

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de chimie



MEMOIRE DE MASTER

En Chimie

Spécialité : Chimie des produits naturels

Thème

ELABORATION D'UN PHOTOCATALYSEUR DE TiO_2 A BASE D'*INULA VISCOSA* ET *SALVADORA*

Présenté par

Mlle : BOUDALI Racha

Mlle : DIF Ferial

Devant les jurys :

Mme. BOUZIDI N

Pr U. Blida1

Présidente

Mme. KEZZIM A

MCB U. Blida1

Examinatrice

Pr. BOUTOUMI H

Pr U. Blida1

Promoteur

Dr. MOGHNI N

Dr U. Blida1

Co-Promotrice

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Premièrement, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage de finir ce travail.

Notre merveilleux encadreur le professeur **BOUTOUMI Hocine**, connu parmi tous les étudiants de ses bonnes manières et dont nous avons tant appris, la morale avant la connaissance et la science et qui jouit d'une personnalité exemplaire. Qu'il trouve ici toute notre gratitude et reconnaissance pour nous avoir inculqué tant de connaissances. Nous apprécions fortement tous consentis et nous vous souhaitons une santé continue et l'accès aux postes les plus élevés. Nous vous remercions pour votre confiance, vos conseils et les efforts que vous avez déployé.

Nous tenons à remercier notre Co-promotrice **MOGHNI Nassiba** pour son soutien et ses encouragements en ces temps difficiles lui exprimons toute notre gratitude pour ses conseils, qui ont toujours été très précieux et qui ont pleinement contribué aux résultats de cette étude. Merci beaucoup pour sa présence et ses encouragements, Nous vous adressons nos meilleurs remerciements. Nous tenons également à remercier Mme **BOUZIDI Naima** d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et de juger notre travail.

Mme **KEZZIM Amina** eu l'obligeance de faire partie du jury et de juger notre travail, qu'elle trouve ici nos sincères remerciements.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation. A la fin nous tenons spécialement à exprimer toute notre reconnaissance et sympathie à tous nos amis qui nous ont soutenu, encouragé et remonté le moral avant et pendant ce travail et durant sa rédaction.

Dédicace

- ❖ *Je dédie ce travail à : À ma mère, que j'aime plus que tout au monde, qu'elle trouve dans cet humble travail l'expression de toute ma reconnaissance et toute ma gratitude. C'est elle qui m'a toujours accompagné et ne m'a jamais oublié dans ses prières. Toutes les éloges que je pourrais exprimer ne sauraient être digne de ce qu'elle représente pour moi.*
- ❖ *À mon cher père, qui m'a soutenu tout au long de ma carrière universitaire avec encouragements et motivation, je te remercie père pour tous les sacrifices dont tu ne m'as pas privé, peu importe le nombre de mots que j'écris, et quoi que je dise mes paroles ne pourraient être à la hauteur de ce que tu voulais faire de moi : la meilleure dans les études et la vie.*
 - ❖ *A mes chères sœurs : Sara et Meriem*
 - ❖ *A mon cher frère : Mohamed*
 - ❖ *A ma nouvelle sœur : Moghni Nassiba*
 - ❖ *A ma chère binôme : Feriel*
 - ❖ *À mes amies bien-aimée : Ibtissem, Lila*
- ❖ *A mes amis et collègues : Zaki, Adlene, Yahia, Omar, Soheib*
 - ❖ *Et à tous ceux qui sont dans mon cœur*

Racha

Dédicace

Je remercie Dieu tout puissant qui me permet d'arriver à ce but.

Je dédie ce modeste travail à deux personnes les plus chers à mon cœur :

A mes très chers parents qui ont sacrifié de leur existante pour bâtir la mienne Qui par leur précieux conseils et contient ont sa me guider ver la voix de la réussite.

Ma grande sœur Ahlem qui m'a beaucoup aidé.

A mes chers frères : Sidaali et Oussama et Fouad.

A Ma chère amie et ma binôme Racha et toute sa famille.

A Mes chère amies Ibtissem et Lilla et Karima

A Ma nouvelle sœur : notre Co-promotrice Moghni nassiba qui nous a encouragé et qui nous a donné toute l'aide pour la réalisation de ce projet.

A tous ceux que j'aime et que je respecte.

Feriel

RESUME

Le but de ce travail est de synthétiser du TiO_2 comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants récalcitrants à partir d'extraits d'*Inula viscosa* L. et de *Salvadora persica*.

L'étude phytochimique réalisée, a révélé que les feuilles de ces plantes contiennent des flavonoïdes, des tannins, des saponosides et des coumarines et polyphénols avec absence d'alcaloïdes et d'anthocyanes.

Le dosage du phénols et flavonoïdes a montré que la teneur de ces composés est égale à 17.14 mg EAG/g et 11.43 mg EQ/g pour l'*Inula*, 16.55 mg EAG/g et 5.86 mg EQ/g pour *Salvadora persica*, ce qui indique que les deux plantes riches en polyphénols. Alors que les flavonoïdes dans *Salvadora* et plus faible que l'*Inula*.

Les différentes propriétés des photocatalyseurs synthétisés ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse comme : l'IFTR, DRX, MEB. Les résultats ont confirmé la formation d'oxyde de titane, la présence des pics caractéristiques de l'anatase et l'obtention d'une taille nanométrique.

L'activité photocatalytique des catalyseurs préparés a été évaluée pour la dégradation de deux polluants organiques, le bleu de méthylène et la tartrazine sous irradiation ultraviolet, les résultats ont montré que les catalyseurs synthétisés avec l'extrait d'*Inula* ont conduit à une dégradation totale de ces colorants après 60 min d'irradiation, tandis que les catalyses synthétisées à base du *Salvadora* ont montré une activité inférieures.

Mots clés : Extrait, *Inula*, *Salvadora*, Photocatalyseur TiO_2 , Activité photocatalytique.

Abstract

The aim of this work is to synthesize TiO₂ as a photocatalyst for the degradation of recalcitrant pollutants from extracts of *Inula viscosa L.* and *Salvadora persica*.

The phytochemical study, revealed that the plants leaves contain flavonoids, tannins, saponosides and coumarins and polyphenols with absence of alkaloids and anthocyanins.

The determination of phenols and flavonoids showed that the content of these compounds is equal to 17.14 mg EAG/g and 11.43 mg EQ/g for *Inula*, 16.55 mg EAG/g and 5.86 mg EQ/g for *Salvadora persica*, indicating that both plants rich in polyphenols. While flavonoids in *Salvadora* and lower than the *Inula*.

The different properties of the synthesized photocatalysts were characterized by several analytical methods such as: FTIR, XRD, and SEM. The results confirmed the formation of titanium oxide, the presence of the characteristic peaks of anatase and the obtaining of a nanometric size.

The photocatalytic activity of the prepared catalysts was assessed for the degradation methylene blue and tartrazine, under ultraviolet irradiation. The results revealed that the catalysts synthesized using *Inula* extract led to a complete degradation of these dyes after 60 min of irradiation, whereas the catalysts synthesized using *Salvadora* extracts showed a lower level of photocatalytic activity.

Key words: Extract, *Inula*, *Salvadora*, TiO₂ photocatalyst, photocatalytic activity.

الملخص.

الهدف من هذا العمل هو تصنيع TiO₂ كمحفز ضوئي لتحلل الملوثات غير التقليدية من مستخلصات *Inula viscosa* و *Salvadora persica*. L.

أظهرت الدراسة الكيميائية النباتية التي تم إجراؤها أن أوراق هذه النباتات تحتوي على مركبات الفلافونويد والعفص والصابونين والكومارين والبوليفينول مع عدم وجود قلويدات وأنثوسيانين.

أظهرت جرعة الفينولات والفلافونويد أن محتوى هذه المركبات يساوي 17.14 مجم / EAG مجم و 43, 11 مجم EQ / جم للإينولا، و 16.55 مجم / EAG مجم و 5.86 مجم EQ / لـ *Salvadora persica*، مما يشير إلى أن كلا النباتين غنيان. في البوليفينول. بينما الفلافونويد في سلفادورا وأقل من إينولا.

تتميز الخصائص المختلفة للمحفزات الضوئية المصنعة بعدة طرق تحليل مثل: IFTR، DRX، MEB الأشعة فوق البنفسجية المنتشرة. أكدت النتائج تكوين أكسيد التيتانيوم، ووجود القمم المميزة لـ anatase والحصول على حجم نانومتر.

تم تقييم النشاط التحفيزي الضوئي للمحفزات المحضرة لتحلل اثنين من الملوثات العضوية، الميثيلين الأزرق والتارترازين تحت الأشعة فوق البنفسجية، وأظهرت النتائج أن المحفزات التي تم تصنيعها مع مستخلص الإينولا أدت إلى تدهور كامل لهذه الأصباغ بعد 60 دقيقة من التشعيع، بينما أظهرت المحفزات التي تم تصنيعها بناءً على سلفادورا نشاطاً أقل.

الكلمات المفتاحية: مستخلص، إينولا، سلفادورا، محفز TiO₂ الضوئي، نشاط تحفيزي ضوئي.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1

CHAPITRE 1: GENERALITES SUR L'INULA VISCOSA ET SALVADORA PERSICA

1.1	Présentation d'Inula viscosa	4
1.1.1	Taxonomie	4
1.1.2	La systématique	4
1.2	Description botanique	4
1.3	Répartition géographique d'Inula viscosa	5
1.4	Intérêts d'Inula viscosa	5
1.4.1	Aspects phytochimiques	5
1.4.2	Aspects pharmacologiques	5
1.5	Présentation de Salvadora persica	6
1.5.1	Famille de Salvadora persica	6
1.5.2	Description de Salvadora persica.....	6
1.5.3	Description des troncs.....	6
1.6	L'origine et répartition géographique	6
1.7	L'utilisation de Salvadora Persica.L.....	7

CHAPITRE 2: Rappel sur quelques métabolites secondaires et leur action sur l'organisme et la photocatalyse hétérogène

2.1	Les composés phénoliques	9
2.1.1	Les flavonoïdes	9
2.1.1.1	Définition des flavonoïdes	9
2.1.1.2	Structure chimique	9
2.1.1.3	Les flavones	9
2.1.1.4	Les flavonols	10
2.1.2	Les tanins	10
2.1.3	Les stilbénes.....	10
2.1.4	Les saponines	10
2.1.5	Les coumarines	11
2.1.6	Les quinones	11
2.1.7	Les alcaloïdes.....	11
2.1.8	Les tépenoïdes	11

2.2	La composition chimique d' <i>Inula viscosa</i>	11
2.3	La composition chimique de <i>Salvadora persica</i>	12
2.4	La photocatalyse hétérogène.....	12
2.5	Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	14
2.6	Dioxyde de titane (TiO ₂)	14
2.7	Structure cristalline.....	14
2.7.1	La phase rutile.....	15
2.7.2	La phase anatase	15
2.7.3	La phase brookite.....	15
2.8	Dioxyde de titane (TiO ₂) comme photocatalyseur	16
2.9	Méthode de synthèse de Dioxyde de titane (TiO ₂).....	16
2.9.1	Méthode sol-gel	16
2.9.2	Méthode hydrothermale et solvothermales.....	16
2.10	Synthèse verte de dioxyde de titane TiO ₂	17
CHAPITRE 3: MATERIELS ET METHODES		
3.1	Matériels et réactifs utilisés	19
3.2	Préparation des extraits.....	20
3.2.1	Le matériel végétal utilisé.....	20
3.2.2	Méthodes d'extraction	20
3.2.2.1	Extraction par Macération à l'eau	20
3.2.2.2	L'extraction au Soxhlet.....	20
3.2.2.3	Détermination du rendement.....	22
3.3	Tests phytochimiques	22
3.3.1	Flavonoïdes	22
3.3.2	Tanins.....	23
3.3.3	Saponines	23
3.3.4	Quinones libres	23
3.3.5	Terpénoïdes.....	23
3.3.6	Alcaloïdes	23
3.3.7	Polyphénols.....	23
3.3.8	Dosages des polyphénols utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu	24
3.3.8.1	Principe	24
3.4	Evaluation de l'activité antioxydante des extraits phénoliques des plantes étudiées.....	25
3.4.1	Pouvoir anti-radicalaire (piégeage du radical libre DPPH)	25
3.4.1.1	Principe	25
3.5	Evaluation de l'activité antimicrobienne des extraits phénoliques des plantes étudiées	26
3.5.1	Préparations des extraits et des catalyseurs	26
3.5.2	Origine des souches microbiennes testées	27
3.5.2.1	Souches bactériennes	27
3.5.1	Milieu de culture.....	27
3.5.2	Conservation des cultures microbiennes.....	28

3.5.3	Etude de l'activité antimicrobienne des extraits et les catalyseurs	28
3.5.3.1	Présentation du pré cultures microbiennes.....	28
3.5.3.2	Test d'activité antimicrobienne.....	28
3.5.4	Recherche de l'activité antibactérienne	28
3.5.4.1	Préparation de la suspension bactérienne.....	28
3.5.4.2	Ensemencement du milieu de culture en boites de Pétri et dépôt de disques.....	28
3.6	Préparation des photocatalyseurs.....	29
3.6.1	Synthèse de photocatalyseur (TiO ₂) pur par l'extrait aqueux.....	29
3.6.2	Synthèse de photocatalyseur (TiO ₂) pur par l'extrait méthanolique.....	29
3.6.3	La centrifugation et le séchage et la calcination	30
3.7	Caractérisation des catalyseurs	30
3.7.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	30
3.7.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
3.7.3	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	31
3.7.4	Les tests photocataytiques	31
3.7.4.1	Choix de polluant à étudier	31
3.7.4.2	Méthode d'analyse par UV-Visible	32
3.7.4.3	Test de photolyse.....	33
3.7.4.4	Test d'adsorption.....	33
3.7.4.5	Test de dégradation en présence des catalyseurs préparés sous les irradiations UV	34
3.7.4.6	Test de dégradation du bleu de méthylène en présence des catalyseurs préparés sous les irradiations UV	35
CHAPITRE 4: RESULTATS ET DISCUSSION		
4.1	Caractérisation des plantes	37
4.1.1	Screening phytochimique	37
4.1.2	Détermination du rendement	39
4.1.3	Dosage des phénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu.....	39
4.1.4	Dosage des flavonoïdes	41
4.1.5	Mesure de l'activité antioxydante	42
4.1.6	Evaluation de l'activité antibactérienne.....	44
4.2	Caractérisation des catalyseurs	46
4.2.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	46
4.2.2	Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X ((MEB/ EDX)	50
4.2.3	Détermination de la composition chimique par EDS	53
4.2.4	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	56
4.3	Evaluation de l'activité photocatalytique	58
4.3.1	Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs synthésisés à partir d' <i>Inula Viscosa</i>	58
4.3.1.1	Les polluants	58
4.3.1.2	Test de photolyse.....	59

4.3.1.3	Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par macération et par l'eau.....	61
	62
4.3.1.4	Etude cinétique de TiO ₂ préparé par l'extrait aqueux et préparé par l'eau	63
4.3.1.5	Effet de la calcination de TiO ₂ au Tartrazine et Bleu de méthylène	65
	66
4.3.1.6	Résultats de l'Etude cinétique de TiO ₂	68
4.3.1.7	Evaluation de mi-temps (t _{1/2}) de dégradation de Tartrazine et Bleu de méthylène.....	69
4.3.2	Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés à partir de <i>Salvadora Persica</i>	70
4.3.2.1	Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par macération et par l'eau.....	70
4.3.2.2	Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par macération et extraction par soxhlet.....	71
	Conclusion générale.....	75
	Références bibliographiques	77
	Annexes	

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1: Les parties aériens d' <i>Inula viscosa</i>	5
Figure 1. 2: <i>Salvadora persica</i>	6
Figure 2. 1: Squelette de base des flavonoïdes	9
Figure 2. 2: Structure chimique d'un flavonone	10
Figure 2. 3: Structure chimique d'un flavonol.....	10
Figure 2. 4 Principe de base de photocatalyse	13
Figure 2. 5: Structures cristallines du TiO ₂	15
Figure 3. 1: Le montage de Soxhlet.....	21
Figure 3. 2: réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH	26
Figure 4. 1: Courbe d'étalonnage d'acide gallique.....	40
Figure 4. 2: Courbe d'étalonnage de quercitine.....	42
Figure 4. 3: Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations d'extraits méthanolique de <i>salvadora persica</i>	43
Figure 4. 4: Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations d'extraits méthanolique de l' <i>Inula viscosa</i>	43
Figure 4. 5: Inhibition de la croissance microbienne de 3 souches après 24h d'incubation à 37°C.	46
Figure 4. 6: Diffractogramme du catalyseur macération	47
Figure 4. 7: Diffractogramme du catalyseur de l'extrait méthanolique.....	48
Figure 4. 8: Diffractogramme du catalyseur de macération d' <i>Inula</i>	49
Figure 4. 9: Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'extrait méthanolique d' <i>Inula</i>	51
Figure 4. 10: Microscopie électronique à balayage (MEB) de macération d' <i>Inula</i>	51
Figure 4. 11: Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'extrait méthanolique de <i>Salvadora persica</i>	52
Figure 4. 12: Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'extrait de macération de <i>Salvadora persica</i>	52
Figure 4. 13: La composition chimique de TiO ₂ synthétisé avec l'extrait méthanolique de l' <i>Inula</i>	53
Figure 4. 14: La composition chimique de TiO ₂ synthétisé avec l'extrait de macération de l' <i>Inula</i>	53
Figure 4. 15: La composition chimique de TiO ₂ synthétisé avec l'extrait méthanolique de <i>Salvadora</i>	54
Figure 4. 16: La composition chimique de TiO ₂ synthétisé avec l'extrait de macération de <i>Salvadora</i>	54
Figure 4. 17 : Spectres infrarouges des catalyseurs synthétisés avec l'extrait de l' <i>Inula</i>	56
Figure 4. 18 : Spectres infrarouges des catalyseurs synthétisés avec l'eau, l'extrait de <i>Salvadora</i> et de l' <i>Inula</i> (obtenu par la méthode de macération) et qui sont calcinés à 500 °C.	57

Figure 4. 19 : Comparaison des différents spectres infrarouges des catalyseurs synthétisés avec l'extrait de macération et par la méthode de Soxhlet (la lettre « M » indique la méthode de macération tandis que la lettre « E » indique extrait obtenu par Soxhlet.	57
Figure 4. 20:L'absorbance de tartrazine en fonction de concentration.....	58
Figure 4. 21:L'absorbance de bleu de méthylène en fonction de concentration.	59
Figure 4. 22:Taux de dégradation de tartrazine en fonction de temps.....	60
Figure 4. 23:Taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction de temps.....	60
Figure 4. 24:Taux de dégradation de tartrazine (20 ppm) avec TiO ₂ (1g/l) synthétisé par la méthode de macération et par l'eau en fonction de temps.....	61
Figure 4. 25:Taux de dégradation de bleu de méthylène (20 ppm) avec TiO ₂ (1g/l) synthétisé par la méthode de macération et par l'eau en fonction de temps.....	62
Figure 4. 26:La cinétique des catalyseurs dans la Tartrazine	64
Figure 4. 27:La cinétique des catalyseurs dans le bleu de méthylène	65
Figure 4. 28: Le taux de dégradation de tartrazine.	66
Figure 4. 29:Taux de dégradation de bleu de méthylène aux trois catalyseurs	67
Figure 4. 30:Les cinétiques de TiO ₂ avec des différentes calcinations au tartrazine.....	68
Figure 4. 31:Les cinétiques de TiO ₂ avec des différentes calcinations au bleu de méthylène.	69
Figure 4. 32:Taux de dégradation de Tartrazine avec TiO ₂ par macération et par l'eau en fonction du temps.....	70
Figure 4. 33:Taux de dégradation de TiO ₂ dans <i>Salvadora persica</i>	72
Figure 4. 34:La courbe et la cinétique de dégradation de 20 ppm de tartrazine par 0.25g/l de TiO ₂ synthétisé avec l'extrait de l' <i>Inula</i> (par la méthode de Soxhlet	73
Figure 4. 35:Les changements spectraux sont de la dégradation de la tartrazine en utilisant 0.25g/l de TiO ₂ synthétisé avec l'extrait de l' <i>Inula</i> (par la méthode de Soxhlet).....	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1:Axonomie d’Inula viscosa	4
Tableau II : 1:Constituants chimiques principaux de <i>Salvadora persica</i> .L.....	12
Tableau II : 2:Avantages et inconvénients de la photocatalyse	14
Tableau III. 1:Les produits utilisés	19
Tableau III. 2:Principales caractéristiques des souches bactériennes testées.	27
Tableau III. 3:Les caractéristiques de tartrazine et de bleu de méthylène	32
Tableau IV. 1:Etude phytochimique d’Inula viscosa.....	37
Tableau IV. 2:Etude phytochimique de <i>Salvadora persica</i>	38
Tableau IV. 3:Rendements des extraits de la plante étudiée	39
Tableau IV. 4:Différentes concentrations des solutions d’acide gallique	40
Tableau IV. 5:Absorbance de différentes concentrations d’acide gallique	40
Tableau IV. 6:Teneur des polyphénols des deux plantes.....	41
Tableau IV. 7:Différentes concentrations des solutions de quercitine	41
Tableau IV. 8:Absorbance de différentes concentrations de quercitine	41
Tableau IV. 9:Teneur des flavonoïdes des deux plantes	42
Tableau IV. 10:Les activités antioxydantes des extraits méthanoliques des deux plantes ..	44
Tableau IV. 11:Estimation de la croissance bactérienne et de celle des extraits aqueux et méthanolique d’inula et salvadora	45
Tableau IV. 12:Représente les diamètres des catalyseurs	50
Tableau IV. 13:La masse normale et atomique de l’Inula	55
Tableau IV. 14:La masse normale et atomique de <i>Salvadora</i>	55
Tableau IV. 15:Dégradations photocatalytiques de tartrazine et bleue de méthylène	62
Tableau IV. 16:Dégradation photocatalytique de tartrazine.....	66
Tableau IV. 17:Taux de dégradation de bleu de méthylène	67
Tableau IV. 18:Le $t_{1/2}$ de dégradation des polluants	69
Tableau IV. 19:Les paramètres de dégradation de tartrazine avec TiO_2 par macération et par l’eau.	71
Tableau IV. 20:Taux de dégradation de TiO_2 dans <i>Salvadora persica</i>	72
Tableau IV. 21:Taux de dégradation de TiO_2 dans l’Inula viscosa	74

LISTE DES ABREVIATIONS

TiO₂ : dioxyde de titane

mg : milligrammes

EAG : Equivalent l'acide gallique

ml : millilitre

IFTR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

min : minute

nm : nanomètres

UV : Ultraviolet

Vis : visible

Cm : centimètre

m : mètre

S : persica : salvadora persica

S : oleoides salvadora oleoides

% : pourcent

NaOCl : Hypochlorite de sodium

OH : Hydroxyle

H₂O : molécule d'eau

O₂ : l'oxygène

H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène

CO₂ : Dioxyde de carbone

N₂ : Diazote

Å : Angstrom

eV : électron volte

°C : degré Celsius

TiOSO₄ : sulfate de titanyle

TiO(NO₃)₂ : Ntrate de Titane

TiCl₄ : Tétrachlorure de titane

g : gramme

HgCl₂ : chlorure mercurique

KI : iodure de potassium

I₂ : le diiode

μl : microlitre

AlCl₃ : le chlorure d'aluminium

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

ATCC : American Type Culture Collection

KBr : Bromure de potassium

λ_{max} : longueur d'onde maximale

ppm : partie par million

rpm : tour par minute

t : le temps

Abs : Absorbance

PI : Pourcentage d'inhibition

CI : concentration d'inhibition

R² : Coefficient de corrélation

INTRODUCTION

Les plantes médicinales sont à la fois un produit fini destiné à la consommation et une matière première pour l'obtention des substances bioactives qui sont à l'origine de plusieurs médecines modernes grâce à leur richesse en métabolites secondaires, notamment en composés phénoliques dotés de propriétés biologiques bénéfiques.[1]

Parmi les plantes à potentialités pharmacologiques importantes, *Inula viscosa* et *Salvadora persica* qui sont largement répandues et utilisées en Algérie[2]. Leurs activités biologiques sont étroitement liées à leur richesse en substances actives, qu'elles renferment tels que les composés phénoliques.[3]

De nos jours, l'émergence de la nanotechnologie, qui fait référence à la production à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm) de matériaux ou de produits de tailles et de structures contrôlées, est la conséquence de l'apparition de nouvelles propriétés physico-chimique plus avantageuses et uniques qui diffèrent largement des autres matériaux en raison de la faible taille des charges. Ces performances ont contribué à des changements radicaux dans divers domaines de la technologie et de la science.[4]

Plusieurs procédés de traitement chimiques ou même physiques sont en cours d'utilisation. Et chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires de traitement de l'eau a conduit à l'émergence de nouvelles technologies ces dernières années.[5]

Parmi ces méthodes, des procédés d'oxydation avancés ont été proposés comme alternative, qui est des techniques basées sur la production d'espèces oxydantes réactives permettant l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques.[6]

La photocatalyse hétérogène est l'une des procédés d'oxydation avancés, s'inscrit comme la plus récente de ces méthodes, elle repose sur l'irradiation par la lumière ultraviolette d'un semi-conducteur mis en contact avec l'eau faisant intervenir lors du processus de dégradation le radical HO°. Cette technique représente de nos jours une solution émergente au problème de pollution des eaux et de l'air pour les composés organiques persistants[5].

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement lampe UV[7]. Le dioxyde de titane possède une activité photo catalytique

relativement faible en l'absence d'apport de porteurs de charges et n'est suffisamment activé que sous des radiations UV[8].

Dans ce mémoire, nous sommes intéressés d'étudier des méthodes de synthèse de photocatalyseur à base des produits naturels.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres comme suit :

- Le premier chapitre est consacré pour donner des généralités sur les deux plantes médicinales d'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* et leurs activités biologiques.
- Le second chapitre : les métabolismes secondaires et leurs actions sur l'organisme et l'étude de la photocatalyse hétérogène et son principe, ses avantages et ses inconvénients.
- Le troisième chapitre est consacré pour la description de matériels et méthodes.
- Le quatrième chapitre : les résultats et discussions.
- En fin, cette étude est achevée par une conclusion générale qui mettra l'accent sur les points forts des résultats obtenus.

**CHAPITRE 1: GENERALITES SUR L'INULA VISCOSA ET
SALVADORA PERSICA**

1.1 Présentation d'*Inula viscosa*

1.1.1 Taxonomie

Inula : viens du grec : Inéo, qui signifie je purge. (Allusion à une propriété thérapeutique de la plante)

Viscosa : veut dire visqueuse

1.1.2 La systématique

Tableau I. 1: Axonomie d'*Inula viscosa*

Embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Ordre	Compunulales
Famille	Composés
Genre	<i>Inula</i>
Espèce	<i>Viscosa</i> – L

1.2 Description botanique

Inula viscosa (L.) est une plante annuelle, herbacée, visqueuse et glanduleuse. Elle est ligneuse à sa base (forte racine pivotante lignifiée pouvant atteindre 30 cm de long). Elle peut atteindre de 50 cm à 1m de hauteur et présente des capitules à fleurs jaunes très nombreux au sommet de la tige. [9]

Les feuilles sessiles sont ondulées, dentées, aiguës, crénelées, embrassantes (formant deux petites oreillettes à sa base), rudes recouvertes sur les deux faces de glandes visqueuse, glanduleuses qui dégagent pendant la phase végétative une odeur forte et âcre, agréable selon certains, désagréable pour d'autres [1]

La floraison commence à partir du mois de septembre. Les inflorescences sont de longues grappes, pyramidales. Les fleurs périphériques sont liguliformes, celles du centre sont tubulaires. Elles sont rayonnantes de couleur jaune et à forte odeur. [2]



Figure 1. 1: Les parties aériennes d'*Inula viscosa*

1.3 Répartition géographique d'*Inula viscosa*

L'*Inula visqueuse* est commune dans tout le bassin méditerranéen[10], son aire de répartition naturelle comprend les côtes de l'Europe du Sud (Espagne, Grèce, Italie, Bulgarie), le Moyen-Orient (Jordanie, Syrie et Turquie)[11], ainsi que l'Afrique du Nord. Elle est très répandue au Nord d'Algérie [9].

1.4 Intérêts d'*Inula viscosa*

Les parties aériennes d'*Inula viscosa* sont les plus utilisées, soient les feuilles et les tiges sont séchées et réduites en poudre ou des feuilles fraîches[12].

1.4.1 Aspects phytochimiques

Un grand nombre d'espèces appartenant au genre *Inula* ont fait l'objet d'études chimiques où se sont identifiés de nombreux métabolites secondaires. Les parties aériennes d'*Inula viscosa* a montré sa richesse en flavonoïdes, en terpènes et en lactones sesquiterpéniques et polyphénols.[3]

Cependant, les racines contiennent de nombreuses substances actives comme l'Inuline et le camphre. [13]

1.4.2 Aspects pharmacologiques

Elle agit comme sédatif de la toux et des spasmes bronchiques, corrige l'atonie de l'estomac et de l'intestin [14], améliore l'appétit et abaisse la fièvre[15]. Dans la région méditerranéenne, elle est utilisée pour ses activités anti-inflammatoires [16], antidiabétiques [17], antipyrétiques, antiseptiques et a prouvé son efficacité contre les inflammations cutanées[18], *Inula viscosa* est utilisée pour traiter les troubles gastroduodénaux [16] et les troubles intestinaux.

1.5 Présentation de *Salvadora persica*

1.5.1 Famille de *Salvadora persica*

Elle comprend trois genres et 10 espèces réparties principalement dans la région tropicale et subtropicale d'Afrique et Asie [19]. Dans le sous-continent indien, cette famille est représentée par un seul genre avec deux espèces à savoir. *S. persica* et *S. oleoides* [20]. *Salvadora persica* est un bâton à mâcher populaire communément appelée « miswak » et est l'un des plus populaires plantes médicinales dans tout le sous-continent indien, ainsi que monde musulman plus large[21].

1.5.2 Description de *Salvadora persica*

L'écorce de racine de l'arbre est similaire au sable et les surfaces intérieures sont d'une nuance de brun encore plus claire[22]. *Salvadora persica* est un arbre ou arbuste à feuilles persistantes de 6 –7 m de hauteur ; d'un bois blanc moelleux et blanchâtre. *Salvadora Persica* appartient aux plantes angiospermes, c'est-à-dire les plantes à fleurs et donc les végétaux qui portent des fruits. Elles sont le plus souvent unisexuées.

1.5.3 Description des troncs

Le tronc principal de l'arbre est court et tortueux, d'un diamètre moyen de 30 cm. L'écorce est grise, brun foncé et parfois blanchâtre et a un goût très âcre.



Figure 1. 2: *Salvadora persica*

1.6 L'origine et répartition géographique

C'est une espèce soudano-déccanienne. Dans la région de Tamanrasset, *Salvadora persica* se retrouve dans les ravins des montagnes, lits sablonneux, limoneux des Oueds ; dans l'étage tropical ; Mouyddir : gorges d'Arak, 700m ; Ahnet : oued Talohaq , Hoggar : Oued silet ; sud de Oued titi, oued Ighighi ; Oued Terroumout, 1500-1600m ; Tassili-n-

Ajjer: Oued Issadilen Oued Miheroi, Oued Irerer , Afara –n- ouecheran ; Oued Tidjoudjelt[23].

