naturalisées dans différentes régions du monde, notamment en Australie et en Amérique du Nord, où certaines sont considérées comme adventices ou invasives.

Le nom *Onopordum* provient des termes grecs *onos* signifiant « âne » et *porde* signifiant « flatulence », en référence à une ancienne croyance populaire selon laquelle ces plantes provoquaient des troubles digestifs chez les ânes. L'épithète spécifique *acaulon* signifie « sans tige », mettant en évidence l'un des caractères morphologiques les plus distinctifs de cette espèce <sup>19</sup>.

#### 2.1. Classification taxonomique

L'espèce *O. acaulon* L. appartient à la famille des Astéracées, reconnue pour son importante diversité floristique et ses nombreuses espèces médicinales. La classification taxonomique de cette plante est présentée comme suit <sup>47</sup>:

- **Règne :** Plantae
- **Embranchement :** Magnoliophyta
- **Classe :** Magnoliopsida
- **Ordre :** Asterales
- **Famille :** Asteraceae
- **Genre :** *Onopordum*
- **Espèce :** *O. acaulon* L.

L'espèce est également connue sous plusieurs synonymes botaniques, notamment *Onopordum acaule* Willd., *Onopordum pyrenaicum* DC. et *Onopordum uniflorum* Cav. Parmi les noms vernaculaires internationaux les plus courants figurent « stemless thistle » et « horse thistle » en anglais, ainsi que « onopordon sans tige » ou « chardon acaule » en français.

### 2.2. Description morphologique

*O. acaulon* est une plante herbacée épineuse caractérisée par une morphologie particulière, dominée par une rosette basale étalée et l'absence quasi totale de tige aérienne développée (Figure 1). Cette espèce peut se comporter comme une plante annuelle, bisannuelle ou parfois pérenne selon les conditions environnementales <sup>48</sup>.



**Figure 1.** Morphologie d'*Onopordum acaulon* : (a) Plante entière – (b) Capitules floraux – (c) Akènes munis (grains) de pappus.

**Racines:** Le système racinaire est généralement constitué d'une racine pivotante robuste, permettant à la plante de résister aux conditions de sécheresse et d'exploiter efficacement l'eau présente dans les couches profondes du sol. Cette adaptation favorise sa survie dans les environnements semi-arides.

**Feuilles:** Les feuilles sont disposées en rosette basale dense pouvant atteindre un diamètre important. Elles sont profondément découpées, couvertes d'épines rigides et présentent une texture rugueuse. Leur surface peut être légèrement pubescente, ce qui contribue à limiter les pertes hydriques par transpiration. Les feuilles jouent un rôle important dans la protection de la plante contre les herbivores <sup>19</sup>.

**Tiges:** L'espèce est qualifiée d'« acaule ». Les capitules floraux apparaissent donc presque directement au centre de la rosette foliaire, donnant à la plante son aspect caractéristique <sup>49</sup>.

**Fleurs:** Les fleurs sont regroupées en capitules presque sessiles pouvant atteindre plusieurs centimètres de diamètre. Les fleurons tubulaires sont généralement blancs à pourpres et possèdent un style dépassant légèrement la corolle. La floraison intervient principalement au printemps et en été selon les conditions climatiques locales <sup>48</sup>.

**Fruits et graines :** Les fruits sont des akènes gris-brun de forme rhomboïdale, présentant des nervures longitudinales bien visibles. Ils sont surmontés d'un pappus constitué de poils crème barbelés favorisant leur dispersion par le vent. Les graines possèdent une bonne capacité germinative et peuvent demeurer viables plusieurs années dans le sol, ce qui contribue à la propagation de l'espèce <sup>16,19</sup>.

### 2.3. Répartition géographique

#### 2.3.1. Répartition mondiale

*O. acaulon* est originaire de la région méditerranéenne occidentale, notamment de la France, de l'Espagne et du nord-ouest de l'Afrique <sup>50</sup>. En raison de son introduction accidentelle ou volontaire dans d'autres régions du monde, l'espèce s'est progressivement naturalisée dans plusieurs pays <sup>16</sup>, particulièrement en Australie et en Amérique du Nord, où elle est parfois considérée comme invasive <sup>18</sup>.

#### 2.3.2. Distribution en Algérie

En Algérie, *O. acaulon* est observé principalement dans les régions semi-arides et steppiques, notamment au niveau des zones montagneuses et des pâturages de l'Atlas saharien. L'espèce pousse spontanément dans différentes régions caractérisées par une végétation naturelle ouverte et des sols relativement pauvres <sup>17,19</sup>.

#### 2.3.3. Habitat écologique

Cette plante se développe préférentiellement dans les milieux ouverts et secs tels que les prairies naturelles, les pâturages, les terrains incultes, les bords de routes, les champs cultivés

abandonnés et les zones rocailleuses. Elle est particulièrement adaptée aux environnements exposés à un fort ensoleillement et à une faible disponibilité hydrique <sup>12</sup>.

### 2.4. Conditions écologiques et adaptation environnementale

#### 2.4.1. Climat

*O. acaulon* est principalement adapté aux climats méditerranéens et semi-arides, caractérisés par des étés chauds et secs ainsi que des précipitations relativement faibles et irrégulières. Sa capacité d'adaptation lui permet également de survivre dans des zones soumises à des variations thermiques importantes.

#### 2.4.2. Sols

L'espèce tolère différents types de sols, mais elle se développe particulièrement bien dans les sols pauvres, calcaires, pierreux ou légèrement sableux. Elle peut coloniser des terrains dégradés à faible fertilité grâce à sa résistance aux conditions édaphiques défavorables.

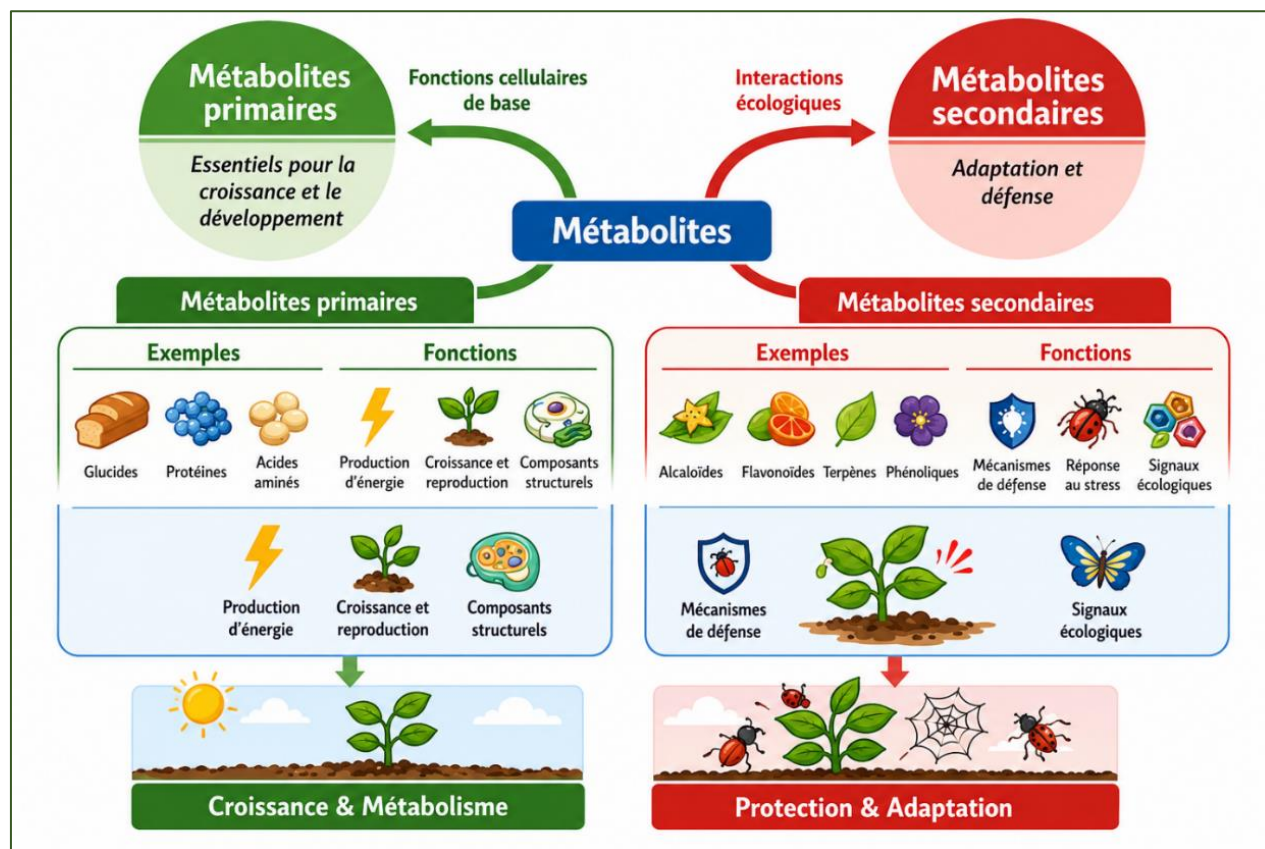
#### 2.4.3. Résistance aux stress environnementaux

*O. acaulon* présente plusieurs mécanismes d'adaptation lui permettant de résister aux stress environnementaux. Sa rosette basale réduit les pertes d'eau liées à l'exposition au vent, tandis que son système racinaire profond améliore l'absorption hydrique. Les épines foliaires constituent un moyen de défense contre les herbivores et participent indirectement à la protection des tissus végétaux. De plus, la production de métabolites secondaires contribue à la résistance de la plante face aux agents pathogènes, aux agressions environnementales et au stress oxydatif. Ces capacités d'adaptation expliquent en partie la large distribution écologique de l'espèce ainsi que sa capacité à coloniser des milieux difficiles et perturbés.

### 2.5. Métabolites secondaires et intérêt phytochimique d'*Onopordum acaulon*

Les principes actifs des plantes médicinales sont constitués de divers métabolites (composés biochimiques naturellement présents dans les tissus végétaux) qui sont responsables de leurs propriétés thérapeutiques. Ces métabolites sont classés en métabolites primaires, essentiels à la croissance, au développement et aux fonctions cellulaires de base, et en métabolites secondaires, qui jouent un rôle clé dans l'adaptation, la défense et les interactions écologiques <sup>12</sup>. La

concentration et la distribution de ces composés peuvent varier selon les différents organes de la plante, contribuant aux caractéristiques uniques et aux effets médicaux de chaque plante (Figure 2).



**Figure 2.** Vue d'ensemble des métabolites.

Les études phytochimiques des espèces d'*Onopordum* ont révélé un large éventail de métabolites, incluant des sesquiterpènes, des flavonoïdes, des composés acétyléniques, des stéroïdes, des triterpènes, des lipides et des composés azotés.

L'analyse des structures sesquiterpéniques chez *Onopordum* met en évidence plusieurs caractéristiques structurales et taxonomiques importantes. Certains composés précédemment isolés d'*O. acaulon* sont présentés dans la figure 3.

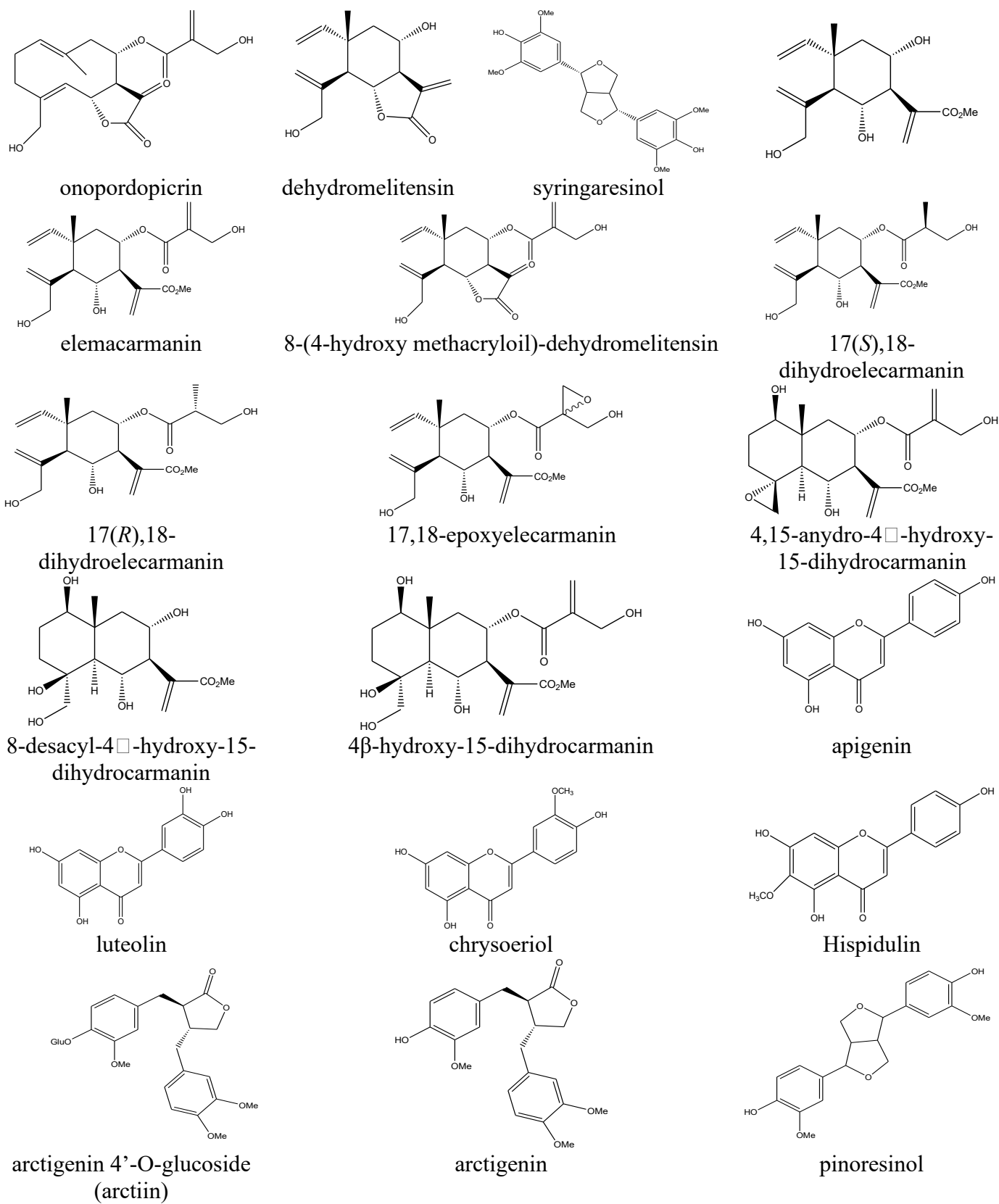


Figure 3. Métabolites secondaires isolés d'*Onopordum acaulon* <sup>36</sup>.

### 2.6. Intérêt scientifique et justification de la présente étude

Malgré son utilisation ancienne dans la médecine traditionnelle et l'alimentation populaire, *O. acaulon* demeure une espèce encore peu étudiée sur le plan scientifique. Les données disponibles concernant ses usages ethnobotaniques, sa composition phytochimique et ses propriétés biologiques restent limitées, ce qui laisse son potentiel thérapeutique largement inexploré. Cette insuffisance de connaissances scientifiques souligne l'intérêt d'entreprendre des investigations approfondies afin d'identifier les composés bioactifs présents dans cette espèce et d'évaluer leurs activités biologiques potentielles.

Par ailleurs, *O. acaulon* est considérée dans certaines régions comme une espèce adventice ou invasive, capable de s'adapter à différents environnements écologiques. Cette caractéristique renforce l'importance de mieux comprendre à la fois son comportement écologique et sa valeur biologique éventuelle. Dans ce contexte, la valorisation scientifique d'une telle espèce pourrait transformer une plante parfois perçue comme problématique en une ressource naturelle d'intérêt pharmacologique et industriel.

L'étude d'*O. acaulon* s'inscrit ainsi dans une double perspective. D'une part, elle vise à préserver et documenter les connaissances traditionnelles transmises par les populations locales concernant les usages alimentaires et thérapeutiques de cette plante. D'autre part, elle cherche à fournir une première évaluation scientifique de ses propriétés phytochimiques et biologiques, notamment ses activités antioxydantes, antimicrobiennes et cytotoxiques.

En outre, l'exploration de cette espèce ouvre des perspectives prometteuses dans des domaines innovants tels que la nanotechnologie verte et les applications industrielles. Les composés bioactifs d'origine végétale peuvent, en effet, intervenir dans la synthèse écologique de nanoparticules et dans l'élaboration de matériaux fonctionnels destinés à diverses applications, notamment la protection des surfaces métalliques contre la corrosion. Cette approche contribue au développement de solutions plus durables et respectueuses de l'environnement, tout en présentant un intérêt économique important.

### Conclusion

L'étude ethnobotanique et ethnopharmacologique d'*O. acaulon* met en évidence l'importance de cette espèce en tant que source de savoirs traditionnels et de substances naturelles

bioactives. Les usages populaires rapportés, associés à la richesse phytochimique de la plante, notamment en composés phénoliques, flavonoïdes et tanins, suggèrent l'existence d'un potentiel biologique significatif susceptible de justifier ses applications thérapeutiques traditionnelles.

Les métabolites secondaires présents dans cette espèce présentent un intérêt scientifique particulier en raison de leurs propriétés antioxydantes, antimicrobiennes, anti-inflammatoires et adsorbantes. Ces caractéristiques ouvrent également des perspectives d'utilisation dans des domaines technologiques émergents, notamment en science des matériaux, en ingénierie de surface et dans les procédés de protection anticorrosion.

Au cours des dernières années, les extraits végétaux riches en molécules naturelles actives ont suscité un intérêt croissant comme alternatives écologiques aux composés chimiques synthétiques utilisés dans les systèmes de protection des matériaux. Grâce à leur capacité à former des couches protectrices et à limiter les phénomènes d'oxydation, ces extraits représentent des candidats prometteurs pour le développement de revêtements anticorrosion plus durables et moins toxiques pour l'environnement.

Dans cette perspective, le chapitre suivant sera consacré au cadre théorique relatif aux phénomènes de corrosion, aux procédés d'électrodéposition, aux nanoparticules, aux matériaux fonctionnels ainsi qu'aux propriétés biologiques des extraits végétaux. Cette approche permettra d'établir les bases scientifiques nécessaires à la compréhension des applications potentielles des composés d'origine végétale dans différents domaines industriels et environnementaux.

## Chapitre II :

# Activités biologiques et anticorrosion des extraits végétaux et des nanoparticules : étude expérimentale et investigation in silico des composés phytochimiques vis-à-vis de HSP90



## **Introduction**

La corrosion est un phénomène naturel et inévitable qui affecte les matériaux métalliques par des interactions chimiques ou électrochimiques avec leur environnement <sup>51</sup>. Elle représente l'un des défis les plus importants auxquels l'industrie moderne est confrontée, en raison de la détérioration progressive qu'elle provoque dans les structures métalliques, entraînant des pertes économiques substantielles, une durée de vie réduite des équipements, des risques pour la sécurité et des préoccupations environnementales. Dans les secteurs industriels tels que la construction, le transport, la production d'énergie, le traitement pétrochimique et le traitement de l'eau, la corrosion demeure un facteur limitant majeur pour la durabilité et la fiabilité des composants métalliques <sup>52</sup>.

Parmi les matériaux métalliques, l'acier occupe une position prédominante en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, de sa disponibilité et de son coût relativement faible <sup>53</sup>. Cependant, malgré son utilisation industrielle étendue, l'acier est très vulnérable à la corrosion lorsqu'il est exposé à des milieux agressifs, en particulier les environnements humides, salins, acides ou pollués. Cette susceptibilité a encouragé le développement de diverses stratégies de protection visant à réduire les vitesses de corrosion et à prolonger la durée de service <sup>54</sup>.

Plusieurs méthodes de contrôle de la corrosion ont été développées, notamment la sélection des matériaux, les traitements de surface, les revêtements protecteurs, la protection cathodique et l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. Parmi ces approches, l'électrodéposition s'est imposée comme l'une des techniques d'ingénierie de surface les plus efficaces et polyvalentes pour produire des revêtements métalliques protecteurs. L'électrodéposition permet la formation contrôlée de couches minces adhérentes sur des substrats métalliques par des procédés de réduction électrochimique. Cette technique est largement utilisée car elle offre un contrôle précis de l'épaisseur, de la morphologie, de la composition et des propriétés fonctionnelles du revêtement <sup>55</sup>.

La performance des revêtements électrodéposés dépend fortement de paramètres opératoires tels que la composition de l'électrolyte, la densité de courant, le pH, la température, le temps de déposition et la présence d'additifs. Les additifs jouent un rôle particulièrement important car ils influencent la nucléation, la croissance cristalline, l'affinement des grains et la compacité du revêtement <sup>56,57</sup>. Ces dernières années, les préoccupations environnementales croissantes ont encouragé la recherche d'additifs écologiques capables de remplacer les composés synthétiques conventionnels, dont beaucoup présentent des risques de toxicité et environnementaux <sup>58</sup>.

Les extraits végétaux ont suscité un intérêt scientifique considérable en tant qu'additifs verts dans les procédés d'électrodéposition, en raison de leur richesse en molécules bioactives telles que les composés phénoliques, les flavonoïdes, les tanins, les alcaloïdes et les terpénoïdes <sup>59</sup>. Ces composés naturels possèdent des propriétés d'adsorption capables de modifier les procédés électrochimiques aux interfaces métalliques, d'améliorer la qualité du revêtement et d'accroître la résistance à la corrosion. Leur utilisation est pleinement cohérente avec les stratégies actuelles promouvant une chimie durable et des technologies industrielles respectueuses de l'environnement <sup>60</sup>. Parallèlement, la nanotechnologie a introduit de nouvelles perspectives en ingénierie de surface grâce à l'incorporation de nanoparticules dans les revêtements protecteurs. Les nanoparticules possèdent des propriétés physicochimiques uniques associées à leur taille réduite, leur surface spécifique élevée et leur réactivité accrue. Leur incorporation dans les revêtements métalliques peut améliorer significativement la dureté, l'adhérence, la compacité et la résistance à la corrosion. De plus, les nanoparticules sont de plus en plus employées dans de multiples domaines scientifiques et technologiques, notamment la médecine, la cosmétique, l'énergie, la remédiation environnementale<sup>61</sup>. L'intégration des nanoparticules avec des additifs d'origine végétale ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de revêtements multifonctionnels combinant la protection contre la corrosion avec une performance physicochimique améliorée. De telles approches sont particulièrement attrayantes pour l'ingénierie des matériaux moderne, car elles unissent les principes de la chimie verte aux matériaux nanostructurés avancés <sup>61</sup>. Parallèlement à leur intérêt technologique, les extraits végétaux présentent également d'importantes activités biologiques, en particulier des propriétés antioxydantes et antimicrobiennes. Les composés antioxydants peuvent neutraliser les espèces réactives de l'oxygène et limiter la dégradation oxydative, tandis que les composés antimicrobiens peuvent inhiber la croissance microbienne responsable de la formation de biofilms <sup>62</sup> et de la corrosion d'origine microbiologique. Par conséquent, l'étude des propriétés biologiques des extraits végétaux fournit des informations qui appuient leur rôle fonctionnel dans les systèmes de protection contre la corrosion.

Dans ce cadre scientifique, le présent chapitre passe en revue les fondements théoriques et bibliographiques nécessaires à la compréhension des mécanismes de la corrosion, des principes de l'électrodéposition, des caractéristiques de l'acier en tant que substrat métallique, du rôle des nanoparticules dans les revêtements fonctionnels et de l'importance biologique des composés d'origine végétale.

## **1. Nanoparticules biosynthétisées**

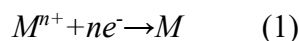
### **1.1. Généralités sur les nanoparticules**

Les nanoparticules sont des matériaux dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nanomètres <sup>63</sup>. À cette échelle nanométrique, les matériaux présentent des propriétés physicochimiques particulières différentes de celles observées à l'état massif.

Ces propriétés spécifiques incluent une très grande surface spécifique, une forte réactivité chimique, des propriétés optiques particulières et une amélioration des propriétés mécaniques et électriques. Les nanoparticules métalliques et les nanoparticules d'oxydes métalliques sont largement utilisées dans les domaines de la catalyse, des biomatériaux, des capteurs, des revêtements fonctionnels et de la protection anticorrosion <sup>61</sup>.

### **1.2. Synthèse verte des nanoparticules à partir des extraits végétaux**

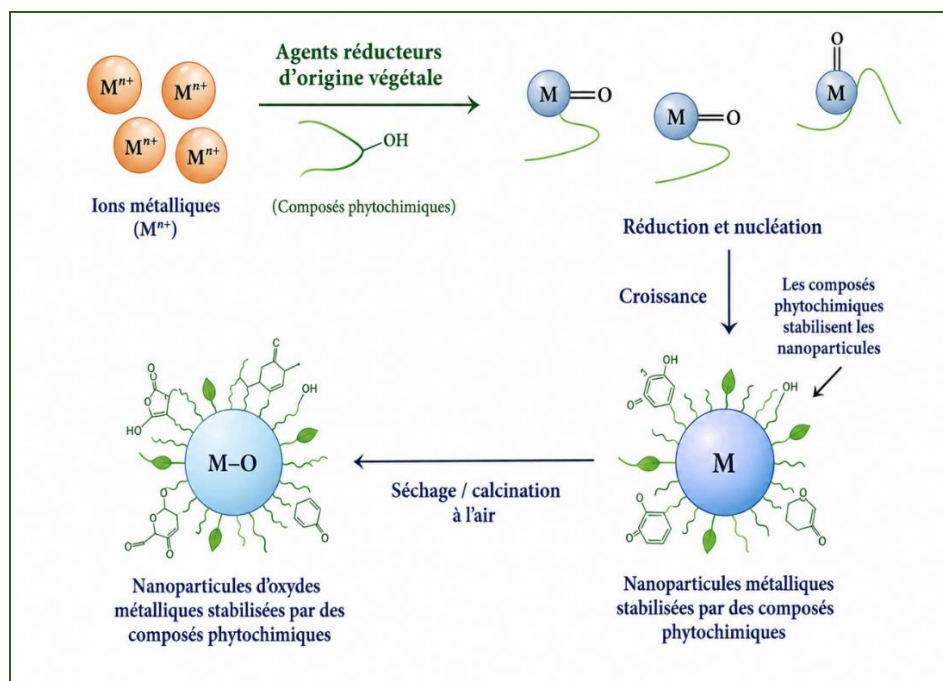
La synthèse verte constitue une approche écologique permettant la production de nanoparticules sans utiliser de réactifs chimiques toxiques. Dans cette méthode, les extraits végétaux jouent simultanément le rôle d'agents réducteurs, d'agents stabilisants et d'agents de contrôle de croissance. Les métabolites secondaires, notamment les polyphénols et flavonoïdes, réduisent les ions métalliques en nanoparticules grâce à leurs capacités de transfert d'électrons <sup>64</sup>. Par exemple, la réduction des ions métalliques peut être représentée de manière simplifiée par l'équation (1):



Les biomolécules adsorbées à la surface des nanoparticules empêchent ensuite leur agglomération et assurent leur stabilité colloïdale, comme montré dans la figure 1 (adaptée de <sup>65</sup> avec de légères modifications).

Cette approche verte présente plusieurs avantages :

- a) faible toxicité;
- b) faible coût;
- c) simplicité expérimentale;
- d) compatibilité environnementale.



**Figure 1.** Schéma de la synthèse verte des nanoparticules <sup>65</sup>.

### 1.3. Importance des métabolites secondaires des plantes dans la formation des nanoparticules

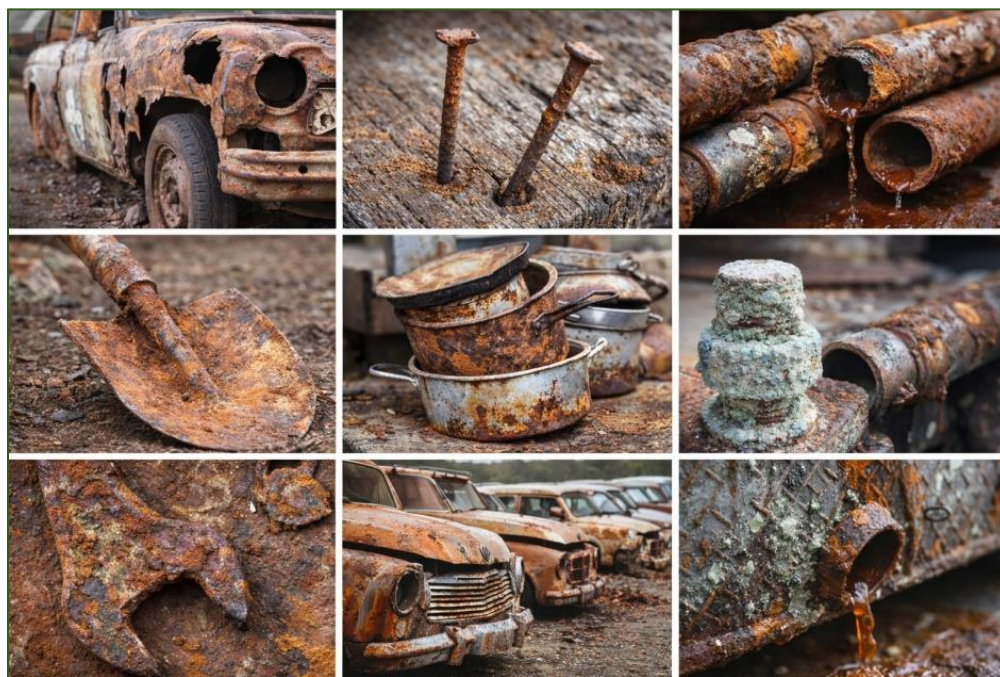
Les métabolites secondaires végétaux regroupent une grande diversité de composés chimiques produits par les cellules végétales à partir de voies métaboliques issues du métabolisme primaire. Ces composés jouent un rôle essentiel dans le processus de bioreduction des ions métalliques, étape clé dans la synthèse des nanoparticules. Différentes classes de métabolites, notamment les polyphénols, les terpénoïdes, les alcaloïdes, les acides phénoliques ainsi que certaines protéines, participent activement à cette bioreduction <sup>66</sup>.

## 2. Généralités sur la corrosion et la protection des aciers

### 2.1. Définition de la corrosion

La corrosion est un phénomène naturel de dégradation progressive des matériaux, principalement des métaux, résultant de leurs interactions physicochimiques ou électrochimiques avec le milieu environnant. Elle conduit à une détérioration des propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux <sup>67</sup>, pouvant entraîner leur affaiblissement structural, leur rupture ou leur perte de fonctionnalité (Figure 2). Dans le cas des métaux, la corrosion correspond généralement à

un retour vers un état thermodynamiquement plus stable, souvent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou de sels métalliques <sup>68</sup>.



**Figure 2.** Aperçu général de la corrosion.

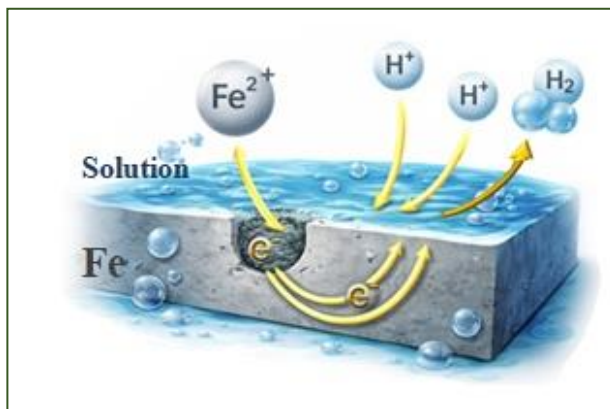
La corrosion constitue un problème majeur dans de nombreux secteurs industriels tels que la construction, le transport, l'industrie pétrolière et gazière, les infrastructures hydrauliques et les installations énergétiques. Ses conséquences sont considérables tant sur le plan économique qu'environnemental. Les coûts associés à la maintenance, au remplacement des équipements et aux pertes de production représentent une charge financière importante pour les industries. De plus, la corrosion peut provoquer des accidents industriels graves, des fuites de produits dangereux et des contaminations environnementales <sup>69</sup>. Les matériaux ferreux, notamment l'acier, sont particulièrement sensibles à la corrosion lorsqu'ils sont exposés à des environnements humides, acides ou salins. Cette sensibilité est principalement liée à la nature électrochimique du fer, qui tend spontanément à s'oxyder en présence d'oxygène et d'eau <sup>70</sup>.

## **2.2. Corrosion électrochimique de l'acier**

La corrosion de l'acier se produit principalement selon un mécanisme électrochimique impliquant des réactions d'oxydation et de réduction se déroulant simultanément à la surface métallique <sup>51</sup>. La présence d'un électrolyte, tel qu'une solution aqueuse contenant des ions dissous,

favorise le transfert d'électrons et l'établissement de microcellules électrochimiques sur la surface du métal <sup>71</sup>.

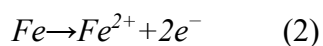
Dans le processus de corrosion électrochimique, certaines zones de la surface métallique agissent comme des anodes tandis que d'autres se comportent comme des cathodes (Figure 3).



**Figure 3.** Mécanisme électrochimique de la corrosion du fer en milieu acide.

#### **a) Réaction anodique**

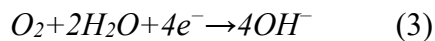
À l'anode, le métal subit une oxydation avec libération d'électrons <sup>72</sup>. Dans le cas du fer, la réaction anodique principale est :



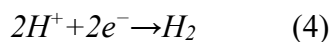
Les ions ferreux formés passent dans le milieu électrolytique tandis que les électrons libérés circulent à travers le métal vers les zones cathodiques.

#### **b) Réaction cathodique**

À la cathode, les électrons sont consommés par une réaction de réduction. En milieu neutre ou alcalin aéré <sup>73</sup>, la réduction de l'oxygène dissous constitue la réaction cathodique dominante :



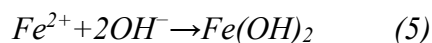
En milieu acide, la réduction des ions hydrogène peut également avoir lieu :



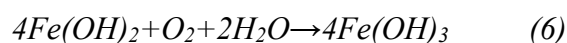
Ces réactions anodiques et cathodiques forment un système électrochimique complet responsable de la dégradation progressive de l'acier.

### **c) Formation de la rouille**

Les ions ferreux produits lors de l'oxydation du fer réagissent avec les ions hydroxydes présents dans le milieu pour former des hydroxydes de fer:



Sous l'action de l'oxygène atmosphérique, ces composés subissent ensuite une oxydation supplémentaire conduisant à la formation d'oxydes hydratés de fer communément appelés «rouille» :



La rouille est généralement poreuse et peu adhérente, ce qui ne permet pas de protéger efficacement le métal sous-jacent. Au contraire, elle favorise souvent la poursuite du phénomène de corrosion en permettant la pénétration de l'eau et de l'oxygène vers la surface métallique.

## **2.3. Facteurs influençant la corrosion**

### **2.3.1. Caractéristiques du métal**

La nature du métal constitue l'un des facteurs les plus importants influençant le phénomène de corrosion. Chaque métal possède des propriétés électrochimiques, structurales et chimiques spécifiques qui déterminent sa sensibilité à l'oxydation et sa résistance dans différents environnements corrosifs.

Les métaux se distinguent principalement par leur potentiel électrochimique. Les métaux dits « actifs », tels que le zinc, le fer ou le magnésium, s'oxydent plus facilement et présentent donc une plus grande tendance à la corrosion. À l'inverse, les métaux nobles comme l'or, le platine ou l'argent possèdent une stabilité chimique plus élevée et résistent davantage à l'oxydation <sup>51</sup>.

Dans le cas des alliages métalliques, la composition chimique joue également un rôle déterminant. L'ajout de certains éléments d'alliage peut améliorer considérablement la résistance à la corrosion, par exemple:

- le chrome favorise la formation d'une couche passive protectrice dans les aciers inoxydables ;
- le nickel améliore la stabilité chimique et la résistance aux milieux agressifs ;

- le molybdène augmente la résistance à la corrosion localisée, notamment par piqûres.

La microstructure du métal influence aussi son comportement corrosif. Les défauts cristallins, les joints de grains, les contraintes internes et les hétérogénéités structurales peuvent créer des zones anodiques et cathodiques favorisant l'apparition de microcellules électrochimiques responsables de la corrosion localisée <sup>69</sup>.

L'état de surface du métal constitue également un facteur important. Une surface rugueuse, fissurée ou contenant des impuretés favorise la rétention d'humidité et de contaminants corrosifs, ce qui accélère les réactions électrochimiques. À l'inverse, une surface lisse et homogène limite les sites actifs de corrosion.

Enfin, certains métaux possèdent la capacité de former spontanément une couche passive protectrice à leur surface. Cette passivation résulte généralement de la formation d'un film d'oxyde compact et adhérent qui ralentit fortement la poursuite de la corrosion. C'est notamment le cas de l'aluminium, du titane et des aciers inoxydables riches en chrome. En revanche, le fer forme une rouille poreuse et non protectrice qui ne permet pas d'empêcher la progression de la corrosion <sup>51,69</sup>.

### **2.3.2. Environnement**

L'environnement comprend des facteurs qui affectent le comportement du métal à la corrosion <sup>51</sup>.

- pH.** Le niveau de pH est un facteur clé déterminant la vitesse de corrosion, des valeurs de pH plus faibles étant associées à des vitesses de corrosion plus élevées. Les environnements acides (pH inférieur à 7) sont plus corrosifs que les conditions alcalines ou neutres <sup>69</sup>.
- Humidité.** L'humidité relative a un impact significatif sur la vitesse de corrosion, en particulier lorsqu'elle dépasse un seuil spécifique appelé humidité critique. Au-delà de ce point, la vitesse de corrosion augmente fortement <sup>69</sup>.
- Température.** Certaines réactions de corrosion se produisent à basse température, en particulier chez les métaux réactifs, tandis que d'autres ont lieu à des températures plus élevées <sup>51</sup>.
- Vent.** Le vent influence la direction et la distance de dispersion des contaminants atmosphériques, affectant la corrosivité des différents environnements <sup>74</sup>.

- E. **Effet des impuretés et des espèces conductrices.** La présence d'impuretés telles que NO<sub>2</sub>, HCl et CO<sub>2</sub> agit comme catalyseur, créant des conditions favorables à la corrosion. Les éléments conducteurs tels que les sels chimiques augmentent la vitesse de corrosion.

### **2.3.3. Concentration de l'électrolyte**

La corrosion est un processus électrochimique impliquant un transfert d'électrons. Les électrolytes agissent comme médiateurs, facilitant le mouvement des électrons d'un endroit à l'autre. Par conséquent, la vitesse de corrosion est directement proportionnelle à la concentration des électrolytes <sup>51</sup>.

### **2.3.4. Potentiel d'électrode**

Le potentiel d'électrode résulte de la polarisation, liée au flux de courant. La polarisation peut se produire à l'anode (polarisation anodique) ou à la cathode (polarisation cathodique). La polarisation anodique, où le potentiel se déplace dans une direction positive, réduit la vitesse de corrosion en diminuant la formation de la couche d'oxyde. Inversement, un déplacement vers la polarisation cathodique (direction négative) peut augmenter la corrosion <sup>51</sup>.

### **2.3.5. Nature du film de surface**

Dans une atmosphère aérée, tous les métaux développent un mince film de surface d'oxyde métallique. L'effet de ce film est déterminé par le « rapport de volume spécifique », C'est-à-dire le rapport entre le volume de l'oxyde métallique et celui du métal lui-même. Un rapport de volume spécifique plus élevé est généralement associé à une vitesse d'oxydation plus faible grâce à la formation d'une couche d'oxyde protectrice <sup>69</sup>.

### **2.3.6. Nature du produit de corrosion**

La corrosion progresse plus rapidement lorsque le produit formé est soluble dans le milieu corrosif. De plus, si le produit de corrosion est volatil, il s'évapore après formation, exposant la surface métallique à une attaque ultérieure et accélérant ainsi le processus de corrosion <sup>69</sup>.

## **2.4. Méthodes de protection contre la corrosion**

Afin de limiter la dégradation des matériaux métalliques, plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développées. Le problème peut être résolu ou atténué <sup>75</sup>, selon plusieurs approches : agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau, ou sur l'environnement en contact avec le matériau <sup>76</sup>.

#### **2.4.1. Protection chimique**

La protection chimique consiste à modifier le milieu corrosif ou à ajouter des substances capables de ralentir les réactions électrochimiques responsables de la corrosion. Cette approche inclut l'utilisation d'agents neutralisants, de traitements chimiques de surface, ajuster la température, modifier la vitesse d'écoulement, altérer la teneur en oxygène ou la concentration des espèces agressives, et introduire des inhibiteurs <sup>77</sup>.

#### **2.4.2. Revêtements métalliques**

Les revêtements métalliques consistent à déposer sur un métal de base une couche d'un autre métal ou d'un alliage afin de le protéger contre la corrosion. Cette couche peut agir comme une barrière entre le substrat et le milieu corrosif. Selon les propriétés électrochimiques du revêtement, elle peut également assurer une protection sacrificielle <sup>69</sup>. Les revêtements métalliques peuvent être appliqués par diverses méthodes :

**1. Trempage à chaud :** consiste à immerger le métal, typiquement l'acier, dans un bain de métal fondu, communément le zinc <sup>78</sup>. La galvanisation au zinc est largement utilisée et souvent préférée à l'électrodéposition en raison de sa protection accrue contre la corrosion, c'est la protection sacrificielle <sup>69</sup>.

**2. Électrodéposition :** inventée par Luigi Brugnatelli en 1805, l'électrodéposition consiste à revêtir un métal d'un autre en faisant passer un courant électrique à travers une solution <sup>69</sup>. Le métal de base sert de cathode dans un électrolyte aqueux à partir duquel le revêtement est déposé. Le zinc est l'un des métaux les plus utilisés pour protéger l'acier en raison de son excellent comportement anticorrosion. Elle est largement utilisée pour les panneaux de carrosserie automobile en raison de son épaisseur de revêtement uniforme <sup>78</sup>.

**3. Dépôt autocatalytique (*electroless*) :** Procédé impliquant la réduction chimique des ions métalliques présents dans une solution de sels métalliques, conduisant à la formation d'un

revêtement adhérent sur le métal de base, sans application d'un courant électrique externe, comme dans le cas du nickelage autocatalytique <sup>78</sup>.

**4. Projection thermique :** la projection thermique de revêtements métalliques utilise un pistolet qui fond et projette de petites gouttelettes métalliques sur la surface à revêtir <sup>78</sup>.

### **2.4.3. Inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs sont des substances ajoutées en faible quantité dans un milieu corrosif afin de diminuer la vitesse de corrosion. Leur action repose généralement sur l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique, formant ainsi une couche protectrice qui limite les réactions électrochimiques.

Les inhibiteurs peuvent être d'origine synthétique ou naturelle. Ces dernières années, les extraits végétaux riches en composés phénoliques, flavonoïdes et tanins ont suscité un intérêt croissant comme inhibiteurs écologiques et biodégradables <sup>77</sup>.

### **2.4.4. Revêtements électrodéposés**

L'électrodéposition est une technique électrochimique permettant de déposer une couche métallique protectrice sur une surface conductrice à partir d'une solution électrolytique contenant des ions métalliques. Cette méthode offre plusieurs avantages, notamment une bonne adhérence des dépôts, un contrôle précis de l'épaisseur, une amélioration de la résistance à la corrosion et une réduction des coûts industriels.

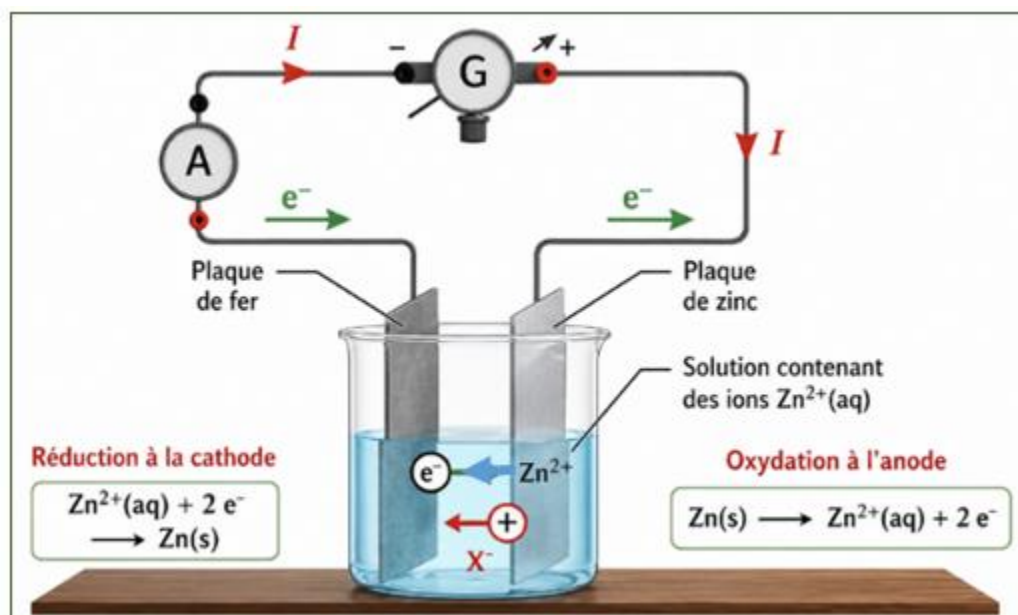
Les propriétés des revêtements électrodéposés dépendent fortement des paramètres opératoires ainsi que des additifs incorporés dans le bain électrolytique <sup>58</sup>.

## **3. Électrodéposition du zinc sur l'acier**

### **3.1. Principe de l'électrodéposition**

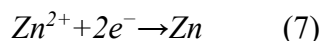
L'électrodéposition est une technique électrochimique largement utilisée pour déposer une couche métallique sur une surface conductrice afin d'améliorer ses propriétés physiques, mécaniques ou chimiques. Cette méthode repose sur la réduction électrochimique d'ions métalliques présents dans une solution électrolytique sous l'effet d'un courant électrique continu <sup>56</sup>. Dans le cas de l'électrodéposition du zinc sur l'acier, la pièce en acier joue le rôle de cathode,

tandis qu'une électrode de zinc ou une électrode constitue l'anode. Les deux électrodes sont immergées dans un bain électrolytique contenant des ions zinc <sup>55</sup>. Lors de l'application du courant électrique, les ions  $Zn^{2+}$  migrent vers la cathode où ils sont réduits et déposés sous forme métallique à la surface de l'acier (Figure 4).

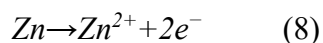


**Figure 4.** Système simple d'électrodéposition.

La réaction cathodique principale peut être représentée par:



Lorsque l'anode est constituée de zinc soluble, celui-ci s'oxyde progressivement afin de compenser les ions zinc consommés dans le bain :



L'électrodéposition permet ainsi la formation d'un revêtement métallique protecteur présentant une bonne homogénéité, une forte adhérence et une épaisseur contrôlée. Cette technique est largement employée dans les industries métallurgiques, automobiles, aéronautiques et électroniques en raison de sa simplicité, de son faible coût et de son efficacité anticorrosion.

### 3.2. Composition des bains d'électrodéposition du zinc

La composition chimique du bain électrolytique joue un rôle essentiel dans la qualité des dépôts obtenus. Les bains d'électrodéposition du zinc contiennent généralement plusieurs catégories de composés ayant des fonctions spécifiques <sup>79</sup>.

#### **A. Sels de zinc**

Les sels de zinc constituent une des sources des ions  $Zn^{2+}$  nécessaires à la formation du dépôt métallique. Les composés les plus couramment utilisés sont le sulfate de zinc ( $ZnSO_4$ ) et le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ).

Le choix du sel influence la conductivité du bain, la vitesse de dépôt, la morphologie des couches obtenues et les propriétés anticorrosion du revêtement.

#### **B. Électrolytes supports**

Les électrolytes supports assurent la conductivité électrique du bain et favorisent le transport des ions entre les électrodes. Ils contribuent également à stabiliser les conditions électrochimiques du système. Parmi les électrolytes fréquemment utilisés figurent le sulfate de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium et les solutions alcalines à base de soude. Ces composés améliorent la mobilité ionique et participent à l'uniformité du dépôt métallique.

#### **C. Agents complexants**

Les agents complexants sont ajoutés afin de contrôler la concentration des ions métalliques libres dans la solution et de stabiliser le bain électrolytique. Ils permettent également d'améliorer la qualité des dépôts et de limiter certaines réactions parasites.

Les agents complexants les plus utilisés incluent l'ammoniaque, les citrates, les tartrates, l'EDTA et certains composés organiques aminés.

Ces molécules forment des complexes avec les ions  $Zn^{2+}$ , modifiant ainsi leur vitesse de réduction et influençant la structure cristalline du dépôt.

#### **D. Additifs organiques et minéraux**

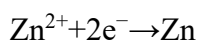
Les additifs sont incorporés en faibles quantités afin d'améliorer les propriétés des revêtements électrodéposés. Ils peuvent agir sur la taille des grains, la brillance, la compacité, l'adhérence et la résistance à la corrosion. Les additifs conventionnels comprennent des tensioactifs, des agents mouillants, des agents de nivellement et des composés organiques synthétiques. Cependant, en raison de leurs effets toxiques et de leur faible biodégradabilité, l'intérêt s'oriente de plus en plus vers les extraits végétaux riches en métabolites secondaires naturels tels que les polyphénols et les flavonoïdes.

Les nanoparticules peuvent également être introduites dans les bains électrolytiques afin d'améliorer les propriétés mécaniques et anticorrosion des revêtements.

### **3.3. Mécanisme de dépôt du zinc**

Le mécanisme de dépôt du zinc comprend plusieurs étapes électrochimiques et physicochimiques successives.

- A. Transport des ions.** Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  présents dans la solution migrent vers la cathode sous l'effet du champ électrique. Ce transport s'effectue par diffusion, migration ionique et convection.
- B. Réduction électrochimique.** À la surface cathodique, les ions zinc captent des électrons et se réduisent sous forme métallique :

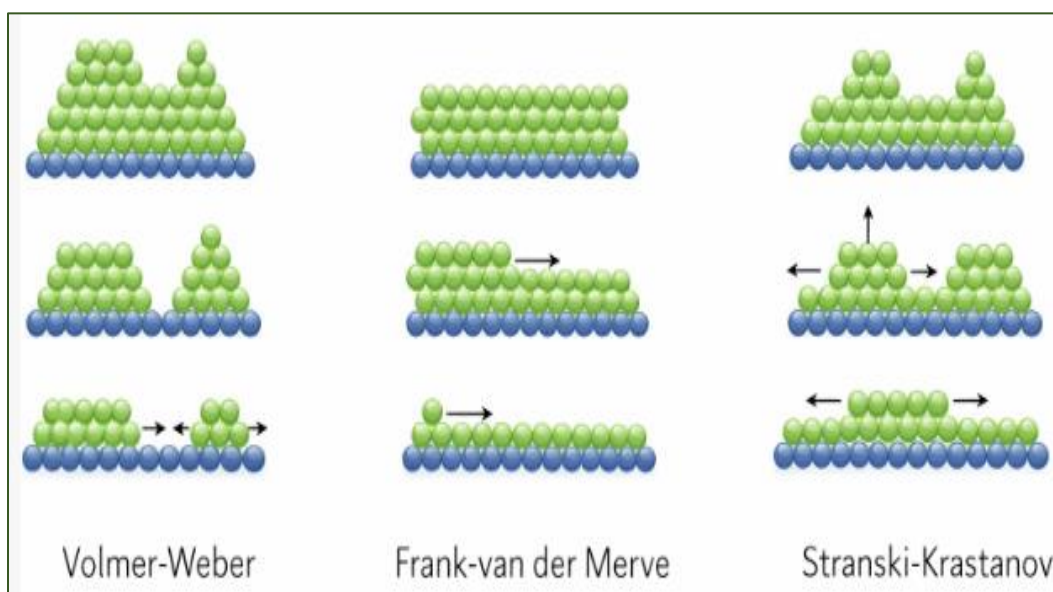


- C. Nucléation.** Les premiers atomes de zinc déposés forment des sites de nucléation à la surface de l'acier. Cette étape détermine fortement la structure et la morphologie du revêtement final.
- D. Croissance cristalline.** Les noyaux formés se développent progressivement par accumulation d'atomes de zinc, conduisant à la formation d'une couche continue plus ou moins compacte selon les conditions opératoires. Le mécanisme de croissance dépend fortement des paramètres électrochimiques, de la composition du bain et de la présence d'additifs.

### **3.4. Paramètres influençant l'électrodéposition**

### 3.4.1. Paramètres opératoires

**A. Nature du substrat.** Lorsque les forces de liaison entre les atomes déposés sont plus fortes que celles entre le dépôt et le substrat, le modèle de Volmer–Weber prédit la formation de cristallites individuelles. Inversement, lorsque les forces de liaison atomique entre les atomes déposés sont plus faibles que celles liant la couche au substrat, le modèle de Frank–van der Merwe s’applique, prédisant une croissance épitaxiale. Lorsque les forces de liaison sont comparables, le modèle de Stranski–Krastanov est applicable <sup>79,80</sup> (Figure 5).



**Figure 5.** Trois modèles décrivant les stades initiaux de croissance du revêtement (Volmer–Weber, Frank–van der Merwe et Stranski–Krastanov).

**B. Densité de courant.** Une augmentation de la densité de courant favorise la formation de nouveaux nucléi. Sous de telles conditions, les grains cristallins déposés deviennent plus fins. Cependant, lorsque la densité de courant dépasse un certain seuil (la densité de courant limite), la taille des grains ne diminue plus, et le dépôt devient généralement poreux, spongieux et souvent peu adhérent <sup>81</sup>.

**C. Agitation de l'électrolyte.** Pendant l'électrolyse, la concentration en électrolyte près de la cathode diminue. Le maintien d'une agitation adéquate est donc nécessaire pour homogénéiser les concentrations et assurer un dépôt continu et uniforme <sup>58</sup>

**D. Température.** Une augmentation de la température affecte directement la vitesse de formation et de croissance des cristaux, ainsi que la vitesse de diffusion. L'augmentation de la température élève également la densité de courant limite, accélérant ainsi la vitesse de déposition tout en réduisant significativement les contraintes internes <sup>81,57</sup>.

### **3.4.2. Paramètres du bain**

**A. Concentration de l'électrolyte.** En général, l'augmentation de la concentration en électrolyte conduit à une meilleure microcristallisation, tandis que des concentrations plus faibles aboutissent à des dépôts incohérents <sup>79</sup>.

**B. Nature de l'électrolyte.** L'utilisation de sels complexes produit des dépôts hautement cohérents avec une forte adhérence à la surface métallique <sup>82</sup>.

**C. pH du bain.** Les réactions cathodiques et anodiques entraînent des variations de pH ; ce paramètre doit donc être régulièrement contrôlé. Des solutions tampons sont requises pour maintenir un pH constant <sup>82</sup>

**D. Additifs.** La préparation des revêtements en électrodéposition à courant continu nécessite souvent l'ajout de petites quantités d'additifs organiques ou inorganiques au bain électrolytique. L'utilisation d'additifs entraîne une réduction de la rugosité de surface, une dureté accrue, une brillance améliorée et une meilleure morphologie du dépôt <sup>79</sup>.

### **3.5. Structure et propriétés des revêtements de zinc**

Les propriétés fonctionnelles des revêtements électrodéposés dépendent fortement de leur structure et de leur microorganisation.

**A. Morphologie.** La morphologie des dépôts de zinc peut varier selon les conditions opératoires et les additifs utilisés. Les couches peuvent présenter des structures granulaires, des cristaux fins ou grossiers, des surfaces compactes ou dendritiques. Une morphologie homogène et compacte améliore généralement les performances anticorrosion.

**B. Adhérence.** L'adhérence correspond à la capacité du revêtement à rester solidement fixé au substrat métallique. Elle dépend de la préparation de surface, des paramètres électrochimiques et de la nature des additifs. Une mauvaise adhérence peut entraîner le décollement du dépôt et une perte rapide de protection.

**C. Porosité.** La présence de pores ou de microfissures favorise la pénétration des agents corrosifs jusqu'à l'acier sous-jacent. Les revêtements peu poreux assurent une meilleure protection barrière. L'ajout d'extraits végétaux et de nanoparticules peut contribuer à réduire la porosité des dépôts en améliorant leur compacité.

**D. Résistance à la corrosion.** La résistance à la corrosion constitue l'une des propriétés les plus importantes des revêtements de zinc. Elle dépend de l'épaisseur du dépôt, de sa morphologie, de sa compacité, de la présence de défauts et de la composition chimique du revêtement.

Les couches électrodéposées homogènes, compactes et bien adhérentes offrent une protection efficace contre les milieux agressifs grâce à leur double rôle de barrière physique et de protection sacrificielle. L'utilisation d'additifs végétaux et de nanoparticules biosynthétisées représente aujourd'hui une approche prometteuse pour améliorer davantage ces propriétés anticorrosion tout en réduisant l'impact environnemental des procédés industriels <sup>83</sup>.

### **3.6. Applications de l'électrodéposition**

Les applications de l'électrodéposition peuvent être classées en quatre catégories principales <sup>57,58</sup> :

- A. **Revêtements décoratifs.** Plaquage d'un métal de base avec un métal plus coûteux pour améliorer son apparence (bijoux, ferrures de meubles, quincaillerie, vaisselle).
- B. **Revêtements protecteurs.** Création de couches résistantes à la corrosion, telles que le chromage des composants automobiles, des appareils ménagers et des pièces électriques.
- C. **Électroformage.** Production d'articles tels que tamis, écrans, têtes de rasoir, matrices et moules.
- D. **Améliorations fonctionnelles.** Revêtements conçus pour améliorer des propriétés spécifiques telles que la conductivité électrique et thermique, la soudabilité, la réflectivité et la durabilité.

### **4. Additifs utilisés en électrodéposition**

Les additifs dans les bains d'électrodéposition sont des substances, organiques ou inorganiques, ajoutées en petites quantités à la solution électrolytique. Leur but est de modifier les propriétés du revêtement électrodéposé en influençant la vitesse de formation et de croissance des cristaux. En favorisant un plus grand nombre de sites de nucléation, ils réduisent la taille des grains,

améliorant ainsi la microstructure et les propriétés mécaniques et électrochimiques du revêtement<sup>60</sup>.

#### **4.1. Mécanismes d'action des additifs**

Trois mécanismes principaux sont généralement distingués. Dans le mécanisme de blocage de surface, l'additif se lie à la surface métallique et bloque sélectivement les sites de transfert de charge, réduisant la surface effective de déposition<sup>84</sup>. Dans l'adsorption réactive, l'additif s'adsorbe sur la surface, modifiant la vitesse de réaction à des sites spécifiques selon l'énergie d'adsorption<sup>85</sup>. Enfin, dans la formation de complexes, l'additif forme des complexes avec les espèces électroactives, diminuant la concentration en ions métalliques libres et favorisant une nucléation plus rapide<sup>86</sup>.

#### **4.2. Extraits végétaux comme additifs écologiques**

L'intérêt scientifique pour l'utilisation d'extraits végétaux comme additifs dans les bains d'électrodéposition n'a cessé de croître au sein de la communauté de recherche<sup>60</sup>. Un nombre significatif d'études ont mis en évidence les avantages potentiels de ces extraits comme agents d'amélioration des performances des revêtements métalliques obtenus par électrodéposition<sup>59</sup>. Ces études ont démontré des résultats satisfaisants en électrodéposition du zinc<sup>87</sup>, offrant des perspectives prometteuses pour le développement de technologies de revêtement plus respectueuses de l'environnement et durables<sup>88</sup>.

#### **4.3. Interaction des composés végétaux avec la surface métallique**

Les extraits végétaux contiennent une grande diversité de métabolites secondaires tels que les polyphénols, les flavonoïdes, les tanins, les alcaloïdes, les terpènes et les composés azotés, capables d'interagir avec les surfaces métalliques grâce à la présence de groupes fonctionnels actifs<sup>12,13</sup>. Ces molécules possèdent généralement des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote ou le soufre, ainsi que des systèmes  $\pi$ -électroniques favorisant leur adsorption sur les surfaces métalliques. L'interaction entre les composés phytochimiques et la surface métallique se produit principalement par adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). Dans la physisorption, les molécules sont retenues par des interactions électrostatiques relativement faibles,

tandis que dans la chimisorption, elles forment des liaisons chimiques plus stables avec les atomes métalliques <sup>89</sup>. Les groupes hydroxyles (-OH), carbonyles (C=O), méthoxy (-OCH<sub>3</sub>) et amines (-NH<sub>2</sub>) présents dans les molécules végétales jouent un rôle essentiel dans ces interactions. Les composés adsorbés forment progressivement une couche protectrice à la surface métallique, limitant ainsi le contact direct entre le métal et le milieu corrosif.

Dans les bains d'électrodéposition, cette adsorption influence fortement les phénomènes électrochimiques à l'interface métal/solution. Les molécules végétales peuvent modifier la cinétique de réduction des ions métalliques, contrôler les sites actifs de nucléation et influencer la croissance des cristaux de zinc. Cette interaction constitue l'un des mécanismes fondamentaux expliquant l'amélioration des propriétés des dépôts électrodéposés en présence d'extraits végétaux.

