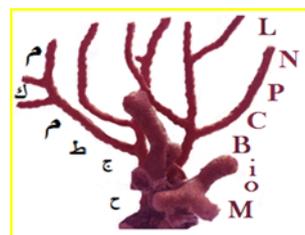


RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

Spécialité : Chimie des Produits Naturels

Présenté par : Melle CHENOUI Aya et Melle ASSAMEUR Nesrine

Thème :

Valorisation des polyphénols des coquilles des
noix de pécan pour la synthèse de
photocatalyseurs

Soutenu le 12 juillet 2023

Devant le jury composé de :

Mme BOUZIDI N.	Pr.	Université de Blida 1	Présidente
Mme TOUAFEK O.	MCA	Université de Blida 1	Examinatrice
Mr BOUTOUMI H.	Pr.	Université de Blida 1	Promoteur

Promotion 2022/2023

Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est agréable d'adresser mes remerciements à tous ceux qui nous 'ont prêté main forte pour sa réalisation.

On remercie en premier lieu Allah de nous avoir donné le privilège, la chance d'étudier et de nous avoir donné la force, la patience et le courage et volonté pour accomplir ce modeste travail.

Un grand merci à notre promoteur **Pr. BOUTOUMI** d'avoir accepté de diriger ce travail avec compétence merci pour votre suivi, et ainsi vos conseils précieux.

Nos remerciements également **Mme BOUZIDI** Présidente de cette soutenance et **Mme TOUAFEK** examinatrice de travail pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'elles nous adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer notre travail nous sommes honorées par votre présence.

Notre gratitude va également aux ingénieurs du laboratoire de LGC. On veut aussi remercier tous nos enseignants qui ont constitué un apport considérable pour qu'on atteigne ce jour et toute la promotion CPN. Set toutes les personnes, qui de près ou De loin, nous ont aidés.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leur prière tout au long de mes études.

A mes chers sœurs **Oumaima**, **Oumnia** et **Rahma** pour leur encouragement permanent et leurs soutien moral.

A mes professeurs Pr. **Taleb A.** et Mr **Djezzar M.** pour m'introduire au domaine de la chimie et d'avoir éveillé en moi cette passion, Grâce à vous, j'ai trouvé ma voie.

A toute ma famille maternelle pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A **Amir Fedjri** et **Kouar El-Bachir** pour être un élément essentiel de cette réalisation majeure dans ma vie.

A mes meilleurs amies **Kaouthar** et **Kawthar**.

A mon binôme et mon amie **Nesrine**, je la remercié pour une belle période ou nous avons dépense lors de ce travail conjoint

Aya

Dédicace

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je ne vous porte ni la gratitude que je témoigne pour tous pour qui je me dois d'avouer pleinement ma.

Reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont soutenue durant mon parcours, à me hisser vers le haut pour atteindre ce jour je dédie ce modeste travail

A mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études.

A mes cher sœurs et frères.

A mes meilleures copines **Amina, Dounia et Ikram.**

A MON BINOME **Aya**, avec qui j'ai passée des moments inoubliables et qui je souhaite que le bonheur et La réussite dans sa vie.

Nesrine

Résumé

L'objectif de cette étude consiste à synthétiser des photocatalyseurs à partir des polyphénols extraits des coquilles de noix de pécan, afin d'évaluer l'efficacité de ces polyphénols en tant que précurseurs dans la synthèse des photocatalyseurs.

Pour l'extrait méthanolique, une analyse qualitative a été réalisée le dépistage phytochimique a révélé une abondance de composés polyphénoliques, tandis que l'analyse phytochimique quantitative a montré des niveaux plus élevés de composés phénoliques et de flavonoïdes dans l'extrait méthanolique de la membrane. En outre, l'activité antioxydante a été évaluée par la méthode DPPH.

Nous avons ensuite entrepris une synthèse à partir de nos deux extraits (méthanolique et aqueux). L'extrait méthanolique a présenté un rendement plus faible en NPs (WO_3 et ZnO), mais une meilleure qualité selon les méthodes de caractérisation utilisées. L'activité photocatalytique des NPs de WO_3 à partir de l'extrait méthanolique s'est révélée supérieure à celle de l'extrait aqueux.

Mots clés : noix de pécan, coquille, polyphénols, flavonoïdes, photocatalyse, trioxyde de tungstate, oxyde de zinc.

Abstarct

The objective of this study is to synthesize photocatalysts using polyphenols extracted from pecan shells to evaluate the effectiveness of these polyphenols as precursors in photocatalyst synthesis.

For the methanolic extract, a qualitative analysis was conducted phytochemical screening revealed an abundance of polyphenolic compounds, while quantitative phytochemical analysis showed higher levels of phenolic and flavonoid compounds in the methanolic extract of the membrane. Additionally, antioxidant activity was evaluated using the DPPH method.

We then proceeded with a synthesis using our two extracts (methanolic and aqueous). The methanolic extract showed lower nanoparticle yields (WO_3 and ZnO), but higher quality according to the characterization methods used. The photocatalytic activity of

WO₃ nanoparticles from the methanolic extract was found to be higher than that of the aqueous extract.

Keywords : pecan nuts, shells, polyphenols, flavonoids, photocatalysis, tungsten trioxide, zinc oxide.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تخليق محفزات ضوئية باستخدام البوليفينول المستخرج من قشور جوز البقان، لتقييم فعالية هذه البوليفينولات كمسبقات في تخليق المحفزات الضوئية. بالنسبة للمستخلص الميثانولي، تم إجراء تحليل نوعي أظهر الفحص الفيتوكيميائي وفرة من المركبات البوليفينولية، في حين أظهر التحليل الفيتوكيميائي الكمي مستويات أعلى من المركبات الفينولية والفالفونويدية في المستخلص الميثانولي للغشاء. بالإضافة إلى ذلك، تم تقييم النشاط المضاد لأكسدة باستخدام طريقة DPPH. ثم قمنا بالمضي قدماً في عملية التخليق باستخدام المستخلصين (الميثانولي والمائي). أظهر المستخلص الميثانولي إنتا جاً أقل للجسيمات النانوية (WO₃ و ZnO)، ولكنه كان ذا جودة أعلى اوفق لطرق التوصيف المستخدمة. تبين أن النشاط الضوئي لجسيمات WO₃ المستخلصة من المستخلص الميثانولي أعلى من تلك المستخلصة من المستخلص المائي.

الكلمات المفتاحية : جوز البقان ، قشور، بوليفينولات، فالفونويدات، تفاعل ضوئي، ثالثي أكسيد

التتغستن، أكسيد، الزنك.

Tableau de matières

Remerciements	ii
Dédicace	iii
Résumé	v
Abstarct.....	v
الملخص.....	vi
Tableau de matières.....	vii
Liste des Figures.....	x
Liste des Tableaux	xi
Liste des abréviations	xii
Introduction générale	1
I. Chapitre I : Recherche bibliographique	1
I.1 Présentation de la plante étudiée « Carya Illinoensis »	4
I.1.1 Feuille	4
I.1.2 Tronc	5
I.1.3 Fleur	5
I.1.4 Fruit.....	6
I.1.5 « CARYA ILLINOINENSIS ».....	6
I.1.6 Les Composés phénoliques.....	10
I.1.7 Photocatalyseur.....	20
II. Chapitre II : Matériels et méthodes.....	23
II.1 Matériels	28
II.1.1 Le Matériel végétale	28
II.1.2 . Produits chimiques.....	28
II.1.3 Instruments utilisés	30
II.2 Préparation des échantillons	30
II.2.1 Séchage	30
II.2.2 Broyage.....	31
II.2.3 Tamisage.....	31
II.3 Extraction des composées phénoliques :.....	32
II.3.1 Extraction Par bain ultrason :.....	32
II.3.2 Extraction par soxhlet	33
II.3.3 Evaporation :.....	33
II.4 Détermination de rendement d'extraction :	34
II.5 Analyse phytochimique	34
II.5.1 Analyse quantitative.....	34

II.5.2	Analyse quantitative.....	36
II.6	Evaluation de l'activité antioxydante des extraits phénoliques des plantes étudiées Activité anti-radicalaire (DPPH)	37
II.6.1	Détermination de la concentration inhibitrice médiane (IC50) :	38
II.7	L'analyse par infrarouge (IRTF).....	38
II.8	Synthèse de des NPs de ZnO :	38
II.8.1	Préparation aqueuse de la carya illinois :	38
II.8.2	Préparation méthanique de la carya illinois :	39
II.9	Synthèse des NPs de WO ₃	39
II.9.1	Extraction aqueuse de la carya illinois :	39
II.9.2	Préparation méthanolique de la carya illinois :	40
II.10	Caractérisation des NPs	41
II.10.1	Analyse de diffraction des rayons X.....	41
II.10.2	Détermination de bande interdite :	42
II.11	L'Activité photocatalytique :	42
II.11.1	L'activité photocatalytique des NPs WO ₃ sous lumière visible :	42
II.11.2	L'activité photocatalytique des NPs de ZnO sous lumière UV :	42
III.	Chapitre III : Résultats et Discussion.....	2
III.1	Tamissage	45
	Tableau III. 1 : quantité des différentes fractions coquilles et membranes	45
III.2	Rendement d'extraction.....	45
III.3	Les résultats de screening phytochimique	47
III.3.1	Les résultats de screening phytochimique	47
III.4	Analyse quantitative.....	50
III.4.1	Dosage du polyphénol.....	50
III.4.2	Dosage des flavonoïdes.....	51
III.4.3	Dosage des tanins condensé.....	52
III.5	Evaluation de l'activité antioxydant.....	54
III.5.1	Détermination d'IC50	54
III.6	Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (IRTF) des extraits de coquille de noix de pecan.....	56
III.6.1	Les spectres FTIR le DBA et la coquille de noix de pecan	56
III.6.2	Le spectre FTIR de l'enveloppe vert de noix de pecan	57
III.7	Rendement de la synthèse.....	57
III.7.1	Rendement de la synthèse des NPs des ZnO	57
III.7.2	Rendement de la synthèse des NPsWO ₃	58
III.8	Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (IRTF) des NPs synthétisées	58

III.8.1	les spectres FTIR des NPs d'Oxyde de Zinc	58
III.8.2	Le spectre de WO ₃ synthétisé à partir de l'extrait aqueux :	60
III.8.3	Le spectre de WO ₃ synthétisé à partir de l'extrait méthanolique :	61
III.9	Analyse de diffraction des rayons X.....	62
III.10	La bande interdite (GAP).....	63
III.11	L'activité photocatalytique des NPs :	64
Conclusion générale		65
Référence bibliographique		66

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I. 1 Le pacanier « <i>Carya Illinoensis</i> ».....	4
Figure I. 2 : Caractéristiques exomorphes des feuilles de « <i>Carya Illinoensis</i> ».....	4
Figure I. 3 Caractéristiques exomorphes de l'écorce du tronc de « <i>Carya Illinoensis</i> »...5	
Figure I. 4 Caractéristiques exomorphes des fleurs de « <i>Carya Illinoensis</i> »	6
Figure I. 5 Caractéristiques exomorphes des fruits de « <i>Carya Illinoensis</i> »	6

Chapitre II

Figure II. 1 Différentes parties de la noix de pecan [a] :enveloppe vert après le séchage [B]:fruit [C]:coquille [D] :DBA(Photo original 2023)	28
Figure II. 2 Enveloppe vert avant et après le séchage (Photo originale 2023)	30
Figure II. 3 Coquille broyees (photos original 2023)	31
Figure II. 4 Tamiseur(photo original 2023).....	32
Figure II. 5 L'extracteur bain ultrasonl'extracteur bain ultrasonFigure II. 6 Tamiseur photos original (2023).....	32
Figure II. 7 L'extracteur bain ultrason.....	33
Figure II. 8 l'extracteur Soxhlet photos original (2023)Figure II. 9 L'extracteur bain ultrasonl'extracteur bain ultrason	33
Figure II. 10 L'extrait méthanolique avant et après séchage.....	34

Chapitre III

Figure III. 1 histogramme de rendement d'extractions	47
Figure III. 2 indiquent la présence des trois groupes de composés bioactifs : les flavonoïdes, les tanins et les polyphénols	47

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II. 1 solvants chimiques	28
Tableau II. 2 matiere premieres	29
Tableau II. 3 les principaux instrument utilisees	30

Chapitre III

Tableau III. 1 : quantité des différentes fractions coquilles et membranes	45
Tableau III. 2 : rendement d'extraction de déferlante fraction enveloppe vert et coquille et DBA par deux méthodes d'extraction soxhlet et bain ultrason	46

Liste des abréviations

DBA	Diviseur boisée amère
DPPH	2,2-Diphényl 1-picrylhydrazyle
F1M	fraction <100 de le DBA.
F1C	fraction <100 de la coquille.
F1CV	fraction <100 de l'enveloppe vert.
F2M	fraction $100 < d < 250$ de le DBA.
F2C	fraction $100 < d < 250$ de la coquille.
F2CV	fraction $100 < d < 250$ de l'enveloppe vert
F3M	fraction $250 < d < 400$ de la membrane.
F3M	fraction $250 < d < 400$ de la membrane.
F3C	fraction $250 < d < 400$ de la coquille.
F3CV	fraction $250 < d < 400$ de l'enveloppe vert .
NPs	Nanoparticules

Introduction générale

Introduction générale

Dans les dernières années, la chimie a joué un grand rôle dans l'économie nationale à une époque où les énergies fossiles ne sont plus aussi demandées qu'auparavant. Cependant, avec toutes ces attentes envers la chimie pour produire de l'énergie et d'autres matériaux différents, cela entraîne des impacts négatifs sur la santé et l'environnement. Les rejets chimiques des industries provoquent la pollution de l'air et de l'eau, et peuvent même causer des maladies telles que des affections cutanées et des cancers. [1].

L'utilisation de ressources renouvelables pour la synthèse de matériaux avancés est devenue une préoccupation majeure dans la recherche scientifique actuelle. Pour cette raison, la chimie verte existe, ce qui consiste à remplacer les solvants organiques par des solvants moins toxiques et à récupérer les déchets pour leur donner une autre vie, autrement dit, valoriser les déchets dans des synthèses organiques [2].

Les coquilles de noix de pécan, qui sont des sous-produits abondants de l'industrie alimentaire, sont souvent jetées ou utilisées comme combustibles pour produire de l'énergie. Elles contiennent une grande quantité de polyphénols, notamment des flavonoïdes, des tanins et des acides phénoliques, qui sont des composés organiques que l'on retrouve dans les plantes et les aliments d'origine végétale [3].

Ils sont connus pour leur capacité à agir comme antioxydants, à protéger les cellules contre les dommages causés par les radicaux libres et à avoir des propriétés anti-inflammatoires [4].

La synthèse de photocatalyseurs est une technique émergente dans le domaine de la purification de l'eau et de l'air [5].

Les photocatalyseurs sont des matériaux qui, en présence de lumière, sont capables de décomposer les polluants organiques et inorganiques ainsi que les contaminants de l'air et de l'eau en produits non toxiques [6].

Les photocatalyseurs sont souvent fabriqués à partir de matériaux tels que le dioxyde de titane (TiO₂), le nitrure de gallium (GaN) ou le sulfure de zinc (ZnS). Cependant, ces matériaux présentent des inconvénients tels que leur coût élevé et leur impact environnemental potentiellement négatif [7].

La valorisation des coquilles de noix de pécan pour la synthèse de photocatalyseurs offre une solution prometteuse à ces problèmes. En utilisant les polyphénols extraits des coquilles de noix de pécan comme précurseurs, il est possible de synthétiser des photocatalyseurs économiques et écologiques. De plus, les propriétés antioxydantes et

Introduction générale

antimicrobiennes des polyphénols peuvent conférer aux photocatalyseurs une résistance accrue à la corrosion et une efficacité améliorée dans la dégradation des polluants environnementaux. Cette valorisation des sous-produits alimentaires pour la synthèse de photocatalyseurs présente un double avantage écologique et économique en réduisant les déchets alimentaires et en améliorant l'empreinte environnementale de l'industrie alimentaire, tout en produisant des matériaux avancés durables et efficaces. Dans cette optique, cette étude se propose d'évaluer le potentiel des polyphénols des coquilles de noix de pécan dans la synthèse de photocatalyseurs et d'étudier leur performance en termes de dégradation des polluants environnementaux.

Pour ce faire, le manuscrit est réparti en 3 chapitres. En effet le premier chapitre de ce mémoire se concentre sur la présentation de l'arbre, les produits polyphénoliques et en poussant en revue la synthèse des photocatalyseurs .cependant , le 2^{ème} chapitre est dédiée aux matériels et méthodes ou sont énumérés tous les produits, le matériel végétale et les appareils de mesure utilisés tandis que le 3^{ème} chapitre sont reproduits les résultats et discussions et enfin une conclusion générale avec des perspectives clôturer ce travail.

References bibliographiques

Chapitre I : Recherche bibliographique

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Présentation de la plante étudiée « *Carya Illinoensis* »

Le noyer de pécan, également connu sous le nom scientifique de « *Carya Illinoensis* » et les noms communs de pacanier ou caryer, est une espèce végétale cultivée pour ses fruits, les noix de pécan ou « pacanes ». Originaire d'Amérique du Nord, cet arbre fruitier et ornemental appartient à la famille des Juglandacées, tout comme son cousin, le noyer. Il possède un feuillage caduc et est considéré comme rustique, pouvant atteindre une grande taille. [8,9].



Figure I. 1 Le pacanier « *Carya Illinoensis* »

I.1.1 Feuille

Les feuilles ont une structure impair-pennée, mesurant de 20 à 50 cm de long, généralement avec 7 à 17 folioles. Les folioles présentent une forme lancéolée ou lancéolée oblongue, avec une courbure sur un côté et une bordure grossièrement dentelée. Elles ont des bases asymétriques et des extrémités allongées. En été, la face supérieure des folioles est dense et prend une couleur jaune en automne, avant la chute des feuilles. Quant à la face inférieure, elle est de couleur vert pâle et lisse à légèrement velue. [10-11].



Figure I. 2 : Caractéristiques exomorphes des feuilles de « *Carya Illinoensis* »

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1.2 Tronc

Le *C. illinoensis* présente une écorce grise qui évolue vers une teinte brun rougeâtre à mesure qu'il vieillit, et sa texture devient rugueuse. Les grosses branches arborent une écorce similaire à celle du tronc, caractérisée par des sillons profonds, épais et rapprochés. Le bois de cette espèce est lourd, dur, et de couleur brun clair, bien qu'il soit peu résistant [11]. Par ailleurs, le bois du *C. illinoensis* est également utilisé pour fabriquer des feuilles de placage [12].



Figure I. 3 Caractéristiques exomorphes de l'écorce du tronc de « *Carya Illinoensis* »

I.1.3 Fleur

Les fleurs du *C. illinoensis* sont monoïques, ce qui signifie qu'elles possèdent à la fois les organes mâles et femelles sur le même arbre, et elles sont pollinisées par le vent. Ces fleurs sont incomplètes, car elles ne possèdent ni pétales ni sépales [12]. Les fleurs mâles se regroupent en chatons minces mesurant de 7 à 12 cm de long. Ils se développent à partir de bourgeons formés à l'aisselle des feuilles de l'année précédente. Les fleurs femelles, quant à elles, se regroupent en épis terminaux, constitués de petits groupes de 2 à 11 fleurs [11]. Tant les fleurs mâles que les femelles arborent une teinte verte, et les fleurs individuelles des chatons se développent rarement sur des tiges de la même année [11].

Chapitre I : Recherche bibliographique



Figure I. 4 Caractéristiques exomorphes des fleurs de « *Carya Illinoensis* »

I.1.4 Fruit

Le fruit du *C. illinoensis* est botaniquement une drupe, arborant une couleur brun foncé et recouvert d'écailles jaunes. L'enveloppe qui le protège est fine et cassante [10].

Le fruit du *C. illinoensis* est botaniquement une drupe, arborant une couleur brun foncé et recouvert d'écailles jaunes. L'enveloppe qui le protège est fine et cassante [10].



Figure I. 5 Caractéristiques exomorphes des fruits de « *Carya Illinoensis* »

I.1.5 « CARYA ILLINOINENSIS »

- **Autres noms** : pacanier, caryer, noyer de pécan.
- **Origines** : Amérique du Nord.
- **Famille** : Juglandacées (Juglandaceae).
- **Type** : arbre fruitier et ornemental.
- **Port** : dressé arrondi.
- **Taille** : supérieure à 10 m.
- **Utilisations** : sujet isolé, verger, pot.
- **Feuillage** : composé, caduc, vert, odorant.

Chapitre I : Recherche bibliographique

- **Fleurs** : chatons mâles jaunâtres, puis petites fleurs femelles verdâtres et discrètes, en épis.
- **Fruits** : noix de pécan, fruits tardifs et comestibles.
- **Exposition** : très ensoleillée.
- **Sol** : riche, frais et drainé.
- **Besoins en eau** : moyens.
- **Période de plantation** : de préférence au printemps
- **Période de floraison** : entre mars et mai.
- **Période de récolte** : entre août et novembre.
- **Méthodes de multiplication** : semis et greffe.
- **Rusticité** : -15°C.
- **Croissance** : rapide.
- **Spécificités** : couleurs automnales intéressantes [13,14].

I.1.5.1 Historique

Le noyer de pécan, également connu sous le nom scientifique de « *Carya Illinoensis* », est originaire d'Amérique du Nord, notamment de l'est des États-Unis, tels que l'Illinois, l'Iowa, le Kansas, le Missouri, l'Oklahoma, le Texas et la Virginie. Les premiers caryers ont été introduits en Espagne au XVI^e siècle, mais n'ont pas réussi à se reproduire. La première espèce introduite en Angleterre était le *Carya ovata* en 1629, grâce à la contribution du botaniste voyageur John Tradescant le Jeune (1608-1662). Cependant, il a fallu attendre les années 1760 pour que d'autres espèces soient introduites en Europe. Le botaniste André Michaux (1746-1802) a également fait parvenir des graines d'Amérique du Nord en France vers 1785, mais la plantation de caryers est restée confidentielle. Depuis 8 000 ans, la consommation des pacanes est attestée dans l'actuel Texas. D'ailleurs, le pacanier est l'arbre symbole de cet État depuis 1906. Bien que introduit en Europe au 19^e siècle, le noyer de pécan ne s'est pas répandu car, en dehors des régions méridionales, son fruit ne mûrit pas en raison du manque de chaleur automnale. Enfin, il existe plus de 500 cultivars de cette espèce. [15,16].

