

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de technologie



Département de Génie des procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de master

En Génie des procédés

Spécialité : Génie Alimentaire

Thème :

Synthèse des nanoparticules d'argent à partir de la tomate et l'effet de son application dans l'emballage alimentaire

Présenté par :

DERGUINI Yasmine & DJAHNINE Idira

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	Poste
Mr. AZZOUG Moufok	MCA	Université de Béjaïa	Président
Mr. FATMI Sofiane	MCA	Université de Béjaïa	Examinateur
Mme. CHIBANI Nacera	MCA	Université de Béjaïa	Promotrice
Mme. MENICHE Amel	Doctorante	Université de Béjaïa	Co-Promotrice

Année Universitaire : 2022 / 2023

Remerciements

Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude et reconnaissance envers tous les enseignants qui ont attribué à la réussite de notre parcours universitaire. Vos connaissances, votre dévouement et votre passion pour l'enseignement ont été une source d'inspiration. Vos conseils éclairés et votre volonté de partager vos connaissances ont joué un rôle essentiel dans notre formation et notre croissance intellectuelle.

*Nous tenons à destiner nos remerciements les plus sincères et notre respect à notre promotrice Madame **CHIBANI Nacera** de nous avoir encadré, aidé et guidé tout au long de notre parcours.*

*Nous tenons aussi à destiner un remerciement très spécial au co-encadrant Madame **MENICHE Amel** qui a su très bien nous guider, nous remonter le moral à chaque fois que nous voulions baisser les bras et à nous éclairer les idées en cas de doute. Merci pour son ouverture d'esprit, sa disponibilité et sa bonne humeur.*

*Nous remercions également Monsieur **AZZOUG Moufok** d'avoir accepté la présidence du jury ainsi Monsieur **FATMI Sofiane** d'avoir accepté de corriger et d'examiner notre mémoire de fin d'études.*

*Nous tenons aussi à remercier les enseignants du département Génie des Procédés qui nous ont aidé et répondu à nos questionnements : Madame **BRADAY**, Madame **AMRANI**, Madame **RABHI**, Madame **MOUKHTARI**, Madame **ADRAR**, Madame **TOUTOU**, Madame **BELKHIRI**, Monsieur **YAHAOUI** ainsi Monsieur **CHERIGUI**. Grâce à eux, on a pu avoir une base solide de travail sur laquelle nous nous sommes appuyées pour réaliser notre démarche de recherche et d'analyse.*

*Nos remerciements ne seront pas complets sans la reconnaissance éternelle que nous devons aux enseignants du département Microbiologie à leur tête : Madame **BENSIDHOUM**, Madame **DJERADA**, Madame **BENACHOUR**, Monsieur **BOUKHALFA** ainsi que le département des Sciences Exactes : Madame **HABI**, Madame **SIFAOU**.*

Toute personne ayant contribué de près ou de loin à la bonne réalisation de ce travail, veuillez trouver notre gratitude et notre reconnaissance pour leur présence et leur dévouement.

Merci

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail comme un témoignage de respect et d'admiration

A mes parents pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi, je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir. Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux.

A mes très chers frères Mourad et Hicham, qu'ils puissent trouver l'expression de mon attachement et de ma profonde reconnaissance. Je vous remercie pour vos encouragements et votre respect.

A ma cousine Souhila, je souhaite te dire combien ta présence a été précieuse dans ma vie. Ton soutien infailible, tes mots réconfortants. Merci Sissa.

A mon oncle Samir, dont son soutien était toujours à l'heure. Je te remercie cher oncle.

A ma camarade Yasmine, je mesure la chance incroyable que j'ai de connaître un lien aussi fort en dehors de sa famille. D'avoir une telle complicité, une telle familiarité. C'est comme si nous étions connectées, amenées à nous rencontrer pour ne plus jamais nous quitter. Comme des âmes sœurs ou des flammes jumelles. J'ai conscience que c'est un véritable cadeau, que cela n'est pas donné à tout le monde.

A toute la famille DJAHNINE ainsi mes chers amis qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Idira

Dédicaces

Je souhaite dédier ce travail

A mes parents exceptionnels, qui ont été les piliers solides de mon parcours universitaire. Leur soutien infini, leur amour inconditionnel et leurs encouragements constants ont été ma source de motivation et de force. Je vous suis profondément reconnaissant pour tous les sacrifices que vous avez consentis pour moi. Cette dédicace vous est entièrement dédiée, chers parents.

A mes sœurs adorées, Imene et Mina, je souhaite vous dire combien votre présence a été précieuse dans ma vie. Votre soutien infaillible, vos mots réconfortants et votre amour inconditionnel ont été ma bouée de sauvetage dans les moments difficiles. Cette dédicace est un témoignage de ma reconnaissance éternelle envers vous, mes chères sœurs.

A mes frères bien-aimés, Brahim et Amar, je veux exprimer ma gratitude sincère. Votre présence constante, votre soutien inébranlable et votre confiance en moi m'ont permis de surmonter tous les défis. Merci d'avoir été mes complices, mes alliés et mes inspirations tout au long de ce parcours. Cette dédicace est pour vous, mes chers frères.

A mes beaux frères, Amiroche et Norredine dont leur soutien était toujours à l'heure.

A ma nièce Ania qui me redonne le sourire.

A ma camarade Idira, si j'avais su qu'un jour, j'aurais une telle amie, je ne l'aurais pas cru. Tu n'es pas seulement un binôme ou une amie, tu es ma force, mon lien et mon énergie.

A mes parents, mes sœurs, mes frères et mes amis, cette dédicace vous est adressée avec tout mon amour et ma reconnaissance. Votre soutien indéfectible, votre présence bienveillante et vos efforts inlassables ont joué un rôle fondamental dans ma réussite. Vous êtes mes inspirations, et je vous serai éternellement reconnaissante pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Yasmine

Liste des figures

Numéros	Titres	Pages
I.1	Classification des composés phénoliques	5
I.2	Squelette phényl benzopyrane, structure de base des flavonoïdes	6
I.3	Structure de l'acide hydroxybenzoïque	8
I.4	Structure de l'acide hydroxycinnamique	8
I.5	Structure de stilbène (Trans-resvératrol)	9
I.6	Structure de lignane	9
I.7	Structure de coumarine	9
I.8	Classification des agrumes	12
I.9	Urtica dioica L	13
I.10	Tige d'Urtica dioica L	13
I.11	Dimensions d'Urtica dioica L	14
I.12	a. Parties aériennes fraîches b. Racine fraîche	14
I.13	Plante de romarin	14
I.14	plante de pissenlit	15
I.15	Tomate	16
II.1	Pépité d'argent	22
II.2	Méthodes de synthèse typiques des NP _s pour les approches descendante et ascendante	28
II.3	Caricature montrant une approche descendante et ascendante	30
III.1	Le domaine de variation de la vitesse est constitué de toutes les vitesses comprises entre 80 et 120 km/h. Le niveau bas du facteur est noté -1 et le niveau haut +1	47
III.2	Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental	48
III.3	Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs (ici, il n'y a pas de contraintes)	49
III.4	Exemple d'une matrice d'expériences	50
III.5	a. Représentation de la première catégorie des modèles expérimentaux	51

Liste des figures

	b. Représentation de la deuxième catégorie des modèles expérimentaux	
IV.1	Etapes de fabrication de la poudre de tomate	55
IV.2	Différentes étapes de l'UAE	58
IV.3	Différentes étapes d'extraction par macération	59
IV.4	Etapes de la synthèse des nanoparticules	60
IV.5	Réduction du radical DPPH par un antioxydant	62
IV.6	Evaluation de l'activité anti-oxydante	62
IV.7	Appareil Infrarouge	63
IV.8	Caractérisation par Infrarouge de la poudre de déchets de tomate	64
IV.9	Préparation des milieux de cultures	66
IV.10	Pré-culture des souches bactériennes	67
IV.11	Pré-culture des souches fongiques	67
IV.12	Préparation d'extrait	68
IV.13	Etapes d'ensemencement des différentes souches	69
IV.14	Microscope optique	70
V.1	Synthèse des nanoparticules d'argent	73
V.2	a. Histogramme de la teneur en polyphénols d'EDT réalisé par deux extractions. b. Courbe d'étalonnage d'acide gallique	74
V.3	Histogramme de DPPH de l'EDT	75
V.4	Spectre Infrarouge de PDT, EDTm et EDTuae	76
V.5	Histogramme d'activité antimicrobienne	78
V.6	Résultats d'analyse antifongique	79
V.7	Spectre UV-visible de nanoparticules d'argent synthétisées	80
V.8	Mécanisme de la réaction des d'Ag NPs	80
V.9	Mécanisme de stabilisation d'Ag	81
V.10	Spectres FTIR d'Ag NPs synthétisés	81
V.11	Morphologie et topographie d'Ag NPs	82
V.12	Facteurs statistiques obtenus	84
V.13	Zone d'inhibition des nanoparticules d'argent contre les bactéries utilisées	85
V.14	Histogramme d'activité antibactérienne de l'optimum contre diverses	86

Liste des figures

	souches bactériennes pathogènes	
--	---------------------------------	--

Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
I.1	Principales classes des flavonoïdes	6
I.2	Propriétés biologiques des quelques polyphénols dans l'organisme	11
I.3	Teneurs en composants organiques dans 100 g de tomate	16
I.4	Teneurs en composants minéraux dans 100 g de tomate	17
II.1	Les propriétés physiques et chimiques de l'argent	22
II.2	Méthodes de synthèse par réduction chimique	32
II.3	Méthodes de réduction chimique par microémulsion	33
II.4	Méthodes de synthèse par réduction sous rayonnement électromagnétique	36
IV.1	Matrice d'essai proposée par le MODDE6	56
IV.2	Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe standard des polyphénols totaux	61
V.1	Diamètres de la zone d'inhibition	78
V.2	Matrice d'étude complétée	83
V.3	Valeurs numériques des caractéristiques numériques.	84
V.4	Zone d'inhibition des nanoparticules d'argent contre diverses bactéries pathogènes.	85

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

Ag : Argent

Ag⁺ : Ion d'argent

AgNO₃ : Nitrate d'argent

AgNPs : Nanoparticules d'argent

A.niger : *Aspurgillus niger*

Au : Or

BN : bouillon nutritif

B.subtilis : *Bascillus subtilis*

Cu : Cuivre

DMSO : Diméthylsulfoxyde

E. coli : *Escherichia coli*

EDT : extrait de déchets de tomate

EDT_m : extrait de déchets de tomate par macération

EDT_{uae} : extrait de déchets de tomate par l'UAE

EqAG : équivalent d'acide gallique

EST : extrait de graines de tomate

MS : matière sèche

MH : muller hinton

NPs : Nanoparticules

PDA : potato dextrose agar

PDT : poudre de déchets de tomate

P.sp : *Penicillium sp*

Liste des abréviations

Pb : Plomb

S : Soufre

SM : Solution mère

S.aureus : Staphylococcus aureus

TiO₂ : Dioxyde de titane

UAE : Extraction assistée par ultrasons

UV : Ultra Violet

°C : Degré Celsius

K : Kelvin

nm : Nanomètre

Ppm : Partie par million

µm : Micromètre

µl : microlètre

% : Pourcentage

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction.....1

Chapitre I : Composés phénoliques

Numéros	Titres	Pages
I.1	Définition	4
I.2	Classification	4
I.3	Propriétés biologiques d'intérêt des composés phénoliques	10
I.4	Sources	12
I.4.1	Agrumes	12
I.4.1.a	Classification botanique	12
I.4.2	Plantes médicinales	12
I.4.3	Fruits et légumes	15
I.4.3.1	Tomate	15
I.4.3.1.a	Classification botanique	16
I.4.3.1.b	Composition chimique	16

Chapitre II : Nanotechnologies

Numéros	Titres	Pages
II.1	Nanotechnologie	20
II.2	Nanomatériaux	21
II.3	Nanoparticules	21
II.3.1	Avantages et inconvénients des nanoparticules	22
II.4	L'argent	23
II.4.1	Propriétés physiques et chimiques de l'argent	24
II.4.2	Propriétés biocides de l'argent	25
II.4.2.1	Mécanismes d'action antimicrobienne des ions Ag ⁺	25

II.4.2.2	Activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent	26
II.5	Nanoparticules d'argent	26
II.5.1	Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement des eaux	26
II.6	Emballage actif	27
II.6.1	Emballage actif antimicrobien	27
II.7	Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent	27
II.7.1	Propriétés physiques des nanoparticules	27
II.7.1.1	Propriétés catalytiques	27
II.7.1.2	Propriétés optiques	28
II.7.1.3	Propriétés magnétiques	28
II.7.1.4	Propriétés vibrationnelles	29
II.8	Approches de la synthèse des nanoparticules	29
II.8.1	Approche descendante, ou top-down	31
II.8.2	Approche ascendante, ou bottom up	31
II.9	Mécanisme de formation des nanoparticules	32
II.9.1	Nucléation	32
II.9.2	Croissance	32
II.9.3	Murissement	33
II.10	Méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent	33
II.10.1	Réduction chimique d'une solution d'ions Ag ⁺	33
II.10.1.1	Réduction en milieu solvant	33
II.10.1.2	Réduction en microémulsion inverse	35
II.10.2	Décomposition organométallique	36
II.10.3	Thermolyse	36
II.10.4	Réduction de sels métalliques et métallo-organiques	37
II.10.5	Réduction sous rayonnement électromagnétique	37
II.10.6	Synthèse verte	39

Chapitre III : Plans d'expériences

Numéros	Titres	Pages
III.1	Définition	47
III.2	Objectifs et intérêts et principe des plans d'expériences	47
III.3	Domaine d'application	48
III.4	Terminologie	49
III.5	Méthodologie de mise en place d'un plan d'expériences	53
III.6	Différents types de plans d'expérience utilisés	54

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Numéros	Titres	Pages
IV.1	Principe	54
IV.2	Matériels	54
IV.2.1	Matériels de laboratoire	54
IV.2.2	Matières premières	54
IV.2.3	Méthodes	55
IV.3	Choix d'un plan d'expériences	56
IV.3.1	Choix des facteurs et des réponses	56
IV.3.2	Plan d'expérience retenu	56
IV.4	Extraction des composés phénoliques par ultrasons	57
IV.5	Extraction des composés phénoliques par macération	58
IV.6	Synthèse des nanoparticules d'argent	59
IV.7	Dosage des polyphénols	60
IV.8	Teste d'activité anti-oxydante	61
IV.9	Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)	63
IV.10	Teste d'activité antimicrobienne	64
IV.11	Analyse par UV-visible	69
IV.12	Analyse par Microscope Optique	69

Chapitre V : Résultats et discussions

Numéros	Titres	Pages
V.1	Résultats de synthèse des nanoparticules d'argent	73
V.2	Teneur en polyphénols	73
V.3	Activité anti-oxydante	75
V.4	Résultats d'analyse spectrométrique à transformation de Fourier IR	76
V.5	Résultats d'évaluation de l'activité antimicrobienne	77
V.6	Résultats d'analyse par spectroscopie UV-visible	79
V.7	Résultats d'analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)	81
V.8	Résultats d'analyse du Microscope Optique	82
V.9	Obtention d'un optimum	83

Conclusion.....90

Résumé

Introduction

Générale

Introduction générale

Les aliments et les emballages sont étroitement liés et interdépendants. Il existe de nombreuses réactions chimiques et physiques entre les aliments, leur emballage et l'environnement qui modifient la composition, la qualité et les propriétés physiques des aliments et des emballages. Les demandes croissantes de protection de la qualité des aliments par l'emballage et le développement rapide de nouveaux matériaux ou technologies d'emballage ont augmenté ces études d'interaction ces dernières années [1]. De nouveaux matériaux polymères avancés sont en cours de développement pour améliorer les emballages alimentaires. Le développement de ces matériaux repose non seulement sur les polymères traditionnels, mais également sur les nouvelles technologies telles que les bio-polymères, les nanotechnologies, les nano-composites [2].

Les nanosciences comptent parmi les développements les plus prometteurs en science des matériaux. Le préfixe 'nano', du grec pour 'très petit', définit la gamme de taille des objets étudiés allant d'un à plusieurs centaines de nanomètres. Depuis deux décennies, la communauté scientifique et le secteur industriel s'intéressent au développement des nanomatériaux. Trois grandes familles sont distinguables : les nano-objets (nanoparticules, nanotubes, nano-fibres), les matériaux structurés en surface et les matériaux structurés en volume. Diverses méthodes (physiques, chimiques, biologiques) permettent leur production. En particulier, de grands efforts ont été faits pour développer et affiner des méthodes de synthèse permettant la production de nano-objets de taille et de forme contrôlées [3].

La synthèse des nanoparticules peut être réalisée par différentes méthodes ; y compris des approches physiques, chimiques et biologiques. La synthèse verte autrement dit synthèse biologique des nanoparticules en utilisant les micro-organismes et les extraits des plantes [4] est souhaitable pour fournir une voie de synthèse économique, écologique [5], facilement disponible et plus propre [6]. En fait, les voies de biosynthèse peuvent délivrer des nanoparticules avec des tailles et des morphologies mieux définies que certaines méthodes physico-chimiques. Les nanoparticules biologiques ont trouvé des applications importantes dans le domaine de la médecine en raison de leur aptitude à la fonctionnalisation biologique [4]. Parmi diverses nanoparticules, les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont été l'une des cibles de recherche les plus populaires au cours des dernières décennies [7] en raison de leur potentiel.

Tomate (*Solanum lycopersicum* L.) est un réservoir de diverses molécules anti-oxydantes dont l'acide ascorbique, la vitamine E, les caroténoïdes et les poly phénols. Le lycopène, caroténoïde qui donne à la tomate sa couleur rougeâtre, est l'un des puissants antioxydants qui

Introduction générale

joue un rôle important dans de nombreuses fonctions biologiques [8]. En plus d'être consommé comme légume cru, il est transformé en divers aliments tels que le ketchup, les pâtes, les sauces et les jus. La production commerciale de tomates génère généralement une grande quantité de déchets. Le pourcentage de déchets provenant de l'industrie des produits à base de tomates varie en fonction de la manière dont le produit est traité. Ces déchets peuvent être utilisés comme matière première pour extraire des composés bioactifs tels que les caroténoïdes et la pectine [9,10].

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les composés phénoliques, leurs propriétés biologiques et leurs sources.
- ✚ Le deuxième chapitre couvre des informations générales sur la nanotechnologie, les nanoparticules d'argent, leurs synthèses et caractérisations.
- ✚ Le troisième chapitre illustre des généralités sur les notions plans d'expériences en présentant la terminologie et les types des plans d'expériences.
- ✚ Le quatrième chapitre décrit les différentes techniques et étapes pour synthétiser les nanoparticules d'argent ainsi que le matériel et les méthodes utilisées.
- ✚ Le cinquième chapitre illustre les résultats obtenus avec leurs interprétations.

Références bibliographiques

- [1]. Hotchkiss, J.H., (1995b), Overviews on chemical interactions between food and food packaging. In: Food and packaging materials- chemical interactions. Ackermann P. Jagerstad M., Ohlsson T. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 3-11.
- [2]. Bugusu, B. and Bryant, C., (2006), Defining the future of food packaging. Food Technology 60, (12), 38-42.
- [3]. D. Paris, V.Pierre, E.Marie. 2013, Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques.
- [4]. Bonnia, N.N., Kamaruddin, M.S., Nawawi, M.H., Ratim, S., Azlina, H.N. and Ali, E.S., 2016. Green biosynthesis of silver nanoparticles using *PolygonumHydropiper* and study its catalytic degradation of methylene blue. *ProcediaChemistry*, 19, pp.594-602.
- [5]. Ali, Z.A., Yahya, R., Sekaran, S.D. and Puteh, R., 2016. Green synthesis of silvernanoparticles using apple extract and its antibacterial properties. *Advances in MaterialsScience and Engineering*, 2016, pp.1-6.
- [6]. Jose, Sr& Thomas, Femy., 2020. Photocatalytic degradation of methylene blue using iron oxide nanoparticles synthesized using *Annona muricata* leaf extract. *InternationalJournal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 12, pp.46-51.
- [7]. Yin, I. X., Zhang, J., Zhao, I. S., Mei, M. L., Li, Q., & Chu, C. H., 2020. TheAntibacterial Mechanism of Silver Nanoparticles and Its Application in Dentistry.*International Journal of Nanomedicine*, 15, pp.2555-2562.
- [8]. ShankarNaika, Joep van Lidt de Jeude, Marja de Goffau, Martin Hilmi, Barbara van Dam, 1989 La culture des tomates, production, transformation et commercialisation. Première édition : 1989 Cinquièmes éditions révisées en 2005.
- [9]. Kaur D, Wani AA, Oberoi DPS et Sogi D 2008Chimie alimentaire.108711–8.
- [10]. Kaur D, Wani AA, Oberoi DPS et Sogi D 2008Chimie alimentaire.108711–8.

Chapitre I

Composés phénoliques

Chapitre I**Composés phénoliques**

Au cours des quinze dernières années, les chercheurs et les fabricants des denrées alimentaires se sont intéressés de plus en plus à une catégorie d'antioxydants, les polyphénols. Cela s'explique principalement par la reconnaissance des propriétés antioxydantes de ces composés, leur abondance dans l'alimentation et leur rôle probable dans la prévention des maladies associées à l'oxydant de stress

I.1. Définition

Les composés phénoliques également dénommés les polyphénols, sont des molécules qui ont été synthétisées à partir de plantes. Elles font partie de leur métabolisme secondaire et contribuent à se défendre contre les agressions environnementales. Ce sont des phytomicronutriments et sont habituellement responsables de la couleur des feuilles et des couleurs des fleurs et des fruits (jaune, orange, rouge).

Les composés phénoliques sont distribués de manière omniprésente dans la plupart des tissus végétaux, y compris dans les parties comestibles telles que les fruits, les graines, les feuilles, les tiges, les racines, etc. Tous les composés phénoliques contiennent au moins un cycle aromatique avec un groupe hydroxyle dans leur structure. Il existe plus de 8000 composés phénoliques végétaux individuels, avec une grande variabilité structurelle [1].

I.2. Classification

La classification des composés phénoliques s'appuie essentiellement sur la structure, le nombre de noyaux aromatiques et les éléments structurels qui les lient. Ils peuvent être classés en deux groupes principaux : les flavonoïdes et les non-flavonoïdes, comme le montre la figure (I.1).

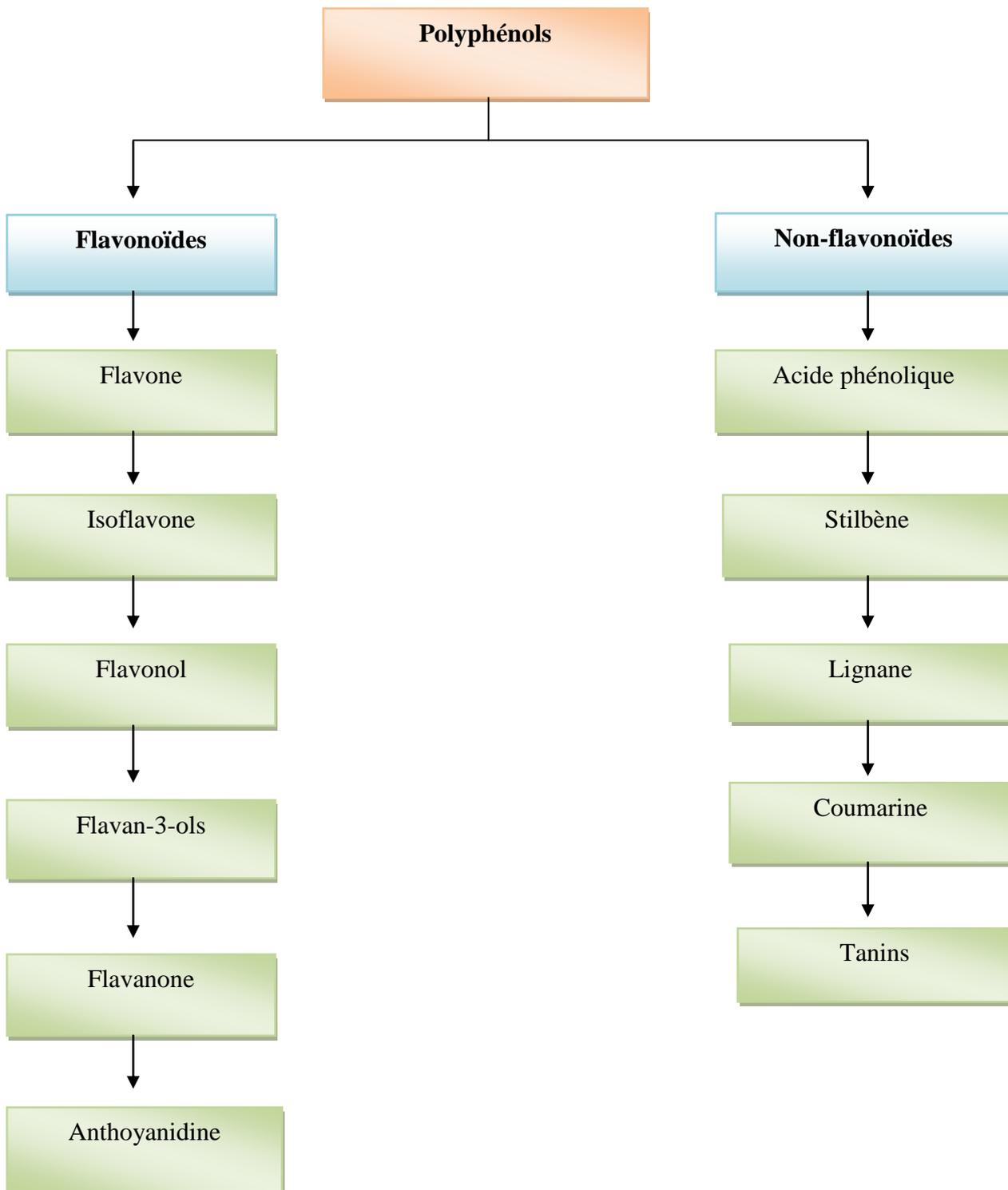


Figure I.1 : Classification des composés phénoliques.

a. Flavonoïdes

Sont les composés phénoliques les plus abondants dans les fruits et légumes, représentant près des deux tiers des composés phénoliques alimentaires, et en tant que groupe, ils sont les

plus bioactifs. Ils contiennent un squelette phényl benzopyrane, deux cycles phényle (A et B) reliés par un cycle pyrane hétérocyclique (cycle C) [1], comme le montre la figure (I.2).