#### **4.4. Influence des nanoparticules sur les revêtements électrodéposés**

##### **4.4.1. Morphologie de surface**

Les nanoparticules modifient fortement la morphologie des dépôts électrodéposés. Leur présence favorise généralement des surfaces plus homogènes, compactes et régulières.

##### **4.4.2. Taille des grains**

Les nanoparticules agissent souvent comme centres de nucléation supplémentaires, favorisant la formation de grains plus fins et mieux répartis.

Le raffinement des grains améliore la densité du dépôt, la dureté, la résistance à l'usure et les propriétés anticorrosion.

##### **4.4.3. Compacité du dépôt**

L'incorporation des nanoparticules réduit la formation de pores et de microfissures, augmentant ainsi la compacité du revêtement. Les couches plus compactes limitent la pénétration des espèces corrosives jusqu'au substrat métallique.

##### **4.4.4. Adhérence**

Les nanoparticules peuvent améliorer l'adhérence des dépôts grâce à une meilleure cohésion interne de la couche électrodéposée et à une modification favorable des contraintes internes.

#### **4.4.5. Effet synergique entre nanoparticules et métabolites végétaux**

L'association des nanoparticules biosynthétisées et des composés végétaux produit souvent un effet synergique important. Les métabolites végétaux stabilisent les nanoparticules, améliorent leur dispersion et renforcent l'adsorption sur les surfaces métalliques. En parallèle, les nanoparticules augmentent la compacité et les propriétés mécaniques du dépôt. Cette synergie permet une meilleure inhibition de la corrosion, une augmentation de la stabilité des revêtements et une amélioration des propriétés structurales <sup>90</sup>.

#### **4.5. Amélioration des performances anticorrosion**

Les revêtements composites contenant des nanoparticules biosynthétisées présentent généralement une diminution de la porosité, une meilleure résistance aux milieux agressifs, une augmentation de la résistance de polarisation et une réduction du courant de corrosion.

Les nanoparticules agissent comme barrières physiques supplémentaires limitant la diffusion des agents corrosifs. L'amélioration de la microstructure du dépôt contribue également à ralentir les mécanismes électrochimiques responsables de la dégradation du métal.

#### **4.6. Incorporation des nanoparticules dans les bains d'électrodéposition**

Les nanoparticules peuvent être dispersées directement dans les bains électrolytiques afin de former des revêtements composites zinc/nanoparticules.

Pendant l'électrodéposition, les nanoparticules migrent vers la cathode, s'incorporent progressivement dans le dépôt métallique et modifient la structure et les propriétés du revêtement. Une bonne dispersion des nanoparticules est essentielle pour éviter leur agglomération et garantir une répartition homogène dans la matrice métallique.

### **5. Activités biologiques des extraits végétaux**

Parallèlement à la nanotechnologie, les composés naturels d'origine végétale ont gagné une attention croissante en tant qu'additifs fonctionnels respectueux de l'environnement. Leurs activités biologiques, en particulier leurs propriétés antioxydantes et antimicrobiennes, fournissent une justification scientifique importante pour leur utilisation dans les systèmes avancés de protection de surface.

## **5.1. Activité antioxydante**

### **5.1.1. Oxydation et stress oxydatif**

Le stress oxydatif est communément décrit comme un déséquilibre entre les systèmes oxydants et antioxydants, où l'équilibre se déplace en faveur des oxydants <sup>91,92</sup>. Ce déséquilibre peut résulter d'une surproduction d'espèces oxydantes réactives, d'une réduction des défenses antioxydantes, ou d'une combinaison des deux phénomènes <sup>93</sup>. Un tel déséquilibre peut entraîner des dommages cellulaires significatifs, affectant en particulier les macromolécules essentielles, dont les lipides, les protéines et les acides nucléiques. Le stress oxydatif est aujourd'hui reconnu comme un facteur clé dans l'apparition et la progression de nombreuses maladies humaines. Il a été impliqué dans les troubles cardiovasculaires et neurodégénératifs, tels que les maladies d'Alzheimer et de Parkinson <sup>94</sup>, ainsi que dans un large éventail d'autres affections, incluant l'athérosclérose, le cancer, le diabète, les troubles hépatiques, la polyarthrite rhumatoïde, la cataracte, les maladies inflammatoires de l'intestin, les ulcères, la pneumonie et le processus de vieillissement <sup>95</sup>.

Dans ce contexte, une attention croissante a été portée aux antioxydants naturels d'origine végétale, en particulier ceux riches en métabolites secondaires identifiés par criblage phytochimique, en raison de leur potentiel à contrer le stress oxydatif et les maladies associées.

### **5.1.2. Radicaux libres**

Les radicaux libres sont des espèces chimiques, incluant des atomes ou des molécules, qui contiennent un ou plusieurs électrons non appariés sur leurs orbitales externes. Cette configuration électronique les rend hautement instables, entraînant une courte demi-vie et un niveau élevé de réactivité chimique <sup>96</sup>.

Parmi ces espèces, les radicaux dérivés de l'oxygène sont les plus importants. Ils incluent l'anion superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ), le radical hydroxyle ( $\bullet OH$ ), l'oxyde nitrique ( $NO\bullet$ ) et les radicaux dérivés des lipides tels que le peroxyde lipidique ( $LOO\bullet$ ). Outre ces radicaux, certaines espèces oxygénées non radicalaires {telles que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), les hydroperoxydes lipidiques ( $LOOH$ ) et l'oxygène singulet ( $^1O_2$ )} participent également aux processus oxydatifs. Collectivement, ces composés sont désignés sous le nom d'espèces réactives de l'oxygène (ERO).

De même, les espèces réactives de l'azote (ERA) comprennent à la fois des formes radicalaires et non radicalaires. Les espèces radicalaires incluent l'oxyde nitrique ( $\text{NO}\bullet$ ) et le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2\bullet$ ), tandis que les espèces non radicalaires incluent le peroxydinitrite ( $\text{ONOO}^-$ )<sup>97</sup>.

Les ERO jouent un double rôle dans les systèmes biologiques. À des niveaux contrôlés, elles sont essentielles aux fonctions physiologiques normales, incluant les voies de signalisation cellulaire et les mécanismes de défense contre les agents infectieux. Cependant, une production excessive d'ERO peut entraîner des dommages oxydatifs, affectant des composants cellulaires vitaux tels que les lipides, les protéines et les acides nucléiques. Cet impact nocif est normalement contrebalancé par les systèmes de défense antioxydants, qui régulent les niveaux d'ERO et protègent l'intégrité cellulaire<sup>98</sup>.

### **5.1.3. Antioxydants**

Les antioxydants sont des molécules qui, même à faibles concentrations, sont capables de retarder ou d'inhiber significativement l'oxydation d'un substrat oxydable. Selon leur mécanisme d'action, les antioxydants sont généralement classés en deux catégories principales : les antioxydants briseurs de chaîne, qui interrompent les réactions de propagation des radicaux libres, et les antioxydants préventifs, qui inhibent l'initiation des processus oxydatifs. De plus, les antioxydants peuvent être regroupés en systèmes enzymatiques et non enzymatiques. Les antioxydants enzymatiques incluent des protéines spécialisées qui catalysent la décomposition des espèces réactives, tandis que les antioxydants non enzymatiques consistent en de petites molécules qui piègent directement les radicaux libres<sup>99</sup>.

### **5.1.4. Mécanismes d'action antioxydante**

Les antioxydants exercent leurs effets protecteurs par de multiples mécanismes qui limitent les dommages oxydatifs. L'un des mécanismes principaux implique le piégeage des radicaux libres par don d'électrons ou d'atomes d'hydrogène, neutralisant ainsi les espèces réactives et empêchant les réactions en chaîne. De plus, certains antioxydants agissent en chélatant les ions de métaux de transition tels que le fer et le cuivre, réduisant leur participation aux réactions génératrices de radicaux<sup>99,100</sup>. Les antioxydants peuvent également inhiber l'activité des enzymes pro-oxydantes et renforcer les systèmes de défense endogènes, incluant la superoxyde dismutase, la catalase et la

glutathion peroxydase. Ces actions combinées contribuent au maintien de l'équilibre redox cellulaire et à la protection des biomolécules contre le stress oxydatif <sup>101</sup>.

## **5.2. Activité antimicrobienne**

### **5.2.1. Résistance microbienne aux agents antimicrobiens**

Afin de contrôler et de prévenir les infections bactériennes, l'utilisation d'antibiotiques et de divers agents antibactériens a suscité un intérêt considérable ces dernières années. Les agents antibactériens traditionnels agissent en inhibant ou en tuant les bactéries par la perturbation de leur structure, de leur fonction et de leur métabolisme <sup>114</sup>. Cependant, de nombreuses bactéries sont capables de surveiller leur densité de population et de réguler l'expression de gènes spécifiques en réponse à des signaux chimiques, par un mécanisme connu sous le nom de détection du quorum (*quorum sensing*, QS) <sup>103</sup>. Ce processus joue un rôle crucial dans le contrôle d'importantes activités bactériennes, incluant l'expression des facteurs de virulence et la formation de biofilms.

Récemment, l'inhibition du QS s'est imposée comme une stratégie anti-pathogène prometteuse pour combattre la formation de biofilms, en particulier chez les bactéries résistantes aux antibiotiques. Cette approche a gagné une attention croissante comme alternative aux antibiotiques conventionnels en raison de son efficacité potentielle, de sa sécurité, de son faible coût et de sa biodégradabilité. Parmi ces alternatives, les composés d'origine végétale ont été identifiés comme des candidats particulièrement prometteurs <sup>104</sup>.

### **5.2.2. Concept de biofilm**

Un biofilm est une communauté structurée de cellules microbiennes attachées de manière irréversible à une surface biotique ou abiotique et enrobées dans une matrice de substances polymériques extracellulaires (SPE) autoproduite <sup>105</sup>. Cette organisation permet aux micro-organismes de passer d'un état planctonique (libre) à un mode de vie sessile associé à une surface. La formation de biofilm représente une stratégie de survie qui renforce la résistance au stress environnemental, aux agents antimicrobiens et aux réponses immunitaires de l'hôte <sup>106</sup>.

### **5.2.3. Étapes du développement du biofilm**

La formation du biofilm est un processus dynamique et régulé, selon Crusz <sup>107</sup> et Hall-Stoodley <sup>118</sup>, généralement décrit en plusieurs étapes.

- A. **Adhésion initiale.** Le processus commence par l'attachement réversible des cellules planctoniques à une surface. L'adhésion est influencée par les propriétés de surface, les interactions hydrophobes, les forces électrostatiques et les appendices microbiens tels que les pili ou les flagelles.
- B. **Attachement irréversible et formation de microcolonies.** Après une adhésion stable, les cellules commencent à proliférer et à produire des SPE, formant des microcolonies. Les profils d'expression génique changent significativement durant cette transition de la croissance planctonique à la croissance sessile.
- C. **Maturation.** Le biofilm développe une architecture tridimensionnelle dotée de canaux d'eau qui facilitent le transport des nutriments et l'élimination des déchets. À ce stade, les cellules présentent une activité métabolique altérée et une tolérance accrue aux agents antimicrobiens.
- D. **Dispersion.** En réponse à des signaux environnementaux, les cellules peuvent se détacher et retourner à l'état planctonique, permettant la colonisation de nouvelles surfaces. Cette étape contribue à la propagation de l'infection ou de la contamination.

#### **5.2.4. Résistance associée au biofilm**

Les micro-organismes au sein des biofilms présentent une résistance accrue aux antibiotiques et aux stress environnementaux. Cette résistance résulte de multiples mécanismes, incluant la pénétration limitée des antimicrobiens à travers la matrice de SPE, une activité métabolique altérée et des vitesses de croissance lentes, l'expression de gènes de réponse au stress, et la présence de cellules persistantes. Ces facteurs contribuent collectivement à la difficulté d'éradiquer les infections associées aux biofilms.

#### **5.2.5. Quorum sensing : mécanisme de communication microbienne**

Le QS est un système de communication dépendant de la densité cellulaire qui permet aux bactéries de coordonner l'expression génique par la production, la libération et la détection de molécules de signalisation appelées auto-inducteurs. Lorsque la concentration des molécules de signalisation atteint un niveau seuil, elle déclenche des réponses transcriptionnelles coordonnées au sein de la population microbienne.

### **5.2.6. Types de molécules de signalisation**

Chez les bactéries à Gram négatif, le QS implique communément des N-acyl homosérine lactones (AHL). Chez les bactéries à Gram positif, la communication repose typiquement sur des peptides auto-inducteurs (AIP). De plus, l'auto-inducteur-2 (AI-2) sert de molécule de signalisation interspécifique universelle <sup>108</sup>.

### **5.2.7. Relation entre quorum sensing et formation de biofilm**

Le QS joue un rôle régulateur central dans le développement du biofilm en contrôlant les gènes impliqués dans l'adhésion, la production de SPE, la sécrétion de facteurs de virulence et la dispersion. Il a été démontré que la perturbation des voies du QS altère la maturation du biofilm et réduit la virulence microbienne, faisant de l'inhibition du quorum sensing (IQS) une stratégie anti-biofilm prometteuse <sup>106</sup>.

### **5.2.8. Nanomatériaux et extraits végétaux dans l'inhibition du biofilm et du QS**

Les plantes médicinales sont riches en un large éventail de composés bioactifs, incluant les terpénoïdes, les polyphénols, les flavonoïdes, les tanins, les anthocyanes, les polyamines, les cytokinines et les polysaccharides, qui peuvent contribuer à prévenir la résistance bactérienne en ciblant les voies de signalisation du QS <sup>109</sup>. Parallèlement, les nanoparticules d'oxydes métalliques, en particulier les ZnO-Nps, peuvent interférer avec la formation de biofilm par divers mécanismes tels que la perturbation membranaire, la génération d'ERO et l'inhibition de la synthèse des SPE. Les composés phytochimiques d'origine végétale, en particulier les composés phénoliques et les flavonoïdes, ont également été rapportés comme modulant les voies du QS en inhibant la synthèse des molécules de signalisation ou en bloquant la liaison aux récepteurs. De plus, les nanoparticules synthétisées par voie verte peuvent présenter des propriétés antimicrobiennes et anti-biofilm renforcées en raison des interactions synergiques entre les ions métalliques et les composés bioactifs d'origine végétale.

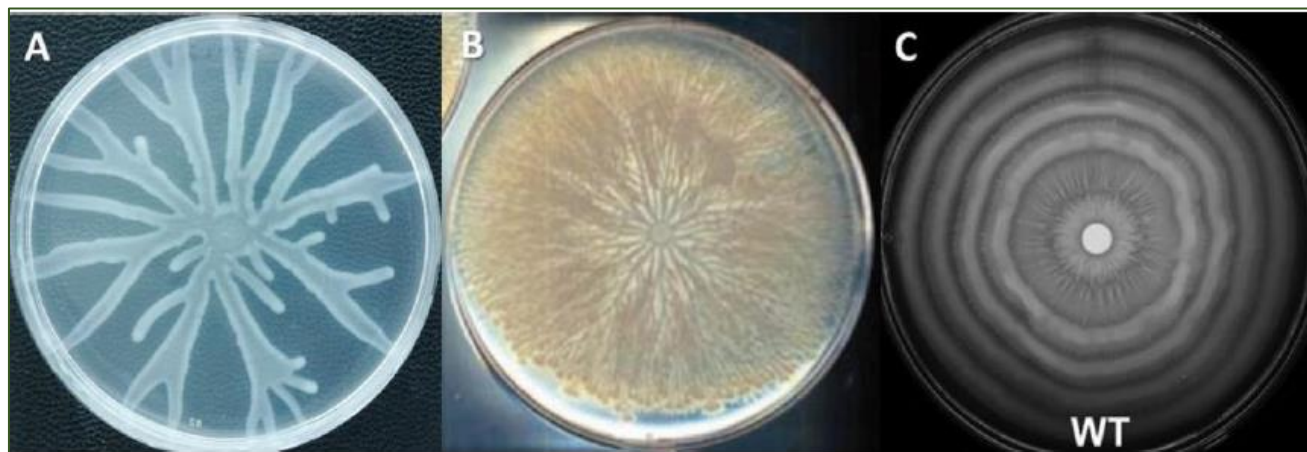
### **5.2.9. Mobilité bactérienne**

Pour assurer leur survie, les bactéries sont capables de se déplacer et de coloniser de nouveaux environnements. Elles présentent une remarquable capacité d'adaptation à diverses niches écologiques. En examinant un large éventail d'espèces bactériennes, Henrichsen (1972) a

caractérisé différents modes de mobilité. Parmi les types identifiés figurent la nage (*swimming*), le frémissement (*twitching*), l'essaimage (*swarming*), le glissement (*gliding*), le coulisement (*sliding*) et le dardage (*darting*)<sup>110</sup>.

#### 5.2.9.1. Mobilité par essaimage

L'essaimage est un type de mobilité observé chez plusieurs espèces bactériennes. Il se caractérise par le mouvement rapide et coordonné d'une population bactérienne à travers une surface, à des vitesses allant de 2 à 10  $\mu\text{m/s}$ <sup>111</sup> (Figure 6). L'essaimage nécessite une surface solide pour le mouvement. À ce jour, deux éléments essentiels à l'essaimage ont été identifiés : (i) la présence d'un ou de plusieurs flagelles fonctionnels, et (ii) la production d'un agent tensioactif réduisant la tension superficielle du milieu, facilitant ainsi le mouvement bactérien<sup>123</sup>. Cette différenciation est généralement déclenchée par l'obstruction de la rotation flagellaire et par des mécanismes de communication intercellulaire tels que le QS<sup>112</sup>.



**Figure 6.** Mobilité par essaimage chez différentes espèces bactériennes : (A) *Pseudomonas aeruginosa*, (B) *Bacillus subtilis*, (C) *Proteus mirabilis*<sup>112</sup>.

#### 5.2.9.2. Mobilité par nage

La nage est un mode de déplacement individuel des bactéries flagellées dans un milieu liquide ou semi-liquide. Elle est assurée par la rotation d'un ou de plusieurs flagelles, permettant aux bactéries de se déplacer en réponse à des stimuli environnementaux, tels que les gradients de nutriments. Cette mobilité favorise la dispersion bactérienne et constitue souvent une étape précoce de la colonisation des surfaces et de la formation des biofilms<sup>123</sup>.

### **5.3. Cytotoxicité et cadre nanotoxicologique**

#### **5.3.1. Définition de la cytotoxicité**

La cytotoxicité désigne la capacité d'une substance à induire des effets nocifs sur les cellules vivantes. Ces effets peuvent aller de l'inhibition réversible de la prolifération cellulaire jusqu'aux dommages structuraux irréversibles et à la mort cellulaire. C'est un paramètre fondamental dans l'évaluation de la sécurité biologique des extraits végétaux et des nanomatériaux destinés à des applications biomédicales ou environnementales. Deux principaux types de réponses cellulaires sont distingués. Les effets cytostatiques correspondent à l'inhibition de la croissance cellulaire sans perturbation membranaire, tandis que les effets cytocides impliquent des dommages cellulaires irréversibles conduisant à la mort cellulaire. La différenciation entre ces réponses est essentielle pour une interprétation toxicologique précise <sup>62</sup>.

#### **5.3.2. Relation dose-réponse**

L'effet biologique d'un composé est généralement décrit par la relation dose-réponse. Ce concept établit une corrélation entre la concentration d'une substance testée et l'amplitude de la réponse biologique observée. Dans la plupart des systèmes biologiques, des concentrations croissantes entraînent des diminutions progressives de la viabilité cellulaire, produisant une courbe sigmoïdale caractéristique. Cette relation fournit des informations quantitatives sur l'intensité de la toxicité <sup>62</sup>.

#### **5.3.3. La CL<sub>50</sub> comme paramètre toxicologique quantitatif**

Parmi les paramètres dérivés de l'analyse dose-réponse, la concentration létale médiane (CL<sub>50</sub>) est l'indicateur le plus couramment utilisé. La CL<sub>50</sub> correspond à la concentration requise pour réduire la viabilité cellulaire de 50 % dans des conditions expérimentales définies. Ce paramètre permet la comparaison entre différents échantillons et fournit une mesure objective de la puissance toxicologique relative. Dans les études impliquant des extraits végétaux et des nanoparticules synthétisées par voie verte, l'estimation de la CL<sub>50</sub> est essentielle pour établir des seuils de sécurité <sup>113,114</sup>.

#### **5.3.4. Introduction à la nanotoxicologie**

La nanotoxicologie est un domaine interdisciplinaire qui étudie les effets nocifs potentiels des nanomatériaux sur les systèmes biologiques. La préoccupation découle des propriétés physicochimiques spécifiques des nanoparticules à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm). Leur rapport surface/volume élevé, leur réactivité de surface accrue et leur capacité à pénétrer les membranes biologiques les différencient des matériaux massifs. Ces propriétés permettent aux nanoparticules d'interagir avec les structures intracellulaires et de perturber l'équilibre redox, pouvant conduire à un stress oxydatif et à une cytotoxicité <sup>115</sup>. Des effets biologiques nocifs ont été rapportés chez divers organismes, incluant les micro-organismes, les plantes, les invertébrés et les vertébrés <sup>116</sup>. Par conséquent, une évaluation cytotoxique systématique est nécessaire avant les applications biomédicales ou environnementales <sup>115</sup>.

#### **5.3.5. Propriétés physicochimiques et interactions cellulaires des ZnO-Nps**

Les ZnO-Nps sont largement étudiées en raison de leur nature semi-conductrice, de leur activité photocatalytique, de leurs propriétés antimicrobiennes et de leur profil de biocompatibilité relativement favorable. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite ( $\approx 3,37$  eV), permettant l'excitation des électrons et la formation d'ERO dans des conditions appropriées. Les ZnO-Nps peuvent interagir avec les cellules par adhésion de surface, pénétration membranaire ou dissolution partielle en milieu aqueux. Ces interactions peuvent altérer l'intégrité membranaire, le métabolisme cellulaire et l'homéostasie redox de manière dépendante de la concentration <sup>117</sup>.

#### **5.3.6. Mécanismes de la cytotoxicité induite par les nanoparticules de ZnO**

##### **5.3.6.1. Génération d'espèces réactives de l'oxygène (ERO)**

L'un des principaux mécanismes de cytotoxicité des ZnO-Nps est la production d'ERO <sup>118,119</sup>. Les réactions de transfert d'électrons à la surface des nanoparticules conduisent à la formation de radicaux superoxydes ( $O_2^-$ ), de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et de radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ). L'accumulation excessive d'ERO endommage les lipides, les protéines et les acides nucléiques. Elle peut également activer un dysfonctionnement mitochondrial et des voies de mort cellulaire programmée <sup>120</sup>.

### **5.3.6.2. Libération d'ions $Zn^{2+}$**

Les nanoparticules de ZnO peuvent se dissoudre partiellement dans les milieux biologiques, libérant des ions  $Zn^{2+}$ . Des concentrations intracellulaires élevées de zinc peuvent perturber l'activité enzymatique, interférer avec le repliement des protéines et altérer les voies de signalisation <sup>121</sup>. La contribution relative de la toxicité ionique dépend de la taille, de la cristallinité, de la surface des nanoparticules et des conditions environnementales.

### **5.3.6.3. Perturbation membranaire et stress oxydatif**

Dans les modèles microbiens et de levure, les ZnO-Nps induisent une perturbation membranaire et une perméabilité accrue <sup>122</sup>. Ces altérations exacerbent le stress oxydatif et entravent la prolifération cellulaire. À de faibles concentrations, les effets peuvent être cytostatiques, tandis que des doses plus élevées peuvent entraîner une activité cytocide.

### **5.3.7. Synthèse verte et modulation de la cytotoxicité**

#### **5.3.7.1. Rôle des composés phytochimiques**

Les extraits végétaux contiennent des composés phénoliques, des flavonoïdes, des tanins et des alcaloïdes pouvant présenter une activité antioxydante ou pro-oxydante selon la concentration <sup>123</sup>.

#### **5.3.7.2. Formation d'une couronne organique**

Au cours de la synthèse verte, les composés phytochimiques agissent comme agents réducteurs et stabilisants, formant un revêtement organique à la surface des nanoparticules. Ce revêtement peut réduire l'agglomération, moduler la libération de  $Zn^{2+}$  et limiter les interactions directes nanoparticules-cellules. Par conséquent, les nanoparticules de ZnO synthétisées par voie verte démontrent souvent une biocompatibilité améliorée par rapport à leurs homologues synthétisées chimiquement <sup>124</sup>.

### **5.3.8. La levure comme modèle d'évaluation de la cytotoxicité**

*Saccharomyces cerevisiae* est un modèle eucaryote bien établi utilisé dans les études de toxicologie et de stress oxydatif <sup>125,26</sup>. Elle partage des voies cellulaires conservées avec les eucaryotes supérieurs, incluant la régulation mitochondriale, les systèmes de défense antioxydants et les mécanismes de mort cellulaire programmée <sup>127,128</sup>. Les essais sur levure offrent une

croissance rapide, un faible coût, une reproductibilité et l'absence de contraintes éthiques <sup>129</sup>. Ils sont largement utilisés pour évaluer les effets cytotoxiques des produits pharmaceutiques, des polluants, des ions métalliques et des nanomatériaux <sup>130</sup>. Surtout, les cellules de levure sont très sensibles au stress oxydatif et aux dommages membranaires, ce qui les rend appropriées pour étudier les mécanismes cytotoxiques induits par les nanoparticules <sup>122</sup>.

## **6. Études *in silico***

### **6.1. Conception de médicaments assistée par ordinateur (CADD)**

La conception de médicaments assistée par ordinateur (*Computer-Aided Drug Design*, CADD) comprend des approches computationnelles utilisées pour identifier, concevoir et optimiser des composés bioactifs. En prédisant le comportement moléculaire avant la validation expérimentale, la CADD réduit significativement le temps et le coût associés à la découverte traditionnelle de médicaments. Son application réussie nécessite des structures tridimensionnelles (3D) précises du ligand et de la protéine cible <sup>131</sup>. Deux stratégies principales sont communément employées : l'approche basée sur le ligand et l'approche basée sur la structure. Les composés identifiés par ces méthodes sont ensuite synthétisés et évalués pour leur affinité de liaison et leur activité biologique <sup>132</sup>.

### **6.2. Docking moléculaire**

#### **6.2.1. Principe du docking moléculaire**

Le docking moléculaire est une méthode computationnelle basée sur la structure, utilisée pour prédire l'orientation préférentielle d'un ligand au sein du site actif d'une protéine cible. L'objectif du docking est d'estimer l'affinité de liaison et d'identifier les interactions moléculaires clés responsables de la formation du complexe. Les algorithmes de docking explorent de multiples conformations et orientations du ligand à l'intérieur de la poche de liaison <sup>123</sup>. Chaque pose est évaluée à l'aide de fonctions de score qui approximent l'énergie libre de liaison. Ces fonctions de score prennent en compte les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, les contacts hydrophobes, les forces de van der Waals et la complémentarité stérique. Des valeurs d'énergie de liaison plus faibles indiquent généralement des interactions plus fortes et plus stables <sup>134</sup>.

### **6.2.2. Reconnaissance moléculaire et interactions de liaison**

La reconnaissance ligand-protéine est régie par la complémentarité structurale et physicochimique. L'ajustement géométrique entre le ligand et la cavité du récepteur joue un rôle crucial dans la stabilisation du complexe. De plus, les interactions non covalentes déterminent la force et la spécificité de la liaison. Les liaisons hydrogène contribuent à la stabilité directionnelle, tandis que les interactions hydrophobes favorisent l'accommodation du ligand dans les régions apolaires de la protéine. Les forces électrostatiques influencent l'attraction à longue portée, et les interactions de van der Waals assurent un empilement atomique optimal <sup>135</sup>.

### **6.2.3. Importance biologique de la protéine de choc thermique 90 (HSP90)**

La protéine de choc thermique 90 (*Heat Shock Protein 90*, HSP90) est une chaperonne moléculaire responsable du repliement, de la stabilisation et de l'activation de nombreuses protéines clientes. Beaucoup de ces protéines clientes sont directement impliquées dans la prolifération cellulaire, la signalisation de survie, l'angiogenèse et la progression métastatique. Dans les cellules cancéreuses, la HSP90 est fréquemment surexprimée et contribue au maintien des voies oncogéniques. L'inhibition de la HSP90 conduit à la déstabilisation et à la dégradation protéasomale de ses protéines clientes, supprimant ainsi la croissance tumorale. Pour cette raison, la HSP90 s'est imposée comme une cible moléculaire prometteuse dans la découverte de médicaments anticancéreux <sup>136</sup>.

## **6.3. Prédiction ADMET**

### **6.3.1. Rôle de l'ADMET dans le développement de médicaments**

Dans la découverte de médicaments, l'activité biologique seule est insuffisante pour assurer le succès thérapeutique. Un médicament candidat doit également démontrer des propriétés pharmacocinétiques favorables, incluant une absorption, une distribution, un métabolisme, une excrétion appropriée et une toxicité minimale. L'équilibre entre la pharmacodynamique (efficacité, affinité et spécificité envers la cible moléculaire) et la pharmacocinétique est essentiel pour développer des agents thérapeutiques sûrs et efficaces <sup>137,138</sup>. L'évaluation pharmacocinétique précoce est devenue un élément critique des stratégies modernes de découverte de médicaments.

### **6.3.2. Justification de la prédiction ADMET *in silico***

Les tests ADMET expérimentaux pour un grand nombre de composés sont complexes, chronophages et coûteux. Par conséquent, la prédiction ADMET *in silico* s'est imposée comme une approche privilégiée au cours des phases précoces du développement de médicaments. Les modèles computationnels permettent un criblage rapide des profils pharmacocinétiques et de toxicité avant de procéder aux études *in vivo* <sup>139</sup>.

### **6.3.3. Base théorique de la modélisation ADMET**

Les outils de prédiction ADMET sont principalement basés sur les modèles de relation quantitative structure-activité (*Quantitative Structure-Activity Relationship*, QSAR) et les algorithmes d'apprentissage automatique. Ces méthodes établissent des corrélations entre les descripteurs moléculaires et les données pharmacocinétiques validées expérimentalement. Les paramètres physicochimiques clés (tels que le poids moléculaire, la lipophilie, les donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène, et la surface polaire topologique) influencent fortement la perméabilité membranaire et la biodisponibilité orale. De plus, l'intégration de l'évaluation ADMET au docking moléculaire facilite l'identification de composés combinant une forte affinité de liaison avec des profils pharmacocinétiques et de sécurité acceptables <sup>140</sup>

## **6.4. Simulations de dynamique moléculaire (SDM)**

### **6.4.1. Pertinence scientifique et applications**

La simulation de dynamique moléculaire (*Molecular Dynamics Simulation*, SDM) est une technique computationnelle puissante largement utilisée en physique chimique, en biomatériaux et en biophysique. Elle permet une investigation détaillée des structures biomoléculaires, soutient l'interprétation des données expérimentales et facilite l'optimisation et la prédiction des caractéristiques structurales difficiles ou coûteuses à évaluer expérimentalement <sup>141</sup>.

### **6.4.2. Fondements théoriques des SDM**

Les SDM sont basées sur les principes de la mécanique classique. En résolvant les équations du mouvement de Newton, la méthode génère des trajectoires atomiques dépendantes du temps qui décrivent l'évolution dynamique des systèmes moléculaires. Pendant les simulations, les positions

et vitesses atomiques sont continuellement mises à jour à l'aide de champs de force, qui représentent les fonctions d'énergie potentielle régissant les interactions interatomiques <sup>142</sup>. Contrairement au docking moléculaire, qui fournit une conformation de liaison statique, les SDM prennent en compte la flexibilité des protéines, les effets du solvant et les fluctuations de température, offrant ainsi une évaluation plus réaliste de la stabilité ligand-protéine dans des conditions quasi physiologiques.

### **6.4.3. Paramètres de stabilité structurale**

Plusieurs paramètres sont communément utilisés pour évaluer la stabilité des complexes protéine-ligand au cours des simulations de dynamique moléculaire <sup>134</sup> :

- Écart quadratique moyen (*Root Mean Square Deviation*, RMSD) : évalue la stabilité conformationnelle globale au fil du temps.
- Fluctuation quadratique moyenne (*Root Mean Square Fluctuation*, RMSF) : mesure la flexibilité au niveau des résidus, en particulier au sein des régions de liaison.
- Rayon de giration (*Radius of Gyration*, Rg) : reflète la compacité de la protéine et l'intégrité structurale globale.
- Surface accessible au solvant (*Solvent-Accessible Surface Area*, SASA) : fournit un aperçu de l'exposition au solvant et des changements conformationnels.

Ensemble, ces descripteurs offrent une compréhension complète de la dynamique structurale tout au long de la simulation.

## **Conclusion**

Dans l'ensemble, la littérature démontre que la protection contre la corrosion repose de plus en plus sur des stratégies interdisciplinaires combinant méthodes électrochimiques, matériaux avancés et additifs respectueux de l'environnement. L'association de l'électrodéposition, des systèmes nanostructurés et des composés bioactifs d'origine végétale constitue donc une approche scientifique prometteuse pour le développement de revêtements protecteurs efficaces et durables.

Ce chapitre a permis de présenter les principaux fondements théoriques relatifs à la corrosion des matériaux métalliques, à l'électrodéposition du zinc sur l'acier ainsi qu'au rôle des extraits végétaux et des nanoparticules biosynthétisées dans l'amélioration des propriétés des revêtements

anticorrosion. La corrosion de l'acier constitue un problème industriel, économique et environnemental majeur affectant la durabilité des infrastructures, des équipements industriels et des structures métalliques. Parmi les différentes méthodes de protection, la galvanisation par électrodéposition du zinc demeure l'une des techniques les plus utilisées grâce à sa capacité à assurer à la fois une protection barrière et une protection sacrificielle du substrat métallique.

L'étude des mécanismes d'électrodéposition a montré que la qualité des revêtements dépend fortement des paramètres opératoires et de la composition des bains électrolytiques. Les additifs incorporés dans les bains jouent un rôle déterminant dans la nucléation, la croissance cristalline, la morphologie et la compacité des dépôts obtenus. Toutefois, les additifs chimiques conventionnels présentent souvent des limites liées à leur toxicité, leur faible biodégradabilité et leur impact environnemental. Dans ce contexte, l'utilisation des extraits végétaux apparaît comme une alternative écologique particulièrement prometteuse.

Les extraits végétaux riches en métabolites secondaires, notamment les polyphénols, flavonoïdes, tanins et terpènes, possèdent des propriétés chimiques favorisant leur adsorption sur les surfaces métalliques et leur interaction avec les processus électrochimiques. Leur incorporation dans les bains d'électrodéposition permet d'améliorer l'uniformité des revêtements, de raffiner la taille des grains, de réduire la porosité et d'augmenter la résistance à la corrosion des couches de zinc. Ces composés naturels agissent simultanément comme inhibiteurs de corrosion, agents de nivellement et modificateurs de croissance cristalline, contribuant ainsi à la formation de dépôts plus homogènes et plus protecteurs.

Le chapitre a également mis en évidence l'intérêt croissant des nanoparticules biosynthétisées par voie verte à partir des extraits végétaux. La synthèse biologique des nanoparticules représente une approche innovante répondant aux exigences actuelles du développement durable et de la chimie verte. Grâce à leur très grande surface spécifique et à leurs propriétés physicochimiques particulières, les nanoparticules incorporées dans les bains d'électrodéposition améliorent significativement la compacité, l'adhérence, la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements. Leur présence réduit la diffusion des agents corrosifs et limite la formation de défauts structuraux, renforçant ainsi les performances anticorrosion des dépôts de zinc.

L'effet synergique observé entre les métabolites végétaux et les nanoparticules constitue un aspect particulièrement important. Les composés bioactifs assurent la stabilisation et la dispersion des nanoparticules tout en participant eux-mêmes à l'inhibition des processus de corrosion. Cette interaction synergique favorise l'obtention de revêtements multifonctionnels présentant une meilleure stabilité chimique, une plus grande homogénéité structurale et une efficacité anticorrosion renforcée.

Par ailleurs, les approches théoriques et les études *in silico* présentées dans ce chapitre ont montré l'importance des méthodes computationnelles dans la compréhension des mécanismes moléculaires impliqués dans l'inhibition de la corrosion. Les calculs DFT et les simulations d'adsorption permettent d'étudier les interactions entre les composés phytochimiques et les surfaces métalliques, d'identifier les sites actifs responsables de l'adsorption et de prédire l'efficacité inhibitrice des molécules naturelles. Ces approches complètent les investigations expérimentales et contribuent à une meilleure interprétation des résultats électrochimiques et structuraux.

L'ensemble de ces éléments démontre que les extraits végétaux et les nanoparticules biosynthétisées représentent des solutions innovantes et durables pour l'amélioration des procédés d'électrodéposition et la protection des matériaux métalliques contre la corrosion. Leur utilisation s'inscrit pleinement dans les nouvelles orientations scientifiques visant à réduire l'impact environnemental des procédés industriels tout en maintenant des performances élevées.

Les perspectives futures concernent notamment :

- l'identification de nouveaux métabolites naturels à fort pouvoir inhibiteur ;
- l'optimisation des conditions de biosynthèse des nanoparticules ;
- le développement de revêtements nanocomposites multifonctionnels ;
- l'amélioration de la stabilité à long terme des dépôts ;
- l'intégration des approches expérimentales et computationnelles pour la conception de nouveaux systèmes anticorrosion écologiques.

Ainsi, les recherches portant sur les extraits végétaux et les nanoparticules biosynthétisées ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de revêtements anticorrosion performants, économiquement viables et respectueux de l'environnement, répondant aux exigences croissantes des secteurs industriels modernes.

# Chapitre III :

## Matériels et méthodes



### MATÉRIEL VÉGÉTAL

Récolte et identification  
d'*Onopordum acaulon*



### PRÉPARATION DES EXTRAITS

Séchage, broyage et extraction  
par différentes méthodes



### SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES

Méthodes de synthèse et  
techniques de caractérisation



### ÉVALUATION DE L'INHIBITION DE LA CORROSION

Préparation des coupons,  
milieux corrosifs et essais  
électrochimiques



### ÉVALUATION DES ACTIVITÉS BIOLOGIQUES

Activités antioxydante,  
antimicrobienne et  
anti-inflammatoire



### ANALYSE DES DONNÉES

Traitement statistique  
et interprétation des résultats



RÉCOLTE



EXTRACTION



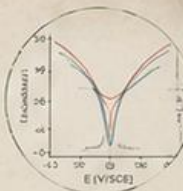
NANOPARTICULES



TESTS ÉLECTROCHIMIQUES



ACTIVITÉS BIOLOGIQUES



### Introduction

La présente recherche a été menée selon une approche intégrée et multidisciplinaire combinant des investigations ethnobotaniques, phytochimiques, biologiques et électrochimiques. Dans une première étape, une étude ethnobotanique a été réalisée afin de documenter les connaissances traditionnelles relatives à l'usage des plantes médicinales dans la région étudiée. Cette enquête a été complétée par une analyse bibliographique approfondie portant sur les données scientifiques disponibles concernant les espèces végétales recensées. La confrontation des informations issues du terrain et de la littérature scientifique a conduit à la sélection d'*O. acaulon* comme plante cible de cette étude.

Après la sélection de l'espèce végétale, les travaux expérimentaux ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Appliquée et Énergies Renouvelables de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi (Tébessa, Algérie). L'étude a porté sur la préparation de différents extraits à partir des feuilles, des fleurs et des graines d'*Onopordum acaulon*, ainsi que sur leur utilisation dans la synthèse verte de ZnO-Nps.

Un criblage phytochimique préliminaire a été effectué sur la poudre végétale ainsi que sur les différents extraits afin d'identifier les principales classes de métabolites secondaires présentes dans la plante. Étant donné que les tests qualitatifs individuels fournissent uniquement des indications préliminaires sur la présence ou l'absence de certains composés, au moins deux essais complémentaires ont été appliqués pour chaque classe de métabolites afin d'améliorer la fiabilité et la précision des résultats obtenus. Les extraits végétaux ainsi que les nanoparticules de ZnO biosynthétisées ont ensuite été utilisés comme additifs écologiques dans les bains de zingage électrolytique afin d'évaluer leurs effets sur les mécanismes d'électrodéposition, les caractéristiques morphologiques et structurales des dépôts de zinc, ainsi que sur le comportement électrochimique global des revêtements obtenus.

Par ailleurs, des approches expérimentales *in vitro* et des investigations *in silico* ont été mises en œuvre afin d'évaluer les activités biologiques potentielles des extraits végétaux et des nanoparticules synthétisées, et de mieux comprendre les interactions moléculaires impliquées dans leurs propriétés fonctionnelles.

### 1. Stratégie globale de l'étude

- Enquête ethnobotanique et sélection de la plante
- Extraction et étude phytochimique
- Synthèse verte des ZnO-NPs
- Application en électrodéposition
- Évaluation électrochimique et biologique
- Approches in silico

### 2. Etude ethnobotaniques et sélection de la plante

L'Algérie, pays nord-africain au vaste territoire et aux conditions climatiques variées, possède une diversité floristique constituant une source importante de ressources médicinales <sup>8</sup>, comptant environ 4 000 espèces <sup>7</sup>. La majorité des études ethnobotaniques ont examiné les connaissances traditionnelles et l'utilisation des plantes à travers l'Algérie, spécifiquement dans la région nord <sup>9</sup>, le nord-est <sup>10,11</sup>, le nord-ouest <sup>4,7</sup>, ainsi que le Sahara méridional et les zones arides <sup>8</sup>. À l'inverse, l'étude ethnobotanique a été quelque peu négligée dans l'est de l'Algérie, en particulier dans la province de Tébessa, notamment dans les zones rurales de Chéria, malgré l'utilisation répandue des herbes et des plantes par la population locale. Nous avons donc choisi Chéria pour cette étude, qui constitue la première enquête ethnobotanique menée dans la région de Chéria (Tébessa, Algérie).

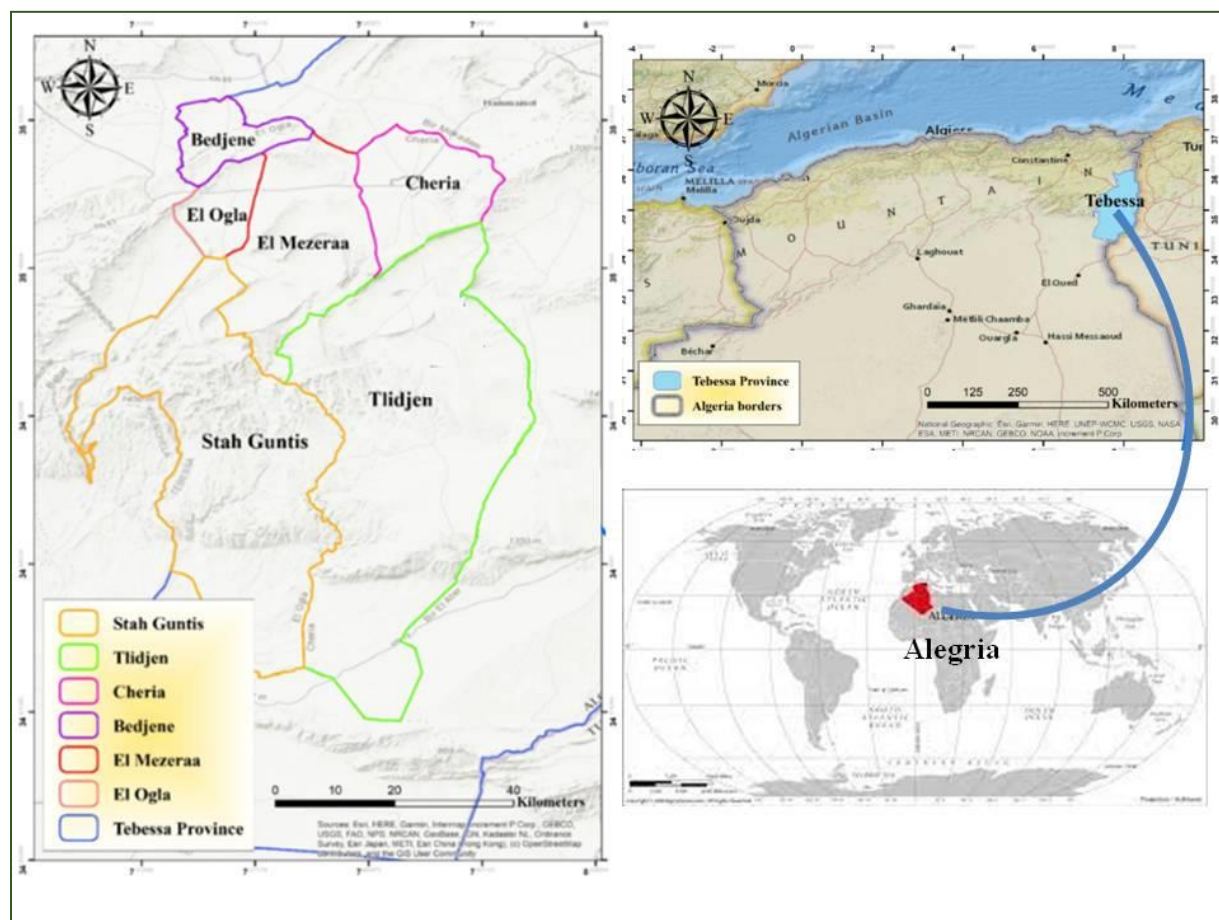
#### 2.1. Description de la zone d'étude

Chéria est située dans la région nord-est de l'Algérie, plus précisément dans la partie sud-ouest de la wilaya de Tébessa. La zone s'étend entre les latitudes 35° 18' 41,62" N et 35° 14' 51,30" N, et les longitudes 7° 42' 51,40" E et 7° 47' 34,62" E. Selon le Journal officiel de la république algérienne démocratique et populaire (numéro 76, publié le 10 décembre 2019), Chéria est reconnue comme une daïra sous l'autorité de la wilaya de Tébessa. La daïra comprend six communes : Chéria, Tlidjène, El Mazeraâ, Stah Guentis, Bedjène et El Ogla. La superficie totale de ces communes d'étude représente environ un quart de la superficie totale de la wilaya de Tébessa et inclut près d'un cinquième de sa population (Tableau 1 ; Figure 1).

**Tableau1.** Superficie et répartition de la population dans les six communes de la région d'étude.

| Commune      | Superficie (km <sup>2</sup> ) | Habitants (statistiques 2020) |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Chéria       | 267                           | 119 969                       |
| Tlidjène     | 1825                          | 7290                          |
| El Mazeraâ   | 430                           | 3620                          |
| Stah Guentis | 1124                          | 3732                          |
| Bedjène      | 132                           | 6600                          |
| El Ogla      | 255                           | 31 361                        |

L'économie régionale repose principalement sur l'élevage et l'agriculture. L'élevage ovin et caprin constitue la principale activité économique et représente une source vitale de revenus pour les populations locales. La production agricole est largement axée sur les cultures céréalières ; cependant, les rendements sont fréquemment contraints par les précipitations irrégulières et imprévisibles caractéristiques de la région.



**Figure 1.** Localisation géographique de la zone d'étude dans la province de Tébessa, Algérie.

### 2.2. Sélection des informateurs et collecte des données

Avant le début de la collecte des données, un consentement verbal a été obtenu auprès des autorités municipales de Chéria, des agriculteurs et des responsables locaux, à la suite de discussions détaillées portant sur les objectifs et la portée de l'étude. Afin d'identifier les informateurs les plus pertinents, une liste préliminaire de participants potentiels a été établie sur la base d'une enquête de reconnaissance réalisée en collaboration avec les anciens de la communauté et les représentants administratifs locaux. La majorité des personnes interrogées étaient soit originaires de la région, soit résidaient dans la zone d'étude depuis au moins dix ans. Les résidents de longue durée ont été considérés comme des informateurs privilégiés en raison de leurs connaissances traditionnelles approfondies relatives aux usages des plantes médicinales <sup>143</sup>. Des photos ont été prises pendant les entretiens, comme le montre la figure 2.



**Figure 2.** Usages traditionnels des plantes par les habitants locaux de la région de Chéria : (A) préparation d'un remède à base de plantes, (B) consommation orale d'un remède végétal, (C) application d'herbes en cataplasme, (D) usage vétérinaire des plantes médicinales, (E) mélange de plantes au fourrage et à l'eau, (F) traitement topique par un herboriste, (G) collecte de plantes fourragères, (H) cueillette de plantes sauvages dans les champs.

Les données ethnobotaniques ont été collectées sur une période d'une année, de mars 2023 à mars 2024, afin de prendre en considération les variations saisonnières des pratiques d'utilisation des plantes. Au total, 1 200 informateurs ont été interrogés, avec 200 participants sélectionnés dans chacune des six communes étudiées. Les informations relatives aux usages traditionnels des plantes ont été recueillies au moyen d'entretiens individuels en face à face, basés sur des questionnaires semi-structurés et des techniques de listage libre, conformément aux recommandations méthodologiques visant à améliorer la fiabilité des études ethnobotaniques <sup>144</sup>.

Un consentement éclairé verbal a été obtenu auprès de l'ensemble des participants avant leur inclusion dans l'étude. Les données collectées concernaient principalement deux volets :

- (i) les caractéristiques sociodémographiques des informateurs, notamment le sexe, l'âge, le niveau d'instruction, la profession et le lieu de résidence ;
- (ii) les informations ethnobotaniques détaillées relatives aux plantes utilisées, incluant les espèces végétales employées, leurs usages thérapeutiques ou vétérinaires, les parties utilisées, les méthodes de préparation, les modes d'administration ainsi que les finalités d'utilisation.

### 2.3. Identification botanique des espèces recensées

Toutes les plantes et espèces herbacées mentionnées par les informateurs ont été soigneusement collectées et photographiées. Certains spécimens provenaient directement des domiciles des participants et correspondaient à des plantes cultivées, tandis que d'autres ont été récoltés au cours de prospections de terrain réalisées dans les zones rurales et montagneuses de la région d'étude, représentant principalement des espèces sauvages. Les échantillons végétaux collectés ont été identifiés au Laboratoire de botanique de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi (Algérie).

Après confirmation taxonomique, les spécimens ont été séchés, pressés puis montés sur des planches d'herbier selon les procédures botaniques standards. Les échantillons de référence ont ensuite été déposés dans l'herbier du Laboratoire de chimie appliquée et énergies renouvelables de l'Université de Tébessa, afin de servir de matériel de référence pour des études ultérieures et pour la conservation des ressources botaniques recensées.

### 2.4. Analyse quantitative ethnobotaniques

Pour évaluer les connaissances locales sur les ressources végétales et intégrer les perspectives de multiples informateurs <sup>145</sup>, les données ont été analysées à l'aide de Microsoft Excel 2016 pour calculer cinq indices :

#### 2.4.1. Valeur d'usage

La valeur d'usage des espèces (*Use Value*, UV) a été employée pour évaluer l'importance relative des espèces connues localement <sup>146</sup>. Cet indice est calculé selon la formule (1) :

$$UV = \frac{\sum U}{N} \quad (1)$$

où  $\sum U$  est le nombre d'usages de l'espèce mentionnés par les informateurs pour une espèce donnée, et N le nombre total d'informateurs ayant participé à l'enquête. La plante revêt une grande importance lorsque la valeur UV est élevée, sans considération du nombre de catégories de maladies <sup>146</sup>.

#### 2.4.2. Fréquence relative de citation

La fréquence relative de citation (*Relative Frequency of Citation*, RFC) indique l'importance locale de chaque espèce, elle est calculée en divisant la fréquence de citation (FC, le nombre d'informateurs mentionnant l'usage de l'espèce) par le nombre total d'informateurs participant à l'enquête (N) <sup>147</sup>. Cet indice varie de 0 (lorsqu'aucun informateur ne mentionne la plante comme utile) à 1 (lorsque tous les informateurs mentionnent l'usage de l'espèce) <sup>148</sup>. La RFC est calculée selon la formule (2) :

$$RFC = \frac{FC}{N} \quad (2)$$

#### 2.4.3. Valeur d'usage des familles

La valeur d'usage des familles (*Family Use Value*, FUV) est utilisée pour identifier l'importance des familles de plantes et est calculée <sup>149</sup> selon la formule (3) :

$$FUV = \frac{\sum UVs}{Ns} \quad (3)$$

où UVs est la valeur d'usage des espèces appartenant à la même famille, et Ns le nombre total d'espèces présentes dans une famille donnée.

### 2.4.4. Valeur des parties de la plante

La valeur des parties de la plante (*Plant Part Value*, PPV) a été calculée pour évaluer l'importance de chaque partie de la plante utilisée par les informateurs <sup>8</sup>, selon la formule (4):

$$PPV = \frac{RU_{partie\ de\ plante}}{RU} \quad (4)$$

où RU\_partie est la somme des usages rapportés par partie de la plante, et RU le nombre d'usages rapportés de toutes les parties de la plante.

### 2.4.5. Niveau de fidélité

Le niveau de fidélité (*Fidelity Level*, FL) a été calculé pour identifier la plante la plus fréquemment utilisée pour une finalité spécifique <sup>150</sup>, selon la formule (5) de Brahmi et al <sup>151</sup>:

$$FL(\%) = \frac{Np}{N} * 100 \quad (5)$$

où Np est le nombre d'informateurs ayant mentionné un usage spécifique d'une espèce végétale, et N le nombre total d'informateurs utilisant cette espèce <sup>145</sup>. La valeur de cet indice varie de 1 % à 100 % et augmente avec l'efficacité de l'usage de la plante pour une finalité spécifique <sup>146</sup>.

## 2.5. Critère de sélection de l'espèce végétale

Selon l'étude ethnobotanique et la recherche bibliographique, aucune étude antérieure n'a été menée sur l'espèce *Onopordum acaulon*, malgré ses usages.

## 3. Extraction et étude phytochimique

### 3.1. Collecte et préparation de la plante

Les parties aériennes de la plante ont été collectées dans les zones montagneuses de la région de Chéria à Tébessa, à différentes périodes correspondant à leurs stades de développement. Les feuilles ont été récoltées en janvier 2024, les fleurs durant la période de floraison en mars 2024, et les graines à maturité durant la saison de récolte en juillet 2024. Après collecte, les matériels végétaux ont été soigneusement lavés à plusieurs reprises à l'eau et à l'eau distillée pour éliminer la poussière et les débris. Les échantillons nettoyés ont ensuite été séchés à l'ombre à température ambiante pendant quatre semaines. Une fois complètement secs (Figure 3), les matériels végétaux

ont été broyés en une fine poudre à l'aide d'un mixeur électrique <sup>152</sup>. La poudre obtenue a été stockée dans des conteneurs hermétiques en conditions sèches selon Ahmed <sup>153</sup> jusqu'à utilisation ultérieure. L'identification taxonomique de la plante a été réalisée au Département de biologie de l'Université de Tébessa par le Dr HIOUN Soraya, spécialiste en systématique végétale. Un spécimen d'herbier a été déposé au Laboratoire de chimie appliquée et énergies renouvelables de l'Université de Tébessa, sous le code de référence AST/23.1.2/HS.



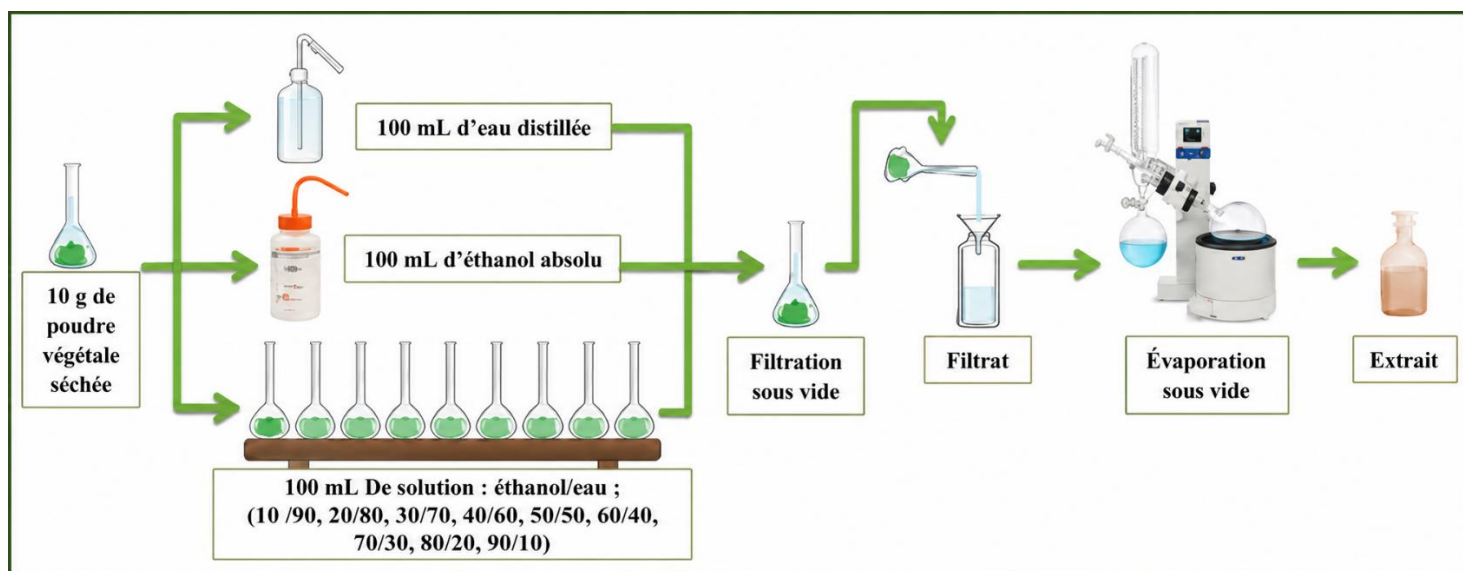
**Figure 3.** Collecte et préparation du matériel végétal (*Onopordum acaulon*).

### 3.2. Précautions prises lors de la collecte des plantes

- **Sélectionner des plantes saines** : éviter les spécimens malades ou infestés d'insectes, car ils peuvent affecter les résultats d'analyse.
- **Période de collecte optimale** : collecter les plantes tôt le matin après le séchage de la rosée, lorsque les composés bioactifs sont souvent à leur maximum.
- **Enregistrement des informations** : noter la date de collecte, la localisation géographique, l'altitude, le type de sol et les conditions environnementales.
- **Manipulation post-collecte appropriée** : laver délicatement les matériels végétaux, sécher les échantillons à l'ombre plutôt qu'au soleil direct pour préserver les composés actifs.
- **Collecter des quantités appropriées** : ne pas récolter toutes les plantes d'un même site afin de ne pas perturber l'écosystème local.
- **Être préparé** : disposer d'outils appropriés tels que ciseaux ou sécateurs, gants et sacs de stockage adaptés.

## 3.3. Extraction de la plante

Les matériels végétaux séchés et broyés (feuilles, fleurs et graines) ont été extraits par macération à froid par différents solvants: éthanol, hydro-éthanolique et eau. Pour l'extraction éthanolique, 10 g de matériel en poudre ont été mélangés à 100 mL d'éthanol absolu (100 %) dans un flacon de 200 mL. Dans l'extraction hydro-éthanolique, la même quantité de poudre végétale (10 g) a été macérée avec 100 mL de mélanges éthanol-eau à différents rapports volume/volume (v/v) : 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 et 9:1. Pour l'extraction aqueuse, 10 g de matériel en poudre ont été macérés avec 100 mL d'eau distillée à température ambiante. Toutes les extractions ont été réalisées à température ambiante pendant 24 h et répétées trois fois pour maximiser la récupération des composés solubles et améliorer le rendement global <sup>153</sup>. Les extraits combinés ont ensuite été filtrés <sup>154</sup> et concentrés sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif <sup>152</sup> (Figure 4).



**Figure 4.** Représentation schématique des étapes d'extraction par macération à froid : extraction éthanolique, hydro-éthanolique et aqueux.

## 3.3. Criblage phytochimique

Selon <sup>15</sup>, le réactif de Mayer a été préparé selon ce qui suit :

- **Solution A** : 1,355 g de chlorure mercurique + 20 mL d'eau distillée.
- **Solution B** : 4,98 g d'iodure de potassium + 20 mL d'eau distillée.

- **Solution de travail :** solution A + solution B + eau distillée jusqu'à un volume final de 100 mL.

Les tests de criblage phytochimique ont été réalisés selon des méthodes standard pour déterminer la présence ou l'absence de phytoconstituants chez *Onopordum acaulon*.

**a. Test des saponines.** Les saponines sont des glycosides amphiphiles. Le filtrat obtenu à partir de la macération de 2 g de plante dans 80 mL d'eau distillée est agité pendant 20 minutes. La formation de mousse (mesurée par le calcul de la hauteur de mousse) indique la présence de saponines<sup>154,155</sup>.

**b. Test des phénols.** Les composés phénoliques peuvent former des complexes avec les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Le test a été conduit en mélangeant une petite quantité d'extrait éthanolique avec 1 mL d'eau, suivie de l'ajout de 1 à 2 gouttes de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ). L'apparition d'une couleur intense (bleue, verte, rouge ou violette) indique un résultat positif<sup>154,155</sup>.