1.7 L'utilisation de *Salvadora Persica*.L

Les fruits ont un goût doux, agréable, aromatique, légèrement piquant et poivré. Les fruits avec ou sans graines contiendraient 1,7 à 1,86 % de sucres à maturité. Des boissons fermentées sont également préparées à partir des fruits. Les pousses tendres, les graines et l'huile de graines sont également comestibles [24].

Miswak peut être utilisé comme rince-bouche car il réduit la plaque. Mais aucune préparation de ce type n'existe actuellement sur le marché [25]. De plus, aucun rapport n'a encore été fait sur l'utilisation de l'extrait comme solution irrigant dans la pratique endodontique. Samh et al. Ils ont trouvé un changement morphologique dépendant de la concentration de la lignée cellulaire L929 lorsqu'elle était exposée à un extrait de miswak et à du NaOCl. En effet, il empêche la décomposition de l'émail dentaire, confère un parfum agréable à la bouche, élimine les mauvaises odeurs, améliore le sens du goût et fait briller les dents [26].

CHAPITRE 2: Rappel sur quelques métabolites secondaires et leur action sur l'organisme et la photocatalyse hétérogène

2.1 Les composés phénoliques

La désignation générale « composés phénoliques » concerne à la fois les mono, les di et les polyphénols dont les molécules contiennent respectivement une, deux ou plusieurs fonctions phénoliques. Ils sont caractérisés par un ou plusieurs noyaux aromatiques hydroxylés. Les polyphénols sont classés en différents groupes en fonction du nombre de noyaux aromatiques qui les composent et des substitutions qui les relient [27]. Les polyphénols sont répartis en plusieurs classes qui sont :

2.1.1 Les flavonoïdes

2.1.1.1 Définition des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des polyphénols complexes dont la structure est constituée de deux noyaux aromatiques (noyaux A et B) et d'un hétérocycle oxygéné (cycle C). Ce sont des dérivés du noyau flavone ou 2-phényl chromone portant des fonctions phénols libres, éthers ou glycosides [28].

2.1.1.2 Structure chimique

Les flavonoïdes ont tous la même structure chimique de base, ils possèdent un squelette carboné de quinze atomes de carbone constitué de deux cycles aromatiques (A) et (B) qui sont reliés entre eux par une chaîne en C3 en formant ainsi l'hétérocycle (C) [29].

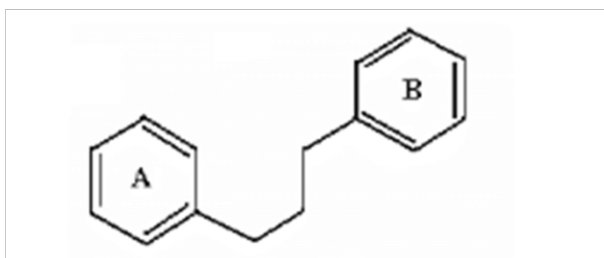


Figure 2. 1: Squelette de base des flavonoïdes

2.1.1.3 Les flavones

Les flavonoïdes sont des dérivés du noyau flavone ou 2-phényl chromone portant des fonctions phénols libre, éther ou glycosides. Le noyau flavone est lui-même un dérivé du noyau flavane de base [30]

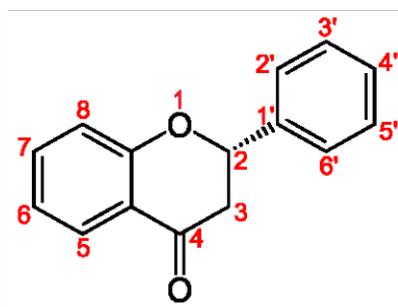


Figure 2. 2: Structure chimique d'un flavone

2.1.1.4 Les flavonols

Elles se différencient des flavones par l'existence d'un hydroxyle en position 3, qui n'est pas un OH phénolique. Ce sont les flavonoïdes les plus répandus.

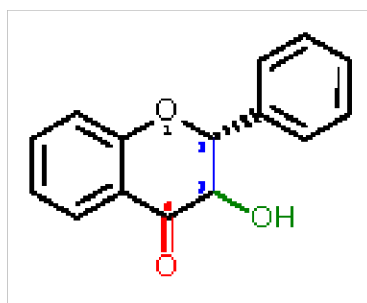


Figure 2. 3: Structure chimique d'un flavonol

2.1.2 Les tanins

Les tanins constituent un groupe diversifié de composés phénoliques hydrosolubles. Ils sont répartis dans diverses parties des plantes, tels que : l'écorce, les feuilles et les fruits. Ils ont un rôle dans la protection des plantes contre les infections [31].

2.1.3 Les stilbènes

Les stilbènes sont des composés dont la structure de base est le 1,2-diphényléthylène. Leur nom proviendrait de l'aspect des cristaux de stilbène [32] ressemblants à de la stilbite, une roche dont le nom lui-même est dérivé du grec stilbos, signifiant « brillant, éclatant » en raison de son aspect éclatant et nacré [33].

2.1.4 Les saponines

Les saponines sont généralement connues comme des composés non-volatils, tensio-actifs qui sont principalement distribués dans le règne végétal. Le nom « saponine » est dérivé du mot latin sapo, qui signifie « savon ». En effet, les molécules de saponines dans l'eau forment une solution moussante[34].

2.1.5 Les coumarines

Les coumarines sont de différents types. On les trouve espèces végétales chez de nombreuses. Ils possèdent des propriétés très diverses. Ils sont capables de prévenir la peroxydation des lipides membranaires et peuvent capter les radicaux hydroxyles, superoxydes et peroxydes[35].

2.1.6 Les quinones

Les quinones constituent une classe de composés dicarboxylés α,β -insaturés. Ces composés conjugués particuliers possèdent des propriétés originales par rapport aux composés carbonylés ordinaires[36].

2.1.7 Les alcaloïdes

Formant un groupe très large, Les alcaloïdes sont des substances d'origine biologique et le plus souvent végétale (ils sont rares dans le règne animal), Ils sont presque tous des substances azotées à réactions alcalines (Alcaloïde + Acide =Sels). Ils sont donc des produits aminés naturels qui ont des effets physiologiques sur l'organisme humain[37]

2.1.8 Les terpénoïdes

Le terme de terpénoïde est attribué à tous les composés possédant une structure moléculaire construite d'un monomère à 5 carbones appelé isoprène, ces composés sont majoritairement d'origine végétale. Synthétisés par les plantes, organismes marins, les champignons et même les animaux[38].

2.2 La composition chimique d'*Inula viscosa*

Un grand nombre d'espèces d'*Inula* ont fait, à ce jour, l'objet d'études chimiques et de très nombreux métabolites secondaires ont été isolés. Les recherches phytochimiques ont permis de mettre en évidence, dans le genre *Inula* tous les composés caractéristiques :

- Les flavonoïdes [39].
- Les terpénoïdes : sesquiterpènes, lactones [40].
- Les dérivés d'acide anthranilique[41].
- Les huiles essentielles avec différents composants chimiques[17]

2.3 La composition chimique de *Salvadora persica*

Des études montrées par[42], aussi, que les extraits de *Salvadora persica* renferment de nombreux composés anioniques potentiels ayant une activité antibactérienne certaine et comprenant particulièrement : Les chlorures, Les sulfates, les sulfocyanate et les nitrates[43] .D'autres composés sont aussi retrouvés chez cette espèce végétale tels la vitamine C, des traces de tannins, des saponines et du stérol[42] [44].

Tableau II : 1:Constituants chimiques principaux de *Salvadora persica*.L.

Familles de constituants chimiques	Constituants chimiques principaux
Huile essentielle	1,8-cinéole (eucalyptol) (46 %), α - caryophyllène (13,4 %), β -pinène (6,3 %), Eugénol, thymol, isothymol, isoterpinolène, bêta-caryophyllène,
Benzylamides	Butanediamide, N1, N4- Bis(phénylméthyl)-2(S)-hydroxybutanediamide (I), Nbenzyl- 2-phénylacétamide (II), Nbenzylbenzamide (III) et benzylurée (IV)
Alcaloïdes	Salvadoricine, triméthylamine
Flavonoïdes	Rutine, quercitrine, quercétine Et kaempférol
Coumarinique	Salvadorine (dihydro-isocoumarine Dimérique)
Acides gras Divers	Acides gras Acides oléique, linoléique et stéarique – Glucoside soufré – Tanins, acide tannique – Vitamine C – Chlorures, fluor, silice

2.4 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le principe de la photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur à l'aide d'un apport énergétique (photons) supérieure ou égale à celle de la bande interdite, Ces photo-excitations permettent les électrons (e^-) de la bande de valence (B_V) de passer à des orbitales vacantes de la bande de conduction (B_C) se qui conduit à la formation de paires électrons/trous.

A la surface du semi-conducteur. Les paires électron-trou peuvent se recombiner pour réagir avec les espèces adsorbées. Ainsi que les h^+ peuvent réagissent avec le H_2O ou OH^- adsorbés, donnant un radical OH^\bullet .

D'autre part, Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$. En parallèle, ces anions superoxydes vont mener à la formation de H_2O_2 . Les radicaux OH^\bullet sont alors générés à partir de H_2O_2 . En revanche, Ces radicaux OH^\bullet très oxydants sont responsables de la dégradation du polluant organique dans les eaux usées, en formant des produits non toxiques tels que le CO_2 , H_2O et N_2 [8].

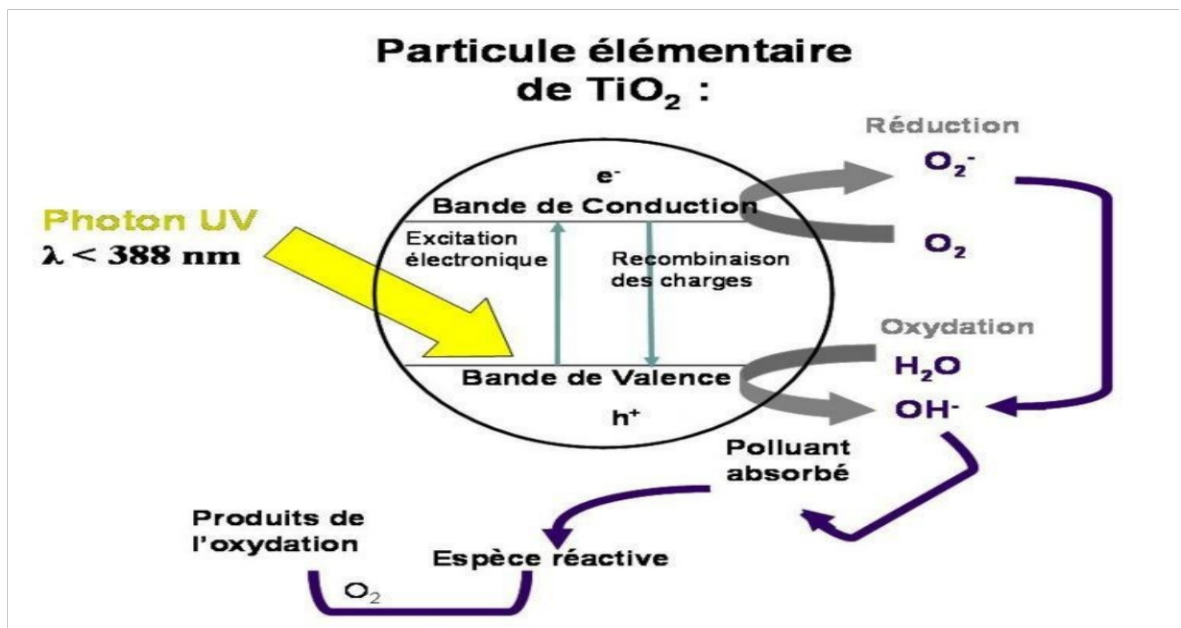


Figure 2. 4 Principe de base de photocatalyse

2.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages et les inconvénients sont cités dans le tableau suivant :

Tableau II : 2:Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Avantages	Inconvénients
Installation simple C'est une technologie destructive et non sélective Elle fonctionne à température et pression ambiante Elle est efficace pour des faibles concentrations en polluants Elle nécessite une faible consommation d'énergie	Eventuelle formation de sous-produit. Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension peuvent augmenter le coût de traitement

2.6 Dioxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde de titane est un semi-conducteur de type N qui existe sous différentes formes cristallographiques. Il peut être synthétisé en monocristaux, poudre, céramique et couches minces. Les oxydes des métaux de transition sont toujours non stœchiométriques. En raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'excitation de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels [45].

2.7 Structure cristalline

Le dioxyde de titane (TiO₂) se présente sous différentes formes dont les trois principales sont : l'anatase, le rutile et la brookite. Mais les plus courantes sont l'anatase et le rutile, la brookite est très rare. Seul l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique [45].

2.7.1 La phase rutile

La structure la plus connue et la plus étudiée est la structure rutile comme elle est aussi la phase la plus stable thermo dynamiquement de l'oxyde de titane. Les atomes d'oxygènes et de titane sont liés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter ionique moyenne dans la structure rutile est de 1.959 Å pour les liaisons Ti-O ainsi que 2.96 Å et 3.57 Å pour les liaisons Ti – Ti [46].

2.7.2 La phase anatase

La structure Anatase est une autre forme de dioxyde de titane cristallisant le réseau de bravais tétragonal, la maille élémentaire d'anatase est quadratique ; ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,3785 \text{ nm}$ et $c = 0,9514 \text{ nm}$.

L'anatase est une phase métastable qui tend à évoluer vers la structure plus compacte du rutile. Comme dans le rutile, chaque atome de titane se trouve au centre d'octaèdre, c'est un semi-isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV à la température ambiante.

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore plus du brookite. Entant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température ambiante d'environ 820°C [47] [48].

2.7.3 La phase brookite

La structure de la brookite, autre forme métastable de TiO_2 , intermédiaire entre l'anatase et rutile, cristalline quant à elle, dans la structure orthorhombique ; ses paramètres de maille sont : $a=0,546 \text{ nm}$; $b=0,918 \text{ nm}$ et $c=0,514 \text{ nm}$. A haute température, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile [49].

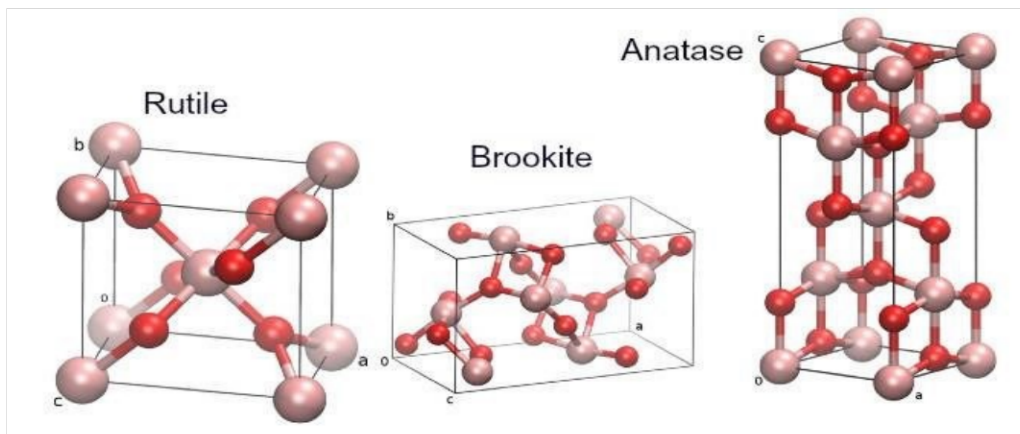


Figure 2. 5: Structures cristallines du TiO_2

2.8 Dioxyde de titane (TiO₂) comme photocatalyseur

Le dioxyde de titane est le photo catalyseur le plus couramment utilisé et étudié dans le domaine du traitement de l'eau par [5] [6] [4] [50]. Il est également utilisé dans le traitement de l'air mais aussi des films autonettoyants. En effet, il séduit par bien des avantages tels que sa disponibilité, son faible coût, son inertie chimique et biologique, sa photo stabilité dans l'air et dans l'eau. On retrouve aussi le TiO₂ dans d'autres domaines d'applications tels que la production de dihydrogène, les médicaments, la peinture industrielle, l'élimination de micro-organismes, les produits alimentaires [51]

2.9 Méthode de synthèse de Dioxyde de titane (TiO₂)

La première étape a un intérêt primordial pour obtenir des produits propres et non pollués, il est donc très important de procéder au nettoyage de tous les outils et équipements qui seront utilisés (comme la verrerie, etc...) afin de se débarrasser de la quantité d'impuretés, de poussières et de résidus de matériaux qui ont été précédemment synthétiser. Lorsque la verrerie est nettoyée à l'éthanol et placée dans de l'acétone pendant 10 minutes et rincée à l'eau distillée, nous l'exposons aux ultrasons à une température appropriée et en fin nous séchons les outils dans un four.

2.9.1 Méthode sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes 'solution -gélification'. Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisations inorganiques[52].

Parmi ses avantages et ses inconvénients :

Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur. Permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.

Les inconvénients sont : Coût élevé des matériaux de base. Faible rendement et produits de faible densité.

2.9.2 Méthode hydrothermale et solvothermales

Ces deux méthodes reposent sur des réactions chimiques entre le précurseur de titane et un solvant qui peut être aqueux (on parle alors de la méthode hydrothermale) ou organique (méthode solvothermale). Les précurseurs de Ti utilisés lors d'une synthèse par voie

hydrothermale sont TiOSO_4 , $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, les gels amorphes de TiO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$ ou encore TiCl_4 en présence d'acide [7] [53]. Ces deux méthodes de synthèse permettent de contrôler la taille, la morphologie des particules (nanoparticules, nanofils, nanobâtonnets, nanotubes) et la phase cristalline en ajustant la température, la pression du milieu (autoclave), le temps de synthèse, et la concentration des précurseurs[54]. Ainsi, il est possible de former seulement la phase anatase ou la phase rutile ou un mélange des deux.

2.10 Synthèse verte de dioxyde de titane TiO_2

Actuellement, la synthèse verte a été innovée par divers chercheurs pour préparer les nanoparticules de TiO_2 en raison des avantages qu'elle offre : la synthèse verte ne nécessite pas une grande quantité de réactifs chimiques et elle est durable. La synthèse verte se compose de et ne se limite pas à la base végétale, il peut également provenir d'un animal aquatique, ainsi que des enzymes où tous ces catégorisés comme des ressources naturelles qui peuvent être exploitées pour la synthèse verte de nanomatériaux couplé avec le faible coût et le produit final non-toxique, la synthèse verte produit un minimum de déchets chimiques.

CHAPITRE 3: MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre englobe les techniques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail. On présente d'abord les protocoles d'extraction des deux plantes et le screening phytochimie des sur extraits avec le dosage des polyphénols et le dosage des flavonoïdes. En deuxième lieu, on décrira le protocole expérimental utilisé pour la préparation des catalyseurs le dispositif utilisé pour les essais photocatalytiques.

3.1 Matériels et réactifs utilisés

Tableau III. 1:Les produits utilisés

Produit	Formule chimique	Pureté	Source
Méthanol	CH ₄ O	≥ 99.7%	SIGMA-ALDRICH
Ether de pétrole	C ₆ H ₁₄	≥ 98%	FISHER CHEMICAL
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	≥ 98%	FICHER CHEMICAL
Hydroxyde de sodium	NaOH	≥ 99%	VWR CHEMICAL
Chlorure de fer	FeCl ₃	≥ 96%	FICHER CHEMICAL
Acide chlorhydrique	HCl	≥ 36%	ART-CHIMIE
Magnésium	Mg	≥ 99%	PANREAC
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	≥ 92%	FUTURA-SCIENCES
Ammoniaque	NH ₄ OH	≥ 25%	BIOCHEM
l'isopropoxyde de titane	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	≥ 97%	ALFA AESAR

3.2 Préparation des extraits

3.2.1 Le matériel végétal utilisé

Pour la présente étude on a utilisé comme matériel végétal les deux plantes suivantes :

- l'*Inula viscosa* récoltées à Tipaza dans la montagne de Chinwa le mois du Mars 2022.

- La deuxième plante. Est *Salvadora persica* récoltées à Tamanrasset dans l'Oued Silet En Mai 2022.

Les échantillons sont séchés à l'abri de la lumière et d'humidité, à température ambiante.

3.2.2 Méthodes d'extraction

Pour la présente étude, il est adopté deux méthodes d'extraction dont : la macération à l'eau pour l'extraction aqueuse, et l'extraction par Soxhlet pour l'extraction méthanolique.

3.2.2.1 Extraction par Macération à l'eau

L'extraction par macération est une extraction à chaud ou à froid. C'est un simple contact entre le support solide et le solvant, la séparation se fait par filtration. Elle consiste à prendre 10g de matière végétale (feuilles) séchée et coupée et les macérer dans un bécher de 250 ml avec 100 ml d'eau distillée, et on met tous sous agitation et chauffage pendant 1 heure. La température est entre 60 et 70 °C. La filtration est ensuite effectuée sous vide à l'aide d'un erlenmeyer à vide et d'un entonnoir et on récupère le filtrat.

3.2.2.2 L'extraction au Soxhlet

3.2.2.2.1 Le principe

Le solvant d'extraction est porté à ébullition. Les vapeurs traversent le Soxhlet, sont condensés au niveau du réfrigérant et s'écoulent au travers de l'échantillon dans la cartouche. Ce système de distillation-condensation assure au solvant une circulation en continu dans l'échantillon. Un siphon permet au solvant de s'écouler de la cartouche pour retourner dans le ballon. Le solvant peut donc recommencer un nouveau cycle d'évaporation condensation. Cette méthode est utilisée pour l'extraction des composés non volatils Figure 3.1.

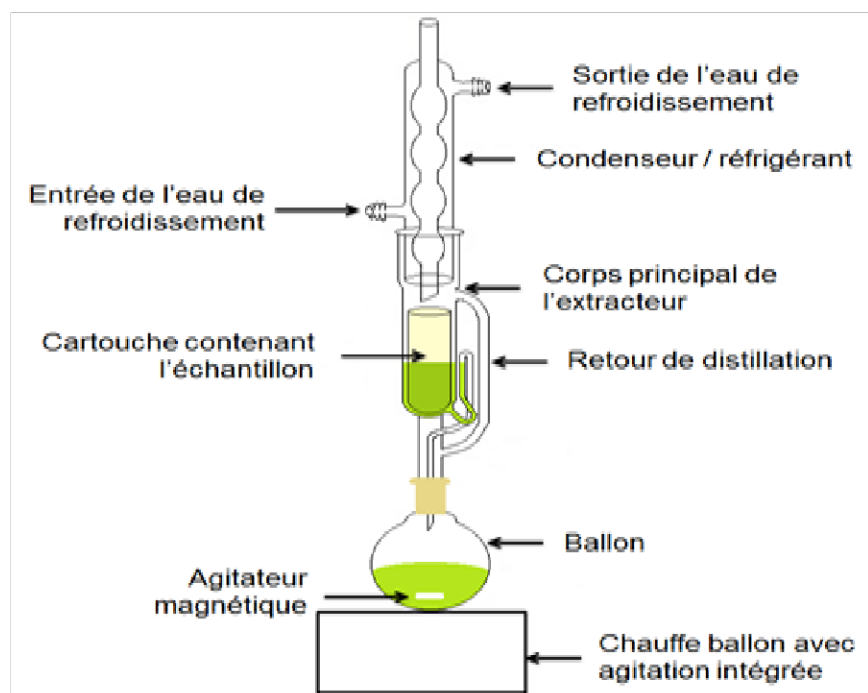


Figure 3. 1:Le montage de Soxhlet

Le Soxhlet permet le traitement de solide en plus grand contact avec des solvants en phase liquide. Pour réaliser cette extraction, les étapes suivantes sont suivies pour les deux plantes en parallèle par la réalisation de deux montages.

3.2.2.2.2 Délipidation

On prend 20 g de matière végétale (feuille) de *Inula viscosa* et 30 g de matière végétale *Salvadora persica* sous forme poudre et mets dans une cartouche en papier filtre. Dans un ballon de 250 ml, on met 200 ml d'éther de pétrole à 60%, on le laisse à une température 45°C. Après ébullition de solvant, on émerge la cartouche, les vapeurs d'éther de pétrole passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant. Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet de tube siphon (trois siphonages) qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites. On récupère notre extrait.

3.2.2.2.3 Extraction des polyphénols

Après avoir séché la poudre utilisée à l'étape précédente, on la met dans la cartouche. Dans un ballon de 250 ml, on met 200 ml de méthanol ; on laisse le sous chauffage jusqu'à l'ébullition du solvant. Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvants sont condensés

par le refroidissement des gaz à l'aide des boules de réfrigérant, après le contact de solvants condensés avec la matière végétale, l'extrait arrive dans le tube siphon ; on compte 6 siphonages, puis on arrête le processus. Après avoir un extrait homogène, doit être concentré le mélange, par l'élimination de solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif (Heidolph, LABOROTA 4001). On récupère notre extrait concentré, et on le dissout dans un bain marée avec le méthanol, après a le mettant dans des boites de pétri et laisse sécher dans une étuve à 40°C, l'extrait ainsi obtenu est prêt à l'emploi.

3.2.2.3 Détermination du rendement

Le rendement des extraits, est défini comme étant le rapport de la masse de matière végétale sèche.

$$R_{i/s} = (m_e / M_{vs}) \times 100 \quad \text{Éq 3. 1}$$

R_i : rendement de l'extrait aqueux de *Inula viscosa* (%).

R_s : rendement de l'extrait aqueux de *Salvadora persica* (%).

m_e : masse de l'extrait (g).

M_{vs} : masse de matière végétal sèche (g).

3.3 Tests phytochimiques

Les extraits méthanolique ont été soumis à divers tests phytochimiques en vue de mettre en évidence les grands groupes chimiques contenus dans ces extraits méthanoliques, en utilisant la méthode standard basée sur des réactions de coloration et de précipitation. A cet effet, plusieurs types de réactifs ont été utilisés [55].

3.3.1 Flavonoïdes

À 1 ml de chaque extrait on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré et quelques milligrammes de magnésium (Mg). La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition de la couleur rouge ou orange [56].

3.3.2 Tanins

Pour détecter la présence des tanins, on ajoute à 2 ml de chaque extrait quelques gouttes de FeCl_3 à 1%. La couleur vire au bleu noir en présence de tanins galliques et au bleu verdâtre en présence de tanins catéchiques (tanins condensés) [56].

3.3.3 Saponines

À 5ml de chaque extrait on ajoute 10 ml de l'eau distillée, le tout est agité avec une énergie en position horizontale pendant 15 secondes. Puis, le mélange est laissé au repos pendant 15 min. La persistance de la mousse d'au moins 1 cm pendant 15 min indique la présence des saponines [57].

3.3.4 Quinones libres

Sur un volume de chaque extrait quelques gouttes de NaOH à 1% sont ajoutées. L'apparition d'une couleur qui vire au jaune, rouge ou violet indique la présence des quinones libres [58].

3.3.5 Terpénoïdes

À 5 ml de chaque extrait on ajoute 2 ml de chloroforme et 3 ml d'acide sulfurique concentré, la formation de deux phases et un couleur marron à l'interphase indique la présence de terpénoïdes [59].

3.3.6 Alcaloïdes

Pour chaque extrait on réalise la procédure suivante : on ajoute 5 ml d'HCl 1% à 1ml de chaque extrait, le tout est chauffé au bain marie, puis on divise chaque extrait en deux volumes égaux. Un volume est traité par le réactif de Mayer, l'autre par le réactif de Wagner. La formation d'un précipité blanc ou brun révèle la présence des alcaloïdes [60].

3.3.7 Polyphénols

0.2 ml d'extrait méthanolique sont ajoutés à 0.8 ml de la solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 (7.5 %) après agitation 1 ml de la solution de folin-ciocalteu est ajouté à l'ensemble après 20 min d'incubation à l'obscurité. L'apparition de la couleur bleue confirme la présence des polyphénols.

Les réactifs de Mayer et de Wagner sont préparés comme suite :

* Réactif de Mayer : Dissoudre 1.358 g d' HgCl_2 dans 60ml d'eau distillée puis 5g de KI dans 10ml d'eau distillée. Mélanger les deux solutions et ajuster le volume total à 100 ml.

* Réactif de Wagner : Dans 75 ml d'eau distillée, dissoudre 2g de KI et 1.27g de I_2 . Le volume obtenu est ajusté à 100 ml avec l'eau distillée.

3.3.8 Dosages des polyphénols utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu

Le dosage des composés phénoliques totaux a été effectué par la méthode utilisant le réactif de Folin – Ciocalteu. Depuis, son utilisation elle s'est largement répandue pour caractériser les extraits végétaux d'origines plus diverses.

3.3.8.1 Principe

La teneur en composés phénoliques totaux (TCPT) été déterminée avec le réactif de Folin-Ciocalteu [61] . 100 μl d'extraits ont été mélangés avec 500 μl de réactif de Folin-Ciocalteu a 10 % (v/v). Le mélange a été placé dans l'obscurité pendant 3 min avant l'ajouter de 400 μl de 7.5 % (p/v) de NaCO_3 . Le mélange a été incubé dans l'obscurité pendant 30 min et l'absorbance. Les mélanges dilués 3 fois avec 3.8 ml de méthanol. L'absorbance est lue à 760 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV de la marque SHIMADZU 1800.

Ce dosage est basé sur la quantification de la concentration totale de groupements Hydroxyles présents dans l'extrait. Le réactif de Folin-Ciocalteu est une solution acide de couleur jaune qui contient un complexe polymérique d'ions (hétéropolyacides). En milieu alcalin, le réactif de Folin-Ciocalteu oxyde les phénols en ions phénolates et réduit partiellement ses hétéros-polyacides, d'où la formation d'un complexe de couleur bleue.

Courbe d'étalonnage d'acide gallique

La courbe d'étalonnage standard est obtenue à partir des solutions d'acide gallique de différentes concentrations (de 0,2 à 1 mg/ml). On introduit 0.2 ml de chaque solution précédente à l'aide d'une micropipette dans des tubes à essai. On additionne 1 ml du réactif de Folin-Ciocalteu (diluée 10 fois). Après incubation pendant 2 minutes, 0.8 ml de carbonates de sodium à 7.5% sont ajoutés puis maintenus à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. L'absorbance de chaque solution a été mesurée à une longueur

d'onde de 760 nm contre un blanc préparé de la même manière sauf qu'il ne contient pas d'acide gallique. Les lectures de la densité sur un spectrophotomètre, des solutions ainsi préparées ont permis de tracer la courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

3.3.2 Dosages des Flavonoïdes

La teneur en Flavonoïdes a été calculée par la méthode [62]. Cette méthode consiste à ajouter 25 µl d'extraits, 75 µl d'éthanol. Puis 5 µl d'une solution d'AlCl₃ (10% dans le méthanol) et 140 µl d'eau distillée ont été ajoutés. Le mélange est agité et laissé à température ambiante pendant 30 min. Les mélanges dilués 3 fois avec 2.4ml de méthanol. L'absorbance a été mesurée contre un blanc préparé sans AlCl₃ à 420nm. La teneur en Flavonoïdes totaux est calculée d'équivalent quercétine (EQ) par référence à la courbe étalonnage tracé avec 25, 50, 75 et 100 mg/l de quercétine.

3.4 Evaluation de l'activité antioxydante des extraits phénoliques des plantes étudiées

3.4.1 Pouvoir anti-radicalaire (piégeage du radical libre DPPH)

3.4.1.1 Principe

Le DPPH est un radical libre stable violet en solution. Il présente une absorbance caractéristique dans un intervalle compris entre 512 et 517 nm. Sa couleur disparaît rapidement lorsque le DPPH est réduit en diphényle picryl-hydrazine (jaune) par un composé à propriété anti-radicalaire, entraîne ainsi une décoloration. L'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons [63].