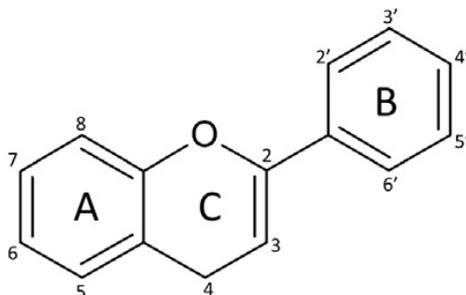
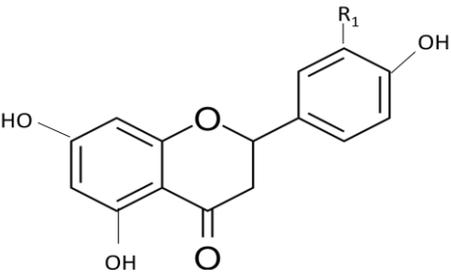
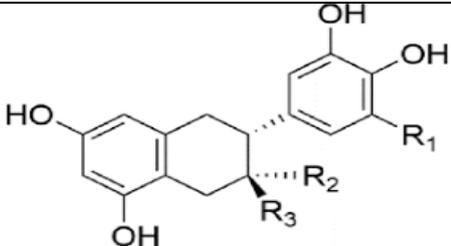
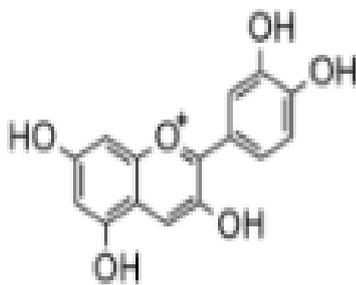


Figure I.2 : Squelette phényl benzopyrane, structure de base des flavonoïdes [1].

- Les flavonoïdes peuvent être divisés en six groupes ou familles, selon les différences de cycle pyrané, comme le montre le tableau (I.1).

Tableau I.1: Principales classes des flavonoïdes [1].

Classe	Structures chimique	R1	R2	R3	R4	R5	R6	Exemple
Flavones		H	OH	OH	H	OH	H	Apigénine
Isoflavones		OH	H					Génistéine
Flavonols		OH	OH					Myricétine

Flavanones		H						Naringénine
Flavan 3-ols		OH	H	H				(+) Captures
Anthocyanidines		OH	H					Cyanidine

b. Non-flavonoïdes

Le groupe non-flavonoïde se compose de composés phénoliques avec une large variété de structures chimiques, dont la plupart sont plus petits et plus simples que les flavonoïdes, cependant il y a aussi des composés aux structures complexes et aux masses moléculaires élevées [1].

❖ Acides phénoliques (C6-C1 ou C6-C3)

Les acides phénoliques peuvent être divisés en acides hydroxybenzoïques et acides hydroxycinnamiques [1].

- **Acides hydroxybenzoïques (C6-C1)**

Sont rarement trouvés sous leur forme libre, ils apparaissent généralement glycosylés, liés à de petits acides organiques (quiniques, maléïques ou tartriques) ou liés à des composants

structuraux des cellules végétales (cellulose, protéines ou lignine) [1], comme le montre la figure (I.3).

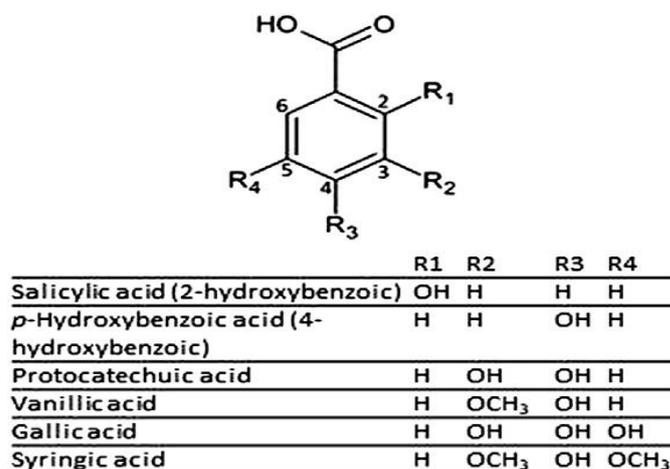


Figure I.3 : Structure de l'acide hydroxybenzoïque [1].

- **Acides hydroxycinnamiques (C₆-C₃)**

Les principaux acides hydroxycinnamiques sont : l'acide coumarique, l'acide caféique et les formes méthylées des acides férulique et sinapique ; cependant, comme pour les autres acides phénoliques, les acides hydroxycinnamiques sont presque toujours liés à de petites ou grandes molécules [1], comme le montre la figure (I.4).

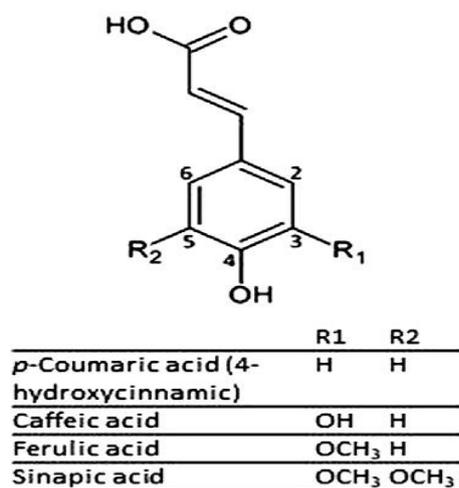


Figure I.4 : Structure de l'acide hydroxycinnamique [1].

- ❖ **Stilbènes (C₆-C₂-C₆)**

Sont des non-flavonoïdes typiques du raisin et du vin.

- **Trans-resvératrol**

Est le polyphénol le plus important avec un squelette de stilbène ; on le trouve principalement dans le vin rouge et dans la peau des raisins rouges, mais aussi, en petites quantités, dans d'autres raisins et baies, cacahuètes et pistaches [1], comme le montre la figure (I.5).

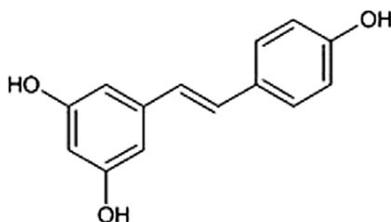


Figure I.5 : Structure de stilbène (Trans-resvératrol) [1].

- ❖ **Lignanes (C6-C3-C3-C6)**

Sont des non flavonoïdes formés de deux unités phénylpropanoïdes, ils sont largement distribués mais présents à de faibles concentrations dans les céréales, les fruits, les noix, les légumes, etc [1], comme le montre la figure (I.6).

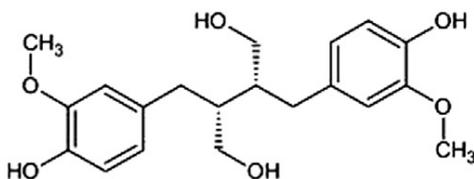


Figure I.6 : Structure de lignane [1].

- ❖ **Coumarines**

Les coumarines constituent une vaste famille de métabolites secondaires que l'on trouve dans diverses espèces de plantes (plus de 1300 coumarines ont été identifiées à partir de sources naturelles, en particulier les plantes vertes), mais aussi dans les champignons et les micro-organismes [2], comme le montre la figure (I.7).

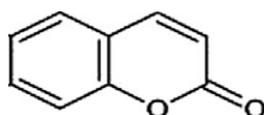


Figure I.7 : Structure de coumarine [2].

❖ Tanins

Ce sont des polyphénoles polaires d'origine végétale, existent dans presque chaque partie de la plante : écorce, bois, feuilles, fruits et racines, leurs poids moléculaire s'étendent de 500 à 3000 Da. Il est classique de distinguer deux grands groupes de tanins différant à la fois par leur réactivité chimique et par leur composition : les tanins hydrolysables et les tanins condensés [3].

➤ Tanins hydrolysables

Ils sont caractérisés par le fait qu'ils peuvent être dégradés par hydrolyse chimique (alcaline ou acide) ou enzymatique. Ils libèrent une partie non phénolique (souvent du glucose ou de l'acide quinique) et une partie phénolique qui peut être soit de l'acide gallique (cas des gallotanins comme le tanin de Chine, quelque fois appelé acide tannique) soit un dimère de ce même acide, l'acide ellagique (cas des tanins ellagiques ou ellagitanins comme ceux du chataignier) [3].

➤ Tanins condensés

Ils sont des oligomères ou des polymères de flavan-3-ols, ils sont résistants à l'hydrolyse et seuls des attaques chimiques fortes permettent de les dégrader [3].

I.3. Propriétés biologiques d'intérêt des composés phénoliques**I.3.a. Chez les végétaux**

Les composés phénoliques peuvent intervenir dans certains aspects de la physiologie de la plante (lignification, régulation de la croissance, interactions moléculaires avec certains microorganismes symbiotiques ou parasites...), dans les interactions des plantes avec leur environnement biologique et physique (relations avec les bactéries, les champignons, les insectes, résistance aux UV); soit directement dans la nature soit lors de la conservation après récolte de certains végétaux; dans les critères de qualité (couleur, astringence, amertume, qualités nutritionnelles...) qui orientent les choix de l'homme dans sa consommation des organes végétaux (fruits, légumes, tubercules...) et des produits qui en dérivent par la transformation; dans les variations de certaines caractéristiques des végétaux lors des traitements technologiques (préparation des jus de fruits, des boissons fermentées...) pendant lesquels apparaissent fréquemment des brunissements enzymatiques qui modifient la qualité du produit fini [3].

I.3.b. Chez les humains

Le rôle des composés phénoliques est largement mis en évidence dans la protection contre certaines maladies à cause de leur interaction possible avec de nombreuses enzymes et leurs propriétés antioxydantes [3]. Ces dernières années, l'intérêt pour les composés phénoliques a augmenté, en particulier pour les flavonoïdes qui ont de nombreux effets biologiques tels que les anti-inflammatoires, antiallergiques et antibactériens [4]. Le tableau ci-dessous résume des exemples de certains composés phénoliques et de leurs activités biologiques :

Tableau I.2: Propriétés biologiques de quelques polyphénols dans l'organisme.

Polyphénols	Activités biologiques	Auteurs
Flavonoïdes	Anti-oxydantes, hépatoprotectrices, antibactériennes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antivirales	[5]
Acides phénoliques (acide hydroxybenzoïque ; acide hydroxycinnamique)	Anti-oxydantes, antibactériennes, antimutagènes, anticancéreuses	[6]
Anthocyanes	Anti-inflammatoires, anti-œdèmes, anti-oxydantes, anti-tumorales	[7]
Tanins	Anti-oxydantes, anti-inflammatoires, antidiabétiques, antimicrobiennes	[8]
Lignanes	Anti-oxydantes, anti-radicalaires, antifongiques, antibactériennes, antivirales, antiallergiques, anti-asthmes, anti-inflammatoires	[9]
Coumarines	Anti-oxydantes, anticancéreuses, antibactériennes, antifongiques, antivirales, anti-inflammatoires, anti-	[2]

convulsivantes,
anticoagulantes,
antidiabétiques

I.4. Sources

I.4.1. Agrumes

- **Définition**

Le mot «Agrume » d'origine Italienne, est un mot qui désigne les fruits comestibles par extension aux arbres qui les portent appartenant au genre « citrus » [10].

Les agrumes viennent des régions chaudes. L'orange, le citron, la mandarine, le pamplemousse ou le cèdre sont les espèces les plus célèbres.

I.4.1.a. Classification botanique

La position systématique des agrumes est comme suit [11], comme le montre la figure (I.8) :

Règne : Végétal

Embranchement : Spermaphytes

Sous-embranchement : Angiospermes

Classe : Eudicotylédones

Ordre : Rutales

Sous classe : Rosidées

Famille : Rutaceae

Genres : Citrus, Fortunella, Poncirus.

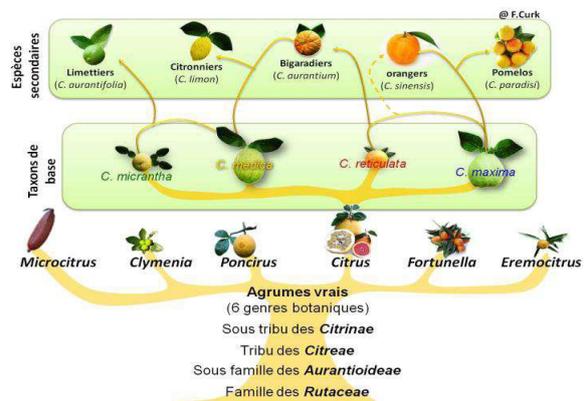


Figure I.8 : Classification des agrumes [12].

I.4.2. Plantes médicinales

Sont des plantes utilisées pour la prévention, le traitement ou le soulagement de diverses maladies. Les plantes médicinales sont des drogues végétales dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses.

Il existe environ 500.000 plantes sur la terre, environ 10.000 d'entre eux, ont des propriétés médicinales la plupart de ces plantes sont bien connues et utilisées traditionnellement dans le monde [13].

I.4.2.1. Grande Ortie (*Urtica dioica* L.)**I.4.2.1.a. Classification botanique**

Plante herbacée vivace connue pour ses piqures, sa longueur varie de 80 cm à 1 m. Ses feuilles sont vertes opposées deux à deux, de forme ovale, pointues, de 8 cm de long et 6 cm de large (figure I.11). Les tiges sont droites, solides, sans branches, quadrangulaires en coupe transversale et recouvertes d'urticaire (figure I.10).

Aujourd'hui, l'ortie est prescrite en cas de fièvre, d'arthrite, d'anémie et d'urticaire [13].

Cette espèce est classée comme suit [14].

Règne : Plantae (plantes)

Sous-règne : Tracheobionta (plantes vasculaires)

Embranchement : Magnoliophyta
(phanérogames)

Sous-embranchement : Magnoliophytina

Classe : Magnoliopsida (dicotyledones)

Sous-classe : Rosidae

Ordre : Urticales

Famille : Urticaceae

Genre : *Urtica* L.

Espèce : *Urtica dioica* L.



Figure I.9 : *Urtica dioica* L.



Figure I.10: Tige d'*Urtica dioica* L.

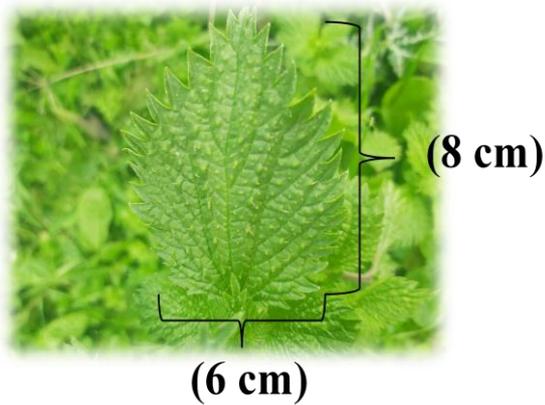


Figure I.11: Dimensions d'*Urtica dioica* L.



Figure I.12 : a. Parties aériennes fraîches;
b. Racine fraîche.

I.4.2.2. Romarin (*Rosmarinus officinalis*)

I.4.2.2.a. Classification botanique

Le romarin est un arbuste sempervirent très aromatique aux feuilles étroites vert foncé (1 à 2m de haut). Il s'agit de l'une des familles les plus répandues dans le bassin méditerranéen, en particulier en Algérie.

Le romarin est en effet considéré comme une plante tonique, revigorante, stimulante: autant de vertus que reflète sa saveur aromatique bien particulière [13].

Règne : Plantae

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Ordre : Lamiales

Famille : Lamiaceae

Genre : *Rosmarinus*

Espèce : *Rosmarinus officinalis*



Figure I.13 : Plante de romarin.

I.4.2.3. Pissenlit (*Taraxacum officinale*)**I.4.2.3.a. Classification botanique**

Le pissenlit est également appelé dent-de-hon, du latin dens leoms, allusion à la forme très découpée de ses feuilles [13].

C'est une plante vivace, aux feuilles lisses dentelées, à fleurs jaunes et à tige creuse.

L'espèce est répertoriée comme suit [15] :

Règne : Plantae

Embranchement : Spermatophyta

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Sous classe : Asteridae

Ordre : Asterales

Famille : Asteraceae

Genre : *Taraxacum*

Espèce : *Taraxacum officinale*



Figure I.14 : Plante de pissenlit.

I.4.3. Fruits et légumes

Le fruit est l'organe alimentaire des plantes fleurissant, qui contient les graines et suit la fleur. Un légume est la partie d'un légume qu'on consomme. Ils sont des substances riches en fibres, vitamines, minéraux et composés phénoliques. Ils ont un effet favorable sur la santé et un rôle de protection pour prévenir les maladies telles que : (le cancer, les maladies cardiovasculaires, l'obésité, le diabète...).

I.4.3.1. Tomate

La tomate (*Lycopersicon esculentum*) est une culture légumière des Solanacées famille originaire de la région andine d'Amérique du Sud. Les tomates et les produits à base de

tomate sont riches sources de vitamine C et A, lycopène, β -carotène, lutéine, lectine et d'une variété de composés phénoliques telles que les flavonoïdes et les acides phénoliques [16].

I.4.3.1.a. Classification botanique

La tomate est une plante herbacée annuelle rustique et vigoureuse. Elle est cultivée comme plante annuelle dans les régions tempérées, mais dans son climat tropical d'origine, elle est considérée comme une plante vivace de courte durée. Cette espèce est classée comme suit [16] :

Nom latin : Solanum Lycopersicon

Famille : Solanaceae

Ordre : Scrophulariales

Sous-ordre : Splanineae

Genre : Lycopersicon

Sous-genre : Eulycopersicon

Espèce : Lycopersicum Esculentum



Figure I.15 : Tomate.

I.4.3.1.b. Composition chimique

Tableau I.3: Teneurs en composants organiques dans 100 g de tomate [17].

Composants	Teneurs (mg/100 g)
Glucides	3900
Lipides	210
Protides	736
Fibres alimentaires	950
Vitamine A (béta-carotène)	0,592
Vitamine B1	0,057
Vitamine B2	0,035
Vitamine B3	0,530
Vitamine B5	0,310
Vitamine B6	0,100

Vitamine B9	0,022
Vitamine C	19
Vitamine E	0,813
Vitamine K	0,0056

Tableau I.4: Teneurs en composants minéraux dans 100 g de tomate [17].

Composants	Teneur (mg/100 g)
Eau	93900
Bore	0,115
Calcium	8,90
Chlore	30
Chrome	0,020
Cobalt	0,0017
Cuivre	0,057
Fer	0,316
Fluore	0,024
Iode	0,0011
Magnésium	11
Manganèse	0,108
Nickel	0,0058
Phosphore	22
Potassium	235
Sélénium	0,0010
Sodium	3,3
Zinc	0,152

Références bibliographiques

- [1]. Rosa LA De, Moreno-escamilla JO, Rodrigo-garcía J, Alvarez-parrilla E. 2019 ; Phenolic Compounds. Elsevier Inc.
- [2]. Annunziata F, Pinna C, Dallavalle S, Tamborini L, Pinto A. 2020; An overview of coumarin as a versatile and readily accessible scaffold with broad-ranging biological activities. *Int J Mol Sci.* 21(13):1-83.
- [3]. Fleuriet A., Jay-Allemand C., Macheix J.J. 2005 ; Composés phénoliques des végétaux un exemple des métabolites secondaires d'importance économique. *Presses polytechniques et universitaires romandes* pp 121-216
- [4]. Katırcı N, Işık N, Güpür Ç, Guler HO, Gursoy O, Yilmaz Y. 2020; Differences in antioxidant activity, total phenolic and flavonoid contents of commercial and homemade tomato pastes. *J Saudi Soc Agric Sci.*19(4):249-254.
- [5]. Kumar S, Pandey AK. フラボノイドレビュー. *ScientificWorldJournal.* 2013;2013:162750.
- [6]. Gupta SK, Bhatt P, Joseph GS, Negi PS, Varadaraj MC. 2013; Phenolic constituents and biological activities of leaf extracts of traditional medicinal plant *Plectranthus amboinicus* Benth (Lamiaceae). *Tang [Humanitas Med.* 3(4):32.1-32.6.
- [7]. Kong JM, Chia LS, Goh NK, Chia TF, Brouillard R. 2003; Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry.* 64(5):923-933.
- [8]. Fraga-Corral M, Otero P, Echave J, et al. 2021; By-products of agri-food industry as tannin-rich sources: A review of tannins' biological activities and their potential for valorization. *Foods.* 10(1).
- [9]. Frezza C, de Vita D, Toniolo C, et al. 2020; Harpagide: Occurrence in plants and biological activities - A review. *Fitoterapia.* 147(6).
- [10]. Loussert., les agrumes.2.production. Edition Lavoisier, paris.157p 1989.
- [11]. GUIGNARD (2001).
- [12]. Klimek-Szczykutowicz, M., Szopa, A., & Ekiert, H., 2020. Citrus limon (Lemon)

Phenomenon—A Review of the Chemistry, Pharmacological Properties, Applications in the Modern Pharmaceutical, Food, and Cosmetics Industries, and Biotechnological Studies. *Plants*, 9(1): 119.

[13]. Iserin, P., Masson, M., & Restellini, J. P. (Eds.). (2007) ; *Encyclopédie des plantes médicinales*. Larousse.

[14]. Ghedira K, Goetz P, Le Jeune R. 2009; *Urtica dioica* L., *Urtica urens* and/or hybrids (*Urticaceae*). *Phytotherapie*. 7(5):279-285.

[15]. Elser H, Omer M. Antifungal Activity of the Extracts of Moleata (Dandelion) Plant (*Taraxacum officinale* L .) By Antifungal Activity of the Extracts of Moleata) Dandelion) Plant (*Taraxacum officinale* L .). Published online 2013.

[16]. Henriques da SDJ, Abreu FB, Caliman FRB, Antonio AC, Patel VB. 2019 ; *Tomatoes: Origin, Cultivation Techniques and Germplasm Resources*.

[17]. <https://www.infos-tomates.com/culture/description-biologique/valeur-nutritive-de-la-tomate>.

Chapitre II

Nanotechnologies

Chapitre II

Nanotechnologie

Ce chapitre décrit les informations générales sur les nanoparticules, les différentes méthodes de synthèse pour les obtenir, leurs avantages et leurs inconvénients, suivis d'informations sur les nanoparticules d'argent, leurs applications dans divers domaines et leurs mécanismes de formations.

II.1. Nanotechnologie

La nanotechnologie a été définie de diverses manières par différents scientifiques. Selon l'Initiative Nationale de Nanotechnologie (National Nanotechnology Initiative = NNI) aux États-Unis: «nanotechnologie désigne la recherche et le développement technologique à l'échelle atomique, moléculaire ou macromoléculaire (1 à 100 nm), la capacité de contrôler ou de manipuler au niveau atomique ainsi que de créer et d'utiliser des structures, dispositifs et les systèmes qui ont de nouvelles propriétés et fonctions à cause de leur petite et moyenne taille [1]. Une autre définition donnée par la société royale et l'académie royale d'ingénierie est «la nanotechnologie est la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique » [2]. Ainsi, l'amélioration des propriétés des matériaux grâce au contrôle de leurs structures à l'échelle nanométrique est au cœur des nanotechnologies [3].

Cette définition suggère la présence de deux conditions pour la nanotechnologie. La première concerne l'échelle: les nanotechnologies utilisent les structures en contrôlant leur forme et leur taille à l'échelle nanométrique. La deuxième condition est la nouveauté: la nanotechnologie doit faire face à de petites choses d'une manière qui tire profit de certaines propriétés en raison de la nano-échelle [4].

La nanotechnologie peut être plus ou moins catégorisée. Ce sont les nano-procédés de fabrication, les nanomatériaux et les nano-dispositifs pour les nouvelles fonctionnalités de haute performance, et les nano-mesures [5].

II.2. Nanomatériaux

Il existe plusieurs définitions du terme nanomatériau, établies par divers organismes et instances:

- L'organisation nationale de normalisation (ISO) fut le premier organisme international à établir en 2008 une définition, dans un document référencé TS 27687 et actualisé depuis [6]. Selon cette organisation, un nanomatériau est un matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique ou ayant une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique [7] ;
- Dans une recommandation, la Commission européenne (CE) a suggéré la définition suivante : on entend par un nanomatériau, un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm [8].

Deux grandes familles de nanomatériaux sont ainsi distinguées : les nano-objets et les matériaux nanostructurés [6,9].

II.3. Nanoparticules

Les nanoparticules sont généralement définies comme des particules dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm [10]. Le rayon typique d'un atome étant de l'ordre de 0,1 nm, une nanoparticule peut-être constituée de quelques dizaines à plusieurs centaines d'atomes. Par exemple, les nanoparticules les plus célèbres, les fullerènes, sont constituées de seulement 60 ou 70 atomes de carbone [11].

Les NP_S sont généralement divisées en différentes catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leurs propriétés chimiques. Sur la base des caractéristiques physiques et chimiques, certaines des classes bien connues de NP_S sont : NP_S à base de carbone ; NP_S métalliques ; NP_S céramiques ; NP_S semi-conducteurs ; NP_S polymères et NP_S à base de lipides [12].