**c. Test des tanins.** Environ 0,5 g d'échantillon séché en poudre a été bouilli dans 20 mL d'eau, puis filtré. Quelques gouttes de solution de chlorure ferrique à 0,1 % ont été ajoutées au filtrat, et le mélange a été observé pour l'apparition d'une coloration vert-brun ou bleu-noir<sup>156</sup>.

**d. Test des stéroïdes.** Ajouter 2 mL d'anhydride acétique à 0,5 g d'extrait avec 2 mL d'acide sulfurique. Le virage de la couleur au bleu ou au vert indique la présence de stéroïdes<sup>156</sup>.

**e. Test des terpénoïdes.** L'extrait a été dissous dans 2 mL de chloroforme puis filtré ; 0,5 mL d'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a ensuite été ajouté avec précaution le long des parois internes des tubes à essai. L'apparition d'une coloration brun-rougeâtre indique la présence de terpénoïdes<sup>156</sup>.

**f. Test des diterpénoïdes.** L'extrait végétal est dissous dans l'eau avec 3 à 4 gouttes de solution d'acétate de cuivre. L'apparition d'une couleur vert émeraude confirme la présence de diterpènes<sup>157</sup>.

**g. Test des triterpénoïdes.** Une quantité égale de chloroforme est traitée avec l'extrait végétal et filtrée. Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sont ajoutées au filtrat. L'apparition d'une couche jaune doré au fond indique la présence de triterpénoïdes<sup>158</sup>.

**h. Test des glycosides.** La présence de glycosides a été évaluée en mélangeant 2 mL d'extrait avec 2 mL d'eau distillée et 2 mL de chlorure ferrique à 5 %. Le mélange a été chauffé au bain-marie pendant 15 minutes, refroidi, puis 1 mL de benzène a été ajouté. Enfin, 4 à 5 gouttes d'ammoniac concentré ont été introduites. L'apparition d'une couleur rose ou rouge confirme la présence de glycosides <sup>153</sup>.

**i. Test des glucides.** Ajouter 5 mL d'hydroxyde de potassium à 5 % à l'extrait aqueux. L'apparition d'une coloration jaune canari confirme la présence de glucides <sup>15,159</sup>.

**j. Test des sucres réducteurs.** 100 mg d'extrait sont dissous dans 5 mL d'eau distillée et filtrés. 1 mL de réactif de Fehling est ajouté au filtrat et bouilli au bain-marie ; l'apparition d'un précipité rouge indique la présence de sucres réducteurs <sup>15</sup>.

**k. Test des flavonoïdes.** Ajouter 1 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré (HCl) à une petite quantité d'extrait éthanolique. L'apparition immédiate d'une couleur rouge confirme la présence de flavonoïdes <sup>154</sup>.

**l. Test des alcaloïdes.** Mélanger 2 mL d'extrait avec 0,2 mL de HCl dilué, puis ajouter 1 mL de réactif de Mayer le long des parois du tube à essai. La formation d'une coloration jaunâtre (blanc crémeux) indique la présence d'alcaloïdes <sup>154,157</sup>.

**m. Test des protéines.** L'extrait végétal est dissous dans 10 mL d'eau distillée et filtré. À 2 mL de filtrat, une goutte de solution de sulfate de cuivre à 2 % est ajoutée, suivie de 1 mL d'éthanol à 95 %. L'apparition d'une couleur rose dans la couche éthanolique confirme la présence de protéines <sup>157</sup>.

**n. Test des acides aminés.** Deux gouttes de solution de ninhydrine sont ajoutées à 2 mL de filtrat. L'apparition d'une couleur violette confirme la présence d'acides aminés <sup>157</sup>.

**o. Test des lignines.** L'apparition d'une couleur vert olive lors de l'ajout de quelques gouttes d'acide gallique à la solution d'extrait indique la présence de lignines <sup>155</sup>.

### 3.4. Analyse quantitative des métabolites secondaires

Des solutions de travail des différents extraits végétaux ont été préparées en dissolvant 1 mg de chaque extrait sec dans 1 mL de méthanol. Les analyses spectrophotométriques ont été

réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre XD 7500 (Figure 5). Chaque échantillon a été mesuré en triple exemplaire <sup>160</sup>. Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide d'un étalon de référence approprié pour chaque méthode <sup>161</sup>, aboutissant à une équation de régression linéaire (6) de la forme :

$$y = ax + b \quad (6)$$

où  $y$  est l'absorbance,  $a$  la pente,  $x$  la concentration de l'étalon (mg/mL), et  $b$  l'ordonnée à l'origine. Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) doit être proche de 1, indiquant un bon ajustement linéaire. La concentration en phytochimiques de l'extrait a été calculée selon l'équation (7) :

$$\text{Concentration en phytochimiques (mg/mL)} = \frac{(A_{\text{sample}} - b)}{a} \quad (7)$$

Pour exprimer le résultat en milligrammes d'équivalent étalon par gramme de matière végétale sèche (mg EE/g MS), l'équation (8) a été appliquée :

$$\text{Teneur en phytochimiques (mg EE/g MS)} = \frac{C \cdot V}{m} \quad (8)$$

où  $C$  est la concentration en phytochimiques de l'extrait (mg/mL),  $V$  le volume d'extrait utilisé dans l'essai (mL) et  $m$  la masse de matière végétale sèche utilisée pour l'extraction (g).



**Figure 5.** Spectrophotomètre UV-Visible (XD 7500) utilisé pour la détermination quantitative des phytochimiques.

### 3.4.1. Polyphénols totaux (PT)

La teneur en composés phénoliques totaux des extraits végétaux a été déterminée par un essai colorimétrique basé sur la méthode de Folin-Ciocalteu <sup>162, 163</sup>. Pour chaque échantillon, 200  $\mu$ L de solution de travail ont été transférés dans un tube à essai, suivis de 1 mL de réactif de Folin-Ciocalteu dilué (1:10) et de 0,8 mL de solution de carbonate de sodium (7,5 %). Le mélange a été

agité au vortex et laissé reposer 30 minutes à température ambiante. L'absorbance a été mesurée à 765 nm. La teneur en composés phénoliques totaux a été calculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage standard et exprimée en milligrammes d'équivalents d'acide gallique par gramme de poids sec (mg EAG/g MS) <sup>164</sup>. La courbe d'étalonnage standard a été établie à l'aide de l'acide gallique (AG) comme composé de référence <sup>165</sup>.

### 3.4.2. Flavonoïdes totaux (FT)

La quantification des flavonoïdes est basée sur leur capacité à chélater les ions métalliques, formant des complexes colorés avec le chlorure d'aluminium <sup>166</sup>. La teneur en flavonoïdes totaux des extraits a été déterminée selon la méthode décrite par <sup>167</sup> avec de légères modifications. Brièvement, 1 mL de solution de travail a été mélangé à 1 mL de solution de chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) à 2 % préparée dans le méthanol. Le mélange réactionnel a été incubé à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. L'absorbance a été mesurée à 430 nm. La teneur en flavonoïdes a été calculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage à la quercétine et exprimée en microgrammes d'équivalents de quercétine par gramme de poids sec (µg EQ/g MS) <sup>160,168</sup>.

### 3.4.3. Tanins totaux (TT)

La quantification des tanins a été réalisée selon la méthode vanilline-HCl, un essai colorimétrique sensible dans lequel les tanins réagissent avec la vanilline en conditions acides pour former un complexe de couleur rouge <sup>169</sup>. Brièvement, 50 µL de solution de travail de chaque extrait ont été mélangés à 1,5 mL de solution de vanilline à 4 % préparée dans le méthanol, puis agités vigoureusement au vortex. Ensuite, 750 µL d'acide chlorhydrique concentré (HCl) ont été ajoutés. Les échantillons ont été incubés à température ambiante pendant 20 minutes. L'absorbance a été mesurée à 550 nm. La teneur en tanins totaux a été exprimée en microgrammes d'équivalents de catéchine par gramme de poids sec (µg EC/g MS) <sup>164,170,171</sup>.

### 3.4.4. Anthocyanes

Les anthocyanes sont des pigments présentant un pic d'absorption UV-visible autour de 520 nm et sensibles au pH. À pH 1,0, les anthocyanes existent sous la forme colorée d'oxonium, tandis qu'à pH 4,5, elles se convertissent en la forme incolore d'hémicétal <sup>172</sup>. La teneur en

anthocyanes monomériques totales des extraits végétaux a été déterminée selon la méthode du pH différentiel <sup>173,174</sup>. Deux aliquotes de 100 µL de chaque solution de travail ont été diluées séparément dans 4,9 mL de solutions tampons à pH 1,0 et pH 4,5. L'absorbance a été mesurée à 520 nm et 700 nm. La teneur en anthocyanes totales a été calculée selon l'équation (9) :

$$\text{Anthocyanes totales (mg/L)} = \frac{A * MW * DF * 1000}{\epsilon * l} \quad (9)$$

où

- **A** est la différence d'absorbance (équation 10).
- **MW** = 465,4 g/mol pour la delphinidine-3-glucoside (D3G).
- **ε** = 29 000 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> (absorptivité molaire de la D3G).
- **DF** est le facteur de dilution.
- **l** la longueur du trajet optique en cm (typiquement 1 cm).
- La multiplication par 1000 convertir en milligrammes.

$$- A = (A_{520} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{520} - A_{700})_{pH4.5} \quad (10)$$

Les deux solutions tampons ont été préparées comme suit <sup>172</sup>:

- **tampon pH 1,0.** (dissolution de 1,86 g de chlorure de potassium dans 990 mL d'eau distillée, ajustement du pH à 1,0 avec HCl concentré).
- **tampon pH 4,5.** (dissolution de 54,43 g d'acétate de sodium trihydraté dans 960 mL d'eau distillée, ajustement du pH à 4,5 avec HCl concentré). Une courbe d'étalonnage standard a été établie à l'aide de la delphinidine-3-glucoside (D3G) comme composé de référence <sup>175</sup>.

#### 3.4.5. Alcaloïdes

Un total de 5 g de matériel végétal séché a été placé dans un bécher de 250 mL, et 200 mL d'acide acétique à 10 % dans l'éthanol ont été ajoutés. Le mélange a été couvert et laissé reposer 4 heures à température ambiante. Après macération, la solution a été filtrée, et le filtrat a été concentré au bain-marie pour réduire le volume au quart de son volume initial. De l'hydroxyde d'ammonium concentré a ensuite été ajouté goutte à goutte jusqu'à précipitation complète des alcaloïdes. Le précipité a été collecté par filtration, lavé à l'hydroxyde d'ammonium dilué et séché. Le résidu sec

final, représentant la teneur en alcaloïdes totaux, a été pesé et exprimé en pourcentage du poids initial de matière végétale sèche <sup>156</sup>.

### 4. Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO

#### 4.1. Synthèse verte des ZnO-Nps

Les ZnO-Nps ont été synthétisées selon deux approches respectueuses de l'environnement impliquant *O. acaulon* : la première utilisait le matériel végétal sec en poudre, et la seconde employait des extraits hydroéthanoliques et aqueux. Cette étude visait à comparer l'efficacité de la méthode traditionnelle basée sur le matériel végétal entier avec un protocole nouvellement développé basé sur les extraits, intégrant une stratégie d'optimisation de la dose. La synthèse a suivi la méthode rapportée par Xu et al., <sup>176</sup>, avec des modifications spécifiques (Figure 6).



**Figure 6.** Représentation schématique du procédé de synthèse verte des nanoparticules de ZnO utilisant les extraits d'*O. acaulon*.

Dans chaque synthèse, une quantité connue d'extrait éthanolique brut allant de 100 mg à 1200 mg, d'extrait aqueux allant de 100 mg à 600 mg, ou 2 g de poudre végétale sèche, a été dissoute dans 20 mL d'eau distillée pour obtenir les ZnO-Nps-EE (avec une concentration d'extrait allant de 5 g/L à 60 g/L), les ZnO-Nps-AE (avec une concentration d'extrait allant de 5 g/L à 30 g/L) et les ZnO-Nps-DP respectivement. Le mélange a été soniqué pendant une heure. Séparément, 40 mL d'une solution de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) 2 M ont été préparés. La solution végétale a été

ajoutée au chlorure de zinc sous agitation constante. Le pH du mélange a été ajusté à 10 par ajout graduel d'hydroxyde de sodium (NaOH) <sup>27</sup>.

Le mélange a ensuite été chauffé au reflux au bain-marie à 75 °C pendant 1 heure sous agitation magnétique continue. La formation d'un précipité blanc a marqué la possibilité de l'obtention de nanoparticule. Après la réaction, les mélanges ont été refroidis, puis centrifugés à 4000 tr/min pendant 10 minutes. Les culots résultants ont été lavés à l'eau distillée et centrifugés à nouveau ; cette étape de lavage a été répétée trois fois. Les échantillons de nanoparticules purifiées ont été séchés à l'étuve à 80 °C, puis calcinés dans un four à moufle à 500 °C pendant 2 heures pour obtenir des nanoparticules de ZnO cristallines <sup>177,178</sup>

### 4.1.1. Synthèse à partir des extraits végétaux hydro-alcooliques

Pour chaque extraction, 100 g de matériel végétal séché et en poudre (feuilles, fleurs ou graines) ont été introduits dans un flacon de 2000 mL et macérés avec 1000 mL d'un solvant hydro-alcoolique composé de 70 % d'eau et de 30 % d'éthanol pour les feuilles, et de 40 % d'eau et 60 % d'éthanol pour les fleurs et les graines, à température ambiante pendant 24 h. Pour améliorer l'efficacité d'extraction, le processus de macération a été répété trois fois consécutivement. Les extraits regroupés ont été filtrés et concentrés à sec sous pression réduite à l'aide de l'évaporateur rotatif (Figure 7). Le résidu obtenu a ensuite été dissous dans de l'eau distillée bouillante et laissé reposer toute la nuit à température ambiante. Après une seconde étape de filtration, le filtrat a été évaporé à sec, donnant les extraits hydro-alcooliques de feuilles (LEE), de fleurs (FEE) et de graines (SEE).



**Figure 7.** Montage expérimental d'évaporation rotative sous pression réduite.

### 4.1.2. Synthèse à partir de l'extrait aqueux

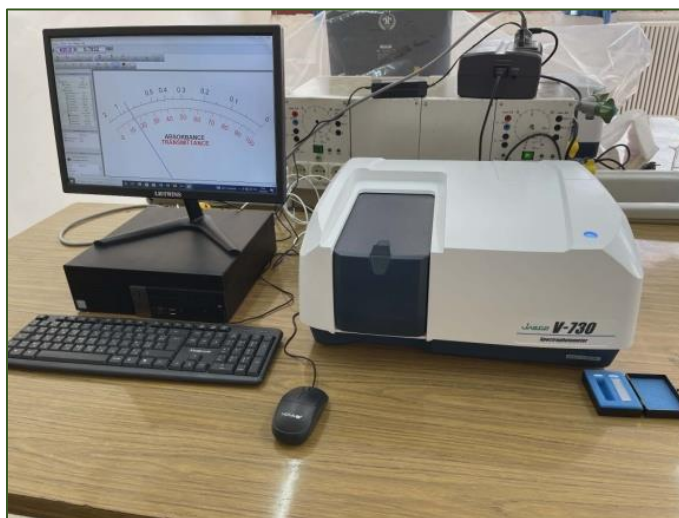
Pour l'extraction aqueuse, 100 g de matériel végétal en poudre ont été macérés dans 1000 mL d'eau distillée à température ambiante pendant 24 h. L'extrait a ensuite été soumis aux mêmes procédures d'extraction que celles appliquées à l'extraction hydro-alcoolique. Ce processus a abouti aux extraits aqueux de feuilles (LAE), de fleurs (FAE) et de graines (SAE).

## 4.2. Caractérisation physicochimique des nanoparticules

Pour déterminer les propriétés optiques, structurales et morphologiques des ZnO-Nps synthétisées, diverses techniques analytiques ont été employées.

### 4.2.1. Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

Les propriétés optiques des ZnO-Nps ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Jasco V-730 (Figure 8) dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm pour confirmer la formation du ZnO et estimer l'énergie de la bande interdite <sup>179</sup>.



**Figure 8.** Spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V-730).

### 4.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX), une technique non destructive largement utilisée, a été employée dans cette étude à l'aide d'un diffractomètre Bruker D2 PHASER (Figure 9) pour

déterminer la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites, les paramètres de maille et les phases cristallines <sup>26</sup>. La taille moyenne des cristallites a été calculée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer (11) <sup>180</sup>:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

où  $D$  représente la taille des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) des pics de diffraction, et  $\theta$  l'angle de Bragg correspondant à la position du pic.

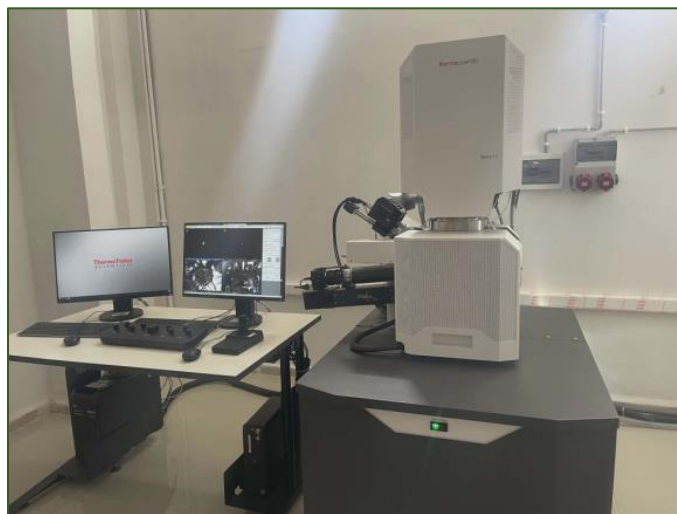


**Figure 9.** Diffractomètre à rayons X (Bruker D2 PHASER).

### 4.3.3. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée à l'aide d'un appareil Thermo Fisher Apreo 2 C, équipé d'une source électronique de type FEG-Schottky (canon à émission de champ, cathode chaude) et d'une colonne électronique haute résolution Gemini Ultra (Figure 10). Ce système est optimisé pour une performance accrue à basse tension, permettant l'analyse des échantillons à l'échelle nanométrique, afin d'étudier la morphologie et les caractéristiques microstructurales des nanoparticules de ZnO synthétisées. De manière complémentaire, la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS), couplée à la MEB, a été utilisée pour évaluer la composition élémentaire des échantillons. L'interaction entre le faisceau d'électrons et le matériau génère des signaux de rayons

X caractéristiques spécifiques à chaque élément, permettant l'identification et la confirmation des constituants élémentaires des nanoparticules de ZnO par analyse qualitative et semi-quantitative.



**Figure 10.** Microscope électronique à balayage Thermo Fisher Scientific Apreo 2 C.

### 5. Zingage électrolytique

#### 5.1. Préparation des substrats métalliques

Des plaques en acier doux (*mild steel*, MS) (nuance E24-2), de composition (% en masse) : 0,17 % C, 0,6 % Mn, 0,035 % P, 0,035 % S, 0,04 % Si, 0,02–0,05 % Al, 0,01 % N, et le reste Fe, ont été fournies par l'unité de production de tubes de gaz ANABIB à Tébessa, Algérie. Les plaques ont été découpées et enrobées de résine époxy, laissant une surface exposée de 2 cm × 4 cm pour l'électrodéposition. Lors des tests électrochimiques et de corrosion, la surface exposée était de 2 cm × 2 cm. Les plaques d'acier ont été soumises à un nettoyage approfondi utilisant divers traitements (éthanol, acétone, acide chlorhydrique et hydroxyde de sodium). Après examen microscopique, il a été observé que le nettoyage au NaOH offrait le meilleur état de surface et la meilleure adhérence du revêtement. Le NaOH a donc été sélectionné comme méthode de nettoyage standard. Chaque plaque a été rincée à l'eau distillée, séchée à l'air et pesée avant et après électrodéposition.

#### 5.2. Composition du bain de zingage

Le bain de zingage a été préparé avec des modifications de méthodes précédemment rapportées, utilisant l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 20 g/L) comme agent tampon et solubilisant pour

empêcher la formation d'hydroxyde de zinc <sup>181</sup>. Le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ , 65 g/L) a été ajouté pour maintenir une concentration stable en  $\text{Zn}^{2+}$  dans le bain. Le chlorure de potassium (KCl, 200 g/L) a été utilisé pour améliorer la conductivité électrique de la solution <sup>59,181–183</sup>. Le procédé de zingage a été réalisé en utilisant un échantillon de MS comme cathode et une plaque de zinc de haute pureté (99,91 %) comme anode, avec une distance fixe de 1 cm entre eux (Figure 11). Toutes les expériences ont été conduites sous conditions de courant constant à  $0,09 \text{ mA/cm}^2$ , avec le pH de la solution de revêtement ajusté à 4. Le zingage a été réalisé à température ambiante pendant 25 min, sous légère agitation.



**Figure 11.** Montage électrochimique expérimental utilisé pour l'électrodéposition.

## 6. Caractérisation des revêtements électrodéposés

### 6.1. Caractérisation électrochimique

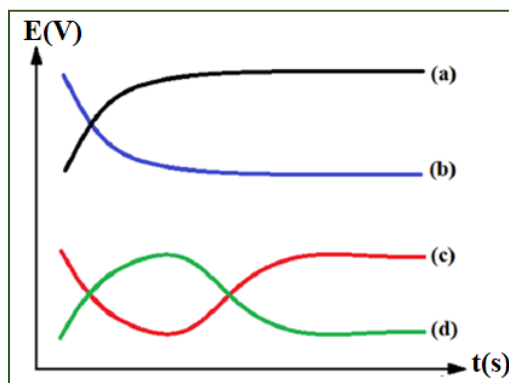
Les tests électrochimiques ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un système Origaflex 500 (Figure 12) piloté par le logiciel Origamaster 5. L'eau de mer naturelle a été utilisée comme électrolyte tout au long des expériences. Une cellule électrochimique standard à trois électrodes a été employée, avec l'éprouvette de MS revêtue comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. Avant chaque test, les échantillons revêtus ont été immergés dans l'électrolyte au potentiel de circuit ouvert (*Open-Circuit Potential*, OCP) jusqu'à l'atteinte d'un potentiel stationnaire <sup>184</sup>.



**Figure 12.** Montage expérimental du potentiostat (Origaflex 500) pour les analyses électrochimiques.

### 6.1.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

Également connu sous le nom de « potentiel libre » ou « potentiel de repos », l'OCP fournit un aperçu préliminaire des processus se produisant à l'interface électrode de travail/électrolyte, tels que la corrosion et la passivation. Le suivi de l'OCP permet de déterminer le temps minimal requis pour atteindre un état stationnaire (Figure 13), ce qui est essentiel avant de réaliser les mesures de polarisation potentiodynamique ou de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) <sup>58</sup>.



**Figure 13.** Évolution du potentiel ( $E$ ) en fonction du temps d'immersion ( $t$ ).

### 6.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### A. Résistance électrique et l'impédance

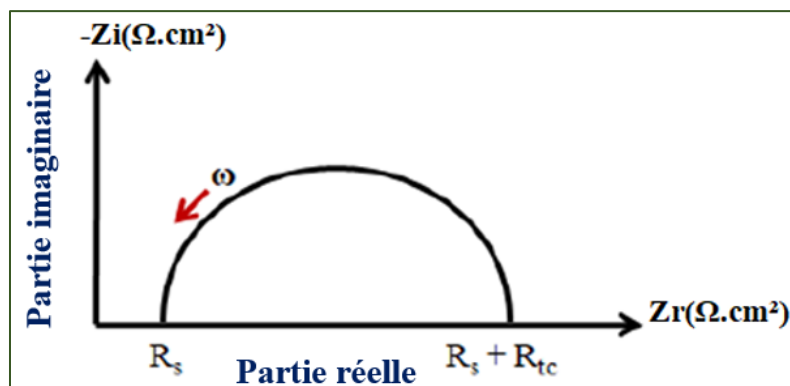
La résistance électrique décrit l'opposition d'un matériau au flux de courant électrique et, dans le cas d'une résistance idéale, suit la loi d'Ohm. Cependant, les systèmes électrochimiques se

comportent rarement comme des résistances idéales. Pour cette raison, le concept d'impédance est utilisé, car il prend en compte les contributions résistives et réactives et varie avec la fréquence du signal appliqué <sup>185</sup>.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) est une technique électrochimique transitoire qui permet l'investigation de ces phénomènes en mesurant l'impédance d'un système sur une large gamme de fréquences. La technique consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en potentiel (ou en courant) à un système électrochimique et à enregistrer la réponse en courant (ou en potentiel) résultante. Le signal de réponse a la même fréquence que la perturbation appliquée mais est déphasé d'un angle  $\phi$ . Sous contrôle potentiostatique, la perturbation sinusoïdale appliquée est exprimée par l'équation (12) :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (12)$$

avec  $\omega = 2\pi f$ , où  $\omega$  est la fréquence angulaire et  $f$  la fréquence de perturbation en hertz. Les données d'impédance obtenues par EIS sont généralement présentées sous forme de diagrammes de Nyquist ou de Bode. Dans le présent travail, les diagrammes de Nyquist sont utilisés, dans lesquels la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle (Figure 14).



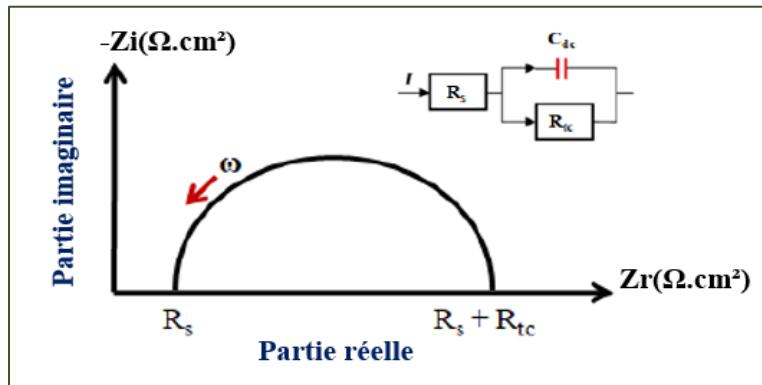
**Figure 14.** Illustration du tracé dans le plan complexe : cas du diagramme de Nyquist.

#### B. Analyse des diagrammes d'impédance et modélisation par circuit équivalent

L'analyse des diagrammes EIS fournit des informations précieuses sur les processus électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Pour interpréter les spectres d'impédance, les données expérimentales sont communément ajustées à l'aide de circuits

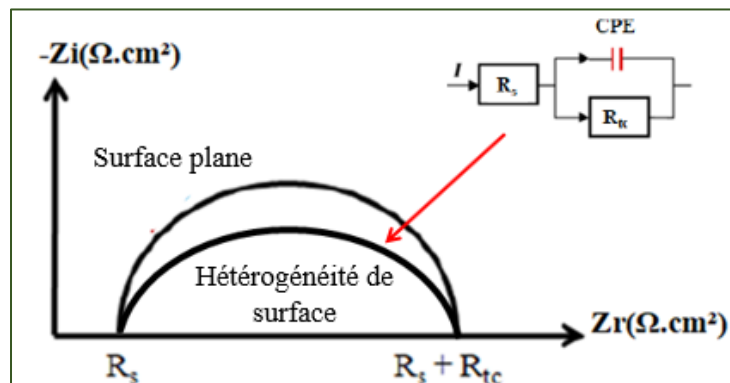
électriques équivalents. Plusieurs processus électrochimiques typiques peuvent être identifiés à partir des diagrammes de Nyquist :

le **transfert de charge** est caractérisé par un demi-cercle capacitif et communément modélisé par le circuit de Randles <sup>186</sup> (Figure 15).



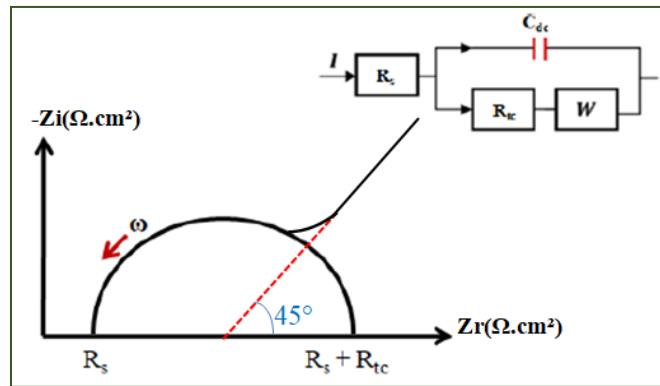
**Figure 15.** Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance électrochimique d'un transfert de charge et son modèle de circuit équivalent.

L'**hétérogénéité de surface** conduit à des demi-cercles aplatis, décrits en remplaçant la capacité de double couche par un élément à phase constante <sup>187</sup> (Figure 16).



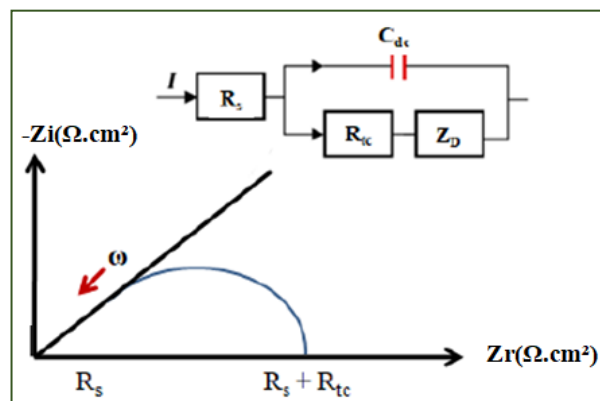
**Figure 16.** Diagramme d'EIS en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

Les **processus contrôlés par la diffusion** sont identifiés par l'apparition d'une région linéaire de pente proche de 45° aux basses fréquences, associée à l'impédance de Warburg <sup>58</sup> (Figure 17).



**Figure 17.** Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance d'un système électrochimique sous contrôle diffusif et modélisation par circuit équivalent.

Les **couches poreuses** modifient la réponse d'impédance, produisant des caractéristiques de diffusion liées au transport à travers les pores <sup>60</sup> (Figure 18).



**Figure 18.** Diagramme d'EIS d'une électrode poreuse et son CEE.

### C. Procédures

L'EIS a été réalisée sur une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de signal sinusoïdal de 10 mV à l'OCP. L'efficacité d'inhibition ( $\eta_R(\%)$ ) a été calculée selon Hanini et al. <sup>188</sup> et Boudiba et al. <sup>189</sup>, à l'aide de l'équation (13) :

$$\eta_R(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \cdot 100 \quad (13)$$

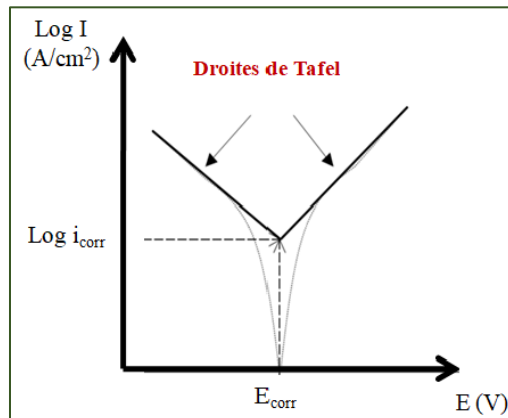
où  $R_{ct}^0$  est la résistance de transfert de charge en l'absence de l'additif et  $R_{ct}$  la résistance de transfert de charge en présence de l'additif.

### 6.1.3. Polarisation potentio-dynamique

Les courbes courant-potentiel jouent un rôle fondamental dans l'étude de la cinétique électrochimique. Elles permettent l'estimation de la vitesse de corrosion tout en analysant la formation de films protecteurs à la surface du métal <sup>60</sup>. Les courbes de polarisation de Tafel ont été obtenues en balayant le potentiel dans une plage de  $\pm 250$  mV par rapport à l'OCP, à une vitesse de balayage de 1 mV/s. L'efficacité d'inhibition issue de ces tests ( $\eta_p(\%)$ ) a été calculée à partir des études de polarisation potentiodynamique selon Boudiba et al. <sup>189</sup> et Hanini et al. <sup>188</sup> à l'aide de l'équation (14) :

$$\eta_p(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \cdot 100 \quad (14)$$

où  $i_{corr}^0$  est la densité de courant de corrosion en l'absence de l'additif, et  $i_{corr}$  la densité de courant de corrosion en sa présence. Les pentes des droites de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et anodique ( $\beta_a$ ), ainsi que la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), sont obtenues graphiquement par extrapolation des branches anodique et cathodique jusqu'à leur point d'intersection (Figure 19).



**Figure 19.** Courbes de polarisation sur une échelle semi-logarithmique et extrapolation des droites de Tafel <sup>190</sup>.

## 6.2. Caractérisation morphologique et structurale

### 6.2.1. MEB/EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) donne accès au monde microscopique au-delà des limites de l'observation conventionnelle, permettant une visualisation détaillée des

caractéristiques de surface à haute résolution. Dans cette étude, la MEB a été employée pour examiner la morphologie de surface des revêtements en balayant l'échantillon avec un faisceau finement focalisé d'électrons de haute énergie <sup>24</sup>. De plus, la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDS), couplée à la MEB, a été utilisée pour déterminer la composition élémentaire des surfaces revêtues <sup>24</sup>.

#### 6.2.2. Rugosité

La topographie de surface et les caractéristiques de rugosité des échantillons revêtus ont été analysées à l'aide d'un profilomètre optique de surface, AltiSurf 520 (Figure 20). Cet instrument tridimensionnel optique est capable de mesurer une grande variété de surfaces avec une haute précision. En tant que technique optique sans contact, ce profilomètre préserve l'intégrité des surfaces analysées en évitant tout dommage mécanique durant la mesure <sup>191</sup>.



**Figure 20.** Profilomètre optique de surface AltiSurf 520.

### 6.2.3. Brillance

La brillance, caractéristique optique importante des surfaces revêtues, a été évaluée à l'aide d'un brillancemètre Poly Gloss (Figure 21), et les résultats ont été exprimés en unités de brillance (*Gloss Units*, GU). Pour chaque revêtement, au moins trois mesures ont été prises à différents endroits de la surface. Toutes les mesures ont été conduites aux angles d'incidence standard de 20°, 60° et 85°, conformément aux normes ASTM D523 et DIN EN ISO 2813 <sup>192</sup>.



**Figure 21.** Instrument Poly Gloss.

### 6.2.4. Test d'adhésion

Le test d'adhérence du revêtement de zinc a été évalué à l'aide d'un test au ruban adhésif standard. Une lame tranchante a été utilisée pour graver un motif en « X » sur la surface revêtue, après quoi un ruban adhésif a été appliqué et fermement pressé. Le ruban a ensuite été rapidement retiré, et tout détachement du revêtement a été évalué visuellement <sup>193</sup>.

## 7. Evaluation des activités biologiques

### 7.1. Activité antioxydante

**Étalon :** Butylated Hydroxytoluene (BHT) a été utilisé comme référence antioxydante standard.

**Solution de travail :** 0,1 mM de DPPH fraîchement préparé en dissolvant 0,91 mg de poudre de DPPH dans 23 mL d'éthanol absolu, à l'abri de la lumière.

**Protocole :** les extraits ont été dispersés dans le méthanol. À partir d'une concentration initiale de 40 mg/mL, des dilutions sérielles au demi ont été préparées pour obtenir des concentrations finales de 40, 20, 10, 5, 2,5 et 1,25 µg/mL. L'essai a été réalisé en microplaque à fond plat de 96 puits en mélangeant 100 µL de solution de DPPH avec 100 µL de chaque dilution de l'extrait. Les mélanges réactionnels ont été incubés à l'obscurité à température ambiante ( $25 \pm 2$  °C) pendant 30 minutes. L'absorbance a été mesurée à 517 nm.

**Inhibition :** l'activité de piégeage des radicaux a été calculée en pourcentage d'inhibition selon la formule (15) :

$$\text{Inhibition(\%)} = \left( \frac{Abs_C - Abs_S}{Abs_C} \right) \times 100 \quad (15)$$

où  $Abs_C$  est l'absorbance du contrôle et  $Abs_S$  l'absorbance en présence de l'échantillon. La valeur  $IC_{50}$  (concentration requise pour atteindre 50 % d'inhibition du DPPH) a été déterminée pour chaque échantillon.

## 7.2. Activité cytotoxique

Le potentiel cytotoxique des ZnO-Nps synthétisées par voie verte à savoir ZnO-Nps-DP (médiée par la poudre sèche), ZnO-Nps-EE (médiée par l'extrait éthanolique) et ZnO-Nps-AE (médiée par l'extrait aqueux) a été évalué à l'aide de l'essai de dilution par dépôt sur levure *Saccharomyces cerevisiae*<sup>203</sup> afin d'évaluer les effets cytostatiques (inhibiteurs de croissance) et cytocides (létaux pour les cellules). Des dilutions sérielles ont été préparées pour obtenir des concentrations finales de 1,25, 2,5, 5, 10, 20 et 40 mg/mL.

Les cellules de levure ont été cultivées une nuit dans du bouillon YPD à 30 °C sous agitation constante (150 tr/min), récoltées par centrifugation, lavées et remises en suspension dans un tampon stérile pour atteindre une densité finale de  $2 \times 10^7$  cellules/mL. Des volumes égaux de la suspension de levure et de chaque dilution de nanoparticules ont été mélangés dans des microplaques stériles de 96 puits et incubés à 37 °C pendant 30 minutes. Après incubation, 3 µL de chaque suspension traitée ont été déposés en triple sur des géloses YPD supplémentées de 2 % de glucose. Les plaques ont été incubées à 37 °C pendant 48 heures. Une réduction de l'intensité du dépôt sans inhibition complète de la croissance a été interprétée comme un effet cytostatique, tandis que l'absence de formation de colonies visibles indiquait un effet cytocide<sup>204,205</sup>.

### 7.3. Activité antimicrobienne

Les souches microbiennes sélectionnées pour les investigations antimicrobiennes et anti-biofilm incluait *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhi* ATCC 25922 et *Candida albicans* ATCC 10239. L'impact des nanoparticules sur le comportement de mobilité bactérienne a été évalué à l'aide de *Pseudomonas aeruginosa* PA01. Les activités liées au quorum sensing ont été évaluées à l'aide de *Chromobacterium violaceum* CV12472 et *C. violaceum* CV026.

L'efficacité antimicrobienne des nanoparticules synthétisées a été évaluée en déterminant leur concentration minimale inhibitrice (*Minimum Inhibitory Concentration*, MIC) par la méthode de microdilution en bouillon <sup>206</sup>. La MIC a été définie comme la concentration la plus faible de nanoparticules inhibant complètement la croissance microbienne visible, exprimée en microgrammes par millilitre (µg/mL). Le bouillon Mueller-Hinton (MHB) a été utilisé comme milieu de culture, et les suspensions microbiennes ont été standardisées à une concentration finale de  $5 \times 10^5$  unités formant colonies (UFC)/mL. Les plaques ont été incubées à 37 °C pendant 24 h.

### 7.4. Activité anti-biofilm

Le potentiel anti-biofilm des nanoparticules a été étudié aux concentrations MIC et sub-MIC à l'aide d'un essai en microplaque de 96 puits couplé à la technique de coloration au cristal violet <sup>207,208</sup>. Brièvement, 180 µL de bouillon de soja tryptone (TSB) supplémenté de 0,25 % de glucose ont été ajoutés à chaque puits, suivis de 10 µL de cultures fraîchement préparées et de 20 µL de suspensions de nanoparticules. Les microplaques ont été incubées à 37 °C pendant 48 h. Après incubation, les biofilms adhérents ont été colorés au cristal violet à 0,1 %. L'absorbance a été mesurée à 550 nm. Le pourcentage d'inhibition du biofilm a été calculé selon l'équation (16) :

$$\text{Inhibition du biofilm (\%)} = \frac{OD550_{\text{Control}} - OD550_{\text{Sample}}}{OD550_{\text{Control}}} \times 100 \dots\dots\dots (16)$$

### 7.5. Inhibition du quorum sensing et de la mobilité bactérienne

L'inhibition qualitative et quantitative de la production du pigment violacéine chez *C. violaceum* CV12472 par les nanoparticules a été évaluée à l'aide d'une méthode en microplaque <sup>209</sup>. Les plaques ont été incubées à 35 °C pendant 24 h, après quoi la production de violacéine a été

quantifiée en mesurant l'absorbance à 585 nm. Le pourcentage d'inhibition de la violacéine a été calculé selon la formule (17) :

$$\text{Inhibition de la violacéine (\%)} = \frac{OD585_{Control} - OD585_{Sample}}{OD585_{Control}} \times 100 \dots \dots \dots (17)$$

L'activité inhibitrice du quorum sensing des nanoparticules a été évaluée à l'aide de la méthode de diffusion sur gélose<sup>210</sup>. Des cultures fraîches d'une nuit de *C. violaceum* CV026 (100 µL) ont été mélangées à 5 mL de gélose molle chaude, supplémentée de 20 µL d'acyl-homosérine lactone (AHL, 100 µg/mL) comme molécule de signalisation exogène. Après solidification, des puits de 5 mm de diamètre ont été réalisés et remplis de 50 µL de suspensions de nanoparticules aux concentrations MIC et sub-MIC. Les plaques ont été incubées à 35 °C pendant 48 h. L'apparition de halos de couleur crème entourant les puits a été considérée comme indicative d'une inhibition du quorum sensing.

La capacité des nanoparticules à interférer avec la mobilité bactérienne a été étudiée à l'aide d'essais de mobilité par essaimage et par nage contre *Pseudomonas aeruginosa* PA01<sup>211, 212</sup>. Les gélases d'essaimage et de nage ont été préparées avec incorporation de nanoparticules aux concentrations de 100, 75 et 50 µg/mL. Des cultures fraîches d'une nuit de *P. aeruginosa* PA01 ont été inoculées (5 µL) au centre de chaque plaque. Le pourcentage d'inhibition de la mobilité a été calculé par rapport aux plaques témoins.

### 8. Approche *in silico*

Une approche *in silico* a été incorporée à cette étude afin de compléter les résultats expérimentaux. Six métabolites secondaires bioactifs précédemment identifiés chez *O. acaulon* ont été sélectionnés sur la base de la littérature publiée<sup>36</sup>.

#### 8.1. Docking moléculaire

Le docking moléculaire a été employé pour étudier l'activité anticancéreuse potentielle des composés naturels sélectionnés en évaluant leur affinité de liaison et leurs profils d'interaction avec une protéine cible impliquée dans la progression du cancer. La protéine de choc thermique 90 (HSP90) est une chaperonne moléculaire jouant un rôle critique dans le repliement, la stabilisation et la régulation fonctionnelle de nombreuses protéines clientes oncogéniques<sup>194</sup>.

Tous les composés naturels sélectionnés ont été préparés à l'aide du module LigPrep de la suite logicielle Schrödinger (version 13.4). La minimisation d'énergie a été réalisée à l'aide du champ de force OPLS4e <sup>195</sup>. La structure cristalline à haute résolution de la protéine de choc thermique 90 en complexe avec un inhibiteur N-aryl-benzimidazolone (PDB ID : 3OWD), résolue à 1,63 Å, a été récupérée de la *RCSB Protein Data Bank* <sup>196</sup>. La préparation de la protéine a été réalisée à l'aide de l'assistant de préparation de protéine de la suite Schrödinger <sup>197</sup>. La grille du récepteur a été générée à l'aide du module *Receptor Grid Generation* de Schrödinger. Enfin, les interactions moléculaires entre les ligands dockés et les résidus clés du site actif de la HSP90 ont été analysées à l'aide de Discovery Studio Visualizer (BIOVIA, version 2024).

### 8.2. Etude ADMET

Les paramètres ADME (absorption, distribution, métabolisme et excrétion) jouent un rôle critique dans la détermination de la biodisponibilité et de la performance pharmacologique globale des candidats médicaments potentiels. De plus, la prédiction précoce des risques de toxicité est essentielle pour éliminer les molécules inappropriées <sup>198</sup>. Les propriétés ADMET (absorption, distribution, métabolisme, excrétion et toxicité) des composés naturels les mieux classés ont été prédites à l'aide d'ADMETlab 3.0 <sup>199</sup>.

### 8.3. Dynamique moléculaire (DM)

Pour obtenir un aperçu plus approfondi du comportement dynamique et de la stabilité structurale des complexes HSP90-ligand les plus prometteurs, des simulations de dynamique moléculaire (SDM) ont été réalisées sur les trois meilleurs composés, incluant le médicament de référence (MEY). Toutes les simulations ont été conduites à l'aide de Gromacs 2023 avec le champ de force tout-atome CHARMM36. Chaque complexe protéine-ligand a été placé dans une boîte de simulation périodique, solvate avec des molécules d'eau TIP3P et neutralisé par l'ajout de contre-ions appropriés. Les systèmes ont été soumis à une minimisation d'énergie et une équilibration sous les ensembles NVT et NPT, suivies d'une phase de production de 100 nanosecondes dans des conditions physiologiques <sup>20,21,200</sup>.

Des analyses détaillées ont été menées sur les trajectoires de dynamique moléculaire. L'écart quadratique moyen (RMSD) a été calculé pour évaluer la stabilité conformationnelle globale, tandis que la fluctuation quadratique moyenne (RMSF) a été utilisée pour examiner la

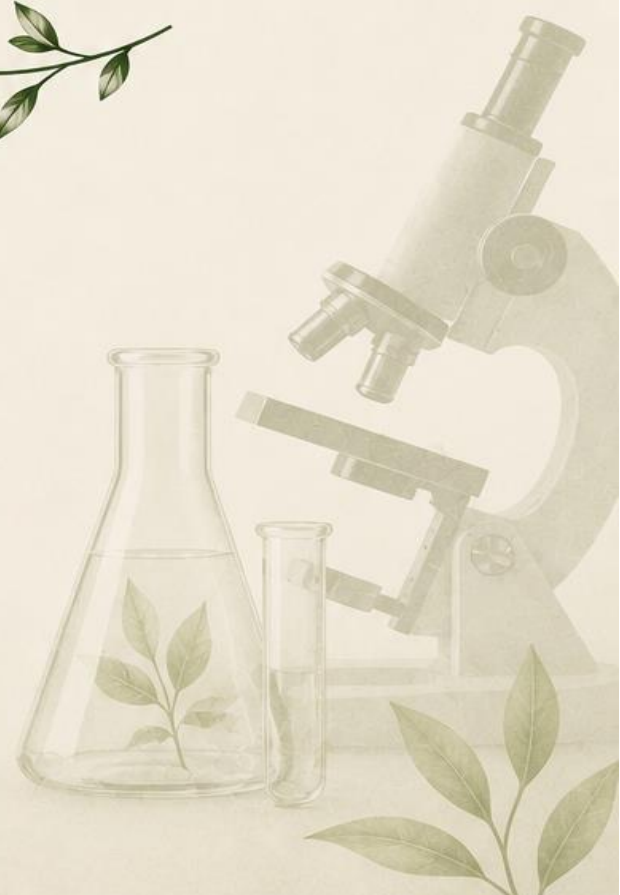
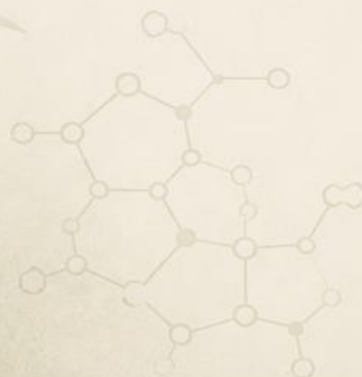
flexibilité des résidus d'acides aminés individuels. La compacité de la protéine a été évaluée par le rayon de giration (Rg), et la surface accessible au solvant (SASA) a été calculée pour suivre les changements d'exposition au solvant <sup>201</sup>. De plus, l'énergie libre de liaison de chaque complexe protéine-ligand a été estimée à l'aide de la méthode MM-PBSA (*Molecular Mechanics Poisson-Boltzmann Surface Area*) <sup>202</sup>.



# Chapitre IV

---

# Résultats et discussion



### Introduction

Ce chapitre présente et discute l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude multidisciplinaire consacrée à l'espèce *Onopordum acaulon*. L'objectif principal de ce travail était d'explorer le potentiel de cette plante à travers une approche intégrée combinant ethnobotanique, phytochimie, nanotechnologie verte, électrochimie et investigations biologiques.

### 1. Études ethnobotaniques

#### 1.1. Caractéristiques sociodémographique des informateurs

Les caractéristiques sociodémographiques des répondants interrogés (Tableau1) révèlent une dépendance forte et bien établie vis-à-vis des plantes médicinales traditionnelles au sein de la population étudiée. Tous les participants ont rapporté l'usage d'au moins sept espèces végétales différentes au cours de leur vie. La tranche d'âge des répondants montre une nette prédominance des individus plus âgés, avec 526 participants (43,83 %) âgés de plus de 50 ans, suivis de 447 répondants (37,25 %) âgés de 30 à 50 ans, tandis que les individus plus jeunes de moins de 30 ans ne représentaient que 227 participants (18,92 %). Cette distribution suggère une érosion progressive des savoirs traditionnels parmi les jeunes générations <sup>213,214</sup>. L'analyse selon le genre met en évidence le rôle prépondérant des femmes dans la préservation et la transmission des connaissances ethnomédicinales. Les répondantes représentaient 741 individus (61,75 %), tandis que les hommes représentaient 459 individus (38,25 %). Ce déséquilibre reflète la division traditionnelle des rôles au sein des foyers <sup>215,216</sup>. De plus, le fait que 94 % des répondants aient vécu dans la zone d'étude pendant plus de dix ans renforce la fiabilité et la pertinence locale des informations recueillies. Le profil éducatif des informateurs montre une hétérogénéité considérable, l'enseignement secondaire étant le niveau le plus courant (336 individus, 28 %), suivi de l'enseignement primaire (252 individus, 21 %). L'enseignement moyen a été rapporté par 217 répondants (18,09 %), tandis que seuls 163 participants (13,58 %) avaient atteint un niveau d'enseignement supérieur ou académique. Une proportion notable des répondants, 232 individus (19,33 %), était analphabète. Cette distribution indique que le savoir médicinal traditionnel n'est pas confiné aux individus formellement éduqués, mais est largement transmis par tradition orale <sup>217, 218</sup>. Les données professionnelles soulignent davantage la relation étroite entre les activités quotidiennes et l'usage traditionnel des plantes. Sans emploi constituaient le groupe professionnel

le plus important (43,66 %), suivies des agriculteurs (127 individus, 10,58 %), des bergers (69 individus, 5,75 %) et des herboristes (55 individus, 4,58 %). La proportion relativement faible d'herboristes professionnels suggère que le savoir ethnomédicinal n'est pas restreint aux praticiens spécialisés mais est largement partagé au sein de la communauté <sup>219</sup>.

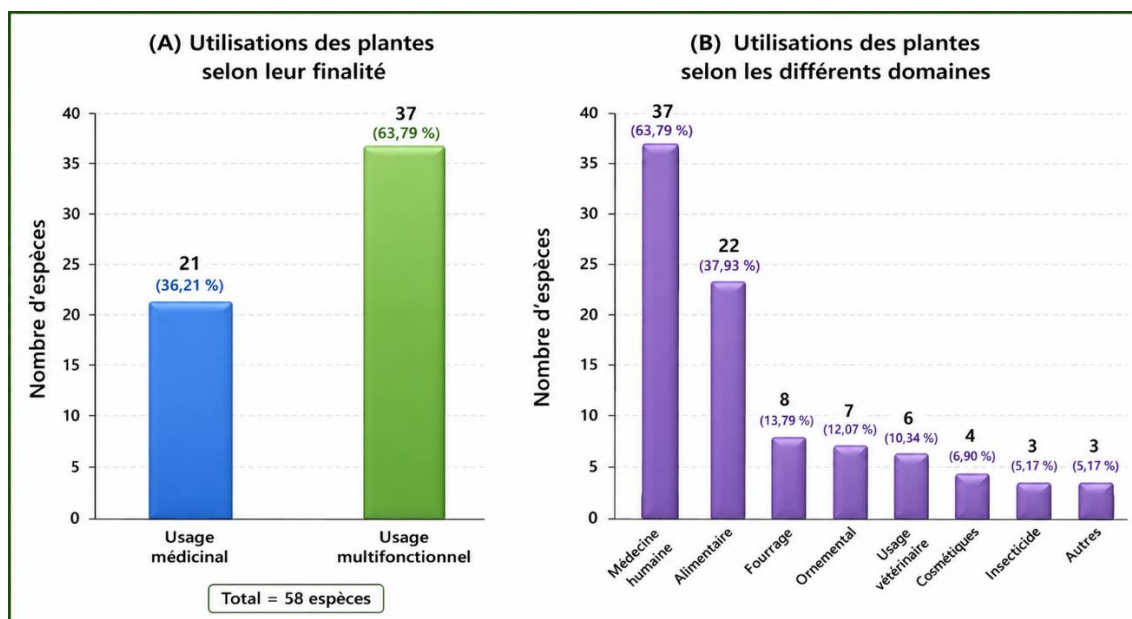
**Tableau 1.** Caractéristiques sociodémographiques des informateurs de la wilaya déléguée de Chéria.

| Informations sociodémographiques | Catégories         | Pourcentages (%) |
|----------------------------------|--------------------|------------------|
| Âge                              | Plus de 50 ans     | 43,83            |
|                                  | 30-50 ans          | 37,25            |
|                                  | Moins de 30 ans    | 18,92            |
| Sexe                             | Féminin            | 61,75            |
|                                  | Masculin           | 38,25            |
| Niveau d'instruction             | Secondaire         | 28,00            |
|                                  | Primaire           | 21,00            |
|                                  | Académique         | 13,58            |
|                                  | Enseignement moyen | 18,09            |
|                                  | Analphabète        | 19,33            |
| Profession                       | Employé            | 16,25            |
|                                  | Sans emploi        | 43,66            |
|                                  | Étudiant           | 11,34            |
|                                  | Agriculteur        | 10,58            |
|                                  | Autre              | 7,84             |
|                                  | Berger             | 5,75             |
|                                  | Herboriste         | 4,58             |
| Durée de résidence               | Plus de 10 ans     | 94               |
|                                  | Moins de 10 ans    | 6                |

## 1.2. Diversité floristique des plantes recensées

La présente étude a recensé 58 espèces de plantes médicinales réparties entre 21 familles botaniques. Les 58 espèces végétales utilisées en médecine traditionnelle dans la zone d'étude, reflètent un degré élevé de diversité ethnobotanique. L'analyse des catégories d'usage a montré que 37 espèces (63,79 %) n'étaient pas limitées aux applications médicinales mais étaient également employées dans d'autres domaines (Figure 1). Ces usages additionnels incluaient la médecine vétérinaire, le fourrage animal, l'alimentation et les épices, les usages insecticides et les

applications cosmétiques. À l'inverse, 21 espèces (36,21 %) étaient utilisées exclusivement à des fins médicinales. Parmi les espèces documentées, 23 étaient comestibles et communément incorporées au régime alimentaire local. De plus, six espèces étaient utilisées dans des traitements vétérinaires, tandis que huit servaient de fourrage animal <sup>220</sup>. D'autres usages non médicaux ont également été enregistrés, incluant quatre espèces utilisées dans les préparations cosmétiques, trois espèces aux propriétés insecticides, sept cultivées comme plantes ornementales et trois employées à diverses autres fins comme les insecticides.



**Figure 1 .** Pourcentage d'espèces végétales utilisées dans la wilaya déléguée de Chéria: (A) diversité d'usage des plantes collectées, (B) différentes catégories d'usage.

### 1.3. Catégories thérapeutiques

L'analyse des données ethnobotaniques a permis de classer les usages traditionnels des plantes recensées en plusieurs catégories thérapeutiques selon les affections traitées par les populations locales. Cette classification met en évidence l'importance des plantes médicinales dans les soins de santé traditionnels humains et vétérinaires de la wilaya déléguée de Chéria.

#### a. Maladies digestives

Les troubles digestifs représentaient l'une des catégories thérapeutiques les plus fréquemment citées par les informateurs. Les plantes étaient principalement utilisées pour le traitement des douleurs abdominales, des troubles gastriques, de la constipation, des diarrhées, des

ballonnements ainsi que des troubles hépatiques. Les préparations étaient généralement administrées sous forme d'infusions, de décoctions ou de macérations. Cette forte utilisation peut être liée à la fréquence des affections digestives dans les zones rurales ainsi qu'à l'efficacité reconnue de nombreuses espèces végétales riches en composés phénoliques, flavonoïdes et huiles essentielles <sup>221</sup>.

### **b. Maladies dermatologiques**

Les plantes médicinales étaient également largement utilisées dans le traitement des affections cutanées telles que les plaies, brûlures, infections, irritations, abcès et inflammations de la peau. Les préparations étaient principalement appliquées localement sous forme de cataplasmes, pommades traditionnelles ou extraits aqueux. Ces usages peuvent être associés aux propriétés antimicrobiennes, anti-inflammatoires et cicatrisantes des métabolites secondaires présents dans plusieurs espèces végétales.

### **c. Maladies respiratoires**

Une part importante des plantes recensées était destinée au traitement des affections respiratoires, notamment la toux, le rhume, l'asthme, les infections pulmonaires et les douleurs thoraciques. Les méthodes de préparation les plus courantes incluaient les infusions et les décoctions administrées par voie orale. Les populations locales attribuent à ces plantes des propriétés expectorantes, antiseptiques et anti-inflammatoires capables de soulager les symptômes respiratoires <sup>222</sup>.

### **d. Usages vétérinaires**

Les résultats ont également révélé une utilisation importante des plantes médicinales dans les pratiques vétérinaires traditionnelles. Les éleveurs utilisaient différentes espèces végétales pour traiter les infections, les troubles digestifs, les blessures et certaines maladies parasitaires chez les animaux d'élevage, notamment les ovins et les caprins. Les plantes étaient administrées seules ou mélangées au fourrage et à l'eau de boisson. Cette pratique reflète l'importance économique de l'élevage dans la région étudiée ainsi que la transmission des connaissances ethnovétérinaires au sein des communautés rurales.

## **1.4. Indices ethnobotaniques**

Afin d'évaluer quantitativement l'importance des plantes médicinales recensées et le degré de consensus entre les informateurs, plusieurs indices ethnobotaniques ont été calculés.

### 1.4.1. Valeur d'usage (Use Value, UV) et fréquence relative de citation (Relative Frequency of Citation, RFC)

La valeur d'usage (UV) permet d'estimer l'importance relative d'une espèce végétale au sein de la communauté locale. Une valeur UV élevée indique qu'une plante possède de multiples usages ou qu'elle est largement reconnue par les informateurs. Les espèces présentant les valeurs UV les plus importantes sont généralement considérées comme les plus utiles et les plus ancrées dans la médecine traditionnelle locale. La fréquence relative de citation (RFC) reflète le degré de reconnaissance d'une plante par les informateurs. Une valeur RFC proche de 1 indique que l'espèce est connue et utilisée par la majorité de la population interrogée. Cet indice permet d'identifier les plantes les plus populaires et les plus fréquemment utilisées dans la région étudiée.

Le tableau 2 présente les espèces végétales recensées, classées alphabétiquement par famille botanique. Pour chaque espèce, le tableau inclut le nom scientifique, le nom local, la catégorie d'usage, ainsi que la fréquence relative de citation (RFC) et la valeur d'usage (UV). Au total, 58 espèces végétales ont été documentées dans la présente étude, indiquant une diversité considérable de plantes médicinales utilisées par la population locale. Parmi les espèces recensées, *Artemisia herba-alba* a présenté la UV (0,93) et la RFC (0,077) les plus élevées, soulignant son usage répandu et son importance culturelle prééminente en médecine traditionnelle. Ces résultats sont cohérents avec des études ethnobotaniques antérieures menées dans différentes régions d'Algérie<sup>151, 223</sup>. D'autres espèces présentant des valeurs UV et RFC relativement élevées incluaient la plante comestible *Allium cepa* (UV = 0,80 ; RFC = 0,066), *Mentha spicata* (UV = 0,68 ; RFC = 0,056), *Deverra scoparia* (UV = 0,64 ; RFC = 0,053) et *Aloysia citriodora* (UV = 0,48 ; RFC = 0,040). À l'inverse, des espèces telles qu'*Urtica dioica* (UV = 0,01 ; RFC = 0,001) et *Asphodelus tenuifolius* (UV = 0,02 ; RFC = 0,001) ont présenté des valeurs très faibles, suggérant une reconnaissance limitée ou un usage hautement spécialisé au sein de la communauté.

