UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **MASTER**

En chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

MEKHTICHE Abdelmalek

THEME :

Elaboration d'un nanocatalyseur a base d'une biomasse végétale

Soutenue publiquement le : 28 /06/2025, Devant le jury composé de :

Dr :KERMET SAID Hadjira	**Grade : MCA**	**UDYFM**	**Presidente**
Dr OUAZIB Farid	**Grade : MCB**	**UDYFM**	**Examinateur**
Dr : SAIDOUNE Fatma zohra	**Grade : MCA**	**UDYFM**	**Examinatrice**
Dr : MADANI Leila	**Grade : MCA**	**UDYFM**	**Encadreure**
BAKHOUCHE Fairouz	**Grade : doctorante**	**UDYFM**	**Co-encadreure**

Année universitaire 2024/2025

ملخص Résumé / Abstract/

ملخص :

ركزت هذه الدراسة على التخليق الأخضر للجسيمات النانوية التي تستخدم كمحفزات غير متجانسة في عملية تحويل الأسترة لزيوت نفايات الطهي كطريقة مستدامة لتخليق الديزل الحيوي. وقد تم تصنيع هذه الجسيمات النانوية القائمة على الحديد من خلال تثمين اثنين من النفايات الزراعية: قشور البلوط(PG) ، وقشور الجوز(CN) ، ومخلفات معالجة الأغذية: ثفل الزيتون (GO)كعوامل مختزلة. تم تطبيق تصميم Box-Benken لتحسين استخلاص البوليفينول باستخدام مزيج من الاستخلاص بمساعدة الميكروويف مع النقع التقليدي كطريقة بديلة. سجل PG أفضل محصول للبوليفينول في ظل الظروف المثلى بحوالي 9.816)مجم EAG/g MV) والذي يعطي أفضل نشاط مضاد للأكسدة عبر فحوصات DPPH مقارنةً بالكتلتين الحيويتين الأخريين بقيمة IC_{50} التي بلغت 34 ميكروغرام/ملليتر، وقد وجد نموذج تربيعي يناسب تركيز البوليفينول المستخلص حيث وجد أن وقت المعالجة تحت إشعاع الميكروويف للمخلفات هو المصطلح الأكثر أهمية مع نسبة الوزن إلى الحجم ونوع الكتلة الحيوية. أظهرت أطياف FTIR نطاق اهتزاز يؤكد تكوين جسيمات الحديد النانوية. وأظهر أداء هذا التخليق الأخضر تباينًا مع نوع الكتلة الحيوية ونوعية البوليفينول الصادر في ظروف مختلفة. كان المحفز النانوي القائم على CN قادرًا على تحويل 73.76% من نفايات زيت الطهي إلى وقود الديزل الحيوي من خلال تفاعل الأسترة التبادلية. وعلى النقيض من ذلك، أثرت عملية تكليس المخلفات على فصل الطور وتكوين الصابون بدلاً من استرات الميثيل. تثبت هذه النتائج كفاءة نفايات الكتلة الحيوية غير المستغلة في مجال الطاقة المتجددة وتطبيقات تكنولوجيا النانو الخضراء .

الكلمات المفتاحية : البوليفينول، وزيت نفايات الطهي، وزيت الطهي المخلفات، والديزل الحيوي، والجسيمات النانوية، قشور البلوط، قشور الجوز، ثفل الزيتون.

ملخص Résumé / Abstract/

Abstract:

This study was focused on green synthesis of nanoparticles which are used as heterogeneous catalysts in the transesterification process of waste cooking oils as sustainable method of biodiesel synthesis. These iron-based nanoparticles were manufactured by the valorization of two agricultural wastes:oak pericarp (PG), walnut shells (CN), and one food processing waste: olive pomace (GO) as reducing agents. A Box-Benken design was applied to optimize polyphenol extraction using combination of microwave-assisted extraction with conventional maceration as an alternative method. PG recorded the best polyphenol yield under the optimal conditions of approximately (9.816 mg EAG/g MV) which gives the best antioxidant activity via DPPH assays compared to both other biomasses with a value of IC_{50} achieving 34 µg/mL. a quadratic model was found to fit the concentration of extracted polyphenols where the pretreatment time under microwave irradiation of the residues was found to be the most significant term with weight to volume ratio and the type of biomass. FTIR spectra showed a vibration band, confirming the formation of iron nanoparticles. The performance of this green synthesis showed a variation with the type of biomass and the quality of polyphenols issued in different conditions. CN based nanocatalyst was able to convert 73.76% of waste cooking oil to biodiesel through a transesterification reaction. In contrast, the calcination process of residues affected phase separation and the formation of soap instead of methyl esters. These results substantiate the efficiency of unexploited biomass waste in the field of renewable energy and green nanotechnology applications.

Keywords: Polyphenols, waste cooking oil, biodiesel, nanoparticles, oak pericarp, walnut shells,olive pomace.

ملخص Résumé / Abstract/

Résumé :

Cette étude s'est concentrée sur la synthèse verte de nanoparticules utilisées comme catalyseurs hétérogènes dans le processus de transestérification des huiles de cuisson usagées, en tant que méthode durable de synthèse du biodiesel. Ces nanoparticules à base de fer ont été fabriquées par la valorisation de deux déchets agricoles : le péricarpe de chêne (PG), les coques de noix (CN), et un déchet agro-alimentaire : le grignon d'olive (GO), utilisés comme agents réducteurs. Un plan Box-Benken a été appliqué pour optimiser l'extraction des polyphénols en utilisant une combinaison d'extraction assistée par micro-ondes et de macération conventionnelle comme méthode alternative. PG a enregistré le meilleur rendement en polyphénols dans les conditions optimales d'environ (9,816 mg EAG/g MV), ce qui donne la meilleure activité antioxydante via des tests DPPH avec une valeur de IC_{50} atteignant 34 µg/ml. Un modèle quadratique s'est avéré approprié pour la concentration de polyphénols extraits, où le temps de prétraitement sous irradiation micro-ondes des résidus s'est avéré être le terme le plus significatif avec le rapport masse/volume et le type de biomasse. Les spectres FTIR ont montré une bande de vibration, confirmant la formation de nanoparticules de fer. La performance de cette synthèse verte a montré une variation avec le type de biomasse et la qualité des polyphénols libérés dans différentes conditions. Le nanocatalyseur à base de CN a été capable de convertir 73,76 % des huiles de cuisson usagées en biodiesel par le biais d'une réaction de transestérification. En revanche, le processus de calcination des résidus a affecté la séparation de phase et la formation de savon au lieu d'esters méthyliques. Ces résultats confirment l'efficacité des déchets de biomasse inexploités dans le domaine des énergies renouvelables et des applications de la nanotechnologie verte.

Mots-clés : Polyphénols, huile de cuisson usagée, biodiesel, nanoparticules, péricarpe de chêne, coquilles de noix, grignons d'olive.

Table des matières

Table des matières

Chapitre I: Les Nanocatalyseurs 2

1. Définition des nanocatalyseurs : 3

2. Fonctionnement des nanocatalyseurs : 4

3. L'importance de la durabilité et de l'utilisation des matériaux renouvelables pour la production de catalyseurs : 6

4. Caractérisation de quelques déchets agro-alimentaires (Résidus d'olives) et agricole (Coquilles de noix / Coquilles des glands de chêne) : 8

5. Méthodes de Synthèse des nanocatalyseurs : 12

5.1. Méthode sol-gel : 12

5.2 Voie hydrothermale (Solvothermale) : 12

5.3Thermolyse : 13

5.4 Méthodes de précipitation : 13

5.5 Méthodes mécaniques : 13

5.6 Méthodes de synthèse écologiques : 13

6. Les techniques de caractérisation des nanocatalyseurs : 15

6.1 Diffraction des Rayons X (DRX) : 