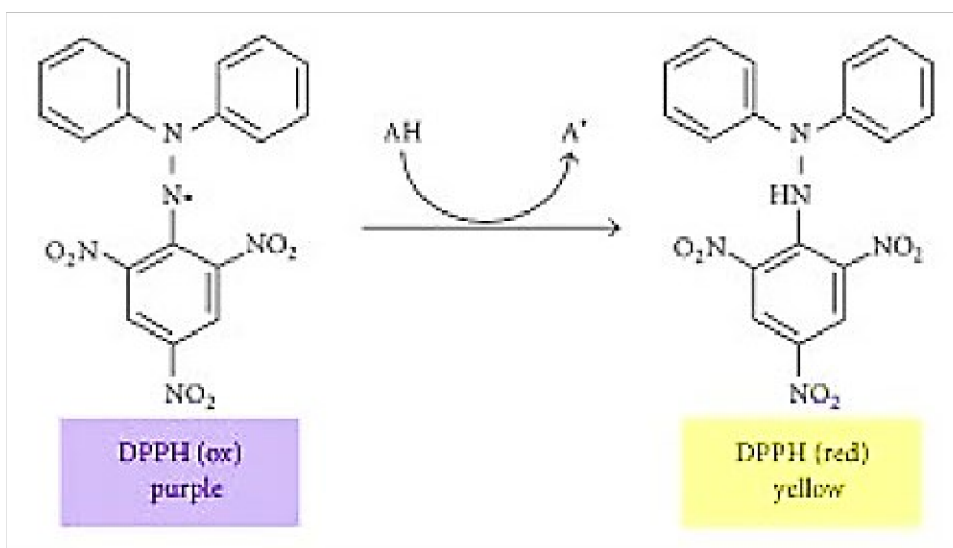


Figure 3. 2: réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH

Pour réaliser l'analyse 2,9 ml de la solution méthanolique de DPPH (0,025 g/l) est ajouté à 100 μ l de la solution de chaque extrait à différentes concentrations (25, 50, 100 et 200 μ g/ml), le mélange est vigoureusement agité, puis les tubes sont incubés à température ambiante et à l'obscurité pendant 30 min. La longueur d'onde d'absorption maximale a été préalablement déterminée. Toutes les lectures sont effectuées à 515 nm.

L'activité anti-radicalaire est estimée selon l'équation suivante :

$$\text{Activité anti – radicalaire (\%)} = (\text{AT} - \text{AE} / \text{AT}) \times 100 \quad \text{Éq 3. 2}$$

A_T : Absorbance du témoin après 30 min d'incubation.

A_E : Absorbance de l'échantillon après 30 min d'incubation.

3.5 Evaluation de l'activité antimicrobienne des extraits phénoliques des plantes étudiées

3.5.1 Préparations des extraits et des catalyseurs

On s'intéresser à l'activité antimicrobienne des extraits aqueux et méthanoliques de l'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* et des catalyseurs avec une variation de concentration. Une dilution a été réalisée à partir de la solution mère (100mg/ml) c'est pour les extraits

aqueux et méthanoliques d'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* ce qui donne une concentration : C (20mg/ml). Et des dilutions des quatre catalyseurs à partir de solution mère (100µg/ml) ce qui donne trois concentrations différentes : 100,50,20 µg/ml.

3.5.2 Origine des souches microbiennes testées

3.5.2.1 Souches bactériennes

Nous avons testé l'activité antibactérienne des extraits et des catalyseurs d'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* avec trois souches bactériennes :

- Staphylococcus aureus ATCC
- Escherichia coli ATCC
- Streptococcus ATCC

Les caractéristiques de différentes espèces bactériennes sont résumées dans le Tableau III .2 suivant :

Tableau III. 2:Principales caractéristiques des souches bactériennes testées.

Famille	Genres et espèces	Origine	Gram	Formes et mobilités	Caractères biologiques
Micrococcaceae	Staphylococcus Aureus	ATCC	+	Cocci Immobile	Aérobie Facultatif
Enterobacteriaceae	Echerichia Coli	ATCC	-	Bacille Mobile	Aérobie Facultatif
Streptocococcaceae	Streptococcus	ATCC	+	Arrondie	Aéro-anaérobie Facultatif

ATCC : American Type Culture Collection

3.5.1 Milieu de culture

Nous avons utilisé le milieu de culture gélose de Muller Hilton pour contrôler la pureté des souches.

3.5.2 Conservation des cultures microbiennes

Les trois souches bactériennes sont conservées dans des tubes de gélose nutritive inclinée à une température de 4 C°. Elles sont repiquées sur un nouveau milieu tous les trois mois.

3.5.3 Etude de l'activité antimicrobienne des extraits et les catalyseurs

3.5.3.1 Présentation du pré cultures microbiennes

Les souches bactériennes conservées ont étéensemencées dans des tubes à essai contenant du bouillon nutritif puis incubées à 37 C° pendant 24 heures, afin de stimuler leur développement.

Après croissance bactérienne, ces souches ont été repiquées sur une gélose nutritive voilée en boîte de Pétri puis incubés à 37 C° pendant 24 heures.

3.5.3.2 Test d'activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne de concentration 20mg/ml de les extraits méthanoliques et les extraits aqueux de deux plantes et trois concentrations différentes de catalyseur TiO₂ sont testés sur trois souches bactériennes par la méthode de diffusion en milieu gélose.

3.5.4 Recherche de l'activité antibactérienne

3.5.4.1 Préparation de la suspension bactérienne

Chaque espèce bactérienne estensemencée sur une gélose nutritive en boîte de Pétri. Après 24h d'incubation à 37 C°, 3 à 4 colonies bien isolées sont prélevées et émulsionnées dans 10 ml de bouillon nutritif.

3.5.4.2 Ensemencement du milieu de culture en boîtes de Pétri et dépôt de disques

Un volume précalculé de gélose Muller Hilton en surfusion à 45 C° est coulé dans des boîtes de Pétri de 90 mm de diamètre. L'épaisseur du milieu doit être de 4 mm car une couche plus fine augmente la taille de la zone d'inhibition ce qui peut donner un résultat erroné.

1 ml d'inoculum bactérien est aseptiquement déposé et étalé sur la surface de Muller Hilton à l'aide d'un étaloir. Un mouvement zigzag permet de bien répartir la suspension bactérienne sur toute la surface du milieu.

A l'aide d'une pince stérile, quatre disques de 6 mm de diamètre, imprégnés de 50 µl des extraits méthanoliques et aqueux d'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* de concentration de 20 mg/ml, et neuf disques pour le catalyseur TiO₂ imprégnés de 50 µl des trois concentrations différentes à tester, sont aseptiquement déposées sur la surface du milieuensemencé (3 boites pour chaque espèce bactérienne). Les boites sont incubées à 37 C° pendant 24h.

3.6 Préparation des photocatalyseurs

Après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de préparation du photocatalyseur du type TiO₂, On a procédé à l'utilisation de la méthode thermique sol-gel.

3.6.1 Synthèse de photocatalyseur (TiO₂) pur par l'extrait aqueux

Le photocatalyseur TiO₂ pur a été préparé comme suit :

Dans deux béchers de 80 ml on ajoute un certain volume de l'isopropoxyde de titane et ajouté. Ajoute 15 ml de l'extrait de l'*Inula viscosa* et met le même volume de l'extrait de *Salvadora persica*, les extraits sont préparés par macération dans deux ampoules ont décanté ; puis on ajoute les extraits goutte à goutte. Les mélanges sont laissés sous agitation jusqu'à dernière goutte de l'extrait aqueux, après le changement de couleur de mélange, on a lancé le chauffage pendant 3 heures (jusqu'à l'apparition de couleur jaune). On récupère notre produit.

3.6.2 Synthèse de photocatalyseur (TiO₂) pur par l'extrait méthanolique

Dans un bécher, on fait dissoudre une certaine masse de l'extrait méthanolique de la plante l'*Inula viscosa* et de *Salvadora persica* dans 10 ml d'eau distillée. On prend les mêmes volumes de chaque extrait ; puis on ajoute les extraits goutte à goutte à la solution de tétraisopropoxyde. Les mélanges sont laissés sous agitation jusqu'à la dernière goutte de l'extrait méthanolique, après le changement de couleur, on a lancé le chauffage pendant 3 heures (jusqu'à l'apparition de couleur jaune pour l'extrait de *Salvadora* et de couleur rouge brique pour l'extrait de l'*Inula viscosa*), nous avons préparé le TiO₂ par le même protocole

ou nous avons substitué les extraits par l'eau distillée afin d'établir une étude comparative sur l'effet de l'extrait sur l'activité photocatalytique.

3.6.3 La centrifugation et le séchage et la calcination

Les produits obtenus sont séparés et lavés trois fois avec l'eau distillée et une seule fois avec l'éthanol. Ces échantillons ont été centrifugés à 5000 rpm pendant 10 min à l'aide d'une centrifugation de marque (EPPENDORF 5804), afin d'éliminer les impuretés restantes et de récupérer nos échantillons sous forme solide, puis un séchage dans un four de la marque MEMMERT à 80°C durant 12 heures. Après le séchage, on obtient des produits sous forme des cristaux, ont les broyer avec un mortier pour l'obtention des poudres fines ; afin d'éliminer la matière organique résiduelle présente dans l'échantillon et pour stabiliser. La structure cristalline on fait des calcinations pour nos catalyseurs à 400°C ; 500°C et 600°C pour le catalyseur de l'*Inula viscosa* préparé par l'extrait aqueux, et à 500°C pour les autres catalyseurs, pendant 3 heures avec 5°C/min.

3.7 Caractérisation des catalyseurs

Comprendre les propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux quoi qu'il en soit, il est nécessaire de faire progresser la compréhension de nombreux phénomène. Dans ce cas et vu les changements apportés, le catalyseur les préparations préparées dans ce travail ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques, ce sont comme décrit ci-dessous :

3.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique souvent utilisée pour évaluer les propriétés structurelles et cristallographiques de différents matériaux. Propriétés cristallographiques de différents matériaux. L'intensité des radiations émises est mesurée à l'aide de la loi de Bragg

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{Eq 3.3}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, d est l'espacement inter planaire du cristal, tandis que, θ est l'angle d'incidence.

3.7.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui utilise le principe des interactions électrons-matière. L'échantillon à analyser est disposé sur une grille en or. Ensuite, un balayage est effectué par un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Les électrons transmis sont dirigés vers la masse de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés sont recueillis par les détecteurs de l'appareil pour construire et afficher l'image de la surface sur un écran de visualisation. Les morphologies des échantillons de bentonites naturelle, sodique et modifiées ont été observées avec un microscope électronique.

3.7.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer, l'analyse des fonctions chimiques présentes dans la structure du composé.

L'analyse IRTF a été effectuée à une gamme 400-4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été analysés à l'état solide sous forme de pastilles. A cet effet, 1mg d'échantillon de 250 mg en KBr Les pastilles ont été préparées avec un mélange massique de 250 mg en KBr et de 1 mg de l'échantillon.

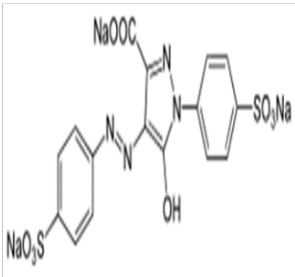
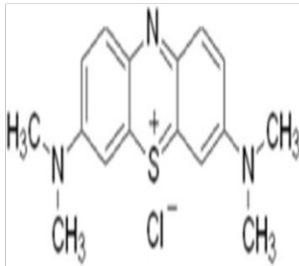
3.7.4 Les tests photocatalytiques

3.7.4.1 Choix de polluant à étudier

Afin de tester l'activité photocatalytique des différents catalyseurs synthétisés dans notre travail et effectuer les expériences de la dégradation photocatalytique des différents Polluants, on a choisi la tartrazine et le bleu de méthylène. Les choix sont basés essentiellement sur plusieurs points on peut citer :

- Le bleu de méthylène et la tartrazine est soluble dans l'eau.
- On peut déterminer la concentration par spectrophotométrie UV-vis.

Tableau III. 3: Les caractéristiques de tartrazine et de bleu de méthylène

Les polluants	La tartrazine	Le bleu de méthylène
La structure		
Nom UICPA	(4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatophényl)-4-[(4-sulfonatophényl)hydrazono]-3-pyrazolecarboxylate de sodium	chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
Apparence	Poudre orange à jaune de couleur vive, hygroscopique ¹	Poudre bleu
Formule	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse Molaire	534,363 ± 0,027 g/mol C 35,96 %, H 1,7 %, N 10,48 %, Na 12,91 %, O 26,95 %, S 12 %	319,852 ± 0,022 g/mol C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03 %
Spectre d'absorption	$\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$ dans l'eau	$\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ dans l'eau

3.7.4.2 Méthode d'analyse par UV-Visible

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie UV-Visible.

L'absorbance d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert ; qui est la suivante :

$$A = \text{Log } I_0/I = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Eq 3.4

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident,

I : Intensité du faisceau transmis,

A : L'absorbance,

C : Concentration,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire,

L : Epaisseur de la cellule.

Le principe de la spectrophotométrie repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur donnée qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de la cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

L'évolution de la concentration en solution des polluants sélectionnés a été facilement déterminée par un spectrophotomètre UV-Visible, type Shimadzu 1800 équipés d'une cellule optique en quartz de 1 cm. cellule optique de 1 cm a été utilisée. Les longueurs d'onde maximales de chaque polluant sont les suivantes :

- 664 nm pour le bleu de méthylène.

-427 nm pour la tartrazine.

3.7.4.3 Test de photolyse

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à un essai de photolyse, on met 100 ml de la solution mère de tartrazine (20 ppm) sous les irradiations ultraviolettes et sous les irradiations visibles en absence du catalyseur.

On fait des prélèvements d'échantillons chaque 10 min jusqu'à 1 h à partir de la solution préparée et fait des analyses par spectrophotométrie à la longueur d'onde λ_{max}

3.7.4.4 Test d'adsorption

Avant d'entamer les tests photocatalytiques, nous avons procédé à des tests d'adsorption, en mettant 200 ml de tartrazine à de concentration 20 ppm dans un réacteur ;

en couvrant avec papier aluminium, pour éviter la dégradation avec la lumière, avec la présence de 0.2g de catalyseur de l'*Inula viscosa* à concentration 1 g/l, on fait des prélèvements chaque 10 minutes, puis on augmente la durée de prélèvement jusqu'à 30 min, ces échantillons ont été centrifugés à 5000 rpm pendant 10 min pour éliminer la poudre de photocatalyseur en suspension qui peut fausser les résultats de la lecture. Pour déterminer la valeur de la concentration, les échantillons centrifugés ont été immédiatement analysés par un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

3.7.4.5 Test de dégradation en présence des catalyseurs préparés sous les irradiations UV

La dégradation se réalise sous l'effet de la réaction photocatalytique à température ambiante, avec une lampe UV. 200 ml de la solution de tartrazine et 0.2 g de chaque catalyseur préparé à partir des extraits aqueux et des extraits méthanoliques des plantes l'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* et le catalyseur préparé par l'eau distillée ; calciné au 500°C, est introduit dans des photoréacteurs. Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution après 30 min sont agitées à l'obscurité jusqu'à l'équilibre à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation.

Après l'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à $t = 0$ min et à C_0 . Les solutions continuellement maintenues sous agitation sont ensuite irradiées et des prélèvements sont effectués à des temps différents durant 60.min. Ces échantillons sont centrifugés afin d'éliminer la poudre des catalyseurs. L'absorbance de la tartrazine a été mesurée par un spectrophotomètre de marque (SHIMADZU). Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même protocole Pour les différents catalyseurs calcinés aux 400 et 600°C de l'*Inula viscosa*.

3.7.4.6 Test de dégradation du bleu de méthylène en présence des catalyseurs préparés sous les irradiations UV

Le protocole expérimental de la dégradation photocatalytique est le suivant :

Une concentration de (1g/l) des différents photocatalyseurs synthétisés a été ajoutée à 200 ml de la solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration (20 ppm), et les suspensions ont été mises sous agitation magnétique afin d'homogénéiser la solution préparée.

Afin de confirmer les résultats des tests d'adsorption effectués dans la partie précédente, la première partie de l'expérience on la consacre au test d'adsorption du colorant en solution à la surface du catalyseur. On constate que l'effet d'adsorption est absent pour tous les catalyseurs synthétisés, rappelons que pour le test d'adsorption les échantillons sont mis à l'obscurité et on mesure l'absorbance par spectrophotomètre après 30 min jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur.

Après 30 min, c'est l'instant $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique, la lampe est allumée et le chronomètre est déclenché.

Ensuite, la variation de la concentration en solution du bleu de méthylène à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements chaque 10 min au début, après à chaque 15 min, la durée totale de la dégradation photocatalytique et de 1h, ces prélèvements contiennent de la poudre des catalyseurs sont des centrifugés. Les concentrations en colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

CHAPITRE 4: RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation des plantes

4.1.1 Screening phytochimique

Une recherche chimique préliminaire a été effectuée dans le but de mettre en évidence certains métabolites. Les tests de coloration et de précipitation ont été les principales voies d'identification de ces substances. Les résultats de ces tests chimiques de l'extrait méthanolique et aqueux sont regroupés dans le Tableau IV. 1 et Tableau IV .2.

Tableau IV. 1:Etude phytochimique d'*Inula viscosa*

Groupes chimiques		Extrait méthanolique	Extrait aqueux
Flavonoïdes	HCl +Mg	-	-
	AlCl ₃	+++	+++
Tanins		-	+++
Saponines		++	-
Quinones libres		+++	-
Alcaloïdes	Mayer	-	-
	Wagner	++	-
Terpénoïdes		-	-
Polyphénols		+++	+++
Coumarines		++	-

Tableau IV. 2:Etude phytochimique de *Salvadora persica*

Groupes chimiques		Extrait méthanolique	Extrait aqueux
Flavonoïdes	HCl +Mg	-	-
	AlCl ₃	-	+++
Tanins		-	-
Saponines		++	+
Quinones libres		+++	+++
Alcaloïdes	Mayer	+	++
	Wagner	++	++
Terpénoïdes		-	-
Polyphénols		+++	+++
Coumarines		-	-

(-) : Absence, (+) : Présence en faible quantité, (++) : Présence en quantité moyenne,

(+++): Présence en quantité importante

La phytochimie qualitative est basée sur des réactions colorées ou de précipitation par des réactifs chimiques spécifiques réalisés sur les extraits de deux plantes étudiées.

Le criblage phytochimique a permis de caractériser quelques groupes chimiques existant dans les feuilles de *Inula viscosa*, *Salvadora persica*.

La présence ou l'absence des différents groupes chimiques sont présentées dans les deux tableaux. Les tests du screening phytochimiques illustrés par les deux tableaux font ressortir les résultats suivants :

✓ La présence des flavonoïdes, des polyphénols, des quinones libres, saponines chez toutes les espèces étudiées.

✓ L'absence des tanins dans *Salvadora persica* et leur présence dans l'extrait méthanolique d'*Inula viscosa*.

✓ La présence des alcaloïdes chez *Salvadora persica* et l'extrait méthanolique d'*Inula* et leur absence dans l'extrait aqueux d'*Inula*.

✓ Une réaction positive pour les coumarines chez *Salvadora persica* et l'extrait aqueux de l'*Inula*.

4.1.2 Détermination du rendement

Le processus d'extraction à la méthode de Soxhlet pour les feuilles de l'extrait nous a permis de calculer le rendement à partir de la masse initiale de la plante et la masse de l'extrait brut. On obtient le rendement dans le Tableau IV .3 suivant :

Tableau IV. 3: Rendements des extraits de la plante étudiée

Les plantes	<i>Inula viscosa</i>	<i>Salvadora persica</i>
Rendements (%)	6.31	14.70

Les rendements d'extraction avec de méthanol pour l'*Inula viscosa* est 6.31 % ; c'est un rendement faible par rapport au rendement de la plante *Salvadora persica* 14.70 %. Donc cette faible valeur est due aux deux possibilités :

- La première c'est le taux faible de métabolites secondaires que la plante produit en faible quantité et seulement en cas de nécessité.
- La deuxième c'est l'extraction avec le solvant sélectif éther de pétrole ou la totalité des constituants apolaires de la plante comme les lipides et pigment ont été retiré.

4.1.3 Dosage des phénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu

La solution standardisée d'acide gallique est préparée de manière à avoir les concentrations et les absorbances dans les Tableau IV. 4 Tableau IV. 5 et Figure 4.1 suivants :

Tableau IV. 4: Différentes concentrations des solutions d'acide gallique

Solutions	1	2	3	4	5
Concentration (mg/ml)	0.2	0.4	0.6	0.8	1

Tableau IV. 5: Absorbance de différentes concentrations d'acide gallique

C (µg/ml)	0	20	40	60	80	100
Abs	0	0.267	0.405	0.531	0.676	0.935

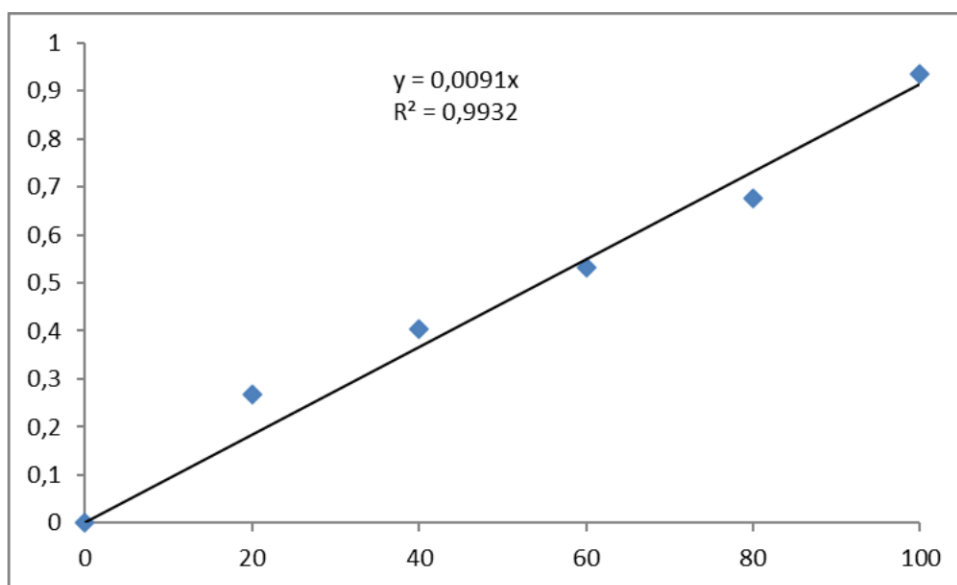


Figure 4. 1: Courbe d'étalonnage d'acide gallique

L'axe X : les Concentrations.

L'axe Y : les Absorbances.

Tableau IV. 6: Teneur des polyphénols des deux plantes

Echantillon	<i>Inula viscosa</i>	<i>Salvadora persica</i>
Abs	0.82	0.79
C (EAG/g)	17.14	16.55

Les teneurs en polyphénol de l'extrait méthanolique et des fractions ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage $Y = 0,0091X$ avec $R^2 = 0,9932$ tracée en utilisant l'acide gallique comme standard.

Les teneurs en polyphénols totaux des deux plantes montrent que, la concentration la plus élevée des phénols a été mesurée dans l'extrait méthanolique de la plante *Inula viscosa*, avec un taux de 17.14 mg EAG/g, par rapport au l'extrait méthanolique de la plante *Salvadora persica* où nous enregistrons un teneur de l'ordre de 16.55 mg EAG/g.

4.1.4 Dosage des flavonoïdes

On prépare la solution mère de la quercitine (1mg/ml), différentes concentrations des et différentes absorbances des échantillons à tester sont préparées dans le méthanol comme le montre dans Tableau IV. 7 et Tableau IV. 8 suivants :

Tableau IV. 7: Différentes concentrations des solutions de quercitine

Solutions	1	2	3	4
Concentration (mg/ml)	0.25	0.50	0.75	1

Tableau IV. 8: Absorbance de différentes concentrations de quercitine

C (µg/ml)	0	25	50	75	100
Abs	0	0.2038	0.4258	0.6467	0.9212

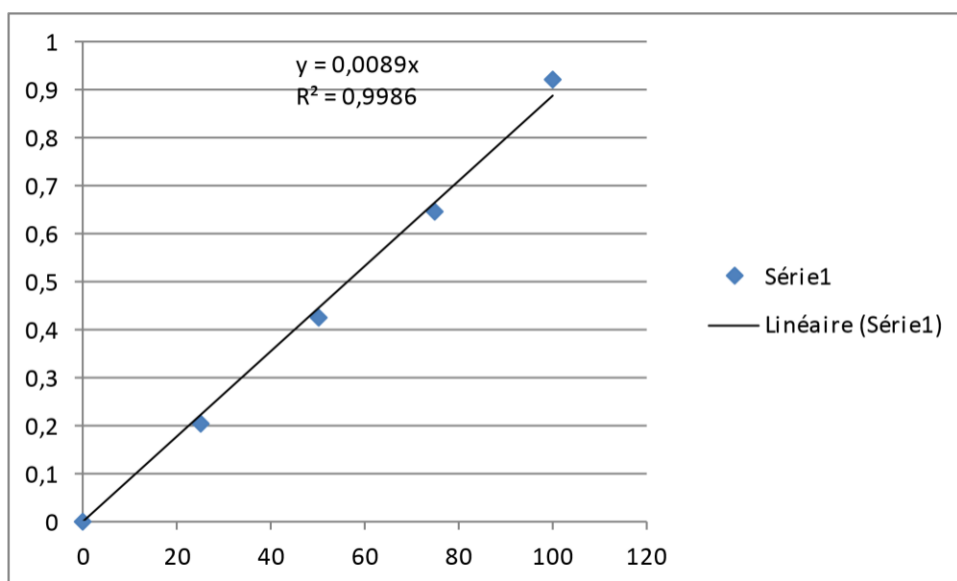


Figure 4. 2: Courbe d'étalonnage de quercétine

Tableau IV. 9: Teneur des flavonoïdes des deux plantes

Echantillon	Inula viscosa	Salvadora persica
Abs	0.84	0.43
Concentration (EQ/g)	11.43	5.86

Les teneurs en flavonoïdes de l'extrait méthanolique et des fractions ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage $Y = 0,0083X$ avec $R^2 = 0,9986$ tracée en utilisant la quercétine comme standard.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 9. Les teneurs en flavonoïdes varient entre 5,86 et 11,43 mg EQ/g d'extraits secs respectivement pour les fractions au *Salvadora persica* et à l'*Inula viscosa*. La teneur de la fraction à l'*Inula viscosa* est plus élevée que celle de l'extrait de *Salvadora persica*.

4.1.5 Mesure de l'activité antioxydante

Nous avons étudié l'activité antioxydante des différents extraits méthanoliques des deux plantes, afin de localiser l'extrait qui présente le plus d'activité. Les valeurs des densités optiques obtenues ont permis de calculer les PI et de tracer des courbes (Pourcentage

d'inhibition en fonction des différentes concentrations) Figure 4.3 et Figure 4.4 ayant une allure linéaire. À partir de ces courbes, nous avons déterminé la valeur de CI50 de chaque extrait. Tableau IV. 10

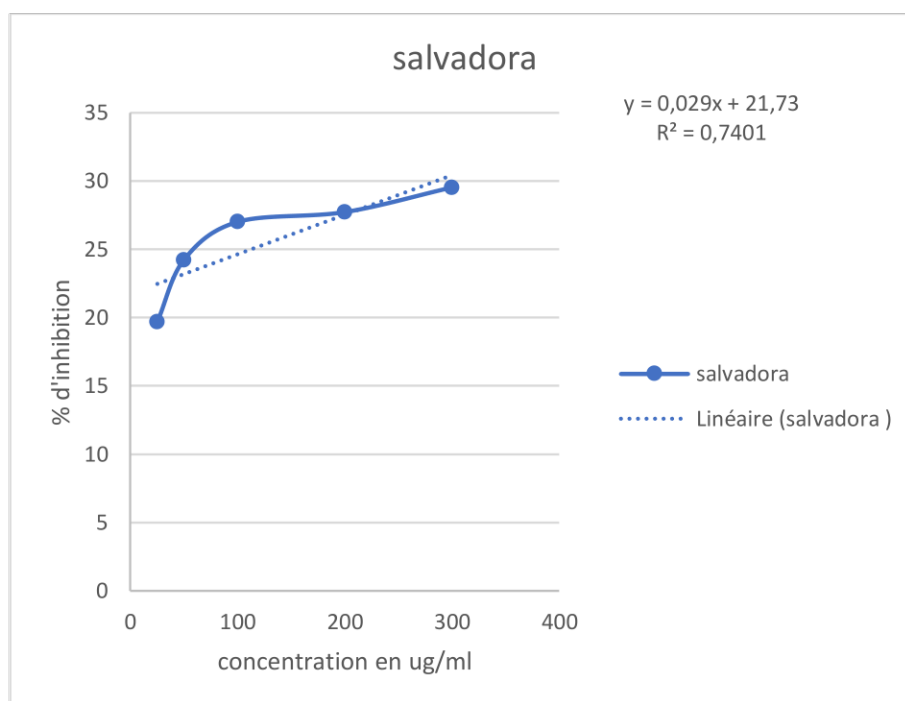


Figure 4. 3:Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations d'extraits méthanolique de *salvadora persica*

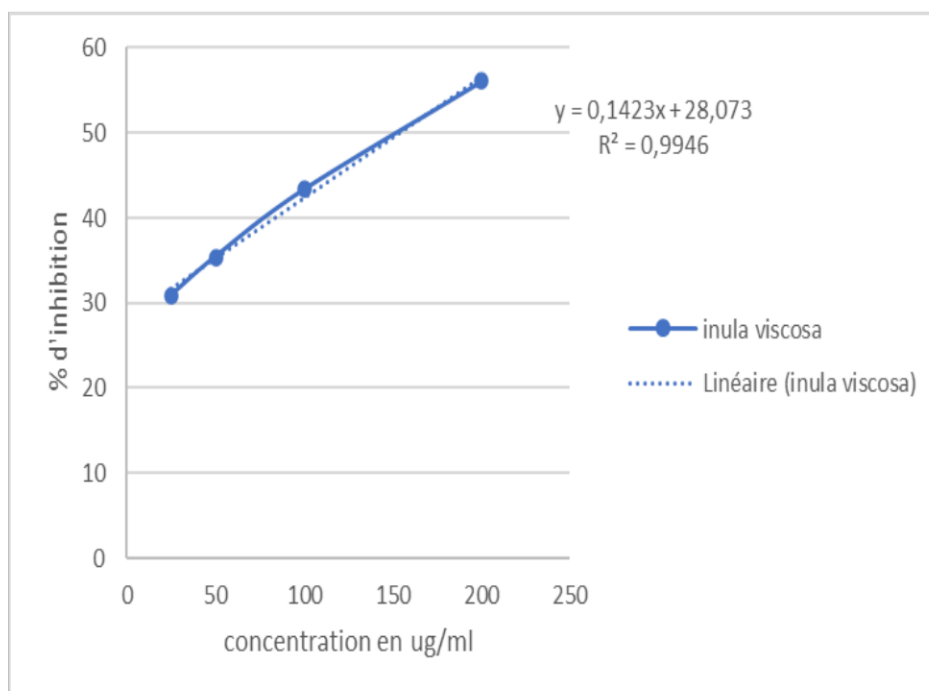


Figure 4. 4:Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations d'extraits méthanolique de l'*Inula viscosa*.