I.1.5.2 Étymologie

Le nom du genre *Carya* trouve son origine dans le terme grec ancien καρύα, *karya*, qui signifie « noyer ». L'épithète spécifique « *illinoensis* » tire son nom de l'état américain de

Chapitre I : Recherche bibliographique

l'Illinois, situé dans le Midwest des Etats-Unis. L'espèce a été initialement décrite en 1787 par le botaniste allemand Friedrich Von Wangenheim (1749-1800) sous le nom de *Juglans illinoensis* (basionyme), classée sous le genre *Juglans*, tout comme le noyer commun (*Juglans regia*). Elle a ensuite été reclassifiée dans le genre *Carya* et a reçu une nouvelle orthographe pour son épithète spécifique par le botaniste allemand Karl Koch (1809-1879). Le terme "pacane" (ou "pecan" en anglais) désignant le fruit provient d'un dialecte algonquin, et est un nom féminin. Le terme "pacanier" (nom masculin), qui exprime l'idée de production, dérive du suffixe -Ier* [17,18].

I.1.5.3 Description botanique du « *Carya Illinoensis* »

« *Carya Illinoensis* » est un arbre imposant pouvant atteindre 30 à 45 mètres de hauteur, avec une couronne pyramidale qui peut être plus étroite dans un environnement forestier ou plutôt étalée lorsqu'il pousse en isolé. Son écorce est de couleur brun clair à grise, plus ou moins fendue chez les jeunes sujets, puis s'exfoliant par plaques chez les arbres de taille moyenne et fissurée et épaisse chez les vieux sujets. Les rameaux sont vigoureux, de couleur brun rouge à gris-brun, légèrement pubescents avec des lenticelles et des cicatrices de feuilles très visibles. Les feuilles caduques et alternes sont jaune d'or en automne, composées de 9, 11 et 17 folioles oblongues-lancéolées de 10-20 cm de long, à bord finement dentés, tomenteuses à glanduleuses lorsqu'elles sont jeunes puis glabres. Les inflorescences mâles et femelles sont séparées sur un même pied, car la plante est monoïque. Les fruits sont des noix ovales à oblongues, groupées en épis de 3 à 12, de 4-8 cm de long sur 4-5 cm de diamètre. L'enveloppe externe est légèrement à 4 ailes, et la graine (ou noix proprement dite) est lisse, à paroi fine, pointue aux deux extrémités et de couleur gris-beige. Les graines de type sauvage ont en moyenne une longueur de 30-40 mm sur un diamètre de 12-18 mm, et on compte 310 à 340 graines au kilo. Avec des variétés sélectionnées, le diamètre peut atteindre 25-30 mm. « *Carya Illinoensis* » est également très apprécié pour son bois dur et lourd, de couleur brun clair teinté de rougeâtre, qui est utilisé pour la production de manches d'outils, de meubles ou de bois de chauffage [19,20].

I.1.5.4 Composition chimique du « *Carya Illinoensis* »

En se basant sur la partie comestible, les noix de pécan ont une teneur variable en humidité (de 2,1% à 6,4%), en protéines (de 6,0% à 11,3%), en lipides (de 65,9% à 78,0%), en sucres solubles totaux (de 3,3% à 5,3%) et en cendres (de 1,2% à 1,8%). La teneur en tanin de la noix de pécan était comprise entre 0,6% et 1,85%, sauf pour un semis texan qui contenait une forte teneur en tanin (2,7%). Les acides gras insaturés (>90%) prédominaient dans la

Chapitre I : Recherche bibliographique

composition lipidique des noix de pécan, avec une prédominance des acides gras oléique (52,52%-74,09%) et linoléique (17,69%-37,52%). La localisation géographique a eu une influence significative sur la composition biochimique de la noix de pécan.

La teneur en lipides était négativement corrélée avec la teneur en protéines ($r=-0,663$) et la teneur en sucres totaux ($r=-0,625$). Les échantillons testés ont montré un modèle commun dans les profils polypeptidiques des sous-unités à l'aide de SDS-PAGE, avec de légères différences. Des expériences d'immunotransfert à base d'anticorps polyclonaux de lapin (Western blot) ont également illustré la similitude des profils polypeptidiques en ce qui concerne l'immunoréactivité. Tous les cultivars testés ont enregistré une immunoréactivité similaire lorsqu'ils ont été évalués à l'aide d'ELISA d'inhibition avec le cultivar USDA "Désirable" [21,22,23].

I.1.5.5 Utilisation de la « *Carya Illinoensis* »

La noix de pécan (« *Carya Illinoensis* ») est principalement cultivée pour ses fruits comestibles. Les noix de pécan sont utilisées dans la cuisine pour préparer une variété de plats, comme des desserts, des sauces, des marinades, des salades et des plats principaux. Elles sont également utilisées comme ingrédient dans l'industrie alimentaire pour fabriquer des produits tels que des barres énergétiques, des céréales, des pâtisseries, des glaces et des confiseries.

En plus de sa valeur alimentaire, le bois de « *Carya Illinoensis* » est également utilisé dans la fabrication de meubles, d'armoires, de planchers, de lambris et d'autres produits de bois d'œuvre. Il est également utilisé pour fabriquer des outils, des poignées d'outils et des objets décoratifs.

En médecine traditionnelle, l'écorce de « *Carya Illinoensis* » est utilisée pour traiter les problèmes de foie et de vésicule biliaire, ainsi que pour soulager la douleur et l'inflammation. Les extraits de feuilles de noix de pécan ont également été étudiés pour leur potentiel antioxydant et antidiabétique.

Enfin, en tant qu'arbre ornemental, le « *Carya Illinoensis* » peut être utilisé pour sa beauté esthétique dans les parcs, les jardins et les allées. [24,25]

I.1.5.6 Culture du *Carya*

Pour cultiver un *Carya*, il est important de maintenir le sol frais en été pour favoriser sa croissance, réputée lente. Un épais paillis de feuilles mortes et un arrosage copieux lorsque le sol commence à se dessécher sont recommandés. Il est également important de désherber

Chapitre I : Recherche bibliographique

régulièrement autour de la plante. Les feuilles de caryer ont un pH basique, ce qui facilite leur décomposition.

Dans les zones les plus au nord, la production de noix de pécan peut être limitée en raison du printemps tardif et de l'été frais. La germination a lieu assez tard au printemps, généralement en avril-mai, en même temps que le débourrement des feuilles. Les plantules commencent par produire plusieurs feuilles simples avant de devenir progressivement composées. Pour un semis en pleine terre, il est recommandé de protéger les graines des rongeurs avec un grillage sur le conteneur, car la racine pivotante peut atteindre 40-50 cm de long tandis que la tige ne dépasse pas 20-25 cm. Les plantules atteindront les 50-60 cm de hauteur avec une racine de plus de 60 cm. Si l'on souhaite planter directement en terre, cette technique est recommandée, mais il faudra couper la racine pour repoter dans un conteneur. En Europe, il existe encore peu de variétés destinées à des plantations de rapport. [26,27]

I.1.6 Les Composés phénoliques

I.1.6.1 Définition

Les polyphénols sont des composés dérivés du métabolisme secondaire des plantes, constituant un groupe hétérogène ayant la capacité de moduler l'activité de nombreuses enzymes et certains récepteurs cellulaires, faisant d'eux le principe actif de nombreuses plantes médicinales [28]. Présents chez tous les végétaux supérieurs, les composés phénoliques représentent une large gamme de structures chimiques et leur répartition qualitative et quantitative est très inégale selon les espèces, les organes, les tissus et les stades physiologiques.[29] Ils sont caractérisés par la présence d'au moins un noyau benzénique auquel est lié un groupe hydroxyle libre, et ont au moins un cycle aromatique auquel un ou plusieurs groupes hydroxyle sont liés à des structures aromatiques ou aliphatiques [30].

I.1.6.2 Biosynthèse

Les composés phénoliques sont générés selon deux voies principales impliquant la production d'arômes

- La voie la plus répandue est la voie de l'acide shikimique. Elle aboutit à la formation d'acides aromatiques tels que l'aniline et la tyrosine à partir de sucres simples, qui sont ensuite convertis en acide cinnamique et ses nombreux dérivés, tels que l'acide benzoïque, l'acétophénone, les lignanes et les lignines, ainsi que les coumarines.

Chapitre I : Recherche bibliographique

• Une autre approche utilisant les acétates conduit à la formation de poly- β -cétosters de longueur variable. Ces polyacétates subissent une cyclisation (par exemple, une réaction de Claisen) pour donner des composés souvent polycycliques, tels que les chromones, les isocoumarines, les xanthones et les quinones [31,32].

I.1.6.3 Classification

Le terme "polyphénol" est généralement utilisé pour désigner les composés qui sont synthétisés exclusivement par les voies shikimique-phénylpropanoïde et shikimique-polycétide, qui se composent d'au moins deux fractions phénoliques et ne présentent pas de fonction azotée importante. En général, les polyphénols sont des composés présents dans les plantes ou des composés synthétiques, qui se composent d'une ou plusieurs unités phénoliques. La plupart des polyphénols sont glycosylés ou peuvent se lier à d'autres phénols. De plus, ils peuvent se conjuguer avec d'autres composés tels que l'acide glucuronique, l'acide galacturonique ou le glutathion pendant le métabolisme [33,34].

I.1.6.4 Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des métabolites végétaux de faible poids moléculaire, qui sont synthétisés à partir d'acides aminés aromatiques. Cette classe regroupe plus de 4000 composés secondaires différents, qui sont classifiés en fonction de leur structure en flavonols, flavones, flavanols, flavanones, anthocyanes, isoflavones et proanthocyanidines [35].

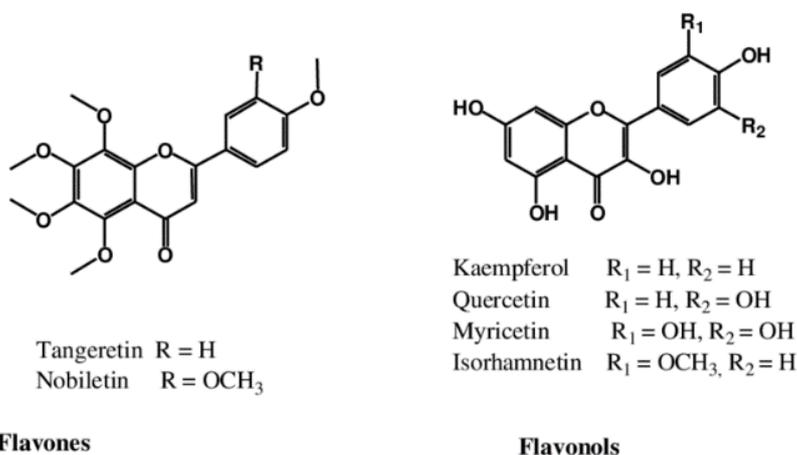


Figure I. 6 Structure de quelques classes des flavonoïdes [30]

I.1.6.5 Acides phénoliques

Les acides phénoliques constituent une classe de composés polyphénoliques distincts des flavonoïdes. Ils peuvent être classés en deux catégories principales : les dérivés de l'acide

Chapitre I : Recherche bibliographique

benzoïque et les dérivés de l'acide cinnamique, qui se basent sur les fibres C1-C6 et C3-C6. Les acides phénoliques libres sont largement présents dans les fruits et légumes [36].

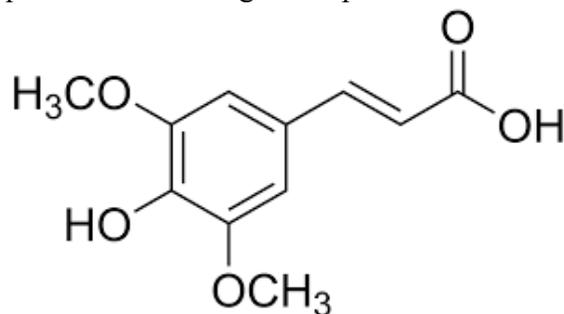
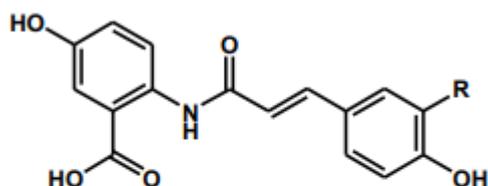


Figure I. 7 Structure chimique de l'acide sinapique [33]

I.1.6.6 Amides phénoliques

Certains polyphénols peuvent contenir des substituants fonctionnels qui contiennent de l'azote (N). Deux de ces groupes d'amides polyphénoliques sont particulièrement importants dans l'alimentation courante : les capsaïcinoïdes présents dans les piments et les avenanthramides présents dans l'avoine [37]. Les capsaïcinoïdes, tels que la capsaïcine, sont responsables de la sensation de chaleur des piments, mais ils ont également été trouvés pour avoir de fortes propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires, ainsi que de moduler le système de défense oxydative dans les cellules. Les avenanthramides ont également montré des activités antioxydantes, y compris l'inhibition de l'oxydation du LDL [38].



Avenanthramide A: R = H;
Avenanthramide B: R = OCH₃;
Avenanthramide C: R = OH

Avenanthramides

Figure I. 8 structure chimique des avenanthramides [33]

I.1.6.7 Autres polyphénols

Certains polyphénols peuvent se décomposer en composés de faible poids moléculaire tels que les lignanes et les stilbènes, tandis que d'autres peuvent être structurés de manière plus complexe, comme les tanins. Parmi ceux-ci, le resvératrol est unique au raisin et au vin

Chapitre I : Recherche bibliographique

rouge, tandis que l'acide ellagique et ses dérivés se trouvent dans les fruits à baies, comme les fraises et les framboises, ainsi que dans la peau de différentes noix. Les lignanes sont présents sous forme liée dans des aliments tels que le lin, le sésame et divers grains, et les structures indiquées ci-dessous sont le résultat de l'hydrolyse. La curcumine est un antioxydant puissant issu du curcuma, tandis que l'acide rosmarinique est un dimère de l'acide caféique, et l'acide ellagique est un dimère de l'acide gallique. Bien que l'acide gallique et l'acide ellagique se trouvent sous forme libre, leurs esters de glucose, appelés tanins hydrolysables, sont également présents dans différentes plantes. Cependant, certains de ces composés peuvent avoir des propriétés anti-nutritives et ne seront donc pas examinés en détail dans cet article. [36]

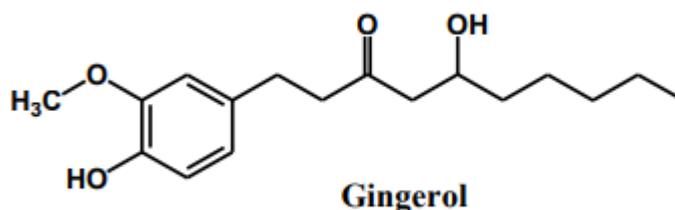


Figure I. 9 La structure chimique de gingerol

I.1.6.8 Extraction et dosage

I.1.2.8.1 Méthodes d'extraction

I.1.6.8.1.1 Extraction liquide/liquide ou liquide/solide

En laboratoire, les extractions par solvant sont couramment utilisées pour extraire les polyphénols des échantillons d'aliments d'origine végétale. En raison de leur nature phénolique, ces composés ont tendance à être relativement hydrophiles, ce qui permet leur extraction en utilisant des solvants organiques polaires tels que le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile et l'acétone, ou une combinaison d'eau et de ces solvants. Les extraits liquides peuvent ensuite être partitionnés avec des solvants tels que l'acétate d'éthyle en fonction de la solubilité des polyphénols cibles. Le pH du solvant d'extraction est également un facteur important car la plupart des extractions sont effectuées dans des conditions acides, qui sont plus stables pour les polyphénols et aident à maintenir leur neutralité pour une extraction facile dans les solvants organiques. Les acides faibles ou des faibles concentrations d'acides forts sont généralement utilisés pour maintenir cet état acide, car des concentrations élevées d'acide peuvent provoquer l'hydrolyse des glycosides ou des acylglycosides, altérant ainsi les profils de polyphénols natifs. Cependant, certains polyphénols ne se trouvent pas sous

Chapitre I : Recherche bibliographique

forme libre, tels que les acides phénoliques dans les grains qui sont souvent liés aux matériaux structurels. Dans ces cas, l'hydrolyse peut être utilisée pour libérer ces phénoliques en utilisant de l'acide ou de l'alcaline, qui sont ensuite extraits avec de l'acétate d'éthyle ou du n-butanol [40].

I.1.6.8.1.2 Extraction par le Soxhlet

En 1879, Von Soxhlet a introduit une méthode d'extraction novatrice qui a depuis été largement utilisée dans le domaine de la lixiviation. En réalité, l'extraction Soxhlet est devenue une procédure standard depuis plus d'un siècle. Les avantages et les inconvénients de cette méthode ont été exploités pour apporter une série de modifications visant à atténuer ou réduire ses limitations, tout en préservant voire améliorant ses avantages. La plupart des adaptations décrites au fil des décennies précédentes se sont concentrées sur l'alignement de la méthode Soxhlet avec les techniques plus modernes de préparation des échantillons solides, telles que l'utilisation d'énergies auxiliaires pour réduire les temps de lixiviation et l'automatisation du processus d'extraction dans son ensemble. [41]

Cette méthode présente également plusieurs caractéristiques attrayantes. Elle assure un contact continu entre l'échantillon et l'extractant, ce qui permet de déplacer l'équilibre de transfert. De plus, le système maintient une température raisonnablement élevée grâce à la chaleur transférée du ballon de distillation à la cavité d'extraction. Par conséquent, aucun filtrage n'est nécessaire après le processus de lixiviation, et le débit d'échantillon peut être augmenté en effectuant plusieurs extractions simultanées en parallèle, ce qui est rendu possible par le faible coût de l'équipement requis. En outre, cette méthode nécessite moins de manipulations mineures, permet d'extraire une plus grande quantité d'échantillon et semble ne pas être affectée par les effets de matrice. Plusieurs méthodes établies, y compris une étape de préparation d'échantillon basée sur l'extraction Soxhlet, ont déjà été documentées. [42]

Chapitre I : Recherche bibliographique

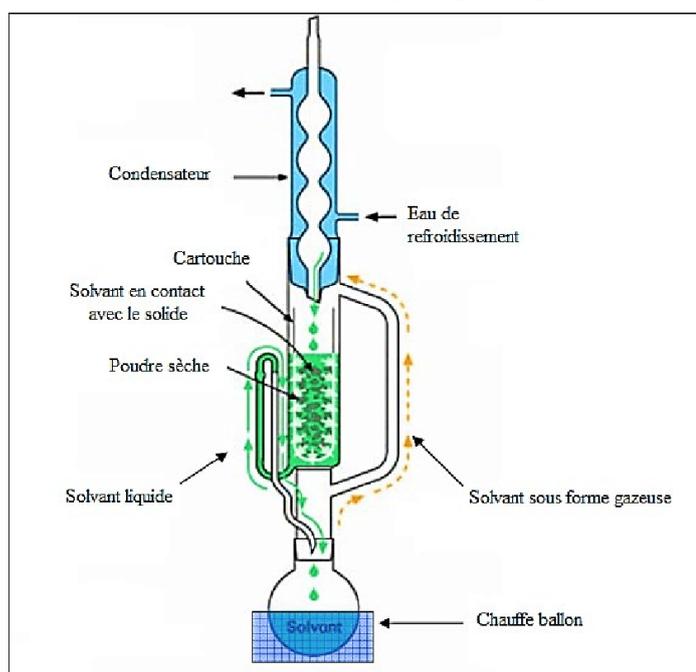


Figure I. 10 Le schéma de l'appareillage d'extraction au soxhlet

I.1.6.8.1.3 Extraction assistée par micro-ondes (MAE)

Le chauffage par micro-ondes implique l'impact direct des ondes sur les matériaux. Dans la méthode d'extraction assistée par micro-ondes (MAE), le chauffage est ciblé et sélectif. Comparé à la méthode Soxhlet, ce processus de chauffage innovant peut considérablement réduire le temps d'extraction, souvent inférieur à 30 minutes [43]. Le chauffage par micro-ondes repose sur son interaction avec des matériaux ou des solvants polaires, ce qui est déterminé par deux phénomènes : la conduction ionique et la rotation dipolaire. Les molécules du solvant essaient de s'aligner avec le champ électrique pour rester en phase. Cependant, en raison des changements rapides des particules électriques de l'onde, les molécules ne parviennent pas à se réaligner et commencent à vibrer. Cependant, avec une fréquence inférieure à 2450 MHz, la composante électrique change beaucoup plus lentement, ce qui donne suffisamment de temps aux molécules pour s'aligner avec le champ électrique et éviter le chauffage. Selon les méthodes précédentes, seuls les matériaux diélectriques ou les liquides contenant des dipôles persistants sont chauffés par les micro-ondes. Cela mesure la capacité du solvant à absorber l'énergie des micro-ondes et à la transférer sous forme de chaleur aux molécules environnantes. [44].

Malgré le fait que la plupart des extractions soient effectuées sur du matériel végétal séché, les cellules végétales conservent de minuscules résidus d'humidité microscopique qui deviennent la cible du chauffage par micro-ondes. Lorsque les micro-ondes chauffent l'eau présente dans les cellules végétales, elle s'évapore, exerçant une énorme pression sur la paroi

Chapitre I : Recherche bibliographique

cellulaire et provoquant un gonflement, une tension, puis finalement une rupture. Ce processus permet aux composants actifs des cellules rompues de s'échapper dans le solvant environnant, ce qui augmente la production de phytoconstituants. [45].