II.4. L'argent

Il s'agit d'un métal malléable, ductile et précieux connu depuis la nuit des temps (ses premiers débuts vers 5000 avant notre ère) et est situé dans le groupe 11 (Ib) et la période 5 du tableau périodique (figure II.1). L'argent est réparti à grande échelle dans la nature. Mais son abondance dans la croûte terrestre est très faible (0.05 ppm) par rapport aux autres métaux. L'argent a le numéro atomique 47 et le poids atomique de 107.880, et sa configuration électronique à l'état fondamental est $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$. Majoritairement, l'argent peut exister dans un mélange d'isotopes, ^{107}Ag et ^{109}Ag . L'argent est sensiblement diamagnétique et sa susceptibilité magnétique est presque indépendante de la température, de la température ambiante à juste en dessous du point de fusion [13].



Figure II.1 : Pépite d'argent [14].

II.4.1. Propriétés physiques et chimiques de l'argent

Les propriétés physiques et chimiques fondamentales de l'argent sont récapitulées au tableau (II.2).

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques de l'argent [15].

Propriétés	Argent	Propriétés	Argent
Numéro atomique, Z	47	Point de fusion	961.93 8 °C
Masse atomique, A	107.8682 u	Densité (20°C)	10.492 g/cm ³
		(0 K)	10.63 g/cm ³
Isotope (A=107)	106.9051 u	Température de Debye	226.5 K (0 K)
	(51.84%)		215 K (20 °C)
(A=109)	108.9048 u		
	(48.16%)		

Diamètre atomique	0.2883 nm	Puissance thermoélectrique	1.35 $\mu\text{V/K}$ (20 °C)
Structure électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	Résistivité électrique	0.0147 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ (0 °C)
Etat de valence	1.2	Constantes élastiques (0 K)	C11 = 131.5 GPa C12 = 97.33 GPa
Structure cristalline	Cubique acé-centré	Module d'Young	82.5 GPa (293 K) 91.3 GPa (0 K)
Espacement des réseaux, a ₀	0.4078 nm (20 °C)	Coefficient de poisson	0.364 (293 K)
Potentiel électrochimique	0.798 V	Coefficient de Hall (290 K)	-9.0310-11 m ³ /(A*s)
		(20 K)	-10.231011 m ³ /(A*s)
Potentiel ionisation	7.574 V (I) 21.960 V (II) 36.10 V (III)	Energie de Fermi	5.52 eV = 8.84310-19 J
Energie cohésive (25°C)	2.96 eV/atom, 285.8 KJ/mol	Surface de Fermi	Sphériques
Susceptibilité magnétique (masse)	-2.300*10 ⁻⁹ m ³ /Kg (4.2 K) -2.27*10 ⁻⁹ m ³ /Kg (295 K)		

II.4.2. Propriétés biocides de l'argent

Les propriétés salutaires de l'argent pour limiter la diffusion des infections et l'amélioration de l'hygiène quotidienne est une pratique connue depuis plus de 7000 ans [16, 17]. Les Romains se servaient le nitrate d'argent, sans en comprendre le mécanisme d'action, pour guérir les plaies, les brûlures et les ulcères [18].

L'argent en métal est inerte. Ceci dit, lorsqu'il s'oxyde au contact de l'atmosphère ou d'un environnement humide ($\text{Ag M\u00e9tal} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$), la dissolution de l'oxyde d'argent form\u00e9 conduit \u00e0 la lib\u00e9ration d'ions Ag^+ . Ces ions ont une vaste gamme d'action, \u00e0 la fois contre les bact\u00e9ries Gram-positives et Gram-n\u00e9gatives, ainsi que les levures, les champignons et les virus. Il convient de noter que l'action biocide de l'argent d\u00e9pend de la quantit\u00e9 d'ions Ag^+ pr\u00e9sents dans le milieu et effectivement disponibles pour interf\u00e9rer avec les micro-organismes. En effet, en raison de sa r\u00e9activit\u00e9 \u00e9lev\u00e9e, l'argent peut interagir avec les prot\u00e9ines et les sels du milieu en suspension (ex : formation d' AgCl , pr\u00e9cipit\u00e9 tr\u00e8s faiblement

soluble), ceci réduit le montant actif aux cellules. De plus, la lumière a un effet négatif sur l'efficacité biocide des ions Ag^+ [19], car elle provoque la photo-réduction des cations en atomes métalliques (Ag^0).

II.4.2.1. Mécanismes d'action antimicrobienne des ions Ag^+

Plusieurs recherches permettent de comprendre les mécanismes d'action des ions Ag^+ sur les bactéries. Du fait de leur complexité, ces mécanismes ne sont actuellement pas pleinement élucidés et dépendent du genre et de l'espèce du microorganisme en question. Toutefois, les principaux lieux de couplage et modes d'action sont connus et documentés dans la documentation.

Les ions Ag^+ interagissent avec plusieurs groupes à charge négative au sein des molécules biologiques. Ces ions Ag^+ forment des liaisons avec les molécules biologiques contenant le groupement thiol ($-\text{SH}$), en particulier certains acides aminés tels que la cystéine. D'autres études font référence à l'interaction entre les cations Ag^+ et les acides aminés et les groupes aminés peptidiques [20], aux fonctions amide des liaisons peptidiques et surtout à l'oxygène de la fonction carbonyle $\text{C}=\text{O}$. Il convient aussi de souligner l'interaction des ions Ag^+ avec les bases des molécules d'ADN et la formation de complexes Ag^+/ADN [21]. Finalement, les ions Ag^+ se lient également aux groupes phosphatés reliant les bases des molécules d'ADN.

Par contre, les ions Ag^+ n'interagissent pas avec les acides aminés dépourvus du fonction chimique thiol comme la glycine ainsi que les acides aminés consistant en des ponts disulfures ou contenant du soufre sous la forme $-\text{S}-$ [22].

II.4.2.2. Activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent

Par rapport aux sels d'argent, l'avantage des nanoparticules d'argent métallisé réside dans la mesure où ils représentent un réservoir ionique Ag^+ [23] permettant une activité antibactérienne pour une période de temps prolongée. Ainsi Gibbins et Werner [24] ont montré que les nanoparticules d'argent peuvent libérer des ions jusqu'à 100-200 jours en fonction de leur quantité et de la nature de la matrice, alors que l'argent ionique est actif sur une période de quelques jours. Le rejet d'ions d'argent est effectué progressivement par oxydation de la surface des particules métalliques pendant l'exposition à l'air ou à un environnement mouillé, puis dissolution de l'oxyde d'argent dans l'environnement (phénomène de «leaching»). Comme les nanoparticules d'argent présentent une zone spécifique très haute, le potentiel de dégagement ionique d' Ag^+ [25,26] est également important.

En conséquence, les nanoparticules d'argent sont plus actives que l'argent solide par rapport aux bactéries [27], ce qui explique en partie leurs propriétés biocides [16].

II.5. Nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent ou nano-argent sont des molécules ayant une taille de 20-40 nm, composées à 80% d'atomes d'argent et à 20% d'ions argent. Elles sont, devant les nanotubes de carbone et les nanoparticules de titane, les nanoparticules les plus vendues et relâchées dans l'environnement. Les nano-argent sont très prisés par l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire, de part notamment leur propriété biocide. Néanmoins, l'utilisation de ces nanoparticules reste controversée de par leur risque sur la santé et l'environnement [28].

II.5.1. Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement des eaux

L'argent est employé dans l'industrie alimentaire pour éviter les contaminations microbiennes et prévenir l'apparition d'un goût métallique. Des équipements en argent sont utilisés pour la manipulation d'huiles essentielles, de sirops et de jus de fruits [29].

Lohrer et al [30], ont mis au point un film alimentaire plastique dans lequel sont incorporées des particules de phosphate de calcium biodégradables (diamètre : 20-50 nm) portant des nanoparticules d'argent (diamètre : 1-2 nm). Les microorganismes se présentant à proximité du film dégradent les particules de phosphate de calcium, pour assimiler les minéraux nécessaires à leur croissance, ce qui permet la libération progressive d'ions Ag^+ . Les propriétés biocides de ce film ont été démontrées sur *P. aeruginosa* et *C. albicans*, sans qu'il soit possible de reproduire la même efficacité sur *S. aureus* et *A. niger*.

Les nanoparticules d'argent sont également utilisées pour empêcher le développement d'agents infectieux, notamment les *Legionella*, dans les circuits de distribution d'eau potable [31]. Différents travaux démontrent l'efficacité antimicrobienne de filtres de polyuréthane, de céramique ou de charbon actif contenant ces nanoparticules [32]. Zodrow et ses collaborateurs [33] ont imprégné des membranes de filtration en polysulfone avec des nanoparticules d'argent. Ces membranes ont provoqué une réduction de la viabilité d'*E. coli*, une inhibition de la croissance de *P. mendocina* et ont également favorisé l'élimination de virus. De manière similaire, des systèmes de filtration de l'air contiennent des nanoparticules d'argent incorporées dans le charbon actif composant la membrane [32].

II.6. Emballage actifs

La première utilisation de l'emballage actif a été proposée par Labuza, qui a défini l'emballage actif comme gamme de technologies, qui représentent les lignes de carton entre l'emballage actif et intelligent [34]. Les systèmes d'emballage actifs améliorer la qualité et la sécurité des aliments.

II.6.1. Emballage actifs antimicrobien

L'emballage antimicrobien est l'une des nombreuses applications de l'emballage actif [35]. L'emballage antimicrobien est une biotechnologie prometteuse et en émergence rapide dans laquelle des agents antimicrobiens sont incorporés ou enrobés dans les matériaux d'emballage des aliments pour prolonger durée de conservation des aliments emballés. Les objectifs de l'emballage actif antimicrobien sont la conservation de la détérioration microbienne et des micro-organismes d'origine alimentaire dangereux [36, 37, 38]. De nombreux conservateurs tels que : acides organiques, fongicides, bactériocines, protéines, enzymes, gaz inorganiques, zéolite de substitution d'argent ont été incorporés dans l'emballage matériaux pour fournir une activité antimicrobienne.

II.7. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent**II.7.1. Les propriétés physiques des nanoparticules**

Le passage des états de masse aux nano-objets conduit à l'émergence de nouvelles fonctionnalités et nouvelles propriétés.

II.7.1.1. Propriétés catalytiques

La réduction de la taille des nanoparticules entraîne un rapport surface sur volume important qui joue un rôle prépondérant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement. D'une certaine manière, ce pourcentage plus élevé d'atomes de surface rend le matériau plus réactif d'un point de vue chimique, c'est un candidat prometteur pour une application en catalyse hétérogène. Haruta et al. [39] il a été démontré que les nanoparticules d'or d'environ 3 nm de diamètre catalysent activement l'oxydation du CO, tandis que celles de plus de 10 nm sont inactives.

II.7.1.2. Propriétés optiques

La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique entraîne des changements drastiques de sa réactivité dans la région optique, par rapport au domaine du massif. Les propriétés (position spectrale, amplitude et largeur spectrale) ce dernier dépend de la taille, de la forme et de l'environnement des nanoparticules. L'effet de l'organisation de nanoparticules d'argent bidimensionnelles dans un réseau hexagonal sur la résonance plasmonique de surface a

également été étudié dans le cas de l'argent. Dépendance de la réponse optique, la forme des particules est également soulignée. Mock et al. [40] ont effectivement évolué les nanoparticules d'argent colloïdal de différentes formes et tailles (triangulaires, sphérique, pentagonale). Les auteurs ont également observé un passage à des longueurs d'onde plus longues. Seulement une augmentation de la largeur à mi-hauteur des bandes par rapport aux nanoparticules d'argent en solution. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la constante diélectrique au voisinage des nanoparticules [41].

II.7.1.3. Propriétés magnétiques

Les caractéristiques des ferromagnétiques sont les moments magnétiques de chaque entité élémentaire s'alignent spontanément dans le même sens, contrairement aux paramagnétiques, où l'alignement est aléatoire. À haute température, les matériaux ferromagnétiques passent à un état paramagnétique. En fait, l'énergie thermique perturbe le système, annulant l'alignement et laissant un alignement aléatoire des moments magnétiques. La température de transition est appelée température de Curie. Celle-ci diminue avec la taille du matériau inspecté. En dessous d'une certaine taille, le système doit être ferromagnétique, mais en dessous de la température de Curie il se comporte comme un matériau paramagnétique vis à vis de la courbe d'aimantation [42].

La compréhension des paramètres clés qui déterminent les propriétés magnétiques des nanoparticules est particulièrement envisagée pour des applications dans les domaines de l'électronique (stockage d'informations) [43] ou de la médecine [44]. Ces propriétés peuvent être influencées notamment par la forme des nanoparticules. Lagrow et al. [45]. Par exemple, les nanocubes de nickel de 12 nm se sont avérés super paramagnétiques et présentent une saturation magnétique quatre fois plus élevée que les nanoparticules de nickel sphériques. Il est à noter que certains matériaux amagnétiques massifs, comme le rhodium, deviennent nanométriques [46].

II.7.1.4. Propriétés vibrationnelles

En ce qui concerne les vibrations, le passage du cristal massif au nanocristal de taille finie provoque la perte de la périodicité du réseau. La brisure de symétrie due à l'inclusion dans les nanocristaux conduit à de nouveaux modes vibrationnels résultant du couplage entre les modes longitudinaux et transversaux. Diverses techniques sont utilisées pour observer ces modes de vibration, notamment : diffusion Raman basse fréquence (LFRS) [47] ou spectroscopie pompe-sonde résolue en temps [48].

Hodack et al. [49] ont étudié les modes de respiration acoustique à basse fréquence dans les nanoparticules métalliques cœur-coquille (Au-Pb) ont été étudiés par spectroscopie résolue

en temps. Leurs résultats montrent que ces schémas respiratoires sont perturbés lorsque les deux métaux ont des propriétés élastiques différentes. par des mesures LFRS, Courty et al. [50] caractérise la cohérence vibratoire Nanoparticules d'argent organisées en 3D.

II-8. Approches de la synthèse des nanoparticules

Plusieurs méthodes sont disponibles pour la synthèse des NP_s , mais ces méthodes peuvent être grossièrement divisées en deux classes principales qui sont : Approche ascendante et Approche descendante, comme le montre la figure (II.2).

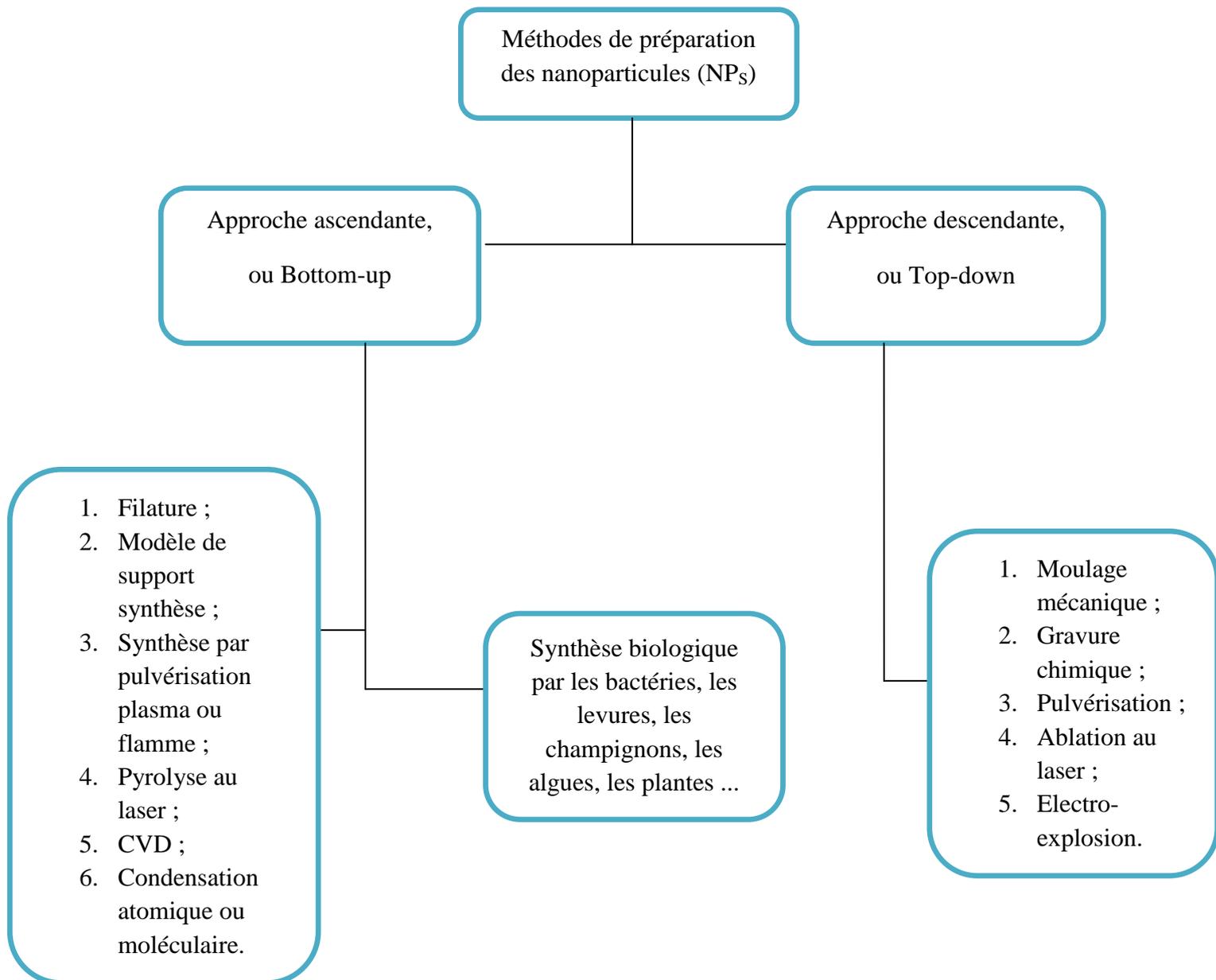


Figure II.2 : Méthodes de synthèse typiques des NP_s pour les approches descendante et ascendante [51].

II.8.1. Approche descendante, ou top-down

Une approche « descendante » consiste à fabriquer des nanoparticules à partir de substrats massifs en décomposant ou en coupant les parties de base (atomes, agrégats). Il s'agit principalement de techniques de synthèse mécanique, d'usinage ou encore de lithographie [52], comme le montre la figure (II.3).

D'une autre manière, dans une approche descendante, le matériau en vrac est essentiellement décomposé en particules nanométriques. Ceci est rendu possible par des techniques avancées telles que l'ingénierie de précision et la lithographie qui ont été développées et optimisées par l'industrie au cours des dernières décennies. L'ingénierie de précision prend en charge la majeure partie de l'industrie de la microélectronique tout au long du processus de fabrication, et des améliorations combinées peuvent offrir des performances élevées. Celles-ci incluent l'utilisation de nanostructures avancées à base de diamant ou de nitrure de bore cubique et de capteurs pour le contrôle de la taille, combinées à des technologies de commande numérique et d'asservissement avancées. En lithographie la surface est structurée par exposition à la lumière, aux ions ou aux électrons pour déposer du matériau sur cette surface afin de produire le matériau souhaité [53].

II.8.2. Approche ascendante, ou bottom up

Une approche "ascendante" consiste à créer des nanoparticules à partir de blocs de construction. C'est-à-dire qu'il rassemble des atomes, des molécules ou de petits amas. La synthèse chimique par réduction d'ions métalliques ou de complexes en solution est la méthode la plus courante et la plus utilisée, mais il existe également des techniques d'évaporation/condensation ou de plasma à vapeur chaude [52].

D'une autre manière, Une approche ascendante fait référence à l'empilement des nanostructures de bas en haut. Atomes sur une base atomique ou moléculaire par des méthodes physiques et chimiques à l'échelle nanométrique (1 nm à 100 nm) utilisant la manipulation contrôlée de l'auto-assemblage atomique et moléculaire. La synthèse chimique est une méthode de production de matières premières qui peuvent être utilisées directement dans des produits sous une forme désordonnée ou comme blocs de construction de matériaux d'ordre supérieur. L'auto-assemblage est une approche ascendante qui s'assemble en nanostructures ordonnées par le biais d'interactions physico-chimiques entre atomes ou molécules. L'assemblage positionnel est la seule technique qui permet d'organiser librement des atomes, des molécules ou des amas individuels [53].

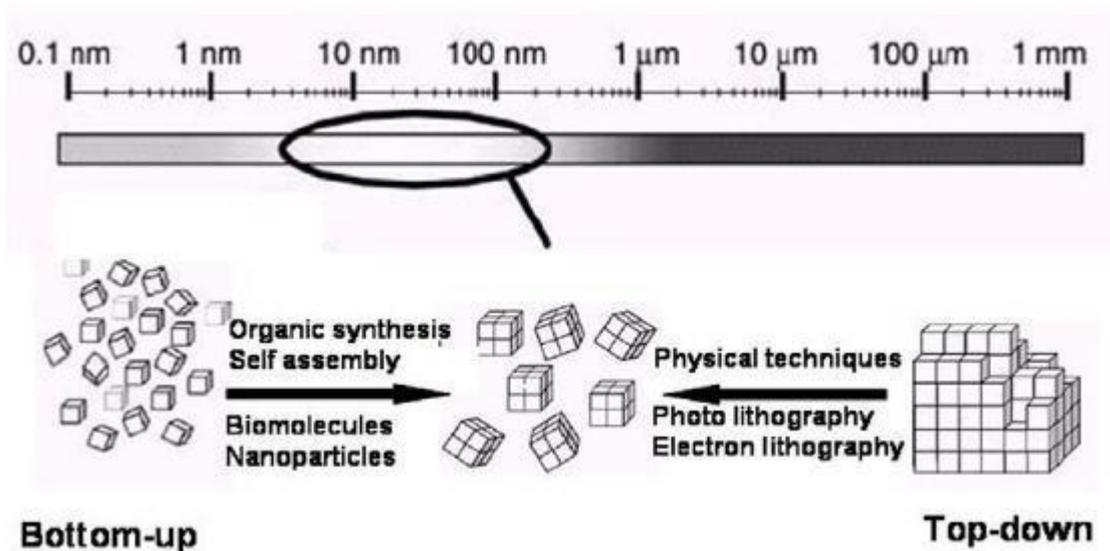


Figure II.3 : Caricature montrant une approche descendante et ascendante [3].

II.9. Mécanisme de formation des nanoparticules

Le processus de formation des nanoparticules en solution est très compliqué, de nombreux paramètres peuvent intervenir. Mais souvent vu comme une séquence de plusieurs étapes qui peuvent être facilement décrites en grandeurs thermodynamiques.

II.9.1. Nucléation

Les précurseurs organométalliques sont d'abord dissous puis réduits en atome de métal de valence nulle [54]. Une sursaturation élevée des monomères insolubles (atomes) conduit à la formation de petits agrégats dus aux collisions. Cette deuxième étape s'appelle la nucléation. Ceci correspond à la formation locale d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein de la phase liquide.

II.9.2. Croissance

Les noyaux ayant atteint le rayon critique peuvent croître en consommant des monomères en solution. Cette étape de croissance est thermodynamique favorable et l'énergie libre diminue avec l'augmentation de taille. Cependant, deux processus physiques peuvent déterminer et limiter ce phénomène : diffusion du monomère de la solution à la surface de la particule et réaction du monomère à la surface de la particule [55]. Plus la concentration de monomère en solution est élevée, plus la croissance des particules est rapide.

Pour obtenir une population de particules monodisperses, les étapes de nucléation et de croissance doivent être idéalement séparées [56]. En effet, si la nucléation est courte et rapide,

les particules vont grossir ensemble et la distribution de taille finale sera étroite. En pratique, la solution contient des produits chimiques complexes qui empêchent la nucléation distincte. Par conséquent, il y a un chevauchement entre les deux étapes lors de la synthèse, ce qui entraîne une distribution de taille plus large que la théorie.

II.9.3. Murissement

Au fur et à mesure que la réaction progresse, le taux de sursaturation continue de diminuer (il n'y a plus de monomères). La croissance ne peut plus continuer, une dernière étape peut avoir lieu : c'est le phénomène de maturation d'Ostwald. C'est l'inter-diffusion des monomères des plus petites aux plus grosses particules. La force motrice de ce phénomène est la minimisation de l'énergie inter-faciale totale du système [41].

II.10. Méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent

Les méthodes de synthèse des nanoparticules en solution comprennent : diverses conditions d'essai, caractéristiques communes des chemins dans la synthèse présentée ici implique l'utilisation de trios ingrédients essentiels : les précurseurs, les réducteurs et les stabilisants. Un contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules nécessite le contrôle et le réglage de divers paramètres de réaction. La température, le type et la concentration des réactifs et des stabilisants sont tous des paramètres réglables. Les systèmes disponibles sont donc très divers.

II.10.1. Réduction chimique d'une solution d'ions Ag^+

II.10.1.1. Réduction en milieu solvant

Le tableau (II.3) résume diverses études qui ont utilisé la réduction chimique en solution pour synthétiser des nanoparticules d'argent. Les tailles des particules formées sont données lorsqu'elles sont données dans les publications pertinentes.

Tableau II.2 : Méthodes de synthèse par réduction chimique [57].