Tableau IV. 10: Les activités antioxydantes des extraits méthanoliques des deux plantes

Extraits méthanolique	<i>Inula viscosa</i>	<i>Salvadora persica</i>
CI50 (µg/ml)	154.40	974.82

À partir de ces figures, nous constatons que le PI augmente avec l'augmentation de la concentration. Le meilleur résultat obtenu est celui de l'extrait d'*Inula viscosa* qui a donné un PI de l'ordre de 56.06 % à une concentration de 200 µg/ml, suivis par l'extrait de *Salvadora persica* avec un pourcentage de 31.60%, à une concentration de 300 µg/ml. L'efficacité antioxydante des différents extraits a été déterminée à partir de la concentration CI50. Tableau IV .10.

D'après les valeurs de CI50, le classement de l'efficacité des extraits est le suivant : *Inula viscosa* > *Salvadora persica*.

Le pouvoir antioxydant de nos extraits a été évalué par la méthode qui est le piégeage du radical libre DPPH•, afin de classer et sélectionner les extraits les plus actifs. Il s'est avéré que l'extrait de l'*Inula viscosa* présente une activité importante avec une valeur de CI50 154.40 µg/ml. Par rapport au l'extrait de *Salvadora persica* qui présente une faible activité de valeur de CI50 974.82 µg/ml. Cette activité est en corrélation avec les teneurs en composés phénoliques. Ces derniers peuvent être responsables de l'activité antioxydante et ont la capacité accéder un proton pour réduire le DPPH.

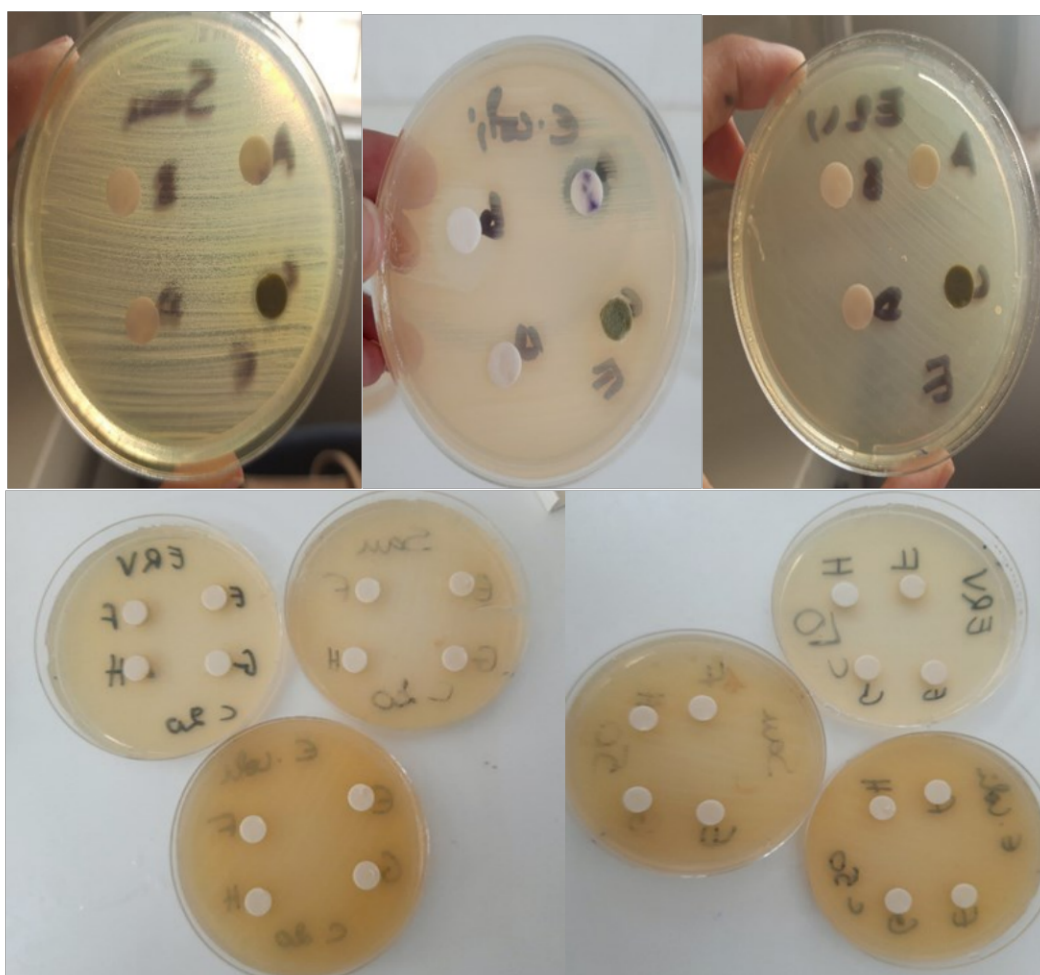
4.1.6 Evaluation de l'activité antibactérienne

Après 24 heures d'incubation, l'effet des extraits et des catalyseurs est estimé par la présence ou l'absence de la croissance microbienne. L'estimation de la prolifération du germe se fait par rapport au témoin.

Les résultats des tests antimicrobiens sont regroupés dans le Tableau IV.11 et illustrés par la Figure 4.5.

Tableau IV. 11: Estimation de la croissance bactérienne et de celle des extraits aqueux et méthanolique d'inula et salvadora

Extrait Souches	Inula macération 20 mg/ml	Inula méthanolique 20 mg/ml	Salvadora macération 20 mg/ml	Salvadora méthanolique 20 mg/ml	Témoin
Staphylococcus Aureus	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm
Escherichia Coli	8mm	10mm	15mm	13mm	6mm
Streptococcus	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm



C20

C50



C100

Figure 4. 5:Inhibition de la croissance microbienne de 3 souches après 24h d'incubation à 37°C.

A partir de Tableau. IV 11 et la Figure 4.5 on constate que l'extrait aqueux et méthanolique de l'*Inula* et *Salvadora* ont une activité inhibitrice sur une seule souche.

Le pouvoir antimicrobien le plus élevé de l'extrait aqueux de *Salvadora* est observé pour *Escherichia Coli* avec une zone d'inhibition de 15 mm par contre pour *Staphylococcus Aureus* et *Streptococcus* reste la même avec 6mm.

D'autre part, pour les catalyseurs aucune zone d'inhibition pour les trois souches, cela veut dire qu'il n'y a pas d'effet antibactérien. Ces bactéries sont résistantes aux substances présentes dans les catalyseurs.

Le témoin n'a exercé aucune activité inhibitrice, les colonies se développent normalement en sa présence.

4.2 Caractérisation des catalyseurs

4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX de nos poudres de TiO_2 nous a permis de déterminer leur structure d'une part et d'autre part d'estimer la taille des grains.

Les spectres obtenus présentent des pics de diffraction correspondant chacun à une famille de plans réticulaires (hkl) identifiés à l'aide de tableaux des fichiers (ASTM) connus depuis longtemps et publiés dans la littérature.

Les diffractogrammes DRX d'échantillon TiO_2 pur sont représentés sur les Figures 4.6,4.7,4.8 .La présence des pics à 25.2°, 36.9°, 37.7°, 38.5°, 48°, 53.8°, 55°, 62°,62.6°,

68.7°, 70.2°, 75°, 76° correspondent aux valeurs de l'indice de Miller (hkl) de (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (215), (301) respectivement sont des plans cristallins de la phase anatase, la phase la plus stable et la plus photoactive des trois formes de TiO₂ en raison de sa plus grande mobilité des porteurs de charge.

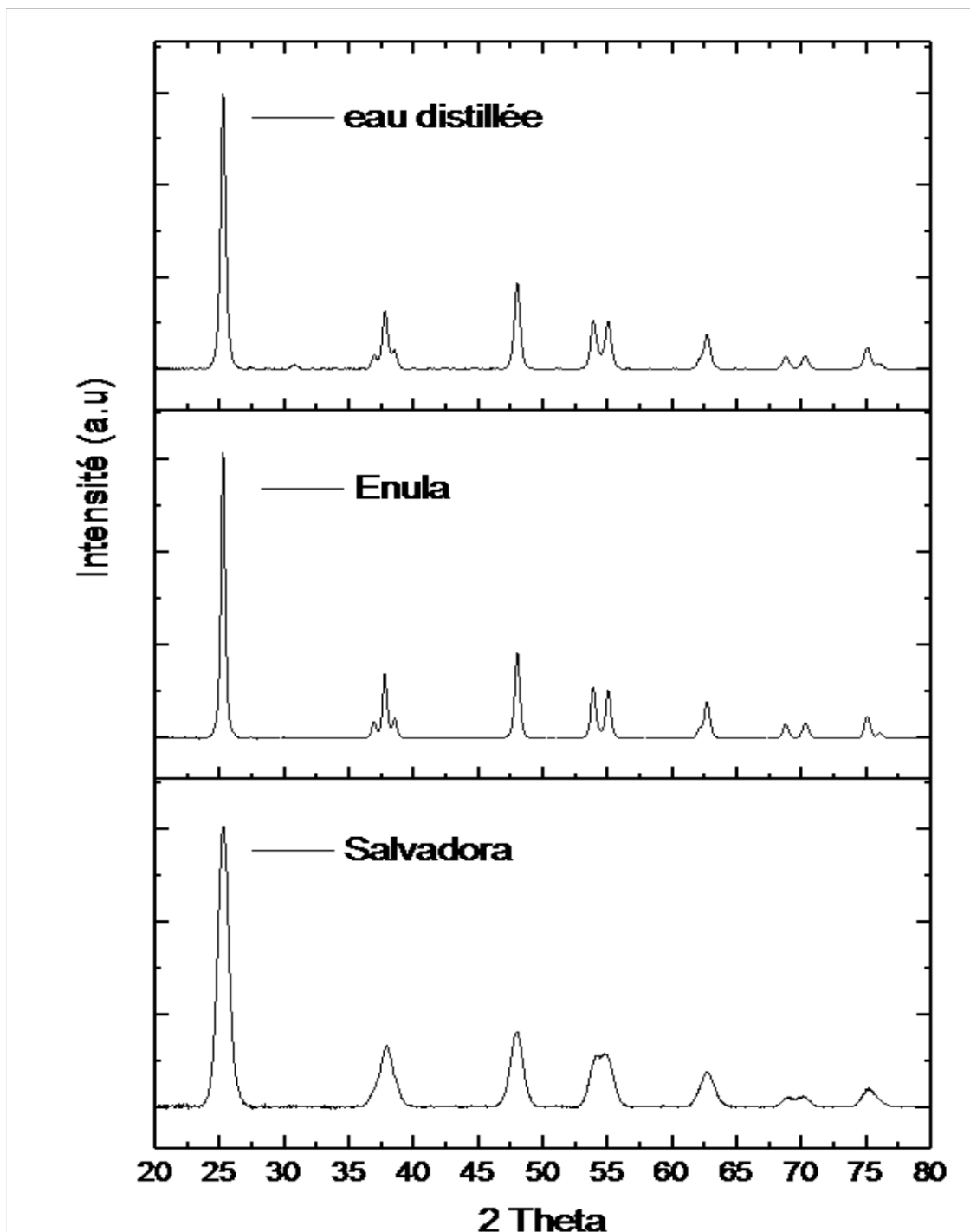


Figure 4. 6: Diffractogramme du catalyseur macération

On constate que les trois catalyseurs qui sont synthétisés à base d'eau, l'*Inula* et *Salvadora* et l'eau présente les pics caractéristiques de la phase anatase (identique au JCPDS 21-1272), cependant le pic caractéristique à 25.4 ° de TiO₂ à base de l'eau et d'*Inula* est plus aigües que celle du *Salvadora*, ce qui explique probablement l'activité photocatalytique le plus élevée dans le cas d'utilisation d'eau ou l'extrait d'*Inula* par rapport l'extrait du *Salvadora*.

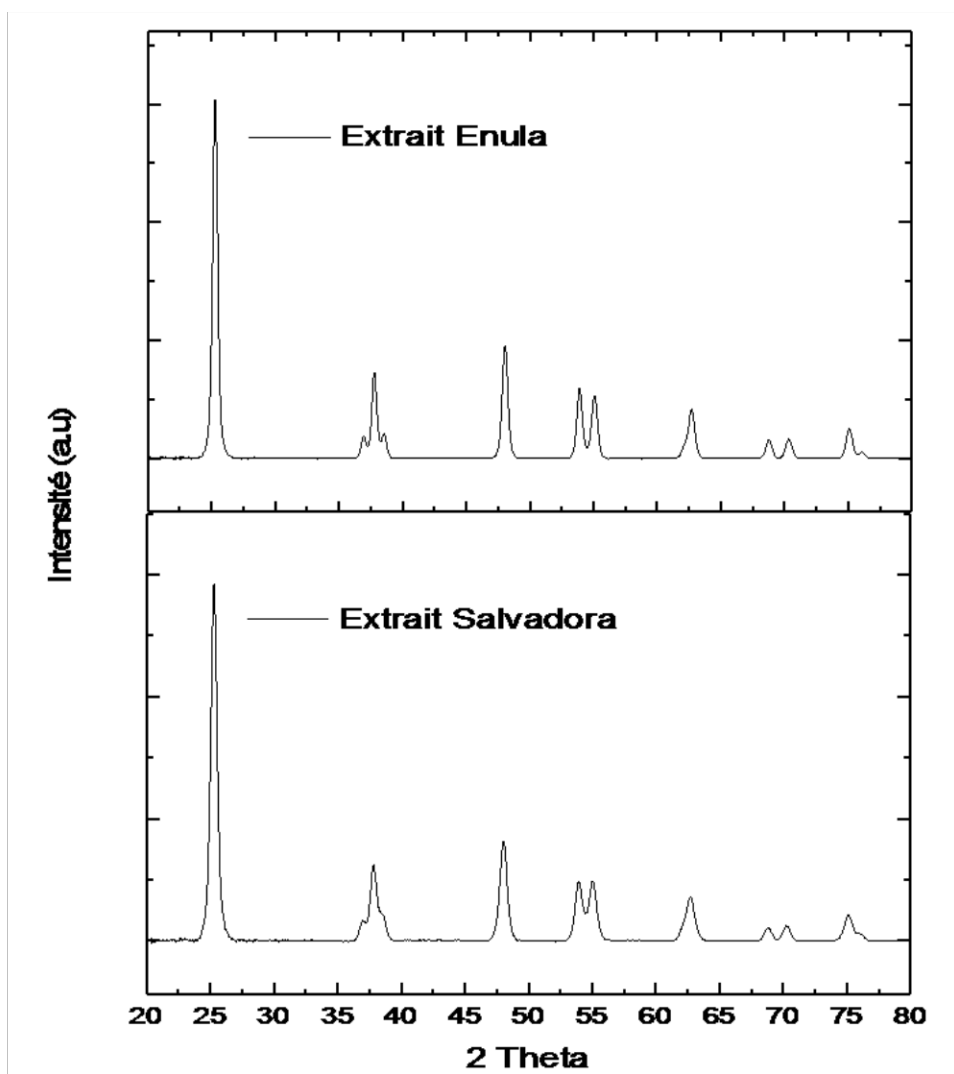


Figure 4. 7:Diffractogramme du catalyseur de l'extrait méthanolique

Pour les extraits méthanoliques de l'*Inula* et *Salvadora* présentent les deux phases nous remarquons aussi la présence des pics caractéristiques de la phase anatase.

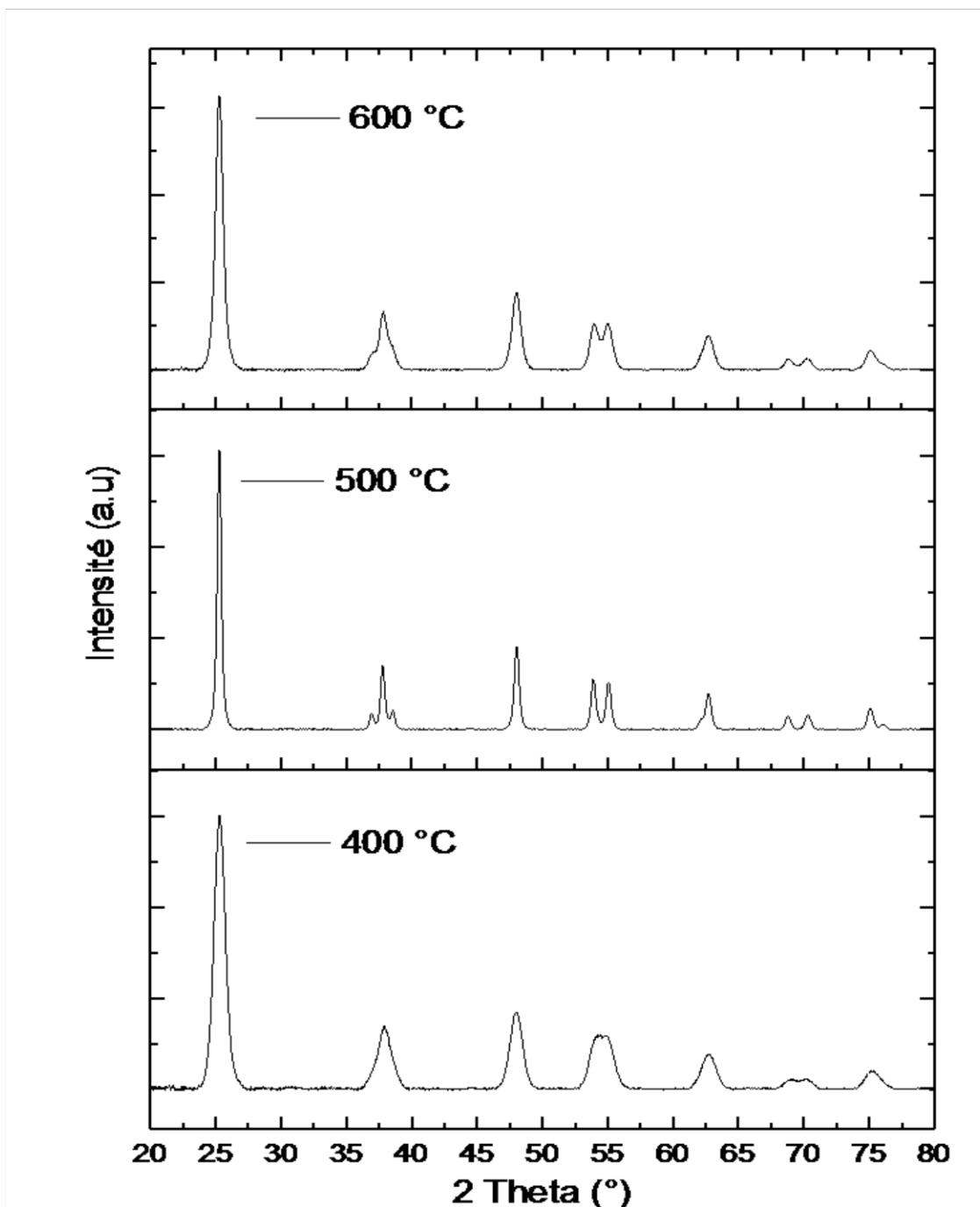


Figure 4. 8:Diffractogramme du catalyseur de macération d'*Inula*

D'après la figure 4.8, on peut déduire que les catalyseurs à base d'*Inula* et qui sont calcinés à 400, 500, 600 °C respectivement présentes les pics caractéristiques de la phase anatase, dans le cas de 500 et 600 °C, le nombre des pics devient plus clair.

En utilisant l'équation de Scherrer $D = 0,9\lambda / \beta \cos \theta$, où D c'est la taille des cristallites (nm), λ c'est la longueur d'onde de rayons X, β c'est la largeur totale de la ligne de direction

à la moitié de l'intensité maximale (101) mesurée en radians, θ c'est l'angle de Bragg. Les tailles des cristaux ont été calculés pour le pic le plus intense ($2\theta = 25,4^\circ$).

Tableau IV. 12: Représente les diamètres des catalyseurs

Catalyseurs	Diamètre (nm)
TiO ₂ l'eau	26
TiO ₂ <i>Inula</i> macération 400C°	41.5
TiO ₂ <i>Inula</i> macération 500 C°	20.1
TiO ₂ <i>Inula</i> macération 600C°	33.5
TiO ₂ <i>Inula</i> méthanolique 500C°	24.3
TiO ₂ <i>Salvadora</i> macération 500 C°	54.9
TiO ₂ <i>Salvadora</i> méthanolique 500 C°	20.1

Le Tableau IV .12 regroupe les valeurs de taille des cristallites calculées à l'aide de la formule de Scherer. Tous les catalyseurs présentent une taille nanométrique entre 20 et 55 nm. Il convient également de noter que tous les échantillons avaient de très petite taille, ce qui est bénéfique car cela permet de transférer plus facilement la charge photogénérée à la surface du catalyseur.

4.2.2 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X ((MEB/ EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des échantillons. Pour l'extrait méthanolique l'*Inula viscosa*, on remarque que l'*Inula* présente une surface homogène composée des particules de taille nanométrique et présente aussi des agrégats.

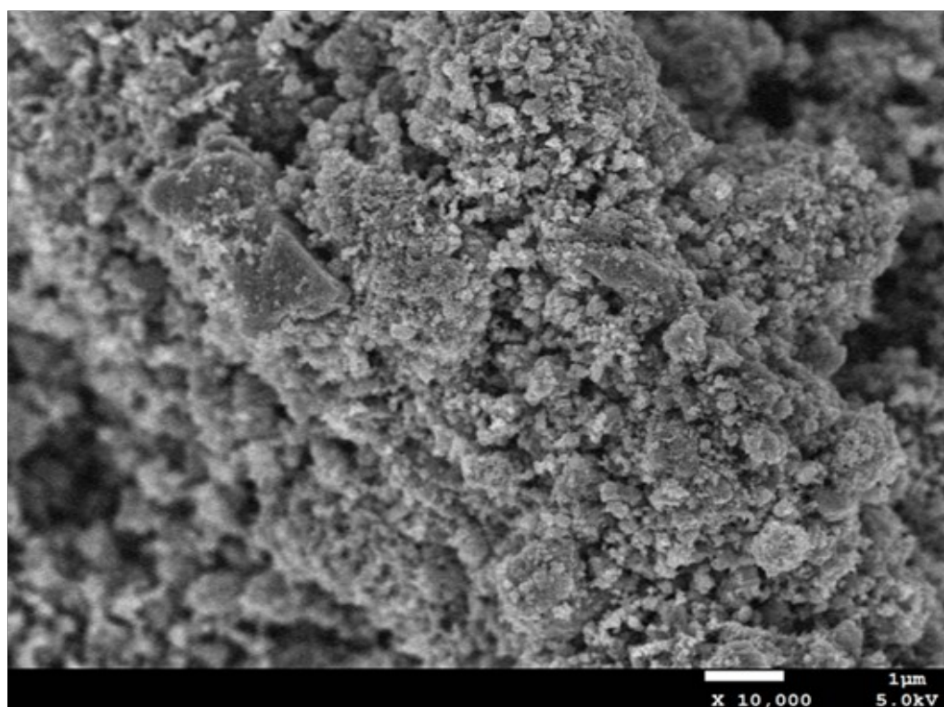


Figure 4. 9:Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'extrait méthanolique d'*Inula*.

Pour l'extrait préparé par macération de l'*Inula viscosa*, on remarque que la surface des particules est homogène et aussi la présence des agrégats et la taille des particules sont très petites avec une forme ronde.

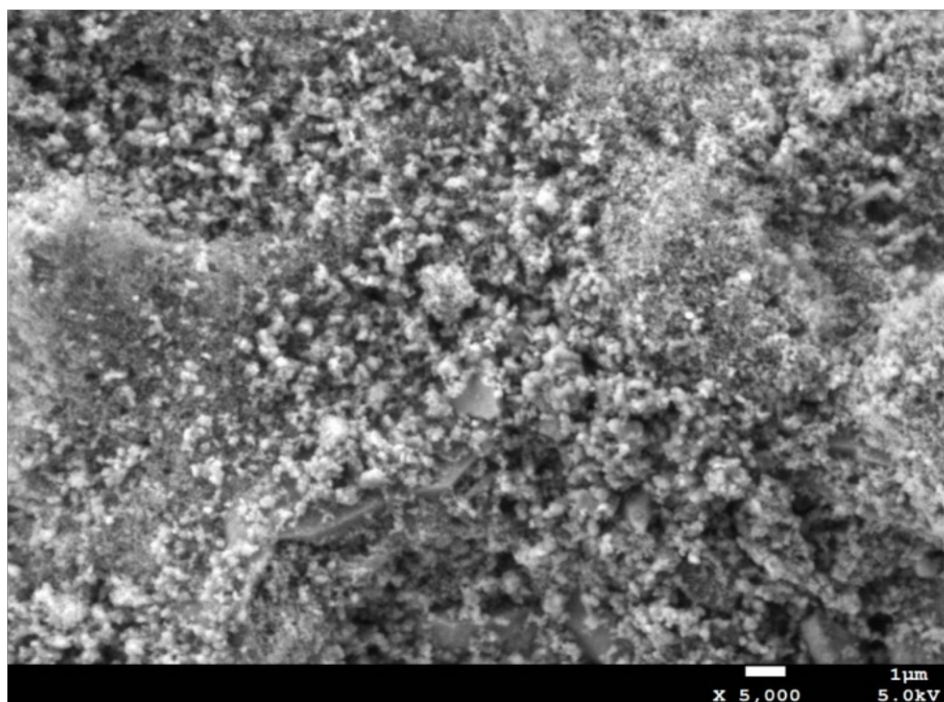


Figure 4. 10:Microscopie électronique à balayage (MEB) de macération d'*Inula*

Pour l'extrait méthanolique de *Salvadora persica*, on remarque que la surface des particules est homogène composée de particules qui ont une taille plus grande que celle de l'*Inula*.

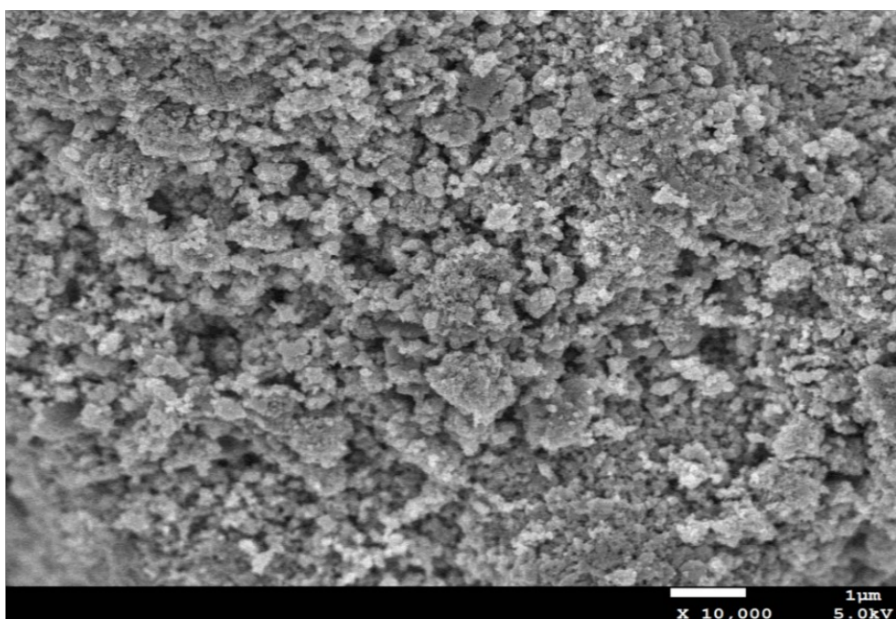


Figure 4. 11:Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'extrait méthanolique de *Salvadora persica*.

Pour *Salvadora* l'extrait préparé par macération, on remarque que la surface des particules est homogène et aussi la présence des agrégats et la taille des particules sont très petites.

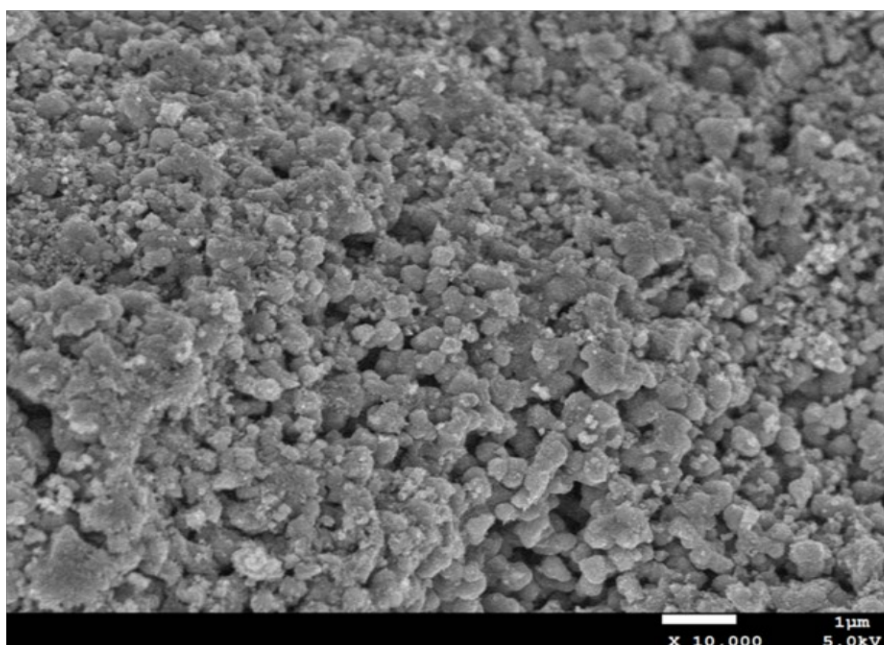


Figure 4. 12:Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'extrait de macération de *Salvadora persica*.

C'est difficile de déterminer la taille des particules, il faut y aller à des agrandissements plus petits.

4.2.3 Détermination de la composition chimique par EDS

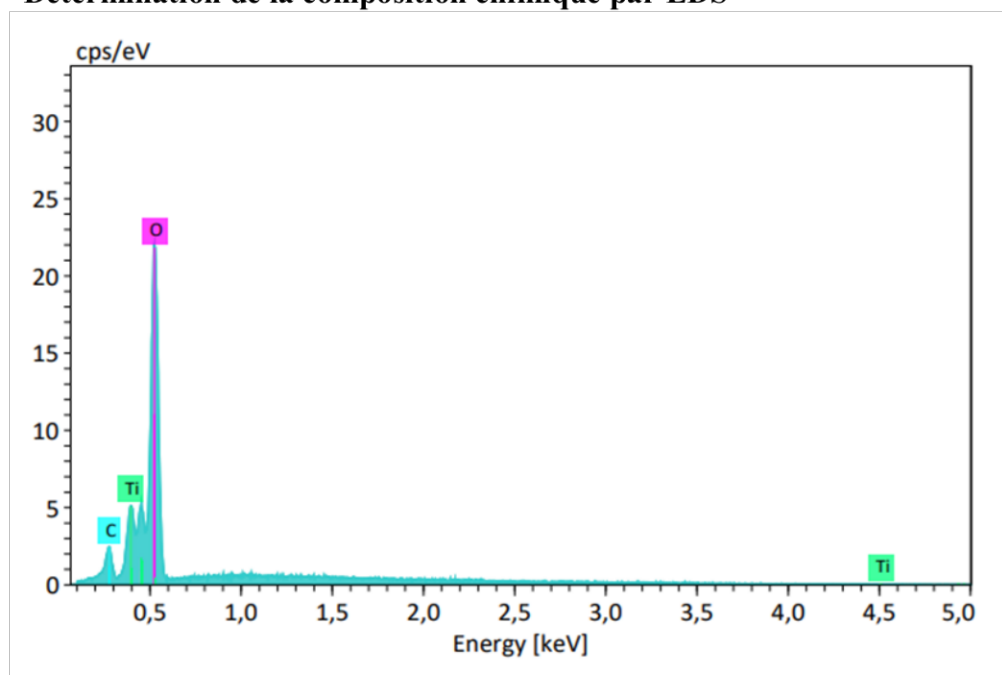


Figure 4. 13: La composition chimique de TiO_2 synthétisé avec l'extrait méthanolique de l'*Inula*.