Si la matrice de la plante est traitée avec des solvants ayant une efficacité de chauffage plus élevée sous les micro-ondes, ce phénomène peut être amplifié. En seulement 1 à 2 minutes, les micro-ondes peuvent hydrolyser les liaisons étherées de la cellulose, qui est le composant principal des parois cellulaires végétales, les transformant en fractions solubles. Pendant l'extraction assistée par micro-ondes, la température élevée accélère la déshydratation de la cellulose dans la paroi cellulaire et réduit sa résistance mécanique, ce qui facilite la pénétration du solvant vers les composants à l'intérieur de la cellule.

Cette méthode est efficace pour éviter la dégradation des composants thermolabiles. Malgré la capacité de chauffage massive des micro-ondes, cette technologie n'a été récemment adoptée que dans les laboratoires d'analyse, gagnant ainsi en popularité. [46]

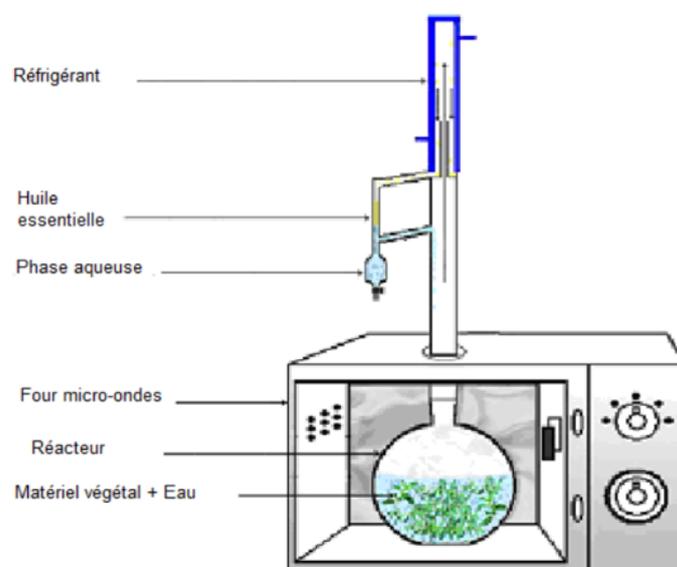


Figure I. 11 montage d'extraction assistée par micro-onde

I.1.6.8.1.4 Extraction par ultrasons (EAU)

En se basant sur les effets de la cavitation sonore, l'utilisation de l'EAU (extraction assistée par ultrasons) est également appliquée à la recherche de produits chimiques bioactifs provenant de matières premières d'origine végétale ou animale. La propagation des ondes ultrasoniques facilite la pénétration du solvant dans la matrice de l'échantillon, favorisant ainsi un contact accru entre l'échantillon et le solvant (ou réactif), ainsi qu'une augmentation des taux de transfert de masse. De plus, cette méthode permet de rompre efficacement les parois cellulaires biologiques, ce qui facilite l'extraction des produits chimiques présents

Chapitre I : Recherche bibliographique

dans les organismes vivants. L'EAU offre plusieurs avantages, tels que la possibilité d'effectuer des extractions simultanées, l'utilisation de petites quantités de solvant, des temps de travail réduits, ainsi qu'une amélioration du rendement et de la qualité des extraits obtenus. De plus, cette méthode est économique, rapide et adaptable, car elle permet l'utilisation de différents solvants ayant des polarités variées. Cependant, il convient de noter que l'utilisation de l'EAU peut présenter des défis, notamment en termes de combinaison d'instruments et d'automatisation, ce qui peut être problématique. [47]

I.1.6.8.1.5 Extraction de liquide sous pression (PLE)

La méthode d'extraction sous pression de liquides implique l'utilisation de solvants à des températures élevées, au-dessus de leur point d'ébullition et en dessous de leur point critique. La pression est nécessaire pour maintenir le solvant à l'état liquide. Dans cette section, nous aborderons les principaux critères de sélection des paramètres opérationnels optimaux du point de vue théorique. Nous examinerons également les concepts essentiels de l'extraction sous pression de liquides pour les échantillons solides. Étant donné que les équipements commerciaux ont leurs limites, une solution pour traiter les échantillons liquides consiste à les convertir en forme solide en utilisant un absorbant ou un adsorbant. L'extraction d'analytes à partir d'échantillons semi-solides et solides peut être décrite en cinq étapes selon Pawliszyn (2010) [48] :

1. Humidification de l'échantillon avec un solvant d'extraction.
2. Désorption chimique de la matrice, avec ou sans dégradation des liaisons chimiques.
3. Dispersion du composé hors de la matrice.
4. Diffusion à travers la couche de solvant la plus proche de la matrice pour atteindre le solvant en vrac.
5. Diffusion à travers la couche de solvant entourant la matrice pour atteindre le solvant en vrac.

I.1.6.8.1.6 Extraction d'eau sous-critique (ETS)

L'eau sous-critique fait référence à de l'eau chauffée à une pression adéquate pour la maintenir à l'état liquide à une température spécifique (entre 100 et 374 °C) et à une pression donnée (entre 1 et 22,1 MPa). [49] L'eau sous-critique présente une diffusion élevée, une faible viscosité et une faible tension superficielle lorsqu'elle est soumise à des températures élevées. Cela entraîne une augmentation de la pression de vapeur et une dégradation rapide des produits chimiques cibles. À mesure que la température augmente, la nature de l'eau

Chapitre I : Recherche bibliographique

sous-critique change, passant d'une nature polaire à une nature non polaire. Ainsi, les substances polaires se dissolvent moins rapidement dans l'eau sous-critique [49]

En augmentant le débit, non seulement la durée pendant laquelle les composés sont exposés à l'eau à haute température est réduite, mais cela améliore également considérablement l'efficacité d'extraction. Il est important de noter que l'augmentation du débit d'extraction peut entraîner une dilution significative des extraits, ce qui peut nécessiter une étape supplémentaire de concentration une fois l'extraction terminée. Si les principaux facteurs limitant la cinétique d'extraction dans les pores de la matrice d'échantillon sont la résolution et la diffusion, augmenter le débit d'extraction ne conduira pas à une amélioration du rendement d'extraction des composés [50]

I.1.6.8.1.7 Extraction du dioxyde de carbone supercritique (SC-CO₂)

Cette méthode permet d'obtenir un extrait récupéré respectueux de l'environnement avec une pureté élevée du soluté. Grâce à sa solubilité à basse température, elle permet d'obtenir des quantités importantes de composés spécifiques/bioactifs, ajustables en fonction des conditions de température et de pression [51]. La méthode d'extraction utilisant du CO₂ supercritique présente une limitation en ce qui concerne l'extraction de certains composés. Elle est efficace pour extraire des acides gras, des terpènes et d'autres composés non polaires, mais il est difficile d'extraire des flavonoïdes et des tanins à partir de graines, car ces composés sont polaires. Pour surmonter cette limitation, des modifications doivent être apportées à l'extraction de CO₂ supercritique. En ajoutant un co-solvant polaire ou un modificateur au CO₂ en fonction de la polarité moléculaire, il est possible d'augmenter la puissance et la sélectivité du solvant, ce qui augmente la solubilité du soluté dans le fluide supercritique [52].

L'ajout d'un modificateur a un effet de gonflement sur la matrice, ce qui augmente la surface de contact avec le fluide supercritique. Parmi les modificateurs, l'éthanol est souvent privilégié en raison de sa polarité. En tant que solvant polaire, il est capable d'extraire des composés polaires. De plus, l'éthanol est disponible sous des formes alimentaires, ce qui le rend sûr pour une utilisation dans des applications liées à la consommation humaine [50].

I.1.2.8.2 Dosage

Pour extraire les polyphénols, il est important de prélever des échantillons représentatifs du stock réel et de les préparer soigneusement pour minimiser la perte de composés d'intérêt pendant le transport et la conservation. Pour éviter la dégradation des polyphénols indigènes,

Chapitre I : Recherche bibliographique

les échantillons sont souvent séchés, congelés ou lyophilisés avant l'extraction, car la teneur élevée en humidité ou en eau favorise les activités enzymatiques. Cependant, le chauffage et l'exposition à la lumière et à l'oxygène peuvent altérer la composition polyphénolique, il est donc important d'éviter le séchage à haute température autant que possible. Des antioxydants tels que le BHT et l'acide ascorbique sont souvent ajoutés aux échantillons pour prévenir l'oxydation des polyphénols. En outre, le prétraitement de l'échantillon peut inclure la filtration et la centrifugation. [39]

I.1.6.9 Intérêts pharmacologiques

Les fruits et légumes, ainsi que certaines céréales, sont riches en composés polyphénoliques importants pour la santé humaine.

Les composés polyphénoliques présentent un intérêt pharmacologique important en raison de leurs propriétés bioactives et de leurs effets bénéfiques sur la santé. Voici quelques-uns de leurs intérêts pharmacologiques :

- **Activité antioxydante** : Les polyphénols sont des antioxydants naturels qui aident à neutraliser les radicaux libres et à réduire les dommages oxydatifs dans l'organisme. Ils contribuent ainsi à la prévention du stress oxydatif et de ses conséquences néfastes sur la santé.
- **Effet anti-inflammatoire** : Certains polyphénols possèdent des propriétés anti-inflammatoires qui peuvent aider à réduire l'inflammation chronique, un facteur de risque pour de nombreuses maladies, notamment les maladies cardiovasculaires, le cancer, les maladies neurodégénératives et les troubles métaboliques.
- **Protection cardiovasculaire** : Les polyphénols ont été associés à des effets bénéfiques sur la santé cardiovasculaire, tels que la réduction du risque de maladies cardiaques, l'amélioration de la fonction endothéliale, la diminution de l'oxydation du cholestérol LDL et la régulation de la pression artérielle.
- **Effet anticancéreux** : Certains polyphénols ont démontré des propriétés anticancéreuses potentielles, notamment la capacité à inhiber la croissance des cellules cancéreuses, à induire l'apoptose (mort cellulaire programmée) et à prévenir la formation de nouveaux vaisseaux sanguins alimentant les tumeurs (angiogenèse).
- **Effet neuroprotecteur** : Les polyphénols peuvent avoir un impact positif sur la santé du cerveau en réduisant le stress oxydatif, en modulant l'inflammation et en améliorant la fonction cognitive. Ils sont étudiés pour leur potentiel dans la

Chapitre I : Recherche bibliographique

prévention des maladies neurodégénératives telles que la maladie d'Alzheimer et la maladie de Parkinson.

- **Effets sur le métabolisme et la gestion du poids** : Certains polyphénols peuvent influencer le métabolisme des lipides et des glucides, ce qui les rend utiles pour la gestion du poids et la prévention du diabète de type 2.

Il convient de noter que les résultats des études sur les bienfaits des polyphénols sont encore préliminaires et nécessitent des études supplémentaires pour être confirmés [54,55,57].

I.1.7 Photocatalyseur

I.1.7.1 Définition

Un photocatalyseur est un matériau qui, en présence de lumière, est capable d'initier des réactions chimiques par le biais d'un processus appelé photocatalyse. Il agit en absorbant la lumière et en utilisant cette énergie pour déclencher des réactions chimiques, généralement avec des molécules présentes dans l'environnement. Le processus de photocatalyse implique généralement la formation de paires d'électrons et de trous électroniques dans le matériau photocatalytique, qui réagissent ensuite avec des molécules adsorbées à la surface du matériau pour décomposer ou transformer ces molécules en produits moins toxiques ou plus réactifs.

Les photocatalyseurs sont utilisés dans une variété d'applications, notamment dans le domaine de la purification de l'eau et de l'air, où ils peuvent dégrader les polluants organiques et inorganiques en produits moins nocifs. Ils peuvent également être utilisés dans des réactions de synthèse chimique, la production d'hydrogène à partir de l'eau, la dégradation de substances dangereuses, et d'autres applications liées à l'environnement et à l'énergie.

Les matériaux couramment utilisés comme photocatalyseurs comprennent le dioxyde de titane (TiO₂), le sulfure de zinc (ZnS), le nitrure de gallium (GaN) et divers autres matériaux à base de semi-conducteurs. [54-60].

I.1.7.2 Différentes méthodes de la synthèse des photocatalyseurs

La synthèse des photocatalyseurs est un processus complexe qui implique généralement la préparation de matériaux spécifiques capables de catalyser des réactions chimiques sous l'influence de la lumière [61]. Il existe différentes méthodes de synthèse utilisées pour fabriquer des photocatalyseurs, en voici quelques-unes :

Chapitre I : Recherche bibliographique

- **Méthode de précipitation chimique** : Cette méthode implique la formation de photocatalyseurs en faisant réagir des précurseurs chimiques dans une solution. Par exemple, on peut préparer des oxydes métalliques en ajoutant des sels métalliques dans une solution aqueuse, puis en ajustant le pH ou en appliquant une source de chaleur pour provoquer la précipitation du matériau [62].
- **Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)** : Le CVD est une méthode couramment utilisée pour la synthèse de films minces de photocatalyseurs. Elle consiste à faire réagir des précurseurs chimiques sous forme de vapeur dans une chambre réactionnelle à des températures élevées. Les réactifs se déposent ensuite sur un substrat, formant un film mince de photocatalyseur [63].
- **Méthode de sol-gel** : Cette méthode implique la formation d'un réseau tridimensionnel de particules à partir de précurseurs chimiques dans une solution colloïdale appelée sol. Par la suite, le sol subit un processus de gélification, qui forme un matériau solide. Le matériau gel est ensuite chauffé pour éliminer les composés organiques et obtenir le photocatalyseur final [64].
- **Méthode d'hydrothermal** : Cette méthode utilise des conditions de température et de pression élevées dans un milieu aqueux pour favoriser la croissance et la formation de cristaux de photocatalyseurs. Les précurseurs chimiques sont placés dans une solution aqueuse scellée et chauffés dans un autoclave, ce qui permet la formation de particules cristallines [65].
- **Méthode de pulvérisation cathodique** : Cette méthode est souvent utilisée pour la synthèse de films minces de photocatalyseurs. Elle implique la vaporisation d'une cible contenant le matériau cible (par exemple, un métal) à l'aide d'un champ électrique. Les particules vaporisées sont ensuite déposées sur un substrat pour former un film mince de photocatalyseur [66].
- **La synthèse verte** : Utilisation de précurseurs durables Les précurseurs chimiques utilisés dans la synthèse sont choisis de manière à minimiser l'utilisation de substances toxiques ou dangereuses. On privilégie l'utilisation de matériaux renouvelables et non toxiques [67].

I.1.7.3 L'utilisation des extraits naturels dans la synthèse de photocatalyseurs

L'utilisation d'extraits naturels dans la synthèse des photocatalyseurs est une approche prometteuse qui combine les avantages des matériaux naturels avec les propriétés photocatalytiques souhaitées. Les extraits naturels peuvent provenir de plantes, d'algues, de

Chapitre I : Recherche bibliographique

champignons ou d'autres sources biologiques. Les extraits de plantes contiennent souvent des composés bioactifs tels que des polyphénols, des flavonoïdes et des terpènes qui peuvent agir comme agents de réduction, de stabilisation ou de modulation des propriétés photocatalytiques. Ces extraits peuvent être utilisés pour la synthèse de NPs métalliques ou d'oxydes métalliques avec des propriétés photocatalytiques améliorées.

Ces méthodes sont juste quelques exemples parmi de nombreuses autres techniques de synthèse utilisées pour la fabrication de photocatalyseurs. Le choix de la méthode dépend souvent du matériau cible, de la structure souhaitée et des propriétés requises du photocatalyseur [67].

I.1.7.3.1 Le rôle des polyphénols dans la synthèse des photocatalyseurs

Les polyphénols jouent un rôle important dans la synthèse des photocatalyseurs en raison de leurs propriétés chimiques uniques. Ces composés, présents dans de nombreux extraits naturels tels que les fruits, les légumes, le thé et le vin, peuvent être utilisés comme agents de réduction, de stabilisation et de modulation des propriétés photocatalytiques des matériaux. Voici quelques rôles clés des polyphénols dans la synthèse des photocatalyseurs :

- **Agent de réduction** : Les polyphénols possèdent des groupes phénoliques qui peuvent servir de sources d'électrons pour réduire les précurseurs chimiques. Ils peuvent réagir avec des ions métalliques pour former des NPs métalliques ou d'autres structures catalytiques. Cette capacité de réduction peut être utilisée pour la synthèse de NPs métalliques avec des propriétés photocatalytiques améliorées.
- **Stabilisation des NPs** : Les polyphénols peuvent agir comme des agents de stabilisation pour empêcher l'agrégation des NPs formées lors de la synthèse. Ils se lient à la surface des nanoparticules, formant une couche protectrice qui prévient l'agglomération et la croissance indésirable des particules. Cela conduit à une dispersion homogène des NPs et à une meilleure stabilité dans les matériaux photocatalytiques.
- **Modulation des propriétés photocatalytiques** : Les polyphénols peuvent modifier les propriétés optiques et électroniques des matériaux photocatalytiques. Ils peuvent agir comme des sensibilisateurs, augmentant l'absorption de la lumière visible par les matériaux. De plus, les groupes phénoliques des polyphénols peuvent modifier le niveau de bande interdite et les potentiels redox des matériaux, influençant ainsi leur activité photocatalytique.

Chapitre I : Recherche bibliographique

- **Antioxydant et protection contre la dégradation** : Certains polyphénols possèdent des propriétés antioxydantes, ce qui signifie qu'ils peuvent réduire les espèces réactives de l'oxygène et prévenir la dégradation des photocatalyseurs sous l'effet de la lumière ou d'autres facteurs environnementaux. Cela contribue à améliorer la durabilité et la performance à long terme des matériaux photocatalytiques.

En combinant ces rôles, les polyphénols offrent des avantages dans la synthèse des photocatalyseurs en améliorant la réactivité, la stabilité et les propriétés photocatalytiques des matériaux. Ils peuvent être utilisés comme agents de réduction, de stabilisation et de modulation pour obtenir des photocatalyseurs plus efficaces et durables [68,69].

I.1.7.4 La Caractérisation des photocatalyseurs

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation des photocatalyseurs pour évaluer leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques. Voici quelques-unes des techniques couramment utilisées :

I.1.7.4.1 La spectroscopie UV-Vis (Ultraviolet-Visible)

C'est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des photocatalyseurs. Elle permet d'analyser l'interaction entre la lumière et le matériau, en particulier dans la plage des ultraviolets et du visible du spectre électromagnétique.

La spectroscopie UV-Vis fournit des informations sur la bande interdite (GAP d'énergie) du matériau, c'est-à-dire l'énergie requise pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La mesure de l'absorption à différentes longueurs d'onde permet de déterminer l'énergie du gap d'énergie, qui est un paramètre important pour évaluer l'activité photocatalytique. [70,71]

I.1.7.4.2 La diffraction des rayons X (DRX)

La DRX, ou diffraction des rayons X, est une technique de caractérisation utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle est basée sur le phénomène de diffraction des rayons X par les atomes d'un matériau cristallin.

La DRX est une technique de caractérisation largement utilisée et essentielle dans l'étude des photocatalyseurs, car elle permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristalline, la taille des cristallites, la composition chimique et les propriétés structurales des matériaux. Ces informations sont cruciales pour comprendre et optimiser les performances photocatalytiques des matériaux. [72,73].

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1.7.4.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique couramment utilisée dans la caractérisation des photocatalyseurs. Elle permet d'analyser les interactions entre les molécules constituant le photocatalyseur et les vibrations moléculaires, fournissant ainsi des informations sur la composition chimique, la structure et les propriétés des matériaux.

Il est important de noter que la FTIR est souvent utilisée en combinaison avec d'autres techniques de caractérisation, telles que la DRX, la spectroscopie Raman, la spectroscopie UV-Vis, etc., pour obtenir une image plus complète des propriétés des photocatalyseurs. [72,73].

I.1.7.5 Impacts environnementaux et économique

L'utilisation de polyphénols extraits des noix de pécan dans la synthèse de photocatalyseurs peut présenter certains avantages environnementaux et économiques :

I.1.7.5.1 Avantages environnementaux [76] [77]

- **Utilisation de ressources renouvelables** : Les polyphénols extraits des noix de pécan sont des composés d'origine végétale, ce qui signifie qu'ils proviennent de sources renouvelables. L'utilisation de ressources renouvelables contribue à réduire la dépendance aux matières premières non renouvelables et à la conservation des ressources naturelles.
- **Réduction des produits chimiques nocifs** : Les méthodes de synthèse à base de polyphénols peuvent éviter ou réduire l'utilisation de produits chimiques nocifs. Cela peut inclure l'élimination ou la réduction de l'utilisation de solvants toxiques ou de catalyseurs chimiques agressifs, ce qui réduit l'impact environnemental potentiel des procédés de synthèse.
- **Réduction des déchets chimiques** : Les méthodes de synthèse utilisant des polyphénols extraits des noix de pécan peuvent minimiser la production de déchets chimiques. Les approches de synthèse verte visent à optimiser les rendements de production et à minimiser la génération de sous-produits indésirables, contribuant ainsi à une production plus propre et à une réduction des déchets chimiques.

I.1.7.5.2 Avantages économiques

- **Disponibilité et coût des matières premières** : Les noix de pécan sont une source abondante de polyphénols, ce qui peut contribuer à la disponibilité et à la réduction

Chapitre I : Recherche bibliographique

des coûts des matières premières. L'utilisation de ressources végétales abondantes peut offrir des alternatives économiques aux matières premières conventionnelles plus coûteuses.

- **Potentiel commercial** : Les produits respectueux de l'environnement et durables ont une demande croissante sur le marché. La synthèse de photocatalyseurs à base de polyphénols extraits des noix de pécan peut offrir des avantages compétitifs sur le plan commercial en répondant à cette demande croissante et en ciblant des applications environnementales et durables.
- **Réduction des coûts de production** : La synthèse de photocatalyseurs à partir de polyphénols extraits des noix de pécan peut potentiellement réduire les coûts de production. Les polyphénols peuvent être extraits de manière efficace et économique, et les méthodes de synthèse peuvent être adaptées pour être plus économes en énergie et moins coûteuses en termes de réactifs et de conditions de réaction. . [78]

I.1.7.6 Future direction de la synthèse verte des photocatalyseurs

Les polyphénols extraits de noix de pécan sont des composés naturels riches en propriétés antioxydantes et peuvent également avoir des propriétés photocatalytiques intéressantes. L'utilisation de polyphénols extraits de noix de pécan dans la synthèse de photocatalyseurs présente des opportunités prometteuses pour développer des matériaux respectueux de l'environnement et efficaces.