**Tableau 2.** Informations ethnobotaniques des plantes de la wilaya déléguée de Chéria utilisées pour traiter les maladies humaines, animales et autres usages. **Med** : médecine humaine traditionnelle, **Vet** : usage vétérinaire, **Alim** : usage alimentaire, **Four** : fourrage, **Ins** : insecticide, **Cosm** : cosmétique, **Orn** : plante ornementale.

| Famille        | Nom scientifique           | Nom local | UV   | RFC   | Usages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Travaux similaires  |
|----------------|----------------------------|-----------|------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Amaryllidaceae | <i>Allium cepa</i> L.      | البصل     | 1,23 | 0,066 | <p><b>Med:</b> Le jus d'oignon cru est pris par voie orale le matin pour traiter les vers intestinaux chez les enfants et les infections urinaires. Mélangé avec du miel, il est consommé comme sirop naturel contre le rhume et la grippe. Les bulbes sont appliqués sur les plaies enflammées pour leurs propriétés antiseptiques. Pour réduire la fièvre (surtout chez les enfants), des oignons écrasés sont appliqués sur la tête et les pieds.</p> <p><b>Vet:</b> Les oignons écrasés ou coupés sont mélangés au fourrage pour traiter la grippe chez les oiseaux et le bétail.</p> <p><b>Alim:</b> L'oignon est un aliment de base dans l'alimentation quotidienne et essentiel en cuisine.</p> | 224, 247, 246, 236. |
|                | <i>Allium sativum</i> L.   | الثوم     | 0,70 | 0,035 | <p><b>Med:</b> L'ail cru est écrasé et mélangé avec des œufs, puis consommé le matin pour traiter la grippe, la bronchite et le rhume, une fois par jour jusqu'à amélioration. Il est également appliqué sur la peau infectée, notamment contre l'acné. Pour réduire la pression artérielle, son odeur est inhalée. De plus, l'ail macéré dans l'huile est utilisé comme gouttes auriculaires pour soulager les douleurs d'oreille.</p> <p><b>Vet:</b> L'ail écrasé est mélangé au fourrage pour traiter la grippe chez les oiseaux et le bétail.</p> <p><b>Alim:</b> L'ail est un ingrédient de base dans les plats locaux et essentiel en cuisine.</p>                                               | 224, 13.            |
| Apiaceae       | <i>Apium graveolens</i> L. | الكرافس   | 0,05 | 0,002 | <p><b>Med :</b> Pour soutenir la santé des voies urinaires, une décoction préparée à partir des graines et des feuilles de céleri est consommée après les repas. Les feuilles sont également ajoutées aux soupes pour soulager les ballonnements et les gaz intestinaux.</p> <p><b>Alim :</b> Le céleri est comestible et couramment utilisé pour améliorer la saveur des soupes.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 224,                |

|             |                                                   |                  |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------|---------------------------------------------------|------------------|------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|             | <i>Bunium mauritanicum</i> (Boiss. & Reut.) Batt. | تلغودة           | 0,18 | 0,015 | <b>Med :</b> Les tubercules souterrains sont soigneusement lavés, séchés puis réduits en une poudre fine, ensuite mélangée avec du miel. Une cuillère de ce mélange est prise chaque nuit pendant 40 jours comme remède traditionnel contre les troubles de la glande thyroïde. <sup>225</sup>                                                                           |
|             | <i>Coriandrum sativum</i> L.                      | الدبشة           | 0,35 | 0,012 | <b>Med :</b> Une infusion préparée à partir des feuilles et des graines est consommée par voie orale comme diurétique naturel et pour soulager les inconforts gastriques. <sup>10, 226</sup><br><b>Alim :</b> La coriandre est un ingrédient de base dans la zone d'étude, couramment utilisée pour rehausser la saveur des soupes et comme garniture pour divers plats. |
|             | <i>Cuminum cyminum</i> L.                         | الكمون           | 0,35 | 0,015 | <b>Med :</b> Pour soulager les ballonnements abdominaux, une tasse de décoction de graines est consommée après les repas, ou une pincée de poudre de graines est ajoutée à la nourriture à chaque repas. <sup>227</sup><br><b>Alim :</b> C'est un ingrédient de base dans les plats de la zone d'étude.                                                                  |
|             | <i>Deverra scoparia</i> Coss. & Durieu            | القزيع           | 0,64 | 0,053 | <b>Med:</b> Une décoction préparée à partir des parties aériennes est prise par voie orale après les repas pour faciliter la digestion, réduire la glycémie chez les diabétiques et diminuer le cholestérol. <sup>228</sup>                                                                                                                                              |
|             | <i>Petroselinum sativum</i> (Mill.) Fuss          | معدنوس           | 0,94 | 0,045 | <b>Med:</b> Une infusion des parties aériennes du persil est consommée par voie orale trois fois par jour pour favoriser la santé rénale et réguler le cycle menstruel. <sup>224, 229</sup><br><b>Alim :</b> C'est un ingrédient de base dans les plats de la zone d'étude.                                                                                              |
|             | <i>Thapsia Garganica</i> L.                       | الدرياس (بونافع) | 0,09 | 0,007 | <b>Med:</b> Pour traiter les douleurs dorsales, le rhizome moulu et chauffé est appliqué sous forme de cataplasme sur la zone affectée pendant la nuit durant trois jours consécutifs. <sup>230.</sup>                                                                                                                                                                   |
| Apocynaceae | <i>Nerium Oleander</i> L.                         | الدفلى           | 0,19 | 0,007 | <b>Med and Vet:</b> Les feuilles sont écrasées et mélangées avec de l'eau pour obtenir une préparation appliquée une fois sur la peau affectée afin de traiter la gale chez l'homme et les animaux. <sup>226, 45</sup><br><b>Orn :</b> Elle est cultivée comme plante ornementale.                                                                                       |

|               |                                                |           |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------|------------------------------------------------|-----------|------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Asphodelaceae | <i>Asphodelus microcarpus</i> Salzmann et Viv. | البروق    | 0,14 | 0,008 | <b>Med and Vet:</b> Pour traiter les infections cutanées, les racines écrasées sont appliquées directement en cataplasme sur la zone affectée chez l'homme et les animaux. Pour soulager les douleurs auriculaires, les racines écrasées sont macérées dans l'huile et utilisées comme gouttes auriculaires. <sup>230, 45.</sup>                                                                                                                                                 |
|               | <i>Asphodelus tenuifolius</i> Cav.             | تازيا     | 0,02 | 0,001 | <b>Med:</b> Une décoction des feuilles est consommée par voie orale une fois par jour pour traiter les troubles digestifs. <sup>231,232.</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Asteraceae    | <i>Anacyclus clavatus</i> (Desf.) Pers.        | البابونج  | 0,17 | 0,008 | <b>Med:</b> Une infusion légère des fleurs est consommée le soir pour calmer le système nerveux, réduire l'anxiété, améliorer le sommeil et soulager l'insomnie. <sup>224.</sup><br><b>Four:</b> Les parties aériennes sont récoltées en été après séchage et utilisées comme fourrage pour le bétail en hiver.                                                                                                                                                                  |
|               | <i>Anacyclus pyrethrum</i> (L.) Lag.           | قنطس      | 0,12 | 0,010 | <b>Med:</b> En cas de mal de dents, les racines sont mâchées pour soulager la douleur. Une décoction des racines est prise par voie orale pour traiter la bronchite et les douleurs thoraciques, tandis qu'une pâte de racines est appliquée pour soulager les douleurs articulaires. <sup>4</sup>                                                                                                                                                                               |
|               | <i>Artemisia absinthium</i> L.                 | شجرة مریم | 0,09 | 0,007 | <b>Med:</b> Une décoction des feuilles (une tasse par jour) est utilisée pour traiter les troubles gastro-intestinaux, l'anémie et les écoulements utérins. <sup>233</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|               | <i>Artemisia campestris</i> L.                 | تقوفا     | 0,33 | 0,023 | <b>Med :</b> La bouche est rincée avec une décoction de feuilles deux fois par jour pour traiter les inflammations de la langue et les ulcères buccaux. Elle est également consommée après les repas pour soulager l'indigestion, les ballonnements et les gaz. Les feuilles écrasées sont appliquées sur la tête pour traiter l'insolation. <sup>9, 4, 234.</sup><br><b>Four:</b> Les moutons pâturent dans les zones où la plante est abondante.                               |
|               | <i>Artemisia herba-alba</i> Asso               | الشبيح    | 1,11 | 0,077 | <b>Med:</b> Les parties aériennes sont ajoutées à l'eau potable des diabétiques pour réguler la glycémie. Une poudre de feuilles séchées mélangée à de l'oignon chaud est appliquée sur les plaies infectées. Une décoction est utilisée contre les parasites intestinaux. <sup>224,227, 235, 236.</sup><br><b>Alim :</b> L'armoise blanche est mélangée au café pour son goût amer et son arôme distinctif.<br><b>Four:</b> Les moutons pâturent dans les zones où elle pousse. |

|                                                |            |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                     |
|------------------------------------------------|------------|------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| <i>Carthamus pinnatus</i> Desf.                | قرنية      | 0,31 | 0,006 | <b>Med</b> : La consommation de fruits frais est utilisée pour traiter la gastrite et les troubles hépatiques.<br><b>Alim</b> : Plante comestible utilisée dans les salades.                                                                                                                |                     |
| <i>Cynara Cardunculus</i> L.                   | الخرشف     | 0,17 | 0,005 | <b>Med</b> : Une décoction des parties aériennes (deux fois par jour) aide à purifier le sang et améliorer le cholestérol.<br><b>Alim</b> : Plante comestible utilisée dans les salades.<br><b>Four</b> : Les moutons et les chèvres se nourrissent du cardon.                              | <sup>237, 220</sup> |
| <i>Dittrichia orientalis</i> Brullo & De Marco | ماغرمان    | 0,05 | 0,004 | <b>Med</b> : Une décoction des feuilles (deux fois par jour) est utilisée pour traiter les troubles gastriques et les ulcères.                                                                                                                                                              | <sup>45,219</sup>   |
| <i>Hertia cheirifolia</i> (L.) Kuntze          | كراشون     | 0,13 | 0,011 | <b>Med</b> : Une décoction des feuilles et des fleurs est utilisée contre les vers intestinaux. Les feuilles écrasées ou le latex sont appliqués contre les infections cutanées.                                                                                                            | <sup>238</sup>      |
| <i>O. acaulon</i> L.                           | البك       | 0,53 | 0,006 | <b>Med et Vet</b> : Pour augmenter la production de lait, les animaux consomment les parties aériennes, tandis que l'homme consomme les graines.<br><b>Alim</b> : Les graines sont comestibles et consommées comme fruits secs.<br><b>Four</b> : Les parties aériennes servent de fourrage. |                     |
| <i>Podospermum laciniata</i> L.(DC)            | تالمة      | 0,34 | 0,005 | <b>Med</b> : Les parties aériennes lavées sont consommées pour traiter les ulcères<br>gastriques.<br><b>Alim</b> : Plante comestible utilisée en salade.                                                                                                                                    | <sup>46,</sup>      |
| <i>Scolymus hispanicus</i> L.                  | عرق الصفير | 0,09 | 0,008 | <b>Med</b> : Une poudre de racines séchées est prise pour traiter l'hépatite.                                                                                                                                                                                                               | <sup>239</sup>      |
| <i>Sonchus oleraceus</i> L.                    | التيفاف    | 0,03 | 0,002 | <b>Med</b> : Une décoction des feuilles traite les troubles gastriques.                                                                                                                                                                                                                     | <sup>240</sup>      |
| Chenopodiaceae <i>Atriplex halimus</i> L.      | قطف        | 0,14 | 0,012 | <b>Med</b> : Utilisée pour réguler le cycle menstruel et soulager les douleurs.                                                                                                                                                                                                             | <sup>241</sup>      |
| Cupressaceae <i>Cupressus sempervirens</i> L.  | السرول     | 0,14 | 0,012 | <b>Med</b> : Une décoction des cônes est utilisée comme diurétique. Les cônes sont aussi sucés contre la toux.<br><b>Orn</b> : Plante ornementale.                                                                                                                                          | <sup>10,45</sup>    |

|             |                               |                    |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |               |
|-------------|-------------------------------|--------------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
|             | <i>Juniperus phoenicea</i> L. | العراعر            | 0,58 | 0,037 | <b>Med:</b> Une poudre de feuilles et graines est utilisée contre les ballonnements, diarrhées et gaz. Elle est aussi appliquée sur la tête contre les migraines.<br><b>Vet :</b> Utilisée pour traiter l'utérus des brebis après mise bas.                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 224, 238, 46  |
|             | <i>Thuja occidentalis</i> L.  | الدباغ             | 0,13 | 0,011 | <b>Med:</b> Les tiges en poudre sont utilisées en cataplasme contre infections et piqûres.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 242           |
| Ephedraceae | <i>Alanda alata</i> Decne     | علندة              | 0,02 | 0,002 | <b>Med:</b> Une décoction est utilisée contre l'hypertension.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |               |
|             | <i>Ajuga iva</i> Schreb       | شندغورة            | 0,13 | 0,004 | <b>Med:</b> Décoction contre diarrhée, troubles du côlon et du foie.<br><b>Ins :</b> Cultivée comme insecticide autour des champs.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 220,230.      |
|             | <i>Lavandula stoechas</i> L.  | خزامى              | 0,55 | 0,038 | <b>Med:</b> Décoction utilisée contre infections urinaires et troubles gynécologiques. Les fleurs sont antiseptiques et cicatrisantes.<br><b>Cosm :</b> Utilisée comme parfum naturel dans l'eau de bain.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 243, 45       |
|             | <i>Marrubium vulgare</i> L.   | مروبي (ام الروبية) | 0,46 | 0,039 | <b>Med:</b> Décoction contre constipation et maladies des gencives. Feuilles chauffées contre douleurs articulaires.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 244, 245.     |
|             | <i>Mentha spicata</i> L.      | نعناع              | 1,04 | 0,056 | <b>Med:</b> Une tisane ou infusion préparée à partir des parties aériennes fraîches ou séchées (une tasse par jour) est utilisée pour apaiser les troubles digestifs, notamment les ballonnements et les gaz, réduire l'hypertension artérielle, ainsi que diminuer l'anxiété, favoriser la relaxation et atténuer le stress et l'insomnie.<br><b>Alim:</b> Les feuilles sont hachées et ajoutées aux plats ou aux boissons pour améliorer la saveur.<br><b>Orn:</b> Elle est cultivée comme plante ornementale pour son parfum agréable. | 243, 151, 246 |

|                                                      |                    |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                         |
|------------------------------------------------------|--------------------|------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| <i>Ocimum basilicum L.</i>                           | الحبق              | 0,49 | 0,013 | <p><b>Med:</b> Une tisane ou infusion préparée à partir des parties aériennes fraîches ou séchées est couramment utilisée pour soulager l'inconfort digestif, abaisser la pression artérielle et gérer l'hypertension, ainsi que pour réduire l'anxiété et atténuer le stress.</p> <p><b>Alim:</b> Les feuilles sont finement hachées et utilisées pour améliorer la saveur des soupes.</p> <p><b>Ins:</b> Elle est cultivée autour des maisons pour éloigner les moustiques.</p> <p><b>Orn:</b> Elle est cultivée comme plante ornementale.</p> | <sup>243, 151</sup>     |
| <i>Salvia rosmarinus Spenn.</i>                      | الأكليل            | 0,21 | 0,007 | <p><b>Med:</b> Une décoction des feuilles (une tasse deux fois par jour) est prise par voie orale pour soulager l'indigestion, réguler le cycle menstruel et atténuer les douleurs et crampes menstruelles.</p> <p><b>Alim:</b> Les feuilles sont mélangées aux plats traditionnels tels que l'eljben.</p> <p><b>Orn:</b> Elle est cultivée comme plante ornementale.</p>                                                                                                                                                                        | <sup>151</sup>          |
| <i>Teucrium polium L.</i>                            | الخيطة<br>(الجعدة) | 0,19 | 0,016 | <p><b>Med:</b> Une poudre obtenue à partir de feuilles séchées est appliquée une fois par jour sur les plaies pour favoriser la cicatrisation. Pour les ulcères, cette même poudre est prise avec de l'eau deux fois par jour avant les repas. De plus, un cataplasme de feuilles chauffées est appliqué sur les articulations pour soulager les douleurs musculaires.</p>                                                                                                                                                                       | <sup>230, 226,245</sup> |
| <i>Thymus algériensis (Boiss. &amp; Reut.) Murb.</i> | نبوش               | 0,05 | 0,002 | <p><b>Med:</b> Cette plante est traditionnellement utilisée pour traiter les infections cutanées, les piqûres et les brûlures, soit par application directe de sa poudre sur la zone affectée, soit en lavant la zone avec une décoction de ses feuilles.</p> <p><b>Cosm:</b> Les parties aériennes sont infusées dans l'eau du bain comme parfum naturel.</p>                                                                                                                                                                                   |                         |
| <i>Thymus vulgaris L.</i>                            | الزعتر             | 0,16 | 0,013 | <p><b>Med:</b> Une tasse de décoction est prise par voie orale pour soulager la grippe, la toux, le rhume, les ballonnements, l'indigestion et les gaz intestinaux.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <sup>243, 45,</sup>     |

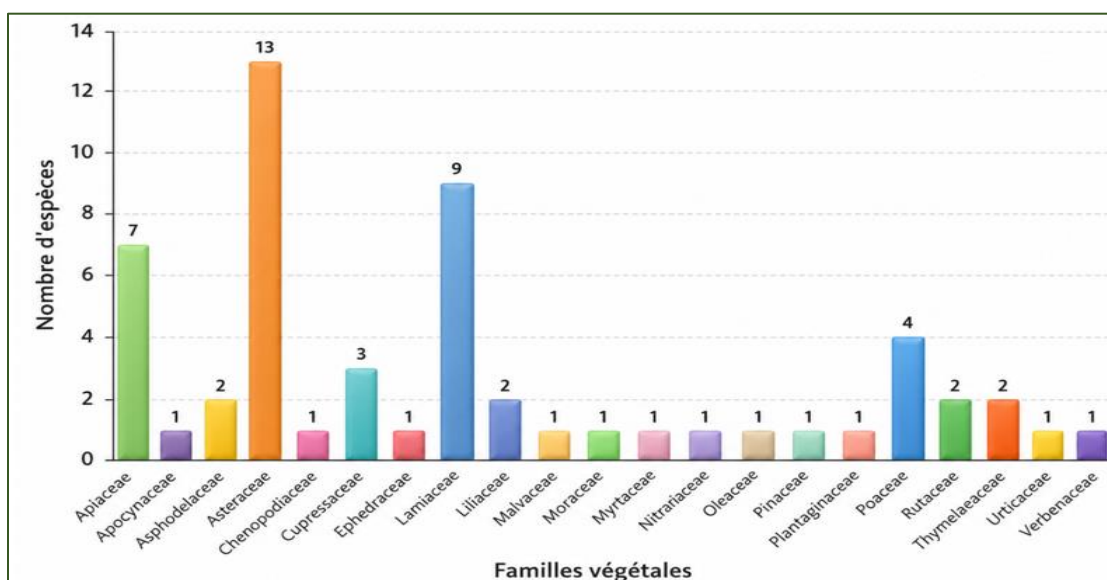
|              |                                    |         |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                           |
|--------------|------------------------------------|---------|------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Lythraceae   | <i>Lawsonia inermis L.</i>         | الحناء  | 0,56 | 0,027 | <p><b>Med:</b> Une macération des feuilles est utilisée comme collyre pour apaiser les yeux infectés, rouges ou douloureux. La poudre de feuilles séchées est mélangée avec de l'eau tiède pour former une pâte appliquée sur le cuir chevelu afin de soulager les maux de tête, renforcer les cheveux et favoriser leur croissance. Une décoction des feuilles est prise par voie orale pour réguler le cycle menstruel et favoriser la fertilité.</p> <p><b>Cosm:</b> La plante est traditionnellement utilisée comme colorant naturel pour la peau, les ongles et les cheveux.</p> | <sup>246, 248, 249</sup>  |
|              | <i>Punica granatum L.</i>          | الرمان  | 0,44 | 0,016 | <p><b>Med:</b> Une infusion des écorces du fruit est prise par voie orale pour traiter la diarrhée et la gastrite. Les écorces sont également appliquées directement sur les gencives pour soulager les maladies gingivales.</p> <p><b>Alim:</b> La grenade est consommée fraîche et utilisée dans des plats traditionnels comme le mesfouf.</p>                                                                                                                                                                                                                                      | <sup>224, 226, 245.</sup> |
| Malvaceae    | <i>Malva sylvestris L.</i>         | خبيز    | 0,06 | 0,003 | <p><b>Med:</b> Une tisane préparée à partir des feuilles et des fleurs est consommée pour soulager la congestion respiratoire.</p> <p><b>Alim:</b> Elle est utilisée en cuisine.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <sup>230</sup>            |
| Moraceae     | <i>Ficus carica L.</i>             | كرطوس   | 0,71 | 0,025 | <p><b>Med:</b> Le latex des fruits de figuier est appliqué une fois par jour pour éliminer les verrues. Le fruit est réputé améliorer la santé cardiaque et agir comme tonique général. Les figues sèches macérées dans l'huile d'olive sont utilisées contre la toux.</p> <p><b>Alim:</b> Les figues sont comestibles et couramment consommées.</p> <p><b>Ins:</b> Les figuiers sont plantés à proximité des oliviers pour lutter contre certains insectes nuisibles.</p>                                                                                                            | <sup>238,250</sup>        |
| Myrtaceae    | <i>Eucalyptus globulus Labill.</i> | كاليتوس | 0,10 | 0,008 | <p><b>Med:</b> L'inhalation de vapeur issue de feuilles bouillies aide à soulager les maux de gorge et les symptômes grippaux.</p> <p><b>Orn:</b> Elle est cultivée comme plante ornementale.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <sup>224, 245.</sup>      |
| Nitrariaceae | <i>Peganum harmala L.</i>          | الحرمل  | 0,17 | 0,011 | <p><b>Med:</b> Une infusion des feuilles et des graines (une petite tasse par jour) offre un soulagement naturel de l'épilepsie, avec des effets psychoactifs légers, tout en atténuant les douleurs menstruelles.</p> <p><b>Oth:</b> L'encens des feuilles est traditionnellement brûlé pour chasser les mauvais esprits.</p>                                                                                                                                                                                                                                                        | <sup>9,231,244, 236</sup> |

|                |                                          |                 |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                          |
|----------------|------------------------------------------|-----------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Oleaceae       | <i>Olea europaea</i><br>L.               | الزيتون         | 0,22 | 0,009 | <b>Med:</b> Une décoction de feuilles est prise par voie orale pour réduire la glycémie chez les diabétiques et gérer le cholestérol. L'huile de la plante est utilisée en médecine traditionnelle et appliquée sur le cuir chevelu pour soulager les maux de tête et les migraines.<br><b>Alim:</b> Les olives sont un aliment nutritif et apprécié.                                                                                                                                                                                                 | <sup>46, 251, 219,</sup> |
| Pinaceae       | <i>Pinus halepensis</i><br>Mill.         | الصنوبر         | 0,13 | 0,007 | <b>Med:</b> Les aiguilles sont bouillies pour produire une vapeur inhalée afin d'améliorer la santé respiratoire. L'écorce est bouillie pour préparer une décoction prise par voie orale (une tasse deux fois par jour) pour purifier le sang et traiter l'hypertension. Le latex (loubén) est mâché pour traiter la mauvaise haleine et améliorer l'hygiène buccale. Macéré dans l'eau, il est consommé pour soulager les ballonnements, les gaz et les douleurs digestives.<br><b>Alim:</b> Les graines sont utilisées pour préparer des sucreries. | <sup>4,45</sup>          |
| Plantaginaceae | <i>Globularia alypum</i> L.              | تاسلغة (السلغة) | 0,05 | 0,004 | <b>Med:</b> Une décoction des feuilles et des fleurs (une tasse par jour) aide à soulager la constipation.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <sup>236.</sup>          |
| Poaceae        | <i>Hordeum vulgare</i> L.                | الشعير          | 0,78 | 0,016 | <b>Med:</b> Une infusion de graines d'orge est prise par voie orale trois fois par jour pour traiter les calculs rénaux.<br><b>Alim:</b> Elle est utilisée pour préparer le pain et des plats traditionnels.<br><b>Fod:</b> L'orge est utilisée comme fourrage pour les moutons et les chèvres.                                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>45,226</sup>        |
|                | <i>Macrochloa tenacissima</i> (L.) Kunth | الحلفاء         | 0,22 | 0,003 | <b>Med:</b> Une décoction aqueuse des feuilles est administrée par voie orale pour traiter l'hypertension et réduire la pression artérielle.<br><b>Fod:</b> Elle est utilisée comme fourrage pour les moutons et les chèvres.<br><b>Oth:</b> Les branches séchées sont utilisées pour fabriquer des objets artisanaux et décoratifs.                                                                                                                                                                                                                  | <sup>238</sup>           |
|                | <i>Triticum aestivum</i> L.              | قمح             | 0,43 | 0,007 | <b>Med:</b> Le blé est utilisé comme tonique naturel pour l'organisme.<br><b>Alim:</b> Le blé est un aliment de base, transformé en farine pour produire le pain, le couscous et le berkoukes.<br><b>Vet:</b> Il est également utilisé comme fourrage pour le bétail.                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <sup>247</sup>           |

|                |                                             |                   |      |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |        |
|----------------|---------------------------------------------|-------------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|                | <i>Zea mays L.</i>                          | مسطوة             | 0,45 | 0,015 | <b>Med:</b> Les grains de maïs grillés et consommés frais sont utilisés pour traiter les douleurs abdominales, les calculs rénaux et comme tonique général.<br><b>Alim:</b> Les grains séchés et réduits en poudre sont utilisés pour préparer des plats comme le pain ou des salades.                                                                                                                                                                | 246    |
| Rutaceae       | <i>Citrus limon (L.)<br/>Burm.</i>          | الليمون<br>(قارص) | 0,51 | 0,035 | <b>Med:</b> Le jus de citron mélangé avec du miel est consommé pour soulager les symptômes du rhume et de la grippe. Pour les maux de tête, il est ajouté au café. Des tranches de citron sont également mises dans l'eau de boisson et consommées régulièrement par les diabétiques pour réguler la glycémie.<br><b>Alim:</b> Il est utilisé pour préparer des boissons.                                                                             | 252    |
|                | <i>Ruta montana<br/>(L.)L.</i>              | الفجل             | 0,46 | 0,031 | <b>Med:</b> Des feuilles chauffées ou un cataplasme de feuilles fraîches sont appliqués pour soulager les douleurs musculaires, les rhumatismes et l'arthrite. Une infusion des feuilles est utilisée pour le lavage du corps afin de réduire la fièvre. Des feuilles macérées dans l'huile sont utilisées comme gouttes auriculaires contre les douleurs d'oreille.<br><b>Oth:</b> L'encens des feuilles est brûlé pour chasser les mauvais esprits. | 45,253 |
| Thymelaeaceae. | <i>Daphne<br/>gnidium L.</i>                | اللزاز            | 0,17 | 0,007 | <b>Med:</b> Pour traiter la chute des cheveux, une pâte de feuilles ou d'écorce écrasées est appliquée sur le cuir chevelu.<br><b>Cosm:</b> Cette pâte est également utilisée pour améliorer la brillance et l'épaisseur des cheveux.                                                                                                                                                                                                                 | 254    |
|                | <i>Thymelaea<br/>hirsuta (L.)<br/>Endl.</i> | مثنان             | 0,05 | 0,004 | <b>Med:</b> Une décoction de feuilles est prise par voie orale contre la constipation (une tasse par jour).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 226    |
| Urticaceae     | <i>Urtica dioica L.</i>                     | الحريفة           | 0,01 | 0,001 | <b>Med:</b> Une décoction est prise par voie orale deux fois par jour pour traiter l'hypertension.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |        |
| Verbanaceae    | <i>Aloysia<br/>citriodora<br/>Panàu</i>     | تيزانة            | 0,48 | 0,040 | <b>Med:</b> Une décoction de feuilles (une tasse deux fois par jour) est prise pour traiter la grippe et le rhume.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 45,231 |

### 1.4.2. Valeur d'usage des familles (Family Use Value, FUV)

La valeur d'usage des familles (FUV) permet d'évaluer l'importance ethnobotanique des familles végétales. Les familles présentant des valeurs FUV élevées regroupent généralement plusieurs espèces largement utilisées par la population locale. Cet indice met en évidence les familles botaniques les plus représentatives dans les pratiques médicinales traditionnelles. La présente étude a recensé 58 espèces de plantes médicinales réparties entre 21 familles botaniques (Figure 2).



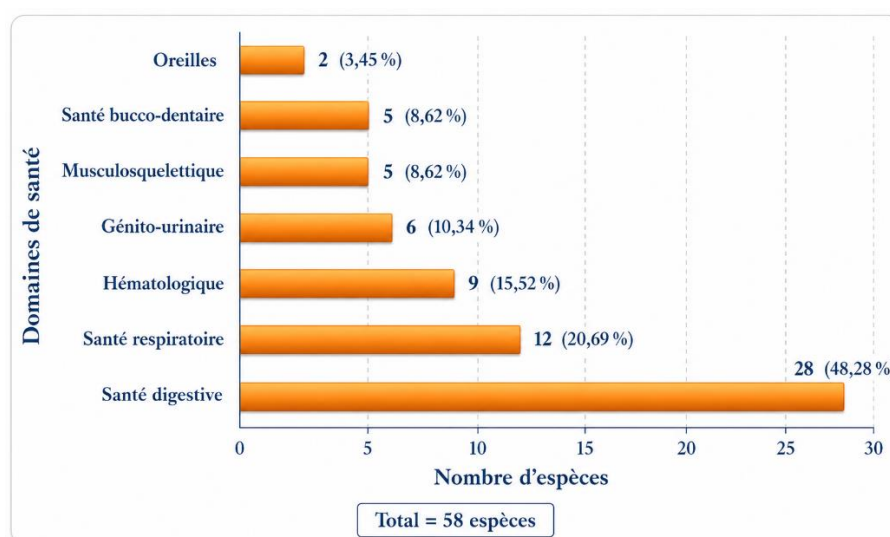
**Figure 2 . Familles botaniques des espèces collectées.**

L'analyse de la valeur d'usage des familles (FUV) fournit un aperçu de l'importance ethnobotanique de ces familles. Parmi les familles recensées, les Amaryllidacées (Liliaceae) ont présenté la FUV la plus élevée (0,96), bien que représentées par seulement deux espèces. Ce résultat indique une forte importance culturelle et médicinale concentrée dans un nombre limité de taxons <sup>255</sup>. Les Moracées (Moraceae) ont également présenté une FUV relativement élevée (0,71), bien que représentées par une seule espèce. De même, les Rutacées (Rutaceae) (FUV = 0,49) et les Verbénacées (Verbenaceae) (FUV = 0,475) ont démontré une importance ethnobotanique notable. À l'inverse, des familles telles que les Urticacées (Urticaceae) (FUV = 0,01), les Éphédracées (Ephedraceae) (FUV = 0,02) et les Plantaginacées (Plantaginaceae) (FUV = 0,05) ont affiché des valeurs FUV très faibles. La famille des Astéracées (Asteraceae), qui était le groupe le plus riche en espèces avec 13 espèces recensées a présenté une FUV modérée de 0,27.

Dans l'ensemble, ces résultats démontrent que l'importance ethnobotanique des familles de plantes n'est pas directement proportionnelle à leur abondance en espèces, mais plutôt liée à l'efficacité thérapeutique attribuée à des espèces particulières et au degré de familiarité et de confiance culturelles associées à leur usage traditionnel.

### 1.4.3. Niveau de fidélité (Fidelity Level, FL)

Le niveau de fidélité (FL) exprime le pourcentage d'informateurs utilisant une plante pour traiter une affection spécifique (Figure 3 ; Tableau 3).



**Figure 3.** Groupes d'affections traitées par les espèces végétales dans la zone d'étude.

Une valeur FL élevée traduit un fort consensus concernant l'efficacité d'une espèce pour une utilisation thérapeutique donnée. Cet indice constitue un indicateur important dans la sélection des plantes présentant un intérêt pharmacologique potentiel. Sur la base des données d'entretien, les plantes médicinales et les herbes sont largement employées en médecine traditionnelle humaine et vétérinaire dans la zone d'étude. Au total, 34 affections de santé ont été enregistrées et classées en catégories thérapeutiques. Pour évaluer le degré de concordance entre les informateurs concernant l'usage d'espèces végétales spécifiques pour des affections particulières, le niveau de fidélité (FL) a été calculé. L'analyse du FL a révélé un niveau de confiance élevé dans plusieurs espèces végétales pour des conditions de santé spécifiques.

*Triticum aestivum* a présenté un FL maximal de 100 %, indiquant un accord unanime concernant son usage dans le traitement de la fièvre et des céphalées. De même, *Malva sylvestris*, *Eucalyptus globulus* et *Aloysia citriodora* ont chacun enregistré un FL de 100 % pour les troubles respiratoires. Dans la catégorie du système digestif, *Cuminum cyminum*, *Carthamus pinnatus* et *Dittrichia orientalis* ont chacun montré un FL de 100 %. De même, *Anacyclus clavatus* a présenté un FL parfait (100 %) pour les troubles neurologiques <sup>218</sup>. Certaines catégories thérapeutiques étaient caractérisées par un usage exclusif ou hautement spécialisé. *Atriplex halimus* était la seule espèce citée pour les troubles génito-urinaires (FL de 100 %), tandis que *Thapsia garganica* a été unanimement rapportée pour les troubles musculosquelettiques (FL de 100 %) <sup>225</sup>. Pour la santé rénale, *Hordeum vulgare* a démontré un FL parfait de 100 %, tandis que *Petroselinum sativum* a montré un FL similairement élevé (97,60 %). Concernant la santé mammaire, *O. acaulon* et *Aloysia citriodora* ont chacun atteint un FL de 100 %, soulignant leur usage constant à cette fin thérapeutique. Dans l'ensemble, les données du niveau de fidélité présentées dans le tableau 4 démontrent que plusieurs espèces végétales sont profondément ancrées dans les pratiques de santé locales.

**Tableau 3.** Affections regroupées par grandes catégories.

| Système                      | Maladies et symptômes courants                                                                          | Plante la plus fréquemment utilisée |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Général</b>               | Fièvre, faiblesse, céphalées et migraines                                                               | <i>Lavandula stoechas</i>           |
| <b>Santé respiratoire</b>    | Grippe, bronchite, douleurs thoraciques, toux, rhume                                                    | <i>Aloysia citriodora</i>           |
| <b>Santé digestive</b>       | Indigestion, douleurs abdominales, ballonnements, ulcère, constipation, diarrhée, parasites intestinaux | <i>Juniperus phoenicea</i>          |
| <b>Neurologique</b>          | Anxiété, insomnie et stress                                                                             | <i>Mentha spicata</i>               |
| <b>Génito-urinaire</b>       | Drainage utérin, troubles menstruels, retard de grossesse                                               | <i>Atriplex halimus</i>             |
| <b>Musculosquelettique</b>   | Douleurs dorsales, douleurs musculaires, rhumatismes, inflammation articulaire                          | <i>Marrubium vulgare</i>            |
| <b>Rénal</b>                 | Calcul rénal, infection et douleurs urinaires                                                           | <i>Petroselinum sativum</i>         |
| <b>Endocrinien</b>           | Diabète, hépatite, cholestérol et thyroïde                                                              | <i>Deverra scoparia</i>             |
| <b>Mammaire</b>              | Faible production de lait chez les mères allaitantes                                                    | <i>Onopordum acaulon</i>            |
| <b>Hématologique</b>         | Hypertension artérielle, insolation et anémie                                                           | <i>Mentha spicata</i>               |
| <b>Peau, cheveux et yeux</b> | Infections de plaies, inflammation cutanée, brûlures, gale, chute de cheveux, douleurs oculaires        | <i>Lawsonia inermis</i>             |
| <b>Oreilles</b>              | Douleurs et inflammations auriculaires                                                                  | <i>Ruta montana</i>                 |

---

|                             |                                                                      |                             |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| <b>Santé bucco-dentaire</b> | Maux de dents, mauvaise haleine, douleurs et infections des gencives | <i>Artemisia campestris</i> |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|

---

**Tableau 4.** Niveau de fidélité des plantes collectées.

|                    | Espèces                                             | FL (%) |                                     |  |                                                 |
|--------------------|-----------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|--|-------------------------------------------------|
| General            | <i>Triticum aestivum L.</i>                         | 100,0  |                                     |  | <i>Punica granatum L.</i> 56,82                 |
|                    | <i>Olea europaea L.</i>                             | 56,45  |                                     |  | <i>Daphne gnidium L.</i> 41,77                  |
|                    | <i>Zea mays L.</i>                                  | 43,33  |                                     |  | <i>Artemisia absinthium L.</i> 35,44            |
|                    | <i>Ruta montana (L.) L.</i>                         | 40,60  |                                     |  | <i>Marrubium vulgare L.</i> 30,83               |
|                    | <i>Lavandula stoechas L.</i>                        | 32,46  |                                     |  | <i>Mentha spicata L.</i> 29,09                  |
|                    | <i>Citrus limon (L.) Burm.</i>                      | 31,90  |                                     |  | <i>Ocimum basilicum L.</i> 28,67                |
|                    | <i>Lawsonia inermis L.</i>                          | 30,00  |                                     |  | <i>Artemisia herba-alba Asso</i> 25,78          |
|                    | <i>Juniperus phoenicea L.</i>                       | 19,65  |                                     |  | <i>Coriandrum sativum L.</i> 23,64              |
|                    | <i>Allium cepa L.</i>                               | 15,18  |                                     |  | <i>Allium cepa L.</i> 22,89                     |
|                    | <i>Ficus carica L.</i>                              | 14,61  |                                     |  | <i>Pinus halepensis Mill.</i> 20,21             |
|                    | <i>Malva sylvestris L.</i>                          | 100,0  |                                     |  | <i>Salvia rosmarinus Spenn.</i> 19,23           |
|                    | <i>Eucalyptus globulus Labill.</i>                  | 100,0  |                                     |  | <i>Thymus vulgaris L.</i> 16,94                 |
| Santé respiratoire | <i>Aloysia citriodora Panàu</i>                     | 100,0  |                                     |  | <i>Artemisia campestris L.</i> 14,52            |
|                    | <i>Cupressus sempervirens L.</i>                    | 90,85  |                                     |  | <i>Zea mays L.</i> 12,22                        |
|                    | <i>Thymus vulgaris L.</i>                           | 83,06  |                                     |  | <i>Hertia cheirifolia (L.) Kuntze</i> 6,41      |
|                    | <i>Anacyclus pyrethrum (L.) Lag.</i>                | 75,63  |                                     |  | <i>Deverra scoparia Coss. &amp; Durieu</i> 4,13 |
|                    | <i>Allium sativum L.</i>                            | 66,37  | Neurological                        |  | <i>Anacyclus clavatus (Desf.) Pers.</i> 100,0   |
|                    | <i>Allium cepa L.</i>                               | 54,83  |                                     |  | <i>Mentha spicata L.</i> 70,91                  |
|                    | <i>Citrus limon (L.) Burm.</i>                      | 47,59  |                                     |  | <i>Peganum harmala L.</i> 59,84                 |
|                    | <i>Ficus carica L.</i>                              | 27,22  |                                     |  | <i>Artemisia campestris L.</i> 53,23            |
|                    | <i>Pinus halepensis Mill.</i>                       | 7,45   | Genitourinary                       |  | <i>Ocimum basilicum L.</i> 20,98                |
|                    | <i>Cuminum cyminum L.</i>                           | 100,0  |                                     |  | <i>Atriplex halimus L.</i> 100,0                |
|                    | <i>Carthamus pinnatus Desf.</i>                     | 100,0  |                                     |  | <i>Salvia rosmarinus Spenn.</i> 80,77           |
|                    | <i>Dittrichia orientalis Brull o &amp; De Marco</i> | 100,0  |                                     |  | <i>Artemisia absinthium L.</i> 45,57            |
|                    | <i>Sonchus oleraceus L.</i>                         | 100,0  | Musculoskeletal                     |  | <i>Peganum harmala L.</i> 40,16                 |
|                    | <i>Asphodelus tenuifolius Cav.</i>                  | 100,0  |                                     |  | <i>Lavandula stoechas L.</i> 13,29              |
| Digestive          | <i>Podospermum laciniata L.(DC)</i>                 | 100,0  |                                     |  | <i>Lawsonia inermis L.</i> 8,00                 |
|                    | <i>Globularia alypum L.</i>                         | 100,0  |                                     |  | <i>Petroselinum sativum (Mill.) Fuss</i> 2,40   |
|                    | <i>Ajuga iva Schreb</i>                             | 100,0  | Renal (diuretic and kidney support) |  | <i>Thapsia Garganica L.</i> 100                 |
|                    | <i>Thymelaea hirsuta (L.) Endl.</i>                 | 100,0  |                                     |  | <i>Marrubium vulgare L.</i> 67,39               |
|                    | <i>Juniperus phoenicea L.</i>                       | 80,35  |                                     |  | <i>Ruta montana (L.) L.</i> 32,94               |
|                    | <i>Apium graveolens L.</i>                          | 66,67  |                                     |  | <i>Anacyclus pyrethrum (L.) Lag.</i> 17,64      |
|                    | <i>Teucrium polium L.</i>                           | 57,84  |                                     |  | <i>Teucrium polium L.</i> 14,70                 |
|                    |                                                     |        |                                     |  | <i>Hordeum vulgare L.</i> 100,0                 |
|                    |                                                     |        |                                     |  | <i>Petroselinum sativum (Mill.) Fuss</i> 97,60  |
|                    |                                                     |        |                                     |  | <i>Coriandrum sativum L.</i> 76,36              |
|                    |                                                     |        |                                     |  | <i>Zea mays L.</i> 44,44                        |
|                    |                                                     |        |                                     |  | <i>Lavandula stoechas L.</i> 38,56              |

|                         |                                                   |       |                 |                                                  |       |
|-------------------------|---------------------------------------------------|-------|-----------------|--------------------------------------------------|-------|
| Endocrine               | <i>Apium graveolens</i> L.                        | 33,33 | Dermatologiques | <i>Nerium Oleander</i> L.                        | 100,0 |
|                         | <i>Cupressus sempervirens</i> L.                  | 9,15  |                 | <i>Thuja occidentalis</i> L.                     | 100,0 |
|                         | <i>Bunium mauritanicum</i> (Boiss. & Reut.) Batt. | 100,0 |                 | <i>Thymus algériensis</i> (Boiss. & Reut.) Murb. | 100,0 |
|                         | <i>Cynara Cardunculus</i> L.                      | 100,0 |                 | <i>Hertia cheirifolia</i> (L.) Kuntze            | 93,59 |
|                         | <i>Scolymus hispanicus</i> L.                     | 100,0 |                 | <i>Lawsonia inermis</i> L.                       | 62,00 |
|                         | <i>Deverra scoparia</i> Coss. & Durieu            | 95,87 |                 | <i>Daphnee gnidium</i> L.                        | 58,23 |
|                         | <i>Artemisia herba-alba</i> Asso                  | 55,43 |                 | <i>Asphodelus microcarpus</i> Salzm. et Viv.     | 56,12 |
|                         | <i>Olea europaea</i> L.                           | 43,55 |                 | <i>Ficus carica</i> L.                           | 46,70 |
|                         | <i>Citrus limon</i> (L.) Burm.                    | 20,51 |                 | <i>Teucrium polium</i> L.                        | 27,45 |
|                         | <i>O. acaulon</i> L.                              | 100,0 |                 | <i>Artemisia herba-alba</i> Asso                 | 18,78 |
| Breast                  | <i>Aloysia citriodora</i> Panàu                   | 100,0 | Ears            | <i>Lavandula stoechas</i> L.                     | 15,69 |
|                         | <i>Ruta montana</i> (L.) L.                       | 3,48  |                 | <i>Allium sativum</i> L.                         | 8,13  |
| Hematological and Heart | <i>Alanda alata</i> Decne                         | 100,0 |                 | <i>Allium cepa</i> L.                            | 7,10  |
|                         | <i>Urtica dioica</i> L.                           | 100,0 |                 | <i>Asphodelus microcarpus</i> Salzm. et Viv.     | 43,88 |
|                         | <i>Macrochloa tenacissima</i> (L.) Kunth          | 100,0 |                 | <i>Ruta montana</i> (L.) L.                      | 22,97 |
|                         | <i>Mentha spicata</i> L.                          | 60,10 |                 | <i>Allium sativum</i> L.                         | 9,89  |
|                         | <i>Pinus halepensis</i> Mill.                     | 51,06 | Oral care       | <i>Punica granatum</i> L.                        | 43,18 |
|                         | <i>Ocimum basilicum</i> L.                        | 50,35 |                 | <i>Artemisia campestris</i> L.                   | 36,29 |
|                         | <i>Artemisia absinthium</i> L.                    | 18,99 |                 | <i>Pinus halepensis</i> Mill.                    | 21,28 |
|                         | <i>Allium sativum</i> L.                          | 15,60 |                 | <i>Anacyclus pyrethrum</i> (L.) Lag.             | 6,72  |
|                         | <i>Ficus carica</i> L.                            | 11,46 |                 | <i>Marrubium vulgare</i> L.                      | 1,78  |

#### 1.4.4. Parties utilisées des plantes et modes de préparation

L'enquête ethnobotanique a révélé une grande diversité dans l'utilisation des différentes parties des plantes médicinales ainsi que dans les méthodes de préparation employées par les populations locales. Le choix de la partie végétale utilisée dépend généralement de la disponibilité de la plante, de la nature de l'affection traitée et des connaissances traditionnelles transmises au sein de la communauté.

##### a. Parties utilisées

Les feuilles constituaient la partie végétale la plus fréquemment utilisée par les informateurs. Cette préférence peut être expliquée par leur disponibilité permanente, leur facilité

de récolte ainsi que leur richesse en métabolites secondaires bioactifs tels que les polyphénols, flavonoïdes et tanins. Les feuilles étaient principalement employées dans le traitement des troubles digestifs, respiratoires et dermatologiques.

**Les fleurs** représentaient également une partie importante des organes utilisés. Elles étaient particulièrement appréciées pour leurs propriétés supposées apaisantes, antiseptiques et anti-inflammatoires. Dans plusieurs cas, les fleurs étaient utilisées seules ou en association avec d'autres parties végétales afin d'améliorer l'efficacité thérapeutique des préparations traditionnelles.

**Les graines** étaient moins fréquemment utilisées mais demeuraient importantes dans certaines applications spécifiques, notamment pour les traitements digestifs et vétérinaires. Leur utilisation pourrait être liée à leur teneur en huiles, composés phénoliques et autres substances bioactives.

D'autres organes végétaux tels que les racines, les tiges ou les parties aériennes complètes étaient également mentionnés par certains informateurs, bien que leur fréquence d'utilisation soit relativement faible. Cette variation reflète la diversité des pratiques médicinales traditionnelles au sein de la région étudiée <sup>8,238,256,257</sup>.

### **b. Valeur des parties de la plante (Plant Part Value, PPV)**

La valeur des parties de la plante (PPV) permet de déterminer les organes végétaux les plus utilisés dans les préparations traditionnelles. Les feuilles représentaient généralement la partie la plus exploitée, suivies des fleurs, graines ou racines, en raison de leur disponibilité, de leur facilité de récolte et de leur richesse en composés bioactifs. L'analyse de la valeur des parties de la plante fournit un aperçu de l'importance relative des différents organes végétaux utilisés en médecine traditionnelle locale. Comme présenté dans le tableau 5, les feuilles constituaient la partie de la plante la plus fréquemment utilisée, représentant 35,88 % des usages totaux recensés et présentant la PPV la plus élevée (0,359). Cette prédominance des feuilles est généralement attribuée à leur disponibilité tout au long de l'année, à leur facilité de collecte et de préparation, et à leur richesse en métabolites secondaires bioactifs <sup>238</sup>. Les résultats de la présente étude concordent avec des rapports antérieurs <sup>256,257</sup>.

Parmi les parties de plantes recensées, les parties aériennes se classaient au deuxième rang en importance, avec une PPV de 0,260. Les organes souterrains, incluant les racines, les tubercules

et les rhizomes, ont également montré une importance notable (PPV = 0,151). Les fruits (PPV = 0,088), les graines (PPV = 0,058) et les fleurs (PPV = 0,046) ont présenté des valeurs PPV modérées <sup>8</sup>. À l'inverse, d'autres composants tels que la plante entière (PPV = 0,017), l'écorce (PPV = 0,011), les fibres (PPV = 0,007) et le latex (PPV = 0,003) ont affiché des valeurs PPV très faibles. Dans l'ensemble, la prédominance des feuilles et des parties aériennes reflète une stratégie ethnobotanique pratique et durable, car ces organes végétaux renouvelables peuvent être récoltés sans affecter sérieusement la survie de la plante.

**Tableau 5.** Valeur des parties de la plante pour différentes espèces végétales de la zone d'étude.

| Partie de la plante | Feuilles | Fruits | Fleurs | Graines | Parties souterraine | Parties aériennes | Plante entière | Écorce | Latex | Fibres |
|---------------------|----------|--------|--------|---------|---------------------|-------------------|----------------|--------|-------|--------|
| PPV                 | 0,359    | 0,088  | 0,046  | 0,058   | 0,151               | 0,260             | 0,017          | 0,011  | 0,003 | 0,007  |

### c. Modes de préparation

Les populations locales utilisent plusieurs méthodes traditionnelles de préparation afin d'extraire les principes actifs des plantes médicinales. Parmi les techniques les plus couramment rapportées figurent l'infusion, la décoction, la macération et l'application directe des plantes fraîches ou broyées.

L'infusion représentait l'une des méthodes les plus utilisées, particulièrement pour les feuilles et les fleurs. Cette préparation consiste à verser de l'eau chaude sur le matériel végétal puis à laisser reposer pendant quelques minutes avant filtration. Cette méthode est principalement utilisée pour les affections digestives et respiratoires.

La décoction était fréquemment employée pour les parties végétales plus résistantes, telles que les graines, les racines ou certaines tiges. Elle consiste à faire bouillir le matériel végétal dans l'eau pendant une durée déterminée afin de favoriser l'extraction des composés actifs.

La macération était également utilisée dans certaines préparations traditionnelles. Cette méthode repose sur le trempage prolongé du matériel végétal dans l'eau ou dans d'autres solvants à température ambiante afin d'extraire progressivement les substances bioactives. Pour les applications dermatologiques, les plantes étaient souvent utilisées sous forme de cataplasmes, de

pâtes ou de poudres appliquées directement sur la peau. Certaines préparations étaient également mélangées à des huiles, du miel ou d'autres substances naturelles afin d'améliorer leur adhérence ou leurs propriétés thérapeutiques.

Dans les usages vétérinaires, les plantes étaient généralement incorporées au fourrage ou mélangées à l'eau de boisson des animaux. Cette pratique demeure largement répandue dans les zones rurales où l'élevage constitue une activité économique essentielle. L'analyse des techniques de préparation a révélé que la décoction était la méthode la plus couramment utilisée, représentant 28,58 % des préparations rapportées. Les autres méthodes de préparation incluaient la mise en poudre, l'infusion, la consommation sous forme fraîche, le chauffage, l'application topique, le broyage, l'extraction du jus, la macération et la succion.

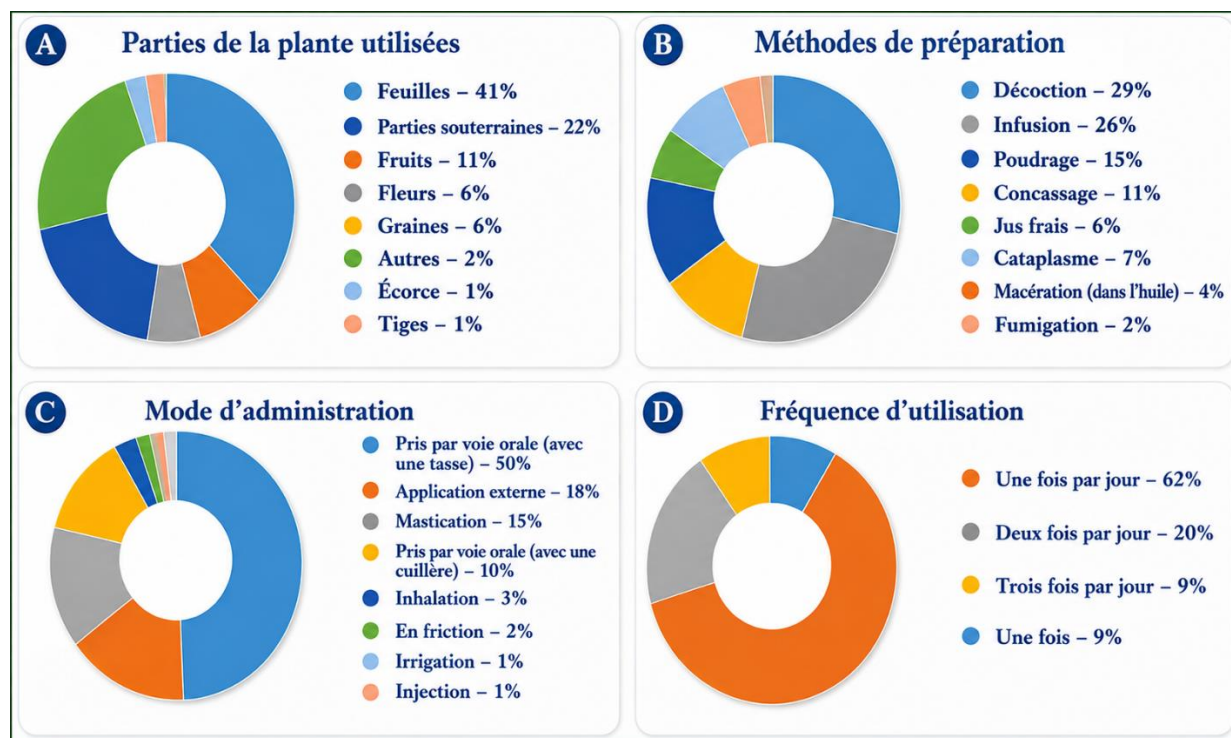
La prédominance de la décoction a été largement documentée dans des études ethnobotaniques menées dans différentes régions <sup>5,46,222,250,251,258,259,260-263</sup>. L'usage répandu de la décoction peut être attribué à sa simplicité, à son efficacité dans l'extraction des composés actifs et à son adéquation pour le traitement des troubles systémiques.

La diversité des modes de préparation observée dans cette étude reflète l'importance des savoirs traditionnels locaux et souligne la richesse du patrimoine ethnobotanique de la région de Chéria. L'analyse des voies d'administration a révélé une préférence dominante pour la prise orale, particulièrement sous forme liquide <sup>236</sup>.

L'administration orale à la tasse était la voie la plus fréquemment citée, représentant 48,60 % de tous les usages rapportés (6794 citations), suivie de l'application topique (17,45 %) et de la mastication (16,08 %). Des résultats similaires ont été observés dans la région du Rif au Maroc <sup>4</sup>.

Les autres voies d'administration incluaient la prise orale à la cuillère (9,32 %), l'inhalation (2,37 %), le lavage (2,77 %), l'instillation dans les yeux ou les oreilles (2,04 %), le massage ou le frottement (1,27 %) et la méthode de succion rarement rapportée (0,07 %) (Figure 4).

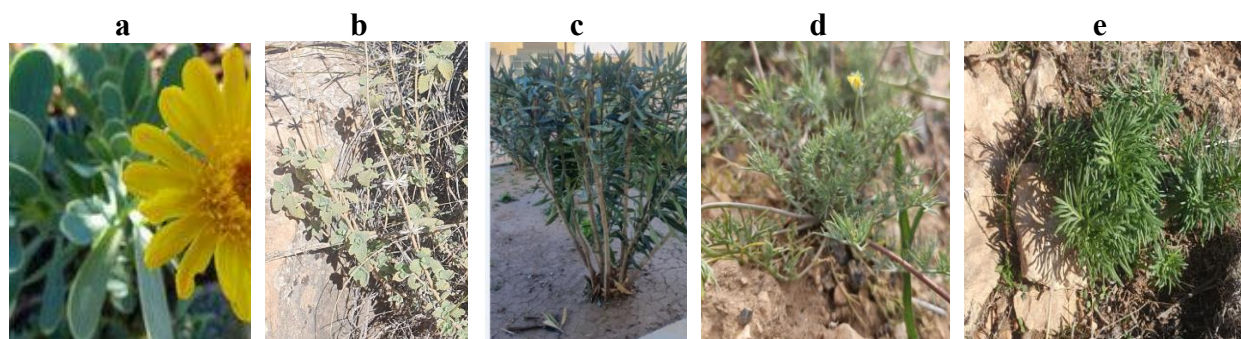
Concernant la fréquence d'administration, la plupart des remèdes étaient pris une fois par jour (64,28 %, 8986 citations). L'administration deux fois par jour représentait 18,69 % des usages rapportés, tandis que les traitements en prise unique (8,31 %) et l'administration trois fois par jour (8,69 %) étaient moins fréquents.



**Figure 4.** Informations relatives à la préparation des plantes : (A) parties de la plante utilisées, (B) méthodes de préparation, (C) mode d'administration, (D) fréquence d'administration.

### 1.5. Précautions et toxicité

Bien que les personnes interrogées aient déconseillé l'utilisation de certains remèdes à base de plantes interdits pendant la grossesse et l'allaitement, elles ont également recommandé aux personnes diabétiques d'éviter les grandes quantités de ces remèdes. Les habitants de la zone d'étude partagent une connaissance commune des cinq plantes toxiques réputées pour leurs effets nocifs. Ces plantes, illustrées dans la figure 5, sont : *Hertia cheirifolia* (L.) Kuntze, *Marrubium vulgare* L, *Nerium Oleander* L, *Ruta montana* (L.)L, *Thapsia Garganica* L.



**Figure 5.** Plantes toxiques selon les informateurs : (a) *Hertia cheirifolia*, (b) *Marrubium vulgare* L., (c) *Nerium oleander* L., (d) *Ruta montana* (L.) L., (e) *Thapsia garganica* L.

Certaines espèces recensées sont reconnues pour leur toxicité, qui peut engendrer de graves risques pour la santé en cas de manipulation ou d'administration inappropriées. Néanmoins, ces plantes restent ancrées dans les pratiques ethnobotaniques locales, soulignant l'importance des savoirs traditionnels pour encadrer leur utilisation sans danger.

La connaissance des dangers potentiels associés aux espèces toxiques joue un rôle crucial dans la prévention des intoxications accidentelles et témoigne de la capacité de la communauté à distinguer les usages thérapeutiques des usages nocifs. Cette compréhension nuancée démontre que les connaissances traditionnelles sur les plantes ne se limitent pas à l'identification des vertus médicinales, mais englobent également la conscience de la toxicité et des limites d'utilisation appropriées.

En recherche ethnobotanique, le recensement des plantes toxiques est donc aussi essentiel que celui des plantes aux propriétés curatives, car ces informations contribuent à la protection de la santé humaine et des écosystèmes locaux. L'inclusion des espèces toxiques dans les inventaires ethnobotaniques apporte un éclairage précieux sur les pratiques de gestion des risques en médecine traditionnelle et favorise la préservation d'une utilisation responsable et éclairée des plantes.

### 1.7. Sélection d'*Onopordum acaulon*

#### a. Justification ethnopharmacologique

La sélection d'*O. acaulon* repose principalement sur son importance ethnopharmacologique dans la région étudiée. Cette espèce était régulièrement mentionnée par les informateurs pour différentes utilisations thérapeutiques et traditionnelles, indiquant un intérêt local significatif. Les connaissances traditionnelles rapportées suggèrent la présence de composés biologiquement actifs susceptibles de présenter des propriétés pharmacologiques et technologiques intéressantes.

#### b. Absence d'études antérieures

Malgré son utilisation traditionnelle par les populations locales, les recherches scientifiques consacrées à *O. acaulon* demeurent très limitées. Peu de données sont disponibles concernant sa composition phytochimique, ses activités biologiques ou son potentiel dans les applications nanotechnologiques et anticorrosion. Cette absence d'études approfondies a renforcé l'intérêt scientifique de cette espèce dans le cadre du présent travail.

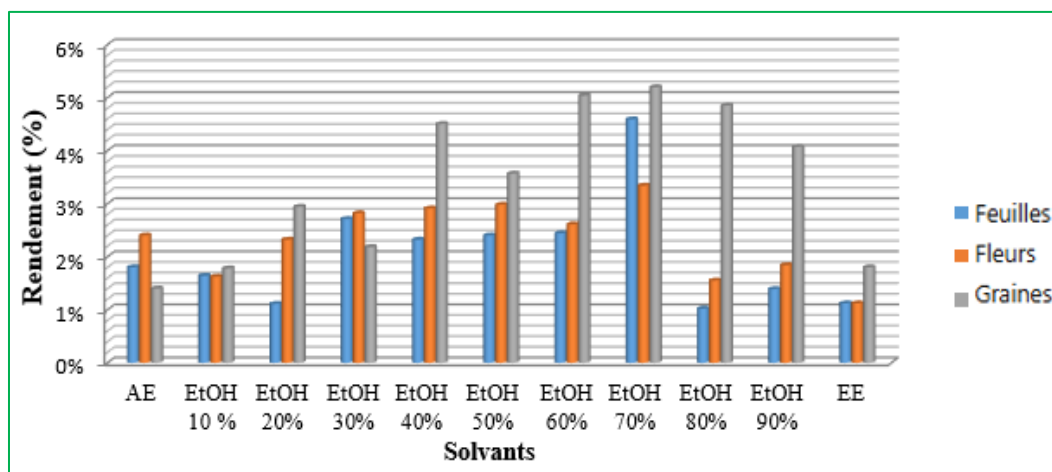
### c. Intérêt scientifique

L'intérêt scientifique d'*O. acaulon* réside dans sa richesse potentielle en métabolites secondaires capables d'intervenir dans les processus de synthèse verte des nanoparticules et dans l'amélioration des propriétés biologiques et anticorrosives. L'étude de cette plante ouvre ainsi des perspectives prometteuses dans les domaines de la chimie verte, de la nanotechnologie, de la protection des matériaux et des applications biomédicales.