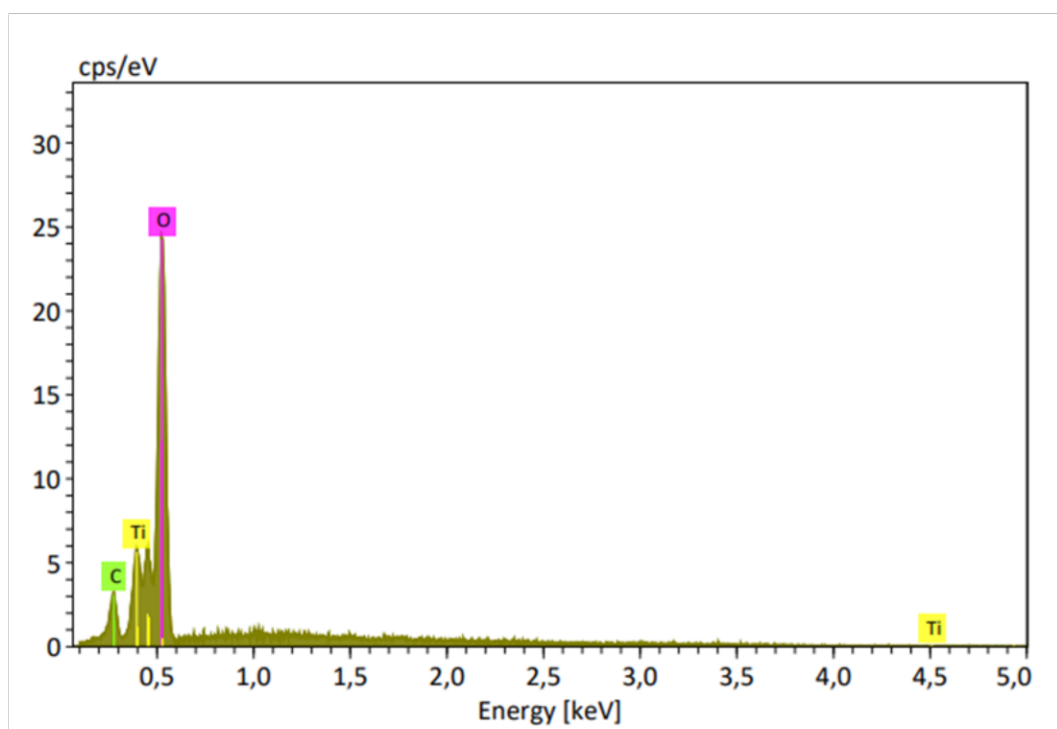


Figure 4. 14: La composition chimique de TiO_2 synthétisé avec l'extrait de macération de l'*Inula*.

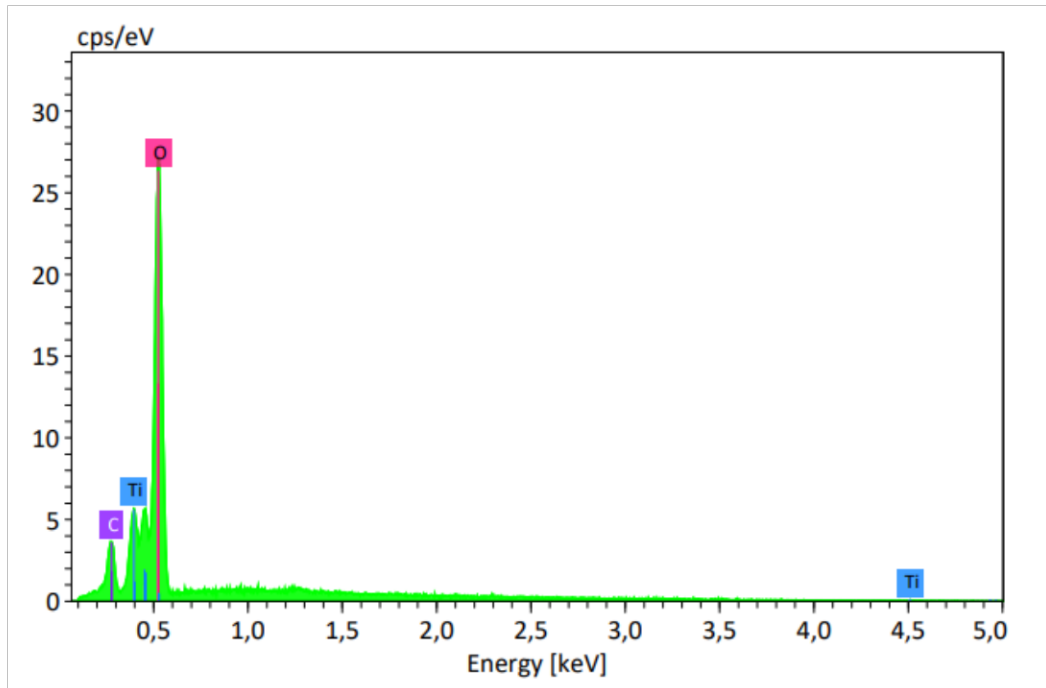


Figure 4. 15:. La composition chimique de TiO₂ synthétisé avec l'extrait méthanolique de *Salvadora*

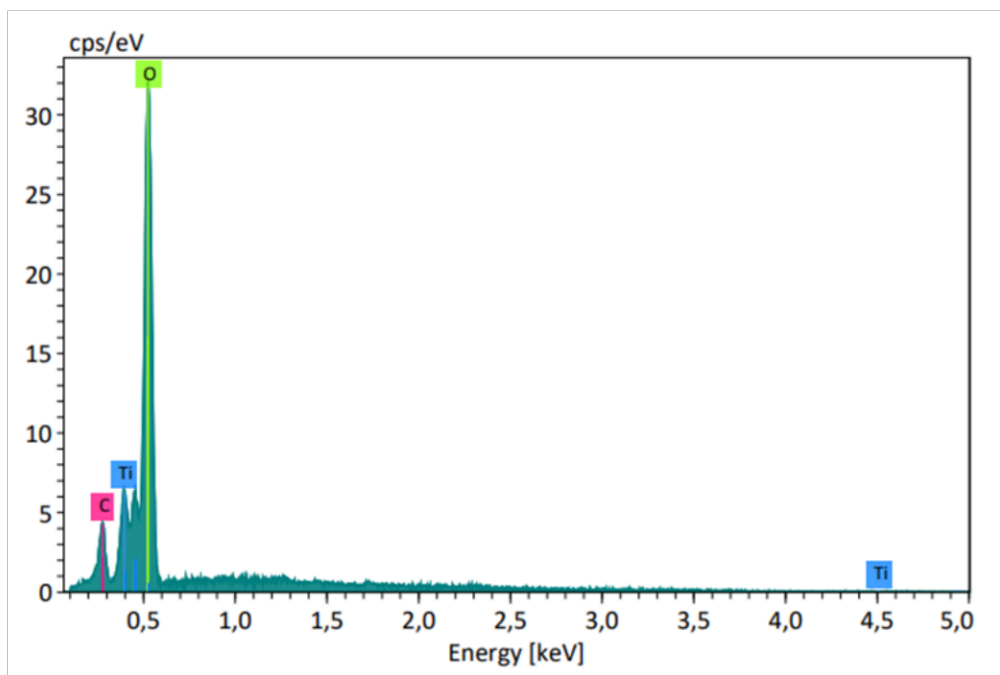


Figure 4. 16:La composition chimique de TiO₂ synthétisé avec l'extrait de macération de *Salvadora*

Tableau IV. 13:La masse normale et atomique de l’Inula

Elément	Extrait méthanolique d’inula		Extrait aqueux d’inula	
	Masse normale(%)	Masse atomique(%)	Masse normale(%)	Masse atomique(%)
Oxygène	43,52	67,72	43,30	67,13
Titane	54,61	28,39	54,45	28,21
Carbone	1,87	3,88	2,26	4,66
Totale	100			

Tableau IV. 14:La masse normale et atomique de Salvadora

Elément	Extrait méthanolique de salvadora		Extrait aqueux de salvadora	
	Masse normale(%)	Masse atomique(%)	Masse normale(%)	Masse atomique(%)
Oxygène	45,72	68,70	47,16	69,88
Titane	51,58	25,89	50,17	24,84
Carbone	2,70	5,40	2,67	5,28
Totale	100			

D’après ces résultats, on remarque que le taux de titane est très important dans les quatre échantillons ce qui indique la bonne préparation. D’autre part, on remarque que ce taux est plus grand dans les deux extraits de l’*Inula viscosa* ce qui confirme les résultats photocatalytiques et on remarque aussi la présence de carbones celle-ci et inévitable car cette présence est due à l’utilisation de scotch carbonique pour la préparation des échantillons.

4.2.4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le groupe fonctionnel et le composé chimique présents dans les catalyseurs préparés ont été identifiés à l'aide du spectre IRTF. Les figures montrent le spectre IRTF de TiO_2 . La large bande à $3709\text{--}3712\text{ cm}^{-1}$ est corrélée à la vibration d'étirement O–H. La bande autour de $1516\text{--}1518\text{ cm}^{-1}$ reflète la vibration de flexion des groupes fonctionnels C–H. Les groupes hydroxyle présent à $3709\text{--}3712\text{ cm}^{-1}$ dans le TiO_2 , ce qui améliore les performances photocatalytiques.

Le pic à 2964 cm^{-1} indiquait un étirement C–H des flavonoïdes. L'absorption à 1640 cm^{-1} pourrait être due probablement à l'implication de groupes amides dans le processus de synthèse.

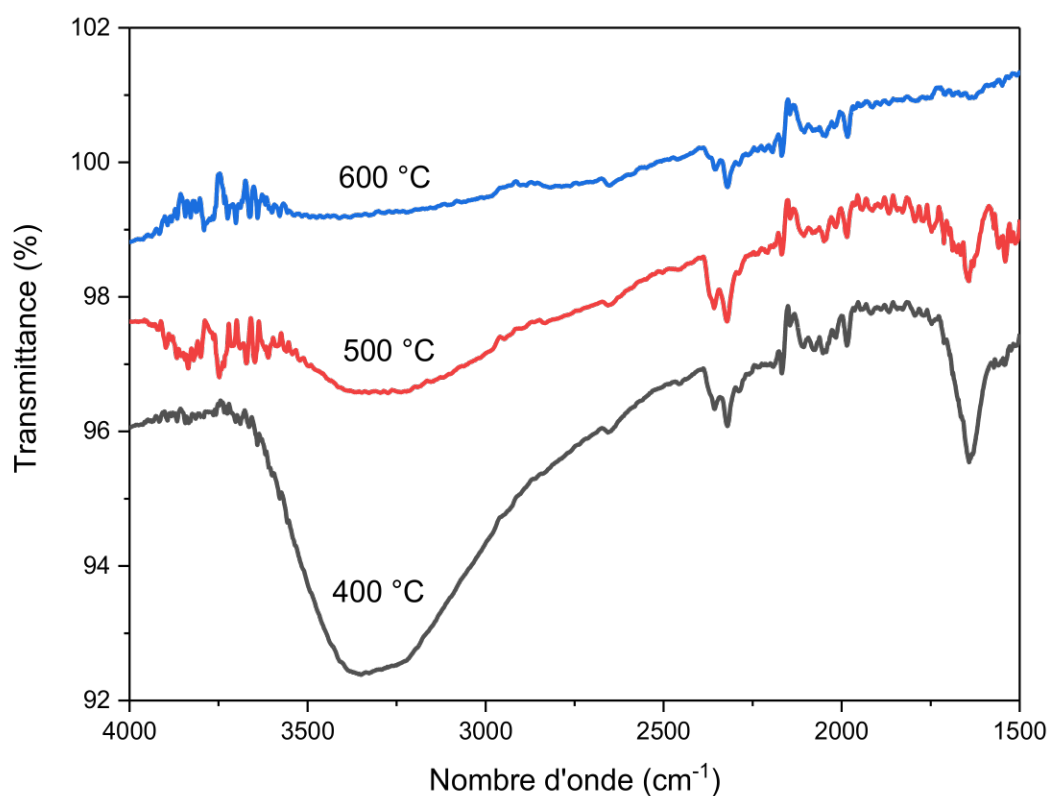


Figure 4. 17 : Spectres infrarouges des catalyseurs synthétisés avec l'extrait de l'Inula (Obtenu par la méthode de macération) et qui sont calcinés à différentes températures.

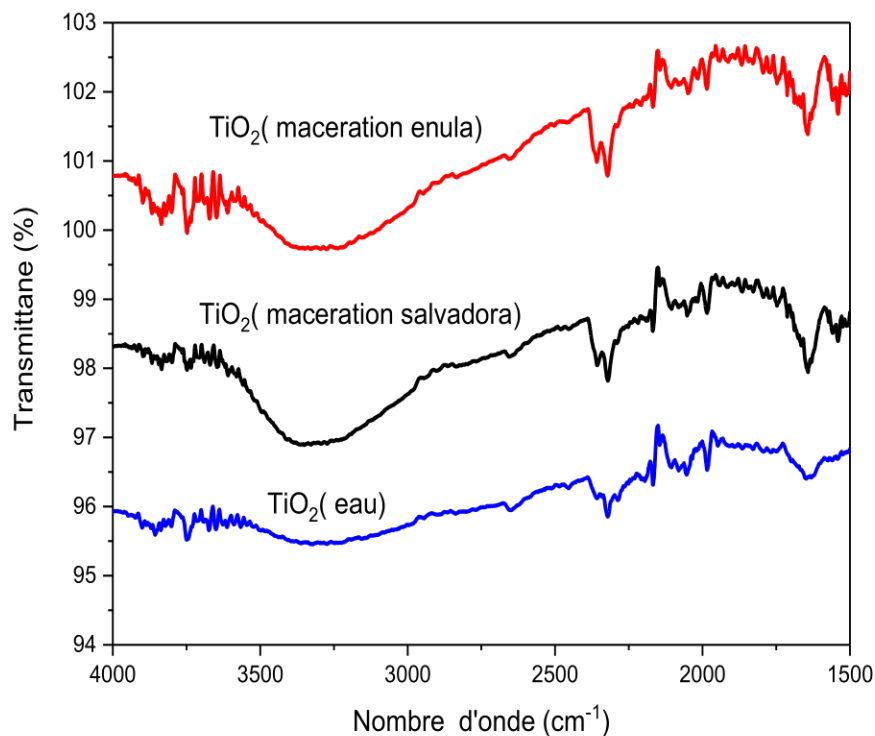


Figure 4. 18 : Spectres infrarouges des catalyseurs synthétisés avec l'eau, l'extrait de Salvadoria et de l'Inula (obtenu par la méthode de macération) et qui sont calcinés à 500 °C.

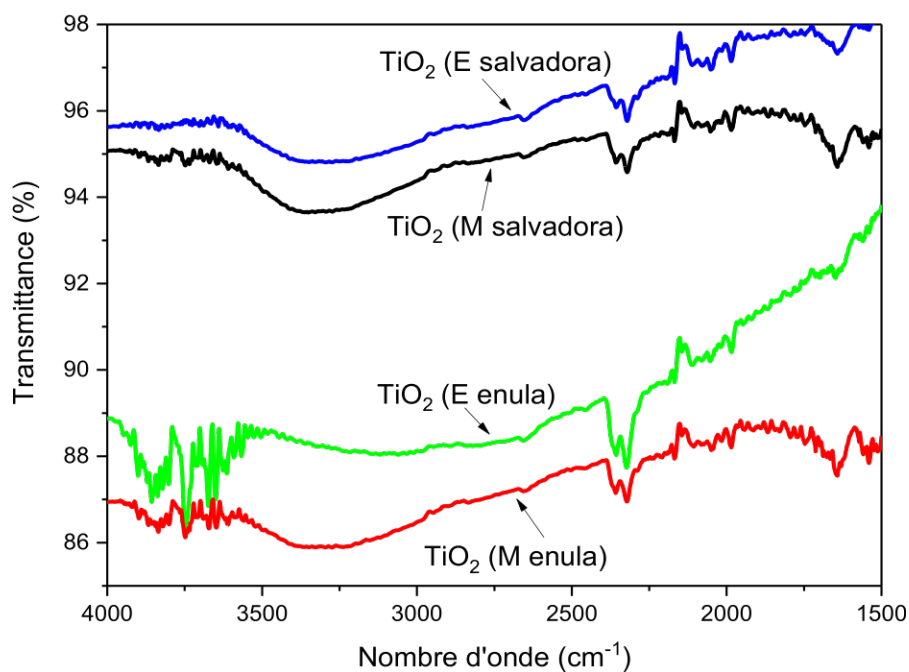


Figure 4. 19 : Comparaison des différents spectres infrarouges des catalyseurs synthétisés avec l'extrait de macération et par la méthode de Soxhlet (la lettre « M » indique la méthode de macération tandis que la lettre « E » indique l'extrait obtenu par Soxhlet).

4.3 Evaluation de l'activité photocatalytique

4.3.1 Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés à partir d'*Inula Viscosa*

4.3.1.1 Les polluants

Dans Cette partie on utilise des différentes concentrations pour la tartrazine et le bleu de méthylène, au but de fixer la concentration optimale pour la dégradation totale de ces derniers. Les résultats présents dans le Figure 4.17et Figure 4.18

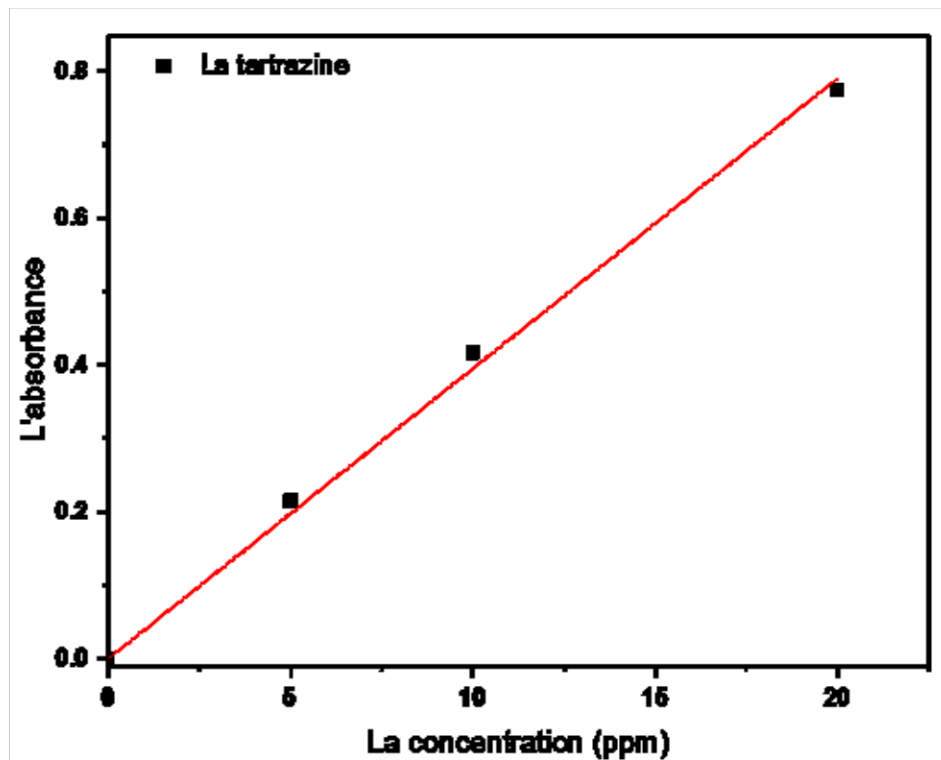


Figure 4. 20:L'absorbance de tartrazine en fonction de concentration

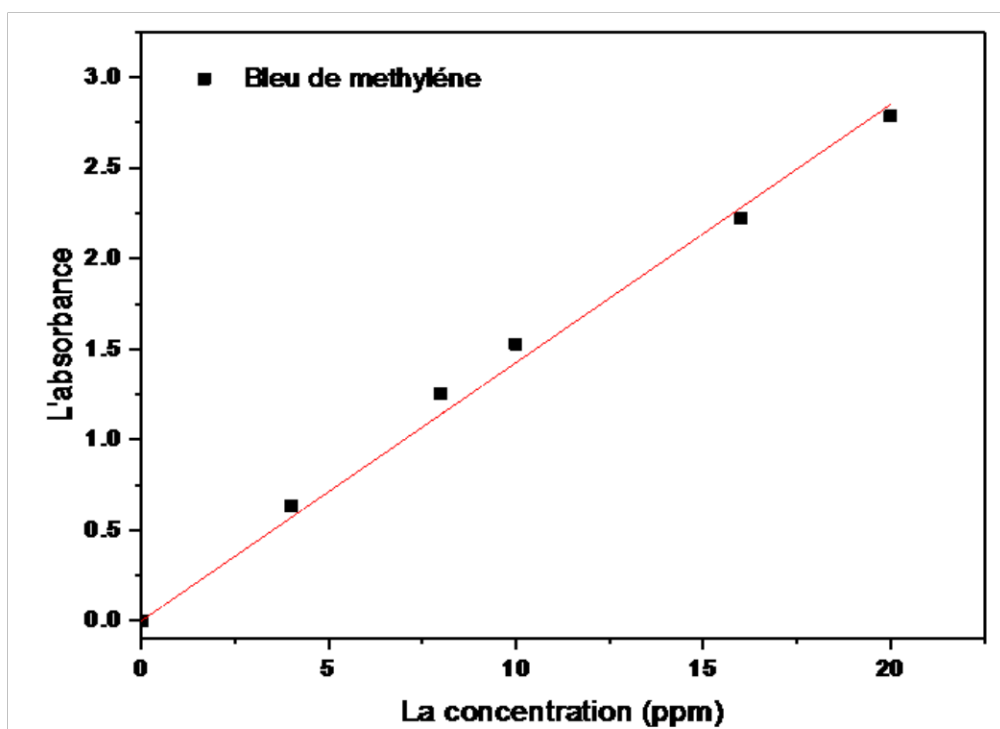


Figure 4. 21:L'absorbance de bleu de méthylène en fonction de concentration.

D'après ces figures on constate que l'absorbance augmente avec l'augmentations de concentration d'une façon linéaire avec un $R^2 > 0.99$, les équations de la courbe d'étalonnage sont comme suivant :

L'équation de tartrazine

$$A = 0.03957 C + 0.00081747 \quad \text{Eq 4. 1}$$

L'équation de bleu de méthylène

$$A = 0.14254 C + 0.00287 \quad \text{Eq 4. 2}$$

4.3.1.2 Test de photolyse

Les résultats du test de photolyse du tartrazine et bleu de méthylène sous la lumière UV en absence du catalyseur sont présentés sur la Figure 4.19 et Figure 4.20 respectivement.

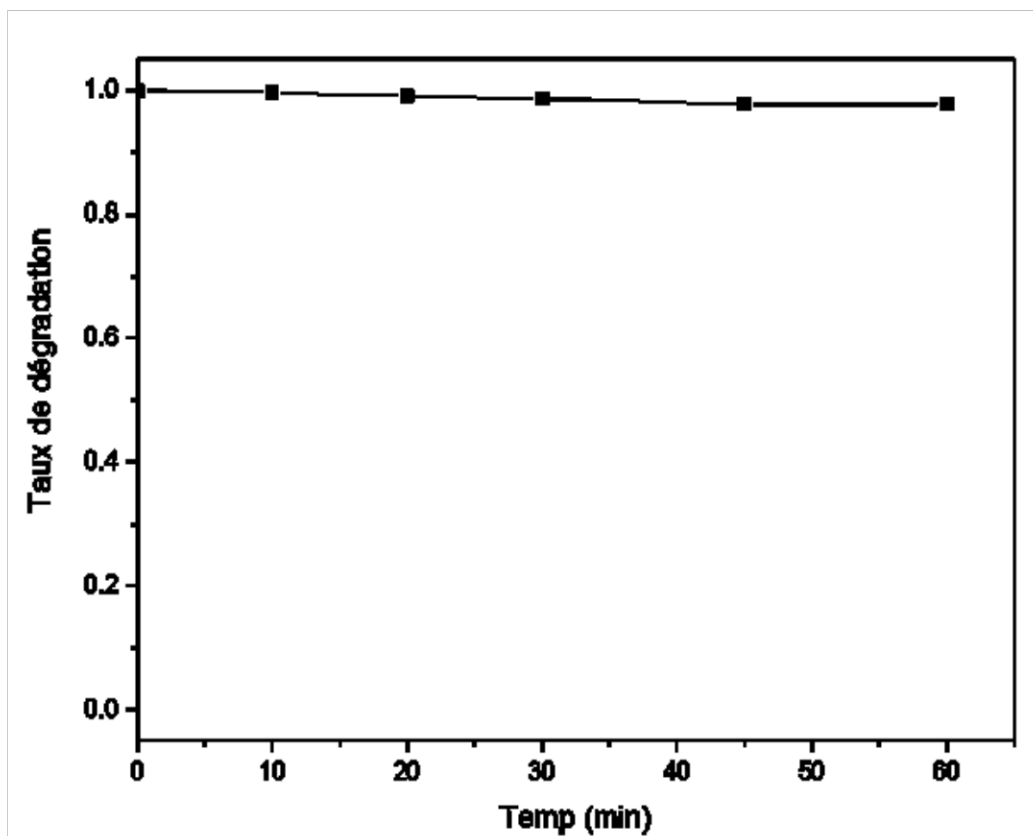


Figure 4. 22:Taux de dégradation de tartrazine en fonction de temps.

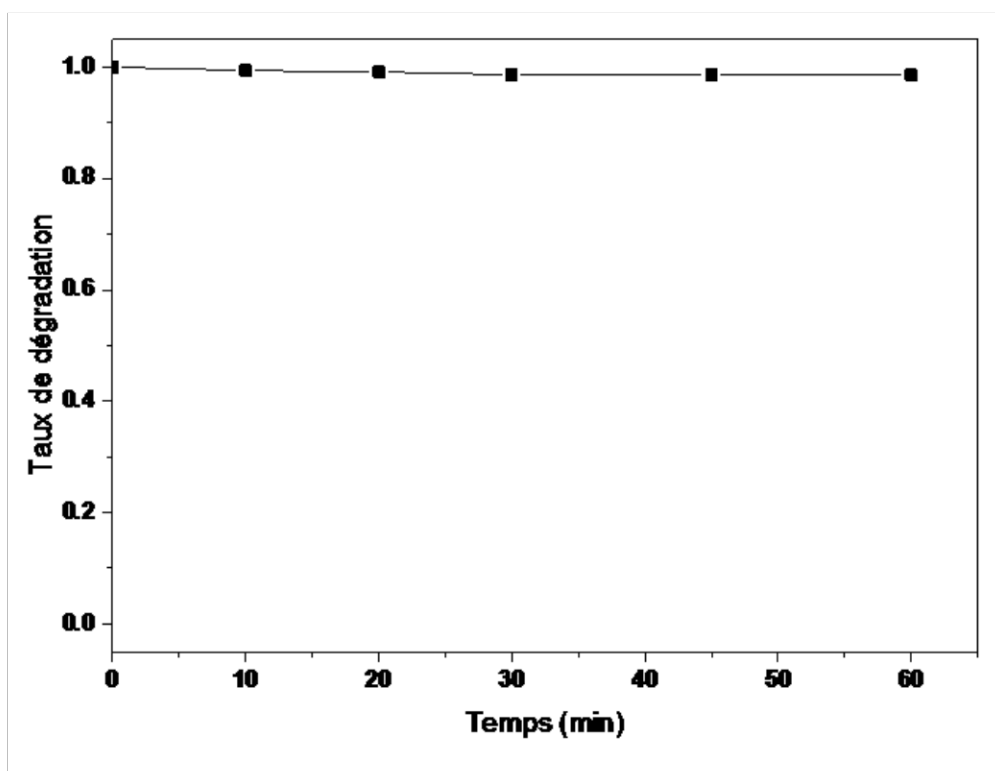


Figure 4. 23:Taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction de temps

D'après ces résultats, on constate que le taux de dégradation du tartrazine et bleu de méthylène sont faibles on peut dire que sont presque constants au bout de 60 min d'irradiation des polluants de 20ppm, et les expériences de photolyse ont montré que moins de 1% de tartrazine et bleu de méthylène ont été décomposés ce qui indique que les deux colorants ont une bonne photostabilité. De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

4.3.1.3 Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par macération et par l'eau

Le taux de dégradation de 20 ppm tartrazine et bleu de méthylène pour les deux photocatalyseurs TiO_2 par macération, et TiO_2 par l'eau de concentration (1g/l), sous les irradiations UV- visible sont représentés dans la Figure 4.21 et Figure 4.22 et dans le Tableau 4. 15 respectivement. On a obtenu les résultats suivants :

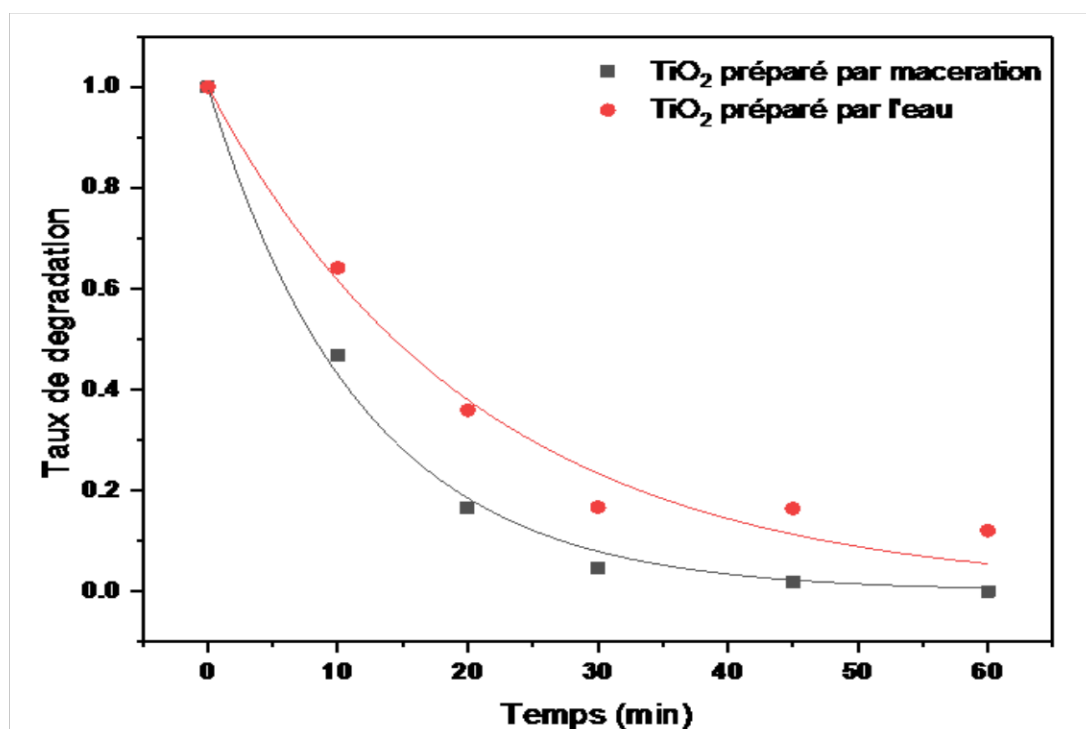


Figure 4. 24:Taux de dégradation de tartrazine (20 ppm) avec TiO_2 (1g/l) synthétisé par la méthode de macération et par l'eau en fonction de temps

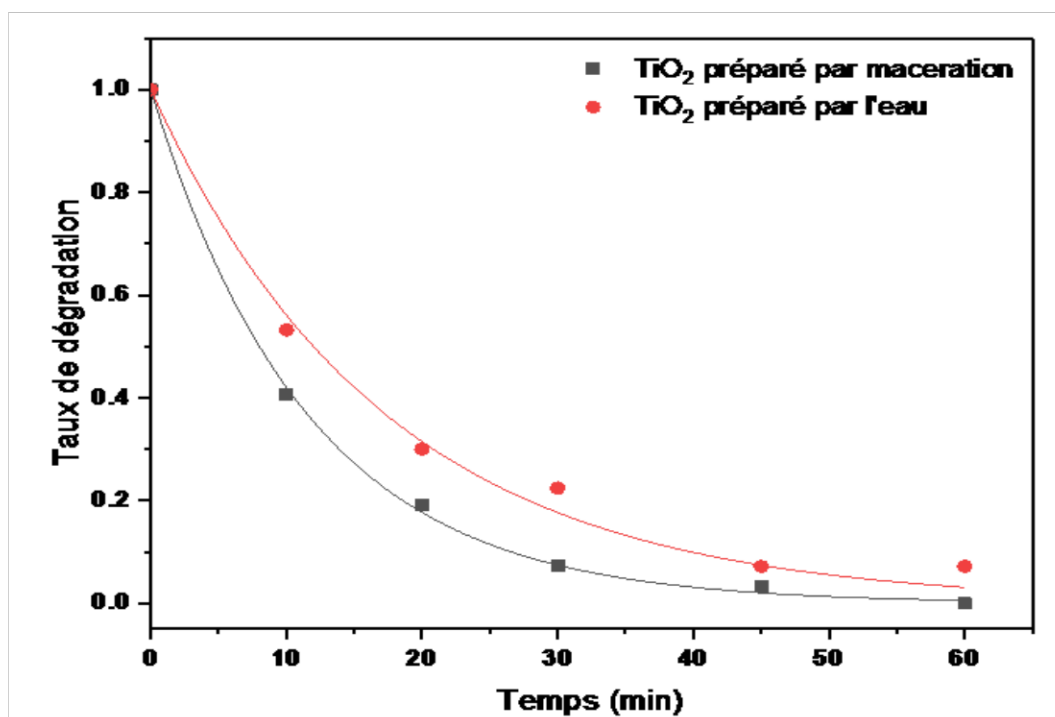


Figure 4. 25: Taux de dégradation de bleu de méthylène (20 ppm) avec TiO₂ (1g/l) synthétisé par la méthode de macération et par l'eau en fonction de temps

D'après ces résultats, nous pouvons constater que, quel que soit le type de catalyseur, l'allure des courbes est identique. Donc on constate que la dégradation du tartrazine et le bleu de méthylène avec le catalyseur TiO₂ par macération donnent le rendement le plus important. Par rapport TiO₂ préparé par l'eau.