Solvant	Réducteur	Agent stabilisant	Morphologie et taille des particules
EAU	NH ₂ OH, HCl (Chlorhydrate d'hydroxylamine)		Nanosphères
	Citrate de Sodium	Citrate de Sodium	Nanofils ou nanosphères 50-100 nm
	Réactif de Tollens		Nanosphères
	Nickel de Raney		Structure squelette (poreuse) d'Ag
	NaBH ₄	Dodécane-thiol	Nanosphères 2–7 nm
	Ethylène glycol	PVP	Nanofils 30–60 nm
	Ethylène glycol	PVP	Nanocubes
	Genamin T020 (agent tensio-actif non ionique)	Vésicules multilamellaires	Nanosphères 3–9,6 nm
	Ion phosphotungstate	Ion phosphotungstate	Réseau de Nanoparticules
	Diméthylacétamide	PEG	Nanosphères
Organique	DMF	PVP	Nanoprismes et Nanosphères
	Acétonitrile	Tétrathiafulvalène	Nanoarticules Dendritiques
	Acide ascorbique	Micelles sous forme de tige	Nanotriangles
	Radicaux libres obtenus par sonication	AAO	Nanofils

Par réduction chimique, des nanoparticules peuvent être obtenues en un temps relativement court (quelques secondes) et avec des rendements > 90 %. De plus, des nanoparticules de différentes tailles et formes peuvent être facilement produites en contrôlant les conditions de réaction. Par conséquent, la sélection des composés organiques (tensioactifs, polymères et ligands stabilisants) utilisés pour passiver les particules et empêcher l'aggrégation est l'un des facteurs les plus importants dans la fabrication des nanoparticules. Le choix de l'agent réducteur est également important. Il peut aussi être toxique et dangereux d'origine naturelle, peu coûteux, non toxique, respectueux de l'environnement et de la santé. Certains d'entre eux jouent le double rôle de stabilisateurs et en même temps un agent réducteur. Par exemple, des nanoparticules d'argent grossièrement sphériques peuvent être générées en réduisant les ions Ag^+ en présence de citrate de sodium. Les cristallites ont un diamètre relativement grand (50-100 nm) et présentent une large distribution de taille et de forme [58].

II.10.1.2. Réduction en microémulsion inverse

Le procédé de microémulsion inverse permet l'extraction des nanoparticules d'argent de taille contrôlée et homogène tout en surmontant les limites de la réduction chimique et en empêchant l'agglomération des particules. Par conséquent, cette méthode présente des avantages évidents dans la synthèse de nanoparticules avec des diamètres et des morphologies bien définis [59], comme le montre le tableau (II.4).

Tableau II.3 : Méthodes de réduction chimique par microémulsion [57].

Réducteur	Agent stabilisant	Morphologie et taille des Particules
Acide ascorbique	CTAB, molécules SDS	Nanofils et nanostructures Dendritiques
KBH ₄	Micelles ellipsoïdales (water/AOT/isooctane)	Nanofils
N ₂ H ₄	Dodécane-thiol, micelles AOT	Nanohexagones
NaBH ₄	PFPE-NH ₄	Nanosphères 3,5 nm
Quercétine	AOT	Nanosphères 1–1000 nm

Une microémulsion est un mélange ternaire d'eau, de tensioactif et d'huile ou un mélange quaternaire d'eau, de tensioactif, de co-tensioactif et d'huile. En fonction du rapport des différents composants et de la valeur de la Balance Hydrophile-Lipophile (HLB) du tensioactif utilisé, les microgouttelettes de la microémulsion peuvent être soit des micelles d'huile dispersées dans la phase aqueuse (microémulsion huile/eau) soit prendre la forme de micelles d'eau dispersé en phase huileuse (microémulsion/huile) [60].

II.10.2. Décomposition organométallique

Cette méthode de synthèse de nanoparticules a été développée dans les années 1980 par le groupe de B.Chaudret [61] à partir de leurs travaux sur la synthèse de complexes dihydrogènes. Il a été élaboré dans des conditions douces de température ($T < 150\text{ °C}$) et de pression (1 à 3 bar) sous atmosphère réductrice d'hydrogène ou de monoxyde de carbone et en présence d'un stabilisant. Le précurseur dépouillé libère des atomes métalliques, qui se condensent pour former des nanoparticules. L'utilisation de gaz comme agent réducteur évite l'utilisation d'agents réducteurs chimiques puissants. Qui s'adsorbent souvent à la surface des particules et produisent des impuretés difficiles à éliminer.

Principalement des polymères, des thiols, des amines ou des phosphines sont utilisés comme ligands. Ils permettent de contrôler l'étape de croissance, aboutissant à des nanoparticules à faible polydispersité, de taille contrôlée et de formes variées (sphères, cubes, fils, etc.). Des nanoparticules métalliques (Co, Ni, Pt) et bimétalliques (CoPt, Ru_3Pt) ont été obtenues à partir de divers précurseurs tels que $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$ ($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$), $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ou $\text{Pt}(\text{dba})_2$ [62]. Récemment, des nanoparticules d'argent recouvertes d'hexadécane-thiol ont pu être synthétisées par décomposition du complexe organométallique $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)]$. Le contrôle de la taille (3,7-5,1 nm) est température de réaction et rapport argent/thiol [63].

II.10.3. Thermolyse

Une autre méthode de synthèse des nanoparticules consiste à décomposer les précurseurs à haut température (150 à 350 °C). Cette décomposition se produit généralement en présence de ligands dans des solvants à point d'ébullition élevé sous atmosphère inerte. L'ajout d'un solvant polaire au milieu réactionnel précipite les nanoparticules [41].

Des nanoparticules de cobalt ont été synthétisées à partir d'acétate de cobalt à 260 °C en présence de divers tensioactifs (oleylamine, acide oléique et trioctylphosphine) [64]. Hambrock et al. [65] des nanoparticules de cuivre recouvertes d'hexadécylamine d'un

diamètre de 7,5 nm ont été synthétisées à partir de $[\text{Cu}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ à 300 °C. Le complexe $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ est un excellent précurseur pour la synthèse de nanoparticules d'or recouvertes de thiol avec une distribution de taille relativement large (26 ± 20 nm) à 180 °C [66]. Navaladian et al. [67] ont réussi à synthétiser des nanoparticules d'argent sphériques d'un diamètre de 10 nm en décomposant l'oxalate d'argent à 140°C en utilisant de l'alcool polyvinylique comme stabilisant.

II.10.4. Réduction de sels métalliques et métallo-organiques

Le sol d'or de Faraday est la première nanoparticule intentionnellement synthétisée. Une solution colloïdale stable de nanoparticules d'or d'un diamètre de 6 ± 2 nm a en fait été obtenue en réduisant un sel d'or (NaAuCl_4) avec une solution de phosphore dans du disulfure de carbone [68]. La réduction de AuCl_4^- ou AgNO_3 avec du citrate de sodium a permis d'obtenir des nanoparticules d'or d'un diamètre de 20 nm [69] et récemment de très grosses nanoparticules d'argent avec une large distribution de taille (60-200 nm de diamètre) [70].

Le sel organométallique est la réduction du précurseur d'or $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ (Ph=phényl) par un complexe tert-butylamine-borane en présence d'un thiol (stabilisant) dans le benzène [71]. Cette synthèse modifiée est maintenant utilisée en laboratoire pour synthétiser des nanoparticules d'or avec une distribution de taille étroite (<8%) avec une taille et une cristallinité contrôlées [72]. Tang et Ouyang [73] ont travaillé sur la réduction des précurseurs $\text{ClAg}(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{NO}_3\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3$ dans l'ortho-dichlorobenzène (oDCB), l'oleylamine servant à la fois de réducteur et d'agent stabilisant. Encore une fois, des nanoparticules d'argent avec une taille contrôlée (8-20 nm) et une distribution de taille étroite (<5%) cristallinité sont obtenues [41].

II.10.5. Réduction sous rayonnement électromagnétique

Les micro-ondes, les ultrasons, les gammas, les UV et la lumière visible peuvent être utilisés pour la synthèse de nanoparticules d'argent (tableau II.5). De plus, les nanoparticules d'argent résultantes peuvent se présenter sous forme de sphères, de tiges, de fils, de disques, de cubes ou de structures dendritiques.

Tableau II.4 : Méthodes de synthèse par réduction sous rayonnement électromagnétique [57].

Rayonnement	Réducteur	Agent stabilisant	Morphologie et taille des Particules
Ultrason		PVP	Nanosphères, nanofils et nanoparticules dendritiques
		Nitrilotriacétate	Nanosphères 8–2700 nm
	NaBH ₄	Polydichloroéthylène et dibutyl- β -naphthalènesulfonate	Nanosphères
Lumière visible	Acide ascorbique	PVP	Nanosphères
	PSS	PSS	Nanosphères 8 nm
	P123	P123	Nanosphères
	NaBH ₄	PVP et citrate de sodium	Nanosphères et Nanoprismes
	Citrate de Sodium	Citrate et BSPP	Nanotriangles 30–120 nm
UV	MPEG	MPEG (méthoxy polyéthylène glycol)	Nanosphères
	Ag ₂ S colloïdal	PVA ou gélatine	Nanosphères
	NaBH ₄	Nanotiges de TiO ₂	Nanosphères 15–60 nm
Micro-ondes	Citrate de Sodium	Citrate de Sodium	Nanotiges ou nanosphères
	Citrate de sodium, formaldéhyde	PVP	Nanosphères et Nanoprismes
	Ethylène Glycol	PVP	Nanosphères
	Formaldéhyde	Citrate de Sodium	Nanosphères
	Polyacrylamide	Polyacrylamide	Nanosphères 65 nm
γ	IPA	Silice mésoporeuse	Nanosphères 1–4 nm
	IPA	PVP	Nanosphères
Faisceau d'électron	IPA	PVA	Nanosphères 30 nm
Ablation laser fs et ns			Nanosphères 25-40 nm

II.10.6. Synthèse verte

Les nanoparticules métalliques sont généralement incorporées via divers procédés physiques et chimiques. Les produits chimiques utilisés dans ces synthèses sont souvent collectivement nocifs pour l'homme et l'environnement. Pour y remédier, des recherches ont récemment été menées pour synthétiser des nanoparticules à partir de produits biologiques naturels comme les plantes. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou d'huiles essentielles solubles. Ce domaine de recherche s'intéresse principalement aux produits naturels et écologiques. Les extraits de plantes sont considérés comme des antioxydants et peuvent avoir à la fois des effets réducteurs et stabilisants.

Ces dernières années, des nanoparticules de nombreux matériaux ont été synthétisées dans ce mode de synthèse :

D. Philip et al. [74] ont utilisé le miel naturel pour la synthèse verte de nanoparticules d'or. Un agent réducteur possible est le fructose, et les protéines présentes dans le miel sont impliquées dans la stabilisation. S. Yallappa et al. [75] ont utilisé l'extrait d'écorce de *T. arjuna* [75] comme agent réducteur et stabilisant pour synthétiser des nanoparticules de cuivre sphériques d'une taille d'environ 23 nm par irradiation aux micro-ondes. La réduction complète des ions Cu^{2+} a pris environ 8 minutes. F. Gholamhoseinpoor et al. [76] ont utilisé des extraits végétaux de *Z. tenuior* (Zt) pour synthétiser des nanoparticules d'argent à température ambiante d'une taille moyenne de 20 nm. La croissance des nanoparticules d'argent s'arrête dans les 35 minutes suivant le temps de réaction. M. Meena Kumari et al. [77] ont utilisé du jus de grenade pour faire pousser des nanoparticules bimétalliques d'or/argent à température ambiante. La réduction simultanée des ions or et argent conduit à la formation d'alliages.

Références bibliographiques :

- [1]. Roco, M.C., 2001. From vision to the implementation of the US National Nanotechnology Initiative. *Journal of Nanoparticle Research*, 3(1), pp.5-11.
- [2]. Park, H., Cannizzaro, C., Vunjak-Novakovic, G., Langer, R., Vacanti, C.A. and Farokhzad, O.C., 2007. Nanofabrication and microfabrication of functional materials for tissue engineering. *Tissue engineering*, 13(8), pp.1867-1877.
- [3]. Nazeruddin, G.M., Prasad, S.R., Shaikh, Y.I. and Prasad, N.R., 2015. A Brief Review: Science at Nanoscale. *International Journal of Nanomaterials and Nanostructures*, 1(1), pp.16-32.
- [4]. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M. and Rizzolio, F., 2020. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 25(1), p.112.
- [5]. Yamamoto, K., Nanomaterials. Review ⑧ Hitachi Chemical Technical, Report No.55.
- [6]. NORME ISO TS 80004-2 – Nanotechnologies – Vocabulaire. Partie 2 : Nano-objets. Genève, ISO, 2015.
- [7]. NORME ISO TS 80004-1– Nanotechnologies – Vocabulaire. Partie 1 : Termes « cœur ». Genève, ISO, 2015.
- [8]. RECOMMANDATION DE LA COMMISSION relative à la définition des nanomatériaux du 18 octobre 2011. Journal officiel de l’Union Européenne, 2011, n° L 275 (38), pp. 38-40.
- [9]. NORME ISO TS 80004-4 – Nanotechnologies – Vocabulaire. Partie 4 : Matériaux nanostructurés. Genève, ISO, 2011.
- [10]. Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M., & Hofmann, T., 2008. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology*, 17(5), pp.326-343.
- [11]. Zeyons, O., 2008. Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l’environnement. Thèse de doctorat : Physicochimie. France : l’université Paris VI - Pierre et Marie Curie, p: 21.

- [12]. Khan, I., Saeed, K., & Khan, I., 2017. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 12(7), pp.908-931.
- [13]. Sivaguru, P., & Bi, X., 2018. Introduction to Silver Chemistry. *Silver Catalysis in Organic Synthesis*, pp.132.
- [14]. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Silver". Encyclopedia Britannica, 13 May. 2020, <https://www.britannica.com/science/silver>. Accessed 17 April 2021.
- [15]. Smith DR, Fickett FR. Low-Temperature Properties of Silver. 1995;100(2).
- [16]. Lansdown A.B.G.. Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action, *J. Wound Care*, 11 (2002 a), 125.
- [17]. Silver S., L.T. Phung, G. Silver. Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 33 (2006), 627.
- [18]. Klasen H.J. Historical review of the use of silver in the treatment of burns I. Early uses, *Burns*, 26 (2000), 117.
- [19]. Kierans M., A.M. Staines, H. Bennett, G.M. Gadd. Silver tolerance and accumulation in yeasts, *Biol. Metals*, 4 (1991), 100.
- [20]. Ng K.M., W.K. Li, S.K. Wo, C.W. Tsang, N.L. Ma. Silver(I) affinities of amides: a combined ab initio and experimental study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004), 144.
- [21]. Fox C.L. and S.M. Modak. Mechanism of silver sulfadiazine action on burn wound infections, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 5 (1974), 582.
- [22]. Liao S.Y., D.C. Read, W.J. Pugh, J.R. Furr, A.D. Russell. Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions, *Lett. Appl. Microbiol.*, 25 (1997), 279.
- [23]. Sardella E., P. Favia, R. Gristina, M. Nardulli, R. d'Agostino. Plasma-aided micro- and nanopatterning processes for biomedical applications, *Plasma Process. Polym.*, 3 (2006), 456.
- [24]. Gibbins B. and L. Warner. The role of antimicrobial silver nanotechnology, *Med. Dev. Diagnos. Ind.*, (2005), 112.
- [25]. Egger S., R.P. Lehmann, M.J. Height, M.J. Loessner, M. Schuppler. Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material, *Appl. Environ. Microbiol.*, 75 (2009), 2973.
- [26]. Morones J.R., J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacaman. The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16 (2005), 2346.

- [27]. Pal S., Y.K. Tak, J.M. Song. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticles? A study of the Gram negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73 (2007), 1712.
- [28]. Arora, S., Jain, J., Rajwade, JM., Paknikar, K. M. (2009). Interactions of silver nanoparticles with primary mouse fibroblasts and liver cells. *Toxicol Appl Pharmacol* 236: 310-318.
- [29]. Smith G.D. and E. Zysk. Corrosion of the noble metals. In: "Metals Handbook", 9th ed., 13 (1987), 793.
- [30]. Lohrer S., O.D. Schneider, T. Maienfisch, S. Bokorny, W.J. Stark. Microorganism-triggered release of silver nanoparticles from biodegradable oxide carriers allows preparation of selfsterilizing polymer surfaces, *Small*, 4 (2008), 824.
- [31]. Silver S.. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds, *FEMS Microbiol. Rev.*, 27 (2003), 341.
- [32]. Sharma V.K., R.A. Yngard, Y. Lin. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 145 (2009), 83.
- [33]. Zodrow K., L. Brunet, S. Mahendra, D. Li, A. Zhang, Q. Li, P.J.J. Alvarez. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal, *Water Res.*, 43 (2009), 715.
- [34]. Labuza, T. P. and Breene, W., (1989), Application of 'active packaging' technologies for the improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. *Bibliotheca nutritio et dieta*, 43, 252-259.
- [35]. Floros J. D., Dock, L. D. and Han J. H., (1997), Active packaging technologies and applications. *Food Cosmetics and Drug Packaging* 20, (1), 10-17.
- [36]. Han, J. H., (2000), Antimicrobial food packaging. *Food Technology* 54, (3), 56-65.
- [37]. Han, J. H., (2003), Antimicrobial food packaging. In *Novel food packaging techniques*. Ahvenainen R., Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 50-65.
- [38]. Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K. and Bigger, S. W., (2003), Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *Journal of Food Science* 68, (2), 408-420.
- [39]. Haruta, M. (1997). "Size- and support-dependency in the catalysis of gold." *Catalysis Today* 36(1): 153-166.
- [40]. Mock, J. J., Barbic, M., et al. (2002). "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles." *Journal of Chemical Physics* 116(15).

- [41]. D. Paris, V. Pierre, E. Marie. Elaboration des nanoparticules d'argent par réduction de sel métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2012.
- [42]. Neel, L. (1949). "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites." *Annals of Geophysics* 5: 99-136.
- [43]. Frey, N. A., Peng, S., et al. (2009). "Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage." *Chemical Society Reviews* 38(9).
- [44]. Mornet, S., Vasseur, S., et al. (2004). "Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy." *Journal of Materials Chemistry* 14(14).
- [45]. LaGrow, A. P., Ingham, B., et al. (2012). "Synthesis, Alignment, and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Nanocubes." *Journal of the American Chemical Society* 134(2).
- [46]. Yang, J. L., Toigo, F., et al. (1994). "Structural, electronic, and magnetic properties of small rhodium clusters." *Physical Review B* 50(11).
- [47]. Duval, E., Boukenter, A., et al. (1986). "Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass - observation by very low frequency Raman scattering." *Physical Review Letters* 56(19).
- [48]. Del Fatti, N., Voisin, C., et al. (1999). "Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles." *Journal of Chemical Physics* 110(23).
- [49]. Hodak, J. H. H., A ; Hartland, G.V. (2000). "Coherent excitation of acoustic breathing modes in bimetallic core-shell nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry B* 104: 5053-5055.
- [50]. Courty, A., Mermet, A., et al. (2005). "Vibrational coherence of selforganized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals." *Nature Materials* 4(5): 395-398.
- [51]. Khan, Ibrahim, Khalid Saeed, and Idrees Khan. 2017. "Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities." *Arabian Journal of Chemistry*.
- [52]. Lampre, Isabelle, and Hynd Remita. N.d. "Nanoparticules Métalliques et Rayonnements Ionisants: Synthèse et Applications," 1-21.
- [53]. Iqbal, P. ; Preece, JA; Mendes, PM Nanotechnologie : les approches "descendante" et "ascendante". Dans *Chimie supramoléculaire*; John Wiley & Sons, Ltd. : Chichester, Royaume-Uni, 2012.
- [54]. Bönnemann, H. N., K.S. (2004). "Tunable synthetic approaches for the optimization of nanostructures fuel cell catalysts: an overview." *Chemistry and Industry* 58(6): 271-279.

- [55]. Sugimoto, T. (1992). "The theory of the nucleation of monodisperse particles in open systems and its application to AgBr systems." *Journal of Colloid and Interface Science* 150(1).
- [56]. Lamer, V. K. and Dinegar, R. H. (1950). "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols." *Journal of the American Chemical Society* 72(11): 4847-4854.
- [57]. W. Zhang, X. Qiao, J. Chen, Synthesis of silver nanoparticles—Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion. *Mat. Sci. and Engineering B*, 142 (2007), 1.
- [58]. Z.S. Pillai and P.V. Kamat, What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), 945.
- [59]. May and A. Ben-Shaul, Molecular Theory of the Sphere-to-Rod Transition and the Second CMC in Aqueous Micellar Solutions. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 630.
- [60]. Issam Mtimet. Elaboration de surfaces biocides contenant des nanoparticules d'argent. Autre. INSA de Rouen, 2011. Français.
- [61]. Chaudret, B. (2005). "Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization." *Comptes Rendus Physique* 6(1): 117-131.
- [62]. Philippot, K. and Chaudret, B. (2003). "Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles." *Comptes Rendus Chimie* 6(8-10): 1019-1034.
- [63]. Garcia-Barrasa, J., Lopez-de-Luzuriaga, J. M., et al. (2011). "Synthesis of thiolate-protected silver nanocrystal superlattices from an organometallic precursor and formation of molecular di-n-alkyldisulfide lamellar phases." *Journal of Nanoparticle Research* 13(2): 791-801.
- [64]. Shao, H. H., Y. ; Lee, H. ; Suh, Y.J. ; Kim C. (2006). "Effect of surfactants on the size and shape of cobalt nanoparticles synthesized by thermal decomposition." *Journal of Applied Physics* 99(08N702).
- [65]. Hambrock, J., Becker, R., et al. (2002). "A non-aqueous organometallic route to highly monodispersed copper nanoparticles using $\text{Cu}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$." *Chemical Communications*(1).
- [66]. Nakamoto, M., Yamamoto, M., et al. (2002). "Thermolysis of gold(I) thiolate complexes producing novel gold nanoparticles passivated by alkyl groups." *Chemical Communications*(15).

- [67]. Navaladian, S., Viswanathan, B., et al. (2007). "Thermal decomposition as route for silver nanoparticles." *Nanoscale Research Letters* 2(1).
- [68]. Faraday, M. (1857). "The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147: 145-181.
- [69]. Turkevich, J., Stevenson, P. C., et al. (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold." *Discussions of the Faraday Society*(11).
- [70]. Pillai, Z. S. and Kamat, P. V. (2004). "What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?" *Journal of Physical Chemistry B* 108(3).
- [71]. Zheng, N., Fan, J., et al. (2006). "One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals." *Journal of the American Chemical Society* 128(20): 6550-6551.
- [72]. Goubet, N. and Pileni, M. P. (2011). "Analogy Between Atoms in a Nanocrystal and Nanocrystals in a Supracrystal: Is It Real or Just a Highly Probable Speculation?" *Journal of Physical Chemistry Letters* 2(9): 1024-1031.
- [73]. Tang, Y. and Ouyang, M. (2007). "Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering." *Nature Materials* 6(10): 754- 759.
- [74]. N. J. Reddy, D. N. Vali, M. Rani, and S. S. Rani, "Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by Piper longum fruit," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 34, pp. 115-122, 2014.
- [75]. D. Philip, "Honey mediated green synthesis of gold nanoparticles," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 73, pp. 650-653, 2009.
- [76]. S. Yallappa, J. Manjanna, M. Sindhe, N. Satyanarayan, S. Pramod, and K. Nagaraja, "Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using T. arjuna bark extract," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 110, pp. 108-115, 2013.
- [77]. B. Sadeghi and F. Gholamhoseinpoor, "A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using Ziziphora tenuior (Zt) extract at room temperature," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 310-315, 2015.

Chapitre III

Plans d'expériences

Chapitre III

Plans d'expériences

La plupart des ingénieurs et techniciens utilisent leur expérience pour améliorer les produits et les processus de production. Malheureusement, les stratégies couramment utilisées pour réaliser ces expériences sont souvent coûteuses et inefficaces, ce qui rend de nombreuses expériences inaccessibles. Pour toutes ces raisons, de nombreux ingénieurs et techniciens s'appuient sur la planification d'expériences.

III.1. Définition

Un plan d'expérience est une stratégie de conception d'expériences visant à obtenir des conclusions éclairées appropriées de manière efficace et économique. La méthodologie de conception expérimentale est basée sur le fait que des expériences bien organisées conduisent souvent à une analyse statistique et à une interprétation des résultats relativement simples. (Norme ISO3535-3) [1].

III.2. Objectifs, intérêts et principes des plans d'expériences

Le succès de l'approche originale du plan d'expériences réside dans sa capacité à interpréter les résultats expérimentaux avec un effort expérimental minimal : minimiser le nombre d'expériences requises permet de gagner du temps et de l'argent. Pour ce faire, la méthode vise à optimiser l'approche expérimentale. Les points principaux de la méthode sont :

- Choisir le nombre d'essais n ;
- Définir et créer la matrice expérimentale (M) qui indique dans quelles conditions chacun des n tests doit être exécuté ;
- Sélectionner un modèle de régression (E) pour piloter la méthode d'interprétation.

(E) et (M) sont très liés, la nature du modèle a une influence sur n donc sur (M). La donnée d'un plan d'expérience est la donnée d'une matrice (M) (et donc de n), et d'un modèle (E) [2].

Le principe est de faire varier simultanément les valeurs d'un ou plusieurs facteurs (discrets ou continus) sur chaque essai. Cela permet, d'une part, de réduire significativement le nombre d'expériences à réaliser, tout en augmentant le nombre de facteurs à investiguer, et d'autre part, les interactions entre facteurs et leur détermination ainsi est appelé l'ajustement

optimale de ces facteurs à la réponse. Par conséquent, la mise en garde dans l'utilisation de la conception expérimentale est de minimiser autant que possible le nombre d'expériences réalisées sans compromettre l'exactitude des résultats. Actuellement, il existe plusieurs plans différents. Chacun a ses propres caractéristiques qui lui permettent de résoudre des problèmes spécifiques. Cependant, nous pouvons diviser les plans expérimentaux en deux catégories principales :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres ;
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'obtention d'informations pertinentes nécessite les approches méthodologiques suivantes :

- Définition des objectifs et critères;
- Définition des facteurs à étudier et du domaine expérimental;
- Construction du plan d'expériences;
- Expérimentation;
- Analyse des résultats;
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires;
- Validation des résultats;
- Conclusion de l'étude.