## 2. Criblage phytochimique

### 2.1. Rendement d'extraction

Des solvants polaires ont été sélectionnés afin de maximiser l'extraction des composés phénoliques <sup>164</sup>. L'eau et l'éthanol ont été employés en différentes proportions pour obtenir une gamme d'extraits. L'extraction a débuté avec l'eau seule pour produire l'extract aqueux (AE), suivie de mélanges hydroéthanoliques avec des concentrations d'éthanol allant de 10 % à 90 % (v/v), et s'est conclue avec l'éthanol pur pour obtenir l'extract éthanolique (EE). Le rendement d'extraction a été calculé comme le rapport entre la masse sèche de l'extract récupéré et la masse initiale de matériel végétal utilisée (Figure 6).



**Figure 6.** Histogramme des rendements d'extraction d'*Onopordum acaulon*.

Dans toutes les conditions expérimentales, les extraits de graines ont systématiquement présenté les rendements d'extraction les plus élevés. Le rendement maximal a atteint 5.3 % lorsque 70 % d'éthanol étaient utilisés, indiquant une polarité de solvant optimale pour la récupération des constituants des graines. Les extraits de feuilles ont également montré des rendements relativement élevés, avec un maximum d'environ 4,7 % obtenu avec 70 % d'éthanol. À l'inverse, les extraits de fleurs ont affiché des rendements considérablement plus faibles, avec une valeur maximale d'environ 3,5 %. La performance supérieure des mélanges hydroéthanoliques confirme que la combinaison d'éthanol et d'eau est une stratégie efficace pour extraire un large spectre de phytochimiques de polarités variées.

### 2.2. Criblage phytochimique qualitatif

Les propriétés thérapeutiques des plantes médicinales sont largement attribuées à leur teneur en métabolites secondaires <sup>156</sup>. Dans la présente étude, une analyse phytochimique qualitative a été conduite sur différents organes d'*O. acaulon* (feuilles, fleurs et graines) à l'aide d'extraits éthanoliques (EE), hydroalcooliques (HE) et aqueux (AE).

Les résultats de ce criblage sont résumés dans le tableau 6, où la présence et l'absence de chaque classe de composés sont indiquées respectivement par (+) et (-). Le criblage phytochimique a révélé des variations marquées dans la distribution des métabolites secondaires en fonction de l'organe végétal et du solvant d'extraction. Les flavonoïdes, les tanins, les glycosides, les composés phénoliques, les saponines, les coumarines et les protéines ont été détectés de manière constante dans tous les extraits, indiquant leur présence répandue dans les organes aériens de la plante. À l'inverse, certaines classes de métabolites ont montré une distribution spécifique à l'organe. Les anthocyanes, les alcaloïdes, les stérols, les terpénoïdes, les glycosides cardiaques et les cholestérols ont été détectés principalement ou exclusivement dans les extraits de fleurs, mettant en évidence les organes floraux comme la source la plus riche en diversité phytochimique. Les extraits de feuilles ont affiché un profil phytochimique comparativement plus restreint. Le mucilage a été uniquement détecté dans les extraits de graines, tandis que l'émodyne était confinée aux extraits de feuilles. Plusieurs groupes phytochimiques, incluant les phlobatanins, les quinones, les anthraquinones, les lignines et les résines, n'ont été détectés dans aucune des parties de plantes

analysées. Dans l'ensemble, ces résultats soulignent la richesse chimique considérable d'*Onopordum acaulon*, les fleurs émergeant comme l'organe le plus prometteur en termes de diversité phytochimique.

**Tableau 6.** Criblage phytochimique qualitatif des extraits d'*O. acaulon* (EE : extrait éthanolique, HE : extrait hydroéthanolique, AE : extrait aqueux).

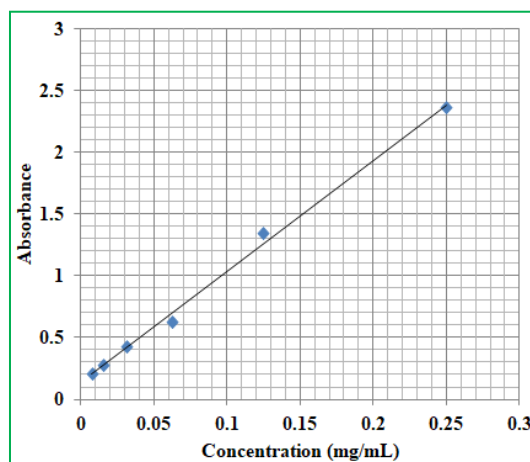
| Composés                          | Feuilles |    |    | Fleurs |    |    | Graines |    |    |
|-----------------------------------|----------|----|----|--------|----|----|---------|----|----|
|                                   | EE       | HE | AE | EE     | HE | AE | EE      | HE | AE |
| <b>Flavonoïdes</b>                | +        | +  | +  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |
| <b>Anthocyanes</b>                | –        | –  | –  | +      | +  | +  | –       | –  | –  |
| <b>Tanins</b>                     | +        | +  | +  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |
| <b>Phlobatanins</b>               | –        | –  | –  | –      | –  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Alcaloïdes</b>                 | –        | –  | –  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |
| <b>Glucides</b>                   | –        | +  | +  | –      | +  | +  | –       | –  | –  |
| <b>Glycosides</b>                 | +        | +  | +  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |
| <b>Phénols</b>                    | +        | +  | +  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |
| <b>Glycosides cardiaques</b>      | –        | –  | –  | +      | +  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Saponines</b>                  | +        | +  | +  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |
| <b>Stérols</b>                    | –        | –  | –  | +      | +  | –  | +       | +  | –  |
| <b>Terpénoïdes</b>                | –        | –  | –  | +      | +  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Quinones</b>                   | –        | –  | –  | –      | –  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Anthraquinones</b>             | –        | –  | –  | –      | –  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Cholestérols</b>               | –        | –  | –  | +      | +  | –  | +       | +  | –  |
| <b>Lignines</b>                   | –        | –  | –  | –      | –  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Acide carboxylique</b>         | –        | –  | –  | –      | –  | +  | –       | –  | –  |
| <b>Résines</b>                    | –        | –  | –  | –      | –  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Coumarines</b>                 | +        | +  | +  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |
| <b>Émodine</b>                    | +        | +  | –  | –      | –  | –  | –       | –  | –  |
| <b>Mucilage</b>                   | –        | –  | –  | –      | –  | –  | +       | +  | +  |
| <b>Protéines et acides aminés</b> | +        | +  | +  | +      | +  | +  | +       | +  | +  |

## 2.3. Dosages quantitatifs

### a. Polyphénols totaux (PT)

La teneur en composés phénoliques totaux des divers extraits de feuilles, fleurs et graines d'*O. acaulon* a été déterminée par l'équation (1), obtenue par extrapolation de la courbe d'étalonnage (Figure 7) :

$$y = 9,0043 x + 0,1319 \quad (1)$$



**Figure 7.** Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

Comme le montre le tableau 7, *O. acaulon* est une source riche en composés phénoliques. La CPT la plus élevée a été enregistrée dans l'extrait hydroéthanolique de fleurs au rapport éthanol/eau 6:4, mesurant 105,037 mg d'équivalent d'acide gallique (EAG) par gramme <sup>264</sup>. À l'inverse, la teneur en phénols la plus faible a été observée dans l'extrait aqueux de feuilles, allant de 1 à 11 mg EAG/g <sup>163</sup>. Les extraits de fleurs ont systématiquement présenté une CPT plus élevée que les feuilles et les graines. Ces résultats confirment que la teneur en composés phénoliques totaux dépend à la fois de la méthode d'extraction et du choix du solvant <sup>154</sup>.

**Tableau 7.** Teneur en polyphenols totaux des différents extraits d'*O. acaulon* (mg EAG/g)

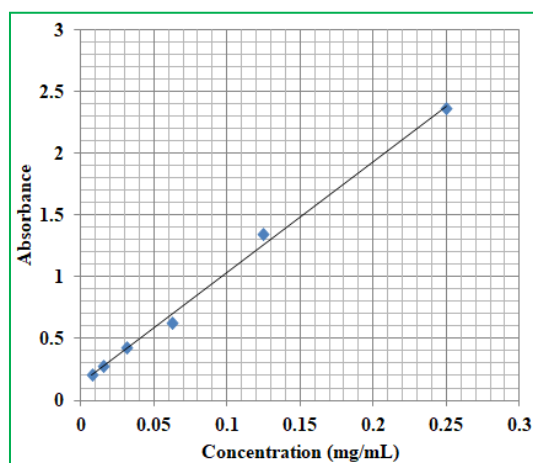
| Extraits (éthanol:eau) | Feuilles      | Fleurs         | Graines       |
|------------------------|---------------|----------------|---------------|
| <b>00:10</b>           | 0,130         | 23,124         | <b>31,550</b> |
| <b>01:09</b>           | 0,703         | 10,913         | 4,948         |
| <b>02:08</b>           | 0,759         | 60,656         | 2,192         |
| <b>03:07</b>           | <b>11,605</b> | 34,406         | 6,854         |
| <b>04:06</b>           | 2,385         | 24,354         | 5,310         |
| <b>05:05</b>           | 0,442         | 42,464         | 9,058         |
| <b>06:04</b>           | 5,774         | <b>105,037</b> | 12,056        |
| <b>07:03</b>           | 2,624         | 84,913         | 8,535         |

|              |       |        |       |
|--------------|-------|--------|-------|
| <b>08:02</b> | 1,524 | 18,661 | 7,468 |
| <b>09:01</b> | 1,352 | 35,302 | 7,562 |
| <b>10:00</b> | 1,954 | 15,431 | 3,446 |

#### b. Flavonoïdes totaux (FT)

Les FT des divers extraits d'*O. acaulon* ont été déterminé par extrapolation de la courbe d'étalonnage définie par l'équation (2) avec  $R^2 = 0,9972$  (Figure 8) :

$$y = 7,2843 x + 0,0375 \quad (2)$$



**Figure 8.** Courbe d'étalonnage de la quercétine.

Comme le montre le tableau 8, la teneur en flavonoïdes totaux (FT) des extraits d'*O. acaulon* a varié significativement selon la partie de la plante et le rapport éthanol-eau utilisé.

**Tableau 8.** Teneur en flavonoïdes totaux des différents extraits d'*O. acaulon* (mg EQ/g).

| Extraits (éthanol:eau) | Feuilles | Fleurs        | Graines       |
|------------------------|----------|---------------|---------------|
| <b>00:10</b>           | 1,733    | 1,376         | 26,943        |
| <b>01:09</b>           | 2,402    | 1,464         | 7,302         |
| <b>02:08</b>           | 1,457    | 6,529         | 8,919         |
| <b>03:07</b>           | 8,176    | 7,322         | <b>31,534</b> |
| <b>04:06</b>           | 2,640    | 6,633         | 9,463         |
| <b>05:05</b>           | 1,834    | 5,210         | 6,834         |
| <b>06:04</b>           | 2,893    | <b>12,815</b> | 10,949        |
| <b>07:03</b>           | 4,036    | 3,683         | 7,506         |
| <b>08:02</b>           | 2,547    | 4,142         | 3,577         |

|       |        |       |       |
|-------|--------|-------|-------|
| 09:01 | 14,227 | 7,754 | 4,980 |
| 10:00 | 8,496  | 6,209 | 3,758 |

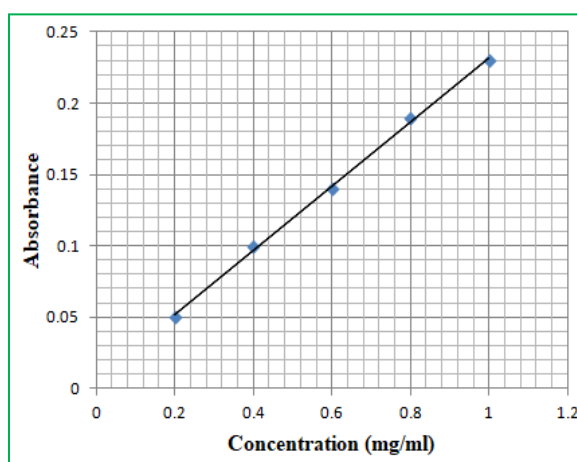
Les graines présentaient les teneurs en flavonoïdes les plus élevées, atteignant un pic de CFT de 31,53 mg EQ/g avec 30 % d'éthanol. Les feuilles contenaient globalement moins de flavonoïdes, leur CFT la plus élevée étant de 14,22 mg EQ/g avec 90 % d'éthanol.

Les fleurs ont montré des teneurs en flavonoïdes modérées, avec une CFT maximale de 12,815 mg EQ/g à 60 % d'éthanol. En résumé, l'efficacité de l'extraction des flavonoïdes dépend fortement à la fois de la partie de la plante et de la polarité du solvant utilisé.

### c. Tanins totaux (TT)

Les TT des extraits ont été déterminé par extrapolation de la courbe d'étalonnage préparée à partir des concentrations de catéchine, définie par l'équation (3) (Figure 9) avec  $R^2 = 0,9985$ , et exprimée en mg d'équivalent de catéchine par gramme (mg EC/g) :

$$y = 0,225 x + 0,007 \quad (3)$$



**Figure 9.** Courbe d'étalonnage de la catéchine.

Ces résultats, résumés dans le tableau 9, démontrent que l'extrait hydroéthanolique de fleurs au rapport éthanol/eau 2:8 contient une quantité statistiquement significative de tanins, avec une valeur de 143,866 mg EC/g, comparée aux autres extraits. Il est suivi par l'extrait aqueux de fleurs, qui présente 96,533 mg EC/g.

Les feuilles et les graines ont présenté une teneur en tanins totaux (CTT) plus faible, à l'exception de l'extrait aqueux de graines et de l'extrait hydroalcoolique de feuilles, qui ont montré des valeurs respectives de 84 mg EC/g et 85 mg EC/g.

**Tableau 9.** Teneur en tanins totaux des différents extraits d'*O. acaulon* (mg EC/g).

| Extraits (éthanol:eau) | Feuilles      | Fleurs         | Graines   |
|------------------------|---------------|----------------|-----------|
| <b>00:10</b>           | 57,2          | 96,533         | <b>84</b> |
| <b>01:09</b>           | 58,675        | 23,76          | 1,054     |
| <b>02:08</b>           | 37,74         | <b>143,866</b> | 25,619    |
| <b>03:07</b>           | <b>85,515</b> | 6,266          | 28,573    |
| <b>04:06</b>           | 26,293        | 6,466          | 7,203     |
| <b>05:05</b>           | 1,6           | 84,102         | 10,301    |
| <b>06:04</b>           | 31,448        | 48,148         | 4,829     |
| <b>07:03</b>           | 1,766         | 34,986         | 1,119     |
| <b>08:02</b>           | 0,226         | 0,344          | 12,497    |
| <b>09:01</b>           | 27,491        | 1,226          | 4,072     |
| <b>10:00</b>           | 1,742         | 12,942         | 2,08      |

## d. Anthocyanes totales (AT)

La teneur en anthocyanes totales (AT) des extraits de fleurs d'*Onopordum acaulon*, déterminée par la méthode du pH différentiel (Tableau 10), a montré une variation significative selon la polarité du solvant d'extraction.

**Tableau 10.** Teneur en anthocyanes totales (CAT) des extraits de fleurs d'*O. acaulon* (mg/L).

| Extraits (Éthanol:eau) | AT Fleurs     |
|------------------------|---------------|
| <b>00:10</b>           | 6,419         |
| <b>01:09</b>           | <b>52,157</b> |
| <b>02:08</b>           | 18,456        |
| <b>03:07</b>           | 9,629         |
| <b>04:06</b>           | 11,234        |
| <b>05:05</b>           | 8,827         |
| <b>06:04</b>           | 20,863        |
| <b>07:03</b>           | 19,258        |
| <b>08:02</b>           | 16,851        |
| <b>09:01</b>           | 3,210         |

|              |       |
|--------------|-------|
| <b>10:00</b> | 3,210 |
|--------------|-------|

La concentration la plus élevée a été enregistrée avec le mélange 10 % éthanol:90 % eau (01:09), donnant 52,16 mg/L, indiquant qu'une proportion élevée d'eau dans le système de solvant améliore l'extraction des anthocyanes. Des valeurs modérées ont été observées avec des rapports de solvant allant de 40 % à 70 % d'éthanol. À l'inverse, les teneurs en anthocyanes les plus faibles ont été obtenues avec l'éthanol pur (10:00) et l'éthanol quasi pur (09:01), toutes deux à 3,21 mg/L.

#### e. Alcaloïdes totaux

La teneur en alcaloïdes totaux des extraits de fleurs et de graines d'*Onopordum acaulon*, déterminée par la méthode gravimétrique (Tableau 11).

**Tableau 11.** Teneur en alcaloïdes totaux des extraits de fleurs et des graines d'*O. acaulon* (mg/g de poids sec).

| Extraits (éthanol:eau) | Fleurs       | Graines      |
|------------------------|--------------|--------------|
| <b>Plante sèche</b>    | 31           | 10,04        |
| <b>00:10</b>           | 32           | 15,6         |
| <b>01:09</b>           | 82           | 30           |
| <b>02:08</b>           | 81,6         | 38           |
| <b>03:07</b>           | 128,4        | 45,6         |
| <b>04:06</b>           | 120,8        | 44,8         |
| <b>05:05</b>           | 203,6        | 58,8         |
| <b>06:04</b>           | 232,4        | <b>116,4</b> |
| <b>07:03</b>           | 92           | 112,8        |
| <b>08:02</b>           | 189,2        | 116          |
| <b>09:01</b>           | <b>245,6</b> | 71,2         |
| <b>10:00</b>           | 226,8        | 28           |

Le tableau 11 montre une dépendance claire vis-à-vis de la polarité du solvant. Dans les extraits de fleurs, les concentrations d'alcaloïdes les plus élevées ont été enregistrées avec des rapports d'éthanol élevés : 245,6 mg/g avec 90 % d'éthanol (09:01), 232,4 mg/g avec 60 % d'éthanol (06:04) et 226,8 mg/g avec l'éthanol absolu (10:00).

À l'inverse, l'extraction avec 10 % d'éthanol (00:10) n'a donné que 32 mg/g. Dans les graines, le profil d'extraction différait légèrement.

La teneur maximale en alcaloïdes a été observée à des rapports d'éthanol intermédiaires, en particulier 60 % d'éthanol (116,4 mg/g), 80 % d'éthanol (116 mg/g) et 70 % d'éthanol (112,8 mg/g). De manière intéressante, la teneur en alcaloïdes a fortement diminué dans l'éthanol pur, n'atteignant que 28 mg/g.

### 3. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO

#### 3.1. Synthèse verte des ZnO-Nps

La synthèse verte des ZnO-Nps constitue une approche écologique et durable permettant de remplacer les méthodes chimiques conventionnelles souvent associées à l'utilisation de réactifs toxiques et de conditions expérimentales sévères. Dans cette étude, les extraits d'*O. acaulon* ont été utilisés comme agent complexant des ions  $Zn^{2+}$  et stabilisant les nanoparticules de ZnO.

La synthèse a été réalisée à partir de chlorure de zinc comme précurseur métallique, en présence des extraits végétaux ou du matériel végétal sec. Après ajustement du pH en milieu alcalin et chauffage sous agitation, la formation d'un précipité blanc a indiqué la formation des nanoparticules de ZnO. Cette approche met en évidence le rôle des biomolécules végétales dans la conversion des ions  $Zn^{2+}$  en structures nanométriques stables.

##### a. Mécanisme de réduction et de stabilisation

Le mécanisme de synthèse verte des ZnO-Nps repose principalement sur l'intervention des métabolites secondaires présents dans les extraits végétaux. Les composés phénoliques, flavonoïdes, tanins, protéines et autres biomolécules possèdent des groupements fonctionnels actifs capables d'interagir avec les ions métalliques.

Dans un premier temps, les biomolécules végétales complexent les ions  $Zn^{2+}$  présents dans la solution, favorisant leur hydrolyse et la formation d'intermédiaires hydroxylés. En milieu alcalin, l'ajout de NaOH conduit à la formation d'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$ , qui se transforme ensuite en oxyde de zinc (ZnO) après chauffage et calcination.

Les composés phytochimiques jouent également un rôle essentiel dans la stabilisation des nanoparticules formées. Les groupements hydroxyles, carbonyles et carboxyles présents dans les métabolites secondaires s'adsorbent à la surface des nanoparticules, limitant leur agrégation et

contrôlant leur croissance. Cette stabilisation biologique permet l'obtention de nanoparticules plus homogènes et plus dispersées.

- Le mécanisme global peut être résumé par les étapes suivantes.
- Complexation des ions  $Zn^{2+}$  par les biomolécules végétales.
- Formation d'hydroxyde de zinc en milieu alcalin.
- Nucléation et croissance des nanoparticules.
- Stabilisation des ZnO-Nps par adsorption des métabolites secondaires.
- Conversion finale en ZnO cristallin après traitement thermique.

### b. Influence des extraits végétaux

Les résultats obtenus ont montré que la nature de l'extrait végétal influence fortement les propriétés des nanoparticules synthétisées. Les différences observées peuvent être attribuées à la composition phytochimique spécifique des extraits, notamment à leur teneur en polyphénols, flavonoïdes et autres molécules réductrices.

Les extraits riches en composés phénoliques favorisent généralement une nucléation rapide et une meilleure stabilisation des nanoparticules, conduisant à des tailles plus réduites et à une distribution plus homogène. À l'inverse, les variations de concentration en biomolécules peuvent influencer la vitesse de croissance des cristallites, la morphologie des particules et leur degré d'agrégation.

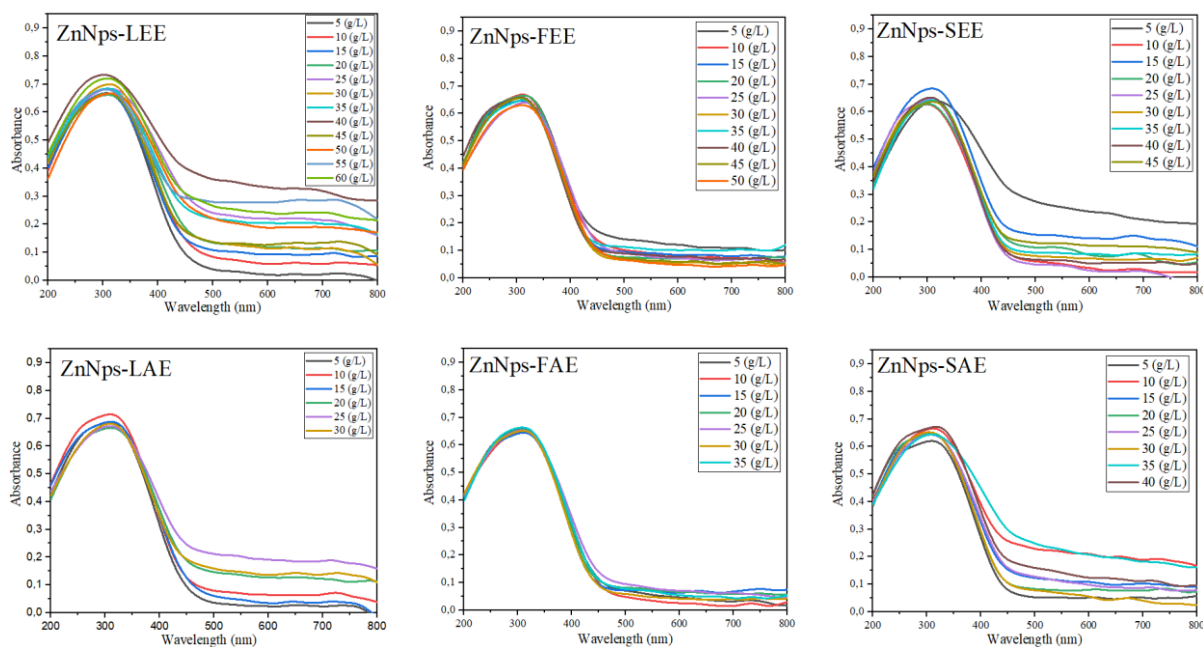
L'utilisation des extraits hydroéthanoliques a permis d'extraire une plus grande diversité de métabolites secondaires, ce qui peut améliorer les processus de réduction et de stabilisation par rapport aux extraits purement aqueux. De même, les différences observées entre les feuilles, fleurs et graines peuvent être liées à la variabilité naturelle de leurs compositions chimiques.

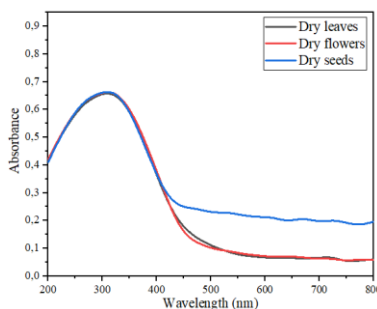
Par ailleurs, la concentration de l'extrait végétal joue un rôle déterminant dans la synthèse des nanoparticules. Une augmentation de la concentration en extraits peut fournir davantage de molécules stabilisantes, améliorant ainsi la dispersion des nanoparticules. Cependant, des concentrations excessives peuvent également favoriser l'agglomération ou modifier la morphologie des particules obtenues. Ainsi, les extraits d'*O. acaulon* apparaissent comme des agents biologiques efficaces pour la synthèse verte des ZnO-Nps, permettant d'obtenir des nanoparticules présentant des propriétés adaptées aux applications anticorrosion et biologiques étudiées dans ce travail.

### 3.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible a été employée pour étudier les propriétés optiques des ZnO-Nps synthétisées à l'aide de différentes parties et extraits d'*Onopordum acaulon*, incluant les feuilles, les fleurs et les graines (Figure 10). Cette technique est largement utilisée comme méthode rapide et non destructive pour confirmer la formation des nanoparticules par l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques dans la région ultraviolette <sup>265</sup>. Dans la présente étude, tous les échantillons synthétisés ont présenté un pic d'absorption caractéristique dans la gamme de 310 à 370 nm, confirmant la formation réussie des nanoparticules de ZnO <sup>176,266</sup>.

Pour la synthèse médiée par l'extrait de feuilles, les nanoparticules de ZnO synthétisées à l'aide de l'extrait éthanolique (ZnO-Nps-LEE) ont affiché un pic d'absorption fort et bien défini centré autour de 370 à 375 nm, en particulier à une concentration de 10 g/L. La netteté et l'intensité élevée de ce pic indiquent une cristallinité accrue et une distribution de taille de particules relativement uniforme <sup>267</sup>.





**Figure 10.** Spectre UV-Vis des ZnO-Nps synthétisées à l'aide des feuilles, fleurs et graines sèches ainsi que de leurs extraits éthanolique et aqueux.

Une tendance similaire a été observée pour les extraits dérivés des fleurs et des graines. Les extraits éthanoliques, en particulier les extraits de feuilles et de fleurs à une concentration de 10 g/L, ont été identifiés comme les conditions de synthèse les plus efficaces. L'absence de bandes d'absorption secondaires ou liées aux impuretés dans tous les spectres confirme la haute pureté des nanoparticules de ZnO synthétisées <sup>268</sup>.

### 3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

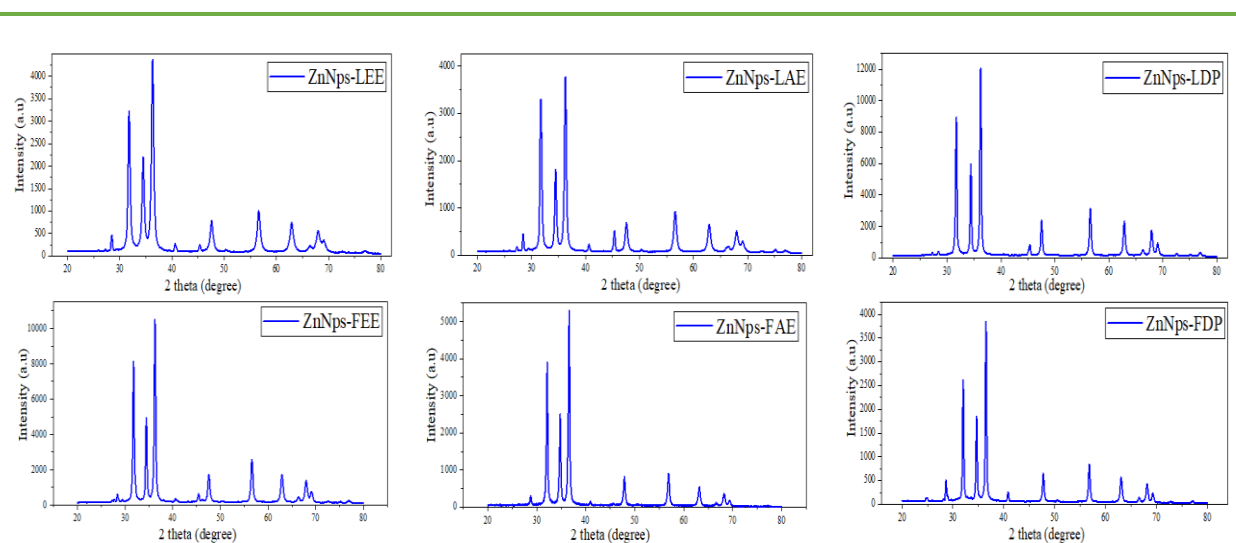
La figure 11 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des ZnO-Nps synthétisées à partir des parties aériennes d'*O. acaulon* selon trois méthodes différentes : extrait éthanolique, extrait aqueux et poudre végétale sèche. Les pics de diffraction observés confirment la formation d'une structure cristalline hexagonale wurtzite du ZnO, en accord avec les fiches standard JCPDS. Des pics proéminents apparaissent aux valeurs  $2\theta$  proches de  $31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $66^\circ$ ,  $68^\circ$  et  $69^\circ$ , correspondant respectivement aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (200) et (201), caractéristiques du ZnO pur <sup>269,270</sup>. L'absence de pics étrangers indique que les nanoparticules synthétisées sont exemptes d'impuretés. Les tailles moyennes de cristallites ont été calculées à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer. Les tailles de cristallites résultantes étaient d'environ 11,21 nm, 14,60 nm, 17,84 nm, 15,39 nm, 16,40 nm, 18,12 nm, 11,58 nm, 15,26 nm et 17,45 nm respectivement pour ZnO-Nps-LEE, ZnO-Nps-LAE, ZnO-Nps-LDP, ZnO-Nps-FEE, ZnO-Nps-FAE, ZnO-Nps-FDP, ZnO-Nps-SEE, ZnO-Nps-SAE et ZnO-Nps-SDP (Tableau 12). Toutes les valeurs étant inférieures à 100 nm, les résultats confirment la formation réussie des ZnO-Nps. La taille de cristallite légèrement plus petite observée pour les nanoparticules dérivées de

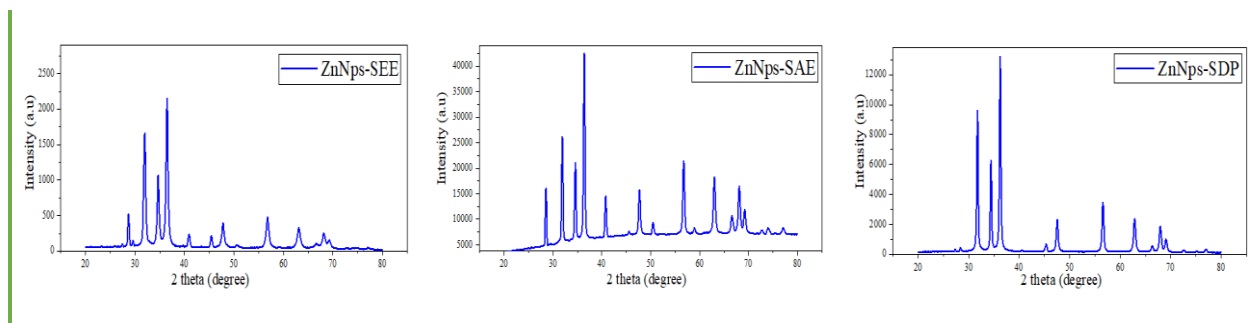
l'extrait éthanolique peut être attribuée à une concentration plus élevée de phytochimiques aux fortes capacités de stabilisation et d'encapsulation.

**Tableau 12.** Paramètres de diffraction des rayons X et taille des cristallites des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir des extraits de feuilles, fleurs et graines d'*O. acaulon* (extrait).

|                    | hkl | 2 theta (degree) | FWHM (degree) | Crystallite size (nm) | D(nm) |
|--------------------|-----|------------------|---------------|-----------------------|-------|
| <b>ZnO-Nps-LEE</b> | 100 | 31.77            | 0.5215        | 14.649                | 11.21 |
|                    | 002 | 34.47            | 0.6207        | 12.222                |       |
|                    | 101 | 36.27            | 0.5907        | 12.779                |       |
|                    | 102 | 47.58            | 0.7176        | 10.129                |       |
|                    | 110 | 56.61            | 0.7461        | 9.374                 |       |
|                    | 103 | 62.92            | 0.8329        | 8.135                 |       |
| <b>ZnO-Nps-LAE</b> | 100 | 31.72            | 0.4184        | 18.261                | 14.60 |
|                    | 002 | 34.45            | 0.4340        | 17.479                |       |
|                    | 101 | 36.27            | 0.4462        | 16.916                |       |
|                    | 102 | 47.57            | 0.5538        | 13.124                |       |
|                    | 110 | 56.58            | 0.6174        | 11.328                |       |
|                    | 103 | 62.89            | 0.6434        | 10.533                |       |
| <b>ZnO-Nps-LDP</b> | 100 | 31.71            | 0.3172        | 24.087                | 17.84 |
|                    | 002 | 34.41            | 0.3035        | 25.002                |       |
|                    | 101 | 36.22            | 0.3138        | 24.058                |       |
|                    | 102 | 47.52            | 0.3602        | 20.182                |       |
|                    | 110 | 56.56            | 0.4161        | 16.812                |       |
|                    | 103 | 62.86            | 0.4608        | 14.707                |       |
|                    | 112 | 66.34            | 0.6129        | 10.848                |       |
|                    | 200 | 67.93            | 0.5024        | 13.113                |       |
| <b>ZnO-Nps-FEE</b> | 221 | 69.05            | 0.5561        | 11.768                | 15.39 |
|                    | 100 | 31.75            | 0.3759        | 20.326                |       |
|                    | 002 | 34.44            | 0.3825        | 19.835                |       |
|                    | 101 | 36.25            | 0.3979        | 18.971                |       |
|                    | 102 | 47.56            | 0.5211        | 13.949                |       |
|                    | 110 | 56.59            | 0.5206        | 13.435                |       |
|                    | 103 | 62.90            | 0.6018        | 11.260                |       |
|                    | 112 | 67.98            | 0.6600        | 9.978                 |       |
| <b>ZnO-Nps-FAE</b> | 100 | 32.08            | 0.3645        | 20.944                | 16.40 |
|                    | 002 | 34.75            | 0.4034        | 18.794                |       |
|                    | 101 | 36.57            | 0.3921        | 19.235                |       |
|                    | 102 | 47.86            | 0.4692        | 15.474                |       |
|                    | 110 | 56.89            | 0.4786        | 14.594                |       |
|                    | 103 | 63.15            | 0.5167        | 13.097                |       |
|                    | 112 | 68.22            | 0.5168        | 12.726                |       |
| <b>ZnO-Nps-FDP</b> | 200 | 32.00            | 0.2880        | 26.512                | 18.12 |
|                    | 002 | 34.66            | 0.3091        | 24.530                |       |
|                    | 101 | 36.48            | 0.3123        | 24.156                |       |

|                    |     |       |        |        |       |
|--------------------|-----|-------|--------|--------|-------|
|                    | 102 | 47.78 | 0.3744 | 19.398 |       |
|                    | 110 | 56.83 | 0.4016 | 17.394 |       |
|                    | 103 | 63.09 | 0.4853 | 13.948 |       |
|                    | 112 | 66.64 | 0.5473 | 12.128 |       |
|                    | 200 | 68.18 | 0.5144 | 12.789 |       |
|                    | 221 | 69.30 | 0.5338 | 12.240 |       |
| <b>ZnO-Nps-SEE</b> | 100 | 31.94 | 0.5097 | 14.982 | 11.58 |
|                    | 002 | 34.68 | 0.5196 | 14.591 |       |
|                    | 101 | 36.47 | 0.5126 | 14.719 |       |
|                    | 102 | 47.77 | 0.5979 | 12.147 |       |
|                    | 110 | 56.78 | 0.6622 | 10.552 |       |
|                    | 103 | 63.10 | 0.7062 | 9.5852 |       |
| <b>ZnO-Nps-SAE</b> | 112 | 68.29 | 1.4618 | 4.4975 | 20.28 |
|                    | 100 | 31.91 | 0.3279 | 23.288 |       |
|                    | 002 | 34.58 | 0.3387 | 22.389 |       |
|                    | 101 | 36.40 | 0.3538 | 21.325 |       |
|                    | 102 | 40.77 | 0.3201 | 23.259 |       |
|                    | 103 | 56.73 | 0.4225 | 16.541 |       |
| <b>ZnO-Nps-SDP</b> | 112 | 63.02 | 0.4553 | 14.875 | 17.45 |
|                    | 100 | 31.73 | 0.3291 | 23.213 |       |
|                    | 002 | 34.41 | 0.3270 | 23.204 |       |
|                    | 101 | 36.23 | 0.3441 | 21.937 |       |
|                    | 102 | 47.53 | 0.4357 | 16.686 |       |
|                    | 110 | 56.58 | 0.4220 | 16.573 |       |
|                    | 103 | 62.86 | 0.4965 | 13.649 |       |
|                    | 112 | 66.37 | 0.4288 | 15.502 |       |
|                    | 200 | 67.95 | 0.5016 | 13.135 |       |
|                    | 221 | 69.07 | 0.4958 | 13.199 |       |



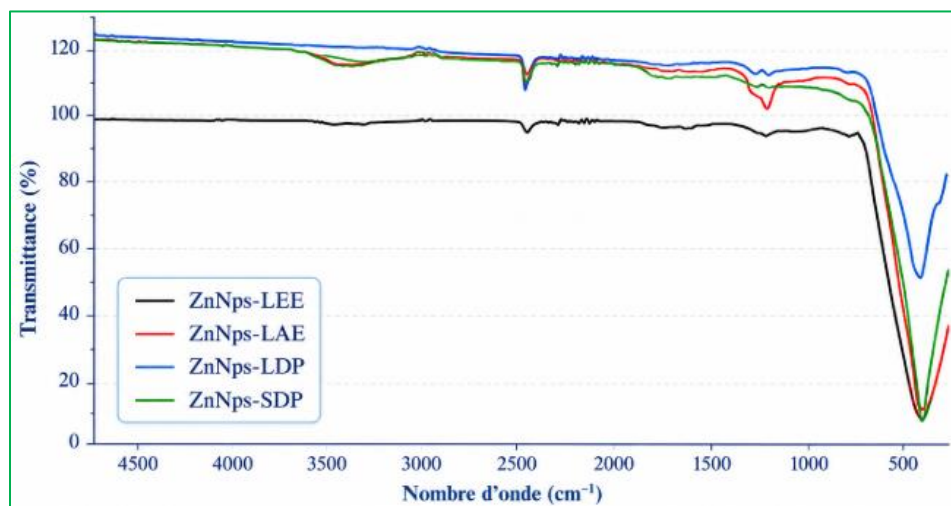


**Figure 11.** Diagrammes de diffraction des rayons X du ZnO synthétisé à l'aide de différents extraits des parties aériennes (feuilles, fleurs et graines) d'*O. acaulon*

### 3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour confirmer la formation des liaisons ZnO dans les ZnO-Nps synthétisées. Les spectres FTIR des nanoparticules de ZnO obtenues à partir de l'extrait éthanolique de feuilles (ZnO-Nps-LEE), de l'extrait aqueux de feuilles (ZnO-Nps-LAE), de la poudre de feuilles (ZnO-Nps-LDP) et de la poudre sèche de graines (ZnO-Nps-SDP) sont présentés dans la figure 12.

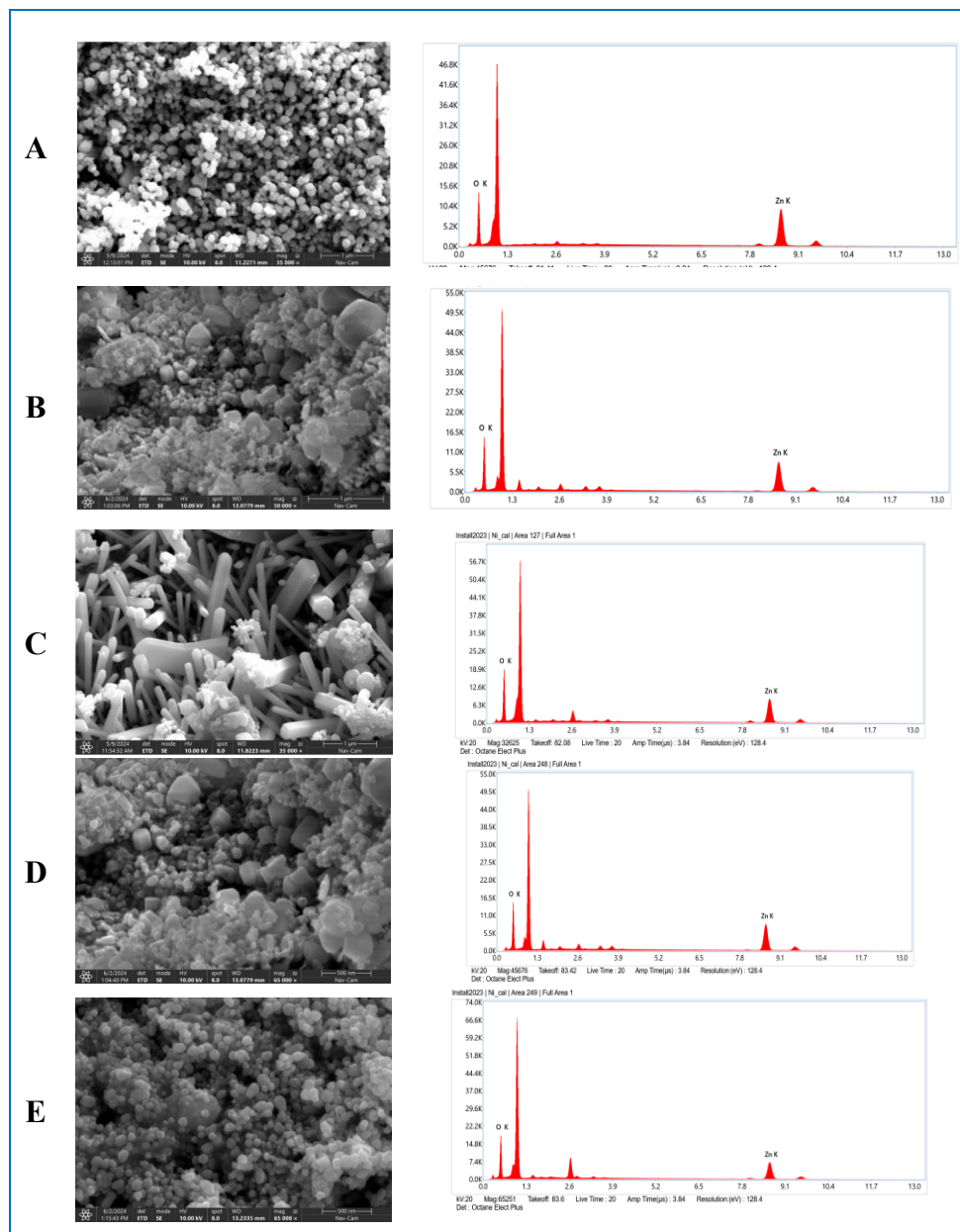
Les bandes d'absorption observées autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations d'élongation C–H des groupes aliphatiques, indiquant la présence de constituants organiques provenant des extraits végétaux. De plus, les bandes détectées dans la région de  $1600$  à  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation C=O ou C=C, caractéristiques des groupes fonctionnels carbonyle ou aromatiques communément présents dans les flavonoïdes et les composés polyphénoliques. Surtout, une bande d'absorption nette apparaissant dans la gamme de  $400$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  dans tous les échantillons est attribuée aux modes vibrationnels caractéristiques des liaisons Zn–O, confirmant ainsi la synthèse réussie des nanoparticules de ZnO <sup>178,265</sup>. Dans l'ensemble, l'analyse FTIR confirme que les phytochimiques présents dans les extraits d'*O. acaulon* jouent un rôle crucial à la fois dans la réduction des ions zinc et la stabilisation des nanoparticules de ZnO synthétisées.



**Figure 12.** Spectres FTIR des ZnO-Npssynthétisées à partir de l'extrait éthanolique de feuilles, de l'extrait aqueux, de la poudre sèche et de la poudre sèche de graines d'*Onopordum acaulon*.

### 3.5. Analyse MEB/EDS

La morphologie de surface des nanoparticules de ZnO synthétisées par voie verte à l'aide des extraits de feuilles, de fleurs et de graines d'*O. acaulon* a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB), comme illustré dans la figure 13.



**Figure 13.** Micrographies MEB et spectres EDS correspondants du ZnO-NP synthétisé à partir de : (A) extrait éthanolique de feuilles, (B) extrait aqueux de feuilles, (C) poudre sèche de feuilles, (D) poudre sèche de fleurs, et (E) poudre sèche de graines de la plante *O. acaulon*.

Les micrographies ont été enregistrées à différents grossissements (500 nm et 1  $\mu$ m). Les images MEB ont révélé des différences morphologiques notables selon la partie de la plante employée durant la synthèse. Les nanoparticules de ZnO obtenues à partir des extraits de feuilles ont montré des structures hexagonales bien développées en forme de bâtonnets avec des surfaces relativement lisses et un arrangement plus uniforme, caractéristique de la morphologie cristalline wurtzite du ZnO. À l'inverse, les nanoparticules synthétisées à l'aide des extraits de fleurs et de graines ont présenté des formes principalement sphériques avec un degré d'aggrégation plus élevé.

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a confirmé que le zinc et l'oxygène étaient les principaux constituants élémentaires de tous les échantillons synthétisés. Ces observations soulignent le rôle significatif de la composition phytochimique associée à chaque partie de la plante dans le procédé de synthèse verte, qui influence directement la morphologie et la composition élémentaire des nanoparticules.

### 3.6. Discussion générale

Les résultats obtenus lors de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO ont montré que les propriétés finales des nanoparticules dépendent fortement de la nature des extraits végétaux utilisés ainsi que de leur composition phytochimique. Les différences observées au niveau de la taille des particules, de leur morphologie et de leur degré d'agglomération peuvent être expliquées par les variations de concentration et de diversité des métabolites secondaires présents dans les différents extraits d'*Onopordum acaulon*.

#### a. Effet du type d'extrait

Le type d'extraction influence directement la composition chimique des extraits végétaux et, par conséquent, les mécanismes de synthèse des nanoparticules. Les extraits hydroéthanoliques ont généralement permis l'obtention de nanoparticules plus homogènes et mieux dispersées que les extraits aqueux ou les poudres végétales. Cette différence peut être attribuée à la capacité du mélange hydroéthanolique à extraire simultanément des composés polaires et semi-polaires, notamment les polyphénols, flavonoïdes et tanins.

Les extraits aqueux, bien qu'efficaces dans la synthèse des ZnO-Nps, contiennent principalement des composés hydrophiles, ce qui peut limiter la diversité des molécules impliquées dans la réduction et la stabilisation des nanoparticules. En revanche, l'utilisation directe de la

poudre végétale sèche peut conduire à des systèmes plus complexes contenant des fibres végétales, des polysaccharides et des biomolécules insolubles susceptibles d'influencer la croissance des particules et leur tendance à l'agglomération.

Les variations observées entre les feuilles, les fleurs et les graines peuvent également être expliquées par leurs profils phytochimiques spécifiques. Les feuilles et les fleurs, souvent plus riches en composés phénoliques et flavonoïdes, favorisent généralement une meilleure réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et une stabilisation plus efficace des nanoparticules. Les graines peuvent contenir davantage de composés lipidiques ou protéiques, modifiant ainsi les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline.

### **b. Relation phytochimie – taille – morphologie**

Les résultats obtenus mettent en évidence une relation étroite entre la composition phytochimique des extraits végétaux et les caractéristiques structurales des nanoparticules synthétisées.

Les extraits riches en composés phénoliques et flavonoïdes favorisent généralement une nucléation rapide des nanoparticules grâce à leurs propriétés réductrices élevées. Une nucléation rapide conduit à la formation d'un grand nombre de noyaux de croissance simultanés, limitant ainsi l'augmentation excessive de la taille des particules et permettant l'obtention de nanoparticules plus fines.

Les métabolites secondaires jouent également un rôle majeur dans le contrôle de la morphologie des nanoparticules. Les biomolécules adsorbées à la surface des cristaux peuvent ralentir la croissance de certains plans cristallographiques, influençant ainsi la forme finale des nanoparticules. Cette interaction peut conduire à des morphologies variées telles que des particules sphériques, quasi-sphériques, hexagonales ou agglomérées.

La présence de tanins, polysaccharides et protéines peut également contribuer à la stabilisation colloïdale des nanoparticules en formant une couche protectrice autour des particules, limitant leur agrégation. À l'inverse, une faible concentration en agents stabilisants favorise l'agglomération et l'augmentation de la taille apparente des nanoparticules.

Ainsi, les propriétés structurales et morphologiques des ZnO-Nps apparaissent fortement dépendantes de la richesse phytochimique des extraits utilisés. Cette relation confirme l'importance

du choix de l'extrait végétal dans l'optimisation des nanoparticules destinées aux applications biologiques et anticorrosion.

### 4. Application des extraits végétaux et des ZnO-Nps dans le zingage électrolytique

#### 4.1. Études électrochimiques des revêtements de zinc

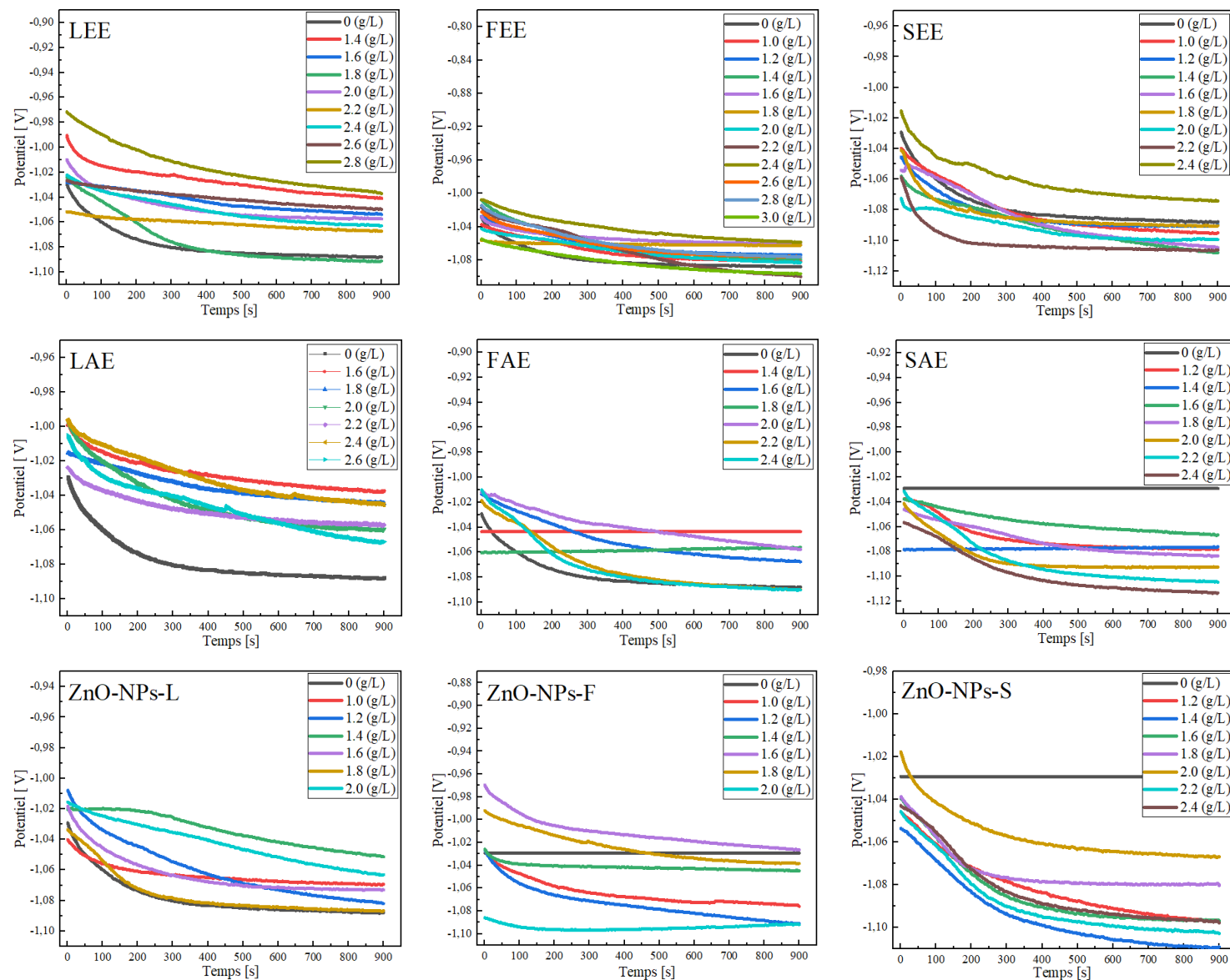
##### 4.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Le suivi du potentiel à circuit ouvert (Open Circuit Potential) constitue une méthode préliminaire essentielle pour évaluer le comportement électrochimique des revêtements de zinc en milieu corrosif. Cette technique permet d'observer l'évolution spontanée du potentiel de l'électrode sans application de courant externe, fournissant ainsi des informations sur la stabilité du revêtement et les phénomènes de corrosion à l'interface métal/solution.

Dans cette étude, les mesures d'OCP ont été réalisées dans l'eau de mer naturelle afin de simuler un environnement corrosif réel (Figure 14). Après immersion des échantillons revêtus, le potentiel a été enregistré en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire. Une stabilisation progressive du potentiel traduit généralement la formation d'une couche protectrice à la surface du revêtement, tandis qu'une dérive vers des valeurs plus négatives indique une augmentation de l'activité corrosive.

Les revêtements obtenus en présence des extraits végétaux et/ou des nanoparticules de ZnO ont montré des potentiels plus nobles que le bain témoin, suggérant une amélioration de la stabilité électrochimique. Cette amélioration peut être attribuée à l'adsorption des composés phytochimiques sur la surface métallique ainsi qu'à la formation de dépôts plus homogènes et compacts.

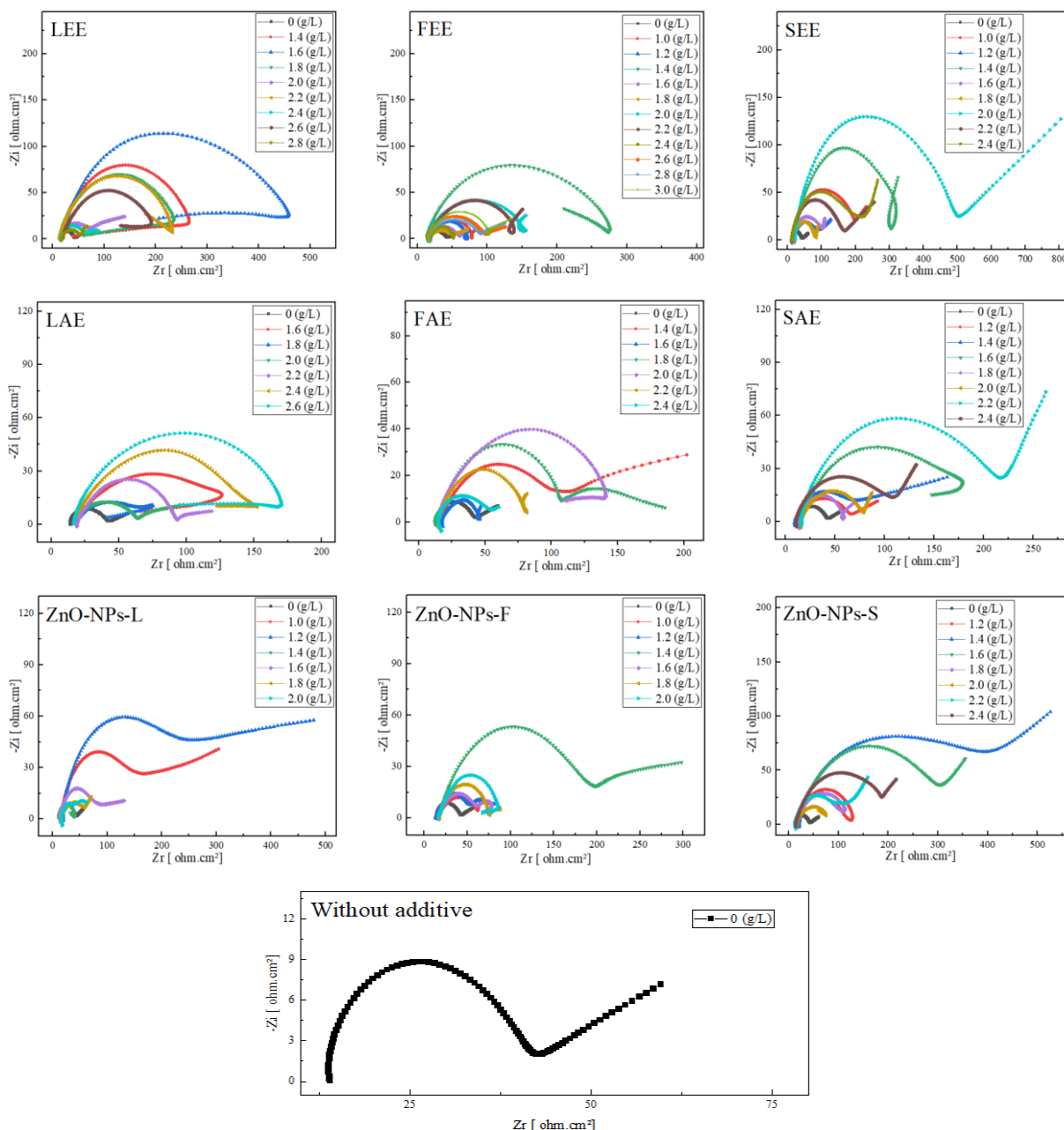
L'analyse des courbes OCP permet également de déterminer le temps nécessaire à la stabilisation du système avant la réalisation des essais électrochimiques ultérieurs, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les courbes de polarisation de Tafel.



**Figure 14.** Évolution de l'OCP en fonction du temps

### 4.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique, technique puissante et non destructive, a été employée pour évaluer l'effet des différents additifs sur la résistance à la corrosion des revêtements <sup>271</sup> (Figure 15).



**Figure 15.** Diagrammes de Nyquist de l'acier zingué revêtu en l'absence et en présence de différentes concentrations de : LEE, FEE, SEE, LAE, FAE, SAE, ZnO-Nps-LDP, ZnO-Nps-FDP, ZnO-Nps-SDP, et sans additif, respectivement, en milieu eau de mer naturelle.

Un élargissement notable du diamètre du demi-cercle dans les diagrammes de Nyquist pour les échantillons revêtus en présence d'extraits végétaux indique une amélioration significative de la résistance à la corrosion par rapport aux revêtements produits sans additifs. Tous les spectres présentent un demi-cercle capacitif initial aux hautes fréquences, caractéristique typiquement associée aux processus de corrosion contrôlés par le transfert de charge <sup>272</sup>. Notamment, les échantillons revêtus avec des concentrations spécifiques d'extraits végétaux ont affiché une réponse d'impédance distinctive caractérisée par une boucle capacitive haute fréquence suivie d'une boucle inductive aux basses fréquences. Ce comportement inductif est généralement attribué à la stabilisation de couches intermédiaires formées par les produits de dissolution adsorbés à la surface de l'électrode <sup>273</sup>.

À d'autres concentrations d'additifs, la boucle inductive a disparu et a été remplacée par une droite dans la région des basses fréquences, caractéristique de l'impédance de Warburg, reflétant un transport de masse contrôlé par la diffusion <sup>274, 275</sup>. Les spectres restants ont affiché trois boucles distinctes : une grande boucle capacitive aux hautes fréquences, une plus petite boucle inductive aux fréquences intermédiaires et une boucle capacitive aux basses fréquences <sup>274,275</sup>.