Voici quelques-unes des routes futures possibles pour la synthèse des photocatalyseurs à partir de polyphénols extraits de noix de pécan. [79-81]

I.1.7.6.1 Optimisation des méthodes d'extraction

Les méthodes d'extraction des polyphénols à partir de noix de pécan peuvent être optimisées pour obtenir des rendements élevés et une pureté maximale. Des techniques d'extraction plus efficaces et respectueuses de l'environnement, telles que l'extraction assistée par ultrasons ou l'extraction à basse température, peuvent être explorées pour maximiser l'extraction des polyphénols. [79]

I.1.7.6.2 Modification des polyphénols

Les polyphénols extraits de noix de pécan peuvent être modifiés chimiquement pour améliorer leurs propriétés photocatalytiques. Par exemple, des groupes fonctionnels supplémentaires peuvent être introduits pour augmenter l'efficacité de la photocatalyse ou pour faciliter l'ancrage sur des supports spécifiques. Des études sur la structure-activité

Chapitre I : Recherche bibliographique

peuvent être réalisées pour optimiser les propriétés photocatalytiques des polyphénols modifiés. [80]

Caractérisation détaillée : Une caractérisation détaillée des photocatalyseurs à base de polyphénols extraits de noix de pécan est nécessaire pour comprendre leur structure

Composition et leurs propriétés : Des techniques de caractérisation avancées telles que la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) peuvent être utilisées pour étudier la morphologie, la structure cristalline et la distribution des composés sur la surface des photocatalyseurs.

I.1.7.6.3 Optimisation des conditions de synthèse

Les conditions de synthèse des photocatalyseurs à base de polyphénols doivent être optimisées pour maximiser l'activité photocatalytique. Cela peut inclure l'optimisation des ratios de réactifs, des températures de réaction, des temps de réaction, etc. Des études cinétiques peuvent également être réalisées pour comprendre les mécanismes de réaction impliqués dans la synthèse des photocatalyseurs. [81]

I.1.7.6.4 Évaluation des performances photocatalytiques

Les performances photocatalytiques des photocatalyseurs à base de polyphénols peuvent être évaluées à l'aide de tests standardisés, tels que la dégradation des polluants organiques ou la production d'hydrogène par l'activation de l'eau. Des études comparatives avec d'autres photocatalyseurs commerciaux ou synthétisés de manière conventionnelle peuvent être réalisées pour évaluer l'efficacité des photocatalyseurs à base de polyphénols. [81]

Chapitre II : Matériels et méthodes

Chapitre I I : Matériels et méthodes

II.1 Matériels

II.1.1 Le Matériel végétale

L'espèce végétale de la famille des Juglandacées, nommée « *Carya Illinoensis* », a été étudiée par nous. La partie externe des fruits de pacanier, incluant l'enveloppe vert de noix de pecan, la coquille et la membrane, a été choisie pour mener les expérimentations.

Les noix ont été récoltées avec leur enveloppe vert durant les mois d'octobre et novembre 2022 à partir de deux endroits situés à Blida et Boufarik (figure II. 1.a). Après la récolte des fruits, les coquilles vertes ont été séchées et les noix de pecan ont été concassées manuellement pour séparer la coquille et le DBA intérieure (figure II. 2.D).



Figure II. 3 Différentes parties de la noix de pecan [a] :enveloppe vert après le séchage [B]:fruit [C]:coquille [D] :DBA(Photo original 2023)

II.1.2 . Produits chimiques

Les tableaux suivants résument les différents produits chimiques utilisés dans notre expérimentation

Tableau II. 1 solvants chimiques

Produit	Marque
Ether de pétrole (40-60%)	Honeywell Reidel de haen
Méthanol (99%)	Chem Lab Supplies

Chapitre I I : Matériels et méthodes

Tableau II. 2 matières premières

Méthodes	Produits Chimiques
Screening phytochimique	<ul style="list-style-type: none"> - FeCl₃ - AlCl₃ - NaOH - Na₂CO₃ - Acide Acétique (CH₃COOH) - H₂SO₄ - HCl - CHCl₃ - Réactif de Wagner - Réactif de Mayer - Follin Ciocaltou - Acide Gallique (C₇H₆O₅) - Rutine (C₂₇H₃₀O₁₆) - Vanilline (C₈H₈O₃) - Catéchine (C₁₅H₁₄O₆) - Mg
Évaluation de l'activité anti-oxydante	- DPPH (C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆)
Synthèse des photocatalyseurs	<ul style="list-style-type: none"> - Na₂WO₄ - Zn(NO₃)₂ - HCl - CH₃OH

Chapitre I I : Matériels et méthodes

II.1.3 Instruments utilisés

Les principaux instruments utilisés sont cités dans le tableau suivant

Table II. 3 les principaux instrument utilisées

Instrument	Marque
Spectrophotomètre UV/Visible	SHIMADZU UV 1800
Spectrophotomètre IRTF	SHIMADZU FTIR-8900
Evaporateur Rotatif (RotaVap)	HEIDOLPH
Centrifugeuse	Micro centrifugeuse Centurion C1005
four a moufle	Nabertherm MORE THAN HEAT 30-300 000
agitateur magnétique chauffant	H20 series IBXinstrument
extracteur bain ultrason	Labsonic LBS2 séries
La diffraction des rayons X (DRX)	Rigaku

II.2 Préparation des échantillons

II.2.1 Séchage

L'enveloppe vert des noix de pécan est préalablement séchée avant d'être déposée dans une boîte en carton afin de garantir son parfait assèchement et son absence de contamination.



Avant [24]



après

Figure II. 4 Enveloppe vert avant et après le séchage (Photo originale 2023)

Chapitre I I : Matériels et méthodes

II.2.2 Broyage

En laboratoire, il est nécessaire de procéder au broyage de la coquille de façon à obtenir une poudre fine. En l'absence d'un broyeur électrique, il est envisageable d'utiliser un mortier pour fragmenter la coquille, puis de la réduire en poudre à l'aide d'un mixeur électrique. Si un broyeur électrique est disponible, il est recommandé d'effectuer le broyage avec un broyeur électrique de type F4 afin d'obtenir une poudre extrêmement fine.



Figure II. 5 Coquille broyées (photos original 2023)

II.2.3 Tamisage

Les poudres sont passées à travers différents tamis (100, 200, 400 μm) conformes aux normes AFNOR-ASTM pendant une durée de 20 minutes, ce qui a permis d'obtenir trois fractions pour chaque poudre. Les poudres obtenues ont ensuite été séparées en trois parties

- Partie I : Diamètre inférieur à 100 micromètres
- Partie II : 100 micromètres < diamètre < 200 micromètres
- Partie III : 200 micromètres < diamètre < 400 micromètres

Note : Les particules dont le diamètre dépasse 400 micromètres n'ont pas été sélectionnées. L'analyse a été effectuée séparément pour chacune de ces fractions. Les trois parties (Coquille, enveloppe vert et membrane).

Chapitre I I : Matériels et méthodes



Figure II. 6 Tamiseur(photo original 2023)

II.3 Extraction des composés phénoliques :

II.3.1 Extraction Par bain ultrason :

L'extraction par ultrasons est une technique d'extraction des composés chimiques qui se révèle plus efficace que les méthodes d'extraction traditionnelles en faisant appel à des ondes sonores de haute fréquence. Ces ondes sonores génèrent des bulles à l'intérieur de l'échantillon, lesquelles implosent, libérant ainsi les composés. Cette méthode est largement utilisée dans divers domaines, tels que la chimie, la pharmacologie et l'industrie alimentaire.

II.3.1.1 Délipidation :

Dans un bécher, une quantité de 10 g de poudre est ajoutée à 60 ml d'éther de pétrole, puis le mélange est agité pendant une durée de 10 minutes. Par la suite, le mélange est filtré à l'aide d'une filtration sous vide. Le solide déposé est récupéré en vue de l'extraction des polyphénols.

II.3.1.2 Extraction des polyphénols

La poudre préalablement dispersée est ajoutée à un bécher contenant 60 ml de méthanol, puis placée dans un bain ultrasonique en respectant les paramètres optimisés (température et durée).

Le temps d'extraction dans le bain ultrasonique est de 25 minutes, à une température de 80 °C. Après refroidissement, le solvant méthanolique contenant les polyphénols est récupéré en vue de l'étape suivante.

Chapitre I I : Matériels et méthodes

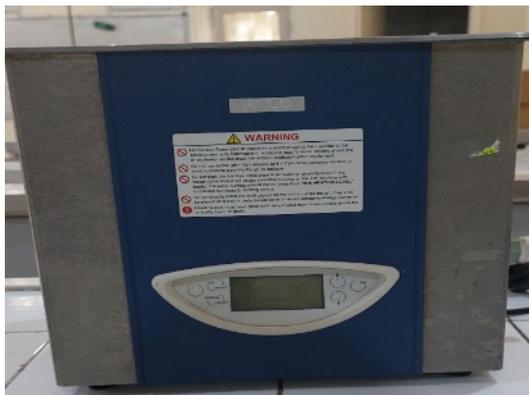


Figure II. 9 L'extracteur bain ultrason

II.3.2 Extraction par soxhlet

II.3.2.1 Délipidation :

Dans une cartouche en papier filtre, une quantité de 50 g de chaque fraction de poudre est placée. Ensuite, cette cartouche est insérée dans un appareil de Soxhlet, équipé d'un réfrigérant. Dans un ballon, une quantité de 250 ml d'éther de pétrole est versée, puis le mélange est porté à ébullition. Le solvant s'évapore et se condense tout en restant en contact avec la matière végétale. À chaque cycle d'extraction (siphonage), la solution collectée dans le ballon devient de plus en plus riche en soluté. La récupération du solvant enrichi en substances solubles s'effectue dans un ballon en effectuant un seul siphonage de l'éther de pétrole.

II.3.2.2 Extraction des polyphénols

En suivant les mêmes étapes que celles utilisées dans le protocole de dilapidation, mais avec cette fois-ci 4 cycles de siphonage, la même cartouche est traitée avec du méthanol afin de récupérer la fraction polaire. Le premier siphonage a une durée d'une heure, tandis que les cycles suivants durent entre 20 et 30 minutes.

II.3.3 Evaporation :

À l'aide d'un évaporateur rotatif de type Heidolph, les solvants des différents échantillons ont été évaporés. Ensuite, les extraits secs obtenus ont été placés dans des boîtes de pétri en verre et laissés pendant 24 heures jusqu'à ce que le solvant soit totalement évaporé. Les extraits secs ont été conservés et concassés dans des tubes en verre jusqu'à leur utilisation ultérieure pour les différents tests.

Chapitre I I : Matériels et méthodes

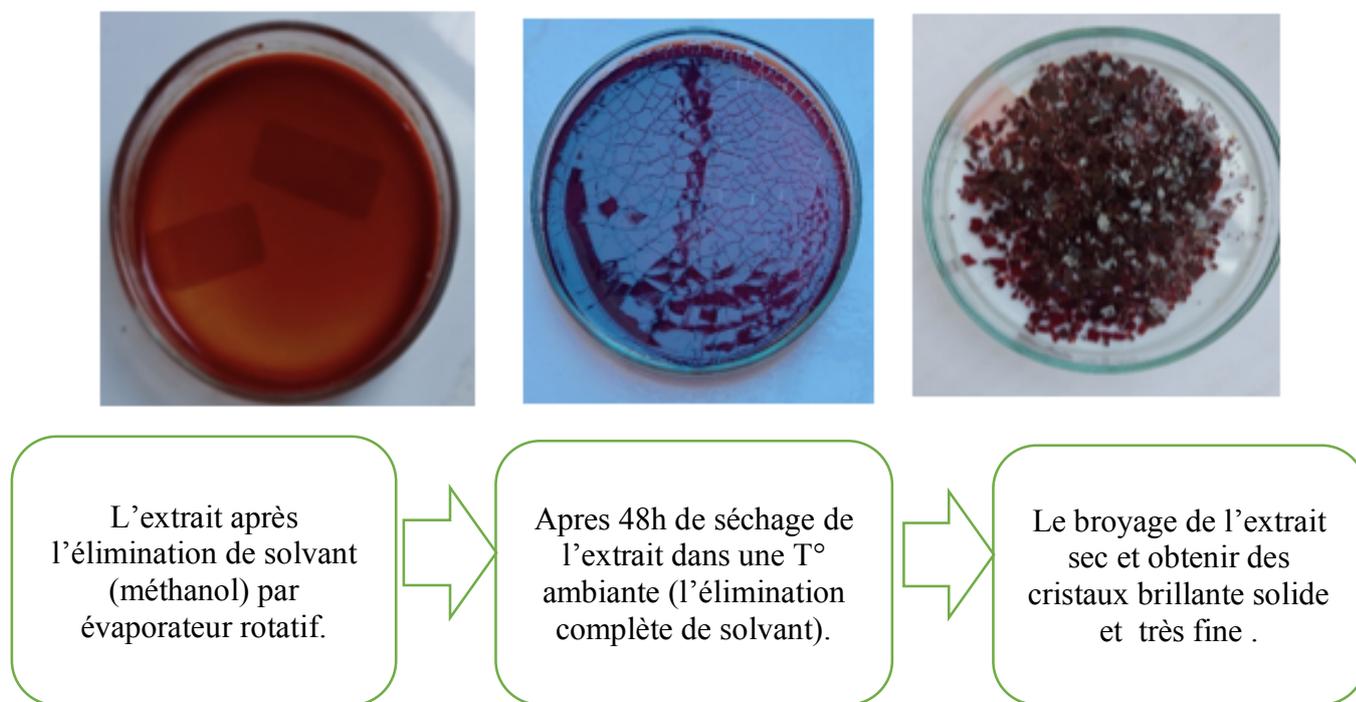


Figure II. 12 L'extrait méthanolique avant et après séchage

II.4 Détermination de rendement d'extraction :

Le rendement de l'extrait méthanolique est défini comme le pourcentage de la quantité de soluté d'extrait par rapport à la quantité initiale de soluté. Il s'agit d'une mesure de l'efficacité d'un processus d'extraction.

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{Ps}{Pp} \times 100$$

Où les variables suivantes représentent :

Ps : Poids de l'extrait sec en gramme (g).

Pp : Poids de la poudre en gramme (g).

II.5 Analyse phytochimique

II.5.1 Analyse quantitative

Plusieurs tests phytochimiques ont été effectués sur les extraits méthanoliques pour identifier les groupes chimiques qu'ils contiennent. Des réactifs de coloration et de précipitation ont été utilisés pour cela [82].

- **Les polyphénols** : 0.2 ml d'extrait méthanolique de coquille de noix de pacane 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 ajoutée à l'ensemble après 20 min d'incubation à l'obscurité.

Chapitre I I : Matériels et méthodes

L'apparition de la couleur bleue confirme la présence des polyphénols. [83]

- **Les 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 [84].
- **Les 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 [85].

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

Réactif de Wagner : Dans 75 ml d'eau distillée, dissoudre 2g de KI et 1.27g de I₂. Le volume obtenu est ajusté à 100ml avec l'eau distillée.

Réactif de Mayer : Dissoudre 1.358 g d'HgCl₂ 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.

- **Les tanins** : On ajoute à 2 ml de chaque extrait et quelques gouttes de FeCl₃ à 1% Pour détecter la présence des tanins, La couleur vire au bleu noir en présence de tanins galliques et au bleu verdâtre en présence de tanins catéchiques (tanins condensés) [86].
- **Les 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 [87].
- **Les saponines** : A 5ml de chaque extrait on ajoute 10 ml d'eau distillée, le tout est agité avec 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. [88]
- **Les 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 [89].

Chapitre I I : Matériels et méthodes

II.5.2 Analyse quantitative

II.5.2.1 Dosages des polyphénols :

Les polyphénols ont été déterminés spectrophotométriquement par la méthode de Folin-Ciocalteu. [83]

0,2 ml de l'extrait méthanolique dilué (200 µg/ml) ont été additionnés avec 1 ml du réactif de Folin-Ciocalteu (1/10). Le mélange est laissé reposer 5 minutes à l'obscurité. Par la suite, 0.8 ml de la solution Na₂CO₃ (7,5%) a été ajouté à l'ensemble. Après

30 minutes d'incubation à 23°C, l'absorbance a été mesurée à 750 nm contre un blanc sans extrait.

La quantification des polyphénols a été faite en fonction d'une courbe d'étalonnage linéaire ($Y = aX + b$) réalisée par un extrait étalon, l'acide gallique, à différentes concentrations dans les mêmes conditions que l'échantillon (Annexe 1). Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent acide gallique par gramme d'extrait brute (mg EAG/g EB).

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 5 minutes, 0.8 ml de carbonates de sodium à 7.5% sont ajoutés puis maintenus à l'obscurité pendant 30 minutes.

A température ambiante. L'absorbance de chaque solution a été mesurée à une longueur d'onde de 750 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.

II.5.2.2 Dosage des tanins condensés :

Nous avons utilisé la méthode de la vanilline avec l'HCL pour déterminer la teneur en tanin condensés. Cette méthode dépend de la réaction de la vanilline avec le groupement flavonoïde terminal des TCs, ce qui entraîne la formation de complexes rouges. Les tanins ont la propriété de se transformer en anthocyanidols de couleur rouge par réaction avec la vanilline. Pour chaque extrait

Nous avons ajouté un volume de 50 µl à 1500 µl de la solution vanilline/méthanol à 4% et avons mélangé vigoureusement. Nous avons ensuite ajouté 750 µl d'acide chlorhydrique concentré (HCl) et laissé le mélange réagir à température ambiante pendant 20 minutes.

Chapitre I I : Matériels et méthodes

Nous avons mesuré l'absorbance à 550 nm contre un blanc. Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé différentes concentrations allant de 0 à 1000 µg/ml à partir d'une solution mère de la catéchine. [90].

II.5.2.3 Dosage des flavonoïdes :

La méthode à l'AlCl₃ a été employée pour la détermination de la teneur des extraits en flavonoïdes.

Un millimètre et demi (1,5ml) de l'extrait phénolique (2mg/ml) ont été ajoutés à un volume égal d'une solution de 2% AlCl₃. Le mélange a été vigoureusement agité, et l'absorbance a été lue à 430 nm, après 30 minutes d'incubation à température ambiante.

Une courbe d'étalonnage ($Y = a X + b$) réalisée par la routine à différentes concentrations pratiquée dans les mêmes conditions opératoires que les échantillons a servis pour la quantification des flavonoïdes. La teneur en flavonoïdes a été exprimée en milligramme équivalent rutine par gramme d'extrait brute (mg EQ/g EB). [84]

II.6 Evaluation de l'activité antioxydante des extraits phénoliques des plantes étudiées Activité anti-radicalaire (DPPH)

Principe

Lorsque le DPPH est réduit par un composé anti-radicalaire, il subit une transition de spin qui entraîne une absorption de la lumière dans la gamme de la longueur d'onde de 512-517nm, ce qui se traduit par un changement de couleur du violet au jaune.

La quantité de couleur jaune produite et inversement proportionnelle a la capacité antioxydante des composés présents dans le milieu [91].

Mode opératoire :

Pour réaliser l'analyse, on ajoute 2,9 ml de la solution méthanolique de DPPH (0,025 g/l) à 100 µl de la solution de chaque extrait à différentes concentrations (5,10,25, 50, 100et 200 µg/ml). Après agitation vigoureuse, les tubes sont incubés à température ambiante et à l'obscurité pendant 30 minutes. La longueur d'onde d'absorption maximale a été préalablement déterminée et toutes les lectures sont effectuées à 515 nm. Les échantillons, les antioxydants de référence (l'acide gallique) et le témoin sont préparés dans les mêmes conditions opératoires.

L'activité anti-radicalaire est estimée selon l'équation (1) suivante :

$$\text{Activité anti - radicalaire (\%)} = (AT - AE / AT) \times 100 \quad (1)$$

OÙ les variables suivantes représentent :

Chapitre I I : Matériels et méthodes

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

AE : Absorbance de l'échantillon après 30 min d'incubation

II.6.1 Détermination de la concentration inhibitrice médiane (IC50) :

L'IC50 est la quantité ou la concentration d'antioxydants nécessaire pour inhiber ou faire disparaître 50% des radicaux. Les IC50 sont calculées graphiquement par des pourcentages d'inhibition en fonction des différentes concentrations des extraits testés. Pour chaque extrait ou antioxydant de référence, on établit une courbe de régression linéaire afin de calculer l'IC50 qui permettra la caractérisation du pouvoir antioxydant des extraits. Une faible valeur de l'IC50 indique une forte activité anti-oxydante [92].

II.7 L'analyse par infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode utilisée pour identifier les molécules organiques et inorganiques en se basant sur leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration spécifiques de liaisons chimiques, permettant ainsi de déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique simple et rapide pour déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Elle mesure l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500 cm^{-1} [93].

Préparation pour l'analyse :

- Réduire en poudre 3 mg d'un échantillon avec 20 mg de KBr dans un mortier en Agathe.
- Mettre le mélange dans le moule pour obtenir une pastille translucide.
- Mettre le moule dans la presse à pastille et presser l'échantillon jusqu'à 5 tonnes maximum.
- Démouler la pastille de KBr avec l'échantillon,
- Placer la pastille dans le support et analyser dans l'appareil IR.

II.8 Synthèse de des NPs de ZnO :

II.8.1 Préparation aqueuse de la carya illinois :

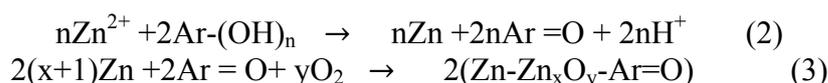
À partir de l'extrait aqueux de la *Carya illinoensis* : Synthèse des NPs d'oxyde de zinc en utilisant une méthode de synthèse verte avec l'extrait aqueux F2M.

Dans un premier temps, l'extrait aqueux a été préparé en mélangeant 1,8 g de poudre F2M avec 30 ml d'eau sous agitation à une température de 60 °C pendant 1 heure, suivi d'une filtration.