A la fin de cette étape, on pourra conclure sur les résultats obtenus par les plans d'expériences [3].

III.3. Domaine d'application

La conception expérimentale est une aide importante pour les expérimentateurs et fournit un outil essentiel pour développer des stratégies expérimentales sans restrictions académiques. Les industries où cette méthode peut être utilisée incluent :

- Industries chimique, pétrochimique et pharmaceutique;
- Industries mécanique et automobile;
- Industrie métallurgique [3].

Exemples d'applications des plans d'expériences :

- Formation d'un composé chimique, d'un aliment, d'un médicament...

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure.
- Minimisation des défauts d'une machine...

III.4. Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée y , porte le nom de 'réponse'. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées 'facteurs'. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes 'facteur' et 'réponse' sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences [4].

❖ Réponse

La magnitude observée dans chaque expérience réalisée est appelée la réponse [5]. En d'autres termes, c'est le résultat de mesure de l'étude. Sachant que tous les points sur le sujet correspondent à la réponse. Tout cela forme une surface réactive. La valeur de la réponse ne peut être modifiée qu'indirectement en modifiant les facteurs [6].

Choisir une réponse est une étape importante. Toutes les analyses et toutes les conclusions dépendent de ce choix. Une réponse qui ne correspond pas bien au problème rend l'expérience inutile ou conduit à des conclusions non pertinentes. La réponse choisie doit donner une réponse claire à la question posée. Ce choix n'est pas aussi facile qu'on pourrait le croire et est parfois la principale difficulté que l'on rencontre [4].

❖ Facteurs

Les facteurs sont des variables contrôlables souhaitées qui peuvent influencer la réponse observée. Une différence fondamentale entre le concept de variable et le concept de facteur est que chaque facteur doit être facilement modifiable. La valeur donnée à un facteur pour mener une expérience s'appelle le niveau [6].

Il existe plusieurs types de facteurs qui sont les suivants : les facteurs continus, les facteurs discrets, ordinaux et booléens.

▪ Facteurs continus

La pression est un exemple de facteur continu. Toutes les valeurs possibles peuvent être sélectionnées dans la plage de pression spécifiée. même longueur concentration ou température. Par conséquent, les valeurs obtenues par des facteurs continus sont représentées par des nombres continus.

▪ Facteurs discrets

En revanche, les facteurs discrets ne prennent que certaines valeurs. Ces valeurs ne sont pas nécessairement numériques : elles peuvent représenter des facteurs Individuellement par nom, lettre, propriété ou numéro, ils n'ont pas de valeur numérique en soi, seulement une signification de référence. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge et jaune sont des éléments distincts.

▪ Facteurs ordonnables

Ce sont des facteurs distincts qui peuvent être classés dans un ordre logique. Par exemple, grand, moyen, petit ou 1er, 2e, 3e, 4e, etc.

▪ Facteurs booléens

Un facteur booléen est un facteur discret qui ne prend que deux valeurs, telles que haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir [4].

❖ Domaine d'un facteur

La valeur donnée à un facteur pour mener une expérience s'appelle 'le niveau'. En général, lors de l'examen de l'effet d'un facteur, la limite de sa variabilité à deux terminaux : La borne inférieure est le niveau bas, La limite supérieure est le niveau haut. Si l'on considère l'effet de la vitesse du véhicule sur la consommation, celle-ci peut varier entre 80 et 120 km/h par exemple. 80km/h c'est le niveau bas, 120km/h c'est le niveau haut. C'est l'expérimentateur qui définit ces deux niveaux en fonction des détails de l'étude. L'ensemble de toutes les valeurs qu'un facteur peut prendre entre ses niveaux bas et haut s'appelle la plage de variation du facteur, ou simplement la plage du facteur. Lorsqu'il y a plusieurs facteurs, chacun a une plage de variation. Afin d'avoir une représentation commune pour tous les facteurs, il est courant de désigner les valeurs basses par -1 et les valeurs hauts par +1. Une vitesse de 80 km/h correspond au niveau -1 et une vitesse de 120km/h correspond au niveau +1 [4].

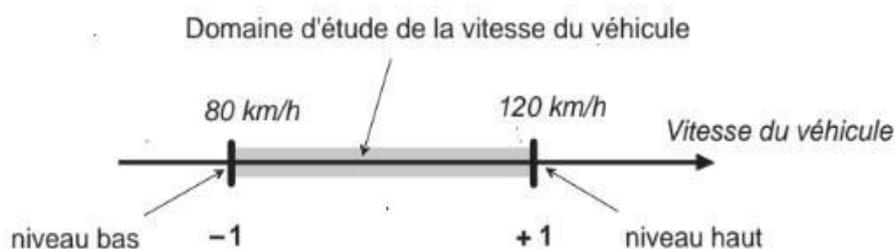


Figure III.1 : Le domaine de variation de la vitesse est constitué de toutes les vitesses comprises entre 80 et 120 km/h. Le niveau bas du facteur est noté -1 et le niveau haut +1.

❖ Espace expérimental

Pour représenter la salle de test, nous utilisons un espace à deux dimensions qui facilite la représentation graphique. Il est facile d'étendre les concepts introduits aux espaces multidimensionnels.

Un facteur continu peut être représenté par un axe dirigé gradué. S'il existe un deuxième facteur continu, il est également représenté par un axe directionnel mise à l'échelle. Ce deuxième axe est orthogonal au premier axe. De cette façon, on obtient un système de coordonnées cartésien qui définit l'espace euclidien à deux dimensions. Cette pièce s'appelle l'espace expérimental. Ce dernier contient tous les points du niveau "Facteur 1 × Facteur 2", représentant chacun une expérience [4].

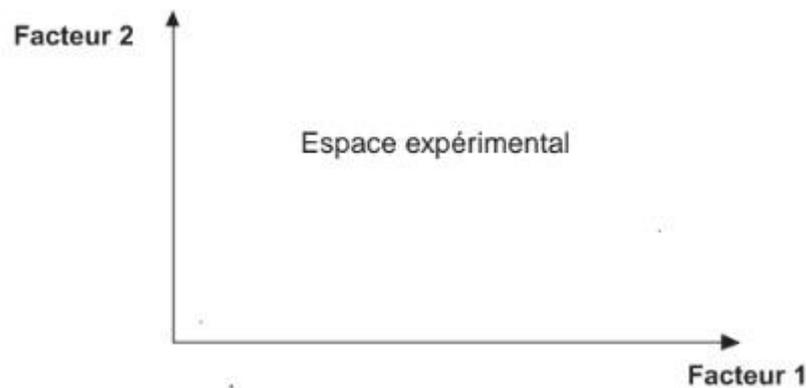


Figure III.2 : Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental.

❖ Domaine d'étude

En pratique, l'expérimentateur sélectionne une portion de l'espace expérimental pour effectuer ses recherches. Cette zone particulière de l'espace expérimental est la zone de recherche. Cette fourchette est définie par les niveaux haut et bas de chaque facteur et éventuellement par des contraintes entre facteurs. Supposons que le deuxième facteur soit la surcharge du véhicule. Celle-ci est définie comme la masse supplémentaire du véhicule et du conducteur. Par exemple, le niveau bas de surcharge est de 0 kg et le niveau haut est de 300 kg. Sans limites, la plage d'analyse est représentée par tous les points avec des surcharges comprises entre 0 et 300 kg et des vitesses comprises entre 80 et 120 km/h [4].

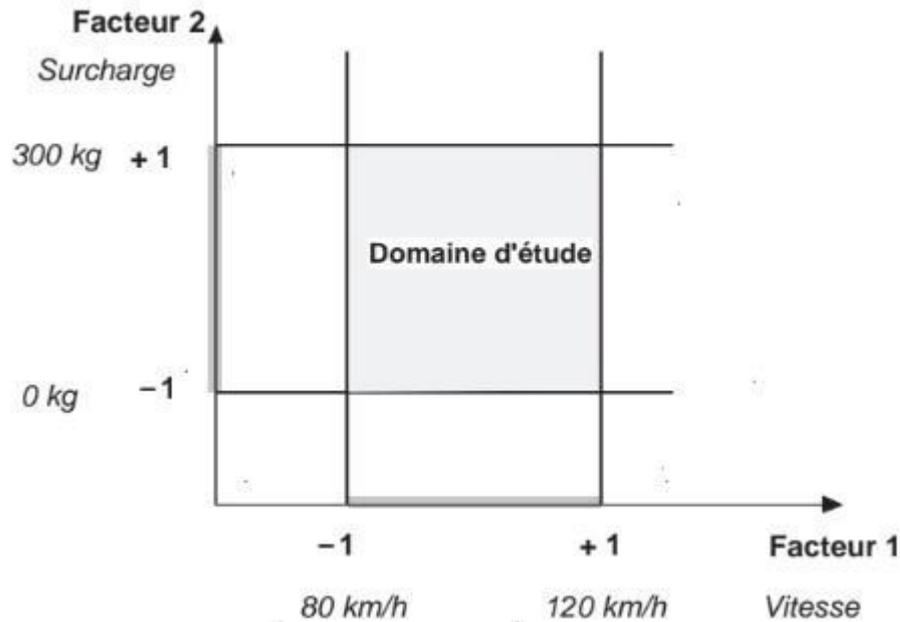


Figure III.3 : Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs (ici, il n'y a pas de contraintes).

❖ Variables centrées réduites

Soit A , la variable naturelle ou réelle dont le niveau bas A^- correspond à la variable normée -1 et le niveau A^+ à +1.

La valeur centrale ou milieu du domaine est :

$$A_0 = A^+ + A^- / 2$$

On introduit également la notion du pas :

$$\text{Pas} = A^+ - A^- / 2$$

Le passage des variables d'origines A aux variables codées notées X est donnée par :

$$X = A - A_0 / \text{Pas}$$

❖ Matrice d'expérience

Une matrice d'expérimentation est un objet mathématique qui représente toutes les expériences qui sont exécutées. Toujours écrit sous forme cryptée. Il se compose de N lignes correspondant au nombre d'expériences et de K colonnes correspondant au nombre de variables. Dans la matrice donnée, les éléments X_{ij} correspondent aux niveaux des i ème et j ème variables.

Essai n°	Vitesse Facteur 1	Surcharge Facteur 2	Essai n°	Vitesse Facteur 1	Surcharge Facteur 2
1 (A)	-1	-1	1 (A)	80 km/h	0 kg
2 (B)	+1	-1	2 (B)	120 km/h	0 kg
3 (C)	-1	+1	3 (C)	80 km/h	300 kg
4 (D)	+1	+1	4 (D)	120 km/h	300 kg
Niveau -1	80 km/h	0 kg			
Niveau +1	120 km/h	300 kg			

Figure III.4 : Exemple d'une matrice d'expériences.

❖ Plan d'expérimentation

Les variables étant exprimées en variables naturelles, le plan d'expérience revient à « transformer » la matrice expérimentale en une matrice utilisable directement par l'expérimentateur. La conception expérimentale doit être soigneusement analysée pour déterminer si toutes les expériences sont réalisables et sans risque.

III.5. Méthodologie de mise en place d'un plan d'expériences

L'originalité de la méthode des plans d'expériences réside dans sa globalité, en ce sens qu'elle démarre au niveau 0 de l'expérimentation, la localisation du problème. Elle limite les performances des tests et dure jusqu'à la fin de l'étude. Pour configurer ce plan d'expérience, il faut envisager les étapes suivantes :

- ✓ Définition de l'objectif ;
- ✓ Choix des réponses expérimentales ;
- ✓ Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt ;
- ✓ Etablir la stratégie expérimentale ;
- ✓ Construction de la matrice d'expériences ;
- ✓ Construction du plan d'expérimentation ;
- ✓ Expérimentation ;
- ✓ Calcul des estimations des informations recherchées ;
- ✓ Interprétation des résultats [2].

III.6. Différents types de plans d'expériences utilisés

Il y a pas mal de plans différents maintenant. Chacun peut résoudre un problème spécifique en raison de ses caractéristiques. Cependant, les modèles expérimentaux peuvent être divisés en deux catégories principales :

- Plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres ;
- Plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum [4].

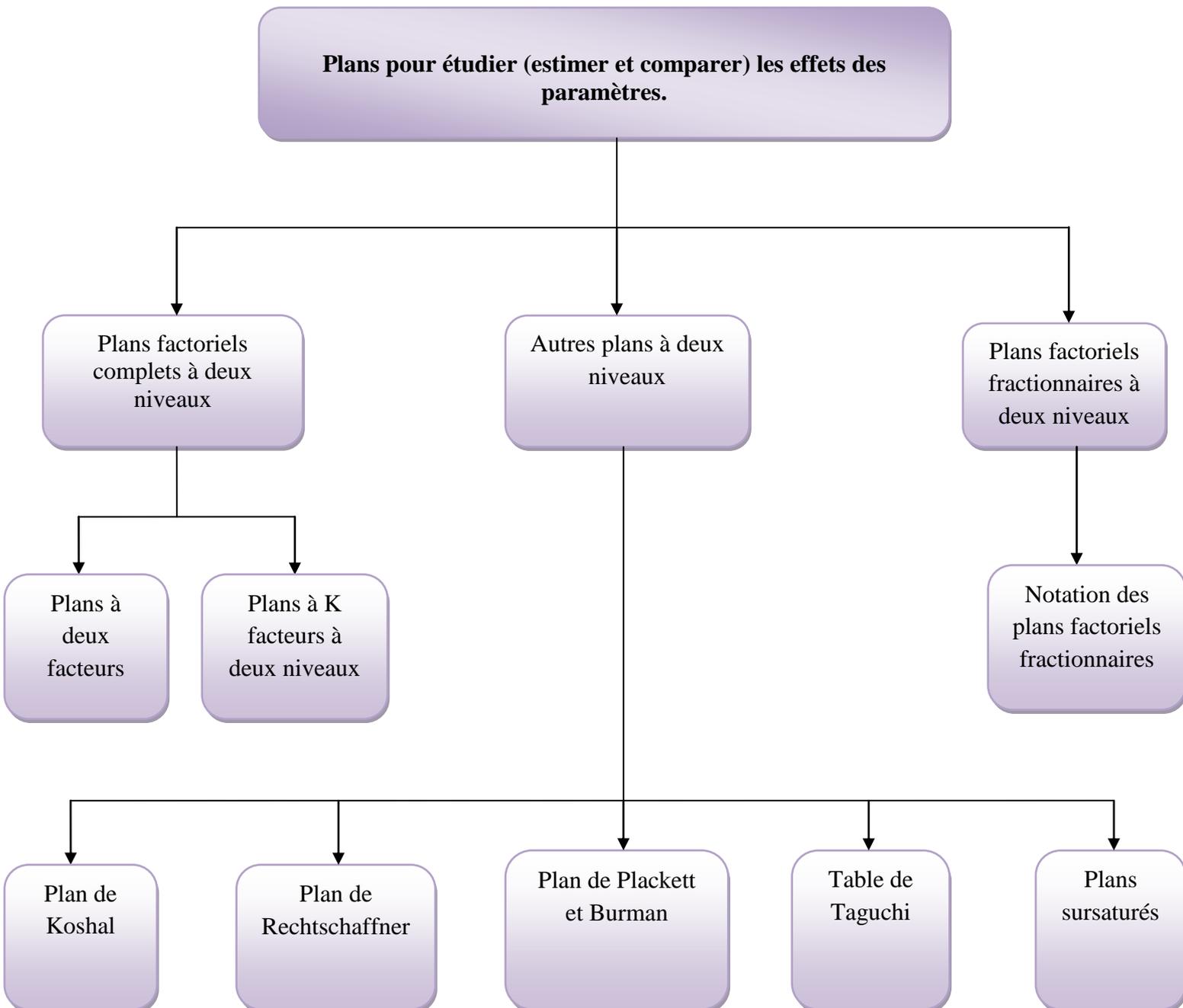


Figure III.5.a : Représentation de la première catégorie des modèles expérimentaux.

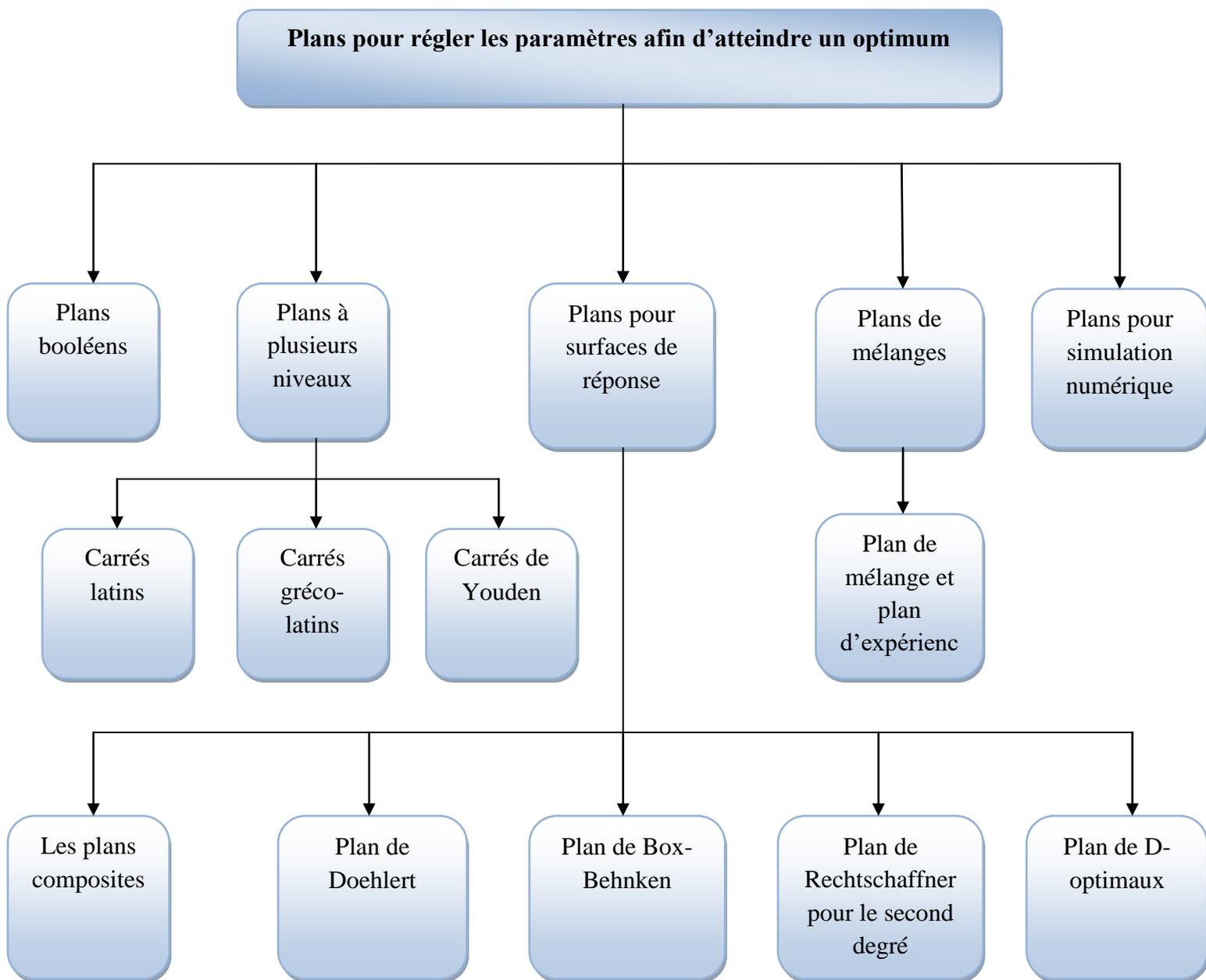


Figure III.5.b : Représentation de la deuxième catégorie des modèles expérimentaux.

Références bibliographiques :

- [1]. Linder R. 2005, Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées. Paris.
- [2]. Iboukhoulé H. 2014, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton- Like (H_2O_2/Cu). Thèse de doctorat : Chimie des matériaux. Université de Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou.
- [3]. Dr, Yahyaoui. I, 2015.
- [4]. Goupy Jacques, Lee Creighton, 2005. Introduction aux plans d'expériences. P : 1-11.
- [5]. Walter. T, 2010, Plans d'expériences : constructions et analyse statistiques. Mathématiques et Applications, Vol. 67, Springer, p532.
- [6]. Boudissa F, 2011. Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine. Thèse de magister : chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou.

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Chapitre IV

Matériels et Méthodes

Le but de notre travail est la synthèse des nanoparticules d'argent à partir de la tomate (déchets de tomate) en utilisant deux méthodes d'extractions : l'UAE et l'extraction par macération par la réalisation d'un plant dit plant D-optimale, utilisant un logiciel appelé « MODDE6 ». Cette expérimentation a été effectuée au niveau de Laboratoire 1 Haull du département Génie des procédés Université A. MIRA Bejaïa de 21/02/2023 jusqu'au 22/06/2023.

IV.1. Principe

La synthèse verte des nanoparticules d'argent consiste à introduire un agent réducteur d'origine naturel des extraits éthanoliques qu'on va utilisés avec une solution AgNO_3 pour déclencher la réduction des ions AgNO_3 pour avoir les nanoparticules d'argent de différentes tailles, formes avec un taux et un rendement de synthèse différent.

IV.2. Matériels

IV.2.1. Matériels de laboratoire

La verrerie (tubes à essais, béchers, erlenmeyer, éprouvette graduée, pipette graduée, fioles jaugées, entonnoir, verre de montre (ou coupelle), propipette, pissette, spatule, barreau magnétique, bocaux, boîtes pétris, ballons de 250ml, embouts stériles, écouvillons, pince stérile, pipette Pasteur), les appareils (étuve, broyeur électrique, balance, bain à ultrasons, rota vapeur, agitatrice, micropipette, la spectroscopie ultraviolet-visible, infrarouge, centrifugeuse, autoclave, bain-marie), ainsi que les réactifs nécessaires pour la réalisation des différentes analyses physicochimiques (acide gallique, l'éthanol à 96%, Folin-Ciocalteu, carbonate de sodium à 7,5%, DPPH, méthanol, nitrate d'argent, l'acétone et l'eau distillée).

IV.2.2. Matières premières

- ✚ La tomate de variété 'Fantasio' après été lavé, stérilisé, épluché, coupé en deux afin de récupérer les pépins pour obtenir le fruit et les déchets (la peau et les pépins).
- ✚ Après le séchage, le broyage et le tamisage la poudre obtenue a été conservé dans des bocaux en verre à 4°C jusqu'au moment de son utilisation.

IV.2.3. Méthodes

➤ Préparation de la poudre de tomate

4 Kg de tomate ont été nettoyés, lavés à l'eau et stérilisés avec de l'eau distillée. Elle a été épluchée pour obtenir les écorces, la stérilisée une autre fois, puis coupée en 4 morceaux afin d'extraire les pépins comme déchets (écorces et pépins) qui sont conservés dans des boîtes en plastiques bien stérilisés. Par la suite, les fruits ont été coupés en lamelles puis conservés dans des boîtes en plastiques. Pour la fabrication de la poudre, les déchets ont subi un séchage à 60°C pendant 48 h dans une étuve pour être ensuite broyés à l'aide d'un broyeur électrique puis les faire passer aux tamis afin d'avoir une poudre fine (figure IV.I).



Figure IV.1 : Etapes de fabrication de la poudre de tomate.

IV.3. Choix d'un plan d'expériences

Comme le but de cette étude est l'optimisation des nanoparticules d'argent, la sélection a été faite avec un plan D-optimal. Le plan sélectionné nous permet d'évaluer l'influence des facteurs sur les réponses qui sont principalement sélectionnées, conduisant finalement à la détermination des valeurs optimales pour ces facteurs.

IV.3.1. Choix des facteurs et des réponses

Pour une approche scientifique et méthodique, nous utilisons le logiciel d'optimisation MODDE 6 afin de réaliser le plan d'expérience. Les étapes les plus importantes dans ce cas sont la sélection des facteurs et les réponses du plan expérimental ainsi que le domaine de recherche.

Les facteurs considérés comme les plus pertinents sont :

- Facteur 01 : le volume de 3 ml à 10 ml d'extrait ;
- Facteur 02 : le temps de 8 min à 15 min.

Deux réponses ont été acceptées selon l'enquête menée sur les paramètres étudiés qui sont :

- ✓ Réponse 01 : la taille (nm) ;
- ✓ Réponse 02 : la forme.

IV.3.2. Plan d'expérience retenu

Après avoir introduit les facteurs et réponses ci-dessus et choisi le meilleur modèle D-Optimale, le logiciel a proposé la matrice suivante (tableau IV.1) :

Tableau IV.1 : Matrice d'essai proposée par le MODDE6.

Numéro d'essai	Volume (ml)	Temps (min)	Taille (nm)	Forme
1	3	8		
2	10	8		
3	3	15		
4	10	15		
5	3	10,3333		
6	10	12,6667		
7	7,66667	8		

8	5,33333	15
9	6,5	11,5
10	6,5	11,5
11	6,5	11,5
12	6,5	11,5

Cette matrice d'expérience propose 12 essais, dont le point du centre du domaine d'étude est répété quatre fois.

IV.4. Extraction des composés phénoliques par ultrasons

Principe

L'extraction assistée par ultrasons (UAE) utilise l'énergie des ultrasons et des solvants pour extraire des composés cibles de diverses matrices végétales [1]. Les ultrasons accélèrent le processus d'extraction et préservent l'environnement et les consommateurs grâce à l'utilisation de solvants dits propres tels que l'eau et l'éthanol.