Les paramètres électrochimiques dérivés des mesures EIS sont résumés dans le tableau 13, incluant la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) et l'efficacité d'inhibition. Le revêtement déposé sans additifs a présenté la valeur  $R_{ct}$  la plus faible ( $22,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) et la valeur  $C_{dl}$  la plus élevée ( $358,25 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), indiquant une faible résistance à la corrosion. À l'inverse, les revêtements produits en présence d'additifs ont montré des valeurs  $R_{ct}$  nettement plus élevées et des valeurs  $C_{dl}$  plus faibles, reflétant la formation de films de surface plus compacts et protecteurs. Parmi les extraits éthanoliques, les efficacités d'inhibition les plus élevées ont été atteintes avec SEE à 2,0 g/L (95,49 %), LEE à 1,6 g/L (95,21 %) et FEE à 1,4 g/L (91,77 %). Pour les extraits aqueux, SAE à 2,2 g/L, LAE à 2,6 g/L et FAE à 2,0 g/L ont présenté des efficacités d'inhibition respectives de 89,58 %, 86,38 % et 83,81 %.

Les revêtements modifiés par des ZnO-Np sont démontré une protection accrue, en particulier ZnO-Nps-SDP à 1,4 g/L (94,87 %) et ZnO-Nps-FDP à 1,4 g/L (87,98 %).

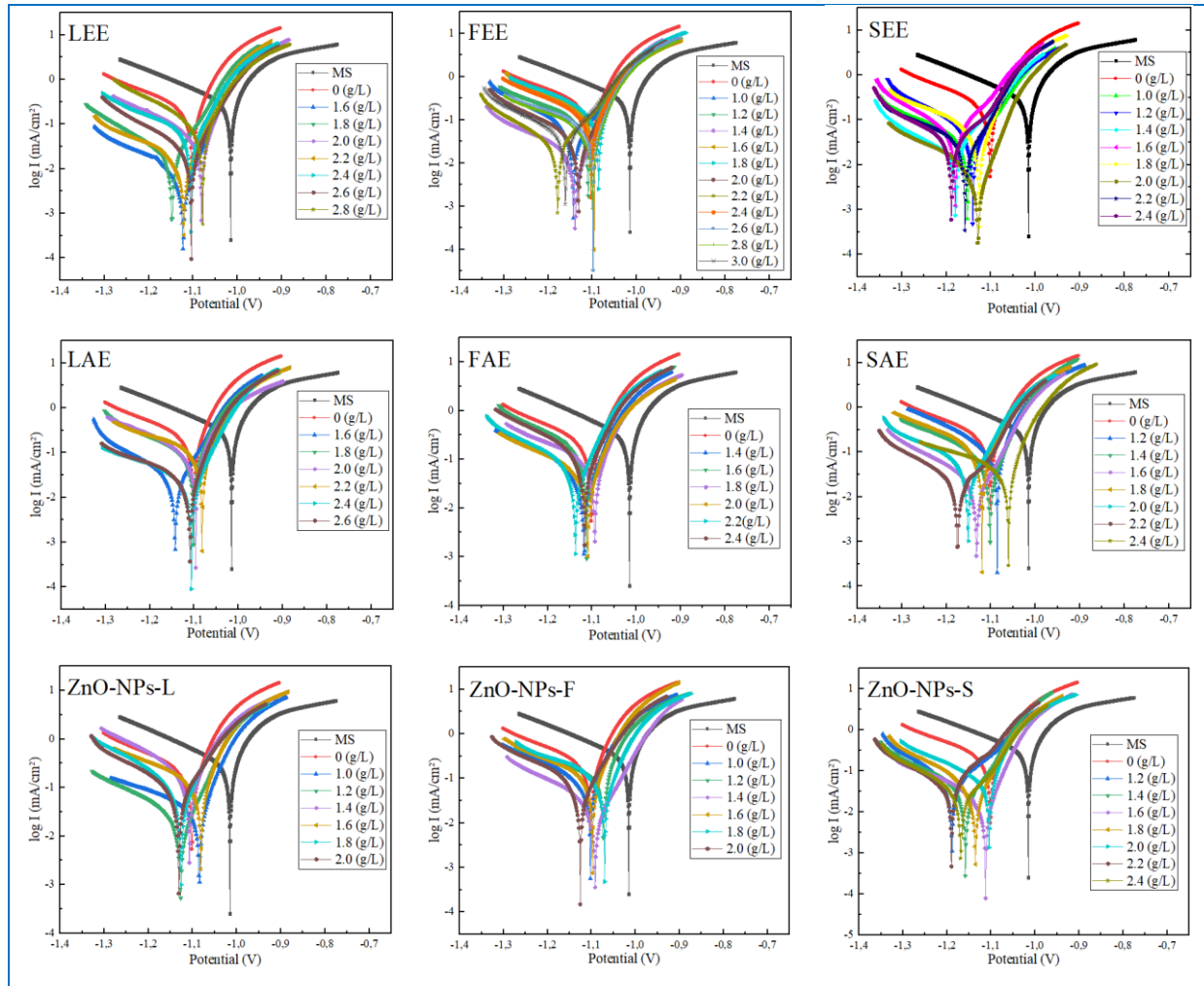
**Tableau 13.** Paramètres d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec différentes concentrations d'additifs (extrait des valeurs optimales).

|                      | C(g/L) | $R_{tc}(\Omega.cm^2)$ | $C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$ | $\eta_R(\%)$ |
|----------------------|--------|-----------------------|-------------------------|--------------|
| <b>Sans additive</b> | 0      | 22.21                 | 358.25                  | /            |
| <b>LEE</b>           | 1.4    | 267.02                | 02.980                  | 91.68        |
|                      | 1.6    | 464.66                | 04.830                  | 95.21        |
|                      | 1.8    | 238.41                | 07.490                  | 90.68        |
|                      | 2.0    | 68.460                | 92.530                  | 67.55        |
|                      | 2.2    | 227.38                | 15.660                  | 90.23        |
|                      | 2.4    | 55.678                | 127.68                  | 60.10        |
|                      | 2.6    | 187.79                | 18.970                  | 88.17        |
|                      | 2.8    | 40.360                | 31.310                  | 44.97        |
| <b>FEE</b>           | 1.0    | 61.718                | 102.66                  | 64.01        |
|                      | 1.2    | 55.36                 | 40.602                  | 59.88        |
|                      | 1.4    | 269.89                | 10.480                  | 91.77        |
|                      | 1.6    | 42.56                 | 47.070                  | 47.81        |
|                      | 1.8    | 32.95                 | 136.10                  | 32.60        |
|                      | 2.0    | 145.70                | 34.54                   | 84.75        |
|                      | 2.2    | 128.23                | 31.17                   | 82.67        |
|                      | 2.4    | 35.24                 | 45.15                   | 36.98        |
|                      | 2.6    | 85.94                 | 26.15                   | 74.15        |
|                      | 2.8    | 75.95                 | 33.20                   | 70.75        |
|                      | 3.0    | 90.02                 | 62.72                   | 75.32        |
| <b>SEE</b>           | 1.0    | 196.93                | 203                     | 88.72        |
|                      | 1.2    | 92.784                | 271.85                  | 76.06        |
|                      | 1.4    | 320.97                | 49.58                   | 93.07        |
|                      | 1.6    | 97.03                 | 184.03                  | 77.10        |
|                      | 1.8    | 66.87                 | 67.07                   | 66.78        |
|                      | 2.0    | 493.08                | 12.849                  | 95.49        |
|                      | 2.2    | 150.74                | 59.36                   | 85.26        |
|                      | 2.4    | 205.01                | 77.632                  | 89.16        |
| <b>LAE</b>           | 1.6    | 127.74                | 19.74                   | 82.61        |
|                      | 1.8    | 57.77                 | 48.98                   | 61.55        |
|                      | 2.0    | 47.99                 | 28.55                   | 53.71        |
|                      | 2.2    | 74.32                 | 17.00                   | 70.11        |
|                      | 2.4    | 135.54                | 04.67                   | 83.61        |
|                      | 2.6    | 163.1                 | 10.94                   | 86.38        |
| <b>FAE</b>           | 1.4    | 93.83                 | 84.80                   | 76.32        |
|                      | 1.6    | 29.39                 | 96.29                   | 24.42        |
|                      | 1.8    | 99.94                 | 40.00                   | 77.77        |
|                      | 2.0    | 137.21                | 18.38                   | 83.81        |
|                      | 2.2    | 67.66                 | 93.63                   | 67.17        |
|                      | 2.4    | 38.55                 | 116.35                  | 42.38        |
| <b>SAE</b>           | 1.2    | 49.70                 | 226.67                  | 55.31        |
|                      | 1.4    | 66.41                 | 213.58                  | 66.55        |

|                    |     |        |        |       |
|--------------------|-----|--------|--------|-------|
|                    | 1.6 | 181.92 | 55.19  | 87.79 |
|                    | 1.8 | 46.35  | 136.77 | 52.07 |
|                    | 2.0 | 64.41  | 220.21 | 65.51 |
|                    | 2.2 | 213.36 | 52.80  | 89.58 |
|                    | 2.4 | 101.21 | 157.24 | 78.05 |
| <b>ZnO-Nps-LDP</b> | 1.0 | 148.72 | 26.88  | 85.06 |
|                    | 1.2 | 251.59 | 35.57  | 91.17 |
|                    | 1.4 | 30.86  | 72.84  | 28.02 |
|                    | 1.6 | 53.00  | 26.75  | 58.09 |
|                    | 1.8 | 44.70  | 356.03 | 50.31 |
|                    | 2.0 | 43.28  | 130.45 | 48.68 |
| <b>ZnO-Nps-FDP</b> | 1.0 | 50.02  | 140.76 | 56.02 |
|                    | 1.2 | 41.31  | 216.61 | 46.23 |
|                    | 1.4 | 184.93 | 07.67  | 87.98 |
|                    | 1.6 | 49.88  | 35.79  | 55.47 |
|                    | 1.8 | 58.66  | 10.79  | 62.13 |
|                    | 2.0 | 70.19  | 127.5  | 68.35 |
| <b>ZnO-Nps-SDP</b> | 1.2 | 117.55 | 38.15  | 81.10 |
|                    | 1.4 | 433.39 | 103.5  | 94.87 |
|                    | 1.6 | 311.8  | 57.27  | 92.87 |
|                    | 1.8 | 110.34 | 181.58 | 79.86 |
|                    | 2.0 | 66.57  | 189.88 | 66.63 |
|                    | 2.2 | 93.15  | 152.27 | 76.15 |
|                    | 2.4 | 184.09 | 193.54 | 87.93 |

#### 4.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

Des mesures de polarisation de Tafel ont été réalisées pour corroborer les résultats EIS obtenus pour l'acier doux zingué, en l'absence et en présence d'extraits d'*O. acaulon* et de leurs nanoparticules de ZnO correspondantes. Comme illustré dans la figure 16, les courbes de polarisation anodique et cathodique ont présenté des déplacements notables du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ). Les extraits éthanoliques et aqueux ont montré des effets d'inhibition de la corrosion appréciables. L'amélioration la plus significative a été observée pour les revêtements modifiés par des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'extraits végétaux (ZnO-Nps-LDP, ZnO-Nps-FDP et ZnO-Nps-SDP). Cette performance accrue est probablement attribuée à la capacité des nanoparticules de ZnO à former des revêtements uniformes, compacts et fortement adhérents agissant comme barrières physiques efficaces contre les espèces corrosives agressives.



**Figure 16.** Courbes de polarisation potentiodynamique pour l’acier doux non revêtu et zingué, sans et avec différentes concentrations d’additifs.

Les paramètres électrochimiques dérivés des mesures de polarisation de Tafel sont résumés dans le tableau 14. Ils incluent le potentiel de corrosion ( $-E_{corr}$ ), la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), la vitesse de corrosion ( $CR$ ), l’efficacité d’inhibition ( $\eta_P$ ), les pentes de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ), et la porosité du revêtement ( $P$ ). La porosité du revêtement a été calculée à l’aide de l’équation (4) <sup>183</sup>:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \cdot 10^{-(\Delta E_{corr}/\beta_a)} \quad (4)$$

où  $R_{ps}$  et  $R_p$  représentent respectivement les résistances de polarisation des substrats non revêtu et revêtu, et  $\Delta E_{corr}$  est la différence de potentiel de corrosion entre eux.

**Tableau 14.** Paramètres de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et zingués (extrait des valeurs optimales).

|                      | C<br>(g/L) | -E <sub>corr</sub><br>(V/SCE) | I <sub>corr</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub><br>(mV·dec <sup>-1</sup> ) | -β <sub>c</sub><br>(mV·dec <sup>-1</sup> ) | R <sub>p</sub><br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | CR<br>(μm/y) | P (%)   | η <sub>P</sub><br>(%) |
|----------------------|------------|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|--------------|---------|-----------------------|
| <b>MS</b>            |            | 1015.5                        | 0.3235                                     | 95.4                                      | 264.8                                      | 62.2                                   | 3.78300      | /       | /                     |
| <b>Sans additive</b> | 0          | 1101.4                        | 0.1956                                     | 101.2                                     | 245.3                                      | 120.05                                 | 2287.2       | 0.07338 | /                     |
| <b>LEE</b>           | 1.6        | 1122.5                        | 0.0047                                     | 55.3                                      | 161.6                                      | 3360                                   | 54.48        | 0.00021 | 97.59                 |
|                      | 1.8        | 1147.9                        | 0.0130                                     | 67.2                                      | 138.3                                      | 1020                                   | 151.61       | 0.00065 | 93.35                 |
|                      | 2.0        | 1081.2                        | 0.0582                                     | 68.4                                      | 237.9                                      | 467.32                                 | 680.17       | 0.01430 | 70.24                 |
|                      | 2.2        | 1121.3                        | 0.0154                                     | 52.1                                      | 227.3                                      | 1750                                   | 179.87       | 0.00033 | 92.12                 |
|                      | 2.4        | 1105.5                        | 0.0640                                     | 64.2                                      | 244.4                                      | 397.93                                 | 748.02       | 0.00649 | 67.28                 |
|                      | 2.6        | 1104.1                        | 0.0156                                     | 55.8                                      | 146.3                                      | 853.72                                 | 182.18       | 0.00188 | 92.02                 |
|                      | 2.8        | 1078.4                        | 0.1022                                     | 75.5                                      | 215.9                                      | 284.91                                 | 1195.8       | 0.03206 | 47.75                 |
| <b>FEE</b>           | 1.0        | 1143.2                        | 0.0657                                     | 94.3                                      | 206.7                                      | 471.91                                 | 768.57       | 0.00583 | 66.41                 |
|                      | 1.2        | 1109.5                        | 0.0793                                     | 103.2                                     | 236.1                                      | 303.56                                 | 927.62       | 0.02516 | 59.45                 |
|                      | 1.4        | 1138.8                        | 0.0131                                     | 54.4                                      | 180.1                                      | 1740                                   | 152.96       | 0.00019 | 93.30                 |
|                      | 1.6        | 1096.0                        | 0.0970                                     | 100.3                                     | 193.2                                      | 196.11                                 | 1134.9       | 0.04997 | 50.40                 |
|                      | 1.8        | 1085.7                        | 0.1189                                     | 72.6                                      | 269.7                                      | 255.5                                  | 1269         | 0.02627 | 39.21                 |
|                      | 2.0        | 1131.4                        | 0.0260                                     | 66.9                                      | 158.3                                      | 722.17                                 | 304.26       | 0.00159 | 86.70                 |
|                      | 2.2        | 1178.5                        | 0.0245                                     | 91.3                                      | 168.1                                      | 742.5                                  | 386.61       | 0.00137 | 87.47                 |
|                      | 2.4        | 1102.5                        | 0.1207                                     | 85.0                                      | 239.3                                      | 214.39                                 | 1412         | 0.02748 | 38.29                 |
|                      | 2.6        | 1098.5                        | 0.0426                                     | 76.2                                      | 195.2                                      | 399.45                                 | 498.34       | 0.01268 | 78.22                 |
|                      | 2.8        | 1100.1                        | 0.0516                                     | 99.0                                      | 244.1                                      | 494.37                                 | 602.97       | 0.01759 | 73.61                 |
|                      | 3.0        | 1161.2                        | 0.0443                                     | 89.3                                      | 203.7                                      | 473.48                                 | 518.63       | 0.00307 | 77.35                 |
| <b>SEE</b>           | 1.0        | 1152.5                        | 0.0166                                     | 71.7                                      | 210.4                                      | 683.41                                 | 193.94       | 0.00111 | 91.51                 |
|                      | 1.2        | 1140.8                        | 0.0497                                     | 71.3                                      | 179.3                                      | 542.41                                 | 581.68       | 0.00200 | 74.59                 |
|                      | 1.4        | 1179.4                        | 0.0137                                     | 83.8                                      | 171.9                                      | 966.87                                 | 160.54       | 0.00071 | 92.99                 |
|                      | 1.6        | 1180.3                        | 0.0389                                     | 85.1                                      | 159.4                                      | 387.15                                 | 454.67       | 0.00185 | 80.11                 |
|                      | 1.8        | 1126.1                        | 0.0596                                     | 68.5                                      | 241.7                                      | 513.95                                 | 696.91       | 0.00293 | 69.52                 |
|                      | 2.0        | 1128.6                        | 0.0042                                     | 55.3                                      | 151                                        | 3790                                   | 48.573       | 0.00014 | 97.85                 |
|                      | 2.2        | 1158.3                        | 0.0289                                     | 62.2                                      | 214.1                                      | 778.32                                 | 338.24       | 0.00040 | 85.22                 |
|                      | 2.4        | 1188.5                        | 0.0140                                     | 77.4                                      | 154.9                                      | 635.03                                 | 163.25       | 0.00057 | 92.84                 |
| <b>LAE</b>           | 1.6        | 1142.8                        | 0.0285                                     | 71.1                                      | 193.7                                      | 815.33                                 | 33.3         | 0.00123 | 85.42                 |
|                      | 1.8        | 1101.3                        | 0.0674                                     | 92.2                                      | 194.9                                      | 276.92                                 | 787.85       | 0.02635 | 65.54                 |
|                      | 2.0        | 1096.5                        | 0.0845                                     | 72.9                                      | 209.8                                      | 309.29                                 | 873.39       | 0.01557 | 56.79                 |
|                      | 2.2        | 1081.9                        | 0.0637                                     | 85.5                                      | 214.6                                      | 259.9                                  | 745.47       | 0.04001 | 67.43                 |
|                      | 2.4        | 1106.2                        | 0.0216                                     | 67.3                                      | 224.9                                      | 1120                                   | 252.45       | 0.00249 | 88.95                 |
|                      | 2.6        | 1109.4                        | 0.0200                                     | 73.7                                      | 221.7                                      | 966.92                                 | 234.27       | 0.00342 | 89.77                 |
| <b>FAE</b>           | 1.4        | 1117.9                        | 0.0435                                     | 72.3                                      | 197.2                                      | 614.07                                 | 509.32       | 0.00388 | 77.76                 |
|                      | 1.6        | 1111.9                        | 0.1429                                     | 91                                        | 228.2                                      | 195.41                                 | 1670.8       | 0.02777 | 26.94                 |
|                      | 1.8        | 1093.5                        | 0.0581                                     | 86.1                                      | 198.1                                      | 294.24                                 | 679.95       | 0.02625 | 70.29                 |
|                      | 2.0        | 1109.6                        | 0.0322                                     | 79.1                                      | 184.4                                      | 529.62                                 | 377.09       | 0.00758 | 82.82                 |
|                      | 2.2        | 1137.3                        | 0.0724                                     | 74.5                                      | 165.3                                      | 262.61                                 | 847.2        | 0.00549 | 62.98                 |

|             |     |        |        |       |       |        |        |         |       |
|-------------|-----|--------|--------|-------|-------|--------|--------|---------|-------|
|             | 2.4 | 1116.9 | 0.1140 | 78    | 209.7 | 245.7  | 1333.7 | 0.01269 | 41.71 |
| SAE         | 1.2 | 1085.5 | 0.0868 | 100.8 | 185.0 | 213.9  | 1014.9 | 0.05876 | 55.62 |
|             | 1.4 | 1101.9 | 0.0615 | 53.9  | 203.9 | 458.78 | 719.34 | 0.00607 | 68.55 |
|             | 1.6 | 1132   | 0.0236 | 54.6  | 196.0 | 1060   | 276.47 | 0.00043 | 87.93 |
|             | 1.8 | 1120   | 0.0846 | 88.4  | 198.6 | 258.48 | 989.26 | 0.01582 | 56.74 |
|             | 2.0 | 1151   | 0.0590 | 85.7  | 235.8 | 528.57 | 690.35 | 0.00308 | 69.83 |
|             | 2.2 | 1174.7 | 0.0192 | 66.2  | 161.9 | 1070   | 224.59 | 0.00022 | 90.18 |
|             | 2.4 | 1060.6 | 0.0542 | 74.0  | 219.4 | 608.45 | 633.63 | 0.02512 | 72.29 |
| ZnO-Nps-LDP | 1.0 | 1084.6 | 0.0259 | 72.3  | 231.4 | 607.18 | 303.45 | 0.01134 | 86.75 |
|             | 1.2 | 1127.1 | 0.0192 | 63.7  | 183.0 | 1090.0 | 224.76 | 0.00101 | 90.18 |
|             | 1.4 | 1107.0 | 0.1451 | 102.9 | 180.7 | 153.24 | 1696.7 | 0.05238 | 25.81 |
|             | 1.6 | 1081.1 | 0.0786 | 83.3  | 199.2 | 211.06 | 918.84 | 0.04806 | 59.81 |
|             | 1.8 | 1125.8 | 0.0937 | 102.0 | 186.2 | 308.22 | 1095.9 | 0.01673 | 52.09 |
|             | 2.0 | 1131.2 | 0.1025 | 98.3  | 230.2 | 281.13 | 1199.2 | 0.01471 | 47.59 |
| ZnO-Nps-FDP | 1.0 | 1102.5 | 0.0828 | 95.9  | 243.2 | 308.06 | 967.97 | 0.02500 | 57.66 |
|             | 1.2 | 1072.8 | 0.1088 | 57.9  | 299.6 | 190.29 | 1031.4 | 0.03348 | 44.37 |
|             | 1.4 | 1091.9 | 0.0245 | 62.9  | 187.6 | 1110.0 | 286.27 | 0.00342 | 87.47 |
|             | 1.6 | 1098.0 | 0.0819 | 66.5  | 240.1 | 261.68 | 958.33 | 0.01366 | 58.12 |
|             | 1.8 | 1070.1 | 0.0647 | 78.4  | 189.0 | 284.36 | 756.23 | 0.04400 | 66.92 |
|             | 2.0 | 1125.6 | 0.0672 | 75.4  | 192.6 | 396.74 | 785.46 | 0.00543 | 65.64 |
| ZnO-Nps-SDP | 1.2 | 1189.1 | 0.0264 | 91.5  | 135.9 | 437.57 | 135.9  | 0.00180 | 86.50 |
|             | 1.4 | 1185.3 | 0.0126 | 60.2  | 168.8 | 748.85 | 146.97 | 0.00035 | 93.55 |
|             | 1.6 | 1112.6 | 0.0128 | 63.5  | 161.1 | 1310   | 161.1  | 0.00140 | 93.45 |
|             | 1.8 | 1135.9 | 0.0364 | 63.2  | 167.5 | 737.07 | 167.5  | 0.00105 | 81.39 |
|             | 2.0 | 1104.2 | 0.0602 | 70.2  | 227.4 | 351.82 | 227.4  | 0.00963 | 69.22 |
|             | 2.2 | 1189.5 | 0.0398 | 90.3  | 187.5 | 493.46 | 187.5  | 0.00149 | 79.65 |
|             | 2.4 | 1168.6 | 0.0276 | 69.5  | 163.2 | 802.46 | 163.2  | 0.00048 | 85.88 |

Les résultats obtenus indiquent que les revêtements déposés sans additifs ont présenté les densités de courant de corrosion les plus élevées <sup>272</sup>. À l'inverse, l'incorporation des extraits et des nanoparticules de ZnO dans les bains de zingage a conduit à une amélioration significative de l'efficacité d'inhibition de la corrosion <sup>181</sup>. Parmi tous les systèmes testés, SEE à une concentration de 2,0 g/L a présenté la meilleure performance de protection contre la corrosion, atteignant la densité de courant de corrosion la plus faible ( $i_{corr} = 0,0042 \text{ mA/cm}^2$ ) et l'efficacité d'inhibition la plus élevée (97,85 %). De même, LEE à 1,6 g/L a démontré une excellente résistance à la corrosion, avec une efficacité d'inhibition de 97,59 %. Bien que les extraits aqueux aient généralement montré des efficacités d'inhibition légèrement plus faibles que leurs homologues éthanoliques, ils ont tout de même fourni une protection substantielle ; par exemple, LAE à 2,4 g/L a atteint une efficacité d'inhibition de 88,95 %. De plus, l'incorporation de nanoparticules de ZnO biosynthétisées a entraîné une amélioration additionnelle de l'inhibition de la corrosion, indiquant

un effet synergique : ZnO-Nps-SDP à 1,4 g/L a atteint une efficacité de 93,55 %, tandis que ZnO-Nps-LDP à 1,2 g/L a atteint une efficacité d'inhibition de 93,71 %.

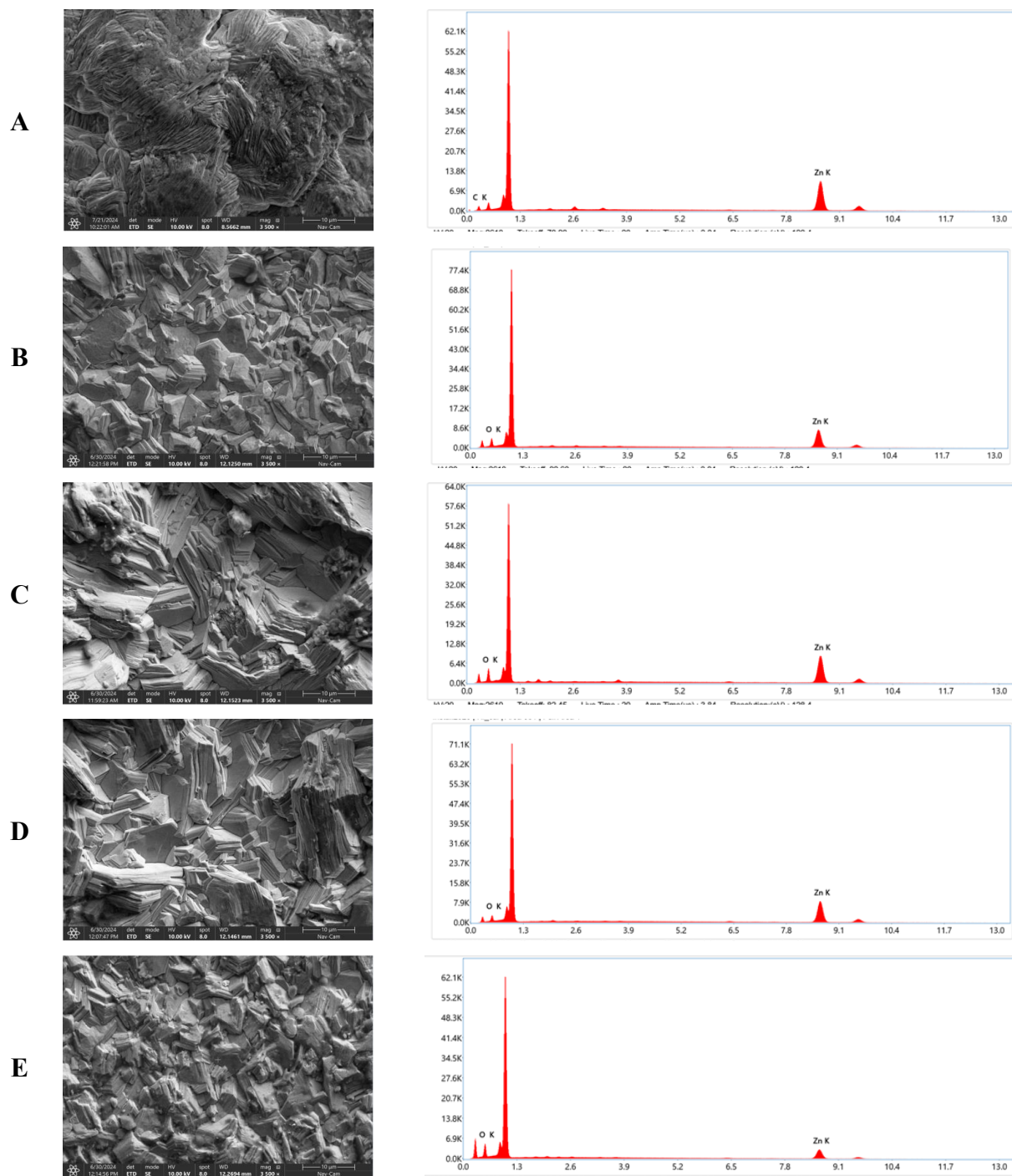
Dans l'ensemble, ces résultats confirment que les extraits d'*O. acaulon* et les nanoparticules de ZnO synthétisées par voie verte améliorent significativement la résistance à la corrosion et la durabilité des revêtements de zinc électrodéposés.

### 4.2. Caractérisation de surface des revêtements électrodéposés

#### 4.2.1. Morphologie de surface par MEB et nalyse élémentaire par EDS

L'importance de cette investigation est mise en évidence par les analyses MEB et EDS réalisées pour évaluer la morphologie de surface et la composition élémentaire des revêtements de zinc. Ces analyses ont été effectuées sur cinq substrats d'acier doux zingué, incluant un revêtement déposé sans additifs et quatre revêtements produits en présence d'additifs sélectionnés : extraits hydroalcooliques (2,0 g/L de SEE et 1,6 g/L de LEE), extrait aqueux (2,2 g/L de SAE) et nanoparticules de ZnO (1,4 g/L de ZnO-Nps-SDP). La sélection de ces échantillons était basée sur leur comportement électrochimique supérieur, confirmé par les mesures EIS, l'analyse de polarisation de Tafel et les résultats de profilométrie. Comme observé dans la figure 17, l'image MEB du revêtement déposé sans additifs (échantillon A) révèle une surface rugueuse et poreuse caractérisée par des fissures visibles et une distribution de grains non uniforme, typique des dépôts de zinc peu adhérents et de faible qualité. À l'inverse, les revêtements de zinc obtenus en présence d'additifs d'origine végétale (échantillons B, C, D et E) présentent des surfaces significativement plus compactes et homogènes avec des caractéristiques cristallines bien définies. L'échantillon B (2,0 g/L de SEE) montre des cristallites finement grenues et densément agencées avec un minimum de défauts de surface. L'échantillon E (1,4 g/L de ZnO-Nps-SDP) présente une surface hautement compacte et exempte de porosité avec une croissance cristalline nivelée, fine et dendritique.

Les spectres EDS confirment la présence dominante du zinc dans tous les échantillons analysés, avec une augmentation notable de l'intensité du pic Zn pour les revêtements B, C, D et E par rapport au revêtement sans additif <sup>181</sup>. Dans l'ensemble, les résultats démontrent que le type et la concentration des additifs jouent un rôle décisif dans l'obtention de revêtements de zinc de haute qualité en milieu chlorure acide.



**Figure 17.** Micrographies MEB et spectres EDS correspondants des échantillons zingués : (A) sans additifs, (B) avec 2,0 g/L de SEE, (C) 1,6 g/L de LEE, (D) ZnO-Nps-LDP, et (E) 1,4 g/L de ZnO-Nps-SDP.

### 4.2.2. Brillance et adhérence des revêtements

La qualité du dépôt a été évaluée sur la base de la brillance, de la force d'adhérence et de l'épaisseur. L'épaisseur a été calculée à l'aide de la loi de Faraday <sup>276</sup>, selon l'équation (IV.5) :

$$T = \frac{m}{\rho \cdot S} \cdot 10000 \dots \dots \dots (IV.5)$$

où  $T$  est l'épaisseur en micromètres ( $\mu\text{m}$ ),  $m$  la masse déposée en grammes,  $\rho$  la densité du zinc déposé,  $S$  la surface du dépôt en  $\text{cm}^2$ , et le facteur 10000 convertit le résultat de centimètres en micromètres.

Les résultats résumés dans le tableau 15 indiquent que toutes les épaisseurs de revêtement mesurées se situent dans les limites standard définies par les normes ASTM A879 <sup>277</sup> et ASTM B633 <sup>278</sup>. Les données révèlent des variations notables de la masse du dépôt, de l'épaisseur du revêtement, de la brillance de surface et de la force d'adhérence, selon le type et la concentration des extraits et nanoparticules ajoutés.

En particulier, les revêtements de zinc produits en présence d'additifs ont présenté une masse déposée significativement plus élevée que ceux obtenus sans additifs, soulignant l'efficacité de ces additifs dans l'amélioration de la compacité du revêtement. La force d'adhérence est catégorisée comme suit :

(+) adhésion faible.

(++) adhésion modérée

(+++) excellente adhésion.

**Tableau 15.** Masse, épaisseur, force d'adhérence et brillance de la couche de zinc déposée avec différentes concentrations d'additifs (extrait).

|                         | C (g/l)    | Masse déposée (g) | Épaisseur ( $\mu\text{m}$ ) | Adhésion | Brillance (GU) |               |
|-------------------------|------------|-------------------|-----------------------------|----------|----------------|---------------|
| <b>Without additive</b> | <b>0</b>   | 0.0480            | 16.85                       | +        | 30.7           | Semi brillant |
| <b>LEE</b>              | <b>1.4</b> | 0.0522            | 18.32                       | +++      | 98.6           | Brillant      |
|                         | <b>1.6</b> | 0.0493            | 17.29                       | ++       | 55.3           | Semi brillant |
|                         | <b>1.8</b> | 0.0557            | 19.55                       | +++      | 19.6           | Matte         |
|                         | <b>2.0</b> | 0.0566            | 19.86                       | +++      | 48.2           | Semi brillant |
|                         | <b>2.2</b> | 0.0484            | 17.00                       | +++      | 38.8           | Semi brillant |
|                         | <b>2.4</b> | 0.0568            | 19.91                       | +++      | 27.1           | Matte         |

|             |     |        |       |     |       |               |
|-------------|-----|--------|-------|-----|-------|---------------|
| FEE         | 2.6 | 0.0487 | 17.10 | +++ | 24.9  | Matte         |
|             | 2.8 | 0.0506 | 17.77 | +++ | 28.6  | Matte         |
|             | 1.0 | 0.0713 | 25.00 | +++ | 28.1  | Matte         |
|             | 1.2 | 0.0670 | 23.51 | ++  | 65.1  | Semi brillant |
|             | 1.4 | 0.0641 | 22.48 | ++  | 88.9  | Brillant      |
|             | 1.6 | 0.0712 | 24.99 | +++ | 76.2  | Brillant      |
|             | 1.8 | 0.0708 | 24.82 | +++ | 33.0  | Semi brillant |
|             | 2.0 | 0.0718 | 25.18 | +   | 52.1  | Semi brillant |
|             | 2.2 | 0.0738 | 25.90 | +++ | 82.1  | Brillant      |
|             | 2.4 | 0.0731 | 25.64 | +   | 34.4  | Semi brillant |
|             | 2.6 | 0.0739 | 25.92 | ++  | 44.3  | Semi brillant |
|             | 2.8 | 0.0687 | 24.13 | ++  | 11.0  | Matte         |
|             | 3.0 | 0.0652 | 22,87 | +++ | 33.7  | Matte         |
| SEE         | 1.0 | 0.0613 | 21.51 | +++ | 52.2  | Semi brillant |
|             | 1.2 | 0.0609 | 21.37 | ++  | 56.4  | Semi brillant |
|             | 1.4 | 0.0644 | 22.58 | +++ | 140.2 | Brillant      |
|             | 1.6 | 0.0681 | 23.89 | ++  | 102.5 | Brillant      |
|             | 1.8 | 0.0725 | 25.43 | +++ | 97.5  | Brillant      |
|             | 2.0 | 0.0675 | 23.66 | +++ | 40.1  | Semi brillant |
|             | 2.2 | 0.0658 | 23.08 | +++ | 42.3  | Semi brillant |
|             | 2.4 | 0.0613 | 21.51 | +++ | 66.0  | Semi brillant |
| LAE         | 1.6 | 0.0642 | 22.51 | ++  | 56.7  | Semi brillant |
|             | 1.8 | 0.0626 | 21.94 | +   | 32.1  | Semi brillant |
|             | 2.0 | 0.0571 | 20.03 | +++ | 30.9  | Semi brillant |
|             | 2.2 | 0.0645 | 22.61 | +   | 62.2  | Semi brillant |
|             | 2.4 | 0.0604 | 21.17 | ++  | 60.4  | Semi brillant |
|             | 2.6 | 0.0629 | 22.07 | +   | 55.4  | Semi brillant |
| FAE         | 1.4 | 0.0606 | 21.25 | ++  | 23.5  | Matte         |
|             | 1.6 | 0.0714 | 25.04 | +   | 28.6  | Matte         |
|             | 1.8 | 0.0567 | 19.88 | +   | 19.9  | Matte         |
|             | 2.0 | 0.0614 | 21.54 | +++ | 39.5  | Semi brillant |
|             | 2.2 | 0.0610 | 21.41 | +++ | 29.7  | Matte         |
|             | 2.4 | 0.0575 | 20.18 | +   | 34.5  | Semi brillant |
|             | 2.6 | 0.0737 | 25.84 | +   | 18.6  | Matte         |
| SAE         | 1.2 | 0.0503 | 17.66 | +++ | 75.5  | Brillant      |
|             | 1.4 | 0.0512 | 17.96 | ++  | 87.1  | Brillant      |
|             | 1.6 | 0.0625 | 21.91 | +++ | 87.3  | Brillant      |
|             | 1.8 | 0.0562 | 19.71 | ++  | 56.6  | Semi brillant |
|             | 2.0 | 0.0646 | 22.65 | ++  | 65.6  | Semi brillant |
|             | 2.2 | 0.0517 | 18.13 | +++ | 55.1  | Semi brillant |
|             | 2.4 | 0.0542 | 19,02 | +++ | 106.7 | Brillant      |
| ZnO-Nps-LDP | 1.0 | 0.0537 | 18.84 | +++ | 28.2  | Matte         |
|             | 1.2 | 0.0494 | 17.35 | +   | 19.1  | Matte         |

|                    |            |        |       |     |      |               |
|--------------------|------------|--------|-------|-----|------|---------------|
| <b>ZnO-Nps-FDP</b> | <b>1.4</b> | 0.0618 | 21.69 | ++  | 13.0 | Matte         |
|                    | <b>1.6</b> | 0.0603 | 21.16 | +++ | 25.2 | Matte         |
|                    | <b>1.8</b> | 0.0580 | 20.34 | +++ | 55.6 | Semi brillant |
|                    | <b>2.0</b> | 0.0589 | 20.68 | +   | 43.3 | Semi brillant |
|                    | <b>1.0</b> | 0.0405 | 14.21 | ++  | 42.1 | Semi brillant |
|                    | <b>1.2</b> | 0.0384 | 13.48 | ++  | 28.8 | Matte         |
|                    | <b>1.4</b> | 0.0389 | 13.66 | +   | 23.3 | Matte         |
|                    | <b>1.6</b> | 0.0344 | 12.09 | +++ | 54.4 | Semi brillant |
|                    | <b>1.8</b> | 0.0433 | 15.20 | +   | 12.2 | Matte         |
|                    | <b>2.0</b> | 0.0367 | 12.89 | +++ | 24.0 | Matte         |
| <b>ZnO-Nps-SDP</b> | <b>1.4</b> | 0.0480 | 16.86 | +++ | 40.2 | Semi brillant |
|                    | <b>1.6</b> | 0.0430 | 15.10 | ++  | 35.5 | Semi brillant |
|                    | <b>1.8</b> | 0.0472 | 16.56 | +++ | 36.2 | Semi brillant |
|                    | <b>2.0</b> | 0.0380 | 13.35 | ++  | 54.4 | Semi brillant |
|                    | <b>2.2</b> | 0.0425 | 14.92 | +++ | 52.7 | Semi brillant |
|                    | <b>2.4</b> | 0.0508 | 17.82 | ++  | 29.5 | Matte         |

#### 4.2.3. Analyse par profilométrie

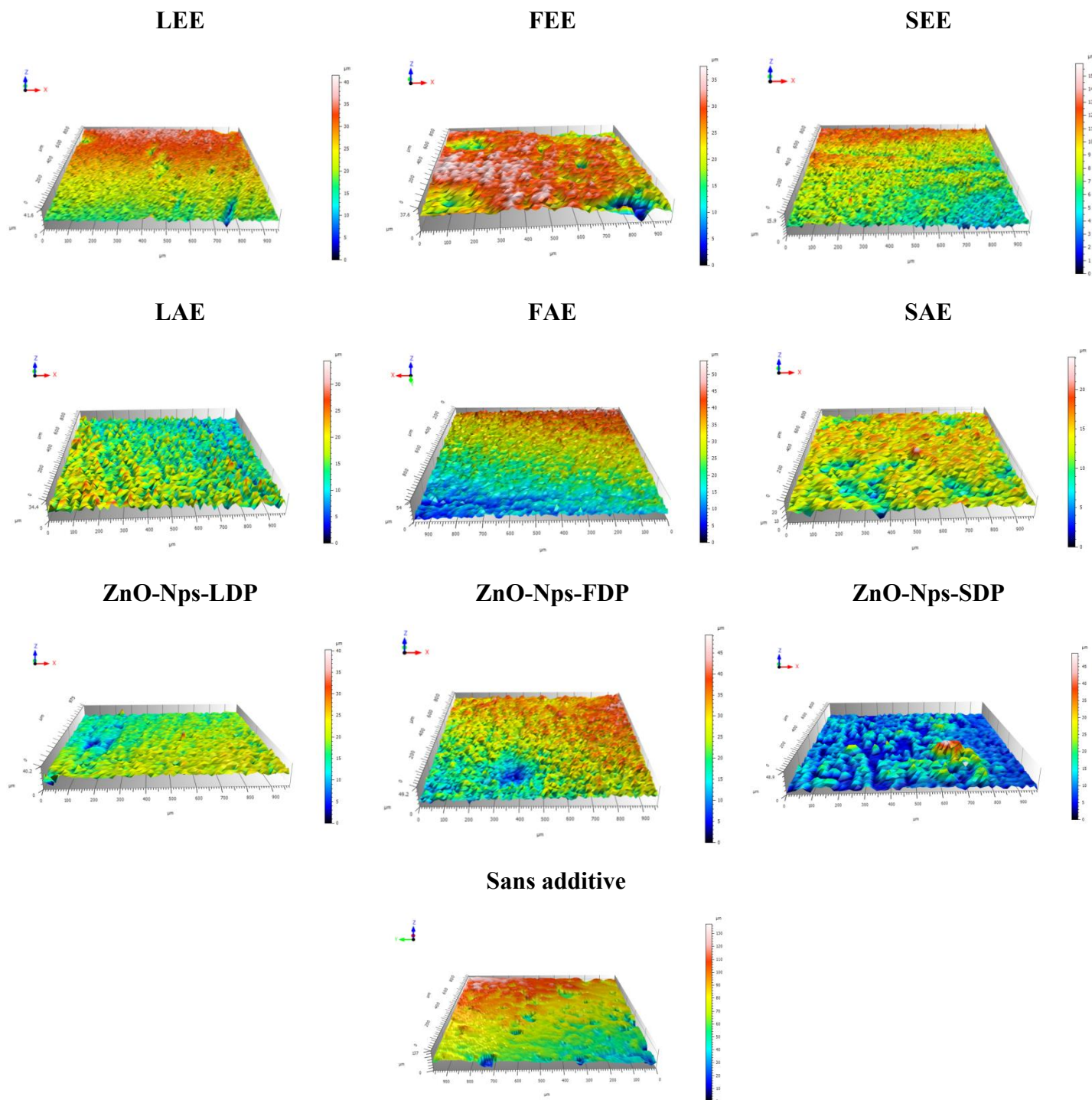
Pour évaluer davantage la morphologie de surface de l'acier doux zingué, une analyse profilométrique a été réalisée sur les échantillons électrodéposés <sup>183</sup>. La profilométrie de surface basée sur l'interférométrie en lumière blanche permet une mesure précise et non destructive de la topographie de surface et des variations de hauteur <sup>181</sup>. La figure 18 présente les caractéristiques géométriques et la morphologie de surface tridimensionnelle des échantillons analysés.

Dans les profils de surface tridimensionnels, l'échelle de couleurs représente les variations de hauteur, avec un gradient allant du noir au blanc, où les régions plus sombres correspondent aux vallées de surface et les régions plus claires indiquent les zones élevées. Le revêtement de zinc déposé sans extraits végétaux a affiché des irrégularités de surface plus prononcées et de plus grandes fluctuations de hauteur, reflétant une rugosité de surface plus élevée.

À l'inverse, les revêtements produits en présence d'extraits végétaux ont présenté des profils de surface significativement plus lisses.

En particulier, le revêtement formé avec SEE a montré une surface plus plane et plus homogène <sup>60</sup>. Ces observations démontrent que l'incorporation d'extraits d'origine végétale et de

nanoparticules synthétisées par voie verte conduit à une amélioration notable de la régularité de surface.



**Figure 18.** Images profilométriques 3D des surfaces testées, montrant la morphologie tridimensionnelle des revêtements de zinc déposés avec et sans additifs.

#### 4.2.2. Rugosité de surface

Les principaux paramètres de rugosité de surface communément utilisés incluent la hauteur moyenne arithmétique (Sa) et la hauteur maximale de surface (Sz) <sup>191</sup>. Dans le présent travail, la rugosité de surface a été évaluée par la détermination de plusieurs paramètres : la rugosité quadratique moyenne (Sq), le coefficient d'asymétrie (Ssk), le coefficient d'aplatissement (Sku), la hauteur maximale des pics (Sp) et la profondeur maximale des vallées (Sv), résumés dans le tableau 16, conformément à la norme ISO 25178. Dans l'ensemble, la réduction marquée de la rugosité de surface et de la netteté du profil de surface appuie fortement la conclusion selon laquelle les extraits végétaux jouent un rôle significatif dans la promotion de la formation de revêtements de zinc compacts, homogènes et exempts de défauts.

**Tableau 16.** Valeurs de rugosité de surface mesurées de l'acier doux zingué, évaluées par analyse profilométrique pour les échantillons déposés en l'absence et en présence d'additifs.

| Paramètre      | Sans additif | LEE    | FEE    | SEE    | LAE    | FAE    | SAE    | ZnO-Nps-LDP | ZnO-Nps-FDP | ZnO-Nps-SDP |
|----------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Sq (µm)</b> | 20,870       | 5,819  | 5,953  | 2,147  | 4,435  | 9,596  | 2,730  | 7,423       | 7,423       | 5,898       |
| <b>Ssk</b>     | -0,1913      | -0,210 | -1,150 | 0,1198 | 0,284  | -0,082 | -0,782 | -0,373      | -0,373      | 1,751       |
| <b>Sku</b>     | 2,933        | 2,385  | 4,972  | 2,660  | 3,250  | 2,345  | 4,762  | 2,718       | 2,718       | 8,862       |
| <b>Sp (µm)</b> | 57,474       | 14,920 | 11,413 | 7,786  | 20,377 | 27,253 | 11,189 | 22,175      | 22,175      | 38,767      |
| <b>Sv (µm)</b> | 79,913       | 26,655 | 26,210 | 8,151  | 13,994 | 26,755 | 12,936 | 27,035      | 27,035      | 10,145      |
| <b>Sz (µm)</b> | 137,38       | 41,575 | 37,624 | 15,937 | 34,371 | 54,009 | 24,126 | 49,211      | 49,211      | 48,912      |
| <b>Sa (µm)</b> | 16,838       | 4,912  | 4,533  | 1,737  | 3,525  | 7,928  | 2,082  | 6,035       | 6,035       | 4,255       |

#### 4.3. Discussion générale

L'ensemble des résultats obtenus par les techniques électrochimiques (OCP, EIS et polarisation potentiodynamique) ainsi que par les analyses morphologiques (MEB, EDS, rugosité et brillance) met en évidence l'influence déterminante des extraits végétaux et des nanoparticules de ZnO sur les propriétés des revêtements de zinc électrodéposés.

### 4.3.1. Corrélation entre comportement électrochimique et morphologie de surface

Les performances anticorrosion observées sont directement liées à la qualité morphologique des dépôts obtenus. Les revêtements présentant une surface homogène, compacte et peu poreuse montrent systématiquement les meilleures propriétés électrochimiques. Cette relation est confirmée par l'augmentation de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), la diminution de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et l'amélioration de la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

Les observations MEB révèlent que les dépôts réalisés sans additif présentent des défauts structuraux tels que des pores, des microfissures et des agrégats cristallins favorisant la pénétration des ions chlorure. En revanche, les dépôts élaborés en présence d'extraits végétaux et de nanoparticules de ZnO présentent une morphologie plus uniforme, limitant l'accès du milieu corrosif au substrat métallique.

### 4.3.2. Relation entre composition phytochimique et performances anticorrosion

Les résultats montrent que l'efficacité protectrice des extraits végétaux dépend étroitement de leur composition phytochimique. Les composés phénoliques, flavonoïdes, tanins et alcaloïdes possèdent des groupes fonctionnels riches en électrons capables de s'adsorber sur la surface métallique.

Cette adsorption favorise la formation d'une couche protectrice qui réduit les réactions électrochimiques responsables de la corrosion. Les extraits présentant les teneurs les plus élevées en polyphénols et flavonoïdes sont généralement associés aux meilleures valeurs de  $R_{ct}$ , aux plus faibles valeurs de  $C_{dl}$  et de  $i_{corr}$  ainsi qu'aux plus fortes efficacités de protection.

### 4.3.3. Influence des extraits végétaux et des nanoparticules de ZnO

L'incorporation des extraits végétaux dans le bain d'électrodéposition améliore significativement les caractéristiques du dépôt de zinc. Les biomolécules adsorbées à la surface cathodique modifient les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline, favorisant la formation d'un revêtement plus homogène et moins poreux.

L'ajout des ZnO-Nps entraîne une amélioration supplémentaire des performances. Les nanoparticules agissent comme des centres de nucléation hétérogène, favorisent le raffinement des grains et participent au remplissage des microcavités du dépôt. Cette action augmente la compacité, l'adhérence et la densité du revêtement tout en réduisant les voies de diffusion des espèces corrosives.

Les résultats électrochimiques montrent que les échantillons contenant des ZnO-Nps présentent les valeurs les plus élevées de résistance de polarisation et les plus faibles vitesses de corrosion. Les nanoparticules contribuent également à la formation d'une couche passive plus stable à la surface du zinc.

### 4.3.4. Comparaison des performances des différents additifs

La comparaison des différents systèmes étudiés montre que les performances anticorrosion dépendent à la fois de la nature de l'extrait végétal et de la présence des nanoparticules.

Les extraits riches en composés phénoliques conduisent généralement aux meilleures propriétés protectrices grâce à leur forte capacité d'adsorption et à leurs propriétés antioxydantes. Toutefois, les meilleures performances globales sont obtenues lorsque les extraits végétaux sont combinés aux nanoparticules biosynthétisées de ZnO.

Cette combinaison produit un effet synergique résultant de l'adsorption des métabolites végétaux, du raffinement des grains de zinc, de l'amélioration de la compacité du dépôt, de la réduction de la porosité et du renforcement de l'effet barrière.

L'ordre général d'efficacité observé peut être résumé comme suit :

Bain témoin < Bain contenant uniquement les extraits végétaux < Bain contenant uniquement les ZnO-Nps

### 4.3.5. Mécanisme proposé de protection anticorrosion

Le mécanisme de protection semble résulter de plusieurs phénomènes complémentaires agissant simultanément :

1. **Adsorption des biomolécules** sur la surface du zinc par l'intermédiaire des groupes hydroxyles, carbonyles et amines présents dans les métabolites secondaires.
2. **Formation d'un film organique protecteur** réduisant les réactions anodiques et cathodiques responsables de la corrosion.
3. **Effet barrière des nanoparticules de ZnO**, qui colmatent les défauts du revêtement et ralentissent la diffusion des espèces agressives.
4. **Raffinement des grains de zinc**, conduisant à une microstructure plus compacte et plus homogène.
5. **Réduction de la porosité et augmentation de l'adhérence**, limitant l'exposition du substrat d'acier au milieu corrosif.

Ainsi, l'amélioration des performances anticorrosion résulte d'une action synergique entre les métabolites végétaux adsorbés et les nanoparticules biosynthétisées, conduisant à des revêtements plus denses, plus stables et plus résistants à la corrosion.

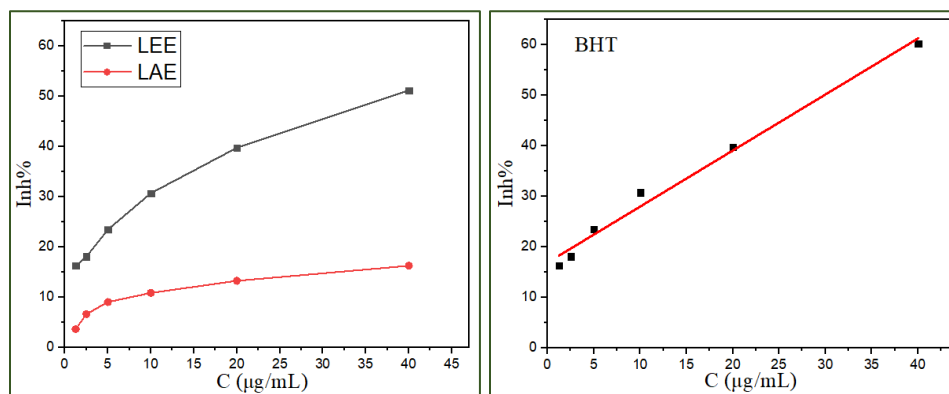
### 5. Activités biologiques

#### 5.1. Activité antioxydante (DPPH)

Les résultats de l'activité antioxydante, évaluée par le test de piégeage du radical libre DPPH, ont mis en évidence une augmentation progressive du pourcentage d'inhibition (Inh%) avec l'élévation de la concentration pour l'ensemble des échantillons étudiés, ce qui traduit clairement un effet dose-dépendant. Ce comportement est typique des composés antioxydants capables de céder des électrons ou des atomes d'hydrogène afin de neutraliser le radical stable DPPH. Le standard de référence, le BHT, a présenté une activité antioxydante élevée caractérisée par une relation quasi linéaire entre la concentration et le pourcentage d'inhibition, avec une valeur d'CI50 estimée aux alentours de 30  $\mu\text{g/mL}$ , confirmant ainsi son efficacité bien connue en tant qu'antioxydant synthétique puissant.

En comparaison, l'extrait éthanolique des feuilles (LEE) a montré une activité antioxydante intermédiaire mais significative, avec une augmentation rapide de l'inhibition aux faibles concentrations suivie d'une tendance vers un plateau aux concentrations plus élevées, suggérant une saturation progressive des sites réactifs. La valeur d'CI50 de cet extrait a été estimée à environ

40  $\mu\text{g/mL}$ , indiquant une capacité notable à piéger les radicaux libres, bien que légèrement inférieure à celle du standard BHT. Cette activité peut être attribuée à la présence de métabolites secondaires bioactifs, notamment les composés phénoliques et flavonoïdes, dont l'efficacité est fortement dépendante de leur structure chimique et de leur capacité à stabiliser les radicaux libres (Figure 19).



**Figure 19.** Activité antioxydante des extraits (LEE et LAE) et la standard BHT évaluée par le test DPPH en fonction de la concentration.

En revanche, l'extrait aqueux (LAE) a présenté une activité antioxydante nettement plus faible, avec des valeurs d'inhibition restant limitées même aux concentrations les plus élevées testées, ne dépassant pas 16 %, ce qui ne permet pas de déterminer une  $\text{IC}_{50}$  dans l'intervalle étudié ( $\text{IC}_{50} > 40 \mu\text{g/mL}$ ). Ainsi, l'ordre d'efficacité antioxydante observé est le suivant :  $\text{BHT} > \text{LEE} \gg \text{LAE}$ . Ces résultats confirment que le choix du solvant d'extraction joue un rôle déterminant dans la récupération des composés bioactifs et, par conséquent, dans l'activité biologique des extraits obtenus.

L'éthanol possède une polarité intermédiaire lui permettant d'extraire simultanément des composés polaires et modérément polaires, alors que l'eau extrait principalement les molécules fortement polaires. De nombreux composés antioxydants, notamment les flavonoïdes, certains acides phénoliques, les tanins condensés et d'autres polyphénols, présentent une meilleure solubilité dans l'éthanol que dans l'eau. Par conséquent, l'extrait éthanolique est généralement plus riche en molécules capables de neutraliser les radicaux libres.

L'éthanol favorise également l'extraction de molécules telles que la quercétine, la rutine, la taxifoline, les acides caféique, chlorogénique et férulique, dont les propriétés antioxydantes sont

largement documentées. Ces composés possèdent plusieurs groupements hydroxyles capables de stabiliser efficacement les radicaux libres et de limiter les phénomènes d'oxydation.

L'extrait aqueux contient généralement davantage de sucres, protéines, polysaccharides et autres substances hydrophiles qui possèdent une activité antioxydante plus faible ou nulle. La présence de ces composés peut diluer la concentration relative des molécules phénoliques actives et conduire à une activité antioxydante globale plus faible.

## 5.2. Cytotoxicité

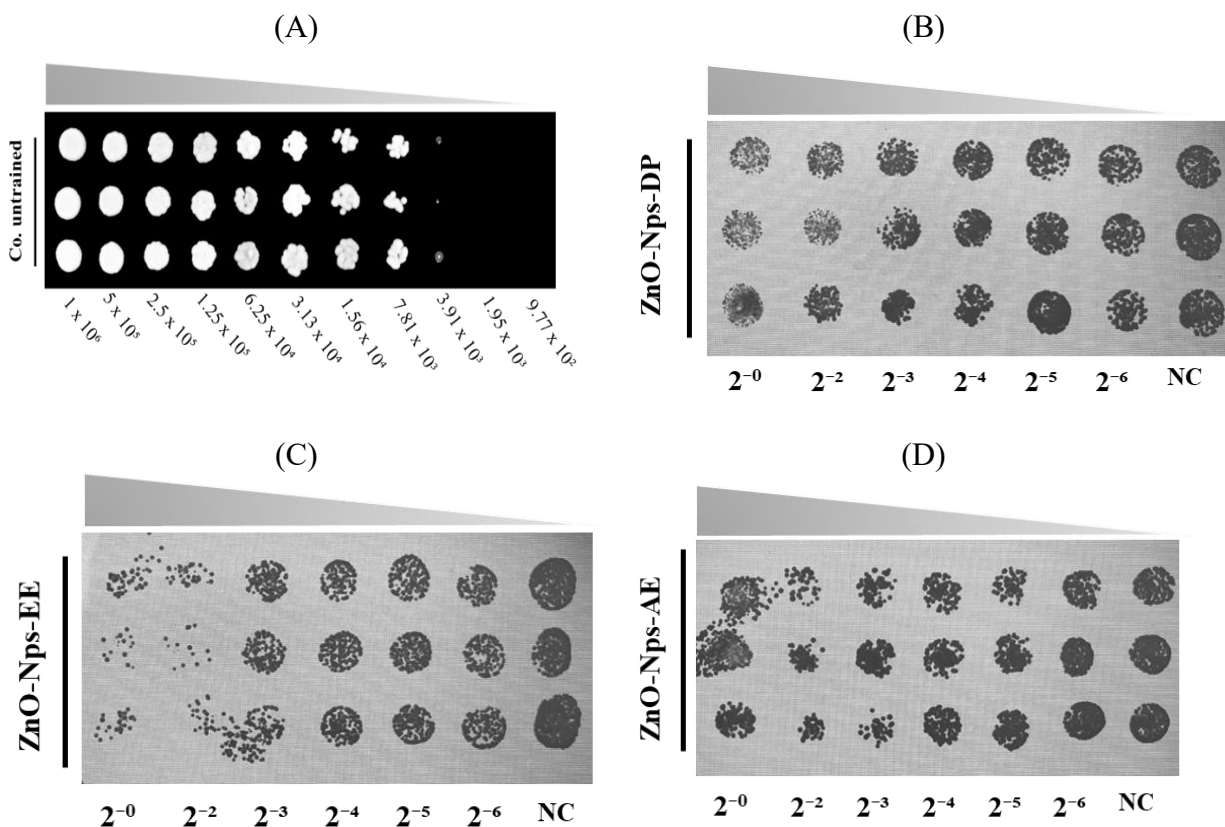
Les effets cytotoxiques des ZnO-Nps-EE, ZnO-Nps-DP et ZnO-Nps-AE synthétisées par voie verte ont été évalués à l'aide d'un modèle de levure, employant à la fois l'observation visuelle et l'examen microscopique au grossissement 400×. Les valeurs de viabilité de référence ont été dérivées d'un étalonnage préalable (Tableau 17). Les cellules de levure ont été traitées avec six concentrations diluées en série (80, 40, 20, 10, 5 et 2,5 mg/mL) de chaque extrait nano-formulé pour évaluer les effets dose-dépendants (Figure 20).