Tableau IV. 15: Dégradations photocatalytiques de tartrazine et bleu de méthylène

Polluant	Tartrazine		Bleu de méthylène	
	Par macération	Par l'eau	Par macération	Par l'eau
TiO ₂				
R ²	0,993	0,992	0,999	0,991
K _{app} (min)	0,016	0,056	0,086	0,054
Taux de dégradation	100	88	100	93
t _{1/2}	8,18	14,25	8,09	14.8

Notamment, l'irradiation UV des deux catalyseurs a donné les taux de dégradation les plus élevés de 100 %, 93 % et 88 %, respectivement. Pour les catalyseurs, TiO₂ dans du bleu de méthylène avec de l'eau et TiO₂ dans de la tartrazine avec de l'eau ont été irradiés pendant 1 h par imprégnation avec du TiO₂ dans les deux contaminants. Par conséquent, nous voyons que la dégradation du TiO₂ préparé à l'eau dans le bleu de méthylène est supérieure à celle de la tartrazine. Probablement en raison de l'absorbance à (20 ppm).

Et on constate aussi que la dégradation des polluants avec le catalyseur TiO₂ préparé par l'extrait aqueux est complète par rapport aux dégradations de TiO₂ préparé par l'eau.

4.3.1.4 Etude cinétique de TiO₂ préparé par l'extrait aqueux et préparé par l'eau

La photodégradation des polluants organiques choisis dans cette étude sont représentée par une cinétique de premier ordre. La vitesse de réaction est exprimée en fonction de la concentration.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C^n \quad \text{Eq 4. 3}$$

Dans cette équation, le k_{app} est la constante de vitesse (min^{-1}), C est la concentration et n est l'ordre de réaction.

Si l'ordre est égal à 1, l'équation serait :

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{app} t \quad \text{Eq 4. 4}$$

Où C_t est la concentration au temps d'irradiation 't', C_0 est la concentration initiale du polluant modèle à $t = 0$ min.

Pour une réaction cinétique d'ordre 1, $\ln C_t/C_0$ varie linéairement avec la durée des expériences et la pente de cette droite représente la constante apparente de réaction k_{app} . L'évolution de $\ln C_t/C_0$ en fonction du temps d'irradiation a été tracée dans la première heure de l'expérience. Tous les expériences photocatalytiques suivent une cinétique de premier ordre avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0.97, confirmant l'applicabilité du modèle choisi.

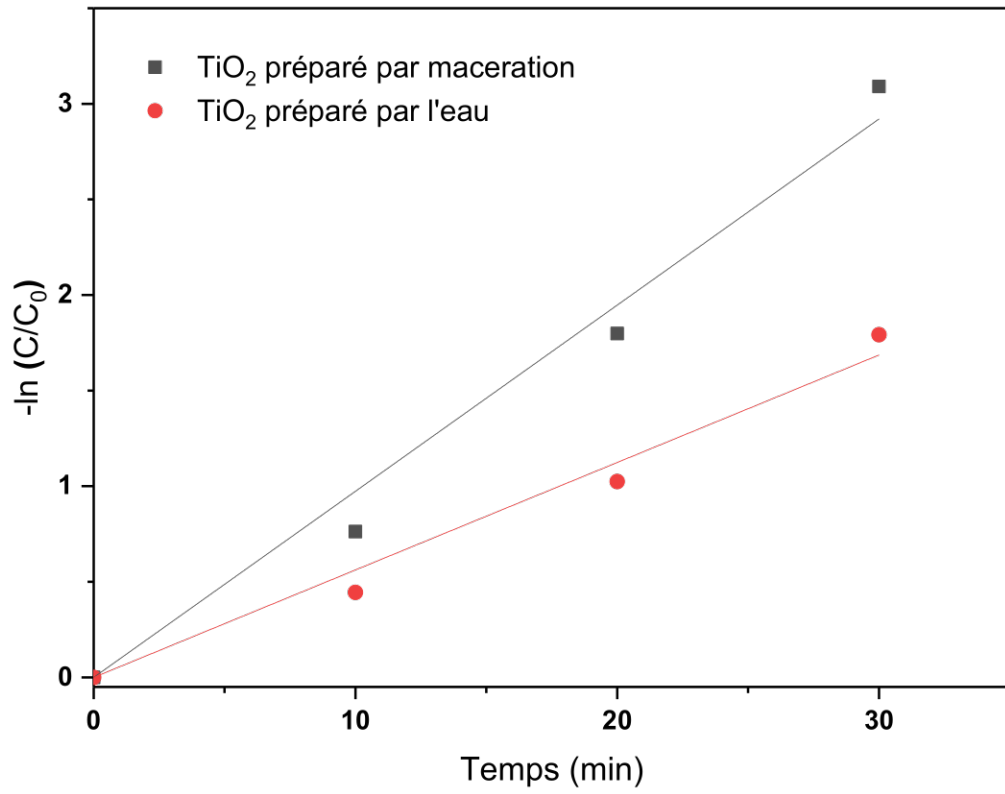


Figure 4. 26: La cinétique des catalyseurs dans la Tartrazine

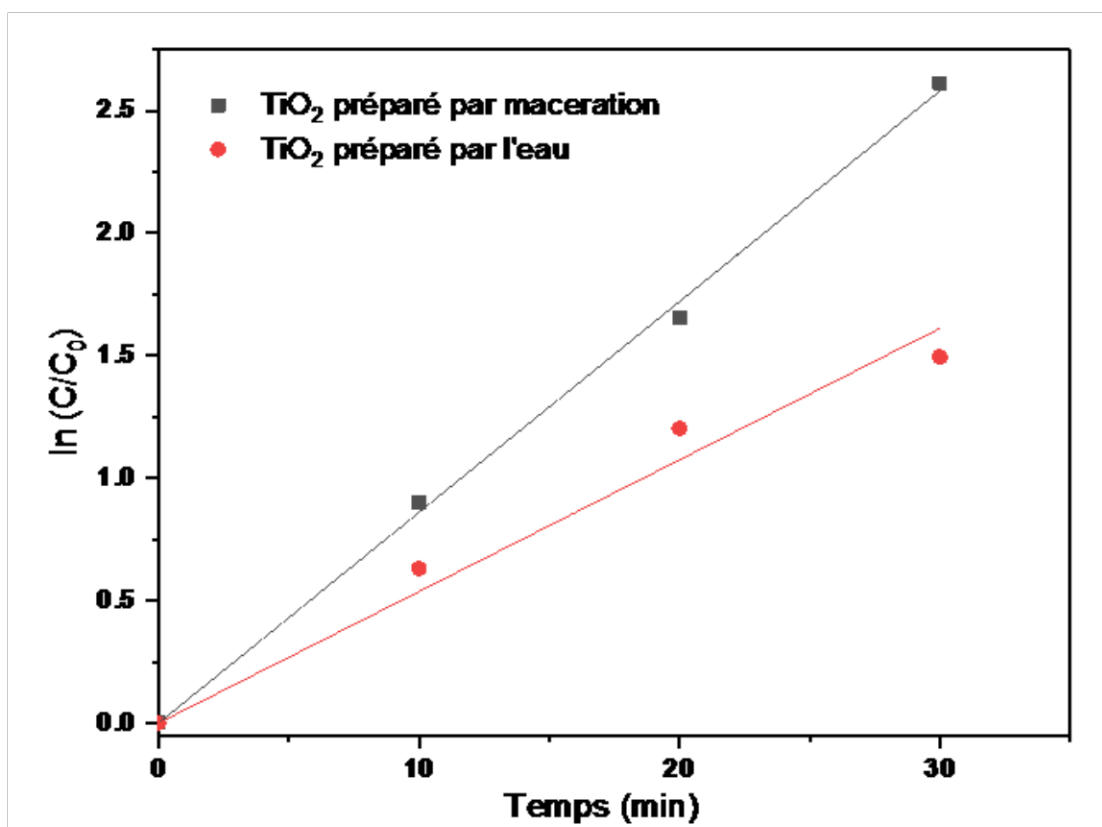


Figure 4. 27:La cinétique des catalyseurs dans le bleu de méthylène

D'après les résultats obtenus, on observe que la vitesse de dégradation de tartrazine et bleu de méthylènes avec le TiO₂ préparé par l'extrait aqueux est rapide avec de valeur 3 et 2.8 respectivement par rapport la dégradation avec TiO₂ préparé par l'eau, dans lequel 2.6 et 1.8 respectivement, au cours de 30 min.

4.3.1.5 Effet de la calcination de TiO₂ au Tartrazine et Bleu de méthylène

Le taux de dégradation de 20 ppm du tartrazine et bleu de méthylène par des catalyseurs calcinés au 400°C, 500°C et 600°C respectivement sont représentés dans la Figure 4.25 et la Figure 4.26 et dans le Tableau IV. 16 et le Tableau IV. 17 respectivement :

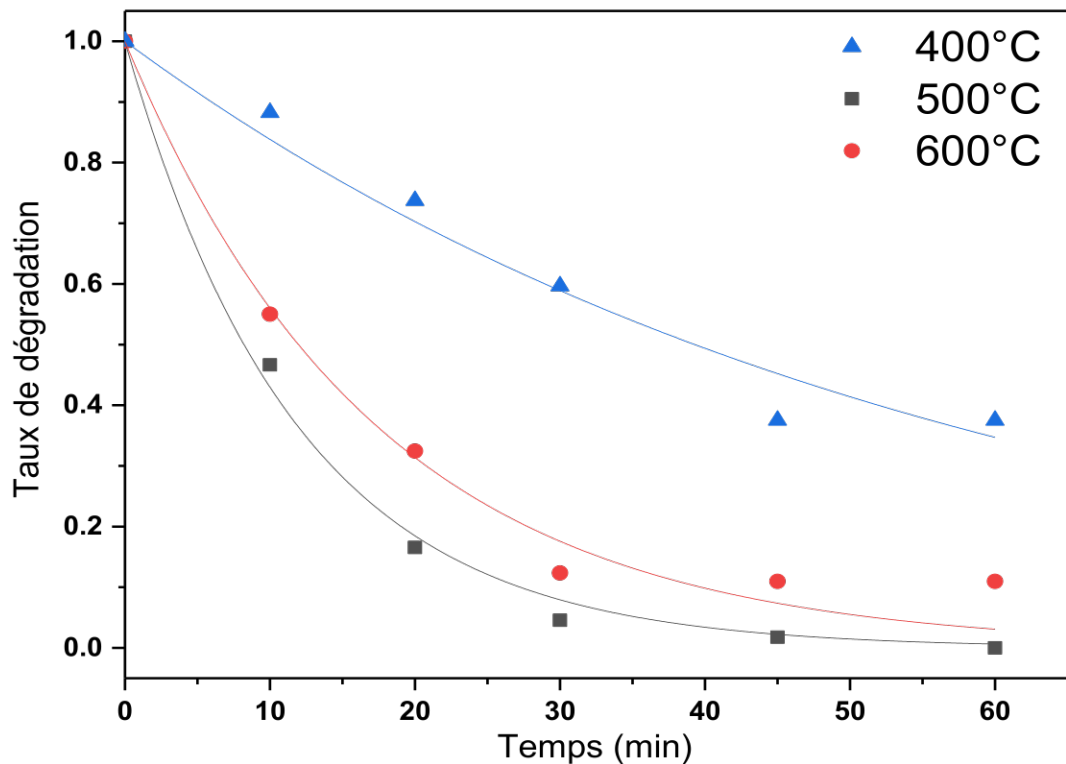


Figure 4. 28: Le taux de dégradation de tartrazine.

Tableau IV. 16: Dégradation photocatalytique de tartrazine.

TiO ₂	400	500	600
k_{app}(min⁻¹)	0.016	0.097	0.065
Taux de dégradation (%)	62	100	90
R²	0.973	0.993	0.991

D'après ces résultats, on constate que le taux de dégradation du tartrazine pour le catalyseur calciné à 400°C est 62%, on remarque c'est un taux faible par rapport aux catalyseurs calcinée à 500°C et 600°C avec des taux 100% et 90% respectivement pendant 60min.

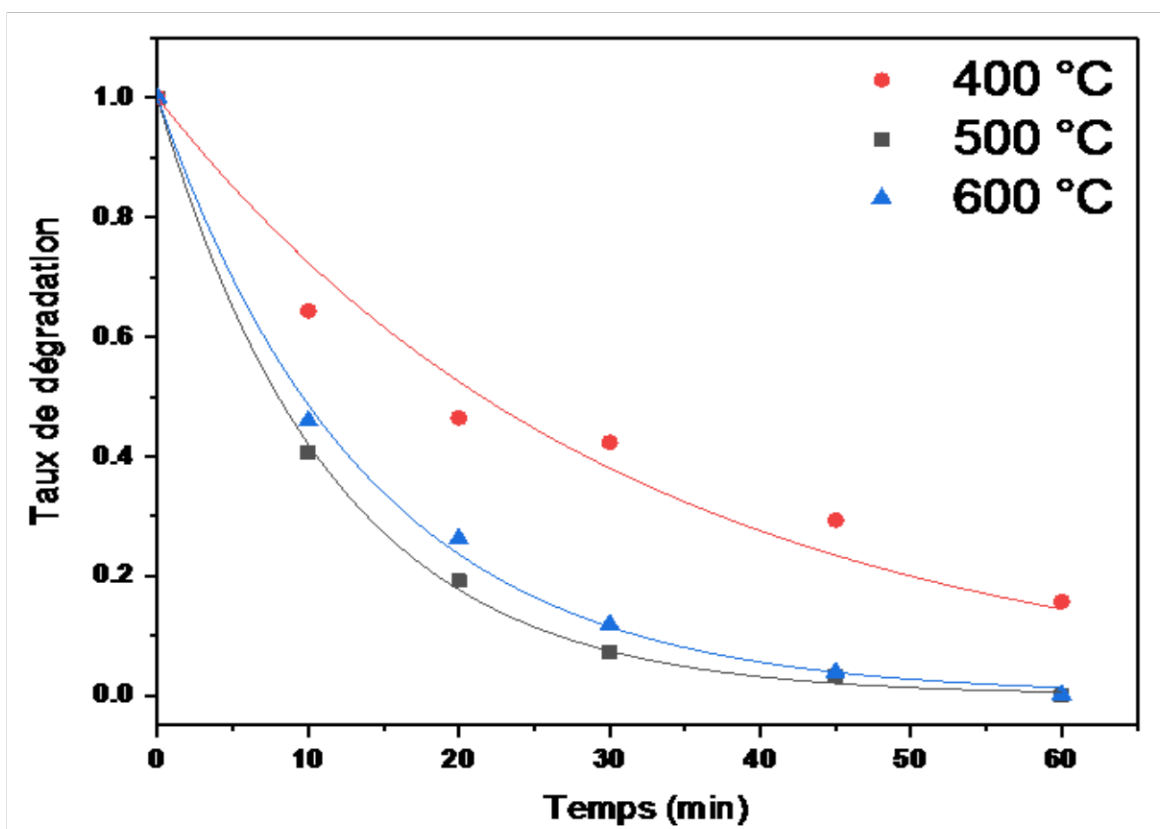


Figure 4. 29:Taux de dégradation de bleu de méthylène aux trois catalyseurs

Tableau IV. 17:Taux de dégradation de bleu de méthylène

TiO ₂	400	500	600
k_{app} (min ⁻¹)	0.033	0.086	0.070
Taux de dégradation (%)	84	100	99
R ²	0.973	0.999	0.0998

Dans cette partie, on remarque que la dégradation complète de bleu de méthylène au catalyseur calciné à 500°C avec un taux de 100%, puis elle arrive la dégradation à 600°C avec un taux de 99%, on remarque que ces valeurs et proche, et le taux de dégradation le moins élevé on a trouvé dans le catalyseur calciné aux 400°C est 84%.

D'après ces résultats, on remarque que les irradiations UV pour les trois catalyseurs ont donné différents taux de dégradation pendant 60min d'irradiations. Alors nous pouvons constater que les taux de dégradation de tartrazine et bleu de méthylène sont complets à 500°C, et la dégradation de bleu de méthylène à 400°C et a 600°C est plus élevée par rapport à la dégradation da tartrazine.

4.3.1.6 Résultats de l'Etude cinétique de TiO₂

La cinétique de dégradation de la tartrazine et bleu de méthylène est présentée dans la Figure 4.27 et Figure 4.28 respectivement.

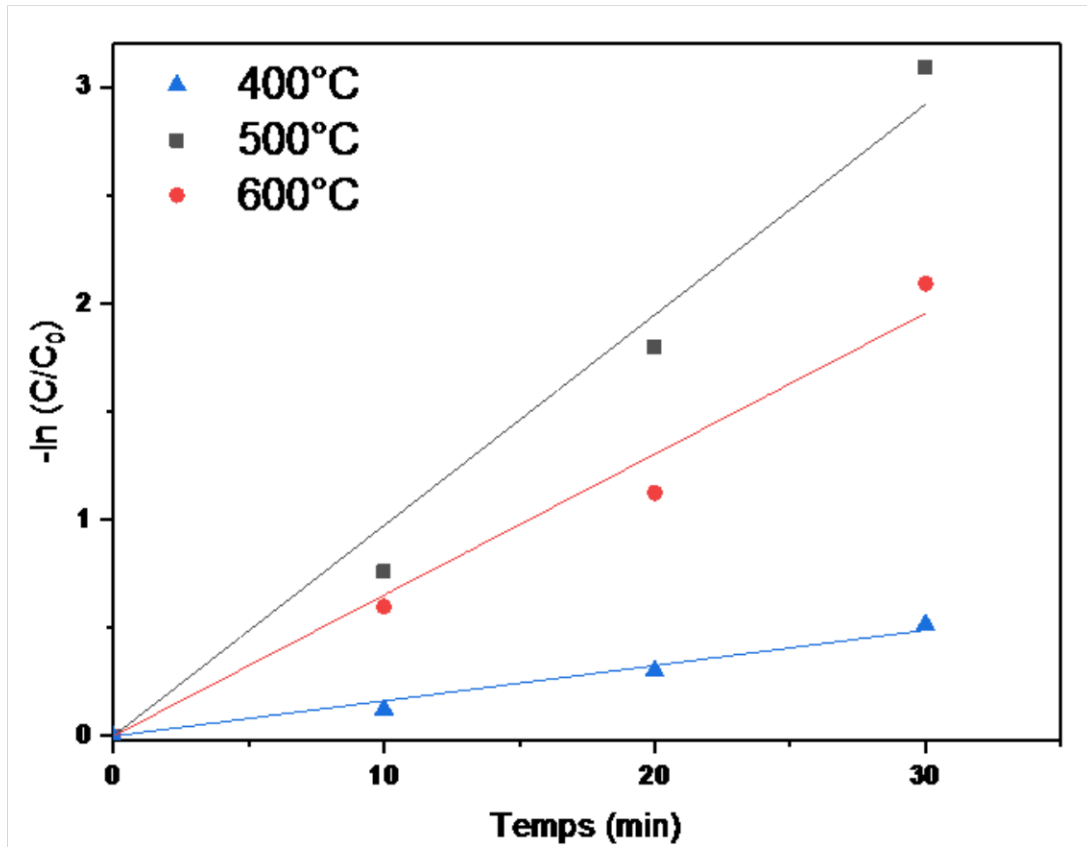


Figure 4. 30:Les cinétiques de TiO₂ avec des différentes calcinations au tartrazine

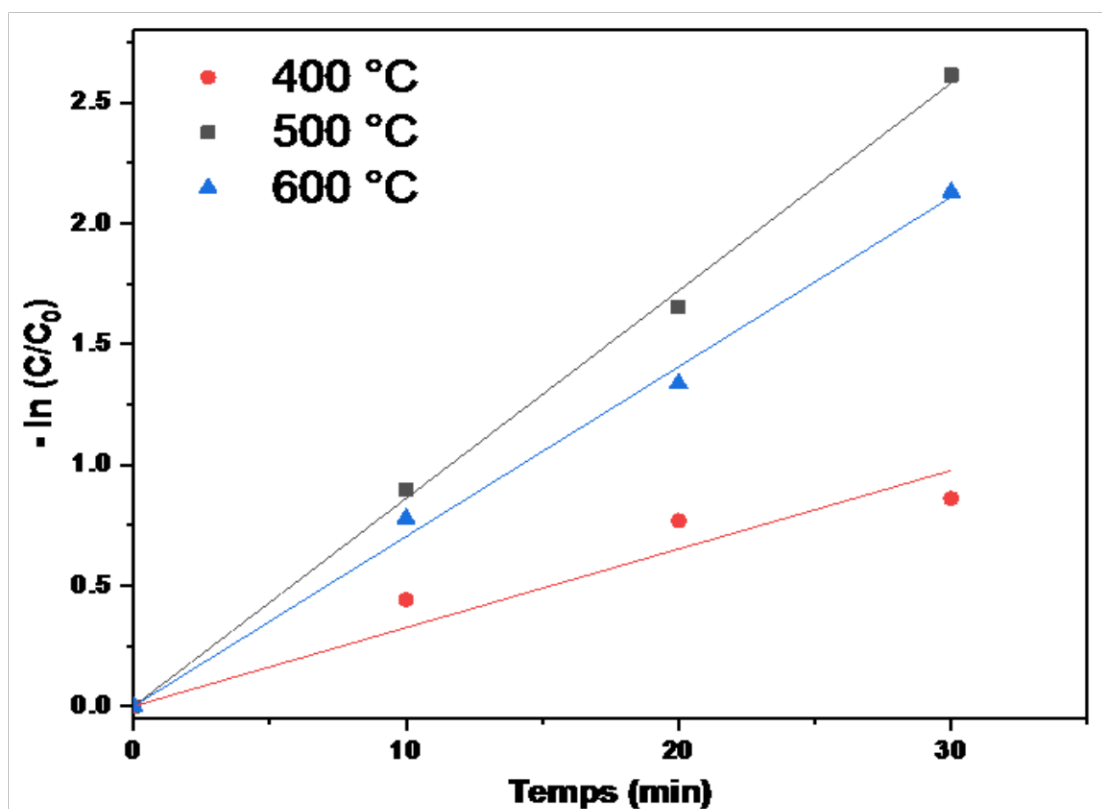


Figure 4. 31:Les cinétiques de TiO₂ avec des différentes calcinations au bleu de méthylène.

D'après les résultats obtenus, on remarque que la vitesse de dégradation de deux polluants au catalyseur calcinée à 500°C est plus rapide que les catalyseurs calcinés à 600°C et à 400°C, on peut dire que le dernier est très faible, pendant 30 min d'irradiation.

4.3.1.7 Evaluation de mi-temps ($t_{1/2}$) de dégradation de Tartrazine et Bleu de méthylène

L'évaluation du temps nécessaire pour atteindre 50% de la dégradation est présente dans le Tableau IV.18 :

Tableau IV. 18:Le $t_{1/2}$ de dégradation des polluants

TiO ₂	400	500	600
Tartrazine	38.82	8.18	11.87
Bleu de méthylène	21.5	8.09	9.9

D'après les résultats, on constate que le $t_{1/2}$ de dégradation de tartrazine et de bleu de méthylène sont 8.18 min et 8.09 min à 500 °C respectivement, par contre à 600°C on obtient 9.9min et 11.87 min, sont des valeurs élevées par rapport le $t_{1/2}$ à 500°C et à 400°C on obtient des valeurs plus élevées par rapport ces derniers. Alors, on peut dire que le catalyseur le plus actif ce qui calcinée à 500°C

4.3.2 Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés à partir de *Salvadora Persica*

4.3.2.1 Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par macération et par l'eau

Afin d'étudier l'influence des extraits des plantes choisies, nous avons établi une étude comparative de l'activité photocatalytique de TiO_2 synthétisé avec les extraits obtenus par la méthode de macération et par l'utilisation de l'eau pure. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 4.29 et le Tableau IV .19 suivant :

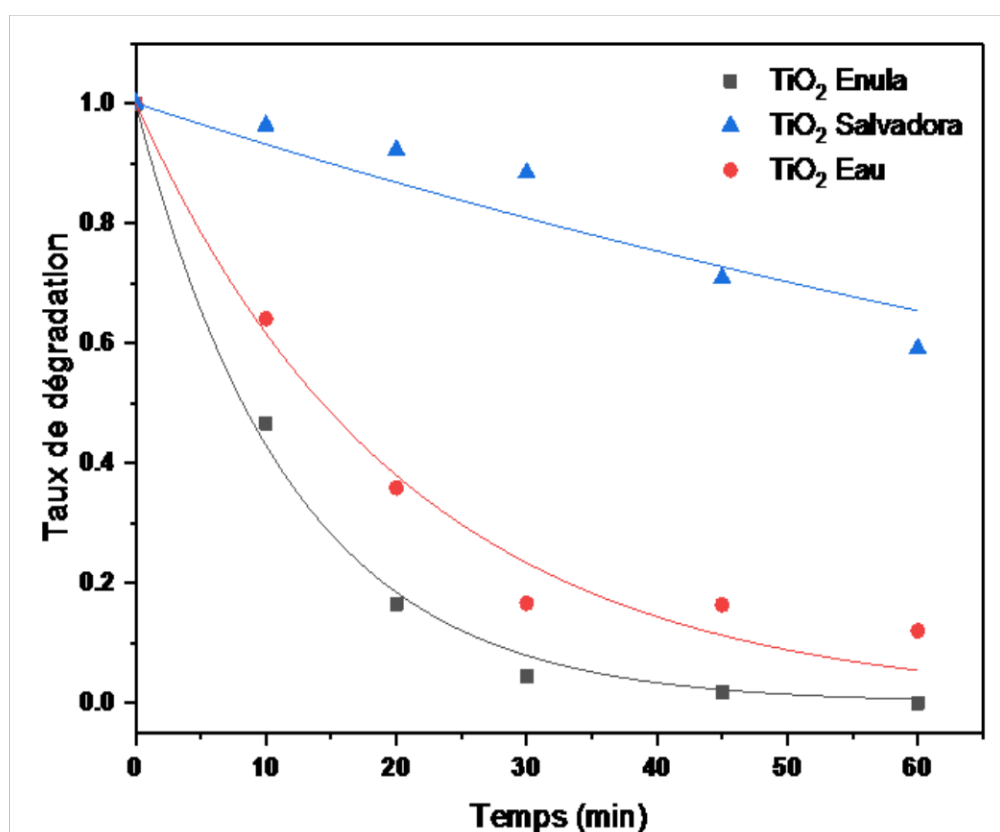


Figure 4. 32:Taux de dégradation de Tartrazine avec TiO_2 par macération et par l'eau en fonction du temps

Tableau IV. 19: Les paramètres de dégradation de tartrazine avec TiO₂ par macération et par l'eau.

Le taux de dégradation (%)	Coefficient de corrélation (R ²)	k _{app} (min ⁻¹)
41	0.91	0.0017

A partir de ces résultats, on constate que l'allure des courbes n'est pas la même quel que soit le type de catalyseur. Ainsi on voit que la dégradation de la tartrazine par la méthode d'imprégnation avec le catalyseur TiO₂ a un rendement inférieur par rapport au TiO₂ préparé à partir d'eau.

Notamment, l'irradiation UV des deux catalyseurs a donné des taux de dégradation de 41 % et 88 %, respectivement. Pour le catalyseur, la méthode d'imprégnation de l'oxyde de titane, oxyde de titane plus eau pour la tartrazine, a été irradiée pendant 1 h respectivement.

On voit donc que la vitesse de dégradation du TiO₂ préparé avec de l'eau est supérieure à celle du TiO₂ synthétisé par la méthode de macération.

4.3.2.2 Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par macération et extraction par soxhlet

La figure 4.30 suivante représente la photodégradation de 20 ppm de la tartrazine par le TiO₂ synthétisé avec l'extrait méthanoïque du *Salvadora*. On remarque que l'extrait méthanoïque donne un meilleur rendement par rapport l'extrait de la macération mais ce taux reste inférieur à celle obtenu par l'eau, ceci peut être expliqué par le taux faible des flavonoïdes dans la *Salvadora*.