Mode opératoire

- Peser 20g de poudre de déchets de tomate ;
- Placer l'échantillon dans un bécher de 250ml, ajouter 200ml d'éthanol à 96% ;
- Couvrir le bécher avec une couche de para film et une autre couche d'aluminium ;
- Mettre le bécher dans un bain à ultrasons à 30°C pendant 15min à une fréquence de 35Hz ;
- Filtrer l'échantillon avec un papier filtre (Whatman N°1) dans une fiole de 250ml ;
- Diviser le filtrant en deux dans des ballons de 200ml, les mettre dans le Rota vapeur à 45°C et à 130mbar pendant 30min ;
- L'extraction a été répétée trois fois pour avoir la quantité nécessaire pour la synthèse des nanoparticules (figure IV.2).



Figure IV.2 : Différentes étapes de l'UAE.

IV.5. Extraction des composés phénoliques par macération

✚ Principe

La macération est le processus d'extraction de principes actifs ou d'arômes à partir de solides en les dissolvant dans des liquides froids ou chauds (eau, huile, l'alcool, saumure, etc ...).

✚ Mode opératoire

- Peser 15g de la poudre de déchets de tomate ;
- Verser dans 150ml d'eau distillée ;
- Agitation + chauffage à 50°C pendant 20min ;
- Refroidissement et filtration ;
- Stockage à 4°C.

Comme le montre la figure (IV.3).

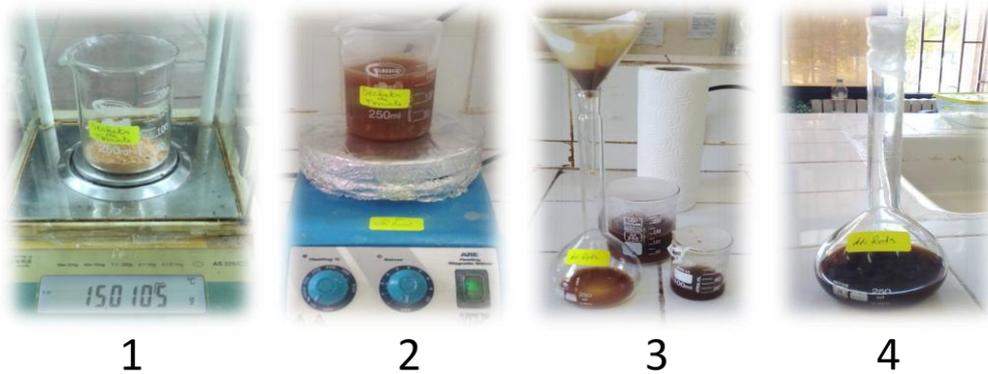


Figure IV.3 : Différentes étapes d'extraction par macération.

IV.6. Synthèse des nanoparticules d'argent

+ Principe

Dans notre étude, la synthèse des nanoparticules d'argent est effectuée en ajoutant un agent réducteur qui s'agit d'un extrait de déchets de tomate, à une solution aqueuse d' AgNO_3 d'une concentration bien précise, afin de réduire les ions Ag^+ pour avoir des nanoparticules.

+ Mode opératoire

- Prélever 10ml d'extrait ;
- Ajouter 10ml d' AgNO_3 ;
- Agitation pendant 10min ;
- Incubation pendant 24h ;
- Centrifugation à 12000tr/min pendant 10min ;
- Lavage avec éthanol et de l'eau distillée ;
- Transfère vers des boîtes pétri ;
- Séchage sous vide à 70°C pendant 12h [2].

Comme le montre la figure (IV.4).

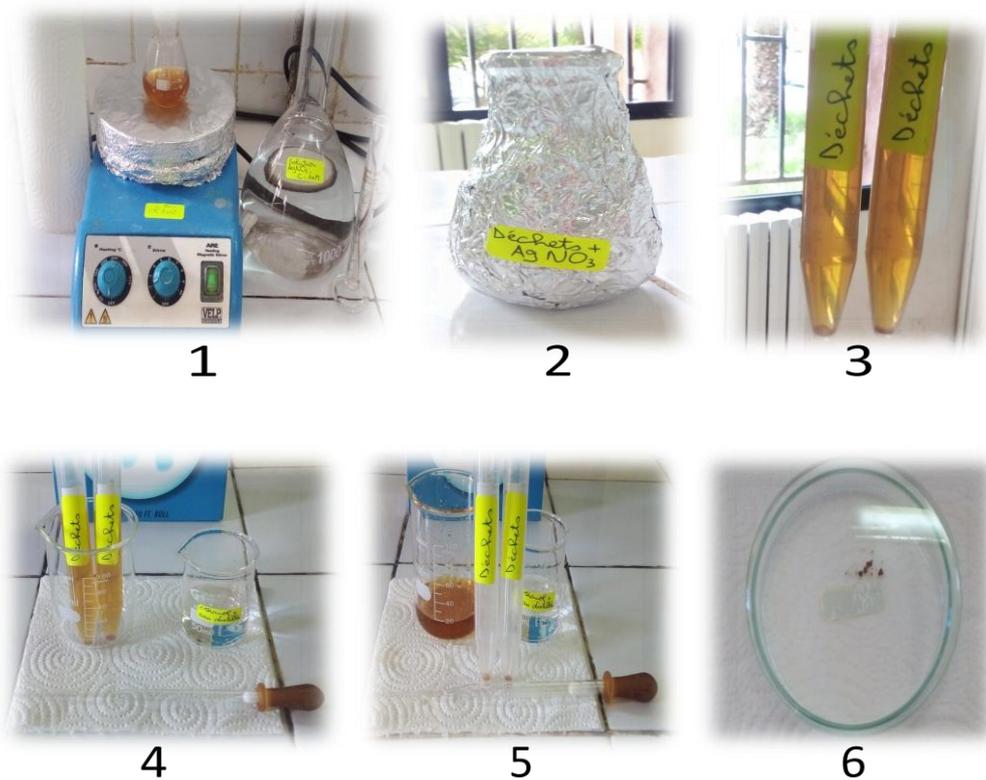


Figure IV.4 : Etapes de la synthèse des nanoparticules.

IV.7. Dosage des polyphénols

✚ Principe

Les polyphénols sont dosés par spectrophotométrie selon la méthode de Folin-Ciocalteu. Cette méthode est basée sur les réactions d'oxydoréduction, le réactif de Folin-Ciocalteu, acide de couleur jaune, est utilisé comme oxydant, il est constitué d'un mélange d'acides phosphotungsténique et phosphomolybdique. L'oxydation du phénol réduit ce réactif en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène absorbant à 760 nm. Par conséquent, des mesures colorimétriques à cette longueur d'onde peuvent être utilisées pour évaluer la teneur totale en polyphénols (PT) d'un échantillon. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la teneur en composés phénoliques oxydés [3].

✚ Mode opératoire

Le dosage des poly phénols totaux est réalisé par la méthode décrite dans la littérature [4,5]. Avec quelques modifications.

➤ Préparation de la gamme d'étalonnage

- Peser 3mg d'acide gallique ;

- Les dissoudre dans 30ml de l'eau distillé pendant 10min, soit une solution une solution (SM) avec une concentration de 0,1mg/ml ;
- Diluer la solution mère.

Le tableau ci-dessous présente la préparation des dilutions de l'acide gallique.

Tableau IV.2 : Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe standard des poly phénols totaux.

Dilutions	0	1/4	2/3	3/2	4/1
Concentrations	0	0,02	0,04	0,06	0,08

➤ **Traçage de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique**

- Prélever 200µl de chaque dilution d'échantillon dans des tubes à essais ;
- Ajouter 1ml de réactif Folin-Ciocalteu ;
- Après 3min, ajouter 800µl de Na₂CO₃ à 7,5% ;
- Laisser incuber pendant 1h à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Le blanc est représenté par 1ml de réactif de Folin-Ciocalteu et 800µl de Na₂CO₃ (7,5%).

➤ **Dosage des poly phénols totaux dans l'extrait éthanolique**

- L'extrait a été dilué convenablement avec de l'eau distillée (cas d'UAE) ;
- Prélever 200µl d'extrait dans un tube à essai ;
- Ajouter 1ml du Folin-Ciocalteu (dilué 10 fois) ;
- Ajouter 800µl du carbonate de sodium à 7,5%.

IV.8. Test d'activité anti-oxydante

 **Principe**

Le DPPH (ou 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) est un radical stable à température ambiante et de couleur bleu. Il est l'un des premiers radicaux à avoir été utilisé pour étudier la relation structure/activité antioxydante des composés phénoliques [6]. Le maximum de son absorbance se situe à 517nm dans le méthanol et l'éthanol [7]. Le DPPH possède dans sa structure un électron non apparié sur un atome du pont azote-azote. L'efficacité d'un antioxydant peut être mesurée par sa capacité à réduire le radical. Ceci s'observait historiquement par le changement de couleur allant du bleu violet (forme oxydée) au jaune (forme réduite) comme il est indiqué sur la (figure IV.5).

$$\text{Activité anti-radicalaire \%} = ((A_0 - A_1)/A_0) \times 100.$$

A0 : Absorbance du control ;

A1 : Absorbance de l'échantillon [10].

IV.9. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)

Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique utilisée pour identifier les groupes fonctionnels qui apparaissent sous la forme de bandes d'absorption (figure IV.7). Le spectre infrarouge IR est examiné dans la gamme de fréquences $4000-400\text{cm}^{-1}$. Les bandes les plus caractéristiques se distinguent dans trois régions distinctes :

- ✓ 4000cm^{-1} à 1500cm^{-1} : contient les bandes d'allongement correspondant au principal groupement OH, CO, NH_2 etc.
- ✓ 1500cm^{-1} à 600cm^{-1} : c'est une région complexe appelé empreinte digital du composé dans laquelle se situe de nombreuses vibrations de déformation ainsi que des bandes d'allongement des liaisons CO tel que les esters, les éthers et alcools.
- ✓ 1000cm^{-1} à 600cm^{-1} : c'est une zone très utilisée pour la détermination des structures éthylique et aromatique.

Dans cette étude, les spectres IR de la poudre de déchets de tomates et de l'extrait d'éthanol de déchets de tomates ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400 S contrôlé par ordinateur équipé d'un logiciel de traitement. La résolution était de 4cm^{-1} sur une plage de 400cm^{-1} à 4000cm^{-1} [11].



Figure IV.7 : Appareil Infrarouge.

Mode opératoire

L'analyse de la poudre de déchets de tomate est réalisée avec un mélange de celle-ci et de KBr à raison de 0,002mg et 0,08mg, respectivement, sous forme de pellets, préparés sous une pression d'environ 60KN pendant 2min, comme le montre la figure (IV.8).

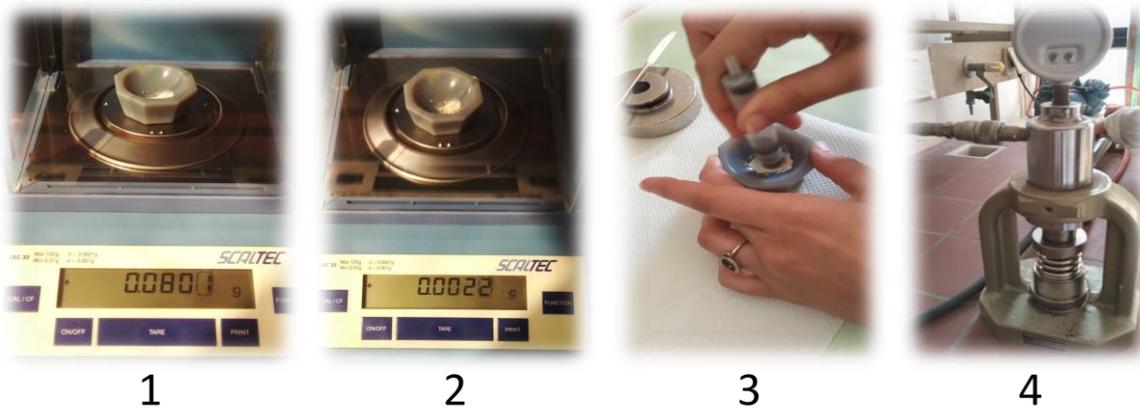


Figure IV.8 : Caractérisation par Infrarouge de la poudre de déchets de tomate.

- ✓ Cette analyse a été effectuée pour les nanoparticules d'argent synthétisés.

IV.10. Test d'activité antimicrobienne

Principe

Le principe de cette technique consiste à estimer l'activité antimicrobienne des extraits de déchets de tomate en mesurant les zones d'inhibition de croissance des germes autour de disques contenant l'extrait.

Pour étudier l'activité antimicrobienne de déchets de tomate, trois souches bactériennes : *Staphylococcus aureus* ; *Bacillus subtilis* ; *Escherichia coli* et deux souches fongiques : *Penicillium Sp* ; *Aspergillus niger* sont utilisées.

- **Souches bactériennes**
- ***Staphylococcus aureus***

Les staphylocoques sont des bactéries de forme sphériques (coques) aéro-anaérobies facultatifs à Gram positif, résistantes dans le milieu extérieur et peu exigeantes en culture [12].

Staphylococcus aureus, communément appelé *Staphylococcus aureus*, est l'espèce la plus pathogène du genre *Staphylococcus*. Il provoque des intoxications alimentaires, des infections

topiques et, dans certains cas extrêmes, des infections potentiellement mortelles. Bien que l'homme en soit le principal réservoir, ces bactéries sont également présentes dans l'environnement (eau, air, surfaces, aliments) et les animaux, notamment le bétail [13].

- **Bacillus subtilis**

C'est une bactérie Gram positive du sol appartenant au genre Firmicutes : les Bacilli (Bacillus, Listeria, Enterococcus, Streptococcus, Staphylococcus) ; les Clostridia ; les Mollicutes [14].

- **Escherichia coli**

Escherichia coli est une bactérie gram-négative en forme de bâtonnet. Elle mesure 1-3 x 0,4-0,7 μ m et 0,6 à 0,7 μ m de volume, et se trouve disposée seule ou en paires. Certaines souches sont mobiles à cause des flagelles péritriches. Elles sont des anaérobies facultatifs et non sporulants. Sa croissance se produit sur une large plage de températures de 15 à 45 °C [15].

▪ **Souches fongiques**

- **Penicillium Sp**

Penicillium est un champignon filamenteux et polyphage qui peut provoquer de nombreuses lésions. Leur habitat naturel est le sol, la matière organique en décomposition, le compost, la nourriture et les céréales. Les espèces de Penicillium poussent généralement dans des environnements avec une activité de l'eau plus élevée que celle d'Aspergillus [11].

- **Aspergillus niger**

Aspergillus niger est un champignon filamenteux qui se développe sur la matière organique.

Il se produit naturellement sur le sol, la litière, le compost et la végétation en décomposition. Aspergillus niger peut se développer dans une large plage de températures de 6 à 47 °C, mais la température optimale est relativement élevée entre 35 et 37 °C. L'espèce pousse dans les céréales et la nourriture et est présente dans l'environnement humain, en particulier la poussière et l'air [16].

✚ Mode opératoire

❖ Préparation des milieux de culture

- **MH** : 38g de la poudre dans 1l d'eau distillé + agitation avec chauffage à 90°C pendant 30min puis le mettre dans un autoclave à 121°C pendant 15min maintien à PH= 6,6 ;
- **PDA** : 25g de la poudre dans 500ml d'eau distillé + agitation avec chauffage à 90°C pendant 30min puis le mettre dans un autoclave à 121°C pendant 15min maintien à PH= 5,4 ;
- **BN** : 6,5g de la poudre dans 500ml d'eau distillé + agitation pendant 30min puis le mettre dans un autoclave à 121°C pendant 15min maintien à PH= 6,6.

Comme le montre la figure (IV.9).

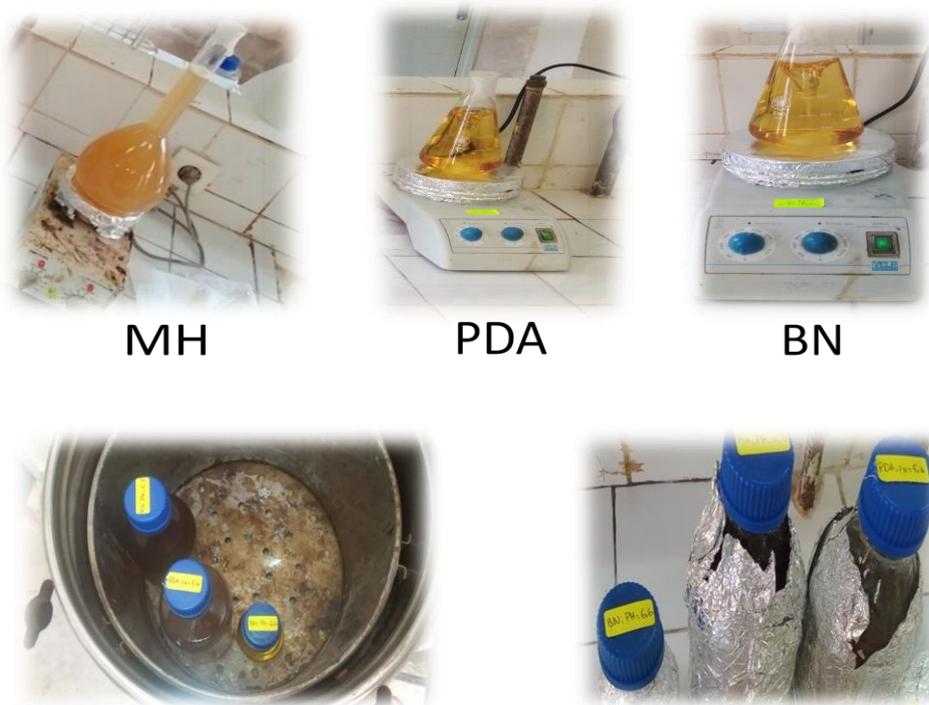


Figure IV.9 : Préparation des milieux de cultures.

❖ Pré-culture des souches

▪ Souches bactériennes

- Prélever 10ml de BN + 100µl de chaque bactérie dans un tube à essai ;
- Suivis d'une agitation à l'aide d'un vortex ;
- Incuber dans une étuve à 37°C pendant 24h ;
- Vérifier l'absorbance à 600nm.

Le blanc est représenté par 10ml de BN [17], comme le montre la figure (IV.10).



Figure IV.10 : Pré-culture des souches bactériennes.

▪ Souches fongiques

Dans la boîte pétrie de la souche fongique :

- Verser 2ml d'eau physiologique ;
- Prélever 50 μ l du mélange ;
- Versé le mélange dans 10ml d'eau physiologique ;
- Agitation à l'aide d'un vortex ;
- Incubation à 25°C pendant 48h ;
- Vérifier l'absorbance à 630nm.

Le blanc est représenté par 10ml d'eau physiologique, comme le montre la figure (IV.11).



Figure IV.11 : Pré-culture des souches fongiques.

- ✓ Ce test a été effectué pour les nanoparticules d'argent synthétisés.
- ❖ **Préparation d'extrait**
 - Peser 0,04g d'extrait ;
 - Versé 2ml de DMSO ;
 - Agitation jusqu'à dissolution.

Conservation pour une utilisation ultérieure, comme le montre la figure (IV.12).

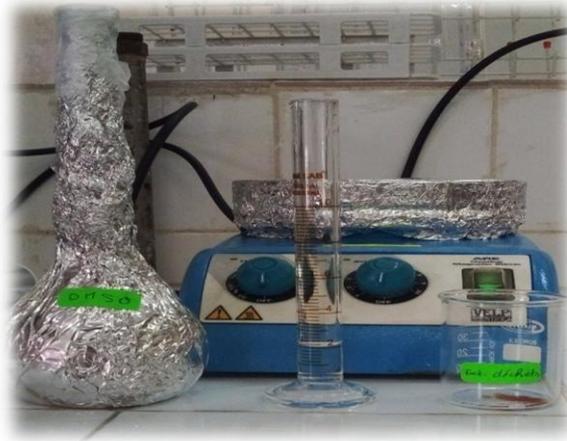


Figure IV.12 : Préparation d'extrait.

- ❖ **Ensemencement**
 - **Souches bactériennes**

L'ensemencement est effectué par écouvillonnage. Le milieu de Mueller-Hinton est coulé dans des boîtes de pétri. Une fois la boîte refroidie et séchée à température ambiante, ensemencé avec un écouvillon stérile contenant la suspension bactérienne. L'écouvillon est imbibé de la suspension bactérienne puis essoré contre la paroi interne du tube à essai. L'ensemencement se fait en stries serrées de haut en bas et le processus est répété trois fois, en faisant tourner la boîte de 60° à chaque fois pour assurer une répartition uniforme de l'inoculum. L'écouvillon est par la suite passé sur toute la périphérie de la gélose. Les disques préparés de plaque CCM de 6mm de diamètre stérilisés à 180°C pendant 30 min ont été déposés sur une boîte pétrie bien stérile. À l'aide d'une micropipette, 10µl d'extrait éthanolique de déchets de tomate (0,02g/ml dans le DMSO) ont été injecté sur les disques. Ces derniers ont été déposés sur le milieu ensemencé à l'aide d'une pince stérile (3 disques dans chaque boîte) et les disques témoins ont reçu 100µl de DMSO. Les boîtes sont ensuite

prises dans le réfrigérateur à 4°C /2h puis incubées à 37°C pendant 24 heures. La lecture des résultats se fait par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions autour des disques [18].

▪ Souches fongiques

Le protocole d'ensemencement est similaire à celui cité ci-dessus, le milieu de culture utilisé est le milieu PDA. Dans ce tests, l'inoculum est prélevé par un écouvillon à partir d'une boites contenant l'espèce fongique à tester, puis le frotter à trois reprises sur toute la surface gélosée de façon à former des stries serrées, en tournant la boite à environ 60 ° après chaque application pour obtenir une distribution égale de l'inoculum. Une fois les boites sont ensemencées et les extraits sont déposés, les boites sont incubées à 25 °C pendant 48 h. après incubation, les diamètres des zones d'inhibition sont mesurés [18] (figure IV.13).

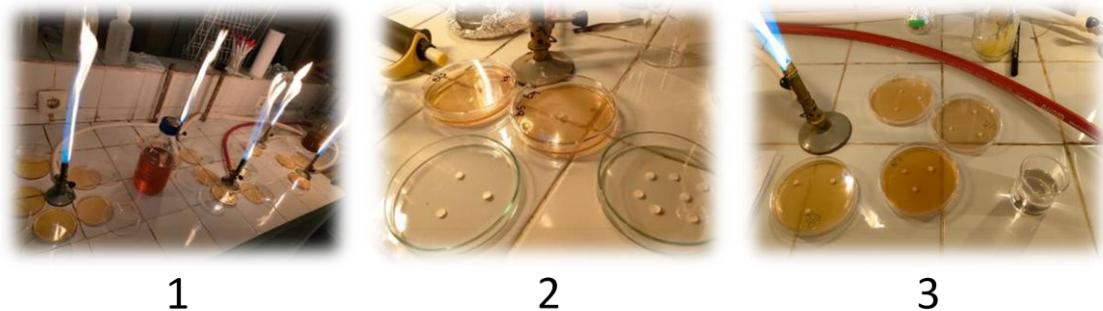


Figure IV.13 : Etapes d'ensemencement des différentes souches.

IV.11. Analyse par UV-visible

✚ Principe

Le principe de la spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par des molécules dans la gamme 190-800 nm, correspondant à l'UV (190-400 nm) et au visible (400-800 nm).

IV.12. Analyse par Microscope Optique

Le fonctionnement d'un microscope est assez standard. Les microscopes optiques, comme le Nikon Basler Eclipse, utilisent une combinaison de lentilles et de sources lumineuses pour agrandir et éclairer des échantillons afin de permettre une observation détaillée.

Voici une description générale du fonctionnement d'un microscope optique :

- Eclairage : une source de lumière (comme une lampe) illumine l'échantillon. La lumière peut passer directement à travers l'échantillon ou être réfléchi par celui-ci, en fonction du type d'observation effectuée.
- Objectif : la lumière passe ensuite à travers une première lentille appelée l'objectif. L'objectif sert à agrandir l'image de l'échantillon.
- Oculaire : l'image agrandie est ensuite projetée vers le haut à travers un second système de lentilles appelé oculaire. L'oculaire permet à l'observateur de regarder l'image agrandie et de la percevoir de manière plus claire et plus nette.
- Mise au point : un mécanisme de mise au point permet de faire varier la distance entre l'objectif et l'échantillon afin de rendre l'image plus nette et plus précise.

Comme le montre la figure (IV.14).



Figure IV.14 : Microscope optique.

Références bibliographiques

- [1]. L.D. Ferreira Marczak. (2016). Extraction of pectin from passion fruit peel assisted by ultrasound, *LWT – Food Sci. Technol.* 110–115.
- [2]. K. Chand, C. Jiao, M. N. Lakhan, A. H. Shah, V. Kumar, D. E. Fouad, et al., "Green synthesis, characterization and photocatalytic activity of silver nanoparticles synthesized with *Nigella Sativa* seed extract," *Chemical Physics Letters*, vol. 763, p. 138218, 2021.
- [3]. Singleton VL, Rossi JA. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic photungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, 16,144-158.
- [4]. Singoleton V., Orthofer R et Lamuela-Raventos R. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxydants by means of folin-ciocalteau reagent. *Methode of enzymologie*. P : 299, 152- 178.
- [5]. Kamazawa S, Tanguchi M., Suzuki Y., Shimra M., Kwon M-S et Nakayama T. 2002. Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. P : 50, 373 – 377.
- [6]. Brand-williams W, Cuvelier ME, Berset C. 1995, use of a free radical method to evaluate antioxydant activity. *LWT-Food sci Technol.* p : 25-30.
- [7]. Bouguerra Ali, 2012. Etude des activités biologiques de l’huile essentielle extraite des grains de *Foeniculum vulgare* Mill, en vue de son utilisation comme conservateur alimentaire.
- [8]. Endo T, Fukunaga T, Yoshimura T, Esumi K. (2006). Scavenging DPPH radicals catalysed by binary noble metal-denderimer nanocomposites. *Journal of colloid and interface Science* ,302 ,516-521.
- [9]. LEMJALLAD Lamiaa Etude phytochimique et évaluation de différentes activités des extraits de *pimpinella anisum*.(2015)
- [10]. Harris G.G., Brannan R.G.2009. Apriliminary evaluation of antioxydant comprouds, reducing potentiel, and radical scavening of pawpaw, (*Asimia tribloba*) fruit pulp from different stages of ripeness. *LWT-Food science and Technology*. P : 42 :275-279.
- [11]. Pitt, JI. (1988). An appraisal of identification methods for *Penicillium* species. Novel taxonomic criteria based on temperature and water relations. *Mycology* ,65, 1135-1157.