**Tableau 17.** Valeurs de viabilité de référence.

| Dilution | Facteur de dilution | Concentration cellulaire (cellules/mL) | Viabilité (%) | Log <sub>10</sub> (concentration) |
|----------|---------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------------|
| 0        | 1                   | $1 \times 10^6$                        | 100           | 6,000                             |
| 1        | 1:2                 | $5 \times 10^5$                        | 100           | 5,699                             |
| 2        | 1:4                 | $2,5 \times 10^5$                      | 95            | 5,398                             |
| 3        | 1:8                 | $1,25 \times 10^5$                     | 90            | 5,097                             |
| 4        | 1:16                | $6,25 \times 10^4$                     | 75            | 4,796                             |
| 5        | 1:32                | $3,13 \times 10^4$                     | 50            | 4,496                             |
| 6        | 1:64                | $1,56 \times 10^4$                     | 30            | 4,193                             |
| 7        | 1:128               | $7,81 \times 10^3$                     | 15            | 3,893                             |
| 8        | 1:256               | $3,91 \times 10^3$                     | 5             | 3,592                             |
| 9        | 1:512               | $1,95 \times 10^3$                     | 1             | 3,290                             |
| 10       | 1:1024              | $9,77 \times 10^2$                     | 0             | 2,990                             |

Les ZnO-Nps-DP ont démontré un effet cytostatique léger et dose-dépendant. La viabilité a diminué à  $84,33 \pm 1,53$  % à 40 mg/mL, tout en restant supérieure à 97 % aux concentrations les

plus faibles (Tableau 18). L'examen microscopique a confirmé l'absence d'activité cytotoxique, et la  $LC_{50}$  extrapolée était supérieure à 60 mg/mL.



**Figure 20.** Effets cytotoxiques comparatifs et effet dose-dépendant aux dilutions sérielles comparés aux cellules non traitées : (A) viabilité de référence de la levure utilisée pour l'étalonnage, (B) ZnO-Nps-DP, (C) ZnO-Nps-EE et (D) ZnO-Nps-AE (CN, contrôle négatif).

**Tableau 18.** Effet des ZnO-Nps-DP, ZnO-Nps-EE et ZnO-Nps-AE sur la viabilité cellulaire à différentes concentrations.

| Concentration (mg/mL) | Viabilité cellulaire |             |             |
|-----------------------|----------------------|-------------|-------------|
|                       | ZnO-Nps-DP           | ZnO-Nps-EE  | ZnO-Nps-AE  |
| 40                    | 84,33±1,53           | 72,33±1,53  | 75,67±2,52  |
| 20                    | 88,33±1,53           | 80,33±1,53  | 81,67±2,52  |
| 10                    | 92,00±1,00           | 86,33±1,53  | 88,00±2,00  |
| 5                     | 95,00±1,00           | 91,00±1,00  | 91,00±2,00  |
| 2,5                   | 97,00±1,00           | 94,00±1,00  | 93,67±1,53  |
| 1,25                  | 99,00±1,00           | 97,00±1,00  | 97,00±1,00  |
| Contrôle négatif (CN) | 100,00±0,00          | 100,00±0,00 | 100,00±0,00 |

Les ZnO-Nps-EE ont présenté une cytotoxicité minimale. Même à la concentration testée la plus élevée (40 mg/mL), la viabilité de la levure est restée à  $72,33 \pm 1,53$  %, augmentant à  $97 \pm 1,00$  % à 1,25 mg/mL. La  $LC_{50}$  extrapolée a été estimée supérieure à 100 mg/mL, indiquant une haute biocompatibilité.

Les ZnO-Nps-AE ont causé une inhibition de croissance modérée à la concentration la plus élevée, avec une viabilité cellulaire de  $75,67 \pm 2,52$  % à 40 mg/mL et  $\geq 88$  % à  $\leq 10$  mg/mL. La  $LC_{50}$  extrapolée supérieure à 80 mg/mL suggère un impact biologique limité.

L'analyse comparative entre les trois extraits indique que les ZnO-Nps-EE constituent la formulation la plus biocompatible, suivies des ZnO-Nps-AE et des ZnO-Nps-DP, toutes les formulations présentant une inhibition dose-dépendante de la croissance de la levure sans activité cytocide significative <sup>279</sup> (Tableau 19).

Ces résultats sont cohérents avec la littérature rapportant que la synthèse verte des nanoparticules de ZnO atténue la cytotoxicité, probablement en raison des effets stabilisants et protecteurs des biomolécules présentes dans les extraits végétaux.

**Tableau 19.**  $LC_{50}$  estimée et interprétation toxicologique des nanoparticules de ZnO synthétisées par voie verte, basée sur l'essai de cytotoxicité sur levure.

| Code de l'échantillon | $LC_{50}$ estimée (mg/mL) | Interprétation toxicologique                                                                                                                                            |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ZnO-Nps-DP            | > 60 (extrapolée)         | Effet cytostatique léger dose-dépendant aux concentrations élevées ( $\geq 20$ mg/mL) ; aucune activité cytocide détectée, survie cellulaire restant supérieure à 70 %. |
| ZnO-Nps-AE            | > 80 (extrapolée)         | Inhibition de croissance modérée à la concentration la plus élevée ( $\approx 75$ % de viabilité à 40 mg/mL) ; effets principalement cytostatiques et réversibles.      |
| ZnO-Nps-EE            | > 100 (extrapolée)        | Cytotoxicité minimale, viabilité de la levure restant $\geq 84$ % même à 40 mg/mL ; haute biocompatibilité et risque toxicologique négligeable.                         |

L'essai de viabilité réalisé sur levure montre un comportement distinct pour les nanoparticules de ZnO, qui apparaissent majoritairement cytostatiques plutôt que cytocides. En effet, une survie cellulaire élevée est maintenue même à des concentrations relativement élevées, supérieures à celles généralement utilisées dans les applications biologiques. Ce résultat suggère que les nanoparticules de ZnO limitent principalement la prolifération cellulaire sans induire de mortalité massive, ce qui contraste avec l'activité plus marquée observée pour certains extraits végétaux riches en composés phénoliques.

### 5.3. Activité antimicrobienne

Dans cette étude, les nanoparticules de zinc (ZnO-Nps) synthétisées par voie verte à l'aide de trois extraits différents des parties aériennes d'*O. acaulon* ont été caractérisées. L'activité antimicrobienne de ces nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO-Nps-LEE, ZnO-Nps-LAE et ZnO-Nps-LDP a été évaluée et exprimée en concentrations minimales inhibitrices (MIC, mg/mL) (Tableau 20). Globalement, les valeurs MIC variaient de 0,312 à 2,5 mg/mL. Parmi les nanoparticules testées, les ZnO-Nps-LEE ont présenté l'activité la plus forte contre *B. subtilis* et *E. coli*, avec une MIC de 0,156 mg/mL. Les ZnO-Nps-LAE ont montré l'efficacité antimicrobienne la plus élevée contre *S. aureus* et *E. coli*, avec une MIC de 0,312 mg/mL, tandis que les ZnO-Nps-LDP ont démontré leur valeur MIC la plus faible de 0,312 mg/mL contre *B. subtilis*. Ces résultats indiquent que le type d'extrait utilisé dans la synthèse verte influence significativement la puissance antimicrobienne des ZnO-Nps résultantes.

**Tableau 19.** Activité antimicrobienne des ZnO-Nps (MIC en mg/mL).

| Échantillon | <i>S. aureus</i> | <i>B. subtilis</i> | <i>E. coli</i> | <i>S. typhi</i> | <i>C. albicans</i> |
|-------------|------------------|--------------------|----------------|-----------------|--------------------|
| ZnO-Nps-EE  | 1,25             | 0,156              | 0,156          | 1,25            | 0,625              |
| ZnO-Nps-AE  | 0,312            | 0,625              | 0,312          | 0,625           | 0,625              |
| ZnO-Nps-DP  | 0,625            | 0,312              | 0,625          | 2,5             | 2,5                |

Le potentiel antimicrobien des nanoparticules synthétisées par voie verte résulterait d'un effet synergique entre les nanostructures métalliques et les phytomolécules présentes dans l'extrait végétal, qui agissent comme agents réducteurs, encapsulants et stabilisants <sup>280</sup>. Les ZnO-Nps offrent des avantages notables, incluant une activité antimicrobienne efficace contre un large éventail de micro-organismes à faibles concentrations (0,16–5,00 mmol/L) et de faibles coûts de production <sup>281,282</sup>. Il a été rapporté que les bactéries à Gram positif sont généralement moins

sensibles aux ZnO-Nps que les bactéries à Gram négatif, probablement en raison de la présence de lipopolysaccharides dans leurs parois cellulaires <sup>282,283</sup>. Ces différences peuvent également être partiellement attribuées aux variations de taille et de forme des nanoparticules synthétisées <sup>284, 280</sup>.

#### 5.4. Activité anti-biofilm

Les biofilms présentent une barrière significative aux antimicrobiens conventionnels en limitant leur diffusion. Le pourcentage d'inhibition des biofilms microbiens par les ZnO-Nps synthétisées est résumé dans le tableau 21. Les ZnO-Nps dérivées de la poudre végétale sèche (ZnO-Nps-DP) ont présenté l'activité anti-biofilm la plus faible, tandis que les nanoparticules synthétisées à l'aide de l'extrait aqueux (ZnO-Nps-AE) ont démontré l'inhibition de biofilm la plus élevée. Spécifiquement, les ZnO-Nps-AE ont inhibé la formation de biofilm de *B. subtilis* de  $64,92 \pm 1,07$  % (MIC) à  $9,77 \pm 0,36$  % (MIC/4), d'*E. coli* de  $79,12 \pm 2,45$  % (MIC) à  $8,78 \pm 0,11$  % (MIC/8), de *S. typhi* de  $63,33 \pm 0,16$  % (MIC) à  $14,60 \pm 0,31$  % (MIC/4), et de *C. albicans* de  $71,98 \pm 0,87$  % (MIC) à  $6,35 \pm 0,41$  % (MIC/8). Contre *S. aureus*, les ZnO-Nps synthétisées à l'aide de l'extrait éthanolique (ZnO-Nps-EE) ont présenté l'activité anti-biofilm la plus élevée. Parmi les micro-organismes testés, les biofilms de *S. typhi* étaient les moins susceptibles à l'inhibition.

**Tableau 20.** Inhibition du biofilm par les nanoparticules (% d'inhibition).

| Micro-organisme    | Concentration | ZnO-Nps-EE       | ZnO-Nps-AE       | ZnO-Nps-DP       |
|--------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>S. aureus</i>   | MIC           | $73,45 \pm 0,99$ | $69,92 \pm 1,07$ | $49,33 \pm 0,35$ |
|                    | MIC/2         | $40,39 \pm 0,89$ | $35,73 \pm 0,43$ | $24,89 \pm 0,56$ |
|                    | MIC/4         | $19,33 \pm 0,45$ | $15,15 \pm 0,74$ | –                |
|                    | MIC/8         | $5,16 \pm 0,43$  | –                | –                |
| <i>B. subtilis</i> | MIC           | $51,45 \pm 0,99$ | $64,92 \pm 1,07$ | $41,53 \pm 0,19$ |
|                    | MIC/2         | $23,19 \pm 0,52$ | $26,25 \pm 0,54$ | $22,15 \pm 0,81$ |
|                    | MIC/4         | $7,13 \pm 0,11$  | $9,77 \pm 0,36$  | –                |
| <i>E. coli</i>     | MIC           | $61,13 \pm 0,47$ | $79,12 \pm 1,45$ | $47,09 \pm 0,19$ |
|                    | MIC/2         | $39,77 \pm 0,35$ | $43,28 \pm 1,24$ | $26,18 \pm 0,39$ |
|                    | MIC/4         | $12,20 \pm 0,48$ | $24,58 \pm 0,43$ | –                |
|                    | MIC/8         | –                | $8,78 \pm 0,11$  | –                |
| <i>S. typhi</i>    | MIC           | $58,86 \pm 0,41$ | $63,33 \pm 0,16$ | $49,29 \pm 0,41$ |
|                    | MIC/2         | $33,75 \pm 1,05$ | $37,63 \pm 0,17$ | $17,08 \pm 0,59$ |
|                    | MIC/4         | $10,50 \pm 0,13$ | $14,60 \pm 0,31$ | –                |

|                    |       |              |              |              |
|--------------------|-------|--------------|--------------|--------------|
| <i>C. albicans</i> | MIC   | 67,59 ± 0,16 | 71,98 ± 0,87 | 48,95 ± 0,67 |
|                    | MIC/2 | 34,19 ± 0,66 | 40,10 ± 1,05 | 20,18 ± 0,80 |
|                    | MIC/4 | 18,20 ± 0,33 | 19,73 ± 0,23 | —            |
|                    | MIC/8 | —            | 6,35 ± 0,41  | —            |

Le rapport surface/volume élevé des nanoparticules à base de métaux sous-tend leur activité sélective contre les cellules bactériennes <sup>285</sup>. Les mécanismes d'action additionnels des ZnO-Nps contre les bactéries incluent la régulation à la baisse de l'expression des gènes de virulence et la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ERO), qui exercent des effets bactéricides en endommageant les structures cellulaires, en perturbant la synthèse de l'ADN et en interférant avec les voies métaboliques <sup>282,286,287</sup>. Les ZnO-Nps causent également des dommages structuraux aux parois cellulaires bactériennes <sup>288-290</sup>. Les nanoparticules examinées dans cette étude peuvent agir par de multiples mécanismes simultanément, incluant la perturbation directe des surfaces cellulaires microbiennes, le stress oxydatif médié par les ERO, l'interférence avec la synthèse de la matrice exopolymérique et la modulation des voies du quorum sensing <sup>33,290-293</sup>. Les résultats de cette étude suggèrent que les ZnO-Nps synthétisées par voie verte possèdent le potentiel de contrer la résistance antimicrobienne associée à la formation de biofilm.

### 5.5. Inhibition de la violacéine

*Chromobacterium violaceum* produit le pigment pourpre violacéine, largement utilisé comme marqueur qualitatif de la communication intercellulaire bactérienne et du quorum sensing. Le pourcentage de réduction de la production de violacéine par les ZnO-Nps synthétisées contre *C. violaceum* CV12472 est résumé dans le tableau 22. Les ZnO-Nps-EE et ZnO-Nps-AE ont démontré une activité antimicrobienne notable, avec des valeurs MIC respectives de 19,53 µg/mL et 39,06 µg/mL. Aux concentrations MIC, toutes les ZnO-Nps ont atteint une inhibition complète (100 %) de la production de violacéine. Aux concentrations sub-inhibitrices, le pourcentage d'inhibition de la violacéine a diminué à 39,12 ± 1,00 % et 24,56 ± 0,59 % pour les ZnO-Nps-EE et ZnO-Nps-AE, respectivement, à MIC/4. Pour les ZnO-Nps-DP, l'inhibition de la violacéine a diminué à 21,23 ± 1,84 % à MIC/8. De manière intéressante, bien que les ZnO-Nps-DP aient présenté l'activité antimicrobienne la plus faible contre *C. violaceum* CV12472, elles ont affiché l'efficacité la plus élevée dans l'inhibition de la production de violacéine.

**Tableau 21.** Inhibition de la production de violacéine chez *C. violaceum* CV12472 par les nanoparticules.

| Code de l'échantillon | MIC (µg/mL) | Inhibition de Violacéine (%) |              |              |              |
|-----------------------|-------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|                       |             | MIC                          | MIC/2        | MIC/4        | MIC/8        |
| <b>ZnO-Nps-EE</b>     | 19,53       | 100                          | 63,29 ± 1,43 | 39,12 ± 1,00 | –            |
| <b>ZnO-Nps-AE</b>     | 39,06       | 100                          | 51,55 ± 0,76 | 24,56 ± 0,59 | –            |
| <b>ZnO-Nps-DP</b>     | 625         | 100                          | 70,69 ± 1,09 | 51,17 ± 0,22 | 21,23 ± 1,84 |

– : aucune inhibition.

### 5.6. Essai d'inhibition du quorum sensing (IQS)

La souche sauvage *C. violaceum* 12472 produit la violacéine dans des conditions riches en nutriments et aérées, tandis que la souche mutante *C. violaceum* CV026 ne produit pas de violacéine sauf si elle est approvisionnée en N-acyl-homosérine lactone (AHL) externe. Si la production de violacéine est inhibée en présence à la fois d'AHL et d'un échantillon test, cela indique une inhibition du quorum sensing.

Dans cette étude, l'activité IQS des ZnO-Nps synthétisées a été évaluée et est présentée dans le tableau 23. Les valeurs MIC contre *C. violaceum* CV026 étaient de 156,25 µg/mL pour les ZnO-Nps-EE, 312,5 µg/mL pour les ZnO-Nps-AE et 625 µg/mL pour les ZnO-Nps-DP. Aux concentrations MIC, les nanoparticules ont présenté une IQS significative, avec des diamètres d'inhibition de 21,5 ± 1,5 mm, 18,7 ± 0,9 mm et 16,3 ± 1,2 mm pour les ZnO-Nps-EE, ZnO-Nps-AE et ZnO-Nps-DP, respectivement. Les ZnO-Nps-EE et ZnO-Nps-AE ont maintenu une activité IQS plus élevée même aux concentrations sub-inhibitrices.

**Tableau 22.** Zones d'inhibition du quorum sensing chez *C. violaceum* CV026 par les nanoparticules (mm).

| Sample code       | Anti-quorum sensing inhibition zones (mm) |          |          |          |         |
|-------------------|-------------------------------------------|----------|----------|----------|---------|
|                   | MIC (µg/mL )                              | MIC      | MIC/2    | MIC/4    | MIC/8   |
| <b>ZnO-Nps-EE</b> | 156.25                                    | 21.5±1.5 | 19.0±1.1 | 15.1±0.5 | 9.5±0.1 |
| <b>ZnO-Nps-AE</b> | 312.5                                     | 18.7±0.9 | 14.2±0.6 | 11.9±0.8 | 8.3±0.5 |
| <b>ZnO-Nps-DP</b> | 625                                       | 16.3±1.2 | 12.4±1.0 | 8.7±0.5  | -       |

– : aucune activité.

Les systèmes de communication microbienne, tels que le quorum sensing (QS), régulent de nombreux processus bactériens, incluant l'expression des gènes de résistance aux antibiotiques <sup>294</sup>. Dans cette étude, les effets des ZnO-Nps synthétisées sur la formation de biofilm, la production de violacéine et l'IQS suggèrent qu'elles peuvent interférer avec la communication intercellulaire bactérienne <sup>295</sup>. L'inhibition de la production de violacéine reflète une interférence avec la production de signal, tandis que l'inhibition du QS en présence d'AHL reflète une perturbation de la réception du signal <sup>296,297</sup>. Ces résultats suggèrent que les ZnO-Nps peuvent inhiber à la fois la production et la réception des signaux de quorum sensing, ce qui représente une stratégie anti-virulence prometteuse <sup>298</sup>.

### 5.7. Inhibition de la mobilité bactérienne

La mobilité bactérienne, incluant l'essaimage et la nage, est critique pour la colonisation et l'attachement aux surfaces. *Pseudomonas aeruginosa* PA01, organisme modèle flagellé, a été utilisé pour évaluer l'effet des ZnO-Nps sur les mobilités par essaimage et par nage. Les pourcentages d'inhibition aux concentrations de 100, 75 et 50 µg/mL sont présentés dans le tableau 24. Les ZnO-Nps ont présenté une inhibition dose-dépendante de l'essaimage et de la nage. Pour l'essaimage, les ZnO-Nps-EE étaient les plus efficaces, atteignant  $90,8 \pm 2,1$  % d'inhibition à 100 µg/mL. Dans le cas de la mobilité par nage, les ZnO-Nps-AE étaient les plus actives, avec  $66,1 \pm 1,7$  % d'inhibition à 100 µg/mL.

**Tableau 23.** Effets anti-mobilité contre *P. aeruginosa* PA01 par les nanoparticules (% d'inhibition).

| Sample code | Swarming inhibition (%) |          |          | Swimming inhibition (%) |          |          |
|-------------|-------------------------|----------|----------|-------------------------|----------|----------|
|             | 100 µg/mL               | 75 µg/mL | 50 µg/mL | 100 µg/mL               | 75 µg/mL | 50 µg/mL |
| ZnO-Nps-EE  | 90.8±2.1                | 58.7±1.6 | 43.3±0.8 | 61.8±1.3                | 52.5±1.5 | 38.9±0.8 |
| ZnO-Nps-AE  | 58.7±1.6                | 29.9±0.5 | 10.3±0.1 | 66.1±1.7                | 56.8±0.3 | 42.5±0.9 |
| ZnO-Nps-DP  | 75.2±1.1                | 48.4±0.9 | 38.1±1.4 | 63.5±0.8                | 55.9±1.2 | 38.9±0.4 |

Les mobilités par nage et par essaimage sont des facteurs de virulence clés médiés par le quorum sensing chez les bactéries <sup>299</sup>. L'inhibition observée de la nage et de l'essaimage par les ZnO-Nps synthétisées suggère que ces nanoparticules peuvent limiter la colonisation et la

dissémination bactériennes, complétant leur activité anti-biofilm. En entravant ces mobilités, les ZnO-Nps peuvent restreindre le mouvement bactérien vers des niches favorables, limiter la colonisation et supprimer l'initiation et la progression des biofilms résistants<sup>300,301</sup>.

### 6. Étude *in silico*

#### 6.1. Docking moléculaire

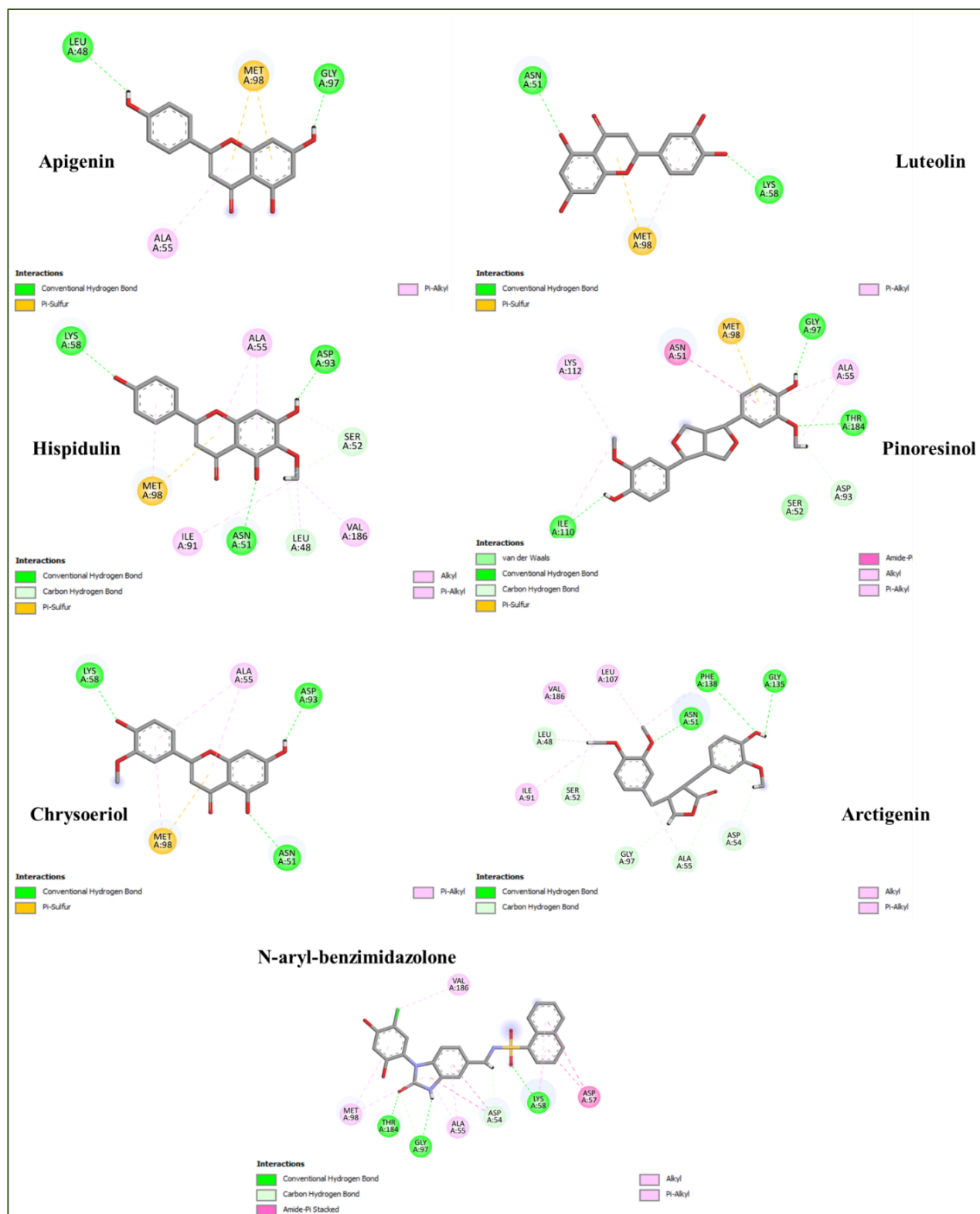
L'étude de docking moléculaire des composés phytochimiques sélectionnés dérivés de la plante étudiée contre la protéine de choc thermique 90 (HSP90) a été réalisée pour évaluer leur potentiel comme agents anticancéreux. La HSP90 est une chaperonne moléculaire clé responsable de la stabilisation et de la maturation de multiples protéines clientes oncogéniques. Les résultats du docking ont montré que la plupart des composés testés présentaient des affinités de liaison plus élevées que l'inhibiteur de référence N-aryl-benzimidazolone (−6,222 kcal/mol). Parmi les ligands testés, l'apigénine a démontré le score de docking XP le plus favorable (−7,272 kcal/mol), suivie de près par la lutéoline (−7,069 kcal/mol) et l'hispiduline (−6,924 kcal/mol).

L'analyse des profils d'interaction protéine-ligand a révélé que les composés les plus performants formaient des liaisons hydrogène cruciales avec des résidus clés du site actif de la HSP90, incluant Leu48, Asn51, Lys58, Gly97 et Asp93 (Figure 21). Ces liaisons, avec des longueurs aussi courtes que 1,7 Å, reflètent de fortes interactions électrostatiques ancrant les ligands dans la poche de liaison. De plus, des interactions Pi-soufre avec Met98 ont été observées de manière constante pour l'apigénine, la lutéoline, l'hispiduline, le pinorésinol et le chrysoériol. Les contacts hydrophobes avec Ala55, Ile91 et Val186 ont contribué à une stabilisation additionnelle de van der Waals (Tableau 25). Étant donné que l'apigénine, la lutéoline et l'hispiduline répondent aux critères pharmacophoriques de l'inhibition de la HSP90 et surpassent l'inhibiteur de référence dans les simulations de docking, elles sont mises en évidence comme les candidats les plus prometteurs.

**Tableau 24.** Scores de docking et profils d'interaction des phytochimiques sélectionnés dans le site actif de la HSP90.

| Composé | XP<br>(kcal/mol) | Liaisons<br>H | Distance<br>(Å) | Pi-<br>soufre | Distance<br>(Å) | Hydrophobe | Distance<br>(Å) |
|---------|------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|------------|-----------------|
|---------|------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|------------|-----------------|

|                                    |        |                                                           |           |       |       |                                                |           |
|------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|------------------------------------------------|-----------|
| <b>Apigénine</b>                   | −7,272 | Leu48,<br>Gly97                                           | [1,7–2,7] | Met98 | [3,8] | Ala55                                          | [5,4]     |
| <b>Lutéoline</b>                   | −7,069 | Asn51,<br>Lys58                                           | [1,9–2,1] | Met98 | [3,8] | Met98                                          | [4,8]     |
| <b>Hispiduline</b>                 | −6,924 | Leu48,<br>Asn51,<br>Ser52,<br>Lys58,<br>Asp93             | [2,2–2,3] | Met98 | [3,9] | Leu48,<br>Ala55,<br>Met98,<br>Ile91,<br>Val186 | [5,0–5,2] |
| <b>Pinorésinol</b>                 | −6,833 | Asp93,<br>Gly97,<br>Ile110,<br>Thr184                     | [2,2–2,6] | Met98 | [4,5] | Asn51,<br>Ala55,<br>Ile110,<br>Lys112          | [5,1–5,2] |
| <b>Chrysoériol</b>                 | −6,420 | Asn51,<br>Lys58,<br>Asp93                                 | [2,2–2,6] | Met98 | [4,5] | Ala55,<br>Met98                                | [5,3–5,4] |
| <b>Arctigénine</b>                 | −6,322 | Leu48,<br>Asn51,<br>Ser52,<br>Asp54,<br>Gly135,<br>Phe138 | [2,5–3,0] | –     | –     | Leu48,<br>Ala55, Ile91,<br>Leu107,<br>Val186   | –         |
| <b>N-aryl-<br/>benzimidazolone</b> | −6,222 | Asp54,<br>Lys58,<br>Gly97,<br>Thr184                      | [2,5–2,9] | –     | –     | Asp54,<br>Asp57,<br>Met98,<br>Val186           | [5,3]     |



**Figure 21.** Profils d'interaction protéine-ligand des composés les plus performants dans le site actif de la HSP90.

## 6.2. Analyse ADMET

Le profilage pharmacocinétique des phytochimiques sélectionnés a indiqué des caractéristiques favorables de type médicament. Concernant l'absorption, tous les composés ont présenté des valeurs modérées de perméabilité des cellules Caco-2, allant de  $-4,989$  à  $-5,902$  cm/s. L'analyse de la distribution a révélé des volumes de distribution à l'équilibre modérés à élevés (VDss, 0,243–0,559 L/kg). Notamment, le pinorésinol a montré le VDss le plus élevé (0,559 L/kg). L'évaluation de la stabilité métabolique a mis en évidence des profils inhibiteurs variables des CYP450. La lutéoline et le pinorésinol n'ont inhibé aucune isoforme de CYP. Les paramètres d'excrétion ont démontré des valeurs de clairance plasmatique (CL) allant de 1,769 à 9,651 mL/min/kg. D'un point de vue physicochimique, toutes les molécules se situaient dans des gammes favorables pour la biodisponibilité orale, avec des poids moléculaires inférieurs à 500 g/mol et des valeurs de LogP entre 1,23 et 3,389 (Tableau 26).

**Tableau 25.** Profilage ADME *in silico* et caractérisation physicochimique des composés d'origine végétale comme inhibiteurs potentiels de la HSP90.

| Paramètre            | Apigénine | Lutéoline | Hispiduline | Pinorésinol | Chrysoériol | Arctigénine | N-aryl-benzimidazolone |
|----------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------------|
| Perméabilité Caco-2  | -5,129    | -5,192    | -4,989      | -5,411      | -4,989      | -5,022      | -5,902                 |
| VDss (L/kg)          | 0,345     | 0,243     | 0,289       | 0,559       | 0,3         | 0,432       | 0,516                  |
| Fu (%)               | 3,9       | 2,3       | 2,4         | 13,6        | 2,2         | 4,1         | 1,7                    |
| CL plasma            | 5,939     | 8,482     | 5,385       | 9,651       | 4,922       | 5,071       | 1,769                  |
| T <sub>1/2</sub> (h) | 1,203     | 1,373     | 1,196       | 1,947       | 1,362       | 2,222       | 0,956                  |
| MW (g/mol)           | 270,05    | 286,05    | 300,06      | 358,14      | 300,06      | 372,16      | 495,07                 |
| logP                 | 2,981     | 2,247     | 2,584       | 1,23        | 2,671       | 2,043       | 3,389                  |
| logS                 | -4,216    | -4,017    | -3,979      | -2,529      | -4,003      | -3,237      | -4,529                 |

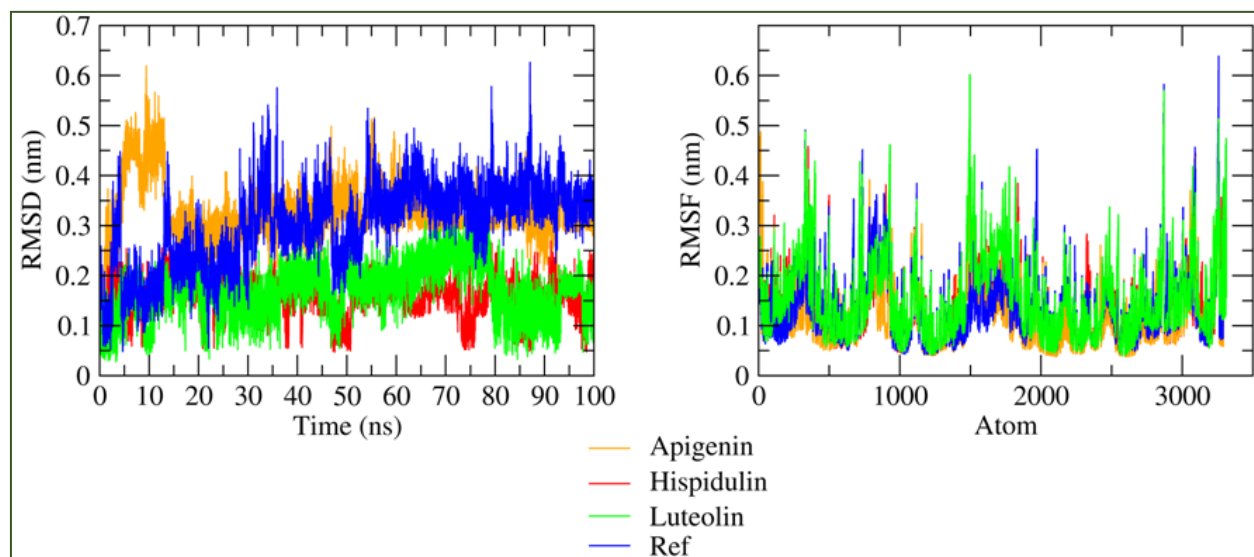
Les prédictions de toxicité *in silico* ont démontré que tous les composés évalués étaient non hépatotoxiques et non neurotoxiques. Une cardiotoxicité a été prédite pour l'hispiduline, le pinorésinol et le chrysoériol, tandis que la lutéoline était le seul composé associé à une carcinogénicité potentielle. Des effets immunotoxiques ont été observés pour le pinorésinol et l'arctigénine. Les évaluations de toxicité orale aiguë (DL50) ont indiqué que le N-aryl-benzimidazolone présentait la toxicité aiguë la plus élevée (1000 mg/kg), tandis que l'hispiduline et le chrysoériol ont montré la toxicité aiguë la plus faible (4000 mg/kg) (Tableau 27).

**Tableau 26.** Profils de toxicité prédits des molécules sélectionnées.

| Paramètre              | Apigénine | Lutéoline | Hispiduline | Pinorésinol | Chrysoériol | Arctigénine | N-aryl-benzimidazolone |
|------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------------|
| <b>Hépatotoxicité</b>  | Inactif   | Inactif   | Inactif     | Inactif     | Inactif     | Inactif     | Inactif                |
| <b>Neurotoxicité</b>   | Inactif   | Inactif   | Inactif     | Inactif     | Inactif     | Inactif     | Inactif                |
| <b>Cardiotoxicité</b>  | Inactif   | Inactif   | Actif       | Actif       | Actif       | Inactif     | Inactif                |
| <b>Carcinogénicité</b> | Inactif   | Actif     | Inactif     | Inactif     | Inactif     | Inactif     | Inactif                |
| <b>Immunotoxicité</b>  | Inactif   | Inactif   | Inactif     | Actif       | Inactif     | Actif       | Inactif                |
| <b>DL50 (mg/kg)</b>    | 2500      | 3919      | 4000        | 1500        | 4000        | 1500        | 1000                   |

### 6.3. Dynamique moléculaire (DM)

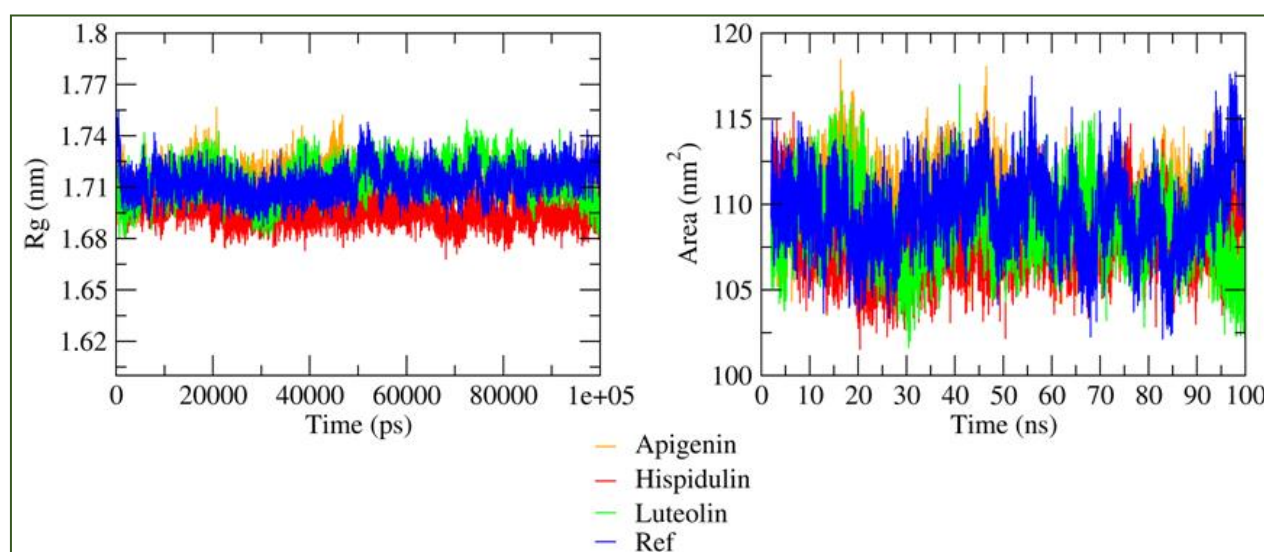
L'évaluation intégrée de l'écart quadratique moyen (RMSD) et de la fluctuation quadratique moyenne (RMSF) offre une perspective détaillée sur la stabilité conformationnelle et la flexibilité au niveau des résidus des complexes HSP90-ligand. Les valeurs RMSD les plus faibles ont été enregistrées pour l'hispiduline (0,154 nm) et la lutéoline (0,170 nm) (Tableau 28), indiquant que ces ligands sont restés fermement liés dans la poche de liaison de la HSP90 avec des déviations structurales globales minimales. Cette haute stabilité a été corroborée par leurs faibles valeurs RMSF (0,127 nm et 0,141 nm, respectivement) (Figure 22).



**Figure 22.** Analyse de la stabilité conformationnelle et de la flexibilité des résidus (RMSD et RMSF) des complexes HSP90.

En comparaison, l'apigénine a présenté un RMSD notablement plus élevé (0,324 nm). L'inhibiteur de référence, le N-aryl-benzimidazolone, a montré une stabilité globale modérée (RMSD = 0,299 nm) mais la flexibilité locale la plus élevée (RMSF = 0,155 nm).

Le rayon de giration (Rg) est resté hautement constant pour tous les complexes (1,695–1,714 nm), suggérant que la liaison du ligand n'a induit aucun changement conformationnel global significatif de la structure de la HSP90. L'hispiduline (107,815 nm<sup>2</sup>) et la lutéoline (108,823 nm<sup>2</sup>) ont enregistré les valeurs SASA les plus faibles, indiquant un empilement légèrement amélioré et un blindage hydrophobe potentiellement plus fort (Figure 23).



**Figure 23.** Analyse de la compacité structurale et de l'accessibilité au solvant (Rg et SASA) des complexes HSP90.

**Tableau 28.** Paramètres de simulation SDM (RMSD, RMSF, Rg et SASA) pour les complexes HSP90-ligand.

| Complexe           | RMSD (nm) | RMSF (nm) | Rg (nm) | SASA (nm <sup>2</sup> ) |
|--------------------|-----------|-----------|---------|-------------------------|
| <b>Apigénine</b>   | 0,324     | 0,140     | 1,713   | 109,908                 |
| <b>Hispiduline</b> | 0,154     | 0,127     | 1,695   | 107,815                 |
| <b>Lutéoline</b>   | 0,170     | 0,141     | 1,714   | 108,823                 |
| <b>Référence</b>   | 0,299     | 0,155     | 1,713   | 109,608                 |

L'analyse de l'énergie libre de liaison MM-PBSA a révélé que les flavonoïdes naturels apigénine, hispiduline et lutéoline présentaient des affinités de liaison prédites plus fortes envers la HSP90 que l'inhibiteur de référence. L'apigénine a démontré l'énergie libre de liaison totale la plus favorable ( $\Delta T_{TOTAL} = -22,61$  kcal/mol), entraînée principalement par des interactions de van der

Waals substantielles ( $\Delta VDW_{AALS} = -29,79$  kcal/mol) et des contributions électrostatiques ( $\Delta EEL = -41,79$  kcal/mol) (Tableau 29). L'hispiduline ( $\Delta TOTAL = -19,84$  kcal/mol) et la lutéoline ( $\Delta TOTAL = -17,21$  kcal/mol) ont suivi une tendance similaire. À l'inverse, l'inhibiteur de référence a montré la liaison nette la plus faible ( $\Delta TOTAL = -9,92$  kcal/mol). Collectivement, ces résultats renforcent l'apigénine, l'hispiduline et la lutéoline comme inhibiteurs prometteurs de la HSP90.

**Tableau 29.** Analyse MM-PBSA (kcal/mol) des complexes HSP90-ligand.

| Terme énergétique   | Apigénine_HSP90 | Hispiduline_HSP90 | Lutéoline_HSP90 | Réf_HSP90 |
|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------|
| $\Delta VDW_{AALS}$ | -29,79          | -26,83            | -28,89          | -42,13    |
| $\Delta EEL$        | -41,79          | -38,37            | -29,81          | 78,99     |
| $\Delta EPB$        | 52,35           | 48,68             | 44,64           | -42,60    |
| $\Delta ENPOLAR$    | -3,39           | -3,31             | -3,15           | -4,18     |
| $\Delta GGAS$       | -71,57          | -65,20            | -58,69          | 36,86     |
| $\Delta GSOLV$      | 48,96           | 45,36             | 41,49           | -46,78    |
| $\Delta TOTAL$      | -22,61          | -19,84            | -17,21          | -9,92     |

#### 5.4. Corrélation structure–activité après étude *in silico*

Les approches *in silico* réalisées dans cette étude, incluant le docking moléculaire, l'analyse ADMET et les simulations de dynamique moléculaire, ont permis d'établir une relation entre la structure chimique des métabolites identifiés chez *O. acaulon* et leurs activités biologiques potentielles. Cette corrélation structure–activité (Structure–Activity Relationship, SAR) constitue un outil essentiel pour comprendre les mécanismes moléculaires responsables des effets observés expérimentalement.

Les résultats du docking moléculaire ont montré que les composés présentant les meilleures affinités de liaison avec la protéine cible HSP90 possèdent généralement plusieurs groupes fonctionnels oxygénés, notamment des groupes hydroxyles (-OH), carbonyles (C=O) ou méthoxyles (-OCH<sub>3</sub>). Ces fonctions chimiques favorisent l'établissement de liaisons hydrogène avec les résidus du site actif, augmentant ainsi la stabilité du complexe protéine-ligand. Les composés polyphénoliques riches en groupes hydroxyles ont particulièrement montré des interactions fortes avec les acides aminés impliqués dans l'activité biologique de la protéine.

L'analyse des orbitales moléculaires frontalières obtenue par les calculs DFT a également permis de mettre en évidence l'importance des paramètres électroniques dans l'activité biologique. Les molécules présentant une énergie HOMO élevée possèdent une plus grande capacité à céder des électrons, favorisant les interactions avec les sites électrophiles des protéines. À l'inverse, une faible énergie LUMO facilite l'acceptation d'électrons et améliore la réactivité moléculaire globale. Par conséquent, les composés possédant un faible écart énergétique ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) apparaissent généralement plus réactifs et biologiquement plus actifs.

Les simulations de dynamique moléculaire ont confirmé que les ligands présentant les meilleures affinités de docking forment également les complexes les plus stables au cours du temps. Les faibles fluctuations observées pour les paramètres RMSD et RMSF indiquent que ces molécules restent solidement ancrées dans le site actif de HSP90, ce qui renforce la crédibilité des résultats obtenus par docking. Les calculs MM-PBSA ont par ailleurs montré que les interactions de Van der Waals, les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène contribuent fortement à la stabilisation des complexes les plus performants.

Les propriétés pharmacocinétiques prédites par l'analyse ADMET ont révélé que les composés les plus actifs présentent généralement un équilibre favorable entre polarité et lipophilie, permettant une meilleure absorption tout en conservant une faible toxicité prédite. Cette combinaison de propriétés est essentielle pour envisager un potentiel développement pharmaceutique.

La corrélation structure-activité observée suggère ainsi que l'activité biologique des métabolites d'*O. acaulon* est fortement influencée par le nombre et la position des groupes hydroxyles, la présence de fonctions carbonyles et méthoxyles, la distribution de la densité électronique, la capacité à former des liaisons hydrogène, la stabilité électronique des molécules et leur aptitude à interagir durablement avec les cibles biologiques.

Ces résultats théoriques sont cohérents avec les activités biologiques observées expérimentalement et confirment que certains métabolites secondaires d'*O. acaulon* constituent des candidats prometteurs pour le développement futur d'agents thérapeutiques naturels. L'approche combinée associant phytochimie, essais biologiques et modélisation moléculaire permet ainsi d'apporter une compréhension approfondie des mécanismes d'action des composés bioactifs identifiés dans cette espèce végétale.

### Conclusion

Ce chapitre a permis de développer une approche intégrée et multidisciplinaire allant de l'enquête ethnobotanique à la validation biologique et applicative des extraits d'*O. acaulon* et des nanoparticules de ZnO. L'étude ethnobotanique a mis en évidence la richesse des savoirs traditionnels et a conduit à la sélection d'une espèce à fort potentiel d'intérêt scientifique. L'analyse phytochimique a confirmé la présence de métabolites secondaires bioactifs, en lien avec des activités biologiques significatives et une corrélation claire entre composition chimique et effets observés.

La synthèse verte des nanoparticules de ZnO et leur caractérisation physicochimique ont confirmé la formation de matériaux nanostructurés stables et fonctionnels, adaptés à des applications électrochimiques. Leur intégration, ainsi que celle des extraits végétaux, dans le zingage électrolytique a montré une amélioration des performances des revêtements, tant sur le plan électrochimique que morphologique.

Les études *in silico* ont apporté un éclairage mécanistique sur les interactions moléculaires, tandis que les essais biologiques ont révélé des activités antioxydantes, antimicrobiennes, anti-biofilm et cytotoxiques modulées selon les systèmes étudiés. L'ensemble des résultats souligne la complémentarité entre les approches expérimentales et théoriques, et met en évidence le potentiel des systèmes étudiés pour des applications biomédicales et industrielles, notamment dans le domaine des matériaux fonctionnels et de la protection anticorrosion.

## Conclusion générale

Cette étude a permis de réaliser une investigation approfondie et multidisciplinaire, combinant l'ethnobotanique, la phytochimie, la nanotechnologie, des évaluations biologiques ainsi que des applications industrielles.

L'enquête ethnobotanique réalisée dans la région de la wilaya déléguée Chéria a mis en évidence la richesse des connaissances traditionnelles locales, conduisant à l'identification de 58 espèces végétales et à la sélection d'*O. acaulon* comme espèce peu explorée scientifiquement.

L'analyse phytochimique des extraits éthanoliques et aqueux issus de différentes parties de la plante a confirmé la présence de divers composés bioactifs, soutenant ainsi les usages traditionnels de cette espèce et démontrant son potentiel en tant que source naturelle de molécules d'intérêt biologique. L'optimisation des conditions d'extraction a permis d'améliorer significativement le rendement en composés bioactifs.

Une approche de synthèse verte a été mise en œuvre avec succès pour produire des ZnO-Nps à partir d'extraits végétaux, constituant ainsi une alternative écologique et durable aux méthodes conventionnelles de synthèse. La caractérisation physicochimique a confirmé la formation de nanoparticules stables, bien définies et de dimensions nanométriques.

Les investigations biologiques ont révélé que les nanoparticules synthétisées possèdent une activité antimicrobienne importante, avec une capacité notable à inhiber la formation des biofilms et le quorum sensing, deux mécanismes clés impliqués dans la virulence et la résistance microbienne. De plus, l'évaluation de la cytotoxicité à l'aide d'un modèle de levure a montré que ces nanoparticules présentent une faible toxicité, tout en maintenant une viabilité cellulaire élevée et en induisant principalement des effets cytostatiques. Ces résultats mettent en évidence leur bonne biocompatibilité et soutiennent leur utilisation potentielle dans des applications biologiques.

Par ailleurs, les études *in silico* ont confirmé la capacité des composés identifiés à interagir efficacement avec la protéine HSP90, suggérant ainsi un intérêt thérapeutique potentiel et ouvrant des perspectives prometteuses pour de futures investigations pharmacologiques.

D'un point de vue industriel, l'incorporation des extraits végétaux et des nanoparticules synthétisées par voie verte dans des bains de revêtement électrolytique par du zinc a permis d'améliorer significativement la qualité des dépôts, notamment en termes de brillance et de résistance à la corrosion, avec une efficacité de protection élevée (97%). Ces résultats démontrent

## Conclusion générale

la pertinence et l'applicabilité pratique des matériaux développés dans les systèmes de protection contre la corrosion.

Dans l'ensemble, ce travail met en évidence que *O. acaulon* constitue une ressource naturelle précieuse et durable. L'intégration des connaissances traditionnelles avec des approches scientifiques modernes a permis de valoriser cette espèce à travers le développement de matériaux innovants présentant un fort potentiel d'application dans les domaines environnemental, industriel et biomédical.

## Références

1. Khamphilavong, K., Zhang, L., Soukxhavong, M., Awais, M., & Kang, Y. (2023). Ethnobotanical Study on the utilized of medicinal plants by the Phouthai Ethnic Group in Khammouan Province, Lao PDR. *International Journal of Probiotics and Dietetics*, 3(1), 32-45. <https://doi.org/10.33140/IJPD.03.01.05>
2. Guzo, S., Lulekal, E., & Nemomissa, S. (2023). Ethnobotanical study of underutilized wild edible plants and threats to their long-term existence in Midakegn District, West Shewa Zone, Central Ethiopia. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 19(1), 30. <https://doi.org/10.1186/s13002-023-00601-8>
3. Telli, A., Chedad, A., & Sadine, S. E. (2024). Ethnobotanical study of medicinal plants used for scorpion sting envenoming treatments in Algerian Septentrional Sahara. *International Journal of Environmental Studies*, 81(3), 1071–1093. <https://doi.org/10.1080/00207233.2022.2055345>
4. Benarba, B., Belabid, L., Righi, K., amine Bekkar, A., Elouissi, M., Khaldi, A., & Hamimed, A. (2015). Ethnobotanical study of medicinal plants used by traditional healers in Mascara (North West of Algeria). *Journal of ethnopharmacology*, 175, 626-637. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2015.09.030>
5. Tribess, B., Pintarelli, G. M., Bini, L. A., Camargo, A., Funez, L. A., de Gasper, A. L., & Zeni, A. L. B. (2015). Ethnobotanical study of plants used for therapeutic purposes in the Atlantic Forest region, Southern Brazil. *Journal of Ethnopharmacology*, 164, 136-146. <https://doi.org/10.1080/00207233.2022.2055345>
6. Adjarani, K. L., Untal Jr, M. B., Paña, J. E. P., Gesta, I. J. P., Convicto, A. N. B., Timblaco, M. P., & Destajo, K. L. M. (2024). Ethnobotanical and Pharmacological Survey of Medicinal Plants Used by Indigenous People of Cawilan, Tubod Surigao del Norte. *Cognizance J Multidiscip Stud*, 4(5), 42-53. <https://doi.org/10.47760/cognizance.2024.v04i05.004>
7. Hedidi, D., Zemmar, N., Belabass, M., Hamdani, F. Z., Belhacini, F., & Abaidia, S. (2024). Valorization of local ethnobotanical knowledge in Ouled Ben Abdelkader region, Northwest of Algeria. *Ethnobotany Research and Applications*, 28, 1-20. <https://doi.org/10.32859/era.28.18.1-20>
8. Behaz, Z. F., Allache, F. D., Mebrek, N., & Belhadj, A. (2024). Inventorization of ethnobotanical use of some medicinal halophytes plants in the Algerian arid zone (Biskra). *Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research*, 12(6), 1143-1155. [https://doi.org/10.56499/jppres24.2017\\_12.6.1143](https://doi.org/10.56499/jppres24.2017_12.6.1143)
9. Boudjelal, A., Henchiri, C., Sari, M., Sarri, D., Hendel, N., Benkhaled, A., & Ruberto, G. (2013). Herbalists and wild medicinal plants in M'Sila (North Algeria): An ethnopharmacology survey. *Journal of ethnopharmacology*, 148(2), 395-402. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2013.03.082>

## Références

10. Ouelbani, R., Bensari, S., Mouas, T. N., & Khelifi, D. (2016). Ethnobotanical investigations on plants used in folk medicine in the regions of Constantine and Mila (North-East of Algeria). *Journal of ethnopharmacology*, 194, 196-218. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.08.016>
11. Fellah, I., Bouzata, C., Touil, W., & Gherib, I. (2023). Ethnobotanical study of a Medicinal Plant -Ephedra alata- In the North-East of Algeria. *Journal of Complementary Medicine Research*, 14(1), 21–27. <https://doi.org/10.5455/jcmr.2023.14.01.04>
12. Agostini-Costa, T. D. S., Vieira, R. F., Bizzo, H. R., Silveira, D., & Gimenes, M. A. (2012). Secondary metabolites. *Chromatography and its applications*, 1, 131-164. <https://doi.org/10.5772/35705>
13. González Mera, I. F., González Falconí, D. E., & Morera Córdova, V. (2019). *Secondary metabolites in plants: Main classes, phytochemical analysis and pharmacological activities*. *Bionatura*, 4(4), 1000–1009. <https://doi.org/10.21931/RB/2019.04.04.11>
14. Yadav G, Saxena V. A Study on Quantitative Estimation of Tannins in Mussaenda erthyrophylla using Spectrophotometer. *International Journal of Pharmaceutical Education and Research*,. 2022;4(2):18-19. <https://doi.org/10.37021/ijper.v4i2.04>
15. Shaikh, J. R., & Patil, M. (2020). Qualitative tests for preliminary phytochemical screening: An overview. *International journal of chemical studies*, 8(2), 603-608. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i2i.8834>.
16. Parsons, W. T., & Cuthbertson, E. G. (2001). *Noxious Weeds of Australia* (2nd ed.). Collingwood, Victoria: CSIRO Publishing. ISBN: **9780643065147** (ISBN-10: 0643065148).
17. Macleod, I. L., & Frost, P. R. (2002). Evaluation of new herbicides in carrot crops. In H. Spafford Jacob, J. Dodd, & J. H. Moore (Eds.), *Proceedings of the 13th Australian Weeds Conference: Weeds—Threats Now and Forever?* (p. 206). Perth, Western Australia: Plant Protection Society of Western Australia.
18. Scher, J. L., Walters, D. S., & Redford, A. J. (2015). *Federal noxious weed disseminules of the U.S.* (Edition 2.2). California Department of Food and Agriculture (CDFA) & USDA APHIS Identification Technology Program, Fort Collins, CO.
19. Areces-Berazain, F. (2024). *O. acaulon (horse thistle)*. In *CABI Compendium* (Record No. 37457). CAB International. <https://doi.org/10.1079/cabicompendium.37457>
20. Akter, N., Bourougaa, L., Ouassaf, M., Bhowmic, R. C., Uddin, K. M., Bhat, A. R., ... & Kawsar, S. M. (2024). Molecular docking, ADME-Tox, DFT and molecular dynamics simulation of butyroyl glucopyranoside derivatives against DNA gyrase inhibitors as antimicrobial agents. *Journal of Molecular Structure*, 1307, 137930. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137930>.

## Références

21. Adaika, A., Bekkar, Y., Youmbai, S., Bourougaa, L., Lanez, E., Ben Amor, M. L., ... & Bechki, L. (2025). Synthesis, Antioxidant, and Antidiabetic Potential of Ferrocenylmethylnucleobase Compounds: In Vitro, In Silico Molecular Docking, DFT Calculation, and Molecular Dynamic Simulations. *Applied Organometallic Chemistry*, 39(2), e7988. <https://doi.org/10.1002/aoc.7988>.
22. Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z. (2019). An introduction to nanotechnology. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 1-27). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>
23. Malik, S., Muhammad, K., & Waheed, Y. (2023). Emerging applications of nanotechnology in healthcare and medicine. *Molecules*, 28(18), 6624. <https://doi.org/10.3390/molecules28186624>
24. Janaki, A. C., Sailatha, E., & Gunasekaran, S. (2015). Synthesis, characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 144, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.041>
25. Abbasi, R., Shineh, G., Mobaraki, M., Doughty, S., & Tayebi, L. (2023). Structural parameters of nanoparticles affecting their toxicity for biomedical applications: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 25(3), 43. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05690-w>
26. Rilda, Y., Sari, L. M., Armaini, A., Imelda, I., & Pardi, H. (2024). Characterization and evaluation of the anti-bacterial activity of facile biosynthesis Zinc oxide nanorods using *Spirulina platensis*. *Separation Science and Technology*, 59(4), 686-696. <https://doi.org/10.1080/01496395.2024.2332371>
27. Serejo, R. C., Macedo, H. P., Medeiros, R. L., Melo, D. M., Figueredo, G. P., Oliveira, M. M., & Rangel, J. H. (2024). An Innovative Green Eco-Friendly Method for the Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using *Plinia cauliflora* Extract. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 35(11), e-20240097. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240097>
28. Khan, A. U., Malik, N., Singh, B., Ansari, N. H., Rehman, M., & Yadav, A. (2023). Biosynthesis, and characterization of Zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) obtained from the extract of waste of strawberry. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 9(3), 268-275. <https://doi.org/10.1007/s43994-023-00038-5>
29. Hamlaoui, Y., Tifouti, L., & Pedraza, F. (2010). On the corrosion resistance of porous electroplated zinc coatings in different corrosive media. *Corrosion science*, 52(6), 1883-1888. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.024>
30. Hanini, K., Kawther, C., Boudiba, S., Soltani, H., Boudiba, L., Benahmed, M., ... & Tamfu, A. N. (2025). Effect of *Beta vulgaris* L. Extracts as an Additive on the Electrodeposition of Zinc on Mild Steel in Chloride Solution: Coating Characterization and Corrosion Behavior in Seawater. *International Journal of Electrochemical Science*, 101104. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2025.101104>

## Références

31. Salam, M. A., Al-Amin, M. Y., Salam, M. T., Pawar, J. S., Akhter, N., Rabaan, A. A., & Alqumber, M. A. A. (2023). *Antimicrobial Resistance: A Growing Serious Threat for Global Public Health*. *Healthcare*, 11(13), 1946. <https://doi.org/10.3390/healthcare11131946>
32. Bhuiyan MNI. Biofilm, resistance, and quorum sensing: The triple threat in bacterial pathogenesis. *The Microbe*. 2025. 9: 100578. <https://doi.org/10.1016/j.microb.2025.100578>
33. Doğaç Yİ, Tamfu AN, Bozkurt S, Kayhan M, Teke M, Ceylan O. Inhibition of biofilm, quorum-sensing, and swarming motility in pathogenic bacteria by magnetite, manganese ferrite, and nickel ferrite nanoparticles. *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 2024; 71(2):356-371. <https://doi.org/10.1002/bab.2545>
34. Heinrich, M. (2010). *Ethnopharmacology in the 21st century – grand challenges*. *Frontiers in Pharmacology*, 1, Article 8. <https://doi.org/10.3389/fphar.2010.00008>
35. Swirepik, A. E., & Woodburn, T. L. (2002). A new biological control project against stemless thistle (*Onopordum acaulon*) in Western Australia. In H. Spafford Jacob, J. Dodd, & J. H. Moore (Eds.), *Proceedings of the 13th Australian Weeds Conference: Weeds—Threats Now and Forever?* (pp. 426–429). Perth, Western Australia: Plant Protection Society of Western Australia.
36. Bruno, M., Maggio, A., Rosselli, S., Safder, M., & Bancheva, S. (2011). The metabolites of the genus *Onopordum* (Asteraceae): Chemistry and biological properties. *Current Organic Chemistry*, 15(6), 888–927. <https://doi.org/10.2174/138527211794518880>
37. Martin, G. J. (2004). *Ethnobotany: A Methods Manual* (1st ed.). Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781849775854>
38. Vael, L. (2015). *Ethnobotanical study of the plant use in the natural landscape of two mestizo communities in the Ucayali region of the Peruvian Amazon*. (Thesis, UC Riverside).
39. Tempesta, M. S., & King, S. R. (1994). Ethnobotany as a source for new drugs. *Annual Reports in Medicinal Chemistry*, 29, 325–330. [https://doi.org/10.1016/S0065-7743\(08\)60746-0](https://doi.org/10.1016/S0065-7743(08)60746-0)
40. Saklani, A., & Sikarwar, R. L. S. (2021). Ethnobotany in India: Era of Dr. S.K. Jain and the way forward. *Ethnobotany*, 33, 9–20.
41. Jha, S. K. (2018). Research Methodology in Ethnobotany. In *Advances in Ethnobotany* (pp. 169–191). Satish Serial Publishing House, Delhi.
42. Fabricant, D. S., & Farnsworth, N. R. (2001). The value of plants used in traditional medicine for drug discovery. *Environmental Health Perspectives*, 109, 69–75.