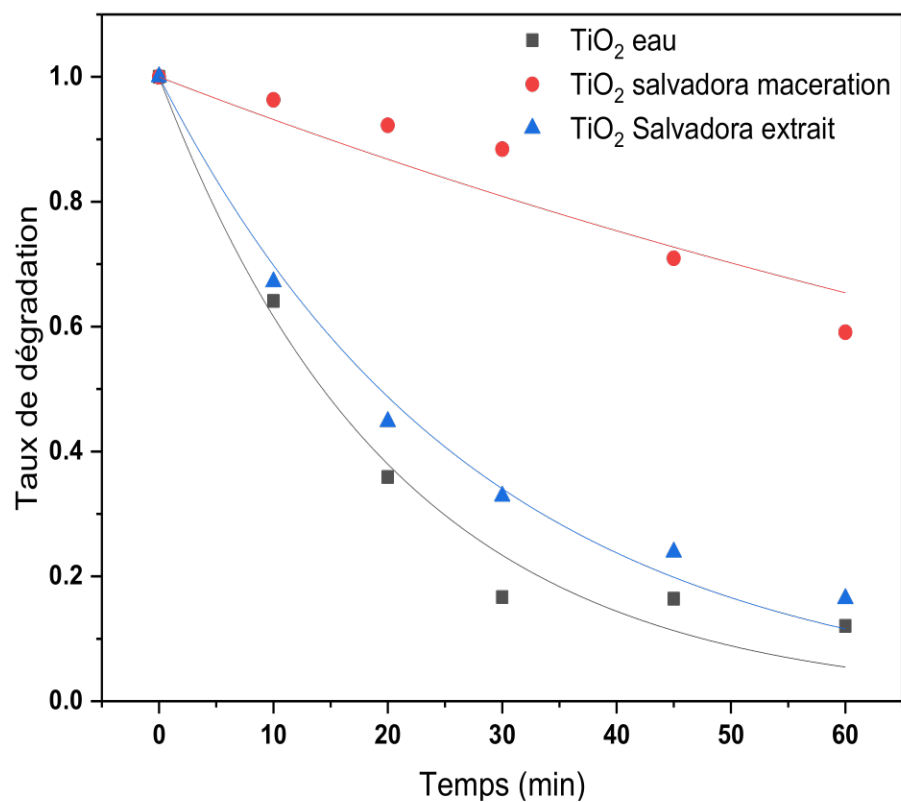


Figure 4. 33:Taux de dégradation de TiO₂ dans *Salvadora persica*

Les différents paramètres issus de la photodégradation sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 20:Taux de dégradation de TiO₂ dans *Salvadora persica*

Taux de dégradation (%)	84
k_{app} (min ⁻¹)	0.036
$t_{1/2}$	19.23

La photodégradation de la tartrazine en utilisant 1 et 0.5 g/L du TiO₂ synthétisés avec l'extrait méthanoïque de l'*Inula* a été très rapide, un taux de dégradation de 100% a été obtenu au bout de 20 min, pour cela nous avons choisi de travailler avec 0.25 g/l du catalyseur afin de garantir le bon suivi de la cinétique de dégradation comme indiqué dans la figure suivante :

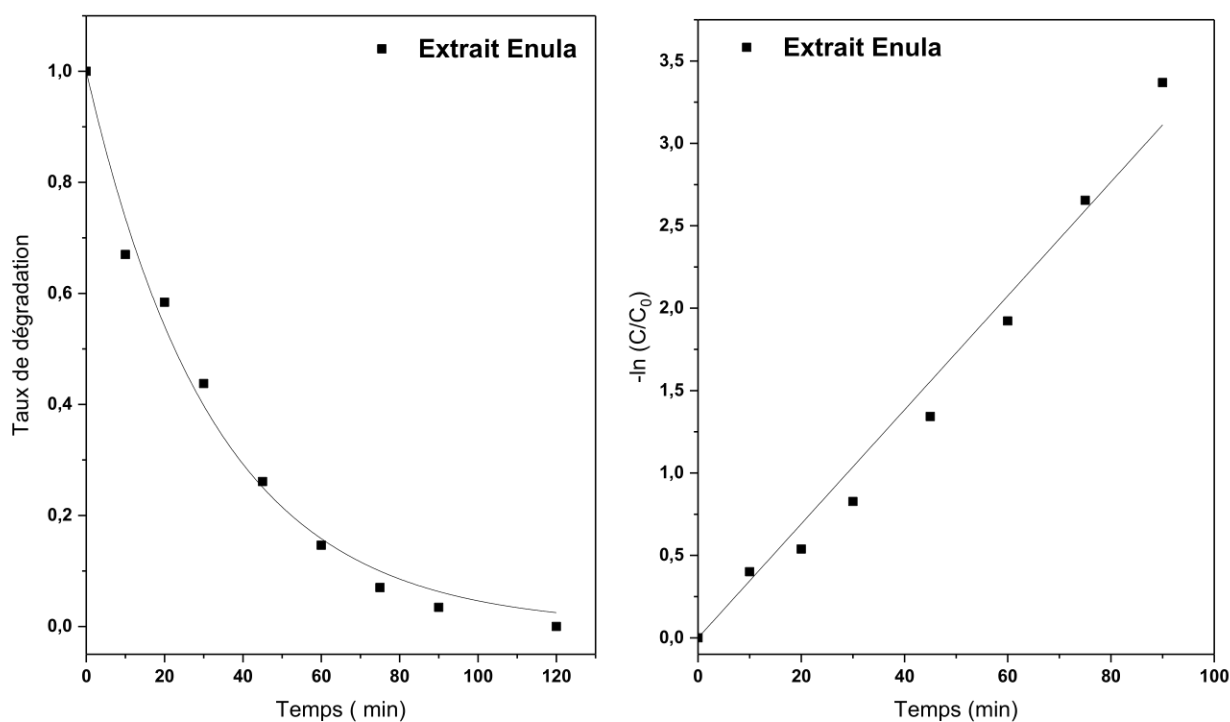


Figure 4. 34:La courbe et la cinétique de dégradation de 20 ppm de tartrazine par 0.25g/l de TiO₂ synthétisé avec l'extrait de l'*Inula* (par la méthode de Soxhlet

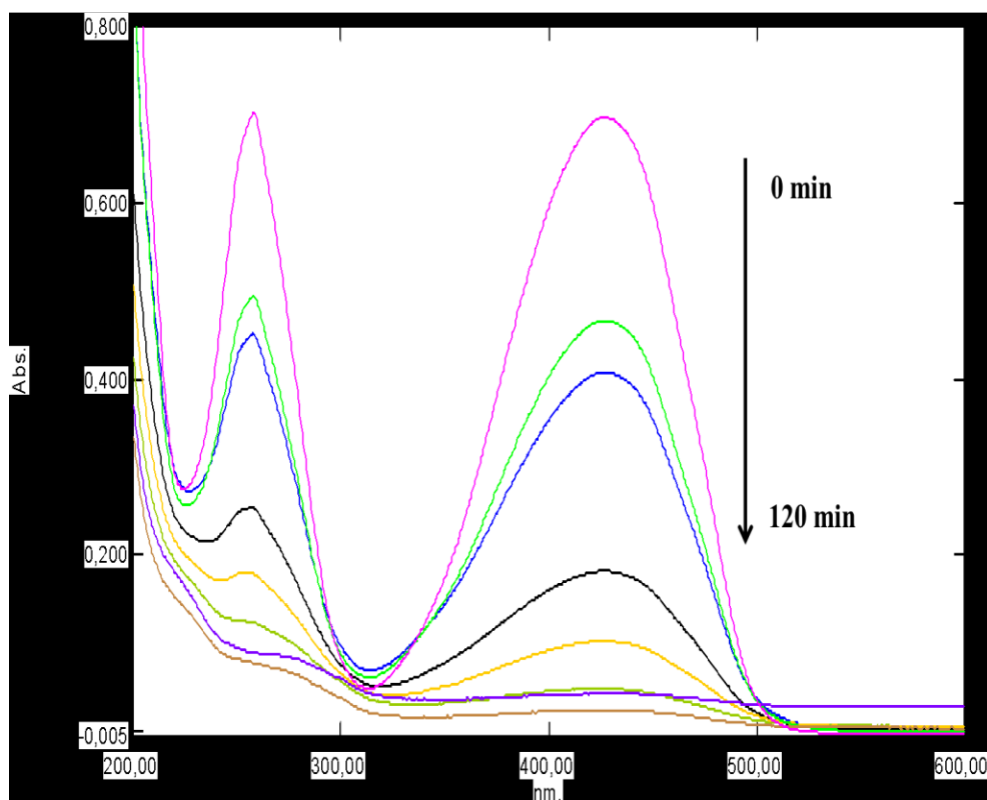


Figure 4. 35:Les changements spectraux sont de la dégradation de la tartrazine en utilisant 0.25g/l de TiO₂ synthétisé avec l'extrait de l'*Inula* (par la méthode de Soxhlet).

Nous avons pu obtenir un taux de dégradation complet au bout de 120 min d'irradiation en utilisant seulement 0.25g/l du catalyseur au lieu de 1g/l, cette amélioration est dû au pourcentage des flavonoïdes dans l'*Inula* qui permettent l'amélioration de l'activité photocatalytique.

Pour mieux comprendre et comprendre l'influence du l'extrait sur la photoactivité, le $t_{1/2}$, qui représente le temps nécessaire pour atteindre 50 % de photodégradation et le k_{app} , ont été calculés et regroupé dans le Tableau. IV. 21

Tableau IV. 21:Taux de dégradation de TiO₂ dans l'*Inula viscosa*

Taux de dégradation (%)	100
k_{app} (min⁻¹)	0.035
$t_{1/2}$ (min)	22.1

Les résultats obtenus sont très encourageant en terme de la quantité du catalyseur utilisé, la concentration du polluant, et la constante de réaction.

CONCLUSION

Par le présent travail, nous avons tenté de contribuer à mettre en revue la bibliographie traitant la valorisation de l'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* d'Algérie, en commençant par une description générale des deux plantes (botanique, répartition géographique) puis les différents intérêts de ces dernières avec leurs composition phytochimique en différents métabolites secondaires.

Au cours de ce travail, nous avons fait une étude phytochimique de l'*Inula viscosa* et *Salvadora persica*. Ces plantes ont été soumise à deux types d'extraction pour obtenir des extraits bruts. La première par macération à chaud avec l'eau et la seconde a été réalisée par Soxhlet concernant la partie aérienne.

Le screening phytochimique basé sur des tests spécifiques a permis de caractériser les flavonoïdes, les tanins galliques, les saponines, les terpénoïde, les quinones libres, les alcaloïdes et les polyphénols. Les résultats obtenus dans ces différents tests révèlent la diversité et la richesse de ces plantes en substances actives ce qui confirme leurs valeurs phytochimiques et qui en plus, aussi souligne la justification de leur valorisation.

Le rendement des extraits de l'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* est de l'ordre (6.30%) et (14.70%) pour la méthode de Soxhlet respectivement. L'analyse qualitative et quantitative montre que les extraits méthanolique contiennent en polyphénols (17.44) et (16.55) mg équivalent d'acide gallique/ g d'extrait pour l'*Inula viscosa* et *Salvadora persica* respectivement, flavonoïdes (11.43) et (5.86) mg équivalent de quercétine/g d'extrait. De même, ces extraits ont une activité antioxydant confirmée par le test de DPPH, (56.06 % à 200 µg/ml) pour l'*Inula viscosa* et (31.60% à 300 µg/ml) pour *Salvadora persica*. Ce qui pourrait représenter une nouvelle source potentielle des molécules bioactives ont un important effet thérapeutique.

L'effet antimicrobien de l'extrait aqueux et méthanolique de l'*Inula* et *Salvadora* sont mis en évidence par la méthode des disques, en présence de trois espèces bactériennes pathogènes : *Staphylococcus Aureus*, *Escherichia Coli*, *Streptococcus*.

Les résultats obtenus montrent que les extraits aqueux et méthanoliques possèdent un effet inhibiteur sur la souche a gram (-) (*Escherichia coli*) et n'a aucun effet inhibiteur sur les deux autres souches (*Staphylococcus Aureus*, *Streptococcus*).

La dégradation photocatalytique des polluants dans les milieux aqueux a reçu beaucoup d'attention dans le cadre de la purification des eaux. L'objectif principal de ce travail est l'élimination photocatalytique du polluant tartrazine et bleu de méthylène en utilisant des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane. Les tests de photolyse ont montré que les taux de dégradation du tartrazine et bleu de méthylène sont faibles, ce qui nécessite le recours à un catalyseur avec l'intégration des rayonnements lumineux pour atteindre la minéralisation du polluant. Les résultats de photodégradation obtenus indiquent que le photocatalyseur TiO₂ préparé par la macération pour l'*Inula viscosa* calcinée à 500°C, avec une concentration de 1 g/L et 20 ppm de tartrazine et de bleu de méthylène a un bon pouvoir photocatalytique, et leur taux de dégradation est 100%, par contre au photocatalyseur calcinée à 400°C et à 600°C, ont un moyen pouvoir photocatalytique de 62% et 90% respectivement dans la tartrazine, et 84% et 99% respectivement dans le Bleu de méthylène. et ces rendements est supérieure celle de TiO₂ préparé par l'eau, avec un taux de dégradation 88% et 93% respectivement et concernant la photodégradation de la tartrazine du TiO₂ synthétisés avec l'extrait méthanoïque de l'*Inula viscosa* avec la concentration de 0.5 à 1g/l été très rapide au bout de 20 min, dans ce cas-là on a diminué la concentration jusqu'à 0.25g/l. on arrivés à un résultat satisfaisant pendant 120 min.

Les résultats de photodégradation obtenus à partir des photocatalyseur TiO₂ préparé par l'extrait de *Salvadora persica* montrent que la photodégradation de TiO₂ préparé par macération a un rendement inférieur que la photodégradation de photocatalyseur préparé par Soxhlet et les deux rendements sont inférieur que le TiO₂ préparé par l'eau avec les taux de dégradation de 41%, 84% et 88% respectivement.

Alors on peut constater que ces résultats sont dus au pourcentage des flavonoïdes dans les deux plantes qui permettent l'amélioration de l'activité photocatalytique.

Enfin l'étude a montré que la méthode thermique sol-gel en utilisant des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane a donné des résultats promoteurs sur l'amélioration de l'activité photocatalytique des catalyseurs et aussi la photodégradation, qui peuvent être développés au fil du temps.

Références bibliographiques

- [1] Bensegueni Tounsi L, « Etude in vitro de l'effet antibactérien et antifongique de: *Inula viscosa*-*Lawsonia inermis*- *Asphodelus microcarpus*- *Aloe vera*- *Juniperus oxycedrus*. Mémoire de Master en Médecine Vétérinaire », 2001.
- [2] Bssaibis F., Gmira N., Meziane, « Activité antibactérienne de *Dittrichia viscosa* (L.)W Greuter. Rev. Microbial. Ind. San et Environn. », 2009.
- [3] Benayache S., Banayache F., Dendoughi.H., et Jay M, « Les flavonoïdes d'*Inula viscosa* L. Plantes médicinales et phytothérapie », 1991.
- [4] N. Thi Dung, N. Van Khoa and J.M. Herrmann, « Photocatalytic degradation of reactive dye RED-3BA in aqueous TiO₂suspension under UV-visible light, Journal of Photo Energy », 2005.
- [5] C. Guillard, S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Cerda, J.C. Lazzaroni, D, « Atlan, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, Journal of Applied Catalysis B : Environmental 104 390–398 », 2011.
- [6] S. Parraa, A. Bozzia, M. Dhananjeyana, I. Guasaquilloa, C. Pulgarib, C. Weinsc, J., « Evolution of toxicity during melamine photocatalysis with TiO₂ suspensions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 162 179–185 », 2004.
- [7] Q. Zhang and Lian Gao, « Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: Insights from rutile TiO₂,” Langmuir, vol. 19, no. 3, pp. 967–971 », 2003.
- [8] Herrmann, J.M, « Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of a queous pollutants. Catalysis today. », 1999.
- [9] Bakkara F.A., Benhammou N., et Panovska T.K, « Biological activities of the essential oil and ethanolic extract of *Inula viscosa* from the Tlemcen region of Algeria », 2008.
- [10] Oka y. , Ben-Daniel BH et cohen Y, « control of meloidogyne javanica by formulations of *inulaviscosa* Leaf Extracts la *Mondia* », 2006.
- [11] Parolin P., Ion Scotta M. & Bresch C, « Notes on the phonology of *Dittrichia viscosa* », 2013.
- [12] Ulubelen. A., Goun.S, « Sesquiterpene acids from *Inulaviscosa*.Phytochemistry », 1986.
- [13] FournierP, « Livre des plantes médicinales et veneneuses de France », 1947.
- [14] Lastra C.,Lopez A et Motiva V., « gastroprotection and prostaglandin E₂ generation in rats by flavonoids of *dittrichia viscosa* », 1993.
- [15] Roulier.G, « Traité pratique d'aromathérapie, propriétés et indications thérapeutiques des Essences de plantes », 1990.
- [16] Al Dissi N.M., Salhab K.S., et Al-Hajj H.A, « Effect of *Inula viscosa* extracts on abortion and implantation in rats », 2001.
- [17] Haoui I., Derriche R., Madani L., et Oukai Z, « Analysis of the chemical composition of essential oil from Algerian *Inula viscosa* L », 2015.
- [18] Khalil E.A., Afifi F.U., et Al-Hussaini M, « Evaluation of the wound healing effect of some Jordanian traditional medicinal plants formulated in pluronic F127 using mice *Mus musculus* », 2007.
- [19] Mabberley, D.J., « Mabberley's Plantbook, a portable dictionary of plants, their classifications and uses. 3rd Ed, University Press, Cambridge. », 2008.
- [20] Stewart, R.R, « An Annotated Catalogue of the Vascular plants of West Pakistan and Kashmir, Fakhri Printing Press, Karachi », 1972.

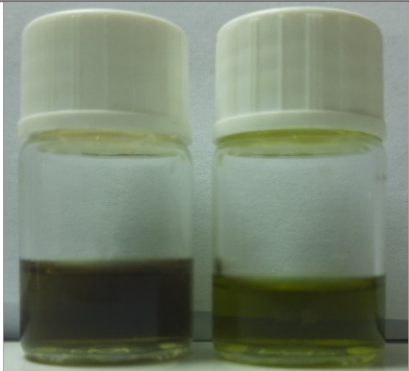
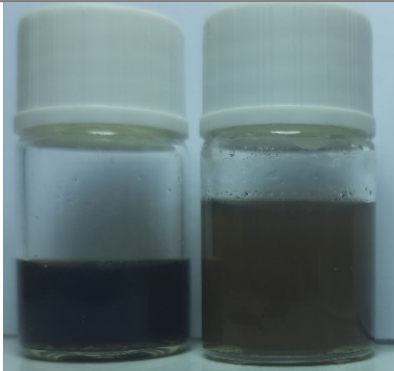
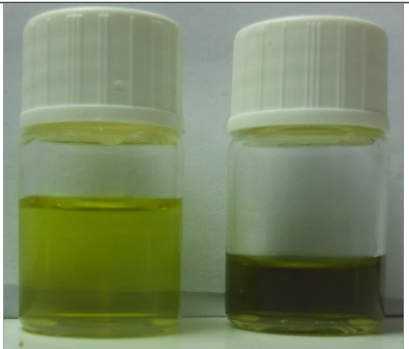
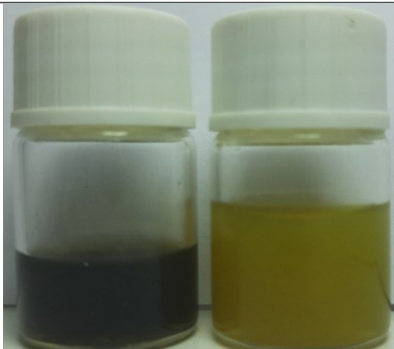
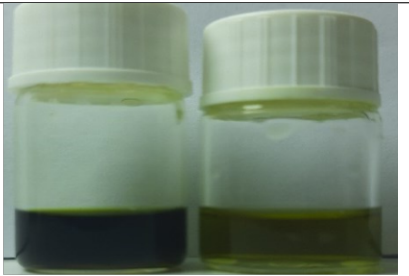
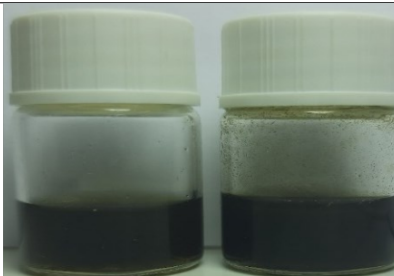

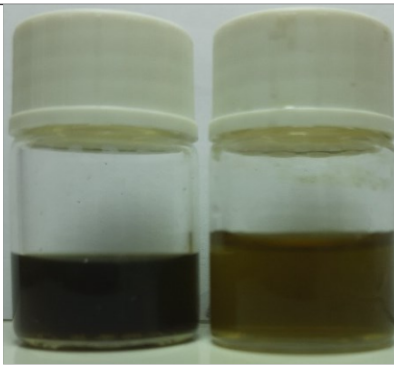
- [21] Sofrata, A., Lingstrom, P., Baljoon, M., Gustafsson, A, « The effect of miswak extract on plaque pH: An in vivo study », 2007.
- [22] Amro, S.O., Hatem, E.A., Batwa, M, « Oral hygiene and periodontal status associated with the use of miswak or toothbrush among Saudi adult population” Cairo Dent J », 2000.
- [23] Renie, M., « Etudes sur la flore et la végétation du Sahara central », 1993.
- [24] Khalil, A.T., « Benzylamides from *Salvadora persica*. Arch Phar Res », 2006.
- [25] Abo Al-Samh, D., Al-Bagieh, N, « A Study of antibacterial activity of the miswak extract in vitro », 1996.
- [26] halawany h.s, « a review on miswak (*salvadora persica*) and its effect on various aspects of oral health Saudi dent », 2012.
- [27] Fleuriet A & Macheix J-J, « effet des blessures sur les composés phénoliques des fruits de tomate “cerises” », 1977.
- [28] Bruneton J, « pharmacognosie , phytochimie , plantes médicinales 2eme édition ,Paris:Editions médicales internationales », 1999.
- [29] J.W.Erdman,J.D.Balentine, L.Arab, G.Beecher , J.Vita, G.Williamson , J.Burrowes, « Flavonoids and heart health : Proceeding of the ICSI North America flavonoids workshop, May 31-June 1, 2005, Washington.Journal of Nutrition », 2007.
- [30] A.Szent-Gyorgyi, « Methoden zur Herstellung von citrin », 1997.
- [31] Waterman P.G., Mole S., « Analysis of phenolic plant Metabolites. Black Scientific Publications, Oxford, GreatvBritain », 1994.
- [32] Derby, H. W, « « Products derived from the compounds of benzoyl : Stilbene ». Dans : Outlines of chemistry for the use of students. H. W. Derby & Company, p. 353 (cf. p. 10) », 1851.
- [33] René Just Haüy, « « EXTRAIT du Traité élémentaire de Minéralogie que le Citoyen Haüy s’occupe de rédiger ». Dans : Journal des mines XXVIII, p. 276 (cf.p. 10). », 1796.
- [34] VINCKEN, J.-P., HENG, L. DE GROOT, A., GRUPPEN, H, « Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. Phytochemistry », 2007.
- [35] Madhavi D.L., Deshpande S.S. et Salunkhe D.K, « Food Antioxidants. Technological, Toxicological, and Health Perspectives. Marcel Dekker, Inc. New York. 65p », 1996.
- [36] Guignard J.L., Cosson L. et Henry H., « Abrégé de phytochimie;Hasson », 1995.
- [37] Roux D., & Catier O, « Botanique, pharmacognosie, phytothérapie.3ème édition. Ed. Wolters Kluwer, Dalian China.141p. », 2007.
- [38] Raven H., Evert R. F., Eichhorn S. E, « Biologie végétale. 6e édition. Traduit par Jules Bouharmont avec la collaboration scientifique de Charles-Marie Evrard », 2000.
- [39] Zhang H.B., Wen J.K., Wang Y.Y., Zheng B., et Han M, « Flavonoids from *Inula Britannica* L. inhibit injury-induced neo-intimal formation by suppressing oxidative stress generation. Ethnopharmacol, 126 (1)., p (176-183) », 2009.
- [40] Mamoci E., Buyschaert M., et Hermans M.P, « Chemical composition and In vitro activity of plant extracts from *Ferula communis* and *Dittrichia viscosa* against Postharvest Fungi. Molecules, 16 (3)., p (2609-2625) », 2011.
- [41] Qin J.J., Jin H.Z., FU J.J., Hu X.J., Zhu Y., et Shen Y.H, « Anthranilic acid derivatives from *Inula japonica*. Chin Chem Lett, 19., p (556-558) », 2008.
- [42] Darout, I.A., Skaug, N., Ali, R.W., Albandar, J.M, « Subgingival microbiota levels and their associations with periodontal status at the sampled sites in an adults Sudanese population using miswak or toothbrush regularly. Acta odontologica Scandinavica; 61: 115–122 », 2003.

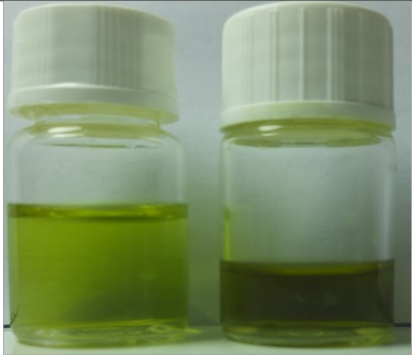
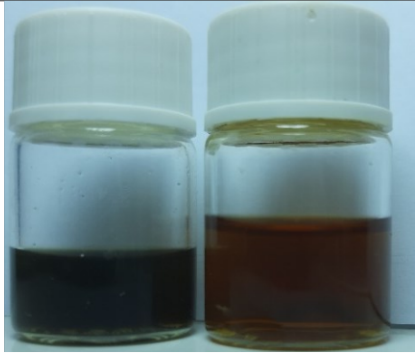

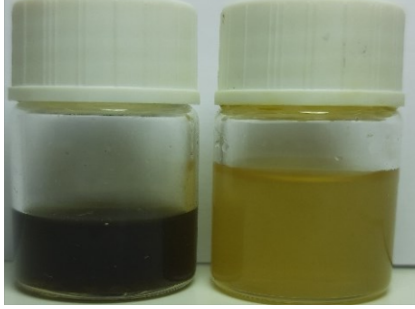


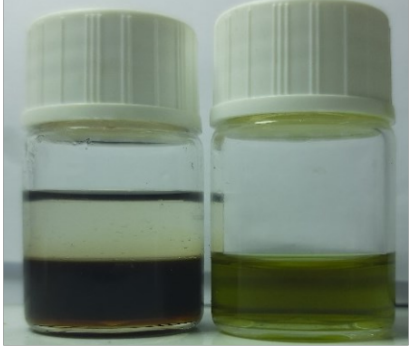
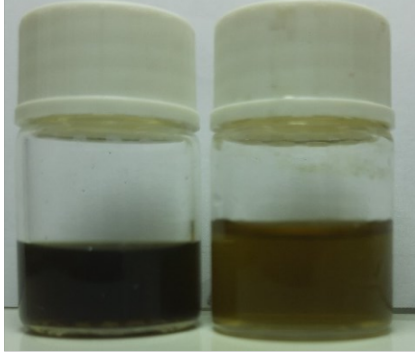
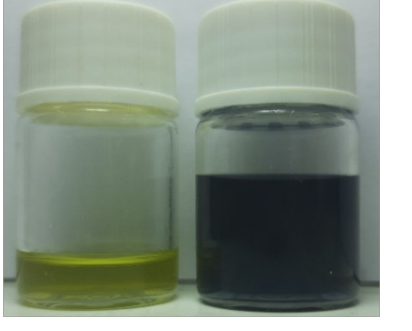
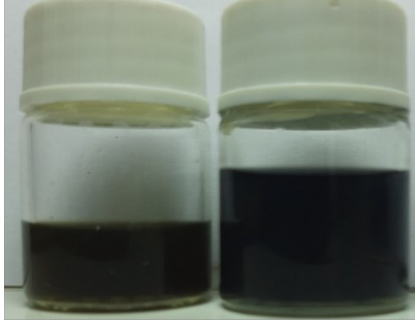
- [43] Al Sadhan, R.I., Almas, K, « Miswak (chewing stick): a cultural and scientific heritage. Saudi Dent. J; 11(2):80-87. », 1999.
- [44] Akhtar, J., Siddique, K.M., Mujeeb.M., et al., « A review on phytochemical and pharmacological investigations of miswak (*Salvadora persica* Linn). J Pharm Bioallied Sci 3:113–7. », 2011.
- [45] Zoë TEBBY, « cellules solaires hybrides organiques inorganiques sur support souple, thèse doctorat l'université Bordeaux I », 2008.
- [46] Virginie TRINITE, « étude théorique des phases du titane, thèse doctorat, école polytechnique », 2007.
- [47] D.E. BELFENNACHE, « Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine. », 2012.
- [48] Y. BOUACHIBA, « Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine. », 2010.
- [49] Y. BOUACHIBA, « Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel : Effet du dopage et des conditions expérimentales, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 », 2014.
- [50] K.I. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A, « Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder, Journal of Bull.chem », 1985.
- [51] J. Gervasi, « Conception d'un procédé photo catalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPS) en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Mons », 2018.
- [52] Corriu, R., Nguyen, T, « “Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux” : Editions Ecole Polytechnique », 2008.
- [53] X-L. Li et al, « “Near Monodisperse TiO₂ nanoparticles and nanorods,” Chem. Eur. J., vol. 12, pp. 2383–2391 », 2006.
- [54] S. Cassaignon, M. KOELSH and J-P Jolivet, « “Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles : thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid,” J. Mater. Sci., vol. 42, pp. 6689–6695 », 2007.
- [55] Houmènou, V., Adjatin, A., Assogba, F., Gbénou, J., & Akoègninou, A, « Étude Phytochimique Et De Cytotoxicité De Quelques Plantes Utilisées Dans Le Traitement De La Stérilité Féminine Au Sud-Bénin. European Scientific Journal, 14(6), 156-171. », 2018.
- [56] Karumi, Y. O. V. O., Onyeyili, P. A., & Ogugbuaja, V. O., « Identification of active principles of *M. balsamina* (Balsam Apple) leaf extract. J Med Sci, 4(3), 179-182. », 2004.
- [57] N'Guessan, K., Kadja, B., Zirihi, G., Traoré, D., & Aké-Assi, L., « Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire). Sciences & Nature, 6(1). », 2009.
- [58] Oloyede, O. I., « Chemical profile of unripe pulp of *Carica papaya*. Pakistan journal of nutrition, 4(6), 379-381. », 2005.
- [59] Edeoga, H. O., Okwu, D. E., & Mbaebie, B. O., « Phytochemical constituents of some Nigerian medicinal plants. African journal of biotechnology, 4(7), 685-688 », 2005.
- [60] Majob, F., Kamalinejab, M., Ghaderi, N., & Vahidipour, H. R., « Phytochemical screening of some species of Iranian plants. Iranian J Pharma Res, 2, 77-82. », 2003.
- [61] Cicco N, Lanorte MT, Paraggio M, Viggiano M, Lattanzio V, « A reproducible, rapid and inexpensive Folin-Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts. Microchemical Journal 91, 107-110 », 2009.

- [62] Dirar AI, Alsaadi DHM, Wada, Mohamed MMA, Watanabe T, « Effects of extraction solvents on total phenolic and flavonoid contents and biological activities of extracts from Sudanese medicinal plants. South African Journal of Botany 120, 261-267. », 2019.
- [63] Sanchez-Moreno C, « Methods used to evaluate the free scavenging activity in foods and biological systems, Food Sci. and Technol. Inter », 2002.