- [12]. Licitra G. (2013) .Etymologia : Staphylococcus .Emerging Infections Diseases ,19 ,1553.
- [13]. Wertheim Hf, Melles DC, Vos MC, Van Leeuwen W, Van Belkum A, Verbrugh HA, Nouwen JL. (2005) .The role of nasal carriage in Staphylococcus aureus infections. Lancet Infect Dis, 5, 62-751.
- [14].<https://www.google.com/search?q=bassillus+subtilis&oq=bassillus+subtilis&aqs=chrome..69i57j46i13j0i1317.35851j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>
- [15]. Sagar Aryal, 2020. Microbe Note. Escherichia coli (E. coli)- An Overview. 03 Juin 2021, <https://microbenotes.com/escherichia-coli-e-coli/>
- [16]. Morin O. (1994). *Aspergillus* et aspergillose : biologie. Edition techniques Encyclopédie Médico-chirurgicale (Elsevier Paris), Maladies infectieuses, 8-600-A-10.
- [17]. Karabay-Yavasoglu NU, Sukatar A, Ozdemir G, Horzum Z. (2007). Antimicrobial Activity of volatile components and various extracts of the red agla Jania rubens. Phytotherapie research, 21 ,153-156.
- [18]. Khodayri M, Basti AA, Khanjari A , Misaghi A, Kamkar A, Shotorbani PM, Hamedi H .(2018). Effect of poly (lactic acid) films incorporated with different concentrations of Tanacetum balsamita essential oil, propolis ethanolic extract and cellulose nanocrystals on shelf life extension of vacuum-packed cooked sausages .Food packaging and shelf life, 19,200-209.

Chapitre V

Résultats et discussions

Chapitre V

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus ainsi que les interprétations et les conclusions que nous en avons tirées.

V.1. Résultats de synthèse des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent sont synthétisées à l'aide d'extrait de tomate. Nous observons la coloration brune en solution aqueuse dans les 24 heures (figure V.6) en raison de l'excitation des vibrations de Plasmon de surface dans les nanoparticules d'argent [1]. En raison de l'abondance des groupements carboxyles, carbonyles, hydroxyles et phénols dans d'extraits aqueux de la tomate, ces derniers peuvent réduire le cation Ag^+ et stabiliser les NPs d'argent ainsi formées via ces groupements [2,3].



Figure V.1: Synthèse des nanoparticules d'argent.

Le changement de couleur de la solution est dû à excitation des vibrations de Plasmon de surface des Ag NPs.

V.2. Teneur en polyphénols

La teneur totale en polyphénols d'EDT a été déterminée par spectrophotométrie à l'aide du réactif Folin-Ciocalteu. Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalents acide gallique par 100g de la matière sèche (mg EqAG/100g de MS), en utilisant l'équation de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique ($y = 0,1229x + 0,0008$ $R^2 = 0.9983$).

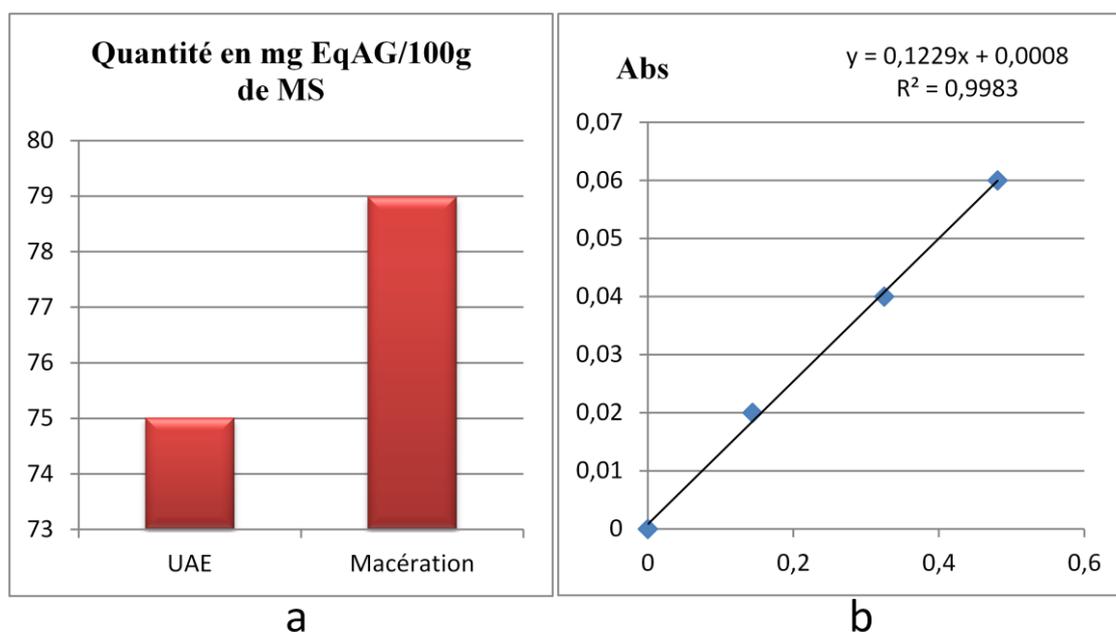


Figure V.2 : a. Histogramme de la teneur en polyphénols d'EDT réalisé par deux extractions.
b. Courbe d'étalonnage d'acide gallique.

Les teneurs en polyphénols totaux sont variables selon la méthode d'extraction. Les résultats montrent que l'extraction par macération d'EDT est plus riche en polyphénols de l'ordre de 78,99mg EqAG/100g de MS. En revanche, la teneur en polyphénols d'EDT de l'UAE est plus faible et est de 75,01mg EqAG/100gde MS. Ces différences peuvent être dues aux conditions d'extraction tel que ; la nature du solvant utilisé, le temps d'extraction ainsi les températures utilisées.

Les résultats présentés dans la figure (V.2), indiquent que l'EDT analysés par les deux extractions contient des quantités de composés phénoliques.

Conformément à d'autres études similaires, les composés phénoliques totaux des extraits de pulpe de tomate variaient entre 148 et 220,21mg GAE/100g de poids sec, dont les flavonoïdes représentaient 22 et 41.54mg GAE/100g de poids sec [4].

Les résultats obtenus mettent en évidence le potentiel de réutilisation des déchets de transformation de la tomate comme source fiable de composés bioactifs et favorisent la mise en œuvre d'un plan de recyclage durable pour le développement d'une nouvelle génération d'ingrédients fonctionnels et d'additifs naturels.

V.3. Activité anti-oxydante

L'activité antioxydante est obtenue par une méthode radicalaire (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) DPPH dans laquelle un radical libre stable DPPH est piégé par une molécule antiradicalaire, le choix de ce test est basé sur la réduction de solutions alcooliques de DPPH en présence d'antioxydants pour mesurer leur capacité à réduire ce radical. Le résultat du test au DPPH de l'EDT est présenté dans le graphe suivant :

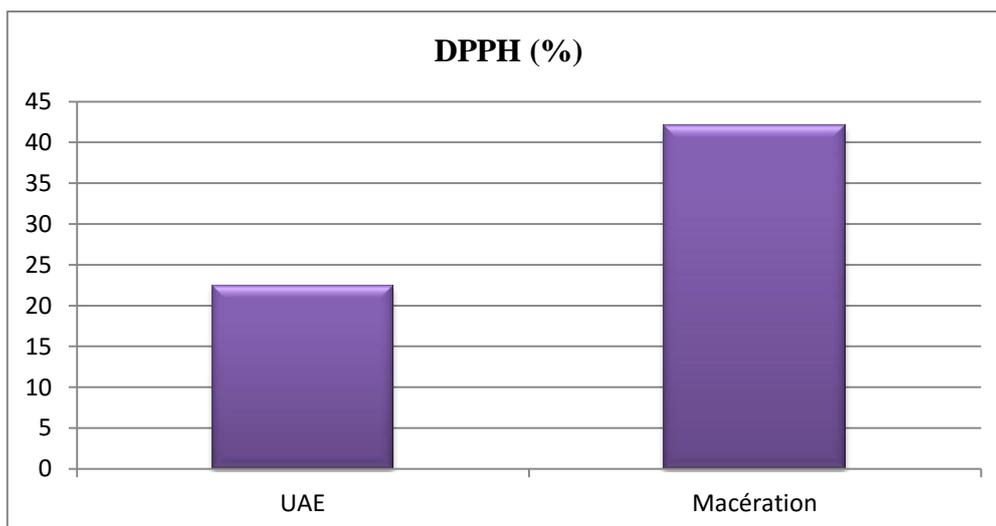


Figure V.3 : Histogramme de DPPH de l'EDT.

L'analyse des résultats de l'activité anti-radicalaire révèle que l'EDT présente l'activité la plus importante de l'ordre 42,055% dans l'extraction par macération. Alors que dans l'UAE de l'EDT, nous pouvons constater que la valeur d'ordre 22,472% est moyennement efficace.

L'activité anti-oxydante de l'extrait pourrait être affectée par de nombreux facteurs. Yi et al. [5] ont rapporté que la teneur en lycopène, le rapport de l'isomère du lycopène ainsi que d'autres caroténoïdes ou d'autres composés bioactifs ont affecté son activité anti-oxydante.

V.4. Résultats d'analyse spectrométrique à transformation de Fourier IR

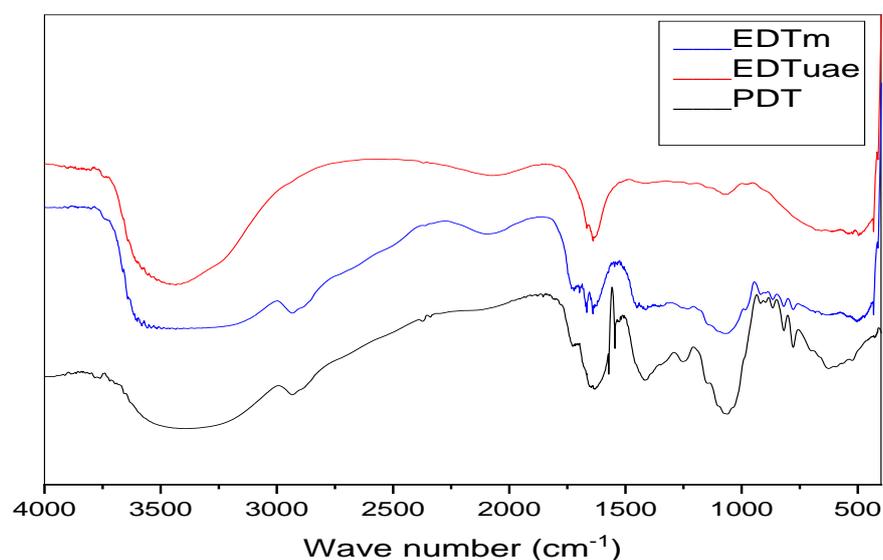


Figure V.4 : Spectre infrarouge de PDT, EDTm et EDTuae.

La figure V.4 représente les spectres infrarouges de la poudre de déchets de la tomate, l'extrait obtenu par macération ainsi l'extrait obtenu par ultrasons respectivement.

D'après les spectres IR-FT obtenus (figure V.3), on remarque que la poudre de déchets de tomate et l'EDT par macération ont une presque la même structure. Cependant, l'intensité des différents pics d'absorption de l'EDT par UAE s'est avérée différente de celle de l'EDT par macération et de PDT. Cette différence est due à la méthode d'extraction et au solvant utilisé.

En ce qui concerne les spectres obtenus, nous observons :

- Des bandes observées dans les trois spectres :
 - Une large bande d'absorption située entre $3200-3600\text{cm}^{-1}$ qui est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements -OH d'alcool.
 - Une bande située aux alentours de 1700cm^{-1} qui attribuée aux vibrations des groupements C=O des acides carboxyliques et des acétones aromatiques.
- Des bandes qui n'existent pas dans le spectre de l'extrait obtenu par ultrasons :
 - Deux pics centrés entre $2860-2960\text{cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des groupements C-H et N-H.
 - Des bandes entre $1640-1666\text{cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongations des liaisons C=C des alcènes, la liaison asymétrique (N-H) qui est due à la présence des flavonoïdes et des acides aminés [6].

- Une bande située entre $1435-1470\text{cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations de déformations des groupements C-H.
- Une bande à 1250cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongations des liaisons C-O.
- Une bande entre $1020-1120\text{cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons C-O des acides et des esters [7].
- Une bande entre $860-900\text{cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations de déformation des liaisons $\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ des composés aromatiques.

D'après ces observations nous avons constatées que l'extraction par macération a préserver la totalité de la composition chimique de la poudre utilisé contrairement à l'extraction effectuée par ultrasons. Cela peut être expliqué par la fragilité de notre poudre vis à vis les ultrasons, les hautes températures ainsi les solvants organiques. Les conditions utilisées lors de l'extraction par ultrasons favorisent la dégradation de divers composés, on peut citer les polyphénols comme constituants sensibles et fragiles. Selon la littérature, la sonication a simultanément amélioré le processus d'hydratation et de gonflement, tout en facilitant le transfert de masse des constituants solubles vers le solvant d'extraction [8]. Ce qui nous a permis de conclure que les eaux permettent d'améliorer les processus d'extraction existants en raison des avantages qu'ils offrent dont un temps d'extraction plus court, une température d'extraction modérée ce qui est un bénéfice pour les composés sensibles à la chaleur [9]. Cette différence peut être expliquée par le fait que la tomate est un produit agricole très sensible et différents des plantes tel que les feuilles d'olivier d'un point de vue physicochimique.

V.5. Résultats d'évaluation de l'activité antimicrobienne

- **Espèces bactériennes**

L'activité antimicrobienne de l'EDT a été examinée par la méthode d'inoculation (Mueller-Hinton) sur milieu gélosé solide. Le test a été estimé par le diamètre de la zone d'inhibition au tour du disque contenant l'EDT testé contre trois souches de référence contenant deux bactéries Gram⁺ et une bactérie Gram⁻.

Après incubation à 37°C pendant 24h, l'EDT s'est avéré avoir une faible activité antimicrobienne. Comme le montre le (tableau V.1):

Tableau V.1 : Diamètres de la zone d'inhibition.

	ESSAI1	ESSAI2	DMSO	MH
S. aureus	6	5,7	-	-
B. subtilis	2	2.2	-	-
E. coli	2,3	2,1	-	-

L'effet antibactérien des EST peut être utilisé dans les industries pharmaceutiques et alimentaires pour conserver les aliments et prévenir la détérioration microbienne. Des graines contenant des déchets de traitement de tomates ont été fermentées à l'aide de *Bacillus subtilis* pour produire un hydrolysate avec une activité antibactérienne et antioxydante potentielle, ces hydrolysats ont montré une puissante activité antioxydante contre *Bacillus cereus* et *E.coli*, réduisant leur puissance. Jusqu'à 69,8% et 29,8% de croissance respectivement [10]. Les chercheurs ont déclaré que les propriétés antibactériennes de l'hydrolysate sont dues aux peptides bioactifs produits pendant la fermentation. Les teneurs en phénol et en caroténoïdes des déchets de transformation de dix variétés de tomates étaient similaires en corrélation avec les propriétés antibactériennes [11].

Selon la (figure V.5) l'extrait a montré une activité antibactérienne prometteuse contre les bactéries Gram positives telles que: *Staphylococcus aureus* avec une concentration minimale inhibitrice 0,625mg de déchets de tomate/ml.

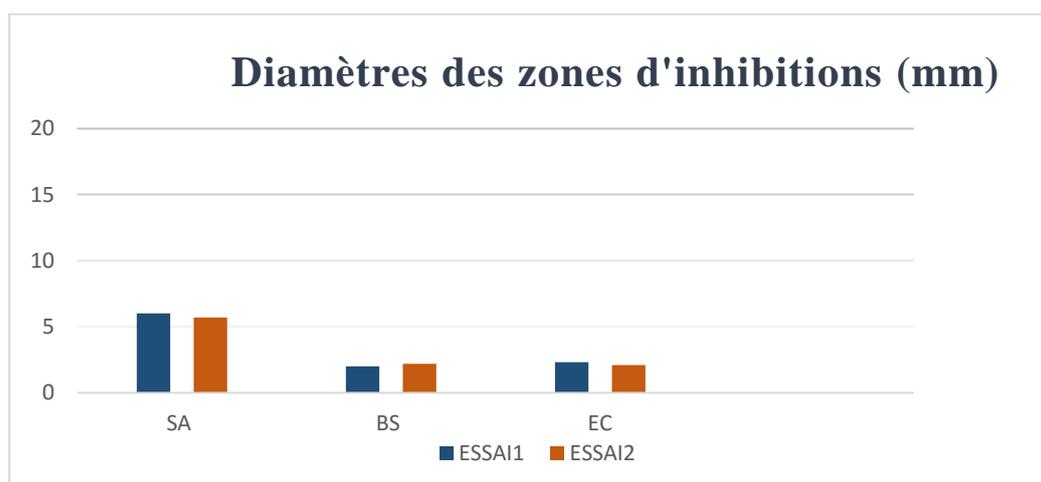


Figure V.5 : Histogramme d'activité antimicrobienne.

On remarque que nos résultats ne sont pas compatibles avec les résultats des auteurs, c'est dû soit à la conservation d'EDT soit à la concentration de ce dernier dans le DMSO.

- **Espèces fongiques**

Pour étudier et évaluer l'activité antifongique de l'EDT, deux souches fongiques ont été incluses, *Aspergillus niger* et *Penicillium* sp ont été utilisés.

Les résultats des tests d'activité antifongique indiquée ont montrés que l'EDT ne présentait pas d'activité antifongique contre ces espèces fongiques, comme le montre la figure (V.6).

L'absence de l'activité antifongique est due à plusieurs facteurs tels que la méthodologie, les micro-organismes testés et les extraits utilisés [12].

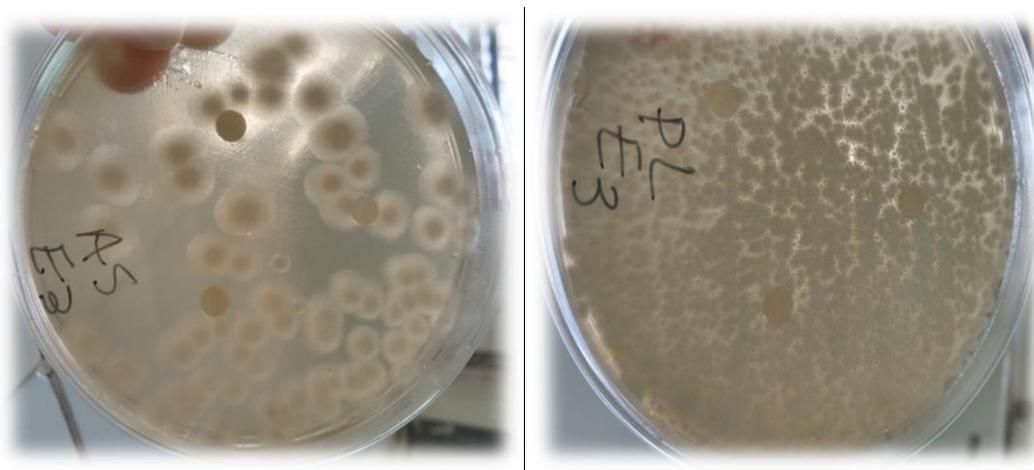


Figure V.6 : Résultats d'analyse antifongique.

V.6. Résultats d'analyse par spectroscopie UV-visible

La formation d'Ag NPs synthétisés par l'EDT a montré la bande d'absorbance bien définie à 432 et 450 nm (Figure V.7). Le bon développement des bandes indiquent que les nanoparticules ont été formées avec succès par l'extrait, sachant que la bande située entre 300-400nm signifie l'agglomération des nanoparticules synthétisées. Cela indique clairement que des agents réducteurs sont présents dans l'EDT. De ce fait, les particules végétales jouent un rôle important dans la réduction du nitrate d'argent en nanoparticules d'argent.

Ce résultat est dû à une résonance plasmonique de surface (SPR), qui a déjà été bien documentée pour diverses nanoparticules métalliques avec des tailles allant de 2 nm à 100 nm [13].

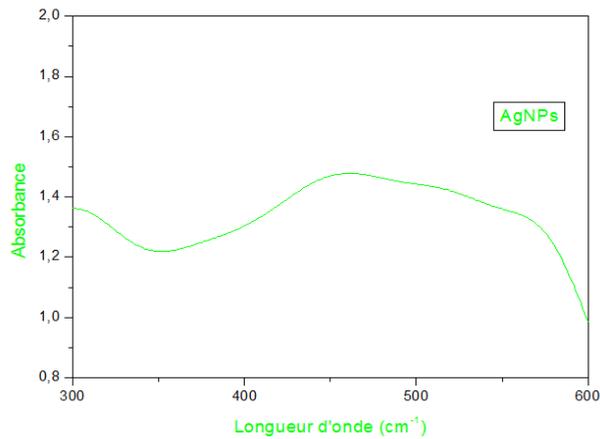


Figure V.7: Spectre UV-visible de nanoparticules d'argent synthétisées.

- Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent

Le mécanisme de formation des nanoparticules est tiré de la littérature [14] en tenant compte du fait que l'extrait de la plante est très riche en polyphénols. La présence de Ag⁺ provoque l'oxydation des groupement hydroxyles pour former un complexe d'argent intermédiaire puis une quinone et des ions Ag⁺, ces dernier sont réduit en Ag métallique en présence d'électrons libres (figure V.8).

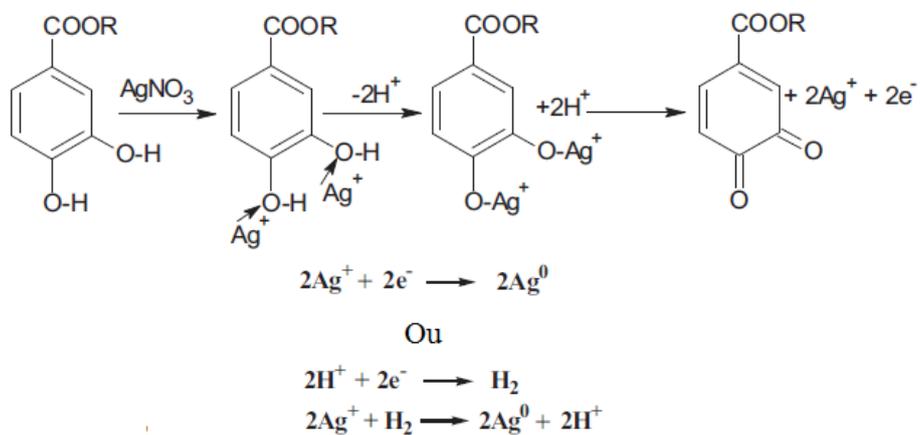


Figure V.8: Mécanisme de la réaction des d'Ag NPs.

La stabilité colloïdale des nanoparticules est assurée par l'interaction entre les hydrogènes des groupements phénoliques de l'extrait aqueux et les nanoparticules d'argent chargées négativement (figure V.9).

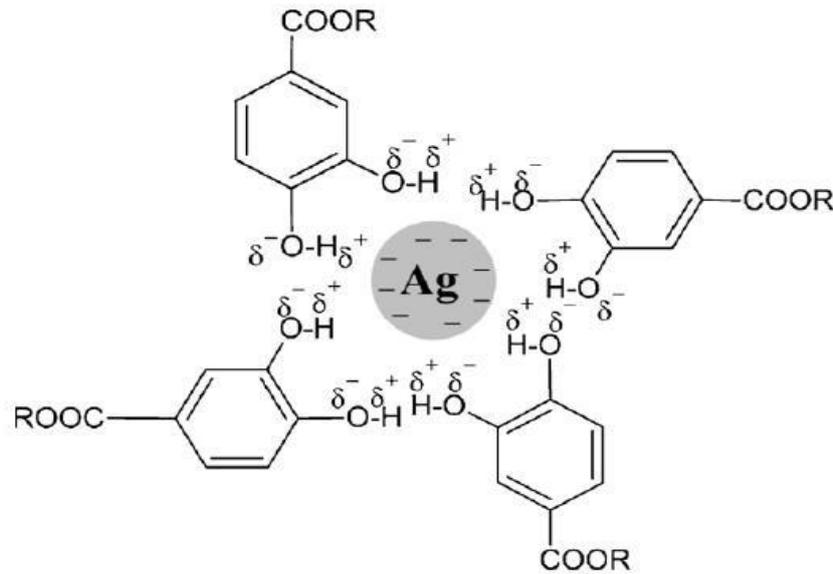


Figure V.9: Mécanisme de stabilisation d'Ag.