## Références

43. Meena Prajapati., ETHNOBOTANICAL STUDY OF MUCHU VDC IN HUMLA DISTRICT. Thèse de doctorat, Université de Curriculum of Tribhuvan 2004.
44. Kunwar, R. M., Nepal, B. K., Kshhetri, H. B., Rai, S. K., & Bussmann, R. W. (2006). Ethnomedicine in Himalaya: a case study from Dolpa, Humla, Jumla and Mustang districts of Nepal. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 2, 27. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-2-27>
45. Bouasla, A., & Bouasla, I. (2017). Ethnobotanical survey of medicinal plants in northeastern of Algeria. *Phytomedicine*, 36, 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2017.09.007>
46. Karous, O., Ben Haj Jilani, I., & Ghrabi-Gammar, Z. (2021). Ethnobotanical study on plant used by semi-nomad descendants' community in Ouled Dabbeb—Southern Tunisia. *Plants*, 10(4), 642. <https://doi.org/10.3390/plants10040642>
47. Tela Botanica. (n.d.). Place du taxon dans la classification. BDTFX v.9.01. <https://www.tela-botanica.org/bdtfx-nn-44929-synthese> (accessed 2024).
48. Marcel, S., & Petit, D. P. (1996). Le genre *Onopordum* (Compositae, Cardueae) au Maroc et l'utilisation de Winmaroc. *Flora Mediterranea*, 6, 11–22.
49. Swirepik, A. E., Smyth, M. J., & Briese, D. T. (2004, April). Delivering pasture weed biological control through community networks in temperate Australia. In XI International Symposium on Biological Control of Weeds (p. 451).
50. Taleb Sghir, M., & Fennane, M. (2016). Flora of the biological and ecological interest site (BEIS) of Tichoukt Mountain (Middle Atlas, Morocco). *Revue Nature et Technologie*, 8(2), 2–9.
51. Güler, E. S. (2021). Corrosion protection using organic and natural polymeric inhibitors. In H. M. A. Amin & A. Galal (Eds.), *Corrosion Protection of Metals and Alloys Using Graphene and Biopolymer Based Nanocomposites* (pp. 64–77). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315171364-6>
52. Wang, H. (2011). *Electrochemical investigation of “green” film-forming corrosion inhibitors* (Master's thesis). Division of Surface and Corrosion Science, School of Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
53. Kharbouch, O., et al. (2023). Corrosion inhibition of mild steel in acidic pickling baths: Benzoxazepine derivatives as acid corrosion inhibitors. In Y. El Kacimi & L. Guo (Eds.), *Advances in Chemical and Materials Engineering* (pp. 529–551). IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-6684-7689-5.ch020>
54. Prasad, D. (2022). Corrosion and natural corrosion inhibitors: A case study for *C. microphyllus*. In F. Zafar, A. Ghosal, & E. Sharmin (Eds.), *Corrosion - Fundamentals and Protection Mechanisms*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.100505>

## Références

55. Losey, M. W., Kelly, J. J., Badgayan, N. D., Sahu, S. K., & Rama Sreekanth, P. S. (2017). Electrodeposition. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, B9780128035818101377. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10137-7>
56. Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2006). Fundamentals of Electrochemical Deposition. Wiley.
57. Saidin, N. U., Ying, K. K., & Khuan, N. I. (2011). Electrodeposition: Principles, Applications and Methods. Malaysia.
58. Karima, H., Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes *Taxus Baccata* Et *Cedrus Atlantica* Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition. Thèse de doctorat, Université de Tébessa, 2020.
59. Loto, C. A., Loto, R. T., & Popoola, A. P. (2020). Plant Extracts as Effective Additives in Zinc Electroplating on Mild Steel. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 6, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0303-z>
60. Soltani, H., Étude des propriétés inhibitrices des extraits de plantes contre la corrosion et leurs effets sur les propriétés de dépôt du zinc. Thèse de doctorat, Université de Tébessa, 2025.
61. Sudha, P. N. (n.d.). Chapter 12 - Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market.
62. Hanan, N. A., et al. (2018). Cytotoxicity of plant-mediated synthesis of metallic nanoparticles: A systematic review. *International Journal of Molecular Sciences*, 19, 1725.
63. British Standards Institution. (2011). *PAS 71:2011: Nanoparticles—Vocabulary*. BSI. <https://doi.org/10.3403/30214797>
64. Zayed, M. F., & Eisa, W. H. (2014). Phoenix dactylifera L. leaf extract phytosynthesized gold nanoparticles; controlled synthesis and catalytic activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 238–244.
65. Imran Din, M., & Rani, A. (2016). Recent advances in the synthesis and stabilization of nickel and nickel oxide nanoparticles: A green adeptness. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 1–14.
66. Mittal, A. K., Chisti, Y., & Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, 31, 346–356.
67. Revie, R. W. (Ed.). (2000). *Uhlig's corrosion handbook* (2nd ed.). John Wiley & Sons. ISBN: 978-0470782536
68. Sastri, V. S. (2011). *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118015438>

## Références

69. Balangao, J. K. B. (2024). *Corrosion of metals: Factors, types and prevention strategies*. *Journal of Chemical Health Risks*, 14(1), 79–87.
70. Parangusan, H., Bhadra, J., & Al-Thani, N. (2021). A review of passivity breakdown on metal surfaces: Influence of chloride- and sulfide-ion concentrations, temperature, and pH. *Emergent Materials*, 4, 1187–1203.
71. Minola, M. (2022). *Étude des mécanismes de corrosion et protection contre la corrosion pour la minimisation de la signature électrique des bâtiments de la marine* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes, NNT 2022GRALI013). HAL. <https://theses.hal.science/tel-03686957>
72. Jellesen, M. S. (2018). Metals and corrosion. In J. K. Chen & J. P. Thyssen (Eds.), *Metal Allergy* (pp. 17–22). Springer International Publishing, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-58503-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58503-1_2)
73. McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Springer, New York, NY; Heidelberg.
74. Ezekiel Enterprises, LLC. *Engineer's guide to corrosion: Causes, protection and control* (Course ME1112). EZ-PDH.
75. Papadaki, D., Kiriakidis, G., & Tsoutsos, T. D. (2018). Applications of nanotechnology in construction industry. In M. Rai, C. M. Ribeiro, L. Mattoso, & N. Duran (Eds.), *Fundamentals of nanoparticles* (pp. 343–370). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51255-8.00011-2>
76. Lebrini, M. (2024). Alkaloids from plant extracts as corrosion inhibitors for metal alloys. In J. Ou (Ed.), *Corrosion Engineering - Recent Breakthroughs and Innovative Solutions*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1005148>
77. Bardal, E. (2004). *Corrosion and protection*. Springer. <https://doi.org/10.1007/b97510>
78. Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470277270>
79. Kanani, N. (2004). *Electroplating: Basic principles, processes and practice*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-448-0.X5000-7>
80. Nevers, A. (2008). *Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain: Nucléation, croissance et structures cristallines* (Doctoral dissertation, Université de Franche-Comté).
81. Di Bari, G. A. (2010). Electrodeposition of nickel. In M. Schlesinger & M. Paunovic (Eds.), *Modern Electroplating* (pp. 79–114). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470602638.ch3>

## Références

82. Trigueros, P. P., Claret, J., Mas, F., & Sagués, F. (1992). Some effects of cell dimensions on zinc electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 328(1–2), 165–178. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80012-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80012-9)
83. Belbah, H. (2018). *Étude de l'effet des polyphénols du Daphne gnidium L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel* (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie).
84. HAMADA, A. (2017). *Optimisation de la procédure d'électrodéposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier* (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).
85. Azizi, F. (2018). *Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co* (Doctoral dissertation).
86. Ilhem, M. D. (2015). *Etude De L'influence Des Additifs Organiques Sur Les Propriétés Des Dépôts Electrolytiques De Nickel* (Doctoral dissertation, GUELMA).
87. Loto, C. A. (2014). Synergism of Saccharum officinarum and Ananas comosus extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel. *Research on Chemical Intermediates*, 40, 1799–1813. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1080-7>
88. Aidaoui, E. (2020). *L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-dépôts* (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra).
89. Obot, I. B., & Obi-Egbedi, N. O. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.002>
90. Odiongenyi, A. O., Odoemelam, S. A., & Eddy, N. O. (2009). Corrosion inhibition and adsorption properties of ethanol extract of Vernonia amygdalina for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27, 33–45. <https://doi.org/10.4152/pea.200901033>
91. Dayem, A. A., Choi, H.-Y., Kim, J.-H., & Cho, S.-G. (2010). Role of oxidative stress in stem, cancer, and cancer stem cells. *Cancers*, 2, 859–884. <https://doi.org/10.3390/cancers2020859>
92. Kirschvink, N., Moffarts, B., & Lekeux, P. (2008). The oxidant/antioxidant equilibrium in horses. *The Veterinary Journal*, 177, 178–191. <https://doi.org/10.1016/j.tvjl.2007.07.033>
93. Mühl, D., Nagy, B., Woth, G., Falusi, B., Bogár, L., Weber, G., & Lantos, J. (2011). Comparison of oxidative stress and leukocyte activation in patients with severe sepsis and burn injury. *Indian Journal of Medical Research*, 134(1), 69–78.
94. Pham-Huy, L. A., He, H., & Pham-Huy, C. (2008). Free radicals, antioxidants in disease and health. *International Journal of Biomedical Science*, 4, 89–96.

## Références

95. Makker, K., Agarwal, A., & Sharma, R. (2009). Oxidative stress and male infertility. *Indian Journal of Medical Research*, 129, 357–367.
96. Valko, M., Rhodes, C. J., Moncol, J., Izakovic, M., & Mazur, M. (2006). Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions*, 160(1), 1–40. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2005.12.009>
97. Kalam, S., Singh, R., Mani, A., Patel, J., Khan, F. N., & Pandey, A. (2012). Antioxidants: elixir of life. *International Multidisciplinary Research Journal*, 2(1), 18–34.
98. Palmieri, B., & Sblendorio, V. (2007). Oxidative stress tests: Overview on reliability and use. Part II. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 11, 383–399.
99. Pendyala, G., Thomas, B., & Kumari, S. (2008). The challenge of antioxidants to free radicals in periodontitis. *Journal of Indian Society of Periodontology*, 12, 79. <https://doi.org/10.4103/0972-124X.44095>
100. Halliwell, B., & Gutteridge, J. M. C. (2015). *Free Radicals in Biology and Medicine*. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001>
101. Pokorný, J., Yanishlieva, N., & Gordon, M. (Eds.). (2001). *Antioxidants in food: Practical applications*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781855736160>
102. Marinelli, L., Di Stefano, A., & Cacciatore, I. (2018). Carvacrol and its derivatives as antibacterial agents. *Phytochemistry Reviews*, 17(4), 903–921. <https://doi.org/10.1007/s11101-018-9569-x>
103. Williams, P., & Cámara, M. (2009). Quorum sensing and environmental adaptation in *Pseudomonas aeruginosa*: A tale of regulatory networks and multifunctional signal molecules. *Current Opinion in Microbiology*, 12, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2009.01.005>
104. Husain, F. M., & Ahmad, I. (2013). Doxycycline interferes with quorum sensing-mediated virulence factors and biofilm formation in Gram-negative bacteria. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 29, 949–957. <https://doi.org/10.1007/s11274-013-1252-1>
105. Costerton, J. W., Lewandowski, Z., Caldwell, D. E., Korber, D. R., & Lappin-Scott, H. M. (1995). Microbial biofilms. *Annual Review of Microbiology*, 49, 711–745. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.003431>
106. Hall-Stoodley, L., Costerton, J. W., & Stoodley, P. (2004). Bacterial biofilms: From the natural environment to infectious diseases. *Nature Reviews Microbiology*, 2, 95–108. <https://doi.org/10.1038/nrmicro821>
107. Crusz, S. A. (2009). *Lectin-mediated biofilm maturation, quorum sensing and Pseudomonas aeruginosa infections in cystic fibrosis* (Doctoral dissertation, University of Nottingham).

## Références

108. Liz-Marzán, L. M. (2016). Detection and imaging of quorum sensing in *Pseudomonas aeruginosa* biofilm communities by surface-enhanced resonance Raman scattering. *Nature Materials*, 15(11), 1203–1211. <https://doi.org/10.1038/nmat4710>
109. Packiavathy, I. A. S. V., Priya, S., Pandian, S. K., & Ravi, A. V. (2014). Inhibition of biofilm development of uropathogens by curcumin—An anti-quorum sensing agent from *Curcuma longa*. *Food Chemistry*, 148, 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.08.002>
110. Henrichsen, J. (1972). Bacterial surface translocation: A survey and a classification. *Bacteriological Reviews*, 36(4), 478–503. <https://doi.org/10.1128/br.36.4.478-503.1972>
111. Kearns, D. B. (2010). A field guide to bacterial swarming motility. *Nature Reviews Microbiology*, 8(9), 634–644. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2405>
112. Atkinson, S., & Williams, P. (2009). Quorum sensing and social networking in the microbial world. *Journal of the Royal Society Interface*, 6(40), 959–978. <https://doi.org/10.1098/rsif.2009.0203>
113. Al-Darwesh, M. Y., Ibrahim, S. S., & Mohammed, M. A. (2024). A review on plant extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Results in Chemistry*, 7, 101368. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101368>
114. Elumalai, K., & Velmurugan, S. (2015). Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (L.). *Applied Surface Science*, 345, 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.176>
115. Nagar, V., Kumar, P., Kumar, A., Sharma, P., Singh, P., & Sharma, A. (2022). ZnO nanoparticles: Exposure, toxicity mechanism and assessment. *Materials Today: Proceedings*, 69, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.476>
116. Aref, H., Elshazly, M., Mohamed, A., & Abdallah, R. (2022). Biomedical applications and toxicological aspects of zinc oxide nanoparticles: A review article. *Sohag Medical Journal*, 27(1), 18–27.
117. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., & Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
118. Nel, A., Xia, T., Mädler, L., & Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311(5761), 622–627. <https://doi.org/10.1126/science.1114397>
119. Xia, T., Kovochich, M., Liong, M., Mädler, L., Gilbert, B., Shi, H., Yeh, J. I., Zink, J. I., & Nel, A. E. (2008). Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano*, 2(10), 2121–2134. <https://doi.org/10.1021/nn800511k>

## Références

120. Fu, P. P., Xia, Q., Hwang, H.-M., Ray, P. C., & Yu, H. (2014). Mechanisms of nanotoxicity: Generation of reactive oxygen species. *Journal of Food and Drug Analysis*, 22(1), 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.005>
121. Franklin, N. M., Rogers, N. J., Apte, S. C., Batley, G. E., Gadd, G. E., & Casey, P. S. (2007). Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8484–8490. <https://doi.org/10.1021/es071445r>
122. Kasemets, K., Ivask, A., Dubourguier, H.-C., & Kahru, A. (2009). Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Toxicology in Vitro*, 23(6), 1116–1122. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.05.015>
123. Perron, N. R., & Brumaghim, J. L. (2009). A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 53(2), 75–100. <https://doi.org/10.1007/s12013-009-9043-x>
124. Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650. <https://doi.org/10.1039/C1GC15386B>
125. Botstein, D., & Fink, G. R. (2011). Yeast: An experimental organism for 21st century biology. *Genetics*, 189(3), 695–704. <https://doi.org/10.1534/genetics.111.130765>
126. Foury, F. (1997). Human genetic diseases: A cross-talk between man and yeast. *Gene*, 195(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0378-1119\(97\)00153-5](https://doi.org/10.1016/S0378-1119(97)00153-5)
127. Madeo, F., Fröhlich, E., & Fröhlich, K.-U. (1997). A yeast mutant showing diagnostic markers of early and late apoptosis. *Journal of Cell Biology*, 139(3), 729–734. <https://doi.org/10.1083/jcb.139.3.729>
128. Perrone, G. G., Tan, S.-X., & Dawes, I. W. (2008). Reactive oxygen species and yeast apoptosis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Molecular Cell Research*, 1783(7), 1354–1368. <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2008.01.023>
129. Parsons, A. B. *et al.* Exploring the Mode-of-Action of Bioactive Compounds by Chemical-Genetic Profiling in Yeast. *Cell* **126**, 611–625 (2006).
130. Liti, G. The fascinating and secret wild life of the budding yeast *S. cerevisiae*. *eLife* **4**, e05835 (2015).
131. Paggi, J. M., Pandit, A., & Dror, R. O. (2024). The art and science of molecular docking. *Annual Review of Biochemistry*, 93, 389–410. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-061923-024121>
132. Taft, C. A., Da Silva, V. B., & Da Silva, C. H. T. D. P. (2008). Current topics in computer-aided drug design. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, 1089–1098. <https://doi.org/10.1002/jps.21062>

## Références

133. Morris, G. M., & Lim-Wilby, M. (2008). Molecular docking. In A. Kukol (Ed.), *Molecular Modeling of Proteins* (Vol. 443, pp. 365–382). Humana Press, Totowa, NJ. [https://doi.org/10.1007/978-1-59745-177-2\\_19](https://doi.org/10.1007/978-1-59745-177-2_19)
134. Meng, X.-Y., Zhang, H.-X., Mezei, M., & Cui, M. (2011). Molecular docking: A powerful approach for structure-based drug discovery. *Current Computer-Aided Drug Design*, 7, 146–157. <https://doi.org/10.2174/157340911795677602>
135. Pérez, S., & Tvaroška, I. (2014). Carbohydrate–protein interactions. In *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* (Vol. 71, pp. 9–136). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800128-1.00001-5>
136. Kim, H.-H., et al. (2018). Structural ensemble-based docking simulation and biophysical studies discovered new inhibitors of Hsp90 N-terminal domain. *Scientific Reports*, 8, 368. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18791-4>
137. Ferreira, L. L. G., & Andricopulo, A. D. (2019). ADMET modeling approaches in drug discovery. *Drug Discovery Today*, 24, 1157–1165. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.03.015>
138. Segall, M. (2014). Advances in multiparameter optimization methods for de novo drug design. *Expert Opinion on Drug Discovery*, 9, 803–817. <https://doi.org/10.1517/17460441.2014.913561>
139. Moroy, G., Martiny, V. Y., Vayer, P., Villoutreix, B. O., & Miteva, M. A. (2012). Toward in silico structure-based ADMET prediction in drug discovery. *Drug Discovery Today*, 17, 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2011.10.023>
140. Bourougaa, L. (2024). *Application of drug design strategies to predict new bioactive molecules* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider (Biskra-Algérie)).
141. Filipe, H. A. L., & Loura, L. M. S. (2022). Molecular dynamics simulations: Advances and applications. *Molecules*, 27, 2105. <https://doi.org/10.3390/molecules27072105>
142. Godwin, R. C., Melvin, R., & Salsbury, F. R. (2015). Molecular dynamics simulations and computer-aided drug discovery. In W. Zhang (Ed.), *Computer-Aided Drug Discovery* (pp. 1–30). Springer New York, New York, NY. [https://doi.org/10.1007/7653\\_2015\\_41](https://doi.org/10.1007/7653_2015_41)
143. Masresha, G., Melkamu, Y. & Walle, G. C. Ethnobotanical Study on Wild Edible Plants in Metema District, Amhara Regional State, Ethiopia. *Int. J. For. Res.* **2023**, 1–10 (2023).
144. De Albuquerque, U. P. & Hanazaki, N. Five Problems in Current Ethnobotanical Research—and Some Suggestions for Strengthening Them. *Hum. Ecol.* **37**, 653–661 (2009).
145. Medeiros, M. F. T., Silva, O. S., & Albuquerque, U. P. (2011). Quantification in ethnobotanical research: an overview of indices used from 1995 to 2009. *Sitientibus série Ciências Biológicas*, 11(2), 211–230. <https://doi.org/10.13102/scb108>

## Références

146. Belgica, T. H., Suba, M., & Alejandro, G. J. (2021). Quantitative ethnobotanical study of medicinal flora used by local inhabitants in selected Barangay of Malinao, Albay, Philippines. *Biodiversitas Journal of Biological Diversity*, 22(7). <https://doi.org/10.13057/biodiv/d220720>
147. Vitalini, S. *et al.* Traditional knowledge on medicinal and food plants used in Val San Giacomo (Sondrio, Italy)—An alpine ethnobotanical study. *J. Ethnopharmacol.* **145**, 517–529 (2013).
148. Muhakr, M. A. Y. M., Ahmed, I. M., El Hassan, G. O. M., & Yagi, S. (2024). Ethnobotanical study on medicinal plants in Melit area (North Darfur), Western Sudan. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 20(1), 3. <https://doi.org/10.1186/s13002-023-00646-9>
149. Cadena-González, A. L., Sørensen, M., & Theilade, I. (2013). Use and valuation of native and introduced medicinal plant species in Campo Hermoso and Zetaquirá, Boyacá, Colombia. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 9, 1-14. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-9-23>
150. Abouzid, S. F., & Mohamed, A. A. (2011). Survey on medicinal plants and spices used in Beni-Suef, Upper Egypt. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, 7, 1-6. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-7-18>
151. Brahmi, F., Khaled-Khodja, N., Bezeghouche, R., Bouharis, S., Elsebai, M. F., Madani, K., & Boulekbache-Makhlouf, L. (2023). Ethnobotanical study of the most Lamiaceae used as medicinal and culinary plants by the population of Bejaia Province, Algeria. *Jordan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 268-281. <https://doi.org/10.35516/jjps.v16i2.1330>
152. Afrin, N. S., Hossain, M. A., & Saha, K. (2019). Phytochemical screening of plant extracts and GC-MS analysis of n-Hexane soluble part of crude chloroform extract of *Cuscuta reflexa* (Roxb.). *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 8(2), 560-564. <https://doi.org/>
153. Ahmed, M., Ji, M., Qin, P., Gu, Z., Liu, Y., Sikandar, A., ... & Javeed, A. J. A. E. E. R. (2019). Phytochemical screening, total phenolic and flavonoids contents and antioxidant activities of *Citrullus colocynthis* L. and *Cannabis sativa* L. *Appl. Ecol. Environ. Res*, 17(3), 6961-6979.
154. Tepal, P. (2016). Phytochemical screening, total flavonoid and phenolic content assays of various solvent extracts of tepal of *Musa paradisiaca*. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 20(5), 1181-1190. <https://doi.org/10.17576/mjas-2016-2005-25>.
155. Bhatt, S. & Dhyani, D. S. PRELIMINARY PHYTOCHEMICAL SCREENING OF *AILANTHUS EXCELSA* ROXB. **4**, (2011).
156. Doss, A. (2009). Preliminary phytochemical screening of some Indian medicinal plants. *Ancient Science of Life*, 29(2), 12–16.

## Références

157. Silva, G. O. D., Abeyesundara, A. T. & Aponso, M. M. W. Extraction methods, qualitative and quantitative techniques for screening of phytochemicals from plants.
158. Singh, V., & Kumar, R. (2017). Study of phytochemical analysis and antioxidant activity of *Allium sativum* of Bundelkhand region. *International Journal of Life-Sciences Scientific Research*, 3(6), 1451–1458. <https://doi.org/10.21276/ijlssr.2017.3.6.4>
159. Audu, S. A., Mohammed, I., & Kaita, H. A. (2007). Phytochemical screening of the leaves of *Lophira lanceolata* (Ochanaceae). *Life Science Journal*, 4(4), 75-79.
160. Ghosh, M., Sinha, B. N., Seijas, J. A., Vázquez-Tato, M. P., & Feás, X. (2014, November). Flavonoids and phenolic compounds from *Litsea polyantha* Juss. bark. In *Medicinal and Natural Products Chemistry, Proceedings of the 18th International Electronic Conference On Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-18)*, Lugo, Spain (pp. 1-30). <https://doi.org/10.3390/ecsoc-18-b016>.
161. HZDG. (n.d.). *What is a calibration curve in a spectrophotometer?* HunterLab. Retrieved June 11, 2026, from <https://www.hunterlab.com/blog/what-is-a-calibration-curve-in-a-spectrophotometer/>
162. CI, K. C., & Indira, G. (2016). Quantitative estimation of total phenolic, flavonoids, tannin and chlorophyll content of leaves of *Strobilanthes Kunthiana* (Neelakurinji). *J. Med. Plants*, 4(4), 282-286.
163. Ezez, D., & Kussie, K. (2022). Quantitative Estimation of Total Polyphenol Content and Antioxidant Capacity of the four variety of Spices cultivated in Ethiopia. *Journal of Advances in Agronomy and Crop Science*, 1, 1-9.
164. Haouam, C., Boudiba, S., Tamfu, A. N., Kucukaydin, S., Hanini, K., Zohra, H. F., ... & Dinica, R. M. (2023). Assessment of chemical composition and in vitro antioxidant, antidiabetic, anticholinesterase and microbial virulence-quenching effects of salad burnet (*Sanguisorba minor* L.) harvested from Algeria. *Plants*, 12(24), 4134. <https://doi.org/10.3390/plants12244134>.
165. Wang, B. & Song, G. (2024). Optimization of polyphenol content determination in *Perilla* leaf by Response Surface Method. *Procedia Computer Science*, 243, 1115-1124. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2024.09.132>.
166. Shirazi, O. U., Khattak, M. M. A. K., Shukri, N. A. M., & Nasyriq, M. N. (2014). Determination of total phenolic, flavonoid content and free radical scavenging activities of common herbs and spices. *Journal of pharmacognosy and phytochemistry*, 3(3), 104-108.
167. Kamtekar, S., Keer, V., & Patil, V. (2014). Estimation of phenolic content, flavonoid content, antioxidant and alpha amylase inhibitory activity of marketed polyherbal formulation. *Journal of applied pharmaceutical Science*, 4(9), 061-065. <https://dx.doi.org/10.7324/JAPS.2014.40911>

## Références

168. Shanko, S. S., Badessa, T. S., & Tura, A. M. (2024). Method development and validation for the quantitative determination of total flavonoids through the complexation of iron (III) and its application in real sample. *Analytica Chimica Acta*, 1301, 342443. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.342443>.
169. Muchuweti, M., Ndhlala, A. R., & Kasiyamhuru, A. (2005). Estimation of the degree of polymerization of condensed tannins of some wild fruits of Zimbabwe (*Uapaca kirkiana* and *Ziziphus mauritiana*) using the modified vanillin-HCl method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(10), 1647-1650. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2163>
170. Herald, T. J., Gadgil, P., Perumal, R., Bean, S. R., & Wilson, J. D. (2014). High-throughput micro-plate HCl–vanillin assay for screening tannin content in sorghum grain. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(10), 2133-2136. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6538>
171. Price, M. L., Van Scoyoc, S., & Butler, L. G. (1978). A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain. *Journal of agricultural and food chemistry*, 26(5), 1214-1218. <https://doi.org/10.1021/jf60219a031>
172. Lee, J., Durst, R. W., Wrolstad, R. E., & Collaborators: Eisele T Giusti MM Hach J Hofsommer H Koswig S Krueger DA Kupina; S Martin SK Martinsen BK Miller TC Paquette F Ryabkova A Skrede G Trenn U Wightman JD. (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal of AOAC international*, 88(5), 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>.
173. Alexandra Pazmiño-Durán, E., Giusti, M. M., Wrolstad, R. E., & Glória, M. B. A. (2001). Anthocyanins from banana bracts (*Musa X paradisiaca*) as potential food colorants. *Food Chemistry*, 73(3), 327-332. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00305-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00305-8)
174. Wrolstad, R. E., Durst, R. W. & Lee, J. (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in food science & technology*, 16(9), 423-428. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.03.019>.
175. Taghavi, T., Patel, H., Akande, O. E., & Galam, D. C. A. (2022). Total anthocyanin content of strawberry and the profile changes by extraction methods and sample processing. *Foods*, 11(8), 1072. <https://doi.org/10.3390/foods11081072>.
176. Xu, J., Huang, Y., Zhu, S., Abbes, N., Jing, X., & Zhang, L. (2021). A review of the green synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and their prospects for application in antibacterial textiles. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 16, 15589250211046242. <https://doi.org/10.1177/15589250211046242>
177. Wang, Y., Ma, C., Sun, X., & Li, H. (2002). Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method. *Inorganic Chemistry Communications*, 5(10), 751–755. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00546-4](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00546-4)

## Références

178. Murthy, K. R. S., G K, R. & Binnal, (2021). Zinc oxide nanostructured material for sensor application. *Journal of Biotechnology and Bioengineering*, 5(1), 25–29. <https://doi.org/10.22259/2637-5362.0501004>
179. Agarwal, S., Jangir, L. K., Rathore, K. S., Kumar, M., & Awasthi, K. (2019). Morphology-dependent structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Applied Physics A*, 125(8), 553. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2852-x>
180. Jayachandran, A., Aswathy, T. R., & Nair, A. S. (2021). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Cayratia pedata leaf extract. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 26, 100995. <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2021.100995>
181. Soltani, H., Hanini, K., Benahmed, M., Boudiba, S., Tamfu, A. N., Zellagu, A., & Akkal, S. (2025). Experimental and Surface Evaluation of Zinc Electroplating Efficiency and Corrosion Inhibition Effects of Centaurea napifolia Extracts. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 27(1), 45-70. <https://doi.org/10.18321/ectj1655>
182. Loto, C. A., and Akinyele, M. (2020). Effect of ginger, pomegranate and celery extracts on zinc electrodeposition, surface morphology and corrosion inhibition of mild steel. *Alexandria Engineering Journal*, 59(2), 933-941. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.03.014>
183. Karima, H., Sameh, B., Baya, B., Louiza, B., Soraya, H., Hatem, B., & Merzoug, B. (2021). Corrosion inhibition impact of Pyracantha coccinea M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 121, 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.007>
184. Govindasamy, R., & Ayappan, S. (2015). Study of corrosion inhibition properties of novel semicarbazones on mild steel in acidic solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 60(4), 2786–2798. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072015000400010>
185. Gamry Instruments. *Basics of electrochemical impedance spectroscopy*. Gamry Instruments.
186. ouni, K. (2005). *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : Étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce* (Thèse de doctorat). Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France.
187. Rahmouni, K. (2005). *Étude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et de la tétrathiafulvalène sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux* (Mémoire de magistère). Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.
188. Hanini, K., Merzoug, B., Boudiba, S., Selatnia, I., Laouer, H., & Akkal, S. (2019). Influence of different polyphenol extracts of Taxus baccata on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 14, 100189. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100189>

## Références

189. Boudiba, S., Hanini, K., Selatnia, I., Saouane, A., Hioun, S., & Benahmed, M. (2019). Experimental, theoretical and mathematical studies of Echium italicum L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. *Materials Research Express*, 6(8), 086546. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab194f>
190. Jeddi Nouredine., Propriétés inhibitrice des extraits de deux plantes de la famille des Apiaceae vis-à-vis de la corrosion de l'acier A283 Gr-C destiné pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures. Thèse de doctorat Université de Tébessa, 2017.
191. Mendala, J., & Wieczorek, J. (2015). Profilometric assessment of surface condition of zinc coatings formed by the continuous galvanizing method. *Solid State Phenomena*, 226, 127-132. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.226.127>
192. *ISO 2813: Paints and Varnishes—Determination of Gloss Value at 20 Degrees, 60 Degrees and 85 Degrees*, International Organization for Standardization,. (2014).
193. D01 Committee. Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. <https://doi.org/10.1520/D3359-09E02>
194. Parapouli, M., Vasileiadis, A., Afendra, A. S., & Hatziloukas, E. (2020). Saccharomyces cerevisiae and its industrial applications. *AIMS Microbiology*, 6(1), 1–32. <https://doi.org/10.3934/microbiol.2020001>
195. Ben Amor, A., Hemmami, H., Gherbi, M. T., Seghir, B. B., Zeghoud, S., Gharbi, A. H., ... & Barhoum, A. (2025). Synthesis of spherical carbon nanoparticles from orange peel and their surface modification with chitosan: Evaluation of optical properties, biocompatibility, antioxidant and anti-hemolytic activity. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(7), 11345-11358. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-06291-w>
196. Petropavlovskiy, A. A., Tauro, M. G., Lajoie, P., & Duennwald, M. L. (2020). A quantitative imaging-based protocol for yeast growth and survival on agar plates. *STAR Protocols*, 1, 100182. <https://doi.org/10.1016/j.xpro.2020.100182>
197. Tamfu, A. N., et al. (2020). Antibiofilm and enzyme inhibitory potentials of two annonaceous food spices, African pepper (*Xylopi aethiopica*) and African nutmeg (*Monodora myristica*). *Foods*, 9(12), 1768. <https://doi.org/10.3390/foods9121768>
198. Merritt, J. H., Kadouri, D. E., & O'Toole, G. A. (2006). Growing and analyzing static biofilms. *Current Protocols in Microbiology*. <https://doi.org/10.1002/9780471729259.mc01b01>
199. Benaissa, A., et al. (2025). Inhibition of clinical multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa* biofilms by cinnamaldehyde and eugenol from essential oils: In vitro and in silico analysis. *Chemistry & Biodiversity*, 22, e202402693. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202402693>
200. Alain KY, Tamfu AN, Kucukaydin S, Ceylan O, Pascal AD, Félicien A, Dominique SC, Duru ME, Dinica RM. Phenolic profiles, antioxidant, antiquorum sensing, antibiofilm and enzyme inhibitory activities of selected Acacia species collected from Benin. *Lwt*. 2022; 171:114162. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114162>

## Références

201. Tamfu AN, Ceylan O, Fru GC, Ozturk M, Duru ME, Shaheen F. Antibiofilm, antiquorum sensing and antioxidant activity of secondary metabolites from seeds of *Annona senegalensis*, Persoon. *Microb Pathog.* 2020 Jul;144:104191. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104191>
202. Tamfu AN, Kocak G, Ceylan O, Valentine F, Bütün V, Çiçek H. Synthesis of cross-linked diazaborine-based polymeric microparticles with antiquorum sensing, anti-swarming, antimicrobial, and antibiofilm properties. *Journal of Applied Polymer Science.* 2023 Mar 15;140(11):e53631. <https://doi.org/10.1002/app.53631>
203. Popova M, Gerginova D, Trusheva B, Simova S, Tamfu AN, Ceylan O, Clark K, Bankova V. A Preliminary Study of Chemical Profiles of Honey, Cerumen, and Propolis of the African Stingless Bee *Meliponula ferruginea*. *Foods.* 2021 May 2;10(5):997. <https://doi.org/10.3390/foods10050997>
204. He, B. Z., & Wang, L. (2025). Functional and therapeutic significant of heat-shock protein 90 (HSP90) in reproductive cancers. *Clinical and Translational Oncology*, 27(5), 1933-1942. <https://doi.org/10.1007/s12094-024-03743-7>
205. Singh, S., Baker, Q. B., & Singh, D. B. (2022). Molecular docking and molecular dynamics simulation. In *Bioinformatics* (pp. 291-304). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89775-4.00014-6>
206. Mazri, R., Bourougaa, L., Zekri, A., Ouassaf, M., & Alhatlani, B. Y. (2024). Discovery of N-Aryl-Benzimidazolone Analogs as Novel Potential HSP90 Inhibitors: A Computational Approach. *Applied Sciences*, 14(23), 10817. <https://doi.org/10.3390/app142310817>
207. VEDIAPPAN, P., ARUMUGAM, M., & NATARAJAN, R. (2025). In-silico Design, ADMET Screening, Prime MM-GBSA Binding Free Energy Calculation and MD Simulation of Some Novel Phenothiazines as 5HT6R Antagonists Targeting Alzheimer's Disease. *Current Computer-Aided Drug Design*, 21(4), 487-502.. <https://doi.org/10.2174/0115734099282836231212064925>
208. Bendaas, R., Bekkar, Y., Messaadia, L., Bourougaa, L., Messaoudi, A., Kiamouche, S., & Messaoud, B. (2024). Computational-based investigation of antioxidative potential polyphenolic compounds of *Salvia officinalis* L.: combined DFT and molecular docking approaches. *Journal of Molecular Modeling*, 30(3), 87.. <https://doi.org/10.1007/s00894-024-05866-8>.
209. Fu, L., Shi, S., Yi, J., Wang, N., He, Y., Wu, Z., ... & Cao, D. (2024). ADMETlab 3.0: an updated comprehensive online ADMET prediction platform enhanced with broader coverage, improved performance, API functionality and decision support. *Nucleic acids research*, 52(W1), W422-W431.. <https://doi.org/10.1093/nar/gkae236>
210. Bourougaa, L., Ouassaf, M., & Shtaiwi, A. (2024). Discovery of novel potent drugs for influenza by inhibiting the vital function of neuraminidase via fragment-based drug design

- (FBDD) and molecular dynamics simulation strategies. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 42(18), 9294-9308. <https://doi.org/10.1080/07391102.2023.2251065>
211. Yekeen, A. A., Durojaye, O. A., Idris, M. O., Muritala, H. F., & Arise, R. O. (2023). CHAPERONg: A tool for automated GROMACS-based molecular dynamics simulations and trajectory analyses. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 21, 4849–4858. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2023.08.038>
  212. Sundar, S., Thangamani, L., Manivel, G., Kumar, P., & Piramanayagam, S. (2019). Molecular docking, molecular dynamics and MM/PBSA studies of FDA approved drugs for protein kinase A of *Mycobacterium tuberculosis*: Application insights of drug repurposing. *Informatics in Medicine Unlocked*, 16, 100210. <https://doi.org/10.1016/j.imu.2019.100210>
  213. Ramirez, C. R. (2007). Ethnobotany and the loss of traditional knowledge in the 21st century. *Ethnobotany Research and Applications*, 5, 245-247. <https://doi.org/10.17348/era.5.0.245-247>
  214. Koteswara Rao, K. K. (2024). Cultural constraints on knowledge transmission and knowledge erosion: An indigenous community in India. *Asian Journal of Social Science*, 52(4), 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.ajss.2024.10.001>
  215. Teixidor-Toneu, I., Elgadi, S., Zine, H., Manzanilla, V., Ouhammou, A., & D'Ambrosio, U. (2021). Medicines in the kitchen: gender roles shape ethnobotanical knowledge in Marrakshi households. *Foods*, 10(10), 2332. <https://doi.org/10.3390/foods10102332>
  216. Voeks, R. A. (2007). Are women reservoirs of traditional plant knowledge? Gender, ethnobotany and globalization in northeast Brazil. *Singapore Journal of Tropical Geography*, 28(1), 7–20. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9493.2006.00273.x>
  217. Tamene, S., Negash, M., Makonda, F. B., & Chiwona-Karltun, L. (2024). Influence of socio-demographic factors on medicinal plant knowledge among three selected ethnic groups in south-central Ethiopia. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 20(1), 29. <https://doi.org/10.1186/s13002-024-00672-1>
  218. Chaachouay, N., Douira, A., & Zidane, L. (2022). Herbal medicine used in the treatment of human diseases in the Rif, Northern Morocco. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(1), 131-153. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05501-1>
  219. Dahmane, T., Kaci, Z., Hadj Mohamed, N., Abed, A., & Mebkhout, F. (2023). Ethnobotanical Study of Spontaneous Medicinal Plants Gouraya's National Park (Bejaia-Algeria). *Egyptian journal of Botany*, 63(3), 1083-1100. <https://doi.org/10.21608/ejbo.2023.202565.2294>
  220. Ahmed, D. A., El-Khalafy, M. M., Almushghub, F., Sharaf El-Din, A., & Shaltout, K. (2023). Ethnobotanical importance of wild plants in Wadi Kaam, Northwestern

- Libya. *Egyptian Journal of Botany*, 63(3), 797-812.  
<https://doi.org/10.21608/ejbo.2023.176281.2199>
221. Oukadir, Z., Rhazi, N. S., & Lyoussi, B. (2024). ETHNOBOTANICAL STUDY OF AROMATIC AND MEDICINAL PLANTS USED IN TRADITIONAL PHYTOTHERAPY IN MIDELT REGION OF MOROCCO. *JAPS: Journal of Animal & Plant Sciences*, 34(5). <https://doi.org/10.36899/JAPS.2024.5.0813>
222. **220.** Tadesse, D., Masresha, G., & Lulekal, E. (2024). Ethnobotanical study of medicinal plants used to treat human ailments in Quara district, northwestern Ethiopia. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 20, Article 75. <https://doi.org/10.1186/s13002-024-00712-w>
223. Bouafia, M., Amamou, F., Gherib, M., Benaissa, M., Azzi, R., & Nemmiche, S. (2021). Ethnobotanical and ethnomedicinal analysis of wild medicinal plants traditionally used in Naâma, southwest Algeria. *Vegetos*, 34, 654-662. <https://doi.org/10.1007/s42535-021-00229-7>
224. Benamar, K., Dehbi, I., Azagouagh, M., Lmekkeddem, Y., Lahlali, R., Koraichi, S. I., ... & Fikri-Benrahim, K. (2025). Ethnobotanical Insights into Medicinal Plants usage in Haj Kaddour, Morocco. *Ethnobotany Research and Applications*, 30, 1-28. <https://doi.org/10.32859/era.30.30.1-33>
225. Nahla, D. & Nardjes, G. Contribution à l'étude du l'effet de Bunium mauritanicum sur l'activité de la thyroïde chez certaines patients de la région d'EL-OUED.
226. Miara, M. D., Bendif, H., Ait Hammou, M., & Teixidor-Toneu, I. (2018). Ethnobotanical survey of medicinal plants used by nomadic peoples in the Algerian steppe. *Journal of ethnopharmacology*, 219, 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.03.011>
227. Nawash, O., Shudiefat, M., Al-Tabini, R., & Al-Khalidi, K. (2013). Ethnobotanical study of medicinal plants commonly used by local bedouins in the badia region of Jordan. *Journal of ethnopharmacology*, 148(3), 921-925. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2013.05.044>
228. Harchaoui, L., Chabane, D., & Ouafi, S. (2018). Analgesic and anti-inflammatory properties of aqueous extract of Deverra scoparia Coss and Dur obtained from Tamanrasset, Algeria. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 17(8), 1523-1529. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v17i8.9>
229. Agyare, C., Appiah, T., Boakye, Y. D., & Apenteng, J. A. (2017). *Petroselinum crispum: A review*. In V. R. Preedy (Ed.), *Medicinal spices and vegetables from Africa: Therapeutic potential against metabolic, inflammatory, infectious and systemic diseases* (pp. 527–547). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809286-6.00025-X>
230. Karima, Y., Dhamna, S., & Toumi, M. (2020). Contribution to the floristic and ethnobotanic study of the most utilized medicinal plants in the Sétifian Tell (south of the Tamentout forest) east Algeria. *Mediterranean Botany*, 41(1), 55. <https://doi.org/10.5209/mbot.61412>

## Références

231. Kadri, Y., Moussaoui, A., & Benmebarek, A. (2018). Étude ethnobotanique de quelques plantes médicinales dans une région hyper aride du Sud-ouest Algérien : Cas du Touat dans la wilaya d'Adrar. *Journal of Animal & Plant Sciences*, 36(2), 5844–5857.
232. Mahmoud, T., & Gairola, S. (2013). Traditional knowledge and use of medicinal plants in the Eastern Desert of Egypt: A case study from Wadi El-Gemal National Park. *Journal of Medicinal Plants Studies*, 1(6), 10–17.
233. Szopa, A., Pajor, J., Klin, P., Rzepiela, A., Elansary, H. O., Al-Mana, F. A., ... & Ekiert, H. (2020). *Artemisia absinthium* L.—Importance in the history of medicine, the latest advances in phytochemistry and therapeutical, cosmetological and culinary uses. *Plants*, 9(9), 1063. <https://doi.org/10.3390/plants9091063>
234. Hamza, N., Berke, B., Umar, A., Cheze, C., Gin, H., & Moore, N. (2019). A review of Algerian medicinal plants used in the treatment of diabetes. *Journal of ethnopharmacology*, 238, 111841. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.111841>
235. Chelghoum, M., Khitri, W., Bouzid, S., & Lakermi, A. (2021). New trends in the use of medicinal plants by Algerian diabetic patients, considerations of herb-drug interactions. *Journal of ethnopharmacology*, 274, 113984. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.113984>
236. De Natale, A., & Pollio, A. (2012). A forgotten collection: the Libyan ethnobotanical exhibits (1912-14) by A. Trotter at the Museum O. Comes at the University Federico II in Naples, Italy. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, 8, 1-19. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-8-4>
237. Dop, M. C., Kefi, F., Karous, O., Verger, E. O., Bahrini, A., Ghrabi, Z., ... & MEDINA Study Group. (2020). Identification and frequency of consumption of wild edible plants over a year in central Tunisia: a mixed-methods approach. *Public health nutrition*, 23(5), 782-794. <https://doi.org/10.1017/s1368980019003409>
238. Sabah Chermat, & Gharzouli, Rachid. (2015). Ethnobotanical study of medicinal flora in the North East of Algeria-An empirical knowledge in Djebel Zdim (Setif). *J Mater Sci Eng*, 5, 50-9. <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2015.1-2.007>
239. Berdja, S., Boudarene, L., Smail, L., Neggazi, S., Boumaza, S., Sahraoui, A., ... & Aouichat Bouguerra, S. (2021). *Scolymus hispanicus* (golden thistle) ameliorates hepatic steatosis and metabolic syndrome by reducing lipid accumulation, oxidative stress, and inflammation in rats under hyperfatty diet. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2021(1), 5588382. <https://doi.org/10.1155/2021/5588382>
240. Sánchez-Aguirre, O. A., Sánchez-Medina, A., Juárez-Aguilar, E., Barreda-Castillo, J. M., & Cano-Asseleih, L. M. (2024). *Sonchus oleraceus* L.: ethnomedical, phytochemical and pharmacological aspects. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 397(7), 4555-4578. <https://doi.org/10.1007/s00210-024-02966-3>

## Références

241. Zennaf, I., Tir Touil, A., Meddah, B., & Mokhtar, M. (2022). Ethnobotanical and phytochemical study of the medicinal plant *Atriplex halimus* and its importance in the traditional Algerian pharmacopoeia. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 10(1), 60–69. <https://doi.org/10.17721/fujcV10I1P60-69>
242. Caruntu, S., Ciceu, A., Olah, N. K., Don, I., Hermenean, A., & Cotoraci, C. (2020). Thuja occidentalis L.(Cupressaceae): Ethnobotany, phytochemistry and biological activity. *Molecules*, 25(22), 5416. <https://doi.org/10.3390/molecules25225416>
243. **243.** Hacini, N., Djelloul, R., Boutabia, L., & Magdoud, B. (2022). *The medicinal plants of the region of El Oued (South-Eastern Algeria): Inventory and traditional therapeutic uses.* *Ukrainian Journal of Ecology*, 12(9), 1–16. [https://doi.org/10.15421/2022\\_398](https://doi.org/10.15421/2022_398)
244. Leporatti, M. L., & Ghedira, K. (2009). Comparative analysis of medicinal plants used in traditional medicine in Italy and Tunisia. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, 5, 1–8. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-5-31>
245. Senouci, F., Ababou, A., & Chouieb, M. (2019). Ethnobotanical survey of the medicinal plants used in the Southern Mediterranean. Case study: the region of Bissa (Northeastern Dahra Mountains, Algeria). *Pharmacognosy Journal*, 11(4). <https://doi.org/10.5530/pj.2019.11.103>
246. Yebouk, C., Redouan, F. Z., Benítez, G., Bouhbal, M., Kadiri, M., Boumediana, A. I., ... & Merzouki, A. (2020). Ethnobotanical study of medicinal plants in the Adrar Province, Mauritania. *Journal of ethnopharmacology*, 246, 112217. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.112217>
247. Volpato, G., Lamin Saleh, S. M., & Di Nardo, A. (2015). Ethnoveterinary of Sahrawi pastoralists of Western Sahara: Camel diseases and remedies. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 11, 54. <https://doi.org/10.1186/s13002-015-0035-8>
248. Volpato, G., Kourková, P., & Zelený, V. (2012). Healing war wounds and perfuming exile: The use of vegetal, animal, and mineral products for perfumes, cosmetics, and skin healing among Sahrawi refugees of Western Sahara. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 8, 49. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-8-49>
249. Elansary, H. O., Mahmoud, E. A., Shokralla, S., & Yessoufou, K. (2015). Diversity of plants, traditional knowledge, and practices in local cosmetics: A case study from Alexandria, Egypt. *Economic Botany*, 69, 114–126. <https://doi.org/10.1007/s12231-015-9308-9>
250. Lazli, A., Beldi, M., Ghouri, L., & Nouri, N. E. H. (2019). Étude ethnobotanique et inventaire des plantes médicinales dans la région de Bougous (Parc National d’El Kala,-Nord-est algérien). *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*. <https://doi.org/10.25518/0037-9565.8429>
251. Buwa-Komoren, L. V., Mayekiso, B., Mhinana, Z., & Adeniran, A. L. (2019). An ethnobotanical and ethnomedicinal survey of traditionally used medicinal plants in

- Seymour, South Africa: An attempt toward digitization and preservation of ethnic knowledge. *Pharmacognosy Magazine*, 15(60). [https://doi.org/10.4103/pm.pm\\_259\\_18](https://doi.org/10.4103/pm.pm_259_18)
252. Maroyi, A. (2011). An ethnobotanical survey of medicinal plants used by the people in Nhema communal area, Zimbabwe. *Journal of ethnopharmacology*, 136(2), 347-354. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.05.003>
  253. Zenebe, G., Zerihun, M. & Solomon, Z. An Ethnobotanical Study of Medicinal Plants in Asgede Tsimbila District, Northwestern Tigray, Northern Ethiopia. *Ethnobot. Res. Appl.* **10**, 305 (2012). <https://doi.org/10.17348/era.10.0.305-320>
  254. Khouchlaa, A., El Menyiy, N., Guaouguaou, F. E., El Baaboua, A., Charfi, S., Lakhdar, F., ... & Bouyahya, A. (2021). Ethnomedicinal use, phytochemistry, pharmacology, and toxicology of *Daphne gnidium*: A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 275, 114124. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114124>
  255. Merouane, A., Fellag, S., Touaibia, M., & Beldi, A. (2022). Ethnobotanical survey of medicinal plants consumed during holy month of Ramadan in the Chlef region, Algeria. *Ethnobotany Research and Applications*, 23. <https://doi.org/10.32859/era.23.29.1-14>
  256. Faruque, M. O., Uddin, S. B., Barlow, J. W., Hu, S., Dong, S., Cai, Q., ... & Hu, X. (2018). Quantitative ethnobotany of medicinal plants used by indigenous communities in the Bandarban District of Bangladesh. *Frontiers in pharmacology*, 9, 40. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00040>
  257. Kassa, Z., Asfaw, Z., & Demissew, S. (2020). An ethnobotanical study of medicinal plants in sheka zone of southern nations nationalities and peoples regional state, Ethiopia. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, 16, 1-15. <https://doi.org/10.1186/s13002-020-0358-4>
  258. Orch, Douira, A., & Zidane, L. (2015). Étude ethnobotanique des plantes médicinales utilisées dans le traitement du diabète, et des maladies cardiaques dans la région d'Izarène (Nord du Maroc). *Journal of Applied Biosciences*, 86, 7940-7956. <https://doi.org/10.4314/jab.v86i1.3>
  259. Islam, M. K., Saha, S., Mahmud, I., Mohamad, K., Awang, K., Uddin, S. J., ... & Shilpi, J. A. (2014). An ethnobotanical study of medicinal plants used by tribal and native people of Madhupur forest area, Bangladesh. *Journal of ethnopharmacology*, 151(2), 921-930. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2013.11.056>
  260. Martínez, G. J., & Luján, M. C. (2011). Medicinal plants used for traditional veterinary in the Sierras de Córdoba (Argentina): An ethnobotanical comparison with human medicinal uses. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 7, 1-19. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-7-23>
  261. Hosseini, S. H., Bibak, H., Ghara, A. R., Sahebkar, A., & Shakeri, A. (2021). Ethnobotany of the medicinal plants used by the ethnic communities of Kerman province, Southeast

- Iran. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 17(1), 31.  
<https://doi.org/10.1186/s13002-021-00438-z>
262. Jin, S., Zhang, S. S., Shad, N., Naeem, A., Yang, Y. D., & Wu, S. K. (2022). Ethnobotanical investigation of medicinal plants used in Lingchuan county, Shanxi, China. *Brazilian Journal of Biology*, 82, e260774. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.260774>
263. Ralte, L., Sailo, H., & Singh, Y. T. (2024). Ethnobotanical study of medicinal plants used by the indigenous community of the western region of Mizoram, India. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 20(1), 2. <https://doi.org/10.1186/s13002-023-00642-z>
264. Al-Snafi, A. E. (2018). Constituents and pharmacology of *Onopordum acanthium*. *The Pharmaceutical and Chemical Journal*, 5(2), 71–82.
265. Gebregeorgis, S., Belay, A., Reddy, A. R. C., & Belay, Z. (2017). Synthesis and characterizations of zinc oxide nanoparticles for antibacterial applications. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 8(Suppl. 8), 1–4. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.S8-003>
266. Yedurkar, S., Maurya, C., & Mahanwar, P. (2016). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using ixora coccinea leaf extract—a green approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 5(1), 1-14. <https://doi.org/10.4236/ojsta.2016.51001>
267. Al-Khaial, M. Q., Chan, S. Y., Abu-Zurayk, R. A., & Alnairat, N. (2024). Biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) utilizing banana peel extract. *Inorganics*, 12(4), 121. <https://doi.org/10.3390/inorganics12040121>
268. Bekele, S. G., Ganta, D. D., & Endashaw, M. (2024). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Monoon longifolium leave extract for biological applications. *Discover Chemistry*, 1(1), 5. <https://doi.org/10.1007/s44371-024-00007-9>
269. Nagajyothi, P. C., An, T. M., Sreekanth, T. V. M., Lee, J. I., Lee, D. J., & Lee, K. D. (2013). Green route biosynthesis: Characterization and catalytic activity of ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 108, 160-163. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.095>
270. Anbuvarannan, M., Ramesh, M., Viruthagiri, G., Shanmugam, N., & Kannadasan, N. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared by biological method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 304-308. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.124>
271. Verrucchi, M., Comparini, A., Bonechi, M., del Pace, I., Zangari, G., Giurlani, W., & Innocenti, M. (2024). Electrochemical spectroscopic analysis of additives in copper plating baths by DRT and multivariate approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 954, 118045. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118045>
272. Li, Z., Cao, X., Cong, D., Song, K., Liu, X., Dong, J., & Zhou, Z. (2022). Corrosion Behavior and Magnetic Property Degradation of FeCrNiTi Soft Magnetic Materials in

- NaCl-containing environments. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(9), 220955. <https://doi.org/10.20964/2022.09.53>
273. Yurt, A. Y. S. E. L., Ulutas, S., & Dal, H. (2006). Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, 253(2), 919-925. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026>
  274. Rout, T. K. (2007). Electrochemical impedance spectroscopy study on multi-layered coated steel sheets. *Corrosion Science*, 49(2), 794-817. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.008>
  275. Wang, D., Li, H., Liu, J., Zhang, D., Gao, L., & Tong, L. (2015). Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 293, 484-491. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.104>
  276. Zaidi, S. M. J., Butt, M. Z., & Bashir, F. (2019). A comparative study of the anodic alumina film thickness measured via SEM and evaluated using Faraday's Law. *Materials Research Express*, 6(4), 046404. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafa08>
  277. ASTM International. (2012). *ASTM A879/A879M-12: Standard specification for steel sheet, zinc coated by the electrolytic process for applications requiring designation of the coating mass on each surface*. ASTM International.
  278. ASTM International. (2010). *ASTM B633-11: Standard specification for electrodeposited coatings of zinc on iron and steel*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/B0633-11>
  279. Sharma, V., Shukla, R. K., Saxena, N., Parmar, D., Das, M., & Dhawan, A. (2009). DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. *Toxicology Letters*, 185(3), 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.01.008>
  280. Antunes Filho, S., et al. (2023). Biosynthesis of nanoparticles using plant extracts and essential oils. *Molecules*, 28(7), 3060. <https://doi.org/10.3390/molecules28073060>
  281. Manzoor, U., Siddique, S., Ahmed, R., Noreen, Z., Bokhari, H., & Ahmad, I. (2016). Antibacterial, structural and optical characterization of mechano-chemically prepared ZnO nanoparticles. *PLoS ONE*, 11(5), e0154704. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154704>
  282. Gudkov, S. V., Burmistrov, D. E., Serov, D. A., Rebezov, M. B., Semenova, A. A., & Lisitsyn, A. B. (2021). A mini review of antibacterial properties of ZnO nanoparticles. *Frontiers in Physics*, 9, 641481. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.641481>
  283. Yusof, N. A. A., Zain, N. M., & Pauzi, N. S. (2019). Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.228>
  284. Ahmad, W., & Kalra, D. (2020). Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of ZnO nanoparticles using *Euphorbia hirta* leaf extract. *Journal of King Saud University – Science*, 32(4), 2358–2364. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.04.016>

## Références

285. Gold K, Slay B, Knackstedt M, Gaharwar AK (2018) Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles. *Adv Ther* 1(3):1700033. <https://doi.org/10.1002/adtp.201700033>
286. Li M, Zhu L, Lin D Toxicity of ZnO nanoparticles to *Escherichia coli*: mechanism and the influence of medium components. *Environ Sci Technol* (2011) 45(5):1977–83. <https://doi.org/10.1021/es102624t>
287. Puranen S, Riekkinen K and Korhonen J (2021) Antibiofilm Effects of Nanoparticles and Visible Light Illumination Against *Listeria monocytogenes*. *Front. Microbiol.* 12:710954. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.710954>
288. Li, W.-R., Xie, X.-B., Shi, Q.-S., Zeng, H.-Y., Ou-Yang, Y.-S., & Chen, Y.-B. (2010). Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 1115–1122. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2159-5>
289. Lopez Venditti, E. D., et al. (2025). Antibacterial, antifungal, and antibiofilm activities of biogenic zinc nanoparticles against pathogenic microorganisms. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 15, 1545119. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2025.1545119>
290. Mokhtari, H., Abdulrazaq Alkinani, T., Ataei-e Jaliseh, S., Shafighi, T., & Salehzadeh, A. (2024). Synergic antibiofilm effect of thymol and zinc oxide nanoparticles conjugated with thiosemicarbazone on pathogenic *Pseudomonas aeruginosa* strains. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 49(7), 9089–9097. <https://doi.org/10.1007/s13369-024-08864-2>
291. Maksimova, Y. G., & Zorina, A. S. (2024). Antibiofilm and probiofilm effects of nanomaterials on microorganisms (Review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 60(1), 1–16. <https://doi.org/10.1134/S0003683824600092>
292. Joshi, A. A., & Patil, R. H. (2025). Nanoparticles targeting biofilms: A new era in combating antimicrobial resistance. *Medical Microecology*, 26, 100156. <https://doi.org/10.1016/j.medmic.2025.100156>
293. Alabresm, A., Chandler, S. L., Benicewicz, B. C., & Decho, A. W. (2021). Nanotargeting of resistant infections with a special emphasis on the biofilm landscape. *Bioconjugate Chemistry*, 32(8), 1411–1430. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.1c00195>
294. Wang, M., Lian, Y., Wang, Y., & Zhu, L. (2023). The role and mechanism of quorum sensing on environmental antimicrobial resistance. *Environmental Pollution*, 322, 121238. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121238>
295. Ceylan, O., Tamfu, A. N., Doğaç, Y. İ., & Teke, M. (2020). Antibiofilm and anti-quorum sensing activities of polyethylene imine coated magnetite and nickel ferrite nanoparticles. *3 Biotech*, 10, 513. <https://doi.org/10.1007/s13205-020-02488-8>
296. Tamfu, A. N., Ceylan, O., Kucukaydin, S., & Duru, M. E. (2020). HPLC-DAD phenolic profiles, antibiofilm, anti-quorum sensing and enzyme inhibitory potentials of *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze and *Curcuma longa* L. *LWT*, 133, 110150. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110150>

## Références

297. Boudiba, S., et al. (2023). HPLC-DAD phenolic composition, antioxidant, anticholinesterase, antidiabetic and anti-quorum sensing properties of bitter kola (*Garcinia kola*) and kolanut (*Cola acuminata*). *Pharmacognosy Research*, 15(2), 373–383. <https://doi.org/10.5530/pres.15.2.040>
298. Soto-Aceves, M. P., Diggle, S. P., & Greenberg, E. P. (2023). Microbial primer: LuxR-LuxI quorum sensing. *Microbiology*, 169(10). <https://doi.org/10.1099/mic.0.001421>
299. Poudel, S., et al. (2019). Integrated proteomics and lipidomics reveal that the swarming motility of *Paenibacillus polymyxa* is characterized by phospholipid modification, surfactant deployment, and flagellar specialization relative to swimming motility. *Frontiers in Microbiology*, 10, 2594. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02594>
300. Tamfu AN, Dogaç YI, Ceylan O, Dediu AB, Bozkurt S, Dinica RM. Antibiofilm and anti-quorum sensing potential of safely-synthesized hydrated zirconium oxide-coated alginate beads against some pathogenic bacteria. *Journal of Chemistry*. 2023;2023(1):9924845. <https://doi.org/10.1155/2023/9924845>
301. McCarter, L. L., & Morabe, M. L. (2019). Swimming and swarming motility. In *Reference Module in Life Sciences*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809633-8.90742-8>