Chapitre I I : Matériels et méthodes

Ensuite, 3 g de nitrate de zinc hexahydraté ont été ajoutés à 30 ml de l'extrait chauffé à 60 °C. Le mélange a été continuellement agité à cette température jusqu'à ce qu'il prenne une teinte jaunâtre, ce processus prenant environ 1 heure. La température de réaction a joué un rôle crucial dans le rendement des nanoparticules. Par la suite, la pâte obtenue a été calcinée dans un four à 400 °C pendant environ 2 heures, puis le résidu a été lavé à plusieurs reprises avec de l'éthanol et de l'eau distillée. La poudre a ensuite été séchée à 100 °C. Les NPs d'oxyde de zinc obtenues étaient prêtes pour la caractérisation [94].

Le mécanisme plausible de formation des NPs de ZnO obtenues à partir des extraits aqueux M2 peut être décrit dans l'Équations (2) et (3) :



II.8.2 Préparation méchanique de la carya illinois :

Les NPs d'oxyde de zinc ont été synthétisées en utilisant une méthode de synthèse verte avec un extrait méthanolique F2M.

Dans un premier temps, l'extrait a été préparé en introduisant 0,53 g de polyphénols extraits de F2M dans 30 ml de méthanol sous agitation à une température de 60 °C pendant 1 heure, suivi d'une filtration. Ensuite, 3 g de nitrate de zinc hexahydraté ont été ajoutés à 30 ml de l'extrait chauffé à 60 °C. Le mélange a été continuellement agité à cette température jusqu'à ce qu'il prenne une teinte jaunâtre, ce processus prenant environ 1 heure. La température de réaction a joué un rôle important dans le rendement des nanoparticules. Par la suite, la pâte obtenue a été calcinée dans un four à 400 °C pendant environ 2 heures, puis le résidu a été lavé plusieurs fois avec de l'éthanol et de l'eau distillée. La poudre a ensuite été séchée à 65 °C. Les NPs d'oxyde de zinc ont été obtenues et étaient prêtes pour la caractérisation.

II.9 Synthèse des NPs de WO₃

II.9.1 Extraction aqueuse de la carya illinois :

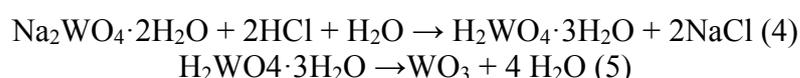
Trois grammes de poudre de la coquille M2 ont été soumis à une ébullition avec 50 ml d'eau distillée à une température de 50 °C pendant une durée d'une heure. L'extrait aqueux obtenu, présentant un pH de 5,9, a ensuite été refroidi à température ambiante, filtré à l'aide d'un papier filtre Whatman No.1, puis conservé à une température de 4 °C en vue d'une utilisation future (figure II. 9 (a)).

Chapitre I I : Matériels et méthodes

D'autre part, une solution de tungstate de sodium à une concentration de 0,25 M a été préparée en dissolvant 8,25 g de ce sel dans 50 ml d'eau distillée, tout en agitant continuellement et en chauffant doucement jusqu'à ce que le sel soit uniformément mélangé (figure II. 9 (b)). Dans une procédure de synthèse typique, 50 ml de l'extrait aqueux de la poudre de la coquille M2 ont été versés lentement dans 50 ml de la solution précurseur de tungstène de sodium à une concentration de 0,25 M.

Le mélange a ensuite été chauffé progressivement à 100 °C sous agitation magnétique continue pendant une heure, jusqu'à ce que la couleur du mélange passe du brun au verdâtre (figure II. 9 (c)). Le mélange susmentionné a ensuite été acidifié en ajoutant goutte à goutte 0,5 ml d'HCl (30 %), tout en continuant de remuer, jusqu'à obtenir un précipité verdâtre de $WO_3 \cdot nH_2O$ (figure II. 9 (d)) [95].

La réaction chimique complète est comme indiquée dans **Équations (4) et (5)**.



Après refroidissement à température ambiante, le mélange obtenu a été lavé trois fois avec de l'eau distillée après chaque centrifugation à 3500 rpm pour 5 minute pour enlever tout indésirable impuretés. Enfin, le précipité vert a été recueilli avec une boîte de Pétri et séché au micro-ondes four à 100 °C. La poudre séchée est ensuite recuite à l'air à une température de 600 °C pendant 2 heures, et la poudre jaune pâle résultante, Figure II. 9 (d), a été soigneusement emballée pour prochaine caractérisation et application. [95]

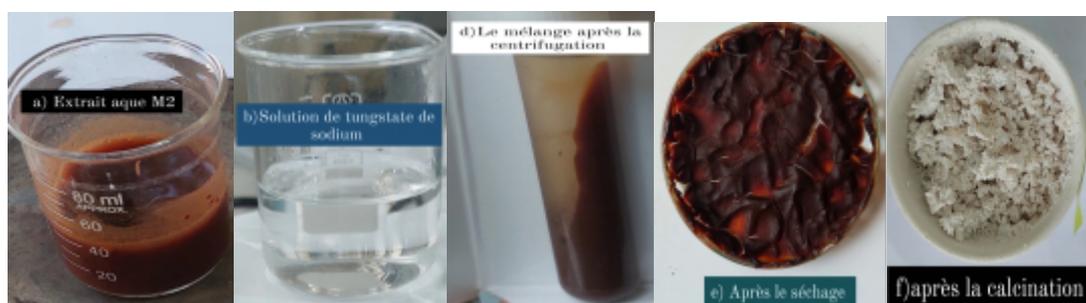


Figure II. 9 les étapes de la synthèse de WO_3 a partir de l'extrait aqueux de la carya illinois
a) extrait aqueux M2 b) solution de tungstate de sodium d) le mélange après la centrifugation e) après séchage f) après la calcination

II.9.2 Préparation méthanolique de la carya illinois :

Une quantité de 0,879 g d'extrait méthanolique M2 a été portée à ébullition avec 50 ml de méthanol à une température de 50 °C pendant une durée d'une heure. Parallèlement, une

Chapitre I I : Matériels et méthodes

solution de tungstate de sodium à une concentration de 0,25 M a été préparée en dissolvant 8,25 g de ce sel dans 50 ml d'eau distillée, tout en maintenant une agitation continue et en chauffant doucement jusqu'à obtenir une dissolution homogène du sel (figure 1(b)).

Dans une procédure de synthèse typique, 50 ml de l'extrait méthanolique ont été ajoutés lentement à 50 ml de solution précurseur de tungstène de sodium à une concentration de 0,25 M. Le mélange a été chauffé progressivement à 100 °C sous agitation magnétique continue pendant une heure, jusqu'à ce que la couleur du mélange passe du brun au verdâtre (figure 1(c)). Ensuite, le mélange susmentionné a été acidifié par ajout goutte à goutte de 0,5 ml d'acide chlorhydrique (30 %) tout en continuant de remuer, afin d'obtenir un précipité verdâtre de $WO_3 \cdot nH_2O$. Après refroidissement à température ambiante, le mélange obtenu a été soumis à trois lavages successifs avec de l'eau distillée et du méthanol après chaque centrifugation à 3500 tr/min pendant 5 minutes, permettant ainsi l'élimination de toutes les impuretés indésirables. Enfin, le précipité vert a été collecté dans une boîte de Pétri et séché au micro-ondes à une température de 100 °C. La poudre séchée a ensuite été soumise à une recuisson à l'air à une température de 600 °C pendant 2 heures, donnant ainsi naissance à une poudre jaune pâle (Figure 1(d)), qui a été soigneusement conditionnée en vue de sa future caractérisation et application. [95].

Calcul de rendement :

Le rendement de la synthèse est le pourcentage de la quantité de NPs expérimental par rapport à la quantité des NPs théorique. C'est une mesure de l'efficacité d'un processus d'extraction

$$\text{Rendement de la synthèse (\%)} = \frac{m_E}{m_T} \times 100 \quad (6)$$

OÙ les variables suivantes représentent :

m_E : masse des NPs expérimental en gramme (g).

m_T : masse des NPs théorique en gramme (g).

II.10 Caractérisation des NPs

II.10.1 Analyse de diffraction des rayons X

Le processus de réalisation d'une analyse de diffraction des rayons X (DRX) pour les NPs implique plusieurs étapes. Tout d'abord, les NPs sont dispersées et montées sur un porte-échantillon. Ensuite, l'échantillon est positionné dans l'instrument de DRX. L'instrument émet un faisceau de rayons X qui est dirigé vers l'échantillon, et le motif de diffraction est capturé par un détecteur. Le motif de diffraction est traité pour déterminer la structure cristalline et d'autres caractéristiques des nanoparticules. Les résultats sont interprétés et

Chapitre I I : Matériels et méthodes

utilisés pour une caractérisation ultérieure. La DRX est une technique puissante pour étudier l'arrangement atomique des nanoparticules. [96]

II.10.2 Détermination de bande interdite :

La mesure expérimentale de la bande interdite à l'aide de la spectroscopie UV-Vis implique la préparation de l'échantillon en poudre dans une quantité d'éthanol, à l'aide d'un bain ultrason pour bien disperser le photocatalyseur dans le solvant.

L'échantillon sera introduit au spectromètre UV-vis. Après des calculs théoriques, la bande interdite sera déterminer [97,98].

II.11 L'Activité photocatalytique :

II.11.1 L'activité photocatalytique des NPs WO_3 sous lumière visible :

L'activité photocatalytique des NPs d'oxyde de tungstène synthétisés a été étudiée en testant leur potentiel de dégradation du colorant bleu de méthylène sous la lumière visible.

80 mg d'oxyde de tungstène ont été ajoutés à 80 ml de la solution de colorant de 0,4 M et la solution a été agitée pour assurer l'équilibre d'adsorption/désorption du colorant sur la surface du photocatalyseur. 2ml de la solution ont été prélevés chaque les 2 min. Ensuite, la solution a été exposée directement à la lumière du soleil. Après un intervalle de temps fixe de 10 minutes, 2 ml d'échantillons ont été prélevés, centrifugés à 5000 tr/min pendant 20 minutes et analysés par un spectrophotomètre UV-Visible [99].

II.11.2 L'activité photocatalytique des NPs de ZnO sous lumière UV :

L'activité photocatalytique des de ZnO a été étudiée en testant leur potentiel de dégradation du colorant bleu de méthylène sous irradiation UV. Dans une expérience typique, 80 mg d'oxyde de Zinc ont été ajoutés à une solution de colorant de 0,2 M et la solution a été agitée pour assurer l'équilibre d'adsorption/désorption du colorant sur la surface du photocatalyseur. En prélevant 2 ml chaque les 15 min. Ensuite, la solution a été exposée directement à une lampe UV. Après un intervalle de temps fixe de 10 minutes, 2 ml d'échantillons ont été prélevés, centrifugés à 5000 tr/min pendant 20 minutes et analysés par un spectrophotomètre UV-Visible. Les spectres d'absorption du colorant ont diminué de manière significative avec le temps, ce qui indique la dégradation du colorant [100].

Chapitre III : Résultats et Discussion

References bibliographiques

III.1 Tamisage

Les valeurs obtenues et enregistre au niveau de tableau III.1 :

Tableau III. 1 : quantité des différentes fractions coquilles et membranes

Quantité (g)	Diametre (%)				Total
	<100	100-250	250-400	>400	
Coquille	8,64	7,77	7,36	76,15	99,92
Membrane	16,38	29,94	47,62	5,67	99,61
Coquille verte	29,51	22,28	26,98	21,04	99,81

En examinant les mesures obtenues, nous constatons que les quantités les plus importantes, pour les deux parties (coquille et coquille verte) parmi les fractions utilisées, se trouvent dans la fraction fine (8,64% et 29,51%), c'est-à-dire les particules ayant un diamètre inférieur à 100 μ m. Pour la partie DBA la fraction entre 200 μ m et 400 μ m a la plus importante quantité (%).

De plus, nous remarquons que la fraction non utilisée, c'est-à-dire les particules ayant un diamètre supérieur à 400 μ m, est très élevée, en particulier pour la partie coquille. En général, les quantités récupérées au niveau de le DBA sont nettement supérieures à celles de la coquille pour les trois fractions.

III.2 Rendement d'extraction

En se basant sur les deux procédés d'extraction appliqués à toutes les fractions de la coquille et de la membrane, nous avons évalué le rendement en calculant la différence entre la masse initiale de la matière végétale et la masse de l'extrait brut obtenue.

Les résultats obtenus regroupés dans le tableau III.2.

Chapitre I I I : Résultats et discussion

Tableau III. 2 : rendement d'extraction de déferlante fraction enveloppe vert et coquille et DBA par deux méthodes d'extraction soxhlet et bain ultrason

Echantillon	Rendement (%)	
	Par Ultrason	Par soxhlet
F1M	25.2	4,48
F1C	20.3	2.34
F1CV	1.6	0.52
F2M	29.3	6.76
F2C	13.2	4.66
F2CV	1.1	0.98
F3M	21.9	4.1
F3C	2.6	4.66
F3CV	0.9	1.4

D'après les valeurs enregistrées dans le tableau, nous pouvons formuler les observations suivantes :

En général, pour toutes les fractions issues de la coquille verte, de la coquille et de le DBA de la noix de pécan, les rendements les plus élevés sont obtenus grâce à la méthode d'extraction par bain à ultrasons.

Pour la partie coquille, nous notons que la méthode par ultrasons présente le rendement le plus élevé pour la première fraction (20,3%), tandis que pour la méthode Soxhlet, les rendements des deuxième et troisième fractions sont identiques (4,66%).

En ce qui concerne la partie membrane, la méthode par ultrasons affiche le rendement le plus élevé pour la deuxième fraction (29,3%), tandis que pour la méthode Soxhlet, c'est la deuxième fraction (f2m) qui présente le meilleur rendement (6,76%).

Quant à la coquille verte, la troisième fraction présente le meilleur rendement avec la méthode Soxhlet (1,4%), tandis que la première fraction obtient le meilleur rendement avec la méthode par bain à ultrasons (1,6%).

Chapitre III : Résultats et discussion

Une comparaison entre les résultats de la coquille verte, de la coquille et de la DBA met en évidence que, pour les deux méthodes, les rendements les plus élevés sont obtenus avec la DBA pour l'ensemble des fractions.

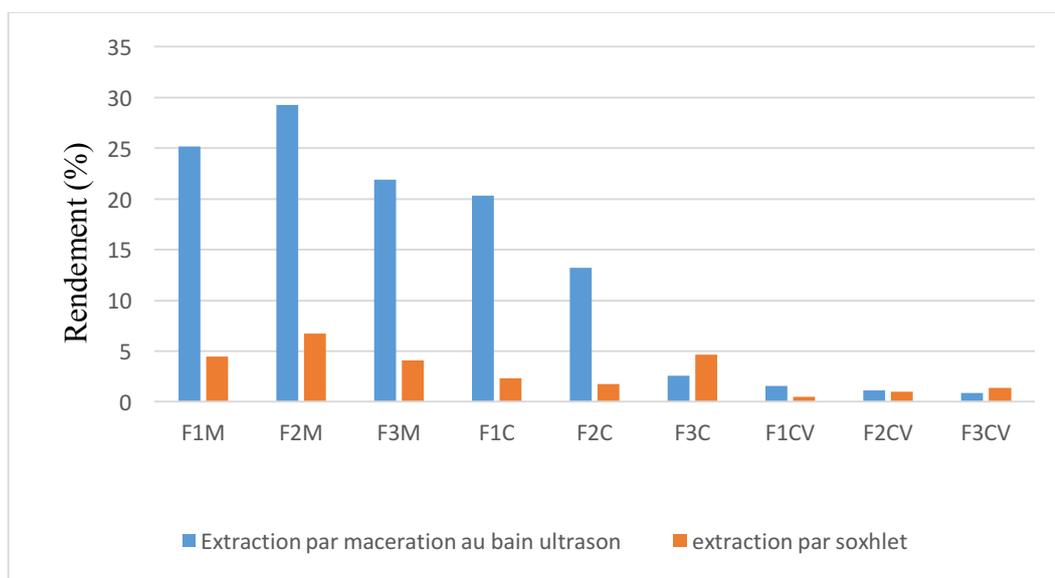


Figure III. 1 histogramme de rendement d'extractions

III.3 Les résultats de screening phytochimique

Les résultats de la détection de certains métabolites secondaires dans les trois extraits méthanoliques sont présentés dans l'histogramme ci-dessus.

Les résultats expérimentaux des tests phytochimiques réalisés sur les deux parties de la plante (les coquilles et les membranes de noix de pacane) indiquent la présence des trois groupes de composés bioactifs : les flavonoïdes, les tanins et les polyphénols.

III.3.1 Les résultats de screening phytochimique

III.3.1.1 La coquille et le DBA de la noix de pécan

Les résultats expérimentaux des tests phytochimiques réalisés sur les deux parties de la plante (les coquilles et les membranes de noix de pécan) mentionnés dans la Figure III. 2 indiquent la présence des trois groupes de composés bioactifs : les flavonoïdes, les tanins et les polyphénols.

Chapitre III : Résultats et discussion

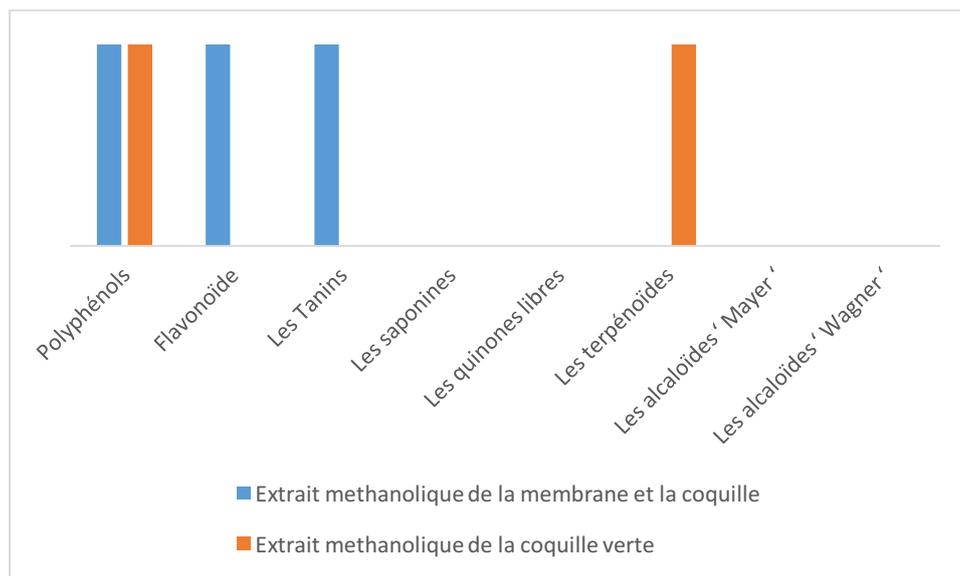


Figure III-2 Résultats de screening phytochimique

- Les flavonoïdes de type flavones, qui se distinguent par leur couleur rose orangé, ont été détectés dans l'extra
- L'apparition de la couleur verte noirâtre reflète la présence des composés phénoliques dans l'extrait méthanolique
- Les tanins catéchique présents dans l'extrait méthanolique



Figure III-3 Résultats positifs de screening phytochimique pour la coquille et la membrane

- L'extrait méthanolique ne contient pas d'alcaloïdes ni de quinones libres.
- D'autre par l'absence des saponines et les terpénoïdes dans l'extrait méthanolique.

Chapitre III : Résultats et discussion



Figure III-4 Résultats négatives de screening phytochimique pour la coquille et la membrane

III.3.1.2 L'enveloppe vert :

- L'apparition de la couleur verte noirâtre reflète la présence des composés phénoliques dans l'extrait méthanolique.
- Formation de deux phases et un couleur marron à l'interphase indique la présence de terpénoïdes.

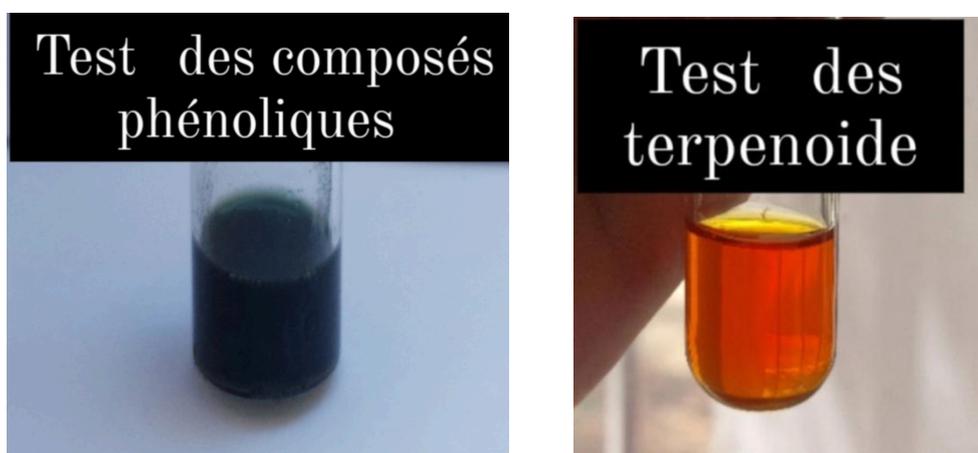


Figure III-5 Résultats positives de screening phytochimique pour la coquille verte

- L'extrait méthanolique ne contient pas d'alcaloïdes ni de quinones libres.
- D'autre part l'absence des saponines, les flavonoïdes et les tanins.



Figure III-6 Résultats négatives de screening phytochimique pour la coquille verte

Chapitre III : Résultats et discussion

III.4 Analyse quantitative

III.4.1 Dosage du polyphénol

Les quantités de phénols totaux ont été déterminées à partir de l'équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage, établie en utilisant l'acide gallique comme étalon. (Tableau III.4).

La courbe d'étalonnage de l'acide gallique

La solution mère 10 mg de l'acide gallique dissoudre dans 100 ml de méthanol.