V.7. Résultats d'analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

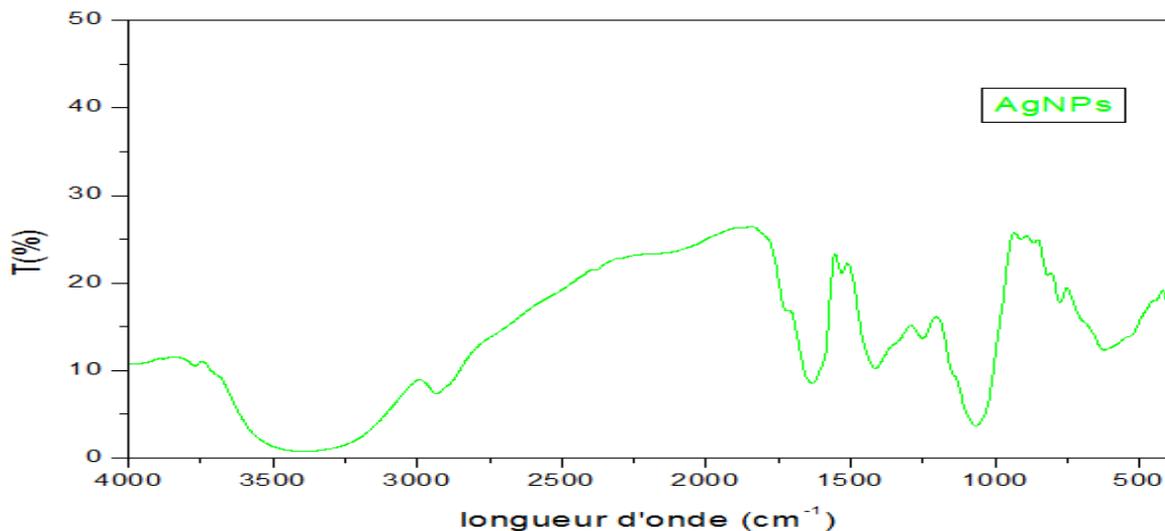


Figure V.10: Spectres FTIR d'Ag NPs synthétisés.

Le spectre FTIR d'Ag NPs synthétisé avec la tomate (Figure V.10), montre différents pics à 3500, 3495, 3480, 1625, 1630 et 1000 cm^{-1} . Le pic extrême et large à 3500–3200 cm^{-1} désigne les phénols et alcools liés par NAH, OAH et H-étirant respectivement les vibrations des groupes amide. Les pics apparaissant dans la gamme de 1700–1600 et 1300–1000 cm^{-1} désignent le C=O. Des composés nitro étirant la symétrie et des amines étirant C-N sont présents dans ces extraits végétaux qui sont responsables de la formation d'Ag NPs. On comparant ce spectre avec celui de l'extrait utilisé, nous avons remarqué l'apparition d'un

pic entre 1630-1650nm qui indique la formation des AgNPs. Selon les travaux de **L. Muhammad Nazim et al 2020** [15], le spectre des AgNPs synthétisées représente un pic à 1634 nm, comme pic indicateur de la synthèse.

Ces biomolécules pourraient jouer le rôle d'agents réducteurs et stabilisants. Conformément aux études précédentes, la bande apparaissant dans les gammes de 1700–1600 cm^{-1} dans le spectre indique la formation d'Ag NPs [13]. Nos résultats sont conforme aux travaux réalisés par **L. Muhammad Nazim et al en 2020** [15].

V.8. Résultats d'analyse du microscope optique

La Figure V.11 représente la morphologie de surface et la topographie de nanoparticules d'Ag synthétisées.

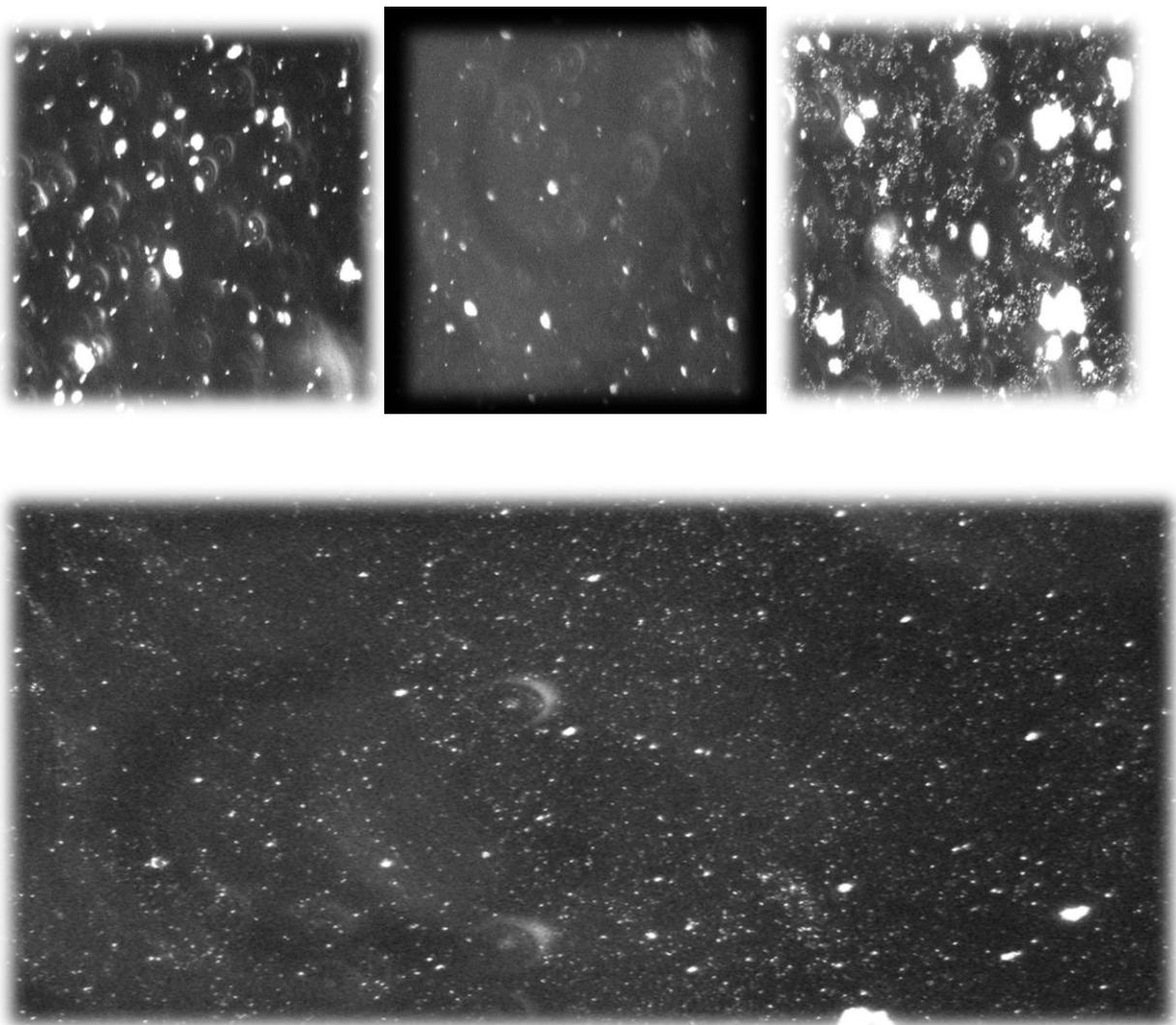


Figure V.11: Morphologie et topographie d'Ag NPs.

La (figure V.11) représente la morphologie et la taille des Ag NPs synthétisés. Dans cette section d'analyse nous avons prouvé la formation des nanoparticules d'argent dans toute les formules données par le MODDE6 en remarquant des flux de nanoparticules qui circules dans un seul sens, sur l'écran de l'ordinateur, l'ogiciel utilisé nous a donner la taille de ces nanoparticules en micromètre, les tailles obtenues sont inférieurs à 1 micromètre et d'une forme sphérique. En plus de ces flux, nous avons remarqué la présence des particules plus grosse de différentes formes et tailles qui passent de 6 à 10 micros mètres à l'état agglomérées ; cette observation est confirmée par la bande située entre 300-400 nm. Selon les travaux de **F. Gholamhoseinpoor et al. (2015)** [16], les nanoparticules d'argent synthétisées représentent des tailles moyennes de 20 nm en utilisant un extrait de plante de *Z. tenuior* (Zt). Ainsi, d'après les travaux de **K.Carbone et al en 2020** [17], les AgNPs sont synthétisées a partir de la peau de la tomate et elles représente une forme sphérique avec une taille de 23nm.

V.9. Obtention d'un optimum

Après la synthèse des nanoparticules d'argent par le MODDE 6 et la caractérisation de celle-ci nous avons inséré les valeurs des tailles obtenues comme réponse. Alors, le MODDE 6 nous a donné le tableau suivant :

Tableaux V.2: Matrice d'étude complétée

Nombre d'expériences	Extrait	Temps	Taille
1	3	8	6,1
2	10	8	19
3	3	15	7,2
4	10	15	23
5	3	10,3333	6
6	10	12,6667	21
7	5,33333	8	15
8	7,66667	15	16
9	6,5	11,5	14
10	6,5	11,5	13,2
11	6,5	11,5	13,9
12	6,5	11,5	13,8

✚ Analyses globales des résultats

- Analyse statistique

La figure V.8 représente un résumé des facteurs statistiques obtenus.

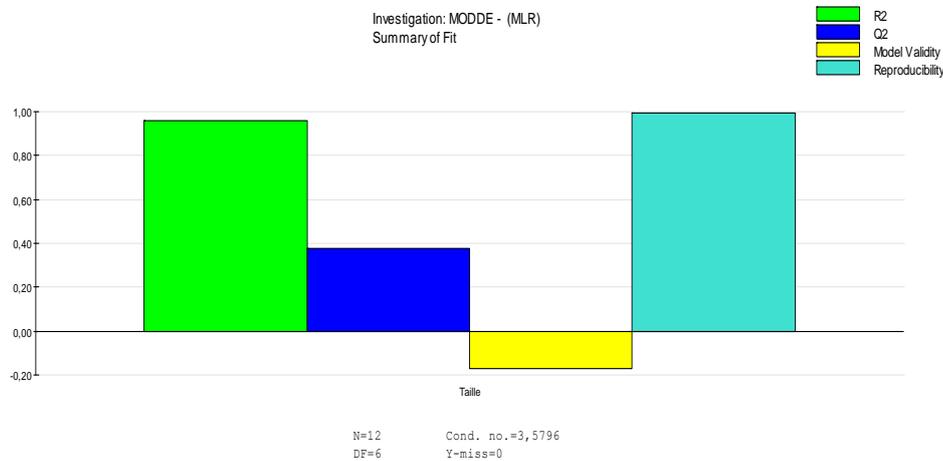


Figure V.12: Facteurs statistiques obtenus.

Pour mieux exploiter ces résultats, les valeurs numériques des caractéristiques statistiques les plus pertinents sont résumées dans le tableau (V.3).

Tableau V.3: Valeurs numériques des caractéristiques numériques.

Réponse	R2	Q2	Reproductibilité
Taille des AgNPs	0.957	0.378	1.00

Les paramètres statistiques R2 et Q2 traduisent respectivement, l’explication et la prédiction du modèle associé aux résultats obtenus. Lorsque ces deux derniers tendent vers l’unité, le modèle associé explique la variation et prédit la réponse totalement. En revanche lorsque R2 ou Q2 tendent vers 0, alors le modèle ne peut être utilisé ni pour expliquer la variation ni la prédiction des réponses. L’analyse de la variance (ANOVA) partitionne la variation totale de la réponse sélectionnée SS (Somme des carrés par rapport à la moyenne) en une partie dû au modèle de régression et l’autre partie dû aux résidus. De ce fait il est important d’avoir pour une réponse donnée de bons coefficients de corrélation et de prédiction. Dans le cadre de cette étude d’optimisation, nous tiendrons compte des deux paramètres.

Du tableau (V.3) on déduit : les deux paramètres $R^2=0.957$ et $Q^2= 0,378$ sont acceptables, cela veut dire que le modèle obtenu explique et prédit les pourcentages des facteurs (le taux d'extrait ainsi le temps d'agitation).

NB :

Après modélisation, le logiciel MODDE 6, ne peut pas nous proposer une équation mathématique, cela est dû à la réponse choisie. Pour obtenir une équation mathématique, il faut avoir deux réponses aux minimums.

✚ Caractérisation de l'optimum

L'optimum obtenu est caractérisé par une forme sphérique et une taille de 23nm. Cette méthode de diffusion des disques nous a permis de vérifier le pouvoir antibactérien de ce dernier vis-à-vis des souches bactériennes choisies. Après incubation à 37°C pendant 24h. Les résultats de l'activité antibactérienne de nanoparticules d'argent sont représentés dans les (figures V.13 et V.14) et le (tableau V.4):

Tableau V.4: Zone d'inhibition des nanoparticules d'argent contre diverses bactéries pathogènes.

Souches bactériennes	Zone d'inhibition
E.coli	11mm
S. aureus	15mm

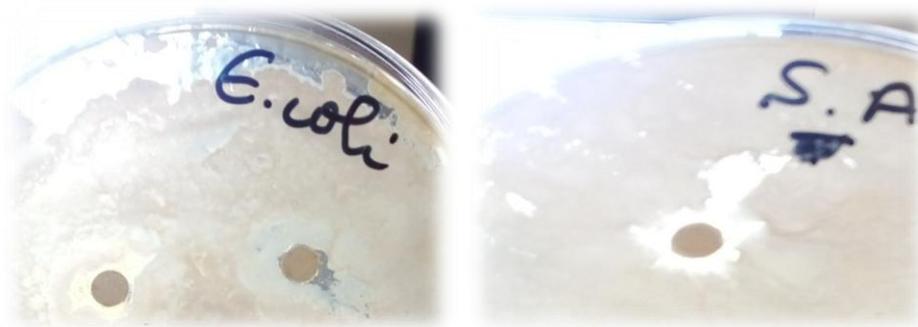


Figure V.13: Zone d'inhibition des nanoparticules d'argent contre les bactéries utilisées.

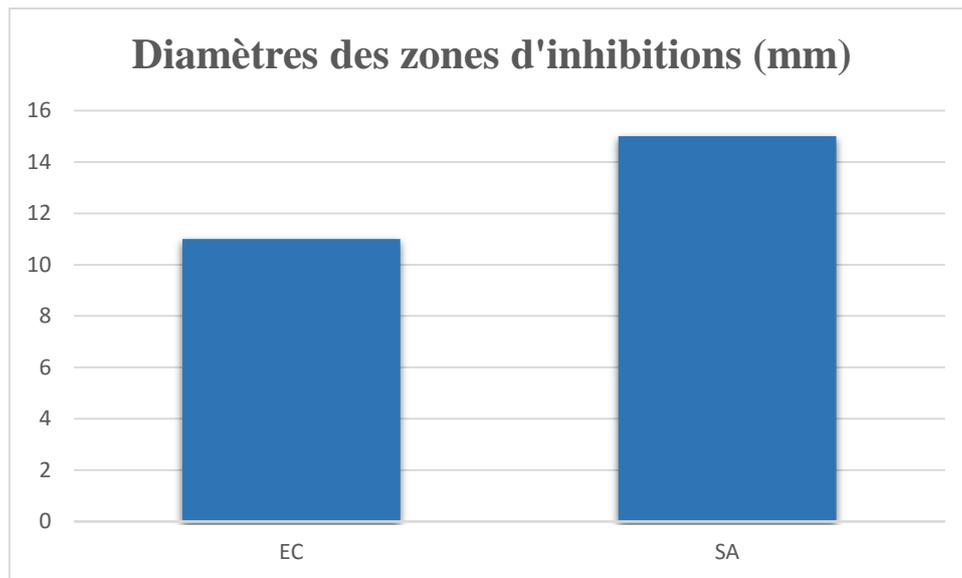


Figure V.14 : Histogramme d'activité antibactérienne de l'optimum contre diverses souches bactériennes pathogènes.

Les nanoparticules d'argent se sont montrées plus actives sur la bactérie à Gram-positif (*Staphylococcus aureus*), avec une zone d'inhibition de (15mm). Sur la bactérie à Gram-négatif, notamment l'*E.coli*, la valeur est moins importante (11 mm). Ce résultat indique que les bactéries Gram-positives sont plus sensibles que les bactéries Gram-négatives. L'activité bactéricide des AgNPs contre un large éventail de bactéries a été prouvée dans plusieurs études [18, 19, 20]. Le mécanisme de l'activité bactéricide des AgNPs est très probablement dû à la fixation des AgNPs à la paroi cellulaire et à la génération des radicaux libres.

Selon d'autres études similaires, les résultats montrent le contraire, peut-être lié à différentes structures de paroi cellulaire et à différents mécanismes antibactériens de l'argent sur différentes cellules [21]. Par exemple, les bactéries Gram-négatives ont une fine couche de peptidoglycane, tandis que les bactéries Gram-positives ont une couche épaisse de peptidoglycane plus résistante à la diffusion d' Ag^+ [22].

Références bibliographiques

- [1]. Song, J. Y., & Kim, B. S. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and biosystems engineering*, 32(1), 79-84.
- [2]. Selvaraj Raja, V. R., Varadavenkatesan Thivaharan. "Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Calliandra haematocephala* leaf extract, their antibacterial activity and hydrogen peroxide sensing capability." 10: 253–261. 2015.
- [3]. P.C. Nagajyothi, K.D. Lee, Synthesis of plant-mediated silver nanoparticles using *Dioscorea batatas* rhizome extract and evaluation of their antimicrobial activities, *J. Nanomater.* 2011. [147] Padma S. Vankar • Dhara Shukla, Biosynthesis of silver nanoparticles using lemon leaves extract and its application for antimicrobial finish on fabric, *Appl Nanosci*, 2:163–168. 2012.
- [4]. Silva, YPA, Borba, BC, Pereira, VA, Reis, MG, Caliari, M., Brooks, MSL, Ferreira, TAPC (2018). Caractérisation d'un sous-produit de la transformation de la tomate en vue de son utilisation comme ingrédient alimentaire fonctionnel potentiel : composition nutritionnelle, activité antioxydante et composés bioactifs. *Journal international des sciences alimentaires et de la nutrition*, 1–11.
- [5]. Yi, C., Shi, J., Xue, S.J., Jiang, Y. and Li, D. (2009). Effects of supercritical fluid extraction parameters on lycopene yield and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 113(4), 1088–1094. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.083>.
- [6]. Oroian, M., Ursachi, F., & Dranca, F. (2020). Influence of ultrasonic amplitude, temperature, time and solvent concentration on bioactive compounds extraction from propolis. *Ultrason Sonochem*, 64, 105021. doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105021.
- [7]. Johnson, Joel B, Kerry B Walsh, and Mani Naiker.2023. The use of Infrared Spectroscopy for the Quantification of Bioactive Coumpounds in Food: A Review.
- [8]. Annegowda, H., et al., Effect of extraction techniques on phenolic content, antioxidant and antimicrobial activity of *Bauhinia purpurea*: HPTLC determination of antioxidants. *Food analytical methods*, 2012. 5(2): p. 226-233.
- [9]. Pradal, D., Eco-procédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit agro-alimentaire, 2016, Lille 1.
- [10]. A. Moayedi, M. Hashemi, M. Safari, Valorisation des protéines de déchets de tomate par la production d'hydrolysats antioxydants et antibactériens par le protéolytique *Bacillus subtilis*

: optimisation des conditions de fermentation, *J. Food Sci. Technol.* 53 (1) (2016) 391–400, <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1965-2>.

[11]. K. Szabo, Z. Diaconeasa, AF Cătoi, DC Vodnar, Dépistage de dix variétés de tomates traitant les déchets pour les composants bioactifs et leurs activités antioxydantes et antimicrobiennes connexes, *Antioxydants* 8 (8) (2019) 292, <https://doi.org/10.3390/antiox8080292>.

[12]. Pattnaik S 1, Subramanyam VR ,Kole C. 1996. Antibacterial and antifungal activity of ten essential oils in vitro. *86(349):237-246*.

[13]. K. Chand, C. Jiao, M. N. Lakhan, A. H. Shah, V. Kumar, D. E. Fouad, et al., "Green synthesis, characterization and photocatalytic activity of silver nanoparticles synthesized with *Nigella Sativa* seed extract," *Chemical Physics Letters*, vol. 763, p. 138218, 2021.

[14]. Mei Ling Zou, Ming Liang Du, Han Zhu, Cong Sheng Xu, Ni Li, Ya Qin Fu, Synthesis of silver nanoparticles in electrospun polyacrylonitrile nanofibers using tea polyphenols as the reductant *Polymer engineering and science* , 2013.

[15]. *Illicium verum* as a green source for the synthesis of silver nanoparticles and investigation of antidiatom activity against *Paedocyllum Tricornutum* Muhammad Nazim Lakhan 1, Rongrong Chen 1, Altaf Hussain Shar 1, Kishore Chand 1, Muhammad Basit Chandio2 , Ahmer Hussain Shah3, Mukhtiar Ahmed 1, Rizwan Ahmed4 , Jun Wang 1 Vol. 3, No. 1 | January - June 2020.

[16]. Oves, M., Aslam, M., Rauf, M. A., Qayyum, S., Qari, H. A., Khan, M. S., ... & Ismail, I. M. (2018). Antimicrobial and anticancer activities of silver nanoparticles synthesized from the root hair extract of *Phoenix dactylifera*. *Materials Science and Engineering: C*, 89, 429-443.

[17]. Ajitha, B., Reddy, Y. A. K., & Reddy, P. S. (2014). Biogenic nano-scale silver particles by *Tephrosia purpurea* leaf extract and their inborn antimicrobial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 164-172.

[17]. Carbone, Katya, *Agricultural Economy Analysis*, Entrico Santangelo, Riccardo Frosinini, and *Agricultural Economy Analysis*. 2020. Green Synthesis of silver nanoparticles from hyperpigmented tomato skins and preliminary evaluation of the insecticidal, no. February 2021.

[18]. Oves, M., Aslam, M., Rauf, M. A., Qayyum, S., Qari, H. A., Khan, M. S., ... & Ismail, I. M. (2018). Antimicrobial and anticancer activities of silver nanoparticles synthesized from the root hair extract of *Phoenix dactylifera*. *Materials Science and Engineering: C*, 89, 429-443.

[19]. Ajitha, B., Reddy, Y. A. K., & Reddy, P. S. (2014). Biogenic nano-scale silver particles by *Tephrosia purpurea* leaf extract and their inborn antimicrobial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 164-172.

[20]. Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T., ... & Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 30(10), 499-511.

[21]. Kora, A.J. and Sashidhar, R.B., 2015. Antibacterial activity of biogenic silver nanoparticles synthesized with gum ghatti and gum olibanum: a comparative study. *The Journal of antibiotics*, 68(2), pp.88-97.

[22]. Saravia, S.G.G.D., Rastelli, S.E., Angulo-Pineda, C., Palza, H. and Viera, M.R., 2020. Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles and graphene oxide-silver nanoparticle composites. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25(2).

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons synthétisé avec succès des nanoparticules d'argent à base d'extrait de déchets de la tomate obtenue par macération, confirmé par le changement de couleur qui signifie la réduction des ions Ag. Les nanoparticules synthétisées ont été caractérisées par des mesures UV-Vis, FTIR et Microscope optique comme suit :

- ✓ L'analyse par spectroscopie UV-visible a montré une bande d'absorbance bien définie à 432 et 450nm ce qui indique la présence des agents réducteurs dans l'EDT.
- ✓ L'analyse par la spectroscopie Infrarouge FTIR a montré un pic entre 1700 - 1600cm⁻¹ atteste la formation des AgNPs.
- ✓ Le motif Microscope optique a mis en évidence des points sphériques brillants avec des distributions de tailles comprise entre 6 et 23 nm.

Les AgNPs synthétisés ont été optimisés par un plan dit D-Optimal, ce dernier a donné un optimum de taille 22nm et de forme sphérique. Ce dernier a été caractérisé par deux souches bactériennes 'E.coli et S. aureus'. L'activité antimicrobienne a été bien démontrée par une zone substantielle d'inhibition de l'ordre de '11mm et 15mm' respectivement.

Cependant, il est important de noter que cette technologie n'est pas sans limites. Des études complémentaires sont nécessaires pour évaluer les aspects toxicologiques et environnementaux de l'utilisation de nanoparticules d'argent dans les emballages alimentaires et il est essentiel de garantir la sécurité et l'innocuité de ces emballages avant de les introduire massivement sur le marché.

Résumé

Résumé

La biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNP_s) est importante pour des applications dans de nombreux domaines. L'extrait de déchets de tomate a été utilisé comme agent réducteur et agent de coiffage pour la biosynthèse des AgNP_s car le dosage de piégeage des radicaux libres DPPH, la capacité antioxydante totale, la détermination du contenu phénolique total a confirmé que l'extrait utilisé a de puissant agent antioxydant ; peut être utilisé comme un piègeur efficace de radicaux libres. La spectroscopie UV a révélé un pic à 450 nm, indiquant la formation d'AgNP_s. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a révélé la liaison de divers groupes fonctionnels aux ions argent dans les NP de l'extrait de déchets de tomate. Les AgNPs biosynthétisés ont également montré une bonne activité antibactérienne contre *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*.

Mots clés : biosynthèse, nanoparticules d'argent, agent réducteur, radicaux libre.

Abstract

The biosynthesis of silver nanoparticles (AgNPS) is important for applications in many fields. Tomato waste extract was used as reducing agent and capping agent for AgNPS biosynthesis as DPPH free radical scavenging assay, total antioxidant capacity, total phenolic content determination confirmed that the extract used has powerful antioxidant agent; can be used as an effective free radical scavenger. UV spectroscopy revealed a peak at 450 nm, indicating the formation of AgNPS. Fourier transform infrared spectroscopy revealed the binding of various functional groups to silver ions in NPs of tomato waste extract. The biosynthesized AgNPs also showed good antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

Key words: biosynthesis, silver nanoparticles, reducing agent, free radicals.