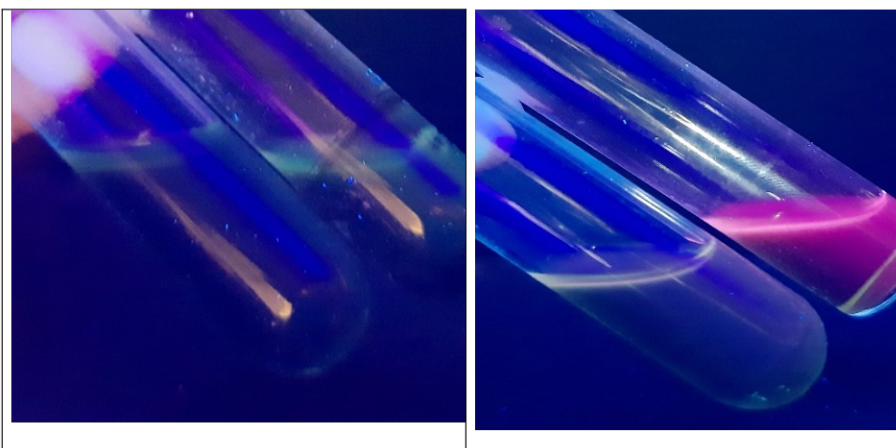
Annexes

Résultats de screening phytochimique d'*Inula viscosa*

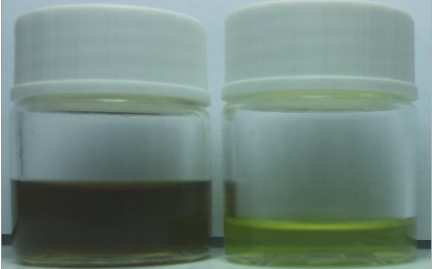
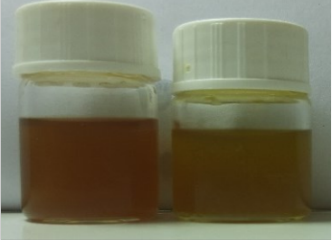
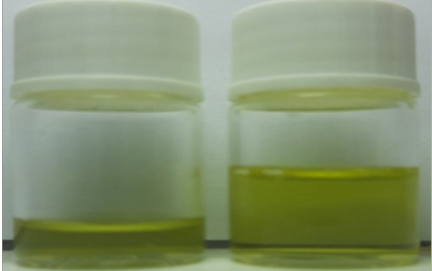

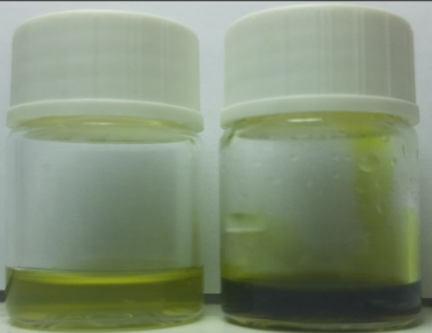

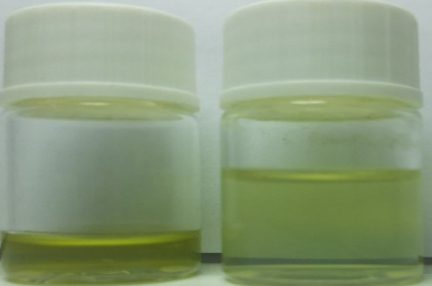


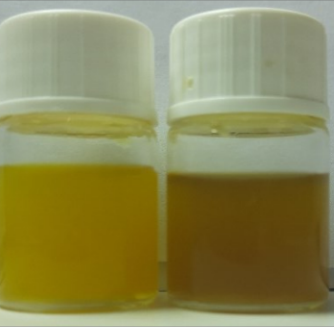
Groupes chimiques		Extrait méthanolique	Extrait aqueux
Flavonoïdes	HCl +Mg		
	AlCl ₃		
Tanins			
Saponines			



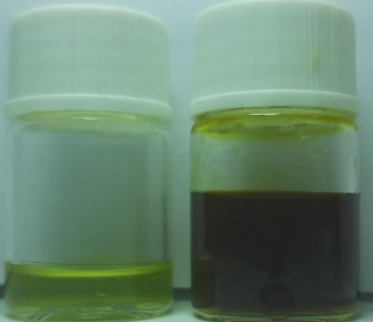


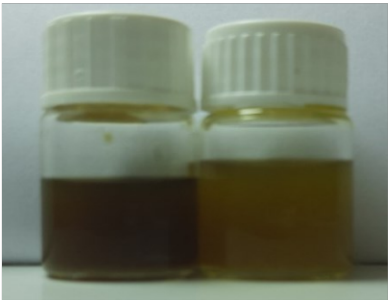
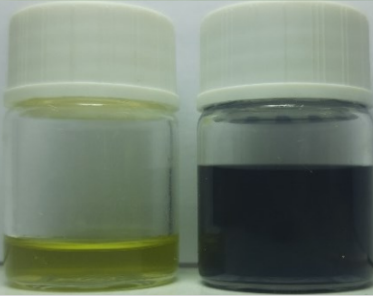
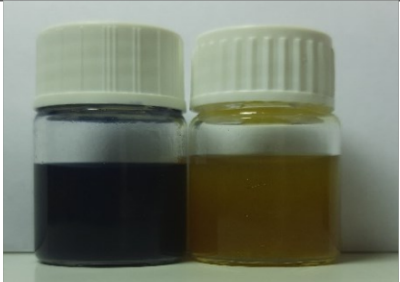
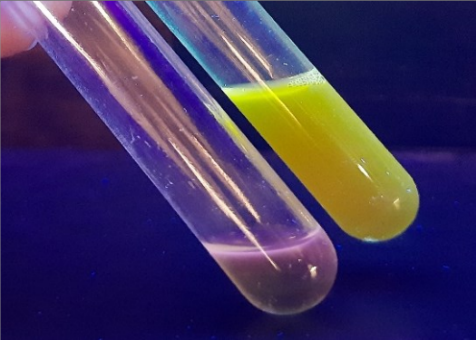
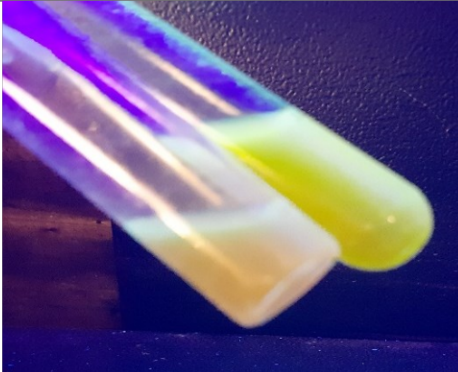
Quinones libres			
Alcaloïdes	Mayer		
	Wagner		
Terpénoïdes			
Polyphénols			

Coumarines

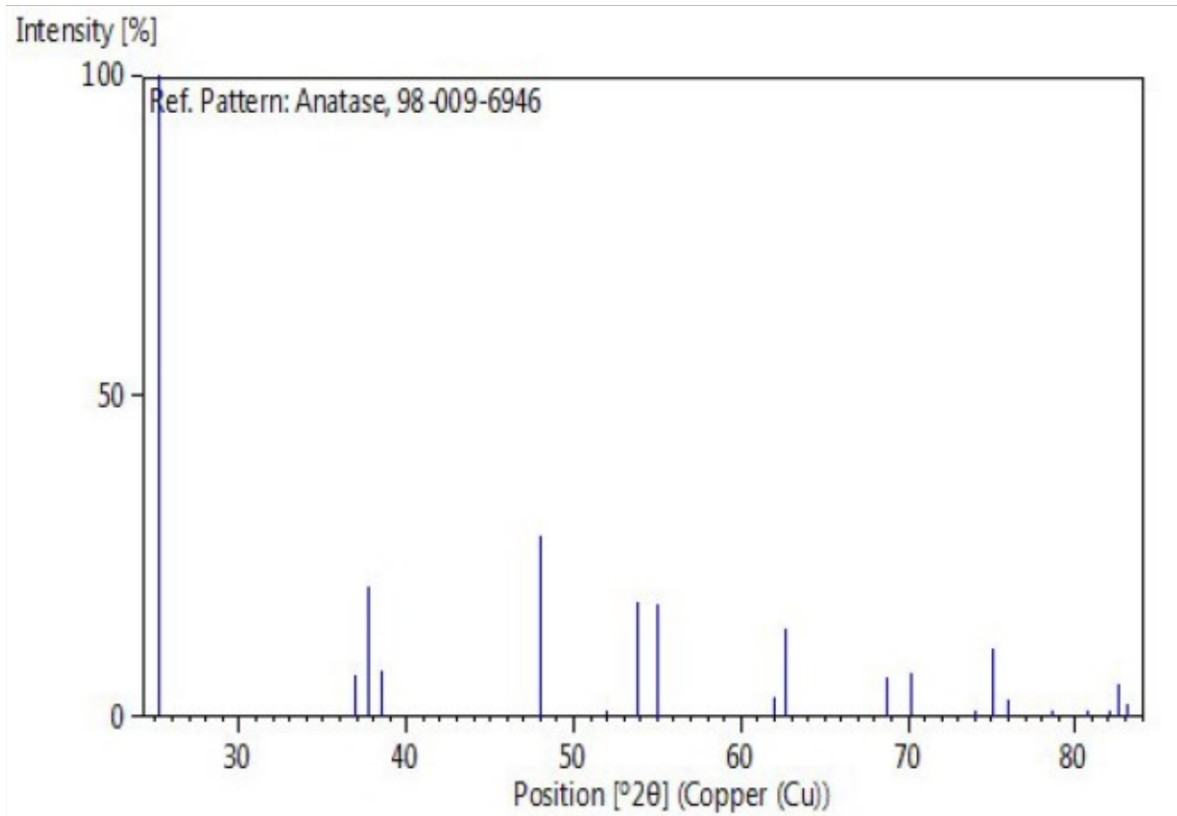


Résultats de screening phytochimique de *Salvadora persica*

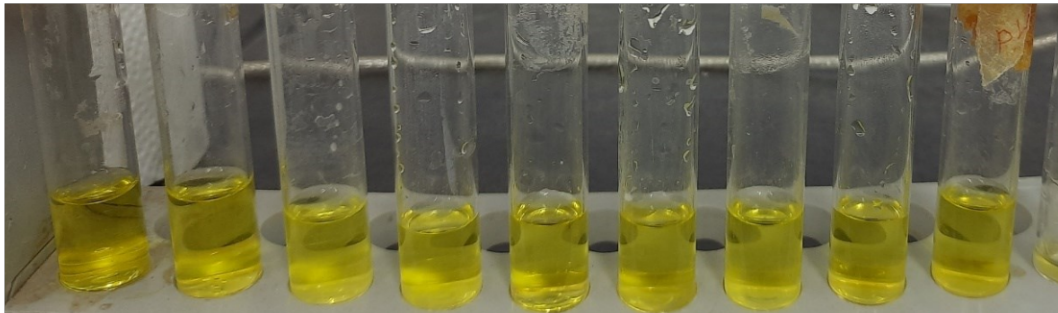
Groupes chimiques		Extrait méthanolique	Extrait aqueux
Flavonoïdes	HCL+Mg		
	AlCl ₃		
Tanins			
Sapotines			
Quinones libres			

Alcaloïdes	Mayer		
	Wagner		
Terpénoides			
Polyphénols			
Coumarines			

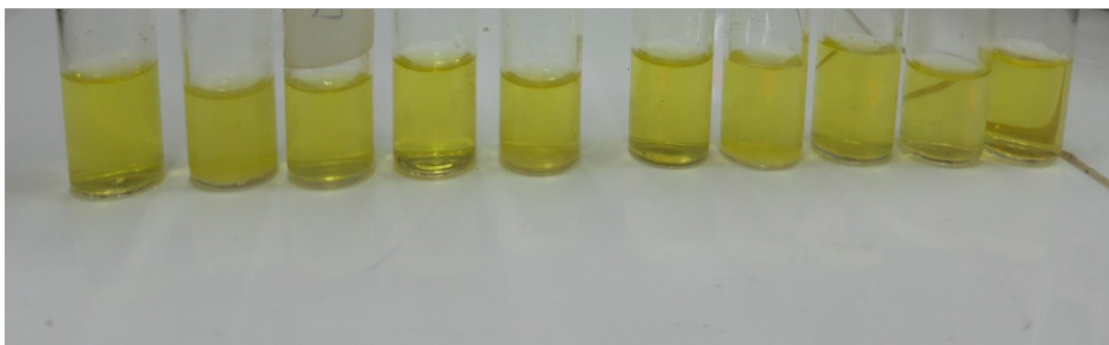
Référence de la phase anatase de TiO₂



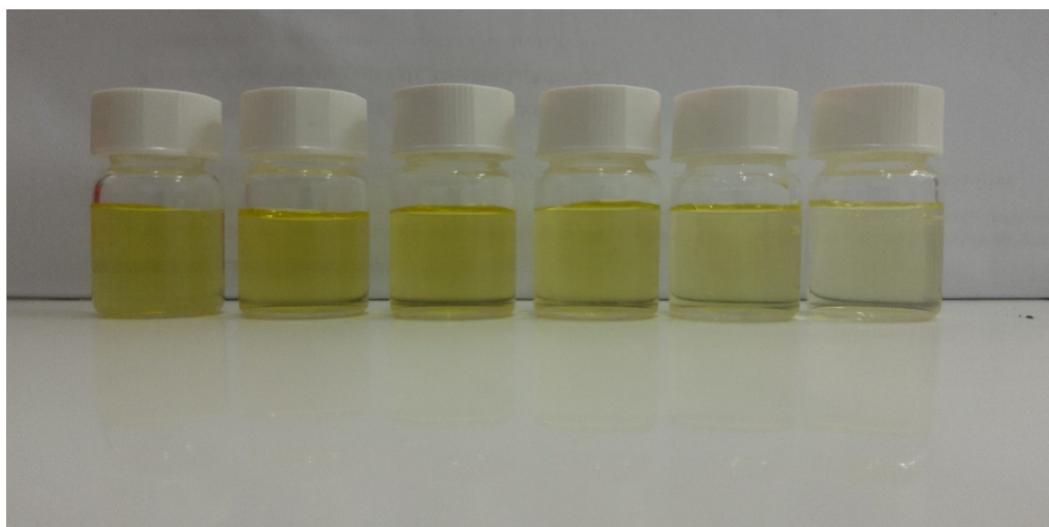
Référence : Structure : Mulder, F.M.;Mutka, H.;van Well, A.A.;Kearley, G.J.;Wagemaker, M., Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw, 1, 1 - 123, (2002).



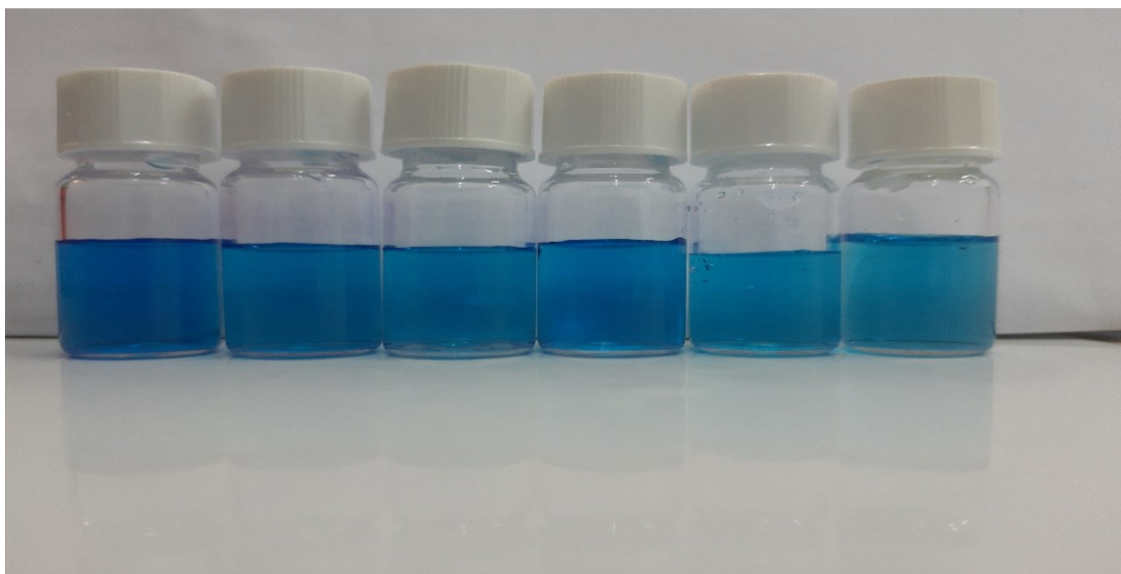
Résultat de teste photolyse de tartrazine



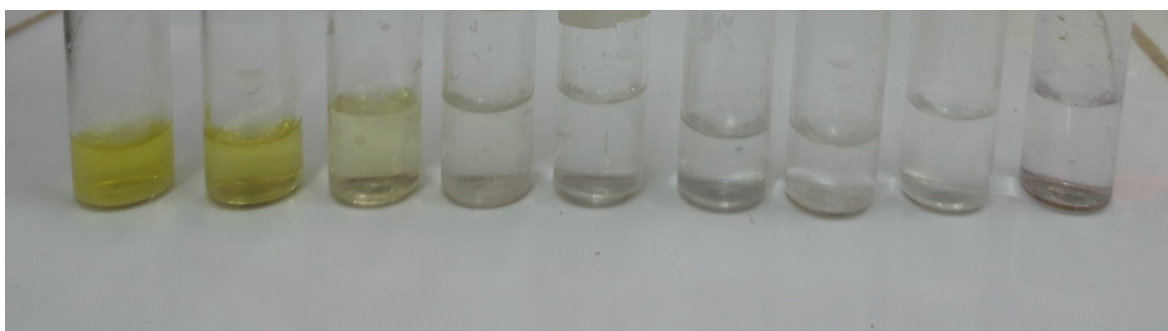
Résultat de teste d'adsorption de TiO_2 avec la tartrazine



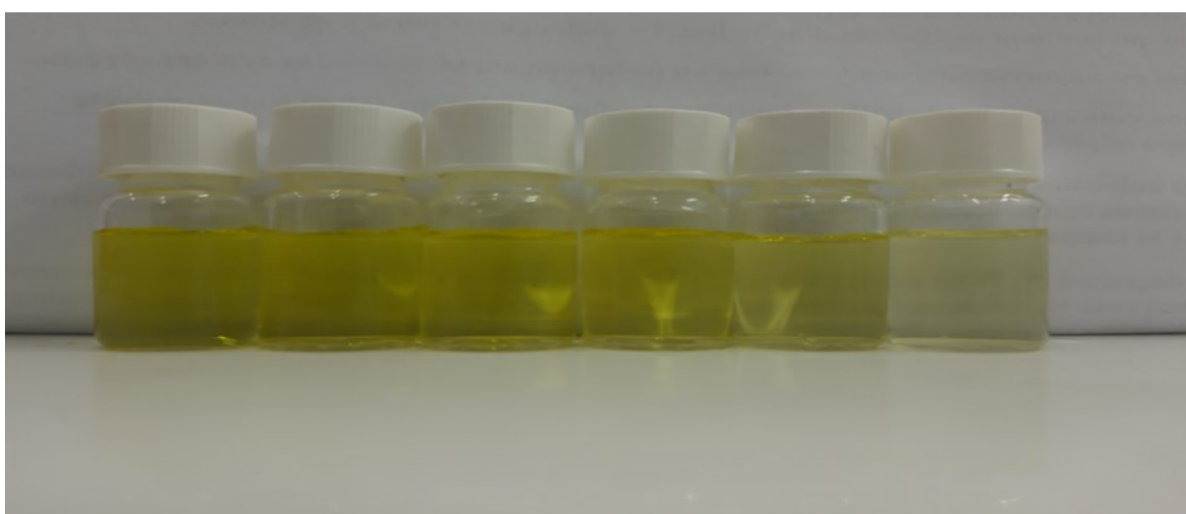
Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait aqueux de l'*Inula viscosa* à 400°C avec la tartrazine .



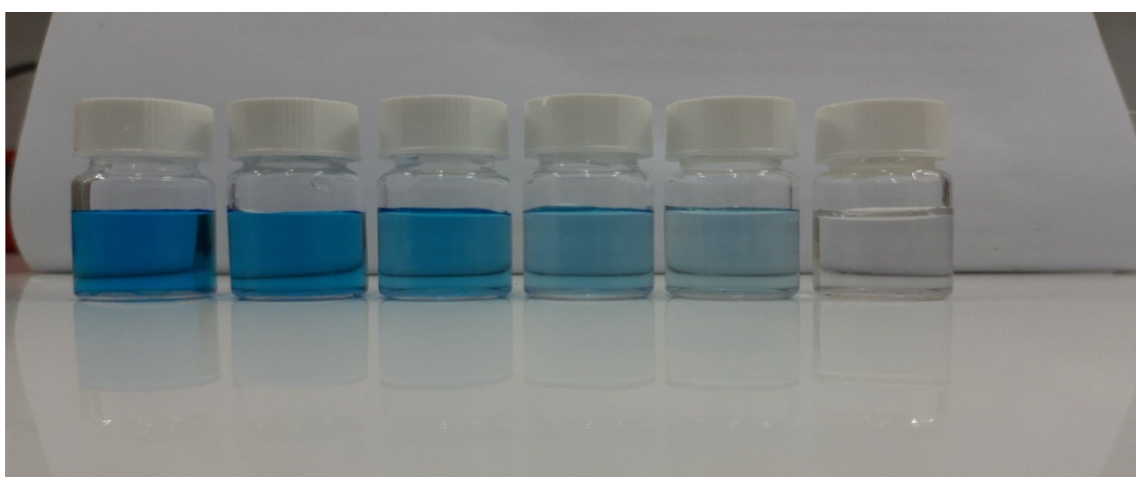
Résultats de tests photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait aqueux de l'*Inula viscosa* à 400°C avec le bleu de méthylène.



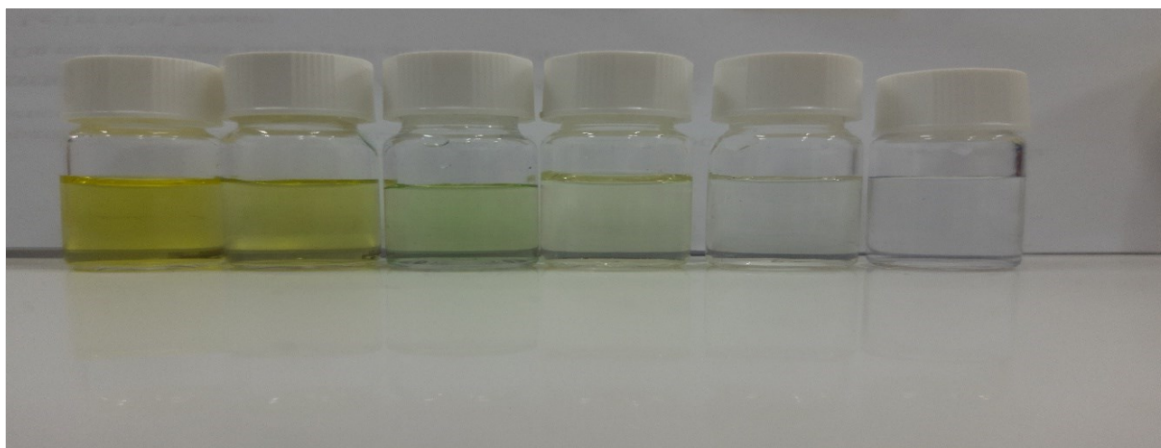
Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait aqueux de l'*Inula viscosa* à 500°C avec la tatrazine



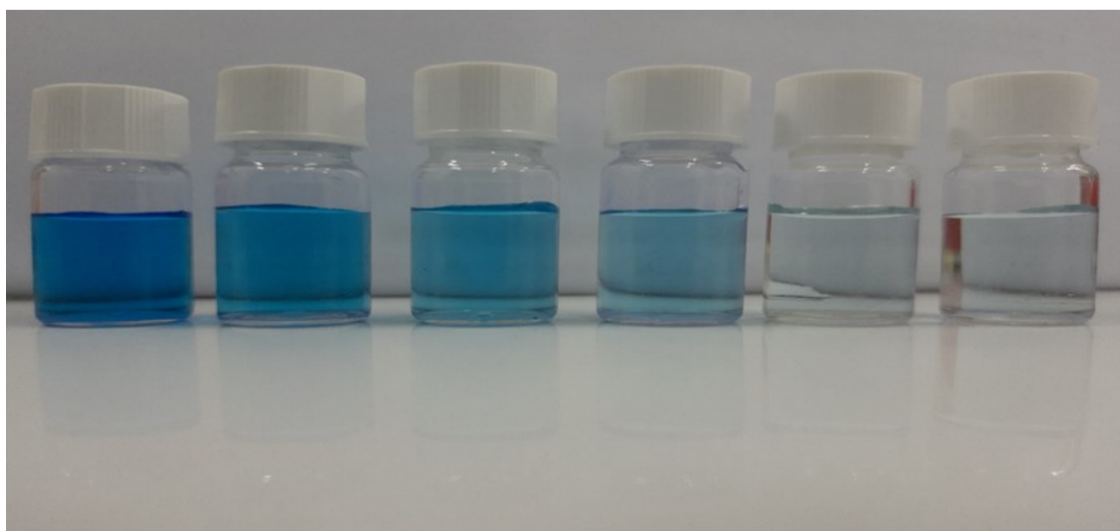
Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait méthanolique de l'*Inula viscosa* à 500°C avec la tatrazine



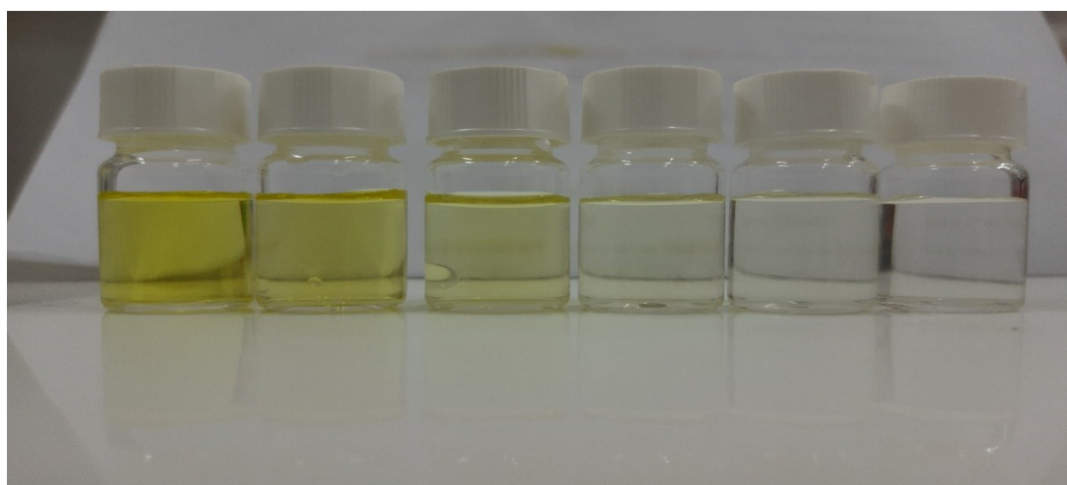
Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait aqueux de l'*Inula viscosa* à 500°C avec bleu de méthylène



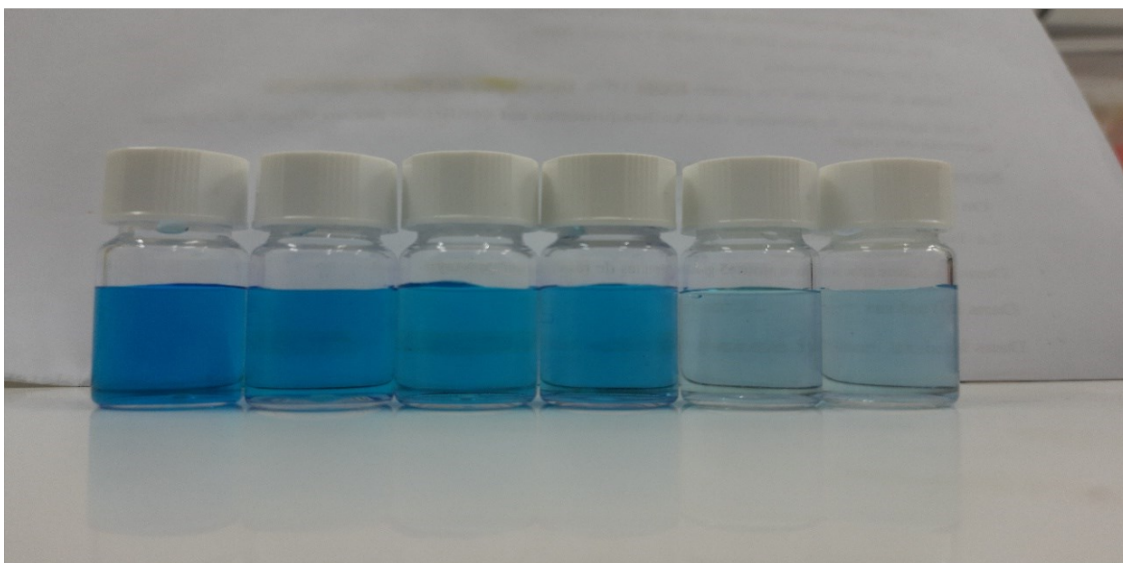
Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait aqueux de l'*Inula viscosa* à 600°C avec la tartrazine



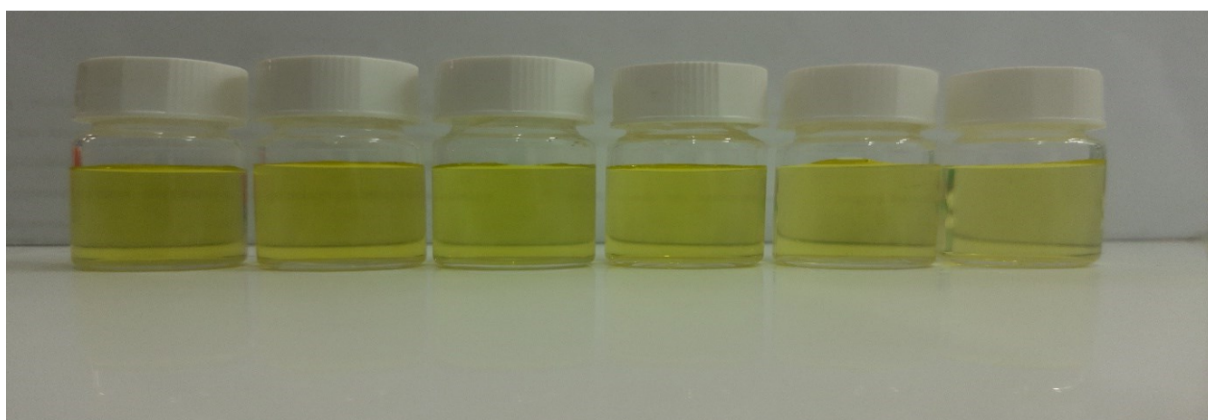
Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait aqueux de l'*Inula viscosa* à 600°C avec bleu de méthylène



Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'eau distillée à 500°C avec la tartrazine



Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'eau distillée à 500°C avec le bleu de méthylène.



Résultat de teste photocatalytique de TiO_2 préparé par l'extrait aqueux de *salvadora persica* à 500°C avec la tatrazine