Tableau III. 3 Dosage de l'acide gallique

C (µg/ml)	0	20	40	60	80	100
Abs	0	0.2678	0.4051	0.5315	0.6765	0.9355

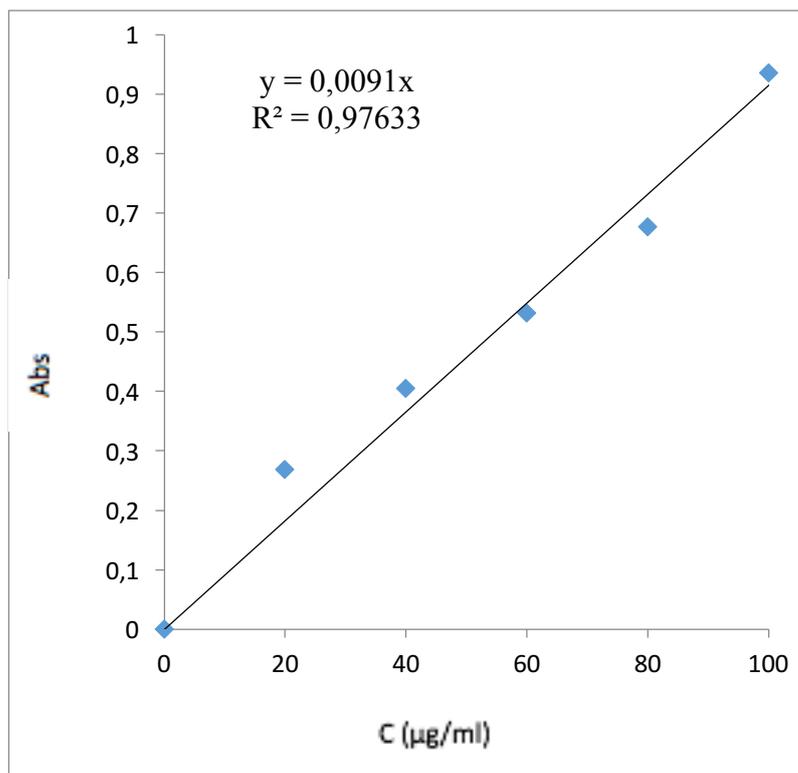


Figure III. 7: courbe d'étalonnage d'acide gallique

Chapitre III : Résultats et discussion

Préparation de notre extrait on a mesuré le dosage de polyphénol de 3 échantillon différents (tableau III -5), l'enveloppe vert, coquille et DBA par la méthode d'extraction ultrason.

Tableau III.4 dosage polyphénol des 3 échantillons

Echantillon	F2M	F1C	F1CV
Abs	1.3506	0.8596	0.9611
C($\mu\text{g/ml}$)	148.42	94.46	105.62

Les concentrations en polyphénols totaux des échantillons varient de 94,46 à 148,42 ($\mu\text{g/ml}$). L'échantillon F2M présente la concentration la plus élevée en phénols, avec 148,42 ($\mu\text{g/ml}$). Ces résultats indiquent que les coquilles de noix de pécan sont riches en composés phénoliques [101].

III.4.2 Dosage des flavonoïdes

Les concentrations en flavonoïdes des extraits ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage établie en utilisant la rutine comme étalon (**Figure III -8**).

Préparation de la solution mère Une quantité de 4 mg de rutine est diluée dans 100 ml de méthanol.

On prélève 25 μl de la solution mère à laquelle on ajoute 75 μl d'éthanol, 5 μl d'une solution d' AlCl_3 (2,5% dans le méthanol) et 140 μl d'eau distillée. Le mélange est agité et laissé à température ambiante pendant 30 minutes. Après cette période, la solution préparée est diluée en ajoutant 2,2 ml de méthanol, puis elle est soumise à une analyse par spectroscopie UV-visible pour évaluation.

Les concentrations de la rutine

Tableau III. 5 Dosage de la rutine

C ($\mu\text{g/ml}$)	0	25	50	75	100
A	0	0,11	0,41	0,73	1,01

Chapitre III : Résultats et discussion

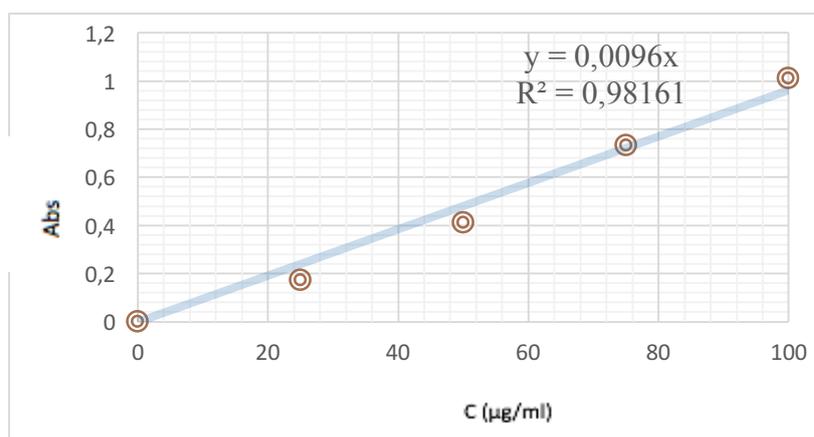


Figure III. 8 : courbe d'étalonnage de la rutine

Préparation de notre extrait 250µl de solutions fis + 750µl méthanol + 50 µl de $ALCL_3$ + 1400 µl d'eau distillée.

On a mesuré le dosage des flavonoïdes de deux fractions

Tableau III. 6 concentration des deux échantillons

Echantillon	F2M	F1C
A	0,969	0,975
C(µg/ml)	100,94	101,56

Les résultats présentés dans le tableau III -6 démontrent que les concentrations en flavonoïdes totaux ne varient pas significativement entre les différents échantillons. F1C présente la teneur maximale en flavonoïdes (101,560 µg/ml), suivi de près par F1C qui affiche des concentrations légèrement inférieures (100,94 µg/ml). Ces résultats confirment également la présence d'une teneur totale en flavonoïdes significative dans les coques de noix de pécan [102].

III.4.3 Dosage des tanins condensé

La quantité de tanins a été évaluée en utilisant la courbe d'étalonnage établie avec la catéchine comme étalon. Les résultats ont été déterminés à partir de l'équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage . (Tableau III -7).

La courbe d'étalonnage de catéchine

La solution mère : 100 mg de catéchine dissoudre dans 10 ml de méthanol.

Les concentrations :

Chapitre I I I : Résultats et discussion

Tableau III. 7 Dosage de la catéchine

C (µg/ml)	0	125	326	416	576
A	0	0,373	0,665	0,874	0.1.254

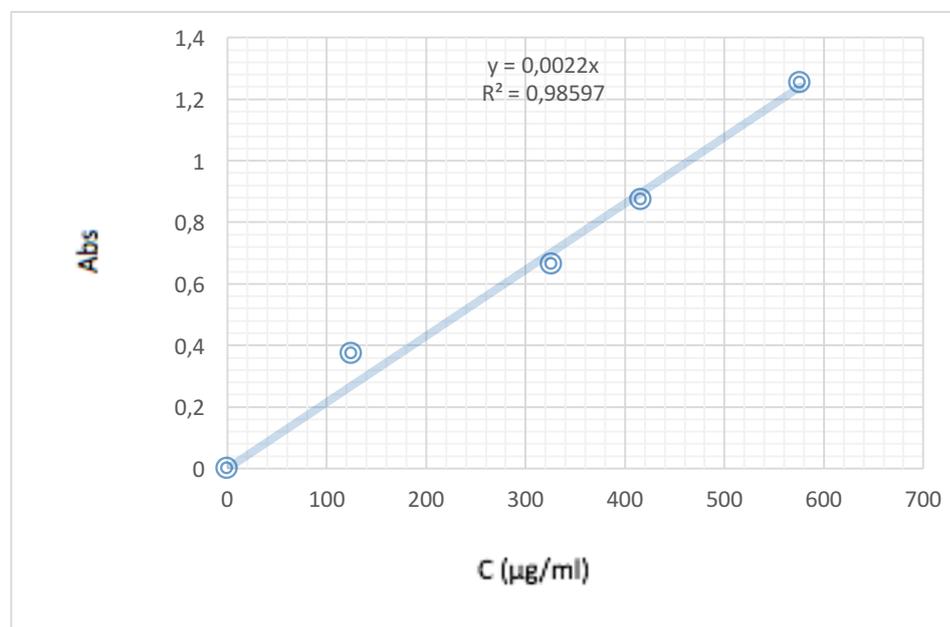


Figure III. 9: courbe d'étalonnage catéchine

Préparations de notre extrait on a mesuré le dosage des tanins condensés de 2 échantillons. (50 µl de solutions fis + 1,5 vanilline + 0,75 HCL).

Tableau III. 8 concentrations des 2 échantillons

Echantillon	F2M	F1C
A	0,18781	0,21092
C(µg/ml)	56,43461	337,8152

Ce dosage révèle que les coquille de noix de pecan renferme les plus importantes teneurs en tanins condensés, avec F1C une valeur de 337,8152 µg/ml. En revanche, F2M a enregistré une teneur moins élevée, ça concentration a atteint 56,43461 µg/ml respectivement. La présence des tanins suggère la capacité de notre plante à jouer un rôle en tant qu'agent antioxydant [103].

Chapitre III : Résultats et discussion

III.5 Evaluation de l'activité antioxydant

L'analyse révèle que les coquilles de noix de pécan contiennent des concentrations élevées de tanins condensés, La présence de tanins suggère la capacité de la plante à jouer un rôle majeur en tant qu'agent antioxydant [103].

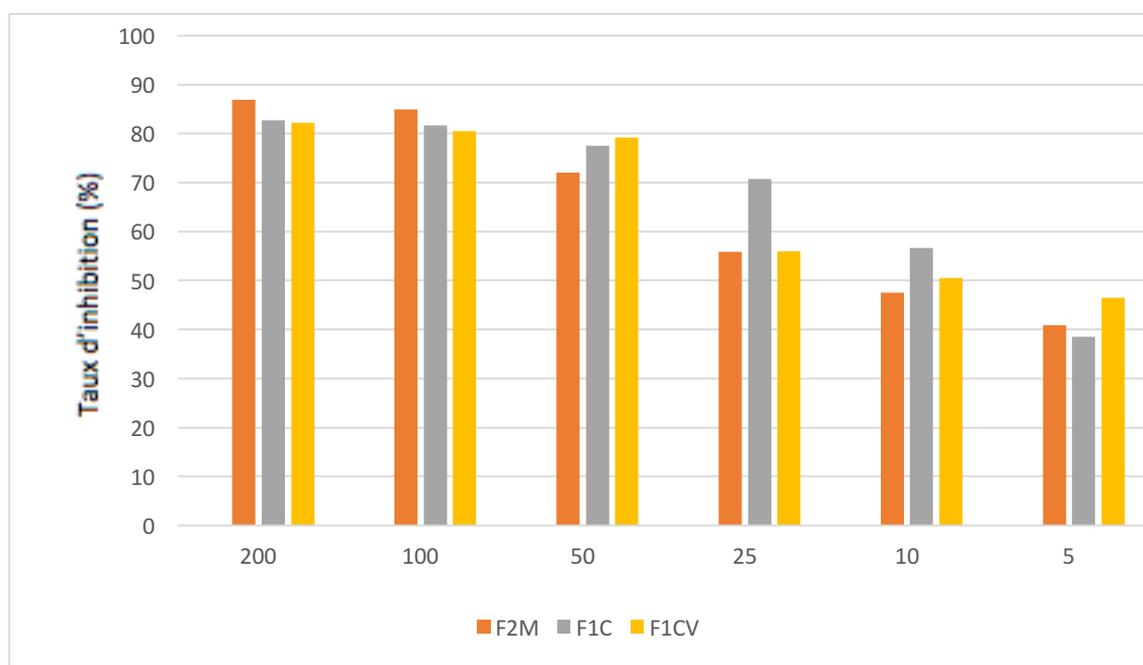


Figure III. 10: Pourcentage d'inhibition radicale DPPH de coquille ,DBA et coquille verte

Le degré d'inhibition du radical libre augmente avec l'augmentation de la concentration, que ce soit pour la coquille verte, la coquille ou la membrane. Il est remarquable que le pourcentage d'inhibition du radical libre soit identique entre les coquilles et la membrane, et ce, pour toutes les concentrations testées. À une concentration de 200 µg/ml, la coquille a montré un pourcentage d'inhibition du DPPH de 82,72 %, tandis que le DBA a révélé un pourcentage d'inhibition du DPPH de 86,9 %, et l'enveloppe vert a montré un pourcentage de 82,2 %.

III.5.1 Détermination d'IC₅₀

L'évaluation de la capacité antioxydant des extraits méthanoliques testés est réalisée en utilisant les valeurs de l'IC₅₀, un paramètre couramment utilisé pour mesurer cette capacité. L'IC₅₀ représente la concentration d'extrait nécessaire pour réduire de 50% le radical DPPH dans un laps de temps donné. Une valeur d'IC₅₀ faible correspond à une activité antioxydant plus élevée de l'extrait.

Chapitre III : Résultats et discussion

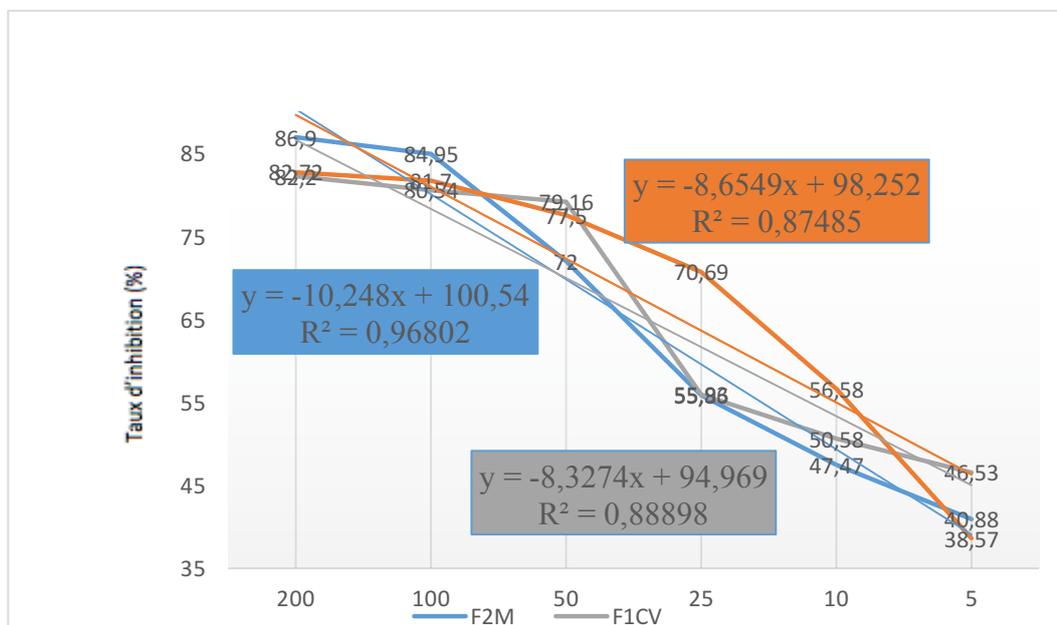


Figure III-11 Courbe d'activité anti-oxydante

Les valeurs d'IC₅₀ pour les trois échantillons sont représentées dans la figure III -12.

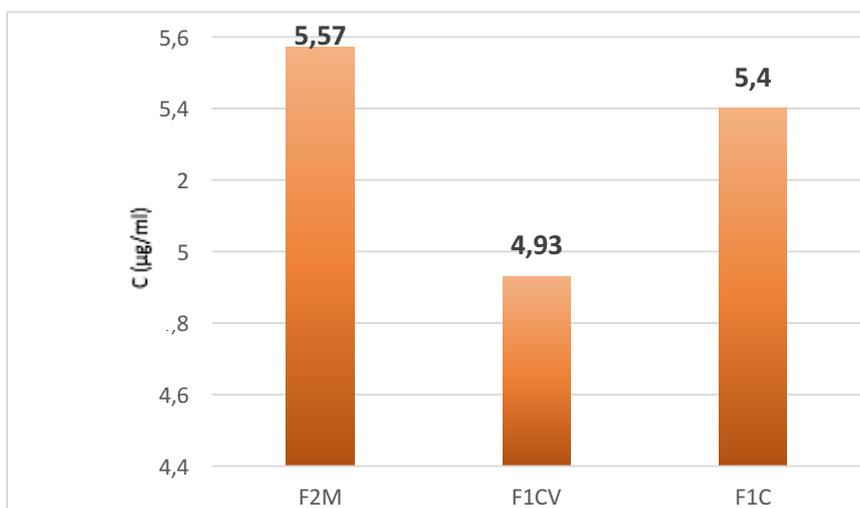


Figure III-12 Les valeurs d'IC₅₀ pour les trois échantillons coquille, DBA et l'enveloppe vert

Il convient de souligner que cette activité est attribuée à la présence de composés phénoliques dans les extraits [110]. En effet, des études ont démontré que les composés responsables de l'activité antioxydant des extraits sont généralement des composés oxygénés tels que les phénols, les alcools et les cétones. Les extraits méthanoliques ont montré un pourcentage d'inhibition élevé. En effet, la coquille méthanolique présente la capacité antiradicalaire la plus élevée, variant de 38,57 % à 82,72 %, tandis que le DBA varie de 40,88 % à 86,9 %, pour des concentrations allant de 5 à 200 µg/ml. Les extraits

Chapitre III : Résultats et discussion

méthanoliques ont également montré une forte activité antioxydant par rapport aux synthèses bibliographiques [98-100].

III.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) des extraits de coquille de noix de pecan

III.6.1 Les spectres FTIR le DBA et la coquille de noix de pecan

Les spectres de la poudre de le DBA et la coquille sont presque identiques

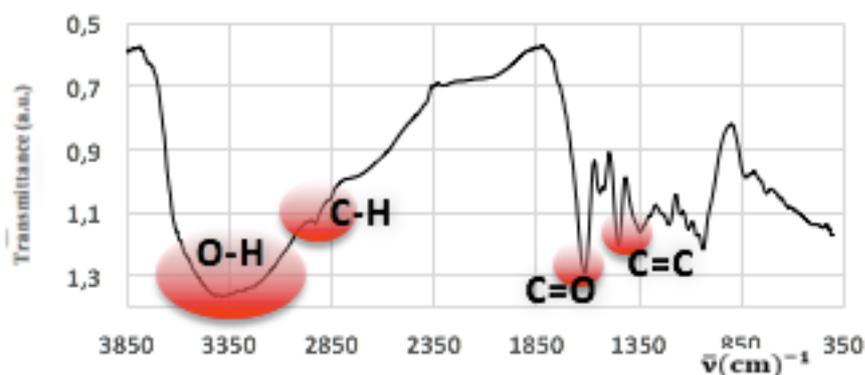


Figure III. 13 : Le spectre FTIR le DBA de noix de pecan

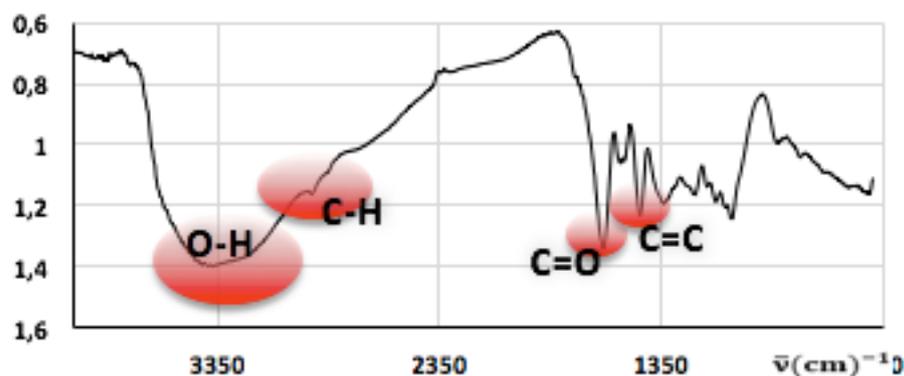


Figure III. 14 : Le spectre FTIR la coquille de noix de pecan

L'examen de ces spectres (**figures III -13** et **figure III -14**) fait apparaître les bandes d'adsorption suivantes

Les bandes d'adsorption situées entre 3800-3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements d'acide carboxylique (O-H).

Les bandes d'absorption situées entre 3200-2800 cm^{-1} centrés vers 2900 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements aldéhydes (C-H).

Les bandes situées entre 1725-1700 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements acides (C=O).

Chapitre III : Résultats et discussion

Les bandes situées entre 1600-1400 cm⁻¹ centrés vers 1600 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements aromatiques(C=C).

L'analyse des spectres IRTF réalisés pour l'extrait méthanolique de le DBA et la coquille de noix de pécan en poudre montre la présence des quantités importantes des groupements d'acide carboxylique (O-H), des groupements aromatique et alcène (C=C). Suivants des groupements aldéhydes et acides (C-H ; C=O).

III.6.2 Le spectre FTIR de l'enveloppe vert de noix de pécan

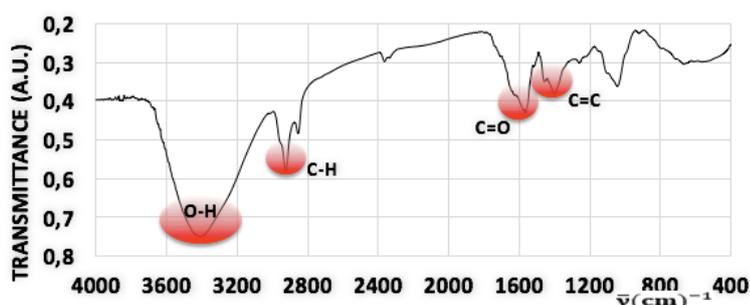


Figure III. 15: Le spectre FTIR de l'enveloppe vert de noix de pécan

L'examen de ce spectre fait apparaître les bandes d'adsorption suivantes

Les bandes d'adsorption situées entre 3600-3200 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements alcoolique et phénolique (O-H).

Les bandes d'absorption situées entre 3200-2800 cm⁻¹ centrés vers 2900 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements aldéhydes (C-H).

Les bandes situées entre 1725-1700 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements acides (C=O).

Les bandes situées entre 1600-1400 cm⁻¹ centrés vers 1600 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements aromatiques(C=C).

