

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



MEMOIRE DE MASTER

En Chimie



Spécialité : Chimie des Produits Naturels

ETUDE ET VALORISATION DES FUROCOUMARINES PHOTO- ACTIVES DU GENRE *RUTA*

Par

Nesrine BATEL

Kaouther BAZERIA

devant le jury composé de :

Z. Zeffouni	Maitre de conférences B, U. de Blida 1	Présidente
F. Ben merad	Maitre assistante A, U. de Blida 1	Examinatrice
H. Boutoumi	Professeur, U. de Blida 1	Promoteur
A. Drioueche	Docteur, U. de Blida 1	Co-Promotrice

Blida, juillet 2021

RESUME

L'utilisation des furocoumarines en médecine pour le traitement du vitiligo et du psoriasis est en vogue par contre l'exploitation de ces mêmes molécules comme sensibilisant couplée avec la photocatalyse pour la photodégradation des polluants organiques réfractaires est rare.

Les furocoumarines utilisées dans ce travail ont été obtenus par extraction à partir de l'espèce de la famille des Rutacées (*Ruta chalepensis L*), de la région de Blida avec un rendement de 0.36%.

L'identification de ces coumarines a été confirmée premièrement grâce à la révélation UV sur des plaques CCM en gel de silice élué avec un mélange de solvant (hexane/acétate d'éthyle), suivi de l'enregistrement du spectre UV-Vis dans l'hexane caractérisé par la présence de plusieurs bandes d'absorptions de 200 jusqu'à 400 nm et grâce aussi aux pics caractéristiques des furocoumarines comme le pic de la fonction carbonyle des endoesters localisé à 1726 cm^{-1} .

L'application de ces furocoumarines dans la photodégradation comme photosensibilisateurs a permis l'obtention d'un taux de dégradation de 37%.

Le couplage de la photosensibilisation avec la photocatalyse a travers l'addition des furocoumarines dans le procédé de photodégradation du BM par irradiation UV-vis en présence de CdS comme photocatalyseur a eu un effet synergique car le taux de photodégradation par photocatalyseur était de 67% et il a atteint un taux de 90% cet effet bénéfique est dû à l'incorporation des furocoumarines dans la photocatalyse.

Mots clés : Extraction, Furocoumarines, Photosensibilisation, photocatalyse, Couplage, Photodégradation, Bleu de méthylène.

ABSTRAT

The use of furocoumarins in medicine for the treatment of vitiligo and psoriasis is in vogue but the exploitation of these same molecules as a sensitizer coupled with photocatalysis for the photodegradation of refractory organic pollutants is rare.

The furocoumarins used in this work were obtained by extraction from the species of the Rutaceae family (*Ruta chalepensis* L), from the Blida region with a yield of 0.36%.

The identification of these coumarins was confirmed firstly by UV revelation on TLC plates in silica gel eluted with a mixture of solvent (hexane/ethyl acetate), followed by the recording of the UV-Vis spectrum in hexane characterized by the presence of several absorption bands from 200 to 400 nm and also thanks to the characteristic peaks of the furocoumarins like the peak of the carbonyl function of the endoesters located at 1726 cm^{-1} .

The application of these furocoumarins in the photodegradation as photosensitizers has allowed to obtain a degradation rate of 37%.

The coupling of photosensitization with photocatalysis through the addition of furocoumarins in the process of photodegradation of BM by UV-vis irradiation in the presence of CdS as photocatalyst had a synergistic effect because the rate of photodegradation by photocatalyst was 67% and it reached a rate of 90%

Keywords : Extraction, Furocoumarins, Photosensitization, photocatalysis, Coupling, Photodegradation, Methylene blue.

هذه الجزيئات نفسها	البهاق والصدفية	الفوروكومارين
.	العضوية	التحفيز
Rutacées (<i>Ruta Chalepensis L</i>)	هذا	الفوروكومارين
		البليدة 0.36 .
هلام السيليكا TLC		تأكيد تحديد هذه الكومارين
بتسجيل طيف UV-Vis في الهكسان الذي	المذيب (الهكسان / أسيتات الإيثيل)	مزجها بمزيج
المميزة للفوروكومارين	200 400 وأيضًا	العديد
	1726 -1.	وظيفة الكاربونيل
37 .	ضوئية	تطبيق هذه الفوروكومارين
عملية	فوروكومارين	التحفيز
له تأثير	البنفسجية	لازرق الميثيلان طريق التشعيع
90 وهذا التأثير المفيد يرجع	67	
		الفوروكومارين التحفيز .
	فوروكومارين، حساسية ضوئية، تحفيز	المفتاحية:
		الميثيلان.

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée à l'université de BLIDA 1 au sein de deux laboratoires, laboratoire de Chimie des produits naturels et laboratoire de Génie chimique.

Nous tenons à remercier tout d'abord le professeur H. BOUTOUMI, à l'université de BLIDA 1, d'avoir accepté de nous encadrer, qui par son expérience et sa disponibilité a toujours su nous conseiller, nous guider, pour la confiance qu'il nous a accordée dans la réalisation de ce travail. Merci à vous, sans votre soutien permanent, ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Nous remercierons énormément A. DRIOUECHE, Docteur à l'université de BLIDA 1, notre Co-promotrice qui nous a fait l'honneur d'avoir veillé et dirigé ce travail par ses conseils pertinents et son aide précieuse et chaleureux.

Merci du fond de cœur à Madame K. MOUSSAOUI, Doctorante à l'université YAHIA FARES de MEDEA pour son aide et ses judicieux conseils.

Nous remercierons profondément Madame Z. ZEFFOUNI, Maître de conférences B à l'université de BLIDA 1, qu'elle nous 'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nos remerciements vont aussi à Madame F. BENMERED Maître assistante A à l'université de BLIDA 1, d'avoir l'honneur d'examiner ce travail.

Nous tenons à exprimer nos plus profondes gratitude à nos professeurs qui ont contribué à notre formation pour la qualité d'enseignement qu'ils nous ont prodigué au cours des années passées à l'université, pour leurs efforts, conseils et leurs patiences.

Une grande part de nos remerciements va à tous ceux qui nous ont aidées à mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre gratitude pour leurs gentillesse.

DEDICACES

Avec de grands sentiments, Je dédie ce modeste travail :

Aux personnes les plus chères et proches de mon cœur : Mes parents, pour l'éducation qu'ils m'ont prodigué, pour leur soutien durant tout le cursus, que cet humble travail soit

l'expression des vœux formulés dans vos prières,

que Dieu vous préserve santé et longue vie.

À mes adorables sœurs, frères : Iméne, Sarra, M'hammed Amine et el-mehdi, pour

leur appui et leur encouragement.

À mon cher binôme Kaouther pour sa fidélité et son amitié.

À ma meilleure amie Saloua et mon amie Radia.

À tous mes amis, et tous ceux qui me sont chers, qui occupent une place

dans mon cœur.

À toute la promotion Master 2 Chimie des produits naturels.

À toutes personnes ayant contribué de près ou de loin

pour la réalisation de ce travail.

Je dédie ce travail...

Nesrine.

DEDICACES

À mes très chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect et
mon amour éternel.

Je ne saurais jamais vous remercier pour votre éducation, votre présence, votre
patience, votre soutien et encouragement durant toutes ces années,
Et aussi de m'avoir permis de réaliser mes études dans les meilleures conditions.

Vous êtes et vous serez toujours mon modèle de force et de courage,

Que ce travail soit le fruit de vos innombrables sacrifices,

Puisse Dieu vous accorder santé, bonheur et longue vie.

À mes chères sœurs Madina et Sakina pour leur encouragement permanent et leur
soutien moral.

À mon cher binôme Nesrine pour son amitié et son amour.

À mes meilleurs amies : Lynda, Saloua et Radia.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible,

Je vous dis merci.

Kaouther.

*« Le Prophète Mohamed, que Dieu bénisse, a dit :
Celui qui mène un chemin pour le savoir, Dieu lui
facilite un chemin pour le Paradis ».*

TABLE DE MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DE MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1	3
LES FUROCOUMARINES	3
1.1. Historique.....	3
1.2. Structures et propriétés chimiques.....	4
1.3. Répartition botanique	5
1.3.1. Les Apiacées ou Umbellifères	5
1.3.2. Les Fabacées ou Légumineuses	6
1.3.3. Les Moracées	7
1.3.4. Les Rutacées.....	7
1.3.4.1. Distribution géographique.....	8
1.3.4.2. Aperçu sur le genre Ruta.....	8
1.3.4.3. Nomenclature	8
1.3.4.4. Les variétés de Ruta	9
1.3.4.5. Ruta chalepensis.....	10
1.4. Localisation des furocoumarines dans la plante	11
1.5. Propriétés photochimiques des furocoumarines	11
1.5.1. Photosensibilisation	11
1.5.1.1. Le rayonnement ultraviolet	11
1.5.1.2. Le phénomène de la photosensibilisation.....	12

1.5.2. Photooxydation et photolyse.....	12
1.5.3. Photoactivation et photocycloadditions.....	12
1.5.3.1. Réaction avec les acides nucléiques.....	12
1.5.3.2. Réaction avec les lipides.....	13
1.5.3.3. Réaction avec les protéines.....	14
1.6. Propriétés biologiques des furocoumarines.....	14
1.6.1. Activité anticancéreuses.....	14
1.6.2. Activité anti-inflammatoire.....	15
1.6.3. Activité antiproliférative.....	15
1.6.4. La PUVA thérapie.....	15
CHAPITRE 2.....	17
LA PHOTOSENSIBILISATION.....	17
2.1. Généralités sur la photosensibilisation.....	17
2.1.1. Propriétés de photosensibilisateurs.....	18
2.1.2. Types de photosensibilisateurs.....	18
2.1.2.1. Les photosensibilisateurs naturels.....	18
2.1.2.2. Les colorants organiques et hydrocarbures aromatiques.....	18
2.1.2.3. Les phtalocyanines et tétrapyrroles apparentés Porphyrines.....	19
2.1.2.4. Les complexes de métaux de transition.....	19
2.1.2.5. Les semi-conducteurs.....	19
2.1.3. Applications des photosensibilisateurs.....	20
2.1.4. Les réactions photochimiques.....	20
2.1.4.1. Réaction photochimique primaire.....	20
2.1.4.2. Réaction photochimique secondaire.....	21
2.1.4.3. Réaction photochimique directe.....	22
2.1.4.4. Réaction de photosensibilisation.....	22

2.2. Les procédées d'oxydation avancée	23
2.2.1. La photocatalyse	24
2.2.1.1. Photocatalyse hétérogène	25
2.2.1.2. Avantages de la photocatalyse.....	29
2.2.1.3. Inconvénients de la photocatalyse	29
CHAPITRE 3	30
MATERIELS ET METHODES	30
3.1. Matériels	30
3.1.1. Matériel végétal	30
3.1.2. Matériel flux lumineux	31
3.2. Les produits chimiques	31
3.2.1. Solvants et réactifs	31
3.2.2. Polluant.....	32
3.2.3. Le sulfure de cadmium	32
3.3. Méthodes	33
3.3.1. Méthodes de caractérisations	33
3.3.1.1. Mesure de point de fusion	33
3.3.1.2. Chromatographie liquide sur couche mince (CCM)	34
3.3.1.3. Spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV)	34
3.3.1.4. Spectrophotomètre infrarouge (IRTF).....	34
3.3.1.5. Centrifugeuse	34
3.3.2. Méthode d'extraction	35
3.3.2.1. Rendement de l'extraction.....	35
3.3.3 Screening phytochimiques.....	36
3.3.3.1. Les coumarines fluorescence UV	36
3.3.3.2 Les tanins	37

3.3.3.3. Les flavonoïdes	37
3.3.3.4. Les Flavonols et flavanones	37
3.3.3.5. Les quinones	37
3.4. Méthodologie de photodégradation de polluant	37
3.4.1. Préparation de polluant.....	37
3.4.2. Protocole expérimental	37
CHAPITRE 4	39
RESULTATS ET DISCUSSIONS	39
4.1. Extraction des furocoumarines	39
4.2. Caractérisations de l'extrait.....	39
4.2.1. Caractérisation par chromatographie surcouche mince CCM	39
4.2.3. Caractérisation par UV-Vis	40
4.2.4. Caractérisation par infrarouge (FTIR)	41
4.2.5. Screening phytochimique	43
4.3. Etude de la photodégradation du BM.....	44
4.3.1. Photolyse, photosensibilisation, photocatalyse.....	44
4.3.1.1. Photolyse du BM	44
4.3.1.2. Photosensibilisation du BM	45
4.3.1.3. Photocatalyse du BM.....	46
4.3.1.4. Couplage de la photocatalyse avec la photosensibilisation du BM	47
4.3.2. Les taux de dégradation de BM.....	49
4.3.3. Effet de la photodégradation sur la structure des furocoumarines.....	51
CONCLUSION	54
APPENDICE A :	56
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS.....	56
REFERENCES.....	57

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Représentation schématique de la structure de base des furocoumarines linéaires et angulaires.

Figure 1.2 : Structure chimique de quelques furocoumarines.

Figure 1.3 : La famille des Apiacées.

Figure 1.4 : *Ammi majus*.

Figure 1.5 : La famille des Fabacées.

Figure 1.6 : *Lupin*.

Figure 1.7 : La famille des Moracées.

Figure 1.8 : Distribution géographique des Rutacées d'après Heywood (1996).

Figure 1.9 : *Ruta graveolens*.

Figure 1.10 : *Ruta Montana*.

Figure 1.11 : *Ruta chalepensis L.*

Figure 1.12 : Le rayonnement ultraviolet.

Figure 1.13 : Photocycloadditions possibles du psoralène sur une base thymine.

Figure 1.13: Photocycloaddition entre le psoralène avec le méthyl ester d'acide linoléinique.

Figure 1.15 : Indications de la puvathérapie.

Figure 2.1 : Diagramme de Jablonski : états électroniques d'une molécule et transitions entre ces états.

Figure 2.2 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel.

Figure 2.3 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

Figure 3.1 : Localisation géographique du lieu de cueillette de *Ruta chalepensis*.

Figure 3.2 : Appareil soxhlet et évaporateur rotatif.

Figure 4.1 : Le spectre UV-Vis de l'extrait.

Figure 4.2 : Le spectre IR de l'extrait.

Figure 4.3 : Evolution de la concentration du BM par photolyse.

Figure 4.4 : Représentation de la couleur du BM après photolyse.

Figure 4.5 : Evolution de la concentration du BM par photosensibilisation.

Figure 4.6 : Représentation de la couleur du BM après photosensibilisation.

Figure 4.7 : Evolution de la concentration du BM par photocatalyse.

Figure 4.8 : Représentation de la couleur du BM après photocatalyse.

Figure 4.9 : Evolution de la concentration du BM par couplage de CdS et les furocoumarines.

Figure 4.10 : Représentation de la couleur du BM après couplage de CdS et les furocoumarines

Figure 4.11 : Représentation de taux de dégradation de BM

Figure 4.12 : Evolution de la concentration du BM par () photolyse, () photosensibilisation, () photocatalyse et () couplage.

Figure 4.13 : Le spectre initial des furocoumarines extraites.

Figure 4.14 : Le spectre IR des furocoumarines après photosensibilisation.

Figure 4.15 : Le spectre IR des furocoumarines après couplage.

Tableau 2.1 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des quelque semi-conducteurs.

Tableau 2.2 : Classification des procédés d'oxydation avancés.

Tableau 3.1 : Classification systématique de *Ruta chalepensis*.

Tableau 3.2 : Les propriétés physiques des produits utilisés.

Tableau 3.3 : Principales caractéristiques physico-chimique du BM.

Tableau 3.4 : Les tests de photodégradation effectuée.

Tableau 4.1 : Les caractères physiques et organoleptiques de l'extrait.

Tableau 4.2 : Résultats de l'analyse par CCM de l'extrait.

Tableau 4.3 : Les résultats du screening phytochimique de l'extrait.

Tableau 4.4 : Les Taux de dégradation du BM.

INTRODUCTION GENERALE

Les photosensibilisateurs ont largement suscité l'intérêt des chercheurs à cause de ses applications dans plusieurs domaines allant de la chimie des polymères au traitement du cancer. Ce sont des molécules capables de générer de l'oxygène singulet plus réactif que l'oxygène triplet en présence de la lumière et de l'air [1]. L'étude de la production et la réactivité de l'oxygène singulet est devenue un domaine riche et divers, ayant des applications dans la thérapie photodynamique [2] au traitement des eaux et des eaux usées [3].

C'est ainsi que lors de l'étude de désinfection de l'eau par photosensibilisation avec des extraits aqueux de feuilles de plantes comme la *Cassia alata*, la *Cassia occidentalis* et *Carica papaya* [4] a été réalisé avec succès. Cette étude a été confirmée quelques années plus tard [5], lors de l'étude de la désinfection de l'eau par photosensibilisation avec les extraits de ces trois mêmes plantes, auxquels sont venus s'ajouter les extraits de feuilles de *Phyllanthus niruri* et *Coleus Kilimandschari*. L'activité photosensibilisatrice trouvée dans ces extraits a été attribuée essentiellement à la présence des molécules photoactives capables de générer l'oxygène singulet [4-5]. Cependant, l'augmentation de l'activité photosensibilisatrice attribuée à ces plantes est améliorée grâce à l'enrichissement du milieu en oxygène.

Le remplacement des extraits photosensibilisants par des molécules photosensibilisantes d'origine végétales est une alternative pour la maîtrise du procédé de dégradation. Surtout, les photosensibilisants à base de furocoumarines connues pour absorption élargie dans la région UV, sont des candidates potentielles pour leurs applications en photocatalyse hétérogène.

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail de mémoire de Master est l'utilisation des furocoumarines extraites de plante Algérienne spontanée et locale *Ruta chalepensis* pour la photodégradation du bleu de méthylène comme polluant organique.

Le manuscrit permettant d'atteindre cet objectif, est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique menée sur une présentation générale des furocoumarines, leurs structures, leurs différentes sources végétales, leurs propriétés biologiques, photochimique et les applications associées.
- Le deuxième chapitre expliquera le phénomène de la photosensibilisation et la génération de l'oxygène singulet, ainsi que la photocatalyse hétérogène.
- Dans le troisième chapitre nous détaillerons l'outil méthodologique utilisé :
 - Extraction des furocoumarines à partir de *Ruta Chalepensis*.
 - Caractérisations physico-chimiques et organoleptiques des extraits obtenus.
 - Application de la photodégradation de BM en présence des furocoumarines.
- Le dernier chapitre est une discussion des résultats obtenus.

Enfin une conclusion générale résumera tous les résultats pertinents de ce travail.

CHAPITRE 1

LES FUROCOUMARINES

1.1. Historique

Dans un livre sacré indien, daté du XVIème siècle, il est décrit l'usage de certaines plantes dans le traitement du vitiligo, maladie caractérisée par la dépigmentation par zones de la peau. Ces plantes étaient connues sous le nom de "Vasuchika" et seraient une forme ancestrale de *Psoralea corylifolia*. Par ailleurs, les Egyptiens avaient remarqué qu'*Ammi majus*, une mauvaise herbe qui pousse sur les berges du Nil, était dotée de propriétés médicinales déclenchées par la lumière : les personnes qui ingéraient cette herbe devenaient très sensibles aux coups de soleil. *Ammi majus* fut aussi utilisée pour traiter le vitiligo [6]. Il a été démontré depuis que les molécules responsables des effets d'*Ammi majus* et de *Psoralea corylifolia* sont des furocoumarines [7].

L'histoire moderne des psoralènes est le prolongement de leur utilisation thérapeutique depuis 5000 ans. Les premiers chercheurs en photobiologie furent El Mofty, Fitzpatrick et Lerner dans les années 1950-1960. Durant cette période, les recherches ont porté sur la chimie des psoralènes : extraction, identification de leur structure et synthèse. Durant la même période, des études démontrent que la xanthotoxine (8-MOP), sous l'action des rayons solaires, est responsable d'une repigmentation de la peau [8]. La xanthotoxine purifiée est alors utilisée par voie orale et par application topique pour le traitement du vitiligo [9].

Dans les années 1970, on découvre que les furocoumarines s'intercalent dans l'ADN par formation de liaisons covalentes avec les bases pyrimidiques, après irradiation par des UV [10]. La conséquence de ces liaisons croisées entre les furocoumarines et l'ADN est une inhibition de la réplication de ce dernier. L'effet inhibiteur du psoralène et des UVA sur la synthèse d'ADN est appliqué pour le traitement de maladies comme le psoriasis, certaines mycoses, et plus de 16 maladies de peau. Le traitement couplant l'usage des furocoumarines et des rayons UVA est appelé PUVA thérapie (Psoralen-UVA).

Depuis la fin des années 1980, les furocoumarines sont utilisées contre les cancers de la peau et les désordres cutanés dus aux lymphocytes T [11].

1.2. Structures et propriétés chimiques

Les furocoumarines sont des molécules du métabolisme secondaire spécialisé et appartenant à la famille des phénylpropanoïdes. Elles résultent de la condensation d'un cycle furane sur un noyau coumarinique.

La position du cycle furane permet de distinguer structurellement deux isomères : les furocoumarines linéaires et les furocoumarines angulaires [12]. La présence de ces deux hétérocycles confère aux furocoumarines une absorbance maximale aux UV dont la longueur d'onde est comprise entre 300 et 320nm [13].

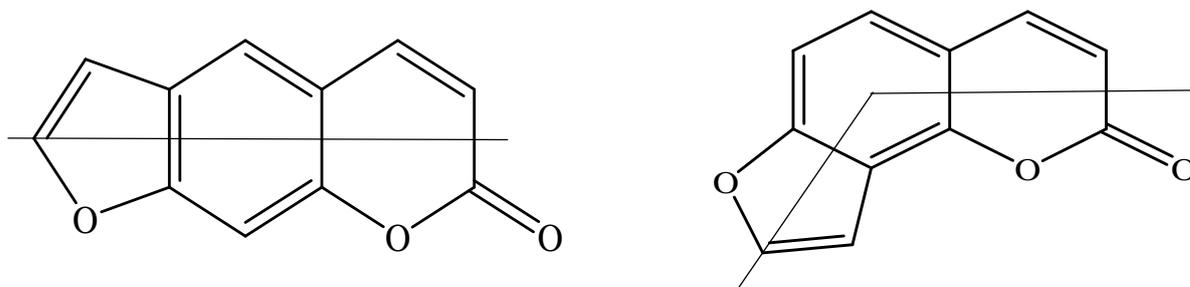


Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure de base des furocoumarines linéaires et angulaires.

Ces molécules présentent une meilleure solubilité dans les solvants aprotiques apolaires tels que le chloroforme, ainsi que dans certains solvants aprotiques polaires tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO). Par contre, elles sont très peu solubles dans les solvants protiques polaires tels que l'eau, le méthanol ou l'éthanol. Il est possible de caractériser de manière précise les différentes furocoumarines par des techniques de chromatographie sur couche mince (CCM), de chromatographie liquide haute performance (CLHP) ou de spectrométrie de masse (SM) [14].

Voici la structure chimique de quelques furocoumarines :

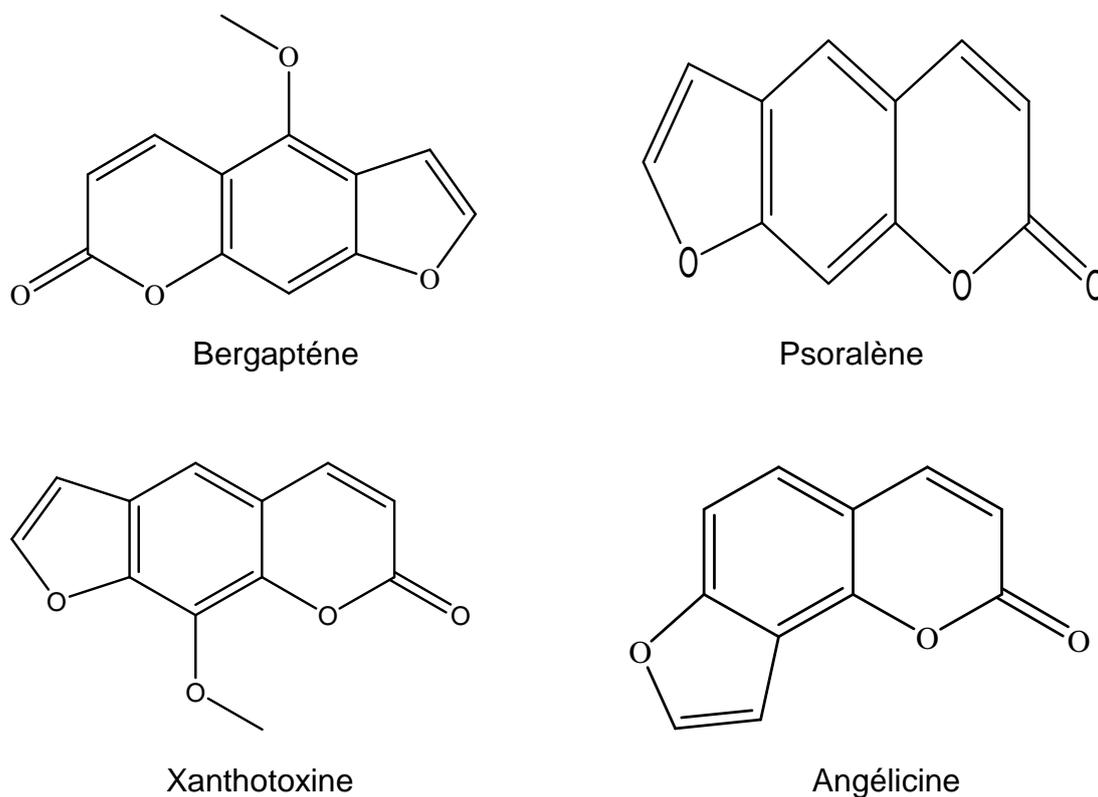


Figure 1.5 : Structure chimique de quelques furocoumarines.

1.3. Répartition botanique

Même si la littérature scientifique indique que ces molécules ont été identifiées dans 74 familles de plantes différentes, les furocoumarines sont majoritairement retrouvées dans quatre familles botaniques, phylogénétiquement éloignées, à savoir les Moracées, les Rutacées, les Fabacées et les Apiacées [15]. La répartition des deux isomères de furocoumarines n'est pas homogène au sein de ces différentes familles. En effet, on retrouve des furocoumarines linéaires et angulaires chez des Apiacées [16-17], chez certaines Fabacées [18], ainsi que chez quelques Moracées [19], alors que les Rutacées n'accablent que des furocoumarines linéaires [20].

1.3.1. Les Apiacées ou Ombellifères

C'est une famille de plantes herbacées, parfois arbustives, cosmopolites, plus communes dans les régions montagneuses tempérées. Les Apiacées sont caractérisées par un port particulier : les fleurs sont disposées en ombelles simples ou composées. L'inflorescence est rarement réduite à une fleur [21].



Figure 1.3 : La famille des
Apiacées.



Figure 1.4 : *ammi majus*.

1.3.2. Les Fabacées ou Légumineuses

Les Fabacées constituent une des plus grandes familles des plantes à fleurs, avec plus de 730 genres et 19 400 espèces, c'est une famille de plantes ligneuses en région tropicale et de plantes herbacées dans nos régions. Les feuilles sont souvent alternes avec des stipules à la base, les fabacées synthétisent des furocoumarines linéaires et angulaires [22].



Figure 1.5 : La famille des
Fabacées.



Figure 1.6 : *Lupin*.

1.3.3. Les Moracées

C'est une famille qui comprend environ 40 genres pour environ 1 400 espèces, des plantes ligneuses majoritairement tropicales et subtropicales. La plupart des espèces sont du genre *Ficus* [23].



Figure 1.7 : la famille des Moracées.

1.3.4. Les Rutacées

La famille des Rutaceae comprend environ 900 espèces regroupées dans 150 genres réparties dans la zone tropicale et dans les régions tempérées de l'hémisphère Sud. Les Rutaceae se présentent sous forme d'arbres, d'arbustes parfois de lianes ligneuses ou de plantes herbacées. Elles possèdent fréquemment des aiguillons sur le tronc, les rameaux et sur les limbes de feuilles avec des poches schizolysigènes situées dans différentes parties de la plante [24].

On citera dans cette famille :

- Le genre *Dictamnus*,
- Le genre *Ruta*, comprenant des espèces indigènes spontanées
- Le genre *Citrus*, destinées à la production fruitière [21].

1.3.4.1. Distribution géographique

Les rutacées sont originaires des régions tropicales et tempérées en particulier d'Afrique et d'Australie [25]. Les rutacées sont presque cosmopolites mais principalement tropicales et subtropicale [26].



Figure 1.8 : Distribution géographique des Rutacées d'après Heywood (1996).

1.3.4.2. Aperçu sur le genre *Ruta*

Le genre *Ruta* comporte beaucoup d'espèces originaires. Ces espèces se différencient par rapport aux autres espèces de la même famille par une tige ramifiée de couleur verte pâle. Les feuilles sont séchées et cela d'autant plus que leur niveau d'insertion sur l'axe est plus bas. Les fleurs sont groupées au sommet de la tige en une cyme composée. La fleur centrale de l'inflorescence est pentamère, toutes les autres sont tétramères. Dans l'un et l'autre cas l'androcée est complet, avec 10 ou 8 étamines, et obdiplostemone.

Le gynécée repose sur un disque épais, surmontant le point d'insertion des étamines. Les carpelles au nombre de 5 ou 4 et multi ovulés, donnent autant de coques à déhiscence suturales et contenant des graines albuminées [27].

1.3.4.3. Nomenclature

Ruta vient du grec 'rhyté' qui signifie sauvé, prévenir ou de 'reo' qui signifie qui coule.

Communément les espèces du genre *Ruta* sont connues sous un seul nom "rue", elles sont citées par IBN EL-BAYTAR sous le terme de (Sadab) et (Fidjen, فيجن) emprunté en person (Pydjan), terme comparé au péganon de Dioscorides [28].

1.3.4.4. Les variétés de *Ruta*

Les plus importantes espèces représentatives du genre on cite : *Ruta Graveolens*, *Ruta chalepensis*, qui sont les plus connue et utilisées, dans une moindre mesure *Ruta Montana*, *Ruta Angustifolia* , *Ruta Corsica* [29].

- a) *Ruta graveolens* : graveolens vient du latin 'gravis' qui signifie fort et de verbe 'olere' qui veut dire sentir, donc odeur forte et désagréable. Appelée aussi rue-officinale, rue puante, rue fétide, rue des jardins. Herbe à la belle-fille, cette espèce est appelée vulgairement Fidjen فيجن [28].
- b) *Ruta montana* : c'est la rue des montagnes. Appelé vulgairement en Algérie fidjlet el-djbel ou Fidjela, a une odeur fétide très intense, se trouve sur les coteaux arides et dans endroits secs et pierreux de la région méditerranéenne [30].



Figure 1.9 : *Ruta graveolens*.



Figure 1.10 : *Ruta Montana*.

1.3.4.5. *Ruta chalepensis*

a) Description botanique

La rue d'Alep, est une plante aromatique, vivace, herbacée à fleur jaunes avec un feuillage léger, glanduleux à très forte odeur fétide, tige ligneuses à la base, atteint 80cm de haut. Ses feuilles très larges (d'où le synonyme *Ruta macrophylla*, « Rue à grandes feuilles ») sont composées (les inférieures en forme de stipules et pétiolulées), chacune divisées en plusieurs segments qui sont subdivisées en plus petites folioles ovales-oblongues [31]. En été s'épanouissent des fleurs de 1 à 2 cm de diamètre, en coupe, de couleur jaune foncé, portant quatre ou cinq pétales frangés de longs poils. Elles sont réunies en cymes lâches, les fruits sont aigus, acuminés de 6 à 9 mm de diamètre, avec des grappes fructifères étalées. La multiplication de la rue se fait par semi ou bouturage et la période de floraison est de février à juin [32].



Figure 1.11 : *Ruta chalepensis* L.

b) Toxicité

La toxicité de *Ruta chalepensis* due à la présence des furocoumarines en général à l'ingestion d'infusion concentrée de la plante ou à son utilisation chronique, après absorption digestive ces coumarines sont toxiques pour le rein et le foie voire cancérigènes car elles altèrent les acides nucléiques et peuvent aussi provoquer des lésions du génome.

Les signes d'intoxication par la rue commencent par des troubles digestifs (douleurs, vomissements, hypersalivation) qui s'accompagnent rapidement de signes de choc, voire d'excitation neurologique et même de convulsions, selon la gravité de l'intoxication, il peut se développer une insuffisance rénale et hépatique pouvant conduire au décès [33].

1.4. Localisation des furocoumarines dans la plante

Les furocoumarines ont été mises en évidence dans la majorité des organes de la plante. Cependant elles sont principalement présentes avec des concentrations très variables dans les feuilles, les fruits et les graines ainsi que, dans une moindre mesure, dans les tiges, les racines et les organes floraux (ovules) [34].

1.5. Propriétés photochimiques des furocoumarines

En raison de leurs activités photochimiques, les furanocoumarines sont des composés très intéressants et largement étudié.

1.5.1. Photosensibilisation

1.5.1.1. Le rayonnement ultraviolet

Le rayonnement ultraviolet (UV) est un rayonnement non ionisant qui appartient au domaine des rayonnements électromagnétiques. Le spectre des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm. On distingue trois classes d'UV :

- UVA : dont le spectre s'étend de 315 à 380 nm.
- UVB : dont le spectre s'étend de 280 à 315 nm.
- UVC : dont le spectre s'étend de 200 à 280 nm [35].

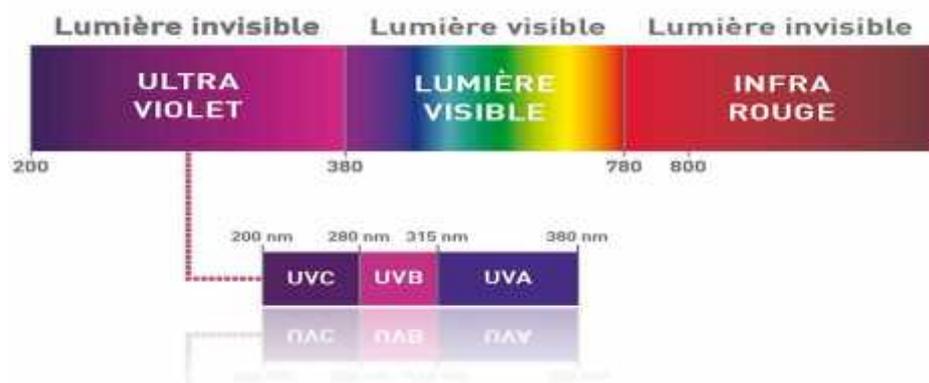


Figure 1.12 : Le rayonnement ultraviolet.

1.5.1.2. Le phénomène de la photosensibilisation

La photosensibilisation est l'ensemble des phénomènes pathologiques résultant de l'interaction entre le rayonnement solaire et une substance photosensibilisante contenue dans la peau. C'est le cas des furocoumarines car ils sont des substances capable d'absorber des photons, encore appelée chromophore, peut provenir de la prise de médicaments (voie systémique) ainsi que d'une application locale (cosmétiques, médicaments, végétaux...) [36]. Une molécule photosensibilisante nécessite, pour être activée, une lumière de longueurs d'ondes efficaces (pénétrant profondément la peau) situées dans l'UV-A, l'UV-B et le visible. Généralement, ce sont les rayons de longueurs d'ondes supérieures à 310 nm, pénétrant la peau en profondeur [37].

1.5.2. Photooxydation et photolyse

En présence d'un rayonnement UVA (320-400 nm), les furocoumarines sont susceptibles de subir des réactions de photooxydation, pouvant générer des espèces oxygénées réactives (O_2^* , H_2O_2 , $HO\cdot$) impliquées dans l'apoptose cellulaire [38]. Il a également été montré que le psoralène et la xanthotoxine peuvent subir des réactions de photolyse engendrant la formation de produits toxiques tels que des aldéhydes, des acides carboxyliques et du peroxyde d'hydrogène [39]. La formation de ces produits et en particulier des aldéhydes, pourrait être à l'origine du caractère phototoxique des furocoumarines [40].

1.5.3. Photoactivation et photocycloadditions

Lorsque les furocoumarines sont exposées aux rayons ultraviolets, elles ont la capacité de se lier à différents macromolécules dans les cellules [36].

1.5.3.1. Réaction avec les acides nucléiques

Les furocoumarines ont la capacité de réagir avec les acides nucléiques suite à une stimulation photonique pour former un adduit : cette réaction est une photocycloaddition. Cette observation décrite en 1965 sur de l'ADN a ensuite été étudiée plus en détail. Le mécanisme réactionnel comprend deux étapes : la furocoumarine s'intercale au sein de l'hélice d'ADN bicaténaire par interaction hydrophobe pour former un complexe à faible énergie ; il y a ensuite activation de l'hétérocycle furocoumarine par une source d'énergie photonique provoquant un

pontage covalent avec les carbones 3 et 4 du groupement pyrone et/ou 2' et 3' du cycle furane, et les bases thymine de l'ADN (Figure 2A, B, C) [36].

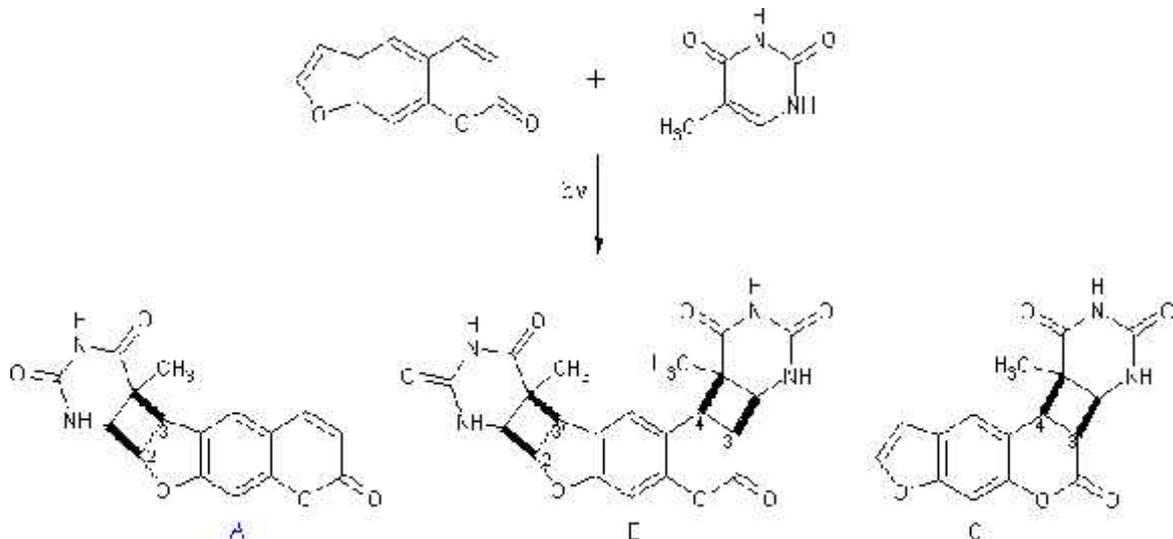


Figure 1.16 : Photocycloadditions possibles du psoralène sur une base thymine.

1.5.3.2. Réaction avec les lipides

La photocycloaddition des furocoumarines ne concerne pas seulement les acides nucléiques. En effet, les acides gras insaturés (de type éthylénique) ont également la capacité de former des adduits avec les dérivés du psoralène [41-42]. Le mécanisme réactionnel est le même qu'avec les acides nucléiques : les furocoumarines sont d'abord photoactivées avant de former une liaison covalente avec l'acide gras insaturé [43]. La photocycloaddition entre les furocoumarines et les lipides insaturés permet d'expliquer certains effets de la P-UVA thérapie comme on le verra plus tard dans la partie concernant la mélanogenèse [43-44].

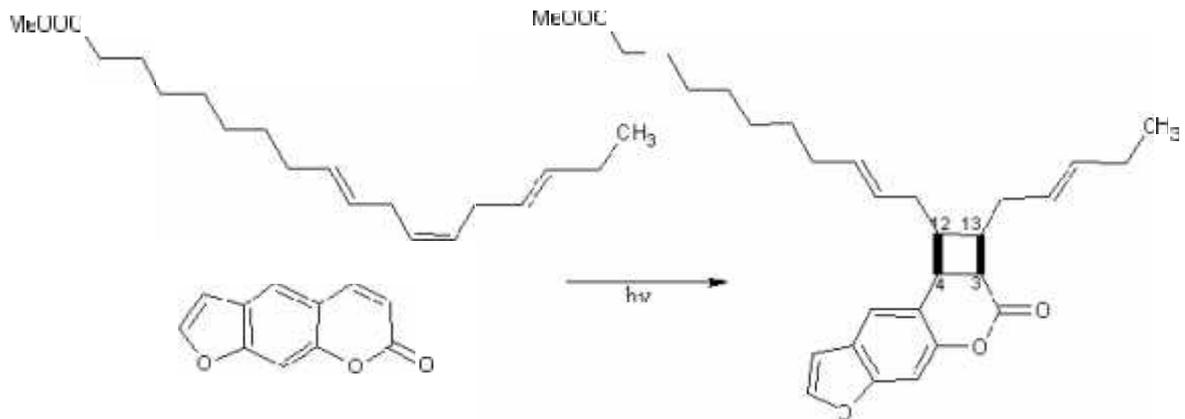


Figure 1.17: Photocycloaddition entre le psoralène avec le méthyl ester d'acide linoléique.

1.5.3.3. Réaction avec les protéines

Tout comme les acides nucléiques et les acides gras insaturés, les protéines sont soumises au phénomène de photocycloaddition. Sachant que les furocoumarines sont des hétérocycles aromatiques qui réagissent avec les macromolécules biologiques de type éthylénique, les candidats naturels potentiels formant des adduits seraient donc les acides aminés cycliques (histidine, phénylalanine, tryptophane, tyrosine) [45-46]. En effet, il a été montré que le psoralène réagissait avec des résidus tyrosine [47]. La photoaddition de furocoumarines peut se faire sur tous les types de protéines : enzymes, transporteurs, protéines de structures [48]. Plus généralement, la fixation des furocoumarines aux protéines est susceptible d'induire divers effets, tels que l'inactivation enzymatique, la modification de voie de signalisation intracellulaire et l'induction ou la répression de facteurs de transcription.

1.6. Propriétés biologiques des furocoumarines

1.6.1. Activité anticancéreuse

Plusieurs études ont montré le rôle bénéfique des furocoumarines dans la prévention et même la guérison de certains cancers. Par exemple, le 8-géranyloxy-psoralène, la bergamottine et la 5-géranyloxy-7-méthoxycoumarine interviennent dans des phénomènes d'inhibition de la carcinogénèse, via l'inhibition de la synthèse d'oxyde d'azote, toxique pour les cellules.

L'inhibition de certains cytochromes P450 par des furocoumarines comme l'impératorine et l'isopimpinelline, a aussi un effet inhibiteur sur la carcinogénèse dans des glandes mammaires de souris [49].

1.6.2. Activité anti-inflammatoire

L'activité anti-inflammatoire des furocoumarines a été étudiée dans le cas du bergaptol dont l'activité provient en partie de la régulation positive de l'expression de l'hème oxygénase-1. Cette enzyme joue un rôle protecteur contre les réponses inflammatoires en augmentant l'activité antioxydante [50].

1.6.3. Activité antiproliférative

Les propriétés antiprolifératives des furocoumarines ont été décrites très tôt sur plusieurs modèles (cellules, racines...). Cette propriété s'explique par plusieurs facteurs dont le principal est la formation de liaisons avec l'ADN provoquant une inhibition de l'activité mitotique. La liaison des furocoumarines à certains récepteurs membranaires ainsi qu'aux molécules signal (par exemple le facteur de croissance EGF), joue un rôle de contrôle de la prolifération cellulaire. L'action antiproliférative des furocoumarines est à l'origine de leur utilisation dans le traitement du psoriasis. Cette pathologie se caractérise par une multiplication anarchique des cellules épidermiques causant un épaississement et une desquamation de la peau [51].

1.6.4. La PUVA thérapie

a) Photothérapie des maladies de peau

Les propriétés des furocoumarines irradiées aux UV sont exploitées pour le traitement de maladies de peau, et principalement contre le vitiligo et le psoriasis. Le psoriasis est une maladie non cancéreuse pour laquelle les cellules de l'épiderme se divisent rapidement, conduisant à un épaississement et à une desquamation de la peau. Les furocoumarines permettent de traiter les symptômes disgracieux de la maladie. Elles altèrent la croissance et la différenciation des cellules épidermiques par liaisons covalentes avec l'ADN et par l'inhibition de la liaison entre le facteur de croissance EGF (Epidermal Growth Factor) et les récepteurs de ce facteur sur la surface des cellules de l'épiderme [51].

b) Photophérèse

La PUVA thérapie est aussi utilisée pour le traitement des affections de lymphomes cutanés. Il s'agit d'un cancer des globules blancs (lymphocytes) se localisant d'abord dans la peau et dont l'issue est souvent fatale. Dans ce cas, une forme extracorporelle de cette thérapie a été mise au point : la photophérèse [52]. Dans cette méthode, le patient reçoit oralement de la xanthotoxine. Les globules blancs sont prélevés puis exposés aux UVA et ensuite réinjectés dans le sang.

Les indications de la Puvathérapie sont nombreuses et permettent le traitement de nombreuses maladies incluant le psoriasis, le lichen planaire, la mycose fongioïde, l'urticaire pigmentaire, la lucite polymorphe, la pelade et le vitiligo [53]. La plupart de ces maladies sont caractérisées par une hyperprolifération cellulaire [51].



Figure 1.15 : Indications de la puvathérapie

A) Psoriasis B) Lichen planaire C) Mycose fongioïde D) Urticaire pigmentaire E) Lucite polymorphe F) Pelade G) Vitiligo.

CHAPITRE 2 LA PHOTSENSIBILISATION

2.1. Généralités sur la photosensibilisation

Une photosensibilisation correspond à l'interaction entre une longueur d'onde efficace et une substance photosensibilisante (chromophore), laquelle après absorption du rayonnement lumineux va se trouver activée. La peau étant naturellement exposée aux rayons du soleil, elle est le siège le plus fréquent des réactions de photosensibilisation. La substance photosensibilisante peut provenir d'un trouble métabolique responsable d'une photosensibilisation endogène ou d'une substance introduite dans l'organisme, par voie systémique ou de contact, entraînant une photosensibilisation exogène. Les photosensibilisations systémiques sont essentiellement dues à des médicaments administrés par os ou injectés et, accessoirement, à des aliments. Les photosensibilisations de contact sont dues à des médicaments sous forme de topiques, à des cosmétiques ou à des plantes [54].

Dans notre cas, ces substances photosensibilisantes sont contenues dans des plantes médicinales ou toxiques. Il s'agit [53] :

- de dérivés acétyléniques comme les polyines des Apiacées, des Araliacées, des Astéracées, des Euphorbiacées, des Fabacées, des Rutacées, des Solanacées ;
- d'alcaloïdes du type bêta-carboline présents chez certaines plantes appartenant à la famille des Cypéracées, des Fabacées, des Polygonacées, des Rubiacées ;
- de furochromones comme la khelline du Khella (*Ammi visnaga*, famille des Apiacées), mais aussi des Rutacées ;
- de furanocoumarines présentes chez les Apiacées, les Astéracées, les Fabacées, les Moracées, les Orchidacées, les Rutacées, les Solanacées ;
- de lignanes présents chez les Apiacées, les Amaryllidacées, les Astéracées, les Polygonacées, les Rutacées, les Solanacées, les Zygophyllanacées, etc.

2.1.1. Propriétés de photosensibilisateurs

Il existe plusieurs molécules absorbant les UV – visible, les photosensibilisateurs doivent présenter les propriétés suivantes :

- Coefficient d'absorption élevé dans la région spectrale de la lumière d'excitation.
- Un état triplet d'énergie appropriée ($E_T = 95 \text{ kJ/ mol}$.1) pour permettre un transfert d'énergie efficace vers l'oxygène à l'état fondamental.
- Rendement quantique élevé de l'état du triplet et longue durée de vie de l'état du triplet, car l'efficacité de photosensibilisateur dépend des propriétés photo physiques de son état de triplet excité le plus bas.
- Photostabilité élevée.
- la durée de vie de l'état triplet doit être suffisamment longue, pour permettre l'interaction [55].

2.1.2. Types de photosensibilisateurs

2.1.2.1. Les photosensibilisateurs naturels

Il existe deux origines de photosensibilisateurs ; végétales ou animales, telle que la phycocyanine un photosensibilisateur non toxique utilisé en thérapie photodynamique des tumeurs (PDT) [56]. La fucoxanthine qui est aussi un photosensibilisateur qui peut détruire les cellules cancéreuses via une activité pro-oxydante qui bloque les modèles cellulaires par l'ajoute d'antioxydants [57]. Les furocoumarine un photosensibilisateur végétal qui agit soit comme toxine soit comme photosensibilisant [58]. Il existe aussi des travaux sur les flavonoïdes extraits à partir des racines d'*Afromomum Alboviolaceum*, qui agissent comme très bon photosensibilisateurs. Ils ont confirmés le pouvoir photosensibilisant de flavonoïde avec des tests réalisés sur les désinfections de l'eau par photosensibilisation [59].

2.1.2.2. Les colorants organiques et hydrocarbures aromatiques

Le rose Bengale l'éosine et le bleu de méthylène sont des colorants photosensibilisateurs très efficaces car ils possèdent des états triplés d'énergies proportionné pour la sensibilisation à l'oxygène [26].

Les hydrocarbures aromatiques tels que les naphthalènes, les anthracènes et les biphényles ont été étudiés pour leur capacité de photosensibilisation [1].

Les quinones jouent un rôle très important dans les processus biologiques et ces composés ont été étudiés pour leur capacité de photosensibilisation [60].

2.1.2.3. Les phtalocyanines et tétrapyrroles apparentés Porphyrines

L'hématoporphyrine est utilisée dans la production photosensibilisée d'oxygène singulet. Les phtalocyanines diffèrent des porphyrines par la jonction des atomes d'azote avec les unités pyrrole individuelles. La conjugaison étendue, offerte par les anneaux périphériques de benzène, renforce son absorption à des longueurs d'onde plus longues [55].

2.1.2.4. Les complexes de métaux de transition

Les complexes de métaux de transition du ruthénium (II), par exemple, ont une absorption relativement forte dans les régions UV - vis du spectre [61].

2.1.2.5. Les semi-conducteurs

Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une large bande interdite (E_g) suffisante pour permettre le processus photocatalytique comme TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 , SnO_2 et Fe_2O_3 .

Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace ($h\nu \geq E_g$) [62].

Tableau 2.1 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des quelque semi-conducteurs.

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
TiO_2	3.2	390
CdS	2.5	497
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

2.1.3. Applications des photosensibilisateurs

Les photosensibilisateurs sont appliqués dans divers domaines :

- Chimie
 - Synthèse organique « fine ».
 - Réactions en chaînes initiées par la lumière.
 - Photo halogénéation.
 - Photo polymérisation...etc.
- Biologie moléculaire
 - Insecticides et herbicides.
- Médecine
 - Photothérapies.
 - Photochimiothérapies.
 - Thérapie photodynamique (PDT).

2.1.4. Les réactions photochimiques

Les réactions photochimiques sont d'une importance fondamentale dans l'origine et la préservation de la vie.

2.1.4.1. Réaction photochimique primaire

Ainsi, on parle de réaction photochimique primaire quand la molécule absorbe l'énergie apportée par un photon de longueur d'onde adaptée, la molécule passe alors d'un état stable à un état d'énergie plus élevé qui correspond généralement à l'état excité singulet. Un électron est alors expulsé à un niveau d'énergie supérieur sur une orbite plus lointaine. Cet état a une durée de vie très courte. Les électrons ayant des spins opposés, s'il change son sens de rotation, alors on a un déséquilibre magnétique et apparaît alors l'état excité triplet, qui a une durée de vie plus longue, un niveau d'énergie plus faible mais qui est responsable de la plupart des réactions photochimiques. On peut dès lors voir apparaître une dissociation de la molécule en radicaux libres ou alors une désactivation par transfert d'énergie, comme vu précédemment.

2.1.4.2. Réaction photochimique secondaire

La réaction photochimique secondaire est la désactivation de cet état excité. On a un transfert d'énergie selon différents mécanismes :

- Emission thermique
- Emission de rayonnement de phosphorescence (état excité triplet)
- Emission de rayonnement de fluorescence (état excité singulet)
- Formation d'énergie vibrationnelle à l'origine de la dissociation en radicaux libres
- Ejection d'un électron et formation d'un cation
- Conversion inter-systèmes : réaction avec l'oxygène moléculaire pour former l'oxygène singulet ou alors avec un autre substrat présent dans la peau qui passe alors à l'état excité [63].

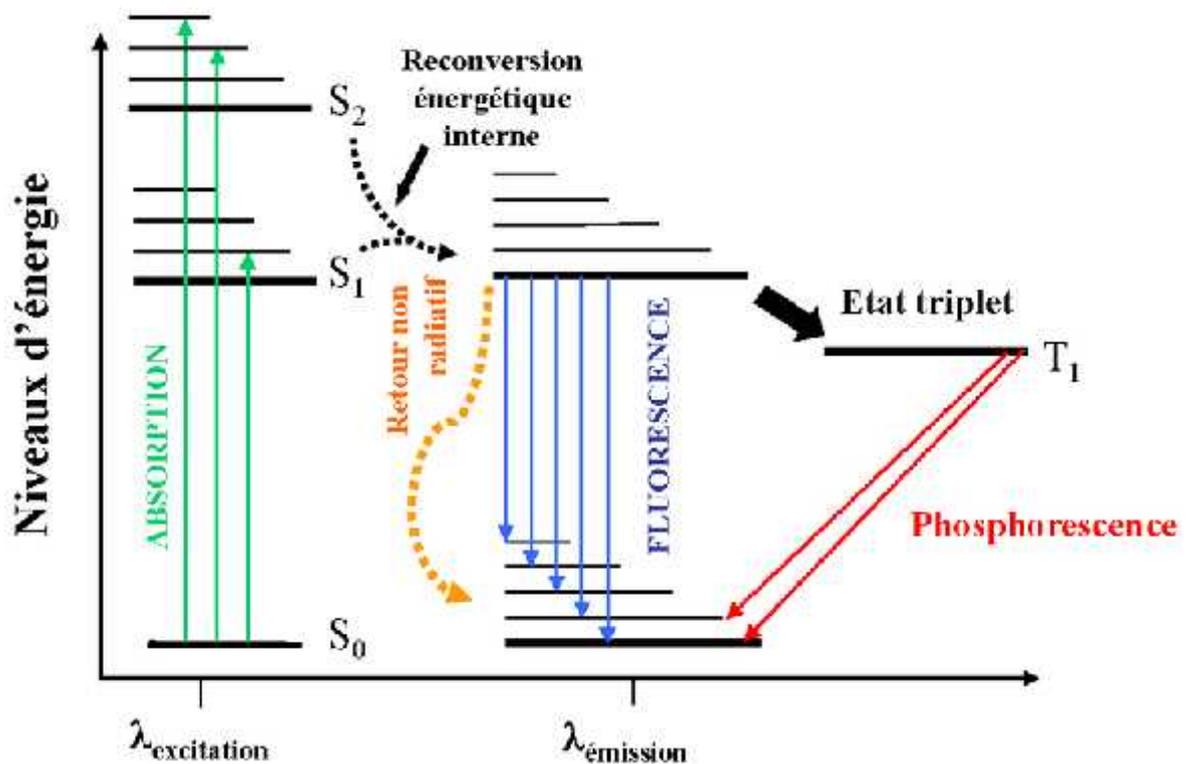


Figure 2.1 : Diagramme de Jablonski : états électroniques d'une molécule et transitions entre ces états.

Il existe deux principaux types de réactions photochimiques.

2.1.4.3. Réaction photochimique directe

La réaction photochimique directe est surtout liée à l'état singulet qui, de par sa durée de vie brève, va entraîner la modification du chromophore uniquement. Celui-ci va être modifié dans sa structure par isomérisation, cyclisation, dégradation ou réarrangement moléculaire. Il forme ainsi des photo-produits stables. Il peut également faire des liaisons stables avec d'autres molécules proches, c'est le cas de réactions d'addition par exemple. L'état triplet est souvent impliqué mais l'état singulet peut l'être dans le cas de molécules très proches. Comme exemple de liaison formée, on peut citer l'ADN et les dérivés dimères cyclobutane formés par liaison covalente entre deux thymines.

2.1.4.4. Réaction de photosensibilisation

Le deuxième type de réaction photochimique est la réaction de photosensibilisation dans laquelle la molécule (chromophore ou sensibilisant) qui capte l'énergie issue du photon, la transmet à une molécule voisine appelée substrat, qui la transmet à une autre molécule etc.

Créant une réaction en chaîne. Le chromophore revient alors à un état normal en fin de réaction et peut intervenir dans une nouvelle réaction. Il y a trois types de réactions qui sont des photo-oxydations, on a la formation d'espèces réactives de l'oxygène (dites ROS), qui peuvent être agressives pour certaines structures de la cellule de par leur potentiel oxydatif puissant. Dans les deux premiers types, l'oxygène joue un rôle important. Ce sont les réactions photodynamiques.

On distingue 2 types de réactions : les réactions oxygène-dépendantes dites photodynamiques et non oxygène-dépendantes (non photodynamiques).

a) Les réactions oxygène-dépendantes

Il y a plusieurs types :

i) Les réactions de type I : le photosensibilisant réagit avec le substrat par transfert de charge ou d'électron, ce qui forme des radicaux libres qui interagissent avec l'oxygène pour aboutir à des ions superoxydes ou peroxydes pouvant être à l'origine de lésions.

ii) Les réactions de type II : le photosensibilisant réagit avec l'oxygène à l'état triplet (état fondamental) pour former l'oxygène singulet à l'origine de la photo-oxydation.

b) Les réactions non oxygène-dépendantes

Les réactions de type III dites réactions non-oxygène dépendantes : Le sensibilisant excité va réagir avec des doubles liaisons d'une molécule pour former des produits d'addition stables [64].

2.2. Les procédés d'oxydation avancée

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques [65].

Tableau 2.2 : Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV/O ₃)
Radiolyse	UV/ H ₂ O ₂ /O ₃
Peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ /UV)

2.2.1. La photocatalyse

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement, il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur [66].

2.2.1.1. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les : Colorants, solvants, engrais, pesticides, composés organiques volatiles (COV), etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires) [67].

Les phénomènes de la réaction photo-catalytique peuvent se résumer en plusieurs étapes :

- 1- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide (l'eau, l'oxygène, les polluants et les radicaux hydroxyles) vers la surface du catalyseur,
- 2- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur,
- 3- Réaction sur la surface de la phase adsorbée,
- 4- Désorption des produits,
- 5- Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

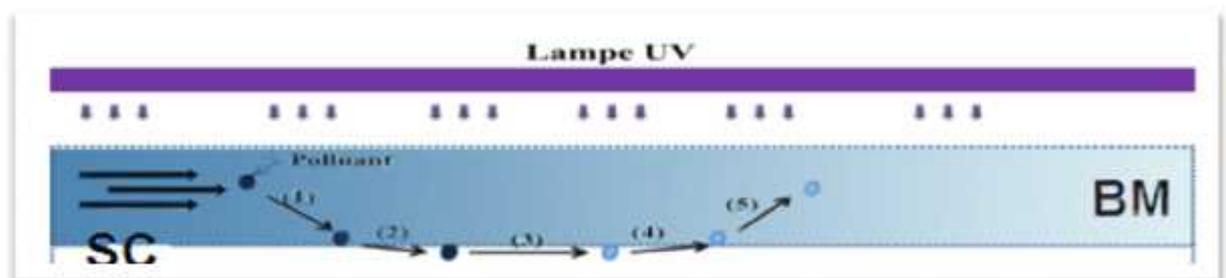


Figure 2.2 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel.

Dans le mécanisme global, les étapes les plus lentes déterminent la vitesse de la réaction de dégradation photo-catalytique [67].

a) Principe de la photocatalyse hétérogène

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) [68].

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et R^\bullet [Eq.2-4]. Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 [Eq.5-7].

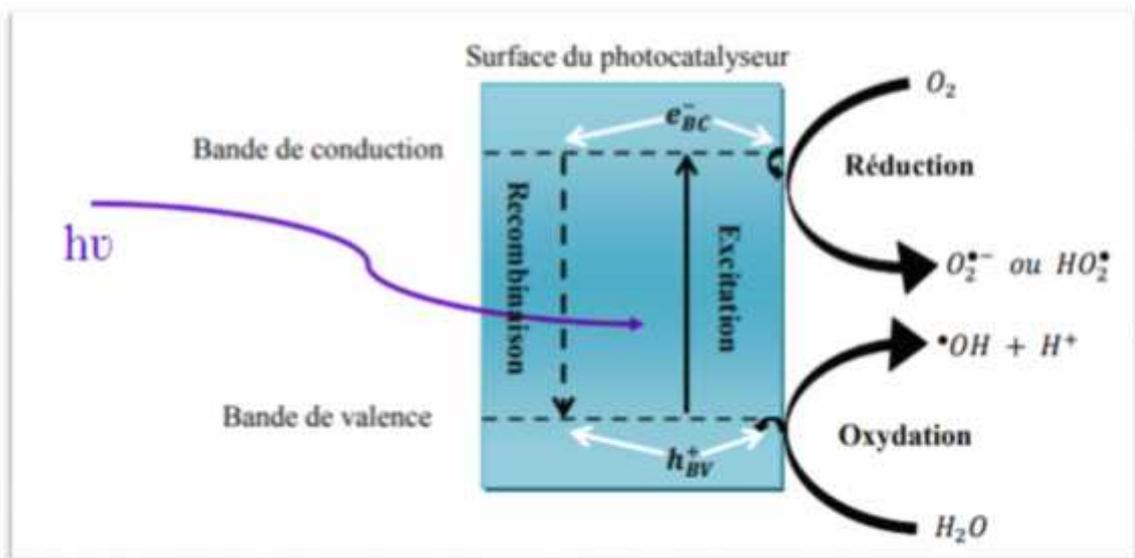
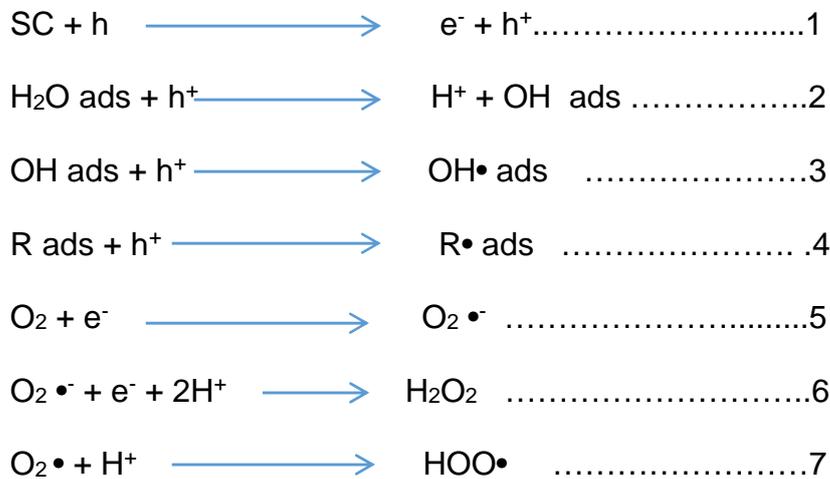


Figure 2.3 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

b) Les étapes clés en photocatalyse hétérogène

1- phénomène d'adsorption

L'adsorption des réactifs à la surface du photo-catalyseur présente l'un des étapes les plus importantes en photocatalyse hétérogène puisque l'efficacité du procédé dépend d'un aspect qualitatif et aussi quantitatif au cours de la photo-dégradation des polluants.

Généralement, il existe deux types d'adsorption :

- i. Adsorption physique ou « physisorption » elle a lieu grâce à des forces de VAN DER WAALS ou bien électrostatiques. Elle est réversible, non spécifique, généralement rapide et a une enthalpie de 8 à 10 kcal·mol⁻¹. Les composés s'adsorbent en formant des couches simples ou multiples.
- ii. Adsorption chimique ou « chimisorption ». Elle s'effectue par la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal·mol⁻¹. Elle est essentiellement irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

2- Activation du semi-conducteur

La photo-catalyse hétérogène est basée sur l'activation d'un semi-conducteur à travers l'absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

Lorsque le semi-conducteur est photo-excité par les photons, un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère une paire électron-trou (e^- / h^+) dans le matériau [66]. Ces paires (e^- / h^+) photo-générées sont responsables des réactions d'oxydoréduction en formant des espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques. Le phénomène de photo-excitation est illustré sur la figure.

Une fois créées, ces paires (e^- / h^+) peuvent être recombinées en quelques nanosecondes [69]. Suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges. Cette recombinaison annihile la paire (e^- / h^+) et empêche la diffusion vers la surface pour effectuer la réaction d'oxydoréduction.

Elle peut se produire par différents mécanismes, radiative ou bien à la surface si l'électron ou le trou ne sont pas consommés rapidement.

3- Réactions d'oxydo-réduction

Après activation du photocatalyseur, les charges photogénérées donnent au solide des propriétés oxydoréductrices, ce qui entraîne des réactions avec les polluants adsorbées sur la surface du photocatalyseur. Ces espèces adsorbées subissent des réactions d'oxydo-réduction avec production de divers radicaux [66].

Il est intéressant de noter que la définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met alors en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur :

- Si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée.
- Si la photo-excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur et le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur « photocatalyseur » ou à un semi-conducteur « photo-sensibilisateur » [70].

c) Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [67] :

1-La concentration en catalyseur.

2-La concentration initiale du polluant.

3-Le pH.

4-Influence de la concentration en catalyseur.

5-Le flux lumineux La structure cristalline.

6-La taille des particules.

7-La composition aqueuse.

8-L'oxygène dissous.

9-La température.

2.2.1.2. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie
- Absorption de la lumière par des semi-conducteurs [67].

2.2.1.3. Inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients majeurs comme :

- Le photocatalyseur est seulement activé par irradiation UV, ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible et pour les applications intérieures.
- La recombinaison de charges photogénérées entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur peut également diminuer l'efficacité du processus. [71].

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES

3.1. Matériels

3.1.1. Matériel végétal

Le matériel végétal (128.19g) est constitué de tiges, de fleurs, de fruits, de feuilles de *Ruta chalepensis* séchées à l'ombre dans un endroit sec et aéré, puis conservée dans des boîtes jusqu'à l'utilisation au laboratoire pour faire l'extraction.

Cette plante a été récoltée en mai 2021 dans la wilaya de Blida en Algérie. Il faut préciser que cette période correspondait à la saison de la floraison de la plante du mois de Mai jusqu'au mois d'août. La plante a été identifiée par le Professeur METAI, botaniste à l'université de Blida 1.

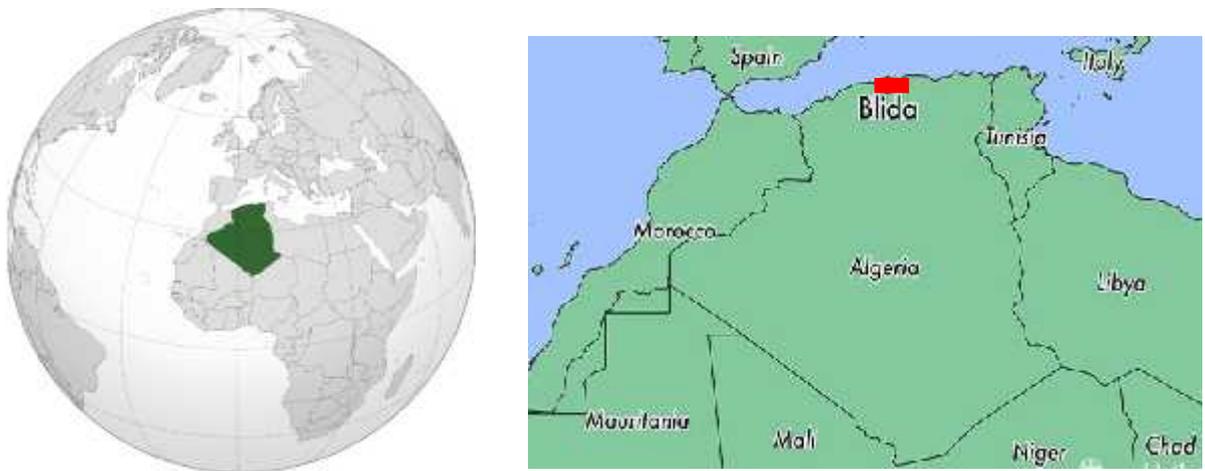


Figure 3.1 : Localisation géographique du lieu de cueillette de *Ruta chalepensis*.

Tableau 3.1 : Classification systématique de *Ruta chalepensis*.

Classement	Nom
Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Sapindales
Famille	Rutaceae
Genre	Ruta
Espèce	Chalepensis

3.1.2. Matériel flux lumineux

Le flux lumineux est assuré par une lampe UV-A de 220-240 V (20W), 50/60 Hz, Hg : <4.6 mg, de marque SYLVANIA.

3.2. Les produits chimiques

3.2.1. Solvants et réactifs

Tous les solvants ont été utilisés sans purification préalable et achetés chez les fournisseurs habituels (Sigma-Aldrich, Honeywell.) obtenus dans le laboratoire de chimie des produits naturels.

Le colorant, le semi-conducteur et la lampe UV-visible sont obtenus dans le laboratoire de génie chimique.

Tableau 3.2 : Les propriétés physiques des produits utilisés.

Réactif	Pureté (%)	Marque
Ether de pétrole (40-60°)	95%	Honeywell
Hexane	95%	Sigma-Aldrich
Méthanol	99.7%	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	38%	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	95%	Sigma-Aldrich
Ammoniaque	98%	Sigma-Aldrich
Acétate d'éthyle	99.5%	Honeywell
chlorure ferrique	97%	Honeywell

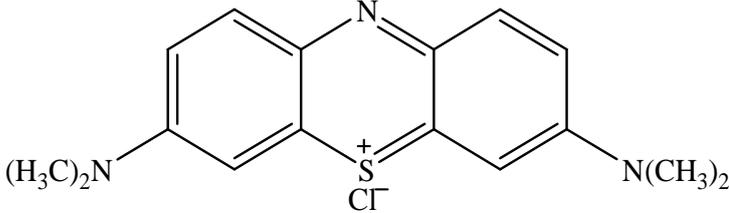
3.2.2. Polluant

Le polluant modèle utilisé dans cette étude est un colorant azinique (thiazine) nommé le bleu de méthylène (BM) de la famille basique ou cationique, c'est un composé chimique organique sous forme d'une poudre verte foncée, c'est le produit le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier.

3.2.3. Le sulfure de cadmium

Le photocatalyseur utilisé dans cette étude est le sulfure de cadmium (CdS), c'est un composé chimique inorganique sous forme d'une poudre jaune orangée, Il peut être amorphe ou avoir diverses structures cristallines constituée de soufre (22.19%) et de cadmium (77.81%), le gap élevé de CdS, ~ 2,5 eV.

Tableau 3.3 : Principales caractéristiques physico-chimique du BM.

Nom	Bleu de méthylène
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Appellation Chimique(IUPAC)	3,7-bis(diméthylamino)phenazathionium Ou chlorure de méthylthioninium
Structure	
λ_{max} (nm)	660
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
pH	5.4

3.3. Méthodes

3.3.1. Méthodes de caractérisations

3.3.1.1. Mesure de point de fusion

A l'aide d'une fusion mètre de marque NAGEMA-RAPIDO on à mesurer le point de fusion de nos produits extraites.

Le point de fusion est souvent utilisé pour caractériser les composés cristallins organiques et inorganiques et pour vérifier leurs puretés. Les substances pures fondent à une température nette et bien définie alors que les substances impures et contaminées présentent généralement un intervalle de fusion plus important. Lorsqu'une substance est contaminée, elle fond entièrement à une température généralement plus basse que la substance pure.

3.3.1.2. Chromatographie liquide sur couche mince (CCM)

Sur une plaque CCM gel de silice de marque FLUKA analytique SIGMA-ALDRICH de 2*8 cm on trace au crayon un trait horizontal à une distance de 1cm du bord inférieur et à 0.5 cm du bord supérieur on dilue les extraits dans l'hexane et on dépose une goutte à l'aide d'un capillaire de 1cm sur le trait du bord inférieur de la plaque puis placé dans une cuve contenant l'éluant.

L'éluant contient un mélange de (hexane / acétate d'éthyle) révélé ensuite par une lampe UV. Les tâches sont caractérisées par un rapport frontal (R_f) qui est défini comme étant le rapport de distance parcourue par la substance (X) sur la distance parcourue par l'éluant (Y), $R_f = X/Y$.

3.3.1.3. Spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV)

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1800 qui permet d'accéder qualitativement à des renseignements, quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral on a mesurer l'absorbance de notre extraits dans l'hexane dans une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur, le balayage de l'absorbance se fait entre 200nm et 400nm.

3.3.1.4. Spectrophotomètre infrarouge (IRTF)

A l'aide d'une spectrophotométrie IR à transformée de fourrier de marque THERMO SCIENTIFIC Nicolet iS10 constituée de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. C'est un spectroscope accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données .Sa gamme spectrale s'étend de 4000 cm^{-1} à 525 cm^{-1} avec une résolution de 4.0 cm^{-1} et un détecteur de DTGS-KBr.

3.3.1.5. Centrifugeuse

A l'aide d'une centrifugeuse de marque EPPENDORF CENTRIFUGE 5804 qui permet de séparer les composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge avec une rotation de 5000 tour en 10 minutes.

3.3.2. Méthode d'extraction

L'extraction des furocoumarines de l'espèce *Ruta chalepensis* a été réalisée par un système conventionnel de soxhlet en utilisant comme solvant l'éther de pétrole, cette technique assure une extraction à chaud des furocoumarines. Après le séchage de la matière végétale, l'échantillon est placé dans une cartouche en cellulose cette dernière est placée dans le soxhlet sur morte d'un réfrigérant Le ballon est chauffé, le liquide bout et la vapeur de solvant pénètre dans le réfrigérant par le tube de distillation pour se liquéfier. Le condensat retombe ensuite dans le corps de l'extracteur sur la cartouche. Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à la hauteur du haut du siphon, puis le liquide de l'extracteur retourne dans le ballon accompagné de substances extraites. L'extraction continue jusqu'à l'épuisement de la matière charger dans la cartouche. A la fin de l'extraction le solvant va être évaporé par un évaporateur rotatif ensuite filtré et séché.



Figure 3.2 : Appareil soxhlet et évaporateur rotatif.

3.3.2.1. Rendement de l'extraction

Le rendement désigne la masse de l'extrait déterminée après évaporation du solvant, il est exprimé en pourcentage par rapport à la masse initiale de la plante soumise à l'extraction

Le pourcentage en extraits de la plante est calculé par la formule suivante :

$$R_{ex}(\%) = \left(\frac{m}{m_0}\right) \times 100$$

R(%) : Rendement exprimé en %.

m : Masse en gramme de l'extraction sec résultant.

m₀ : Masse en gramme de matériel végétale à traiter.

3.3.3 Screening phytochimique

Ce sont des techniques qui permettent de déterminer les différents groupes chimiques contenus dans un organe végétale donc ce sont des réactions physicochimiques qui permettent d'identifier la présence des substances chimiques. Les groupes phytochimiques sont nombreux, mais on peut en citer les principaux : les alcaloïdes, les polyphénols (flavonoïdes, anthocyanes, tannins), les saponosides, les stéroïdes, les coumarines, les stérols, les terpènes...etc.

Les tests phytochimiques ont été réalisés sur les extraits obtenus en vue de mettre en évidence les différents métabolites secondaires qui sont présents par des réactions de coloration, de précipitation et des observations sous lumière ultraviolette.

a) L'extrait végétal éthérique

Dans un bécher on dissous notre extrait poudre dans 4 ml d'éther de pétrole.

b) L'extrait méthanolique

Dans un bécher on dissous notre extrait poudre dans du méthanol-eau (7/3).

3.3.3.1. Les coumarines fluorescence UV

Dans deux tubes à essai, on introduit 2 ml de l'extrait éthérique, on prend le premier comme témoin et on ajoute à l'autre 0,5 ml de NH₄OH (25%), on examine sous la lumière UV à 366 nm. Une fluorescence intense indique la présence des coumarines.

3.3.3.2 Les tanins

Dans deux tubes à essai, on introduit 2 ml d'extrait méthanolique, on prend le premier comme témoin et on ajoute à l'autre 0,5 ml de FeCl_3 (en solution méthanolique). La présence des tanins est indiquée par une coloration brun verdâtre en présence de tanins catéchiques ou bleu-noirâtre en présence de tanins galliques.

3.3.3.3. Les flavonoïdes

Dans deux tubes à essai, on introduit 2 ml d'extrait méthanolique, on prend le premier comme témoin et on ajoute à l'autre 0.5 ml de HCl concentré. L'apparition d'une coloration rouge prouve la présence de leucoanthocyanes qui sont les dérivés des flavan-3,4-diols.

3.3.3.4. Les Flavonols et flavanones

Dans deux tubes à essai, on introduit 2 ml d'extrait méthanolique, on prend le premier comme témoin et on ajoute à l'autre 0.5 ml de HCl concentré avec quelques copeaux de magnésium. L'apparition d'une coloration qui vire vers le rouge pourpre (flavonols) ou le rouge violacées (flavonols et flavanones) prouve la présence des flavonoïdes.

3.3.3.5. Les quinones

Dans deux tubes à essai, on introduire 2 ml d'extrait éthérique et ajouter 0,5 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH à 10%). L'apparition d'une couleur qui vire au jaune, rouge ou violet indique la présence des quinones libres.

3.4. Méthodologie de photodégradation de polluant

3.4.1. Préparation de polluant

Dans une fiole de 1L, 20mg de Bleu de méthylène (polluant) est dissoute dans 1L d'eau distillée sous agitation magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution préparée.

3.4.2. Protocole expérimental

Dans un réacteur on introduit 40mg de CdS avec 20mg de furocoumarines dissoute dans 100 ml de BM prélevé de la solution mère de 20ppm sous agitation pendant 30min (adsorption). Après l'adsorption on introduit le réacteur sous lampe UV-vis toujours sous agitation pendant 120 min.

Un premier prélèvement est effectué à un temps $t=0$ min de la solution mère. Un deuxième prélèvement après adsorption, la lampe est allumée, puis le chronomètre est déclenché.

Des prélèvements sont effectués aux différents temps de réaction (15, 30, 60, 90, 120min) à l'aide d'une pipette à piston, sans avoir recours à une quelconque filtration, les échantillons sont mis dans une centrifugeuse de 5000tour pendant 10min puis dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur et la lecture de l'absorbance est effectuée par le spectrophotomètre UV/Visible.

Tableau 3.4 : les tests de photodégradation effectuée.

Test	Adsorption	Photocatalyseur	Furocoumarine	Centrifugeuse
T1 (photolyse)	-	-	-	-
T2 (CdS + BM)	+	+	-	+
T3 (Frc + BM)	-	-	+	+
T4 (CdS + Frc + BM)	+	+	+	+

🚦 Les résultats sont interprétés comme suit : signe (+) Présence (-) Absence.

Pour voir la stabilité ou les modifications de la structure des furocoumarines les solutions finales après dégradation de polluant ont été filtrées en utilisant un papier filtre pour la récupération des furocoumarines ensuite laisser sécher pour une analyse FTIR.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Extraction des furocoumarines

Pour l'obtention de l'extrait de *Ruta Chalepensis* nous avons réalisées une extraction par le procédé de soxhlet en utilisant l'éther de pétrole comme solvant.

Tableau 4.1 : Les caractères physiques et organoleptiques de l'extrait.

Solvant d'extraction	Aspect	Couleur	R%	Point de fusion (C°)
Ether de pétrole	Poudre	Jaune	0.36	130-160

Les résultats représentés dans le tableau 4.1 montrent que le produit récupéré a un point de fusion de 130°-160°C, cette écart de température plus au moins important est attribuée à la présence d'autre composés dans l'extrait récupérer.

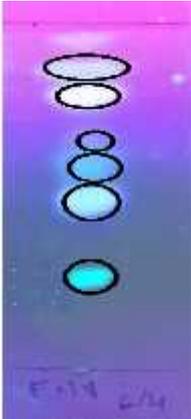
La couleur jaune de l'extrait de furocoumarines est attribuée à la présence des pigments avec les furocoumarines.

4.2. Caractérisations de l'extrait

4.2.1. Caractérisation par chromatographie surcouche mince CCM

L'analyse de l'extrait obtenu par CCM révélé sous la lumière UV à 254 nm a donné les résultats suivants :

Tableau 4.2 : Résultats de l'analyse par CCM de l'extrait.

Phase mobile	Spot	R _f	Couleur	Plaque CCM
(hex- Ace) (6-4)	1	0.26	Vert fluorescent	
	2	0.49	Jaune	
	3	0.58	Bleu	
	4	0.66	Jaune	
	5	0.80	Jaune	
	6	0.88	Vert	

La plaque CCM à base de gel de silice élué avec un mélange de solvants (hexane-acétate d'éthyle) (6-4) montre la présence de 6 taches différentes caractéristiques à l'existence de 6 corps différents dans l'extrait. Cependant la tache possédant le rapport frontal de 0.26 avec une coloration vert fluorescent est attribuée à la molécule de furocoumarine.

4.2.3. Caractérisation par UV-Vis

Le spectre UV-Vis de l'extrait est caractérisé par la présence des bandes d'intensité suivantes :

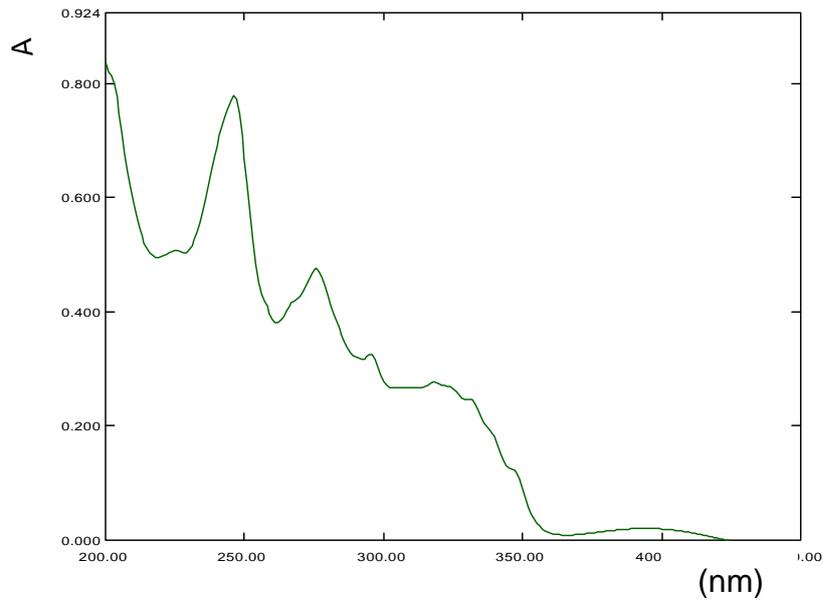


Figure 4.1 : Le spectre UV-Vis de l'extrait.

Le spectre UV-Vis de l'extrait de *Ruta Chalepensis* dissout dans l'hexane montre la présence de 4 pics localisé respectivement à 250, 270, 300 et 320nm.

Le premier pic important situé à 250nm est spécifique aux excitations $\pi \rightarrow \pi^*$ de la liaison C=C.

Le deuxième pic situé à 270 nm responsable au groupement carbonyle (C=O), de transition $n \rightarrow \pi^*$.

Une bande large situé à 320 nm d'un noyau benzénique relative à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.

4.2.4. Caractérisation par infrarouge (FTIR)

Le spectre suivant représente les bandes d'absorption IR de l'extrait :

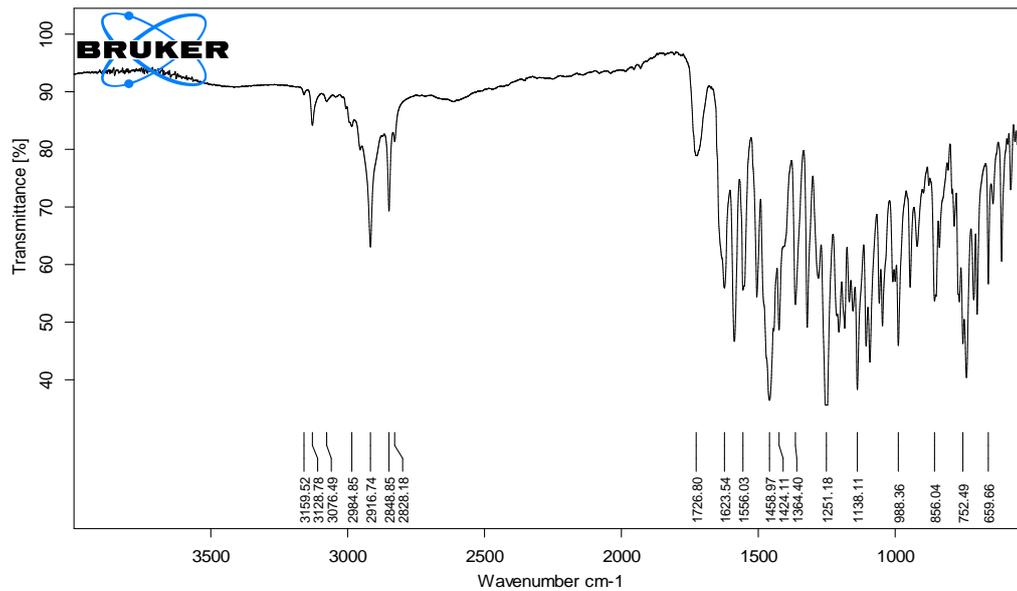


Figure 4.2 : Le spectre IR de l'extrait.

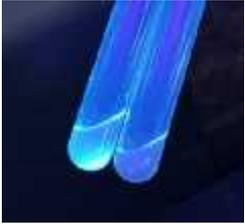
Le spectre IR de l'extrait montre la présence des groupements fonctionnels suivants :

- La première région concerne des vibrations des liaisons CH avec des intensités faibles.
- Le pic situé à 2916 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison CH d'un alcène présenté au sein de la structure d'un noyau furane et coumarine.
- Un pic d'intensité plus faible à 3159 cm^{-1} spécifique à la liaison CH d'un noyau aromatique.
- Les vibrations CH du groupement méthyle situées entre 2828 cm^{-1} et 2848 cm^{-1} .
- La deuxième région qui permet d'identifier exactement les furocoumarines se trouve dans la vibration de liaison carbonyle C=O à 1726 cm^{-1} .
- Les deux pics situés à 1632 cm^{-1} et 1556 cm^{-1} sont attribués aux liaisons C=C du noyau aromatique.
- Les autres pics sont spécifiques à différentes déformations des liaisons de la molécule étudiée.

4.2.5. Screening phytochimique

Les résultats de screening phytochimique de l'extrait sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.3 : Les résultats du screening phytochimique de l'extrait.

Composés recherché	Présence/absence	Coloration	Résultat
Coumarines	+	Fluorescence bleu	
Tanins	-	orange	
Flavonoïdes	-	Transparent	
Flavonoles et flavonones	-	Transparent	
Quinones	+	Jaune	

Le screening phytochimique de l'extrait montre que ce dernier est riche en coumarines et en quinones, par contre il ne contient pas de flavonoïdes, flavonoles et flavonones ni des tanins.

4.3. Etude de la photodégradation du BM

4.3.1. Photolyse, photosensibilisation, photocatalyse

Dans la perspective de montrer la dégradation photochimique du bleu de méthylène une étude préliminaire est effectuée pour vérifier si ce polluant peut subir la dégradation sous irradiation directe en présence ou absence du photocatalyseur et des furocoumarines. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures 4.3, 4.5, 4.7, 4.9.

4.3.1.1. Photolyse du BM

D'après la figure ci-dessous, l'expérience de photolyse a montré que moins de 2% de bleu de méthylène a été dégradé après deux heures d'irradiation, ce qui indique que le colorant a une bonne photostabilité sous irradiation de la lumière UV-Vis.

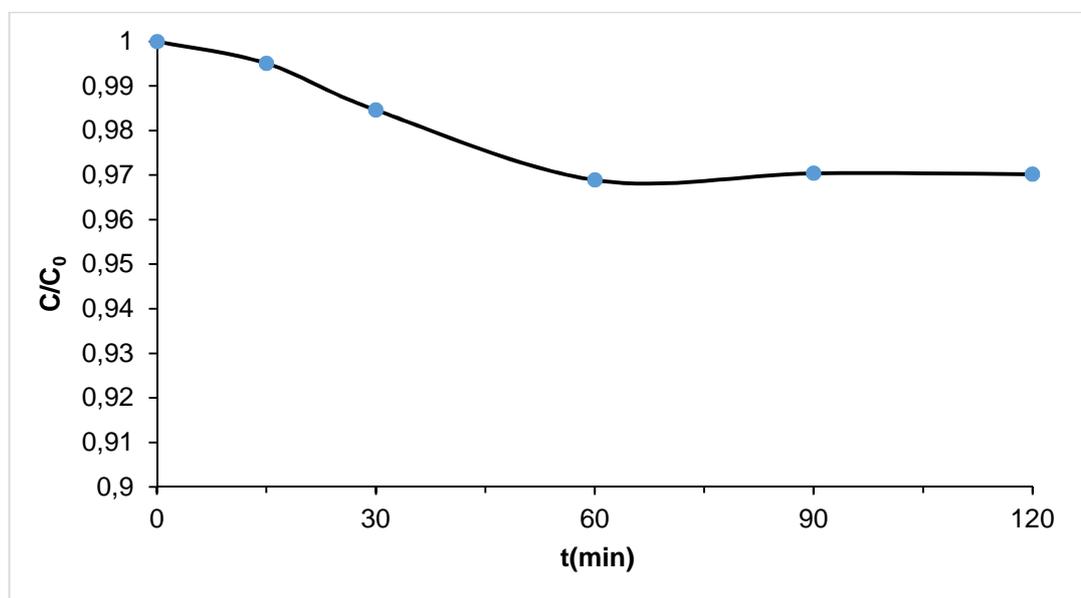


Figure 4.3 : Evolution de la concentration du BM par photolyse.

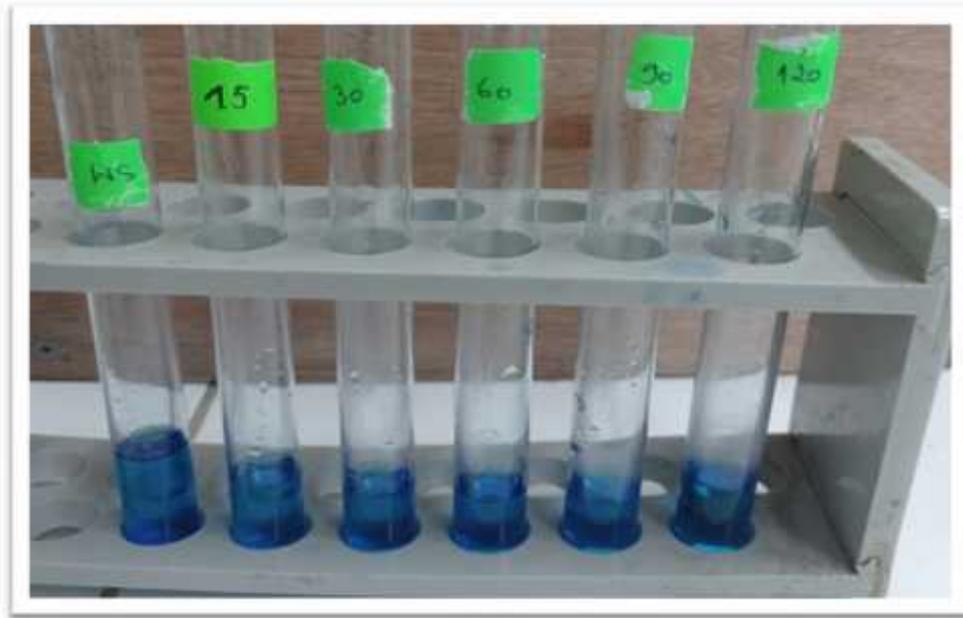


Figure 4.4 : Représentation de la couleur du BM après photolyse.

4.3.1.2. Photosensibilisation du BM

L'irradiation du BM en présence des furocoumarines comme photosensibilisant a permis d'atteindre un taux de photodégradation de 37% en 60 minutes comme montre la figure suivante :

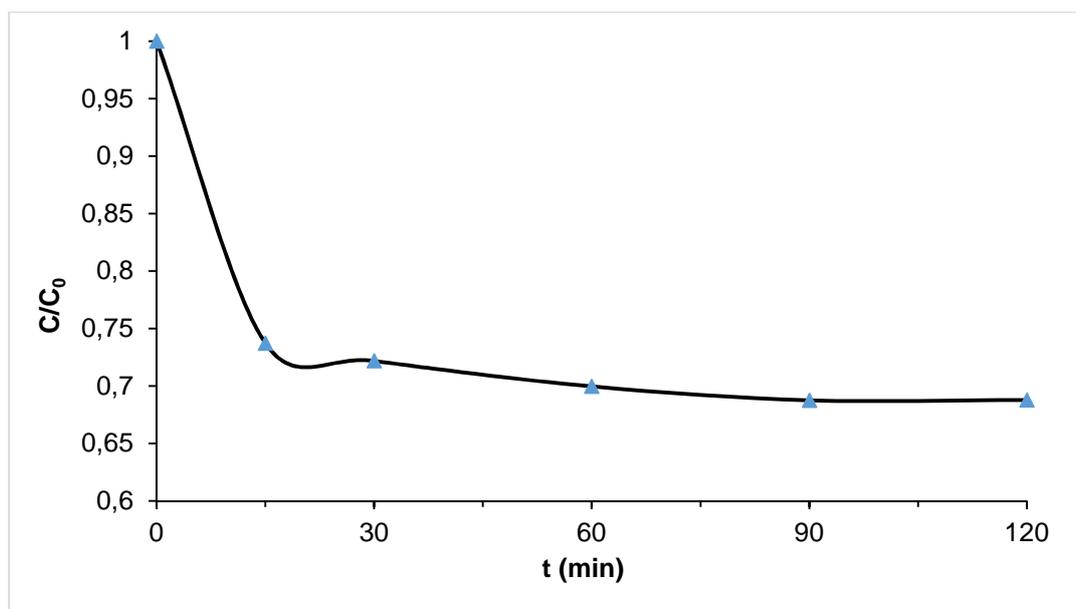


Figure 4.5 : Evolution de la concentration du BM par photosensibilisation.

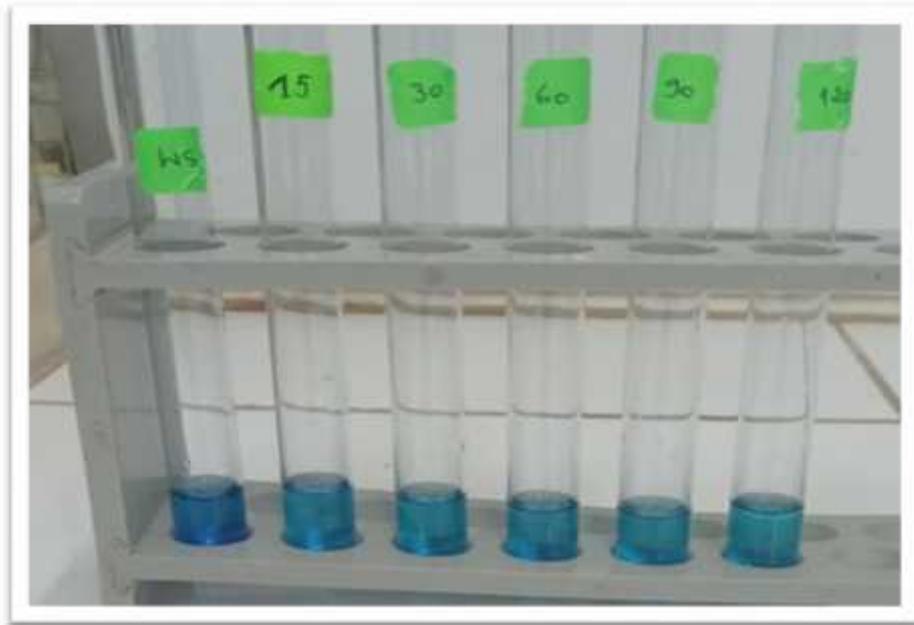


Figure 4.6 : Représentation de la couleur du BM après photosensibilisation.

4.3.1.3. Photocatalyse du BM

D'après la figure suivante un taux de photodégradation du BM de 67% est atteint au bout de 90 min sous irradiation UV-Vis en présence de CdS comme nanophotocatalyseur.

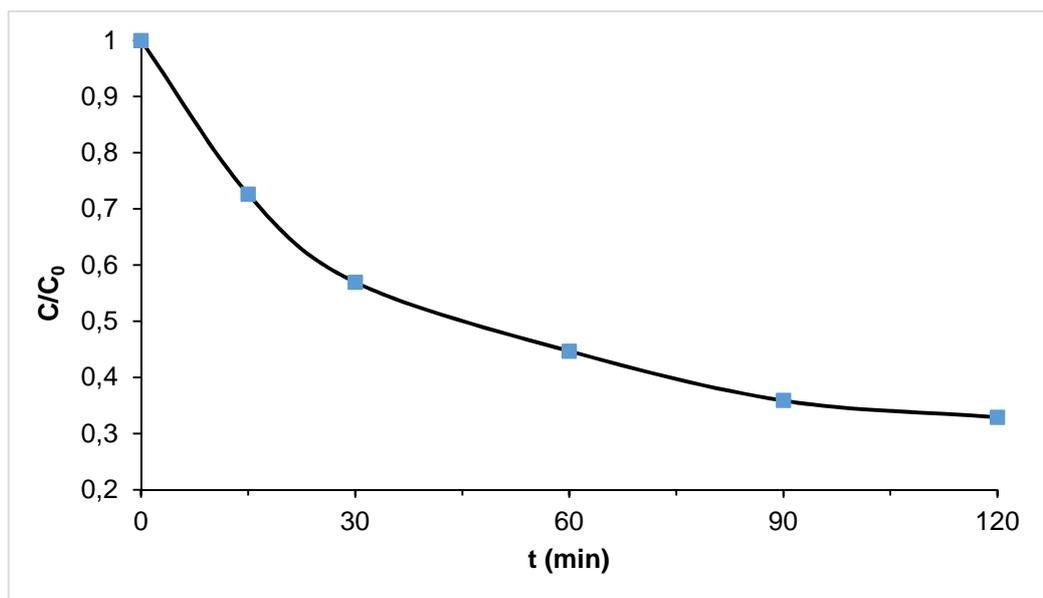


Figure 4.7 : Evolution de la concentration du BM par photocatalyse.

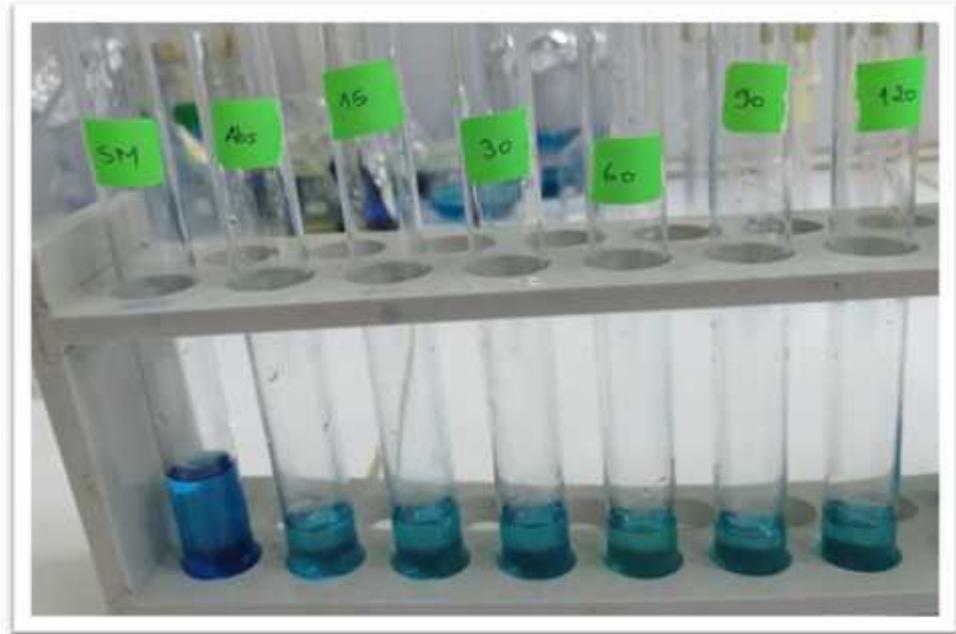


Figure 4.8 : Représentation de la couleur du BM après photocatalyse.

4.3.1.4. Couplage de la photocatalyse avec la photosensibilisation du BM

Le couplage à la solution du BM du nanophotocatalyseur le CdS avec les furocoumarines comme photosensibilisants a permis d'atteindre un taux de 90% en 60 min.

Ce taux de 90% est beaucoup plus important que les taux obtenus avec la photodégradation du BM avec respectivement les furocoumarines et le CdS.

Cette atteinte synergique du couplage des furocoumarines et du CdS comme photocatalyseur est intéressante pour l'économie d'énergie.

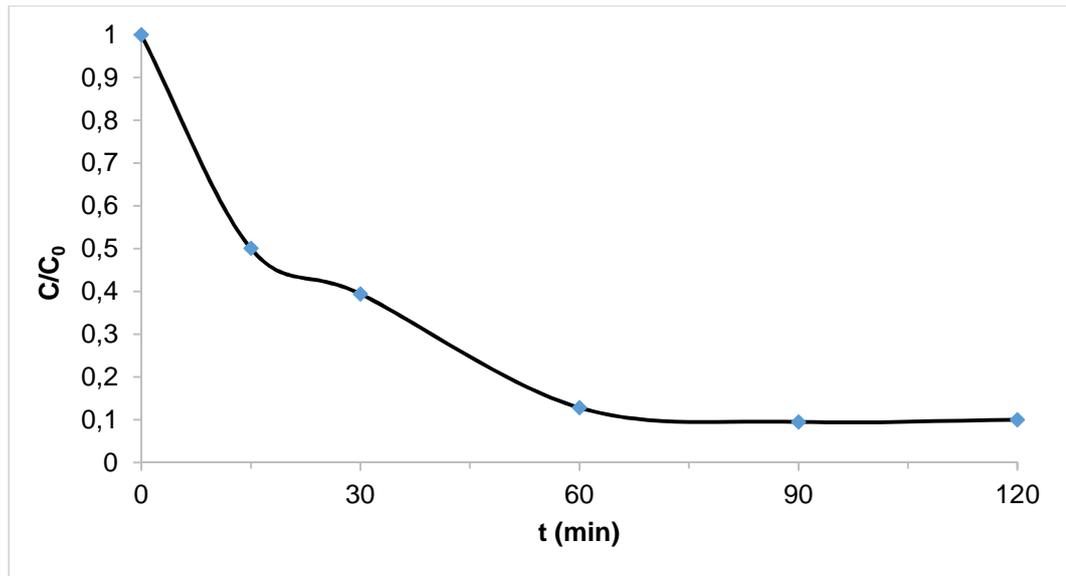


Figure 4.9 : Evolution de la concentration du BM par couplage de CdS et les furocoumarines.

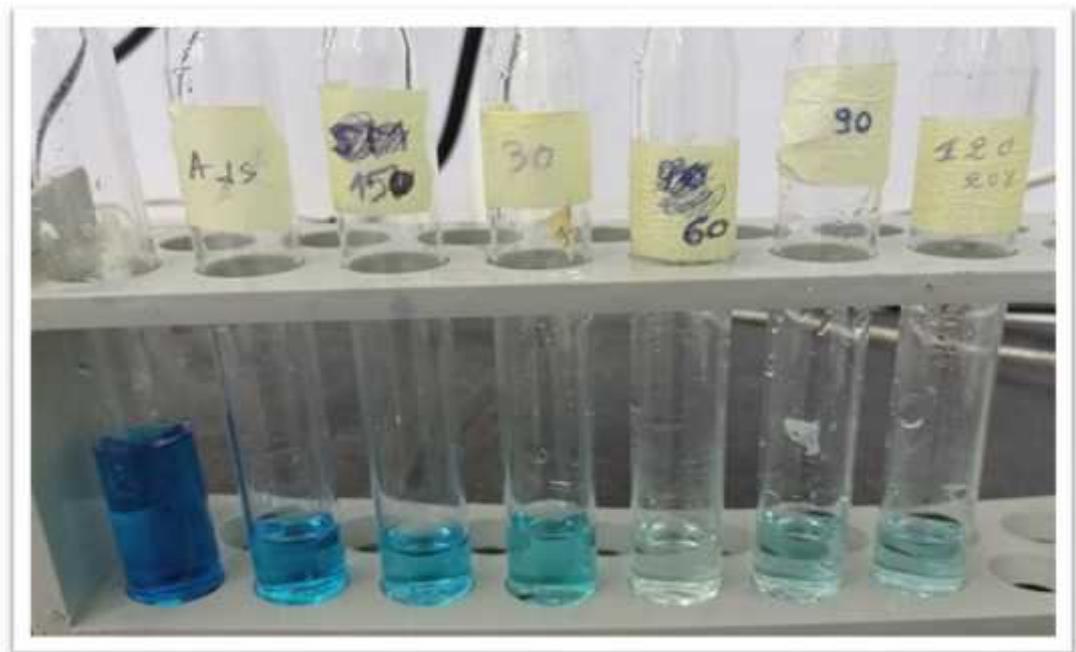


Figure 4.10 : Représentation de la couleur du BM après couplage de CdS et les furocoumarines.

4.3.2. Les taux de dégradation de BM

Le tableau ci-dessous représente le taux de dégradation de BM dans chaque expérience : la photosensibilisation, photocatalyse et le couplage de photocatalyse et photosensibilisation :

Tableau 4.4 : Les Taux de dégradation du BM.

Test	Taux de dégradation %
Photosensibilisation	37.37
Photocatalyse	67.13
Couplage de photocatalyse et photosensibilisation	89.94

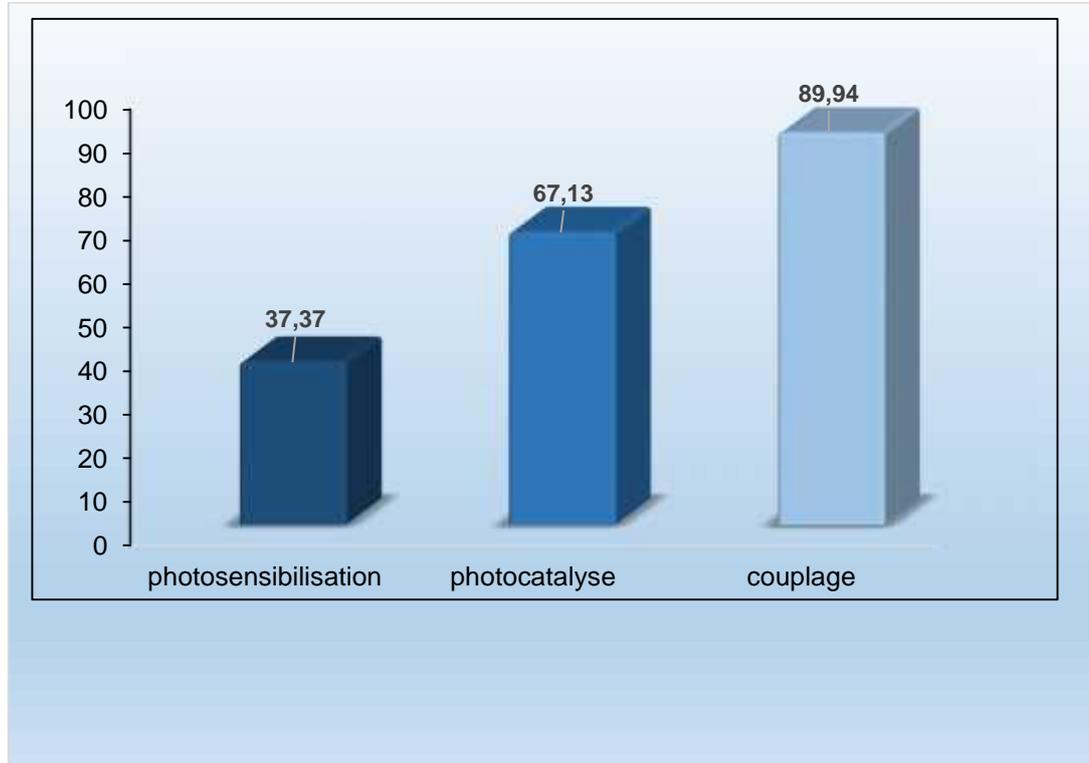


Figure 4.11 : Représentation de taux de dégradation de BM.

Le couplage de la photosensibilisation avec la photocatalyse à travers l'addition des furocoumarines dans le procédé de photodégradation du BM par irradiation UV-Vis en présence du CdS comme photocatalyseur a eu un effet synergique puisque le taux de photodégradation par photocatalyseur était de 67% et il a atteint un taux de 90 %.

Cet effet synergique par additivité est attribué à l'action bénéfique de l'incorporation des photosensibilisateurs à la photocatalyse.

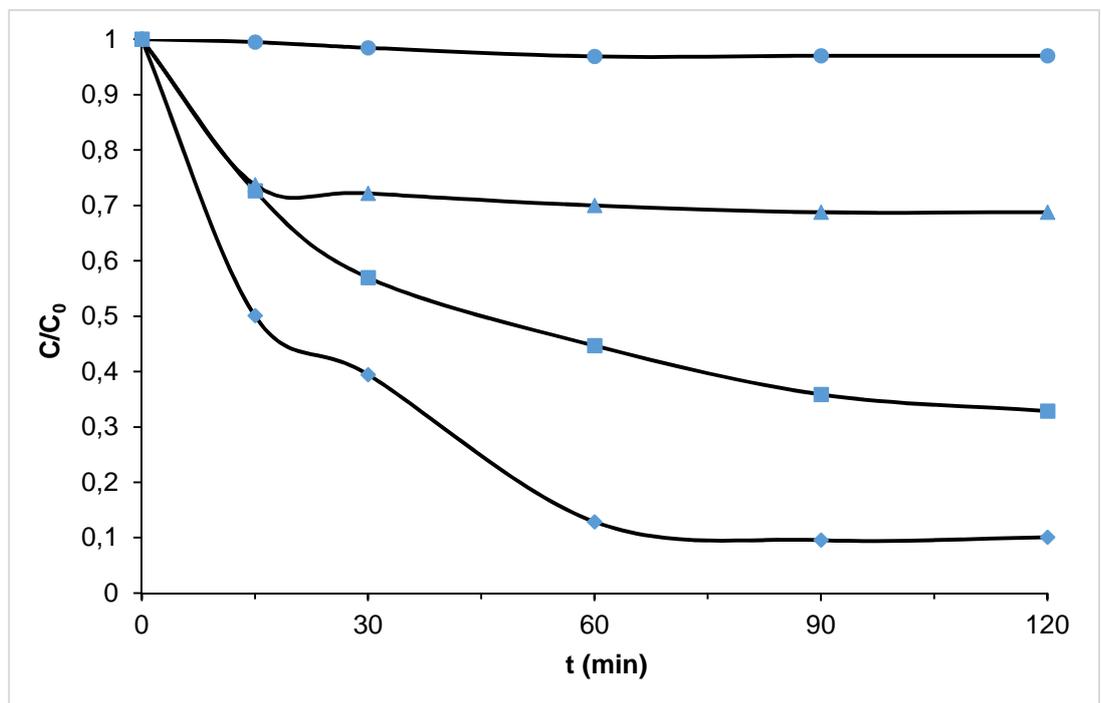


Figure 4.12 : Evolution de la concentration du BM : () photolyse, () photosensibilisation, () photocatalyse et () couplage.

4.3.3. Effet de la photodégradation sur la structure des furocoumarines

Afin de vérifier la stabilité ou la modification de la structure des furocoumarines après les deux expériences de la photodégradation de BM, en photosensibilisation et en couplage, une analyse FTIR a été faite pour la caractérisation des groupements fonctionnels des furocoumarines.

Après l'obtention des spectres IR des furocoumarines après photodégradation de BM il est nécessaire de les comparer avec le spectre initial des furocoumarines extraites.

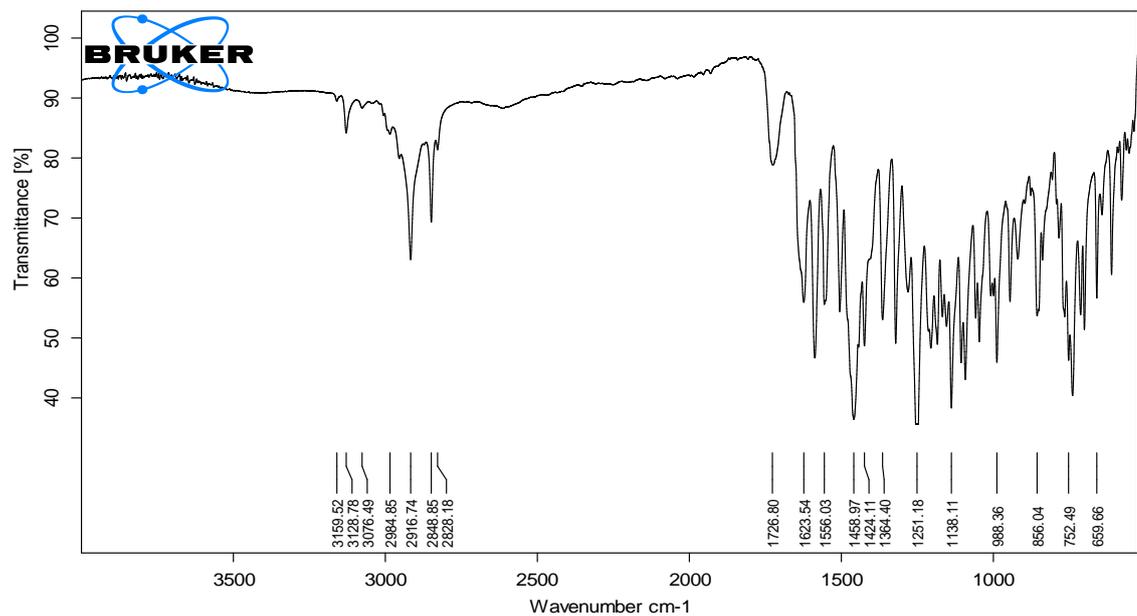


Figure 4.13 : Le spectre initial des furocoumarines extraites.

La figure suivante représente le spectre IR des furocoumarines récupéré après leur utilisation dans la photosensibilisation du BM.

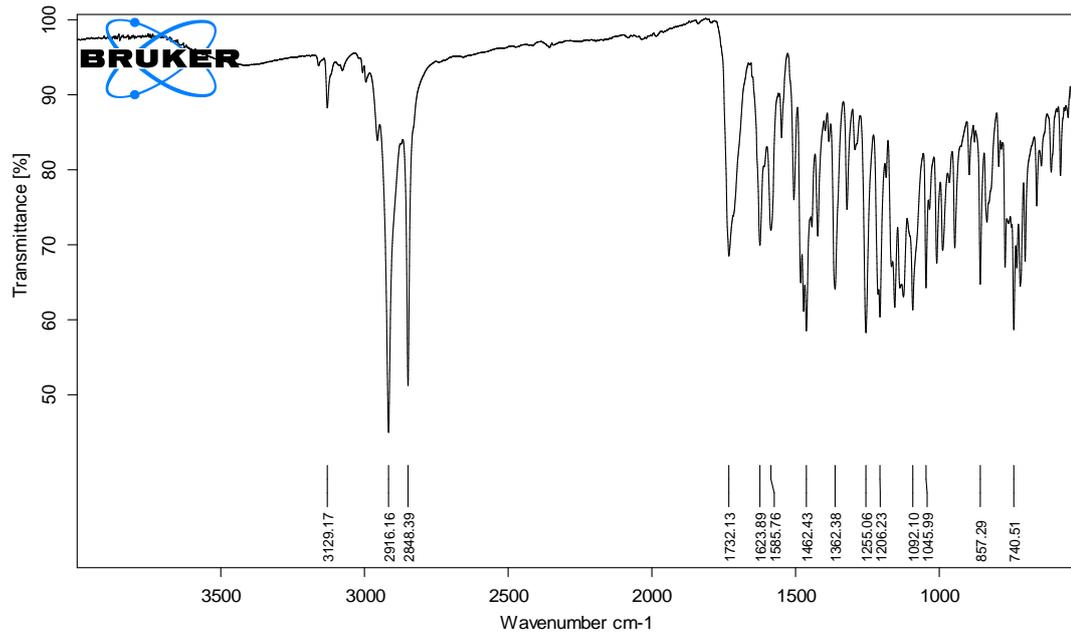


Figure 4.14 : Le spectre IR des furocoumarines après photosensibilisation.

D'après le spectre IR des furocoumarines obtenu par filtration après l'expérience de la photodégradation du BM en présence des furocoumarines comme photosensibilisants ont été obtenus sans décomposition ou modification de structure à travers la comparaison du spectre obtenu avec le spectre des furocoumarines extraites.

La figure suivante représente le spectre IR des furocoumarines récupéré après leur utilisation dans le couplage de photosensibilisation et photocatalyse du BM.

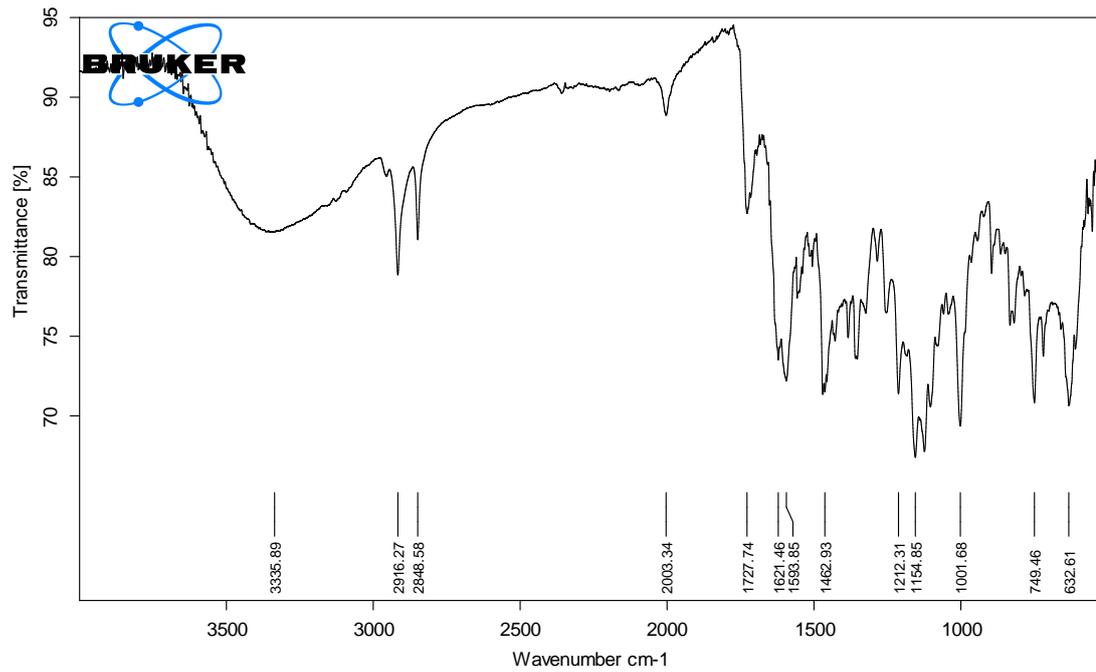


Figure 4.15 : Le spectre IR des furocoumarines après couplage.

Le spectre des furocoumarines enregistré après leur utilisation comme photosensibilisants pour la photodégradation du BM en présence de nanophotocatalyseur est identique à celui des furocoumarines extraites avec la présence d'une bande de vibration de la liaison OH attribué à la présence des traces d'eau dans le composé en question.

CONCLUSION

La recherche et l'exploitation de nouvelles molécules capable de stocker l'énergie et de la transformer dans une autre forme plus valorisée comme c'est le cas furocoumarines photosensibilisantes est un sujet important et d'actualité surtout dans les procédés de traitements des eaux contenant des polluants réfractaires et énergivores.

Cet objectif a été atteint dans ce travail grâce à l'extraction des furocoumarines par soxhlet à partir de *Ruta Chalepensis* L. avec un rendement de 0.36% en utilisant l'éther de pétrole comme solvant, .confirmé par les résultats du screening phytochimique, leur présence est mise évidence en CCM via la révélation sous lampe UV, leur absorption élargie en solution dans toute la gamme UV de 200 à 400 nm et la présence de leurs pics caractéristiques en IRTF.

En plus, l'activité photosensibilisante de l'extrait apolaire de *Ruta chalepensis* (riche en furocoumarines) a été confirmée grâce à la photodégradation de 37% du bleu de méthylène pris comme polluant.

Cependant, le couplage de l'activité photosensibilisante des furocoumarines avec la photocatalyse hétérogène sous irradiation UV-Vis du semi-conducteur CdS comme nanophotocatalyseur, a permet d'augmenter le taux de photodégradation réalisé en photocatalyse seul du bleu de méthylène de 67% jusqu'à 90% avec conservation de la structure initiale du photosensibilisateur.

Ce résultat permet d'attribué une activité de synergie au couplage de la photosensibilisation et de la photocatalyse hétérogène.

Il faut ajouter que les résultats obtenus peuvent être améliorés grâce :

- A la purification des furocoumarines.
- Immobiliser les furocoumarines sur un support polymérique pour éviter leurs récupérations par filtration et facilité leurs réutilisations.

- Exécuter les tests de photodégradations séparément sous UV et Vis afin de connaître le domaine idéale d'activité de ce couplage et éventuellement économiser de l'énergie.
- Utiliser l'énergie solaire qui est une source inépuisable pour activer le photocatalyseur et le photosensibilisateur à la place des irradiations artificielles et par conséquent rendre cette technologie une alternative propre qui s'inscrit dans une perspective de développement durable.

APPENDICE A :
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Ace	: Acétate d'éthyle
BC	: Bande de conduction.
BV	: Bande de valence.
BM	: Bleu de méthylène.
CdS	: Sulfure de Cadmium.
CLHP	: Chromatographie liquide haute pression.
COV	: Composés organique volatils.
DTGS	: Detectors Triglycine Sulfate.
Eg	: Energie de Gap.
EGF	: Epidermal Growth Factor.
Frc	: Furocoumarines.
Hex	: Hexane
IUPAC	: Union International de Chimie Pure et Appliquée.
MOP	: Méthoxypsoralène.
$^1\text{O}_2$: Oxygène singulet.
PDT	: Photo-Dynamique Thérapie.
PS	: Photosensibilisateur.
PUVA	: Psoralène + Ultraviolets A.
ROS	: Reactive Oxygen Species.
SC	: Semi-conducteur.

REFERENCES

1. DeRosa, M.C., Robert J.C., « Photosensitized singlet oxygen and its applications », *Coord. Chem. Rev* ; 233 -234(2002) p. 351- 371.
2. Sharman, W.M., Allen G.M., VanLier J.E., « Photodynamic therapeutics : basic principes and clinical applications » *DrugDiscov Today*, 4(11) (1999) 507-517.
3. Esser, P., Pohlmann, B.H.D. , « Synthetic organic photochemistry », Scharf, *Angew. Chem* 33(20) (1994) 2009-2023.
4. Wathelet, B., Sunda, M., Rosillon, F., Nicolas, K.M.T., « Contribution à l'étude de la de desinfection de l'eau par photosensibilisation avec des extraits de plantes » *C.R Chimie* (19) (2016) 827-831.
5. Sunda, M., Rosillon, F., Nicolas, K.M.T., « Contribution to the water disinfection study by photosensitization with plants extracts » *Eur. j. water qual.* 39 (2) (2008) 199-209.
6. Fitzpatrick,T., Pathak, M.A., « Historical aspects of méthoxsalène and others furocoumarins ». *J Invest Dermatol.* 32(11) (1959) 229-231.
7. Kuske, H., « Experimentelle untersuchungen zur photosensibilisierung der haut durch pflanzliche wirstoffs ». *Arch. F. Dermatol. Syphil.* 178(1938) 112-113.
8. El Mofty, A.M., « A primary clinical report on the treatment of leukoderma with 9 Ammi majus linn ». *J Roy Egypt Med Ass* 31(1947) 651-655.
9. Pathak, M.A., « Mechanism of psoralen photosensitization and in vivo biologie action spectrum of 8- methoxypsoralen ». *J Invest Dermatol* 37(1961) 397-407.
10. Musajo, L., Rodighiero, G., Beccia, A., Daii'Acqua, F., Malesani, G., « The photoreaction between DNA and the skin-photosensitizing furocoumarins studied using labelled bergapten ». *Experientia* 22(2) (1966) 75.
11. Pathak, M.A., Fitz patrick, T.B., « The evolution of photochemotherapy with psoralens and UVA (PUVA) ». *Photodermatol, Photoimmunol and Photomede*, 8(5) (1992) 184-9.

12. Galati, G., « Etude de la synthèse des furocoumarines chez le panais par des approches d'ingénierie métabolique et de multi-omique ». Thèse de doctorat Université de Lorraine(2019), 287.
13. Eisenbrand, G., « Toxicological Assessment of Furocoumarins in Foodstuffs. Mol ». *Nutr. Food Res.* 51(2007), 367–373.
14. Spencer, G.F., Tjarks, L.W., Powell, R.G., « Analysis of linear and angular furanocoumarins by dual-column high-performance liquid chromatography ». *J. Agric. Food Chem.* 35(1987) 803-805.
15. Bourgaud, F., Hehn, A., Larbat, R., Doerper, S., Gontier, E., Kellner, S., Matern, U. « Biosynthesis of coumarins in plants : a major pathway still to be unravelled for cytochrome P450 enzymes ». *Phytochem. Rev.* 5(2006) 293–308.
16. Cook, D.W., Burnham, M.L., Harmes, D.C., Stoll, D.R., Rutan, S.C. « Comparison of multivariate curve resolution strategies in quantitative LCxLC : Application to the quantification of furanocoumarins in apiaceous vegetables ». *Anal. Chim. Acta* 961(2017) 49–58.
17. Melough, M.M., Cho, E., Chun, O.K., « Furocoumarins: A review of biochemical activities, dietary sources and intake, and potential health risks ». *Food Chem. Toxicol.* 113(2018) 99–107.
18. Tava, A., Pecetti, L., Ricci, M., Pagnotta, M.A., Russi, L., « Volatile compounds from leaves and flowers of *Bituminaria bituminosa* (L.) Stirt ». (Fabaceae) from Italy. *Flavour Fragr. J.* 22(2007) 363–370.
19. Heinke, R., Franke, K., Michels, K., Wessjohann, L., Ali, N.A.A., Schmidt, J., « Analysis of furanocoumarins from Yemenite *Dorstenia* species by liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry : Analysis of furanocoumarins ». *J. Mass Spectrom.* 47(2012) 7–22.
20. Dugrand, A., Olry, A., Duval, T., Hehn, A., Froelicher, Y., Bourgaud, F., « Coumarin and Furanocoumarin Quantitation in Citrus Peel via Ultraperformance Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry (UPLC-MS) ». *J. Agric. Food Chem.* 61(2013) 10677–10684.

21. Marion, R., « Les plantes photosensibilisantes » thèse de doctorat de université de Limoges Faculté de pharmacie (2011) 170, p30.
22. Morel, S., « Etude phytochimique et evaluation biologique de Derris ferruginea Benth (fabacées) ».thèse doctorat Université d'Angers(2011) 226, p25.
22. Barthélémy, D., Brionet, C., Puntiere, J., « Guide illustré de la flore de patagonie » IRD Edition(2008) 235.
23. Cebrian, G.T., « Phytochimie de Zanthoxylum chiloperone var. angustifolium (Rutaceae). Chimie et pharmaco-chimie de la canthin-6-one » thèse de doctorat Université Paris-Sud 11. 222(2011), p7.
24. Gassen, H., Ozenda, P., Leroy, J.F., « précis de botanique, végétaux supérieur » Tome Ed. Masson, Paris(1982) 600p.
25. Judd, W.S., Cambeil, C.S., Kellogg, E.A., Stevens, P., « botanique systématique une perspective phylogénétique 1^{er} edition ». Ed de boeck, Paris(2002), 540p.
26. Créte, P., « Précis de botanique. Tome II : Systématique des angiospermes ». Bd. Masson, Paris(1965), 550p.
27. Boumediene, N., Agha, O., « Contribution à l'étude de l'activité biologique d'une espèce du genre Ruta de Djebel Tessala (Algérie occidentale) et à la faisabilité d'un Plan de conservation » Université Abou Bekr Belkaid (2014), 103p.
28. Duval, J., « La culture de la rue ». AGRO-BIO. 3(1992) 6-45.
29. Baba Aissa, F., « Les plantes médicinales en Algérie », Ed. Addiwane, Alger(1999), 184p.
30. Chibani, S., Bouratoua A., Kabouche, A., Laggoune, S., Semra, Z., Smati, F., Kabouche, Z., « Composition and antibacterial activity of the essential oil of *Ruta chalepensis* subsp. *angustifolia* from Algeria ». Der Pharm. Lett. (2013) 252, 5.
31. Bernadet, M., Binet, C., De Smedt, D. « Guide des médecines douces ». Edit. Mourite. (1989).
32. Seak, C., Lin, C., « *Ruta graveolens* intoxication ». Clin Toxicol (Phila), Vol .45 (2), (2007) P 173-175.

33. Roselli, S., Olry, A., Vautrin, S., Coriton, O., Ritchie, D., Galati, G., Navrot, N., Krieger, C., Vialart, G., Bergès, H., « A bacterial artificial chromosome (BAC) genomic » *Cellul & Mol Bio Vol 11(2017)* p396 – 407.
34. Dyevre, P., Mereau, P., « Effets sur la santé de l'exposition professionnelle aux rayonnements ultraviolets » INRS paris, (1994) p8.
35. Doerper, S., « Modification de la synthèse des furocoumarines chez *Ruta graveolens* L. par une approche de génie métabolique » thèse de doctorat, université de lorraine (2008), 200.
36. Repellin, A., Roure, S., « La photosensibilisation iatrogène et les réactions croisées : le pharmacien d'officine au cœur de la prise en charge » thèse de doctorat Université Joseph Fourier. (2009), 152p.
37. Prince, M., Campbell, C.T., Robertson, T.A., Wells, A.J. and Kleiner, H.E., « Naturally occurring coumarins inhibit 7,12-dimethylbenz[a]anthracene DNA adduct formation in mouse mammary gland ». *Carcinogenesis*, 27(2006) 1204– 1213.
38. Uto, T., Tung, N. H., Taniyama, R., Miyawaki, T., Morinaga, O., & Shoyama, Y. « Antiinflammatory Activity of Constituents Isolated from Aerial Part of *Angelica acutiloba* Kitagawa ». *Phytother Res*, 29(12) (2015) 1956- 1963.
39. Mignotte, B., Vayssiere, J.L., « Mitochondria and apoptosis. Eur ». *J. Biochem. FEBS*, 252(1998) 1–15.
40. Caffieri, S., Scoonderwoerd, S.A., Daga, A., Dall'Acqua, F., Beijersbergen van Henegouwen G.M.J., « Photoaddition of 4, 6,4'-triméthyl-angelicin to unsaturated fatty acids : possible in vivo occurrence." *Med. Biol. Environ.* 44(1989) 796-804.
41. Specht, K.G., Midden R.W., Chedekel, M.R., « Photocycloaddition of 4,5',8-triméthyl-psoralen and oleic acid methyl ester : product structures and reaction mechanism. » *J.Org.Chem.* 54 : (1989) 4125-4134.
42. Dall'Acqua, F., Martelli, P., « Photosensitising action of furocoumarins on membrane components and consequent intracellular events. » *J. Photochem Photobiol* (1991) 235-254.

43. Zarebska, Z., Waszkowska E., Caffieri S. and Dall'Acqua F. « PUVA (psoralen+UVA) photochemotherapy : processes triggered in the cells. » *Il Farmaco* 55(8) (2000) 515-520.
44. Gahat, T, « Utilisation de la photothérapie dans le traitement du vitiligo » Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2016), 78p.
45. Bensasson, R.V., Land E.J., Salet C., « Triplet excited of furocoumarins : reaction with nucleic acid bases and amini acids. » *.Photochem Photobiol.* 27(3) (1978) 273-280.
46. Veronese, F.M., Schiavon O., Bevilacqua R., Bordin F., Rodighiero G. « Photoinactivation of enzymes by linear and angular furocoumarins. » *Photochem. Photobiol.* 36(1) (1982) 25-30.
47. Sastry, S.S., « Isolation and partial characterization of a novel psoralen-tyrosine photoconjugate from a photoreaction of psoralen with a natural protein. » *PhotochemPhotobiol.* 65(6) (1997) 937-944.
48. Schmitt, I.M., Maxwell, V.M., Olack, G.A., Edelson, R.L., Chimenti, S., Gasparro F.P. « The specific effects of 8-MOP photoadducts on cell growth : HPLC analysis of monoadducted and crosslink formation in cells exposed to split-dose treatment. » *J.Photochem. Phobiol. B.* 22(1) (1994) 17-21.
49. Dugrand, A.J., « Contribution à l'étude phytochimique et moléculaire de la synthèse des coumarines et furocoumarines chez diverses variétés d'agrumes du genre Citrus » thèse de doctorat Université de Lorraine(2015), 286p.
50. Vialart, G., « Identification et caractérisation fonctionnelle de gènes impliqués dans la voie de biosynthèse des furocoumarines chez les végétaux supérieurs. » thèse de doctorat Université de Lorraine(2012), 365.
51. Edelson, R.L., « Light-activated drugs ». *J. SciAm* 259(1988), 68-75.
52. Llano, J., Raber, J., and Eriksson, L.A., « Theoretical study of phototoxic reactions of psoralens ». *PhotochemPhotobiol* 154(2003), 235- 243.
53. Thomas, P., Habif, J.L., Campbell Jr, M. Shane Chapman « Maladies cutanées, diagnostic et traitement » - Elsevier-Masson(2008) 598 p.

54. Zhang,C.W., Yin,Z.M., YPK Ou « Exploitation et utilisation de la phycobiliprotéine »; J.chin. mdcts mar (1995), 52.
55. Picot, L., « Lutte contre les cancers grace aux pigments de microalgues ».thèse de doctorat, Université d Rochelle(2013).8.
56. Marley, K.A., Larson, R.A. and Davenport, R. « alternative mechanisms of psoralene phototoxicity. In light-activated pest control ». J. Am. Chem. Soc(1995), 179-188.
57. Sunda, T.M.,Taba, N.K.M., Mbala, P.M, « Contribution à l'étude de la désinfection de l'eau par photosensibilisation avec desextraits de plantes » ; IJBCS ; 11(1) (2017) 305-312.
58. Redmond, R.W., Gamlin, J.N., « A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules ».Photochem. Photobiol.70(1999), 391-445
59. Wilkinson, F., Abdel-Shafi, A.A., Phys, J., « Mechanism of Quenching of Triplet States by Molecular Oxygen : Biphenyl Derivatives in Different Solvents » ; Chem. Sect. A 103 (1999) ,5425
60. Gutierrez, I., Bertolotti, S.G., Biasutti, M.A., Soltermann, A.T., Garcí'a, N.A., Can., « Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds » J.Chem.75 (1997) ,423.
61. Demas, J.N., Harris, E.W., McBride, R.P., « Energy transfer fromluninesant transition metal complexes to oxygen » J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) ,3547.
62. Vincent, G., « Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs ». Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine (2008), 314.
63. Gilbert, A., Baggott, J.E., « Essentials of molecular photochemistry », Ed Wiley–Blackwell : London (1991).552p.
64. Pasquier, C., « Photosensibilisation par voie systémique : place du pharmacien et rôle dans laphotoprotection », thèse de pharmacie, université de Nantes, (2004), 43-46.

65. Huchon, R., « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« médias ») application à la conception d'un photoréacteur pilote ». Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I(2006). 242p.
66. Fessi, N., « Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering ». Thèse de doctorat. Université de Lyon ; Université de Gabès (Tunisie). (2018), 168p.
67. Becheikh, N., « Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur », Thèse de doctorat. Université de Lorraine(2012). 170p.
68. HELALI, S., « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de Lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) ». Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I(2012).221p
69. Mills, A., Le Hunte, S., « An overview of semiconductor photocatalysis », J. Photochem. Photobiol. A Chem., (1997) 108,1-35.
70. Chong Meng Nan, B., Jin, C.W.K., Chow, C.S., « Recent developments in photocatalytic water treatment technology » A review. Water Res, 44, (2010) 2997-3027.
71. Plaulauskas, E.I., Modeshia, D.R., Ali, T.T., El Mossalamy,E.H., Obaid, A.Y., Basahel, S.N., Al-Ghamdi, A.A., « photocatalytic Activity of Doped and Undoped TitaniumDioxide Nanoparticles Synthesised by Flam Spray Pyrolysis ». Platin Met Rev.57(2013), 32-43.