L'analyse des spectres IRTF réalisés pour l'extrait méthanolique de l'enveloppe vert de noix de pécan en poudre montre la présence des quantités importantes des groupements alcoolique et phénolique (O-H libre ; O-H assoc), des groupements aromatique et alcène (C=C). Suivants des groupements aldéhydes et acides (C-H ; C=O).

III.7 Rendement de la synthèse

III.7.1 Rendement de la synthèse des NPs des ZnO

$$\text{Rendement de la synthèse (\%)} = \frac{mE}{mT} \times 100$$
$$mT = 0,82g$$

Chapitre I I I : Résultats et discussion

- Rendement de la synthèse des NPs ZnO à partir de l'extrait aqueux

$$mE = 0,51$$

$$\text{Rendement de la synthèse (\%)} = \frac{0,51}{0,82} \times 100 = 62,20\%$$

- Rendement de la synthèse des NPs ZnO à partir de l'extrait méthanolique

$$mE = 0,68$$

$$\text{Rendement de la synthèse (\%)} = \frac{0,68}{0,82} \times 100 = 82,93\%$$

III.7.2 Rendement de la synthèse des NPsWO₃

$$\text{Rendement de la synthèse (\%)} = \frac{mE}{mT} \times 100$$

$$mT = 5,796g$$

- Rendement de la synthèse des NPsWO₃ à partir de l'extrait aqueux :

$$mE = 2,874g$$

$$\text{Rendement de la synthèse (\%)} = \frac{2,874}{5,796} \times 100 = 49,58\%$$

- Rendement de la synthèse des NPsWO₃ à partir de l'extrait méthanolique :

$$mE = 1,415g$$

$$\text{Rement de la synthèse (\%)} = \frac{1,415}{5,796} \times 100 = 24,41\%$$

III.8 Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (IRTF) des NPs synthétisées

III.8.1 les spectres FTIR des NPs d'Oxyde de Zinc

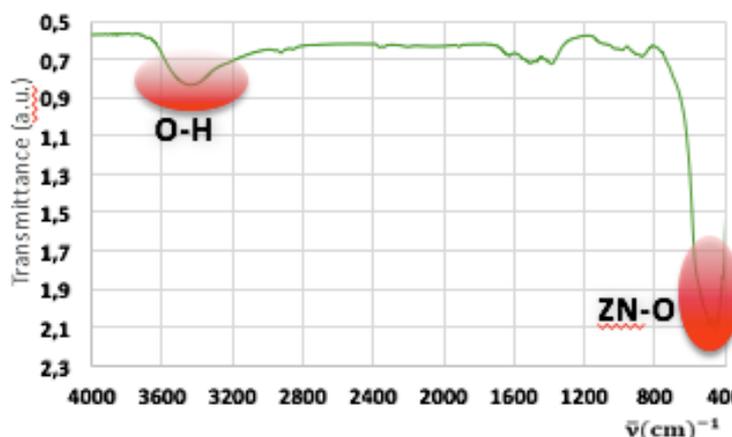


Figure III. 16: Le spectre FTIR des NPs ZnO synthetise a partir d'extrait aqueux

Chapitre I I I : Résultats et discussion

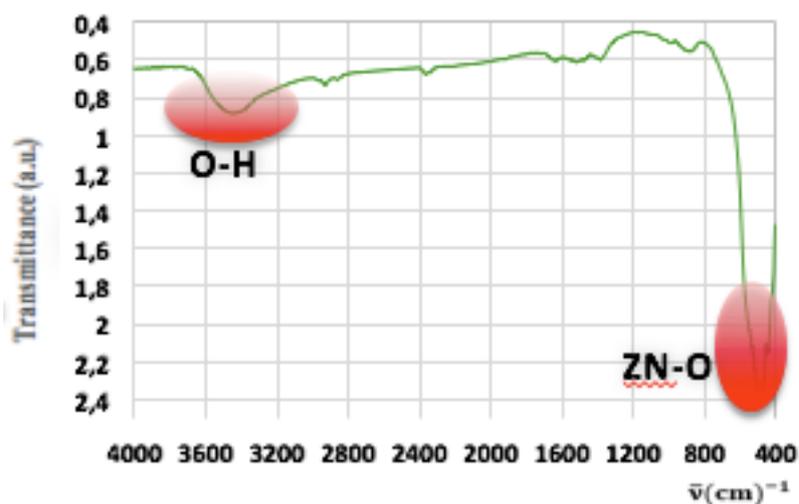


Figure III. 17: Le spectre FTIR des NPs ZnO synthetise a partir d'extrait methanolique

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'adsorption suivantes :

Les bandes d'adsorption situées entre 3700-3100 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements alcoolique et phénolique (O-H).

Les bandes situées entre 1600-1200 cm^{-1} centrés vers 1400 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements aromatiques(C=C).

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'adsorption suivantes :

Les bandes d'adsorption situées entre 800 cm^{-1} -400 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements amines primaires (Zn-O).

L'analyse des spectres IRTF réalisés pour ZnO synthétisé l'extrait (aqueux et méthanoliques) de le DBA de coquille de noix du pecan montre la présence des NPs des ZnO et des quantités importantes des groupements alcoolique et phénolique (O-H libre ; O-H assoc), ainsi des groupements aromatique (C=C) [104].

Chapitre I I I : Résultats et discussion

III.8.2 Le spectre de WO_3 synthétisé à partir de l'extrait aqueux :

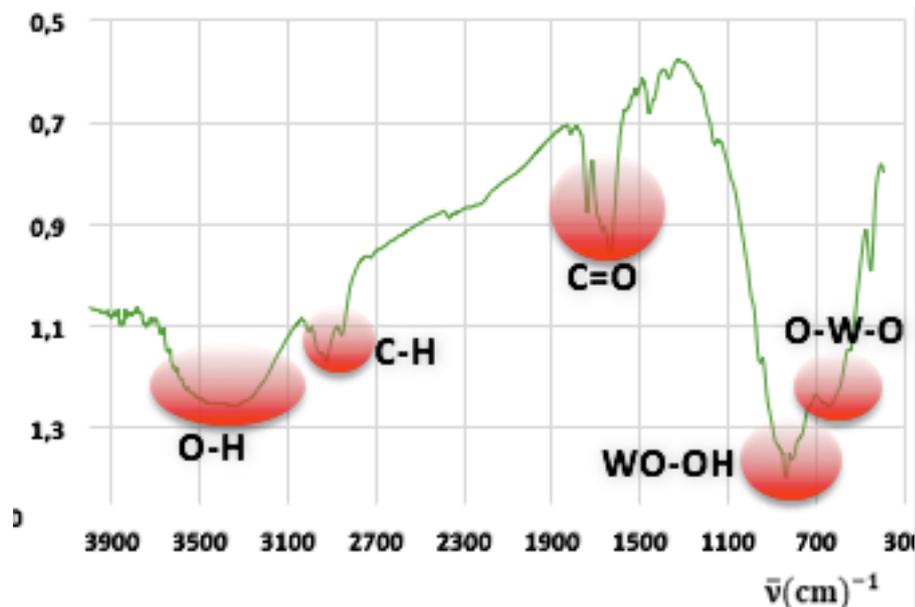


Figure III. 18: Le spectre FTIR de WO_3 synthétisé à partir de l'extrait aqueux

Les bandes d'absorption situées entre 3600-3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements alcooliques et phénoliques (O-H) présents dans l'extrait méthanolique.

Les bandes d'absorption situées entre 3000-2700 cm^{-1} , centrées autour de 2900 cm^{-1} , correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements aldéhydes (C-H).

Les bandes d'absorption situées entre 1800-1500 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des groupements acides (C=O).

Les bandes situées aux alentours de 400 cm^{-1} -1200 cm^{-1} sont liées aux liaisons WO-OH et O-W-O des NPs de WO_3 .

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge (IRTF) réalisés pour les NPs de WO_3 synthétisées à partir de l'extrait méthanolique révèle la présence des liaisons WO-OH et O-W-O, ainsi que la quantité de groupements alcooliques et phénoliques (O-H libre ; O-H associé), suivis des groupements aldéhydes et acides (C-H ; C=O) [105].

Chapitre I I I : Résultats et discussion

III.8.3 Le spectre de WO₃ synthétisé à partir de l'extrait méthanolique :

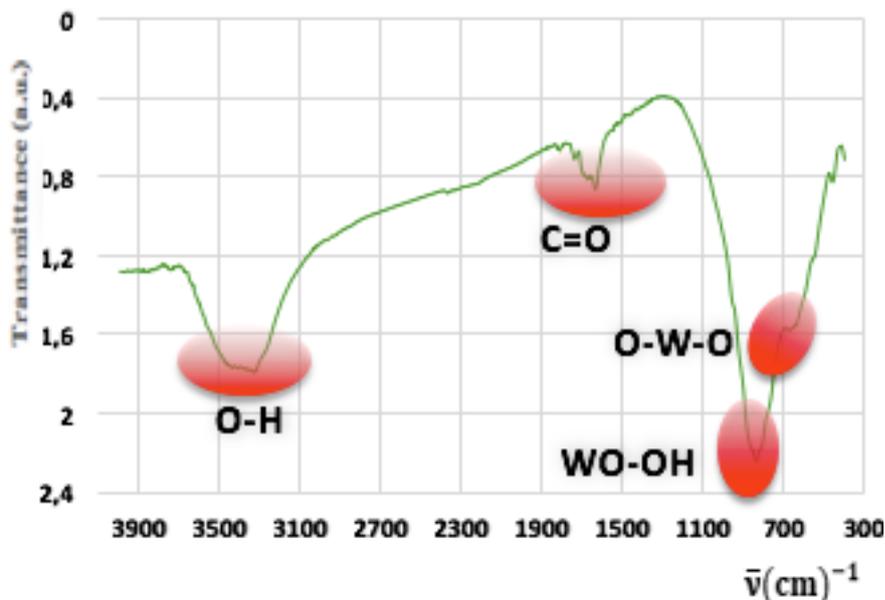


Figure III. 19 : Le spectre FTIR de WO₃ synthétisé à partir de l'extrait méthanolique

Les bandes d'adsorption situées entre 3700-3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements (O-H) alcoolique et phénolique présentes dans l'extraits méthanolique.

Les bandes d'absorption situées entre 3000-2700 cm^{-1} centrés vers 2900 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements aldéhydes (C-H).

Les bandes d'absorption située entre 1800-1500 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements acides (C=O).

Les bandes situées entre 1500-1300 cm^{-1} centrés vers 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements aromatiques(C=C).

Les bande située environ 400 cm^{-1} -1200 liés au WO-OH et O-W-O des NPs WO₃

L'analyse des spectres IRTF réalisés pour les NPs de WO₃ synthétisé à partir d'extraits méthanolique montre la présence des des laissions de WO-OH et O-W-O et des quantités des groupements alcoolique et phénolique (O-H libre ; O-H assoc) et des groupements aromatique et alcène (C=C ; C≡C). Suivants des groupements aldéhydes et acides (C-H ; C=O) [105].

Chapitre III : Résultats et discussion

III.9 Analyse de diffraction des rayons X

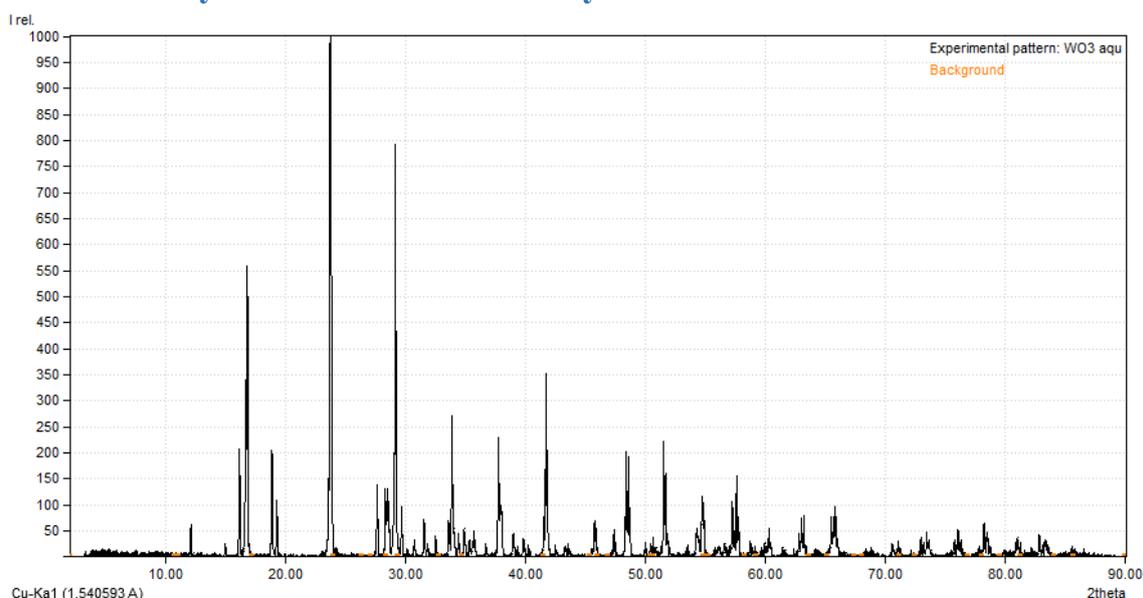


Figure III. 20: résultats d'analyse DRX des NPs WO₃ synthétisé à partir un extrait aqueux

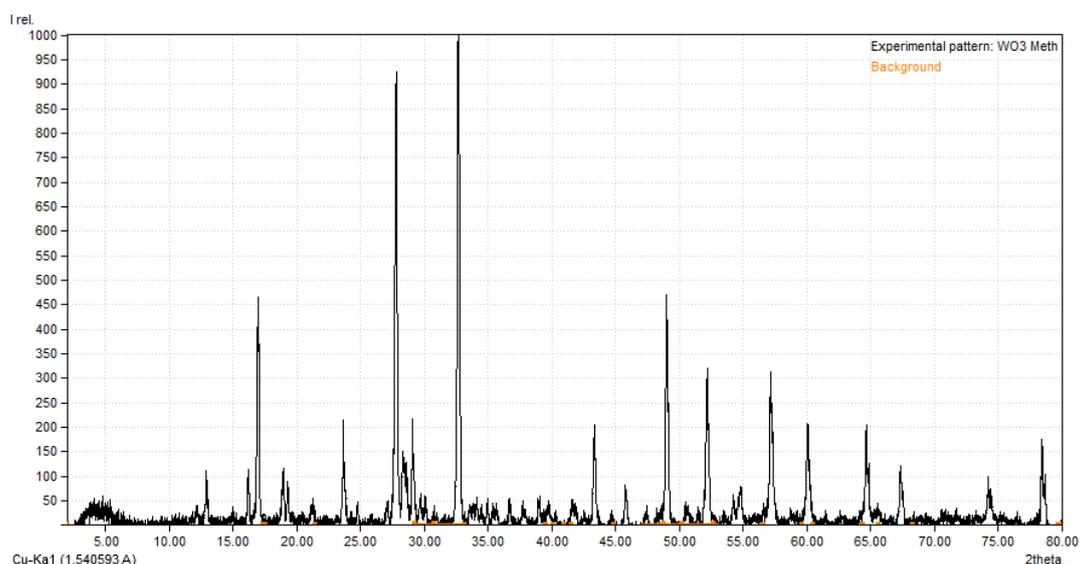


Figure III. 21: Les résultats d'analyse DRX des NPs WO₃ synthétisé à partir un extrait méthanolique

Les spectres des rayons X obtenus pour la synthèse des nanoparticules du trioxyde du tungstène WO₃ à partir de la solution aqueuse et de l'extrait méthanolique des coquilles des noix de pécan ont été traité par le logiciel Match2 et les résultats de comparaison avec les bases de données ont confirmé la présence à plus de 80% de la phase cristalline de WO₃ avec une autre structure cristalline d'oxyde de calcium.

Les analyses DRX n'ont pas été faites.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.10 La bande interdite (GAP)

Tableau 1 Résultats de la bande de GAP des NPs

Méthode de synthèse	Solution aqueuse	Extrait méthanolique	Littérature
ZnO	3.04	3.09	3.28-3.05 [106]
WO ₃	2.61	2.57	2.69-2.81 [107]

L'énergie gap des 2 photocatalyseurs obtenus en utilisant le spectre UV-Vis sont dans les mêmes ordres de grandeurs de ceux proposées dans la littérature.

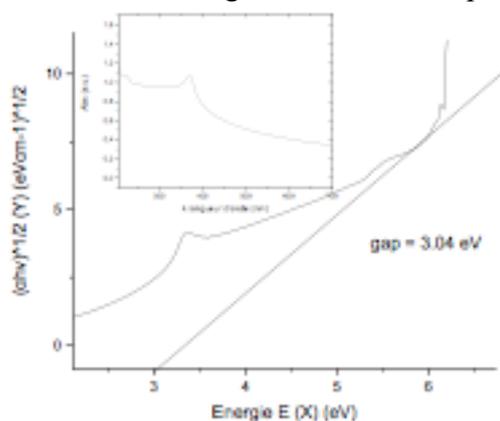


Figure III. 22: spectre de l'énergie des bandes des NPs de ZnO synthétisé à partir d'extrait aqueux

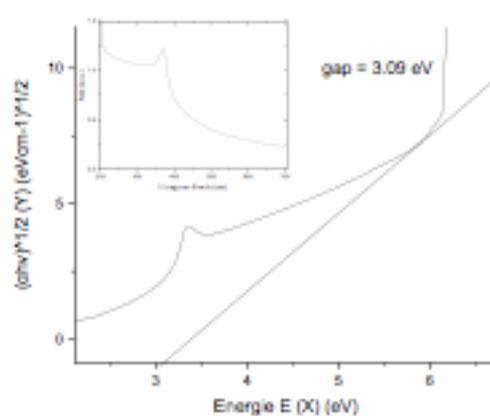


Figure III. 23: spectre de l'énergie des bandes des NPs de ZnO synthétisé à partir d'extrait méthanolique

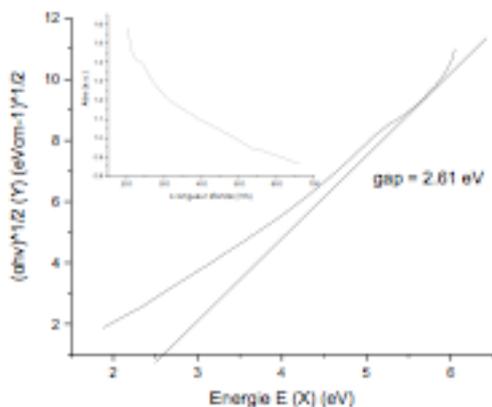


Figure III. 24: spectre de l'énergie des bandes des NPs de WO₃ synthétisé à partir d'extrait aqueux

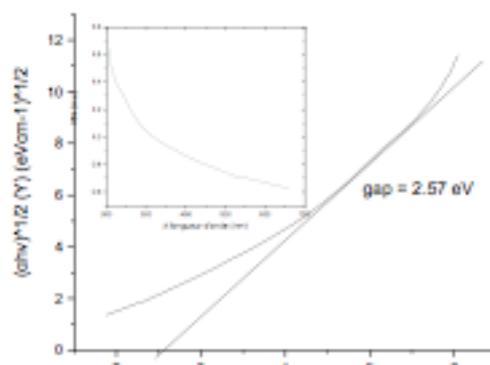


Figure III. 25 : spectre de l'énergie des bandes des NPs de WO₃ synthétisé à partir d'extrait méthanolique

Chapitre III : Résultats et discussion

III.11 L'activité photocatalytique des NPs :

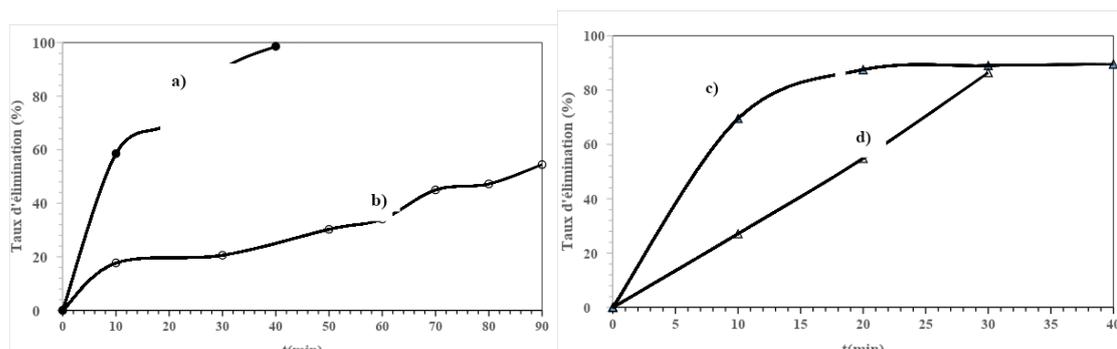


Figure III.26 : Courbes de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation UV avec du a) : ZnO de la synthèse à partir de solution aqueuse, b) : ZnO de la synthèse à partir de l'extrait méthanolique, c) : WO₃ de la synthèse à partir de la solution aqueuse et d) : WO₃ de la synthèse à partir de l'extrait méthanolique

La photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV en utilisant l'oxyde de zinc comme photocatalyseur obtenu à partir de la solution aqueuse des coquilles de noix de pécan est quasi-totale dans 40 min par contre elle n'atteint que 50% dans un temps double. Cette différence est expliquée par la présence d'impureté avec le photocatalyseur synthétisé à partir de l'extrait méthanolique des noix de pécan. Cependant, le procédé de photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible via l'utilisation du trioxyde de tungstène WO₃ se déroule entre 30 et 40 min et le WO₃ synthétisé avec l'extrait méthanolique des noix de pécan est réalisé pendant 30 min avec 86.46% d'élimination contrairement à celui obtenu via la synthèse avec la solution aqueuse des noix de pécan avec plus de 10 min pour le même taux d'élimination.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude se concentre principalement sur une revue bibliographique et une étude expérimentale portant sur le dépistage phytochimique et la synthèse de photocatalyseurs à partir de la coquille de noix de pécan.

À la suite de cette étude, les résultats obtenus nous permettent de formuler les conclusions suivantes :

- Les rendements d'extraction au niveau de le DBA sont nettement supérieurs à ceux de la coquille et de la coquille verte.
- Nous avons également constaté que les meilleures performances d'extraction au niveau de la coquille et de l'enveloppe vert se situent dans la première fraction (diamètre inférieur à 100 μm), tandis qu'au niveau de la membrane, la deuxième fraction (diamètre entre 100 μm et 200 μm) présente les meilleurs rendements, notamment grâce à la méthode de bain ultrasonique.
- La membrane, la coquille et l'enveloppe vert sont riches en composés phénoliques naturels tels que les flavonoïdes, les tanins condensés et les polyphénols, qui possèdent une activité anti-radicalaire significative.
- Des NPs de trioxyde de tungstène ont été synthétisées avec succès en utilisant une méthode de synthèse respectueuse de l'environnement, impliquant un précurseur de tungstate de sodium et un extrait (méthanolique et aqueux) de le DBA de la coquille de noix de pécan.
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée pour confirmer la formation des NPs et identifier les groupes chimiques présents dans les matériaux synthétisés.
- Les NPs synthétisées ont démontré une efficacité de dégradation remarquable (~90-93%) pour le colorant bleu de méthylène lors d'une irradiation directe par une lampe.

En résumé, cette étude a permis de développer une méthode respectueuse de l'environnement, rentable et efficace pour la synthèse de NPs (WO_3 et ZnO) à partir des polyphénols extraits de la coquille de noix de pécan. Étant donné que les NPs nouvellement préparées présentent un potentiel pour plusieurs applications industrielles, cette étude ouvre des perspectives positives quant à l'efficacité des NPs photocatalytiques écologiques pour l'élimination des polluants organiques de l'eau.

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] ateba boyomo .h et tchitchoua.j (2022) effet de la consommation d'énergie fossile sur la croissance économique et sur l'environnement en afrique subsaharienne : une analyse de la causalité en données de panel sur 14 pays, camerone.
- [2] mehiaoui n, (2016), synthèse des analogues de la milrinone dans les conditions de la chimie verte, tlemcen, algérie.
- [3] marquez-ruiz, gloria et al. (2010) phenolic composition and antioxidant capacity of pecan nut [carya illinoensis (wangenh.) k. koch] shell extracts ,journal : food chemistry.
- [4] dragana stanislavljević, igor stojković, nevena čo rović, et al. (2018) health benefits of polyphenols: efficacy and mechanisms , journal : oxidative medicine and cellular longevity.
- [5] muhammad bilal tahir, naeem shahid, muhammad imran din, et al. (2019) photocatalytic water treatment by titanium dioxide.
- [6] suresh c. pillai, puma n. chellappan, margaret r. dionysiou, et al. (2013) photocatalytic degradation of organic pollutants in water: mechanisms and kinetic studies.
- [7] yun hau ng, wee-jun ong, ahmad kamal ariffin, et al. (2015) advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications, journal : renewable and sustainable energy reviews.
- [8] gena lorainne ,the pecan tree: an american « classic », southern living magazine.
<https://www.southernliving.com/garden/trees/pecan-tree>
- [9] laura hudgens ,the mighty pecan tree: a southern favorite ,the spruce eats.
<https://www.thespruceeats.com/pecan-tree-history-and-uses-3056467>
- [10] Md. Sarfaraj Hussain, Alhasan Ali Elsharairi , Sabir Abd Algader Alsony , Bashir Ebrahim Mohammed Ali , Fathi AlShogmani , Hend Ismail , Jamal Abdurahman Mayoof , Md. Shamshir Alam , Mohd. Rashid Khan , Sanjar Alam et Anzarul Haque (2020), Carya illinoensis: Ethnobotany, Phytochemistry and Pharmacology- A Review, The Pharmaceutical and Chemical Journal.
- [11] Uphof, J.-C. Th. (1930). Le Pacanier en Amérique. *Revue de Botanique Appliquée et d'agriculture Coloniale*, 10(110), 791–806. <https://doi.org/10.3406/jatba.1930.4908>
- [12] commun Pacanier, N., & de pécan, N. (n.d.). Dénomination Esthétique Jardinage Emplacement Pacanier en résumé.
- [13] carya illinoensis (wangenh.) k. koch." the plant list.

Références bibliographiques

<http://www.theplantlist.org/tpl1.1/record/kew-2703822>.

[14] (2021) pecan production guide." university of georgia cooperative extension.

https://secure.caes.uga.edu/extension/publications/files/pdf/b%201328_1.pdf

[15] patrick j. conner , (2016) ,pecan: the most valuable nut crop of the 21st century? ,the journal "hortscience" .

[16] mcphée, j. (2018). the pecan: a history of america's native nut. university of texas press.

[17] bryan sparks and lenny wells (2019) pecans: botany, production and uses.

[18] nix, s. (2018). carya illinoensis (pecan tree). in j. s. ellison & t. j. williams (eds.), the encyclopaedia of ecology and environmental management (pp. 218-220). wiley-blackwell.

[19] sparks, d., & salas, m. (2018). carya illinoensis (wangenh.) k. koch pecan. in handbook of minor fruits (pp. 65-81). crc press.

[20] : grauke, l. j. (2018). taxonomy, distribution, and ecology of pecans and hickories (carya). in handbook of minor fruits (pp. 51-64). crc press

[21] venkatachalam et al., (2007). biochemical composition and immunological comparison of select pecan [carya illinoensis (wangenh.) k. koch] cultivars

[22] jiang y, ni w, chen x, et al. (2019) ,variations in nut compositions among pecan varieties grown in different locations in china. plos one.14(5):e0216718. published may 2019 doi:10.1371/journal.pone.0216718.

[23] grauke lj, klein pe. pecan. in: fruit breeding. springer, cham.(2012.) pp. 387-432. doi:10.1007/978-1-4614-0581-3_10 .

[24] singh, a. k., & bajpai, v. k. (2014). in vitro antioxidant activity of carya illinoensis bark and its phytochemical analysis. industrial crops and products, 61, 413-419.

[25] janick, j., & paull, r. e. (eds.). (2008). the encyclopedia of fruit & nuts. cabi.

[26] williams, j., & landis, t. d. (2014). the pecan tree. mississippi state university extension service publication, 2334.

[27] latham, p. (2017). how to grow pecan trees. gardening know how. retrieved from <https://www.gardeningknowhow.com/edible/nut-trees/pecan/growing-pecan-trees.htm>

[28] lloyd w sumner, pedro mendes, richard a dixon (2003), plant metabolomics: large-scale phytochemistry in the functional genomics era.

[29] jean-jacques macheix, annie fleuriet et christian jay-allemant (2005), les composés phénoliques des végétaux, epl press.

Références bibliographiques

- [30] dulce l. ambriz-pérez, nayely leyva-lópez ,erick p. gutierrez-grijalva et j. basilio heredi (2016),phenolic compounds: natural alternative in inflammation treatment .
- [31] ambriz-pérez, d. l., bah, m., cruz-guerrero, a., sánchez-machado, d. i. (2016). identification and quantification of phenolic compounds in plants and their importance. in food industry (pp. 1-21). intechopen.
- [32] zhao, j., deng, j. w., chen, y. w., li, s. p., li, p. (2013). advances in the chemical analysis and biological activities of chalcones. natural product reports, 30(5), 765-802.
- [33] rong tsao (2010) chemistry and biochemistry of dietary polyphenols.
- [34] christina ly,julien yockell-lelièvre , zachary m ferraro , john t arnason , jonathan ferrier et andrée gruslin (2015), the effects of dietary polyphenols on reproductive health and early development.
- [35] alessio valletta , lorenzo maria iozia et francesca leonelli (2021) impact of environmental factors on stilbene biosynthesis.
- [36] drago bešlo , gloria došlic´ , dejan agić´ , vesna rastija , marcela šperanda , vesna gantner et bono luc´ic´(2022) polyphenols in ruminant nutrition and their effects on reproduction .
- [37] davis, c.b, markey, c.e , busch, m.a et busch, k.w(2007), determination of capsaicinoids in habanero peppers by chemometric analysis of uv spectral data
- [38] bratt, k, sunnerheim, k , bryngelsson, s , fagerlund, a, engman, l,andersson, r.eet dimberg, l.h(2003), avenanthramides in oats (avena sativa l.) and structure-antioxidant activity relationships.
- [39] constantine d. stalikas(2007)extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids.
- [40] anoma chandrasekara et fereidoon shahidi (2010),content of insoluble bound phenolics in millets and their contribution to antioxidant capacity.
- [41] de castro, m.d.l. ; valcárcel, m ettena, m.t(2012) analytical supercritical fluid extraction; springer science & business media: berlin/heidelberg, germany.
- [42] wu, t.r. ; wang, h.l.; jiang, s.w.; liu, d.d etwei, f (2014) optimization of extraction of tannins from banana peel using response surface methodology,switzerland.
- [43] carmen w. huie (2002) a review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants.
- [44] wang, s. ; chen, f.; wu, j.; wang, z.; liao, x et casazza, a.a.; pettinato, m.; perego, p. polyphenols from apple skins: a study on microwave-assisted extraction optimization and exhausted solid characterization.

Références bibliographiques

- [45] casazza, a.a. ; pettinato, m et perego, p, (2020) polyphenols from apple skins: a study on microwave-assisted extraction optimization and exhausted solid characterization.
- [46] moirangthem, k. ; ramakrishna, p.; amer, m.h ettucker, g.a (2021) bioactivity and anthocyanin content of microwave-assisted subcritical water extracts of manipur black rice (chakhao) bran and straw.
- [47] ishak, n.a. ; razak, n.a.a.; dek, m.s.p et baharuddin, a.s (2020) production of high tannin content and antioxidant activity extract from an unripe peel of musa acuminata (cavendish) using ultrasound-assisted extraction (uae).
- [48] pawliszyn, j. (2010) theory of extraction. Usa.
- [49] klinchongkon, k. ; khuwijitjaru, p et adachi, s, (2018) properties of subcritical water-hydrolyzed passion fruit (*passiflora edulis*) pectin.
- [50] : budrat, p et shotipruk, a, (2009), enhanced recovery of phenolic compounds from bitter melon (*momordica charantia*) by subcritical water extraction.
- [51] plaza, m etturner, c, (2015) pressurized hot water extraction of bioactives. *trac trends anal. chem.*
- [52] putra, n.r. ; che yunus, m.a et machmudah, s,(2009) solubility model of arachis hypogea skin oil by modified supercritical carbon dioxide.
- [53] martins, m.a. ; domańska, u.; schröder, b.; coutinho, j.a et pinho, s.o.p (2016) selection of ionic liquids to be used as separation agents for terpenes and terpenoids.
- [54] machmudah, s. ; shotipruk, a.; goto, m.; sasaki, m et Hirose, t,(2006)extraction of astaxanthin from *haematococcus p luvialis* using supercritical co₂ and ethanol as entrainer.
- [55] pandey kb, rizvi si. (2009); plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *oxid med cell longev.* 2(5):270-278. doi:10.4161/oxim.2.5.9498.
- [56] pérez-jiménez j, neveu v, vos f, scalbert a. (2010); identification of the 100 richest dietary sources of polyphenols: an application of the phenol-explorer database. *eur j clin nutr.*64 suppl 3:s112-s120. doi:10.1038/ejcn.2010.221.
- [57] junhua li, hongchen wang,youming shen, et al. (2020) photocatalysis: a promising green oxidation methodology for the remediation of wastewater contaminated with organic pollutants , *acs sustainable chemistry & engineering* volume : 8(11) pages : 4016-4032 doi : 10.1021/acssuschemeng.9b06875.
- [58] wenjuan zhang, jie li, jun ma, et al. (2019) , recent advances in photocatalysis for air pollution control: from fundamentals to applications: *environmental science & technology* doi :10.1021/acs.est.9b03765.

Références bibliographiques

- [59] muhammad bilal tahir, naeem shahid, muhammad imran din, et al. (2019) photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates , journal :catalysts volume : 9(3) doi : 10.3390/catal9030285 .
- [60] nghia truong, hiroschi uchida, and akihiro tanaka (2017) photocatalytic water purification using semiconductor nanoparticles: a review, journal of environmental management doi : 10.1016/j.jenvman.2017.03.014 .
- [61] roy, p., berger, s., & schmuki, p. (2011). tio₂ nanotubes: synthesis and applications. angewandte chemie international edition, 50(13), 2904-2939.
- [62] chong, m. n., jin, b., chow, c. w. k.,; saint, c. (2010). recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. water research, 44(10), 2997-3027.
- [63] giovanni de filpo ,elvira pantuso , katia armentano , patrizia formoso ,gianluca di profio , teresa poerio , enrica fontananova , carmen meringolo ,alexander i. mashin et fiore p. nicoletta (2018) chemical vapor deposition of photocatalyst nanoparticles on pvdf membranes for advanced oxidation processes.
- [64] zhou, y., wang, y., chen, c.,; zhu, y. (2012). sol-gel method for preparing tio₂-based photocatalysts and photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. chemistry of materials,24(2), 335-350.
- [65] li, h., bian, z., zhu, j., zhang, d., li, h.,; lu, l. (2009). hydrothermal synthesis of mesoporous titania microspheres with high photocatalytic activity. journal of the american chemical society, 131(44), 16014-16015.
- [66] rajbhandari, p., pokhrel, m. r., kim, s. w., kim, h. (2019). cathodic sputtering technique for metal oxide-based photocatalytic thin film preparation: a review. catalysis today, 334, 84-102.
- [67] singh, r., shedbalkar, u. u.,; wadhwani, s. a. (2020). green synthesis of metal nanoparticles: recent developments and future challenges. green chemistry letters and reviews, 13(1), 34-58.
- [68] khan, m. m., ansari, a. h., hameedullah, m.,; ahmad, i. (2019). role of polyphenols in photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. journal of molecular liquids, 276, 620-637
- [69] yang, j., ding, c., zhang, y.,; liu, j. (2019). role of polyphenols in controlling the photocatalytic activity of tio₂ nanoparticles. environmental science and pollution research, 26(5), 4965-4975.

Références bibliographiques

- [70] malato, s., fernández-ibáñez, p., maldonado, m. i., blanco, j., gernjak, w. (2009). decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *catalysis today*, 147(1), 1-59.
- [71] schneider, j., matsuoaka, m., takeuchi, m., zhang, j., horiuchi, y., anpo, m., bahnmann, d. w. (2014). understanding tio₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *chemical reviews*, 114(19), 9919-9986.
- [72] li, x., liu, y., chen, c. (2017). recent advances in characterization techniques for photocatalysts. *nanoscale*, 9(17), 5751-5774.
- [73] zhang, f., zhao, d., jin, y. (2017). progress in revealing the photocatalytic mechanism on titanium dioxide surface by optical spectroscopy. *the journal of physical chemistry c*, 121(24), 12959-12973.
- [74] tian, y., hao, y., qiu, x., liu, w.,; hou, w. (2018). recent advances in the characterization of photocatalysts by ftir spectroscopy. *catalysts*, 8(6), 234.
- [75] mamba, g., mamba, b. b.,; mishra, a. k. (2019). ftir characterization of photocatalytic materials: a review. *catalysts*, 9(4), 366.
- [76] jiang, y., li, y., liu, y., li, j., guo, x. (2019). walnut shell-derived carbonaceous materials for environmental remediation: a review. *chemical engineering journal*, 370, 1383-1396.
- [77] chen, z., zhang, h., zhang, y., wang, h., wang, s. (2019). green synthesis of photocatalysts for environmental remediation: a review. *chemical engineering journal*, 362,307-325.
- [78] saravanan, r., & karthikeyan, r. (2020). green synthesis of photocatalytic materials using plant extracts: current trends and future perspectives. *journal of environmental chemical engineering*, 8(2), 103648.
- [79] guo, y., wei, y., song, h., ji, x., zhan, x., liu, b. (2021). photocatalytic degradation of organic pollutants using polyphenol-based materials: current status and future perspectives. *journal of materials chemistry a*, 9(1), 54-78.
- [80] du, j., wang, d., yan, j. (2020). walnut shell-derived carbon quantum dots for photocatalytic degradation of organic pollutants: optimization, mechanism, and potential application. *journal of hazardous materials*, 385, 121579.
- [81] chen, x., wang, s., cheng, x., zhang, h., zhang, q. (2020). green synthesis of carbon dots from pecan shells and their application in photocatalytic degradation of organic pollutants. *applied surface science*, 510, 145455.
- [82] nadine pierat (2010) préparations d'emulsions par inversion de phase induite par agitation. thèse de doctorat. université henri poincaré -nancy 1. p.7.

Références bibliographiques

- [83] heilerova, l., buckova, m., tarapci, p., silhar, s., labuda, j. (2003). comparison of antioxidative activity data for aqueous extracts of lemon balm (*melissa officinalis* l.), oregano (*origanum vulgare* l.), thyme (*thymus vulgaris* l.), and agrimony (*agrifonia eupatoria* l.) obtained by conventional methods and the dna-based biosensor. *czech journal of food sciences*, 21(2), 78-84.
- [84] karumi, y. o. v. o., onyeyili, p. a., ogugbuaja, v. o. (2004). identification of active principles of *m. balsamina* (balsam apple) leaf extract. *j med sci*, 4(3), 179-182.
- [85] huang, d. j., chun-der, l. i. n., hsien-jung, c. h. e. n., yaw-huei, l. i. n. (2004). antioxidant and antiproliferative activities of sweet potato (*ipomoea batatas* lamtainong) constituents. *botanical bulletin of academia sinica*, 45.
- [86] n'guessan, k., kadja, b., zirihi, g., traoré, d., aké-assi, l. (2009). screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays krobou (agboville, côte-d'ivoire). *sciences & nature*, 6(1).
- [87] edeoga, h. o., okwu, d. e., mbaebie, b. o. (2005). phytochemical constituents of some nigerian medicinal plants. *african journal of biotechnology*, 4(7), 685-688.
- [88] oloyede, o. i. (2005). chemical profile of unripe pulp of carica papaya. *pakistan journal of nutrition*, 4(6), 379-381.
- [89] majob, f., kamalinejab, m., ghaderi, n., vahidipour, h. r. (2003). phytochemical screening of some species of iranian plants. *iranian j pharma res*, 2, 77-82.
- [90] r.julkunen-titto, 1985 ,phenolic constituents in the leaves of northern willows methods for the analysis of certain phenolics" *journal of agricultural and food chemistry*, , vol. (33), page : 213.
- [91] sánchez-moreno, c. (2002). methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. *food science and technology international*, 8(3), 121-137.
- [92] molyneux, p. (2004). the use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (dpph) for estimating antioxidant activity. *songklanakarin j. sci. technol*, 26(2), 211-219
- [93] schrader, b. (2018). *infrared and raman spectroscopy: methods and applications*. john wiley & sons.
- [94] azeez abdullah barzinjy , himdad hamad azeez (2020) green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using eucalyptus globulus labill. leaf extract and zinc nitrate hexahydrate salt
- [95] asratemedhin b. habtemariam, yihun alemu (2021) synthesis of WO₃ nanoparticles using rhamnus prinoides leaf extract and evaluation of its antibacterial

Références bibliographiques

activities.

- [96] li, x., wang, h., robinson, j. t., sanchez, h., duan, x. (2013). synthesis and characterization of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition. *nano letters*, 13(3), 1284-1289.
- [97] kaur, g., sharma, a. (2016). band gap engineering of semiconducting materials: strategies and recent advancements. *journal of materials science: materials in electronics*, 27(11), 11590-11614.
- [98] mishra, a. k., singh, p. k., bhattacharya, s. (2017). determination of band gap of semiconductor nanoparticles using uv-visible absorption spectroscopy. *materials today: proceedings*, 4(2), 1717-1721.
- [99] s. meena, d. v. aya, b. k. das, *bull. mater. sci.* 39, 1735 (2016) Photocatalytic degradation of Malachite Green dye by modified ZnO nanomaterial .
- [100] singh, a., sharma, r. k., bala, m., thakur, p. (2018). recent advances in zno-based photocatalysis: performance enhancement and mechanistic insights. *environmental science and pollution research*, 25(25), 24695-24720.
- [101] hilbig, j., alves, v. r., müller, c. m. o., micke, g. a., vitali, l., pedrosa, r. c., block, j. m. (2018). ultrasonic-assisted extraction combined with sample preparation and analysis using lc-esi-ms/ms allowed the identification of 24 new phenolic compounds in pecan nut shell [« *Carya Illinoensis* » (wangenh) c. koch] extracts. *food research international*, 106, 549–557. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.010>
- [102] pecan shell by-products—phenolic compound contents and. (n.d.).
- [103] : porto, l. c. s., silva, j. da, sousa, k., ambrozio, m. l., de almeida, a., dos santos, c. e. i., dias, j. f., allgayer, m. c., dos santos, m. s., pereira, p., ferraz, a. b. f., & picada, j. n. (2016). evaluation of toxicological effects of an aqueous extract of shells from the pecan nut « *Carya Illinoensis* » (wangenh.) k. koch and the possible association with its inorganic constituents and major phenolic compounds. *evidence-based complementary and alternative medicine*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/4647830>
- [104] hu d, si w, qin w, jiao j, li x, gu x, hao y (2019) cucurbita pepo leaf extract induced synthesis of zinc oxide nanoparti- cles, characterization for the treatment of femoral fracture. *j photochem photobiol b* 195:12–16
- [105] rezaee, o.; chenari, h. m.; ghodsi, f. 2016 , precipitation synthesis of tungsten oxide nanoparticles: x-ray line broadening analysis and photocatalytic efficiency study. *journal of sol-gel science and technology* , 80, 109-118. <https://doi.org/doi:10.1007/s10971-016-4073-5>.

Références bibliographiques

[106] steven shimizu (2013) zno bandgap engineering- uc san diego jacobs school of engineering.s.

[107] Majid Ahmadi and Maxime J-F Guinel (2013) Large-Scale Synthesis of Tungsten Oxide (WO₃) Nanoleaves, Nanoparticles and Nanoflakes doi:10.1017/S1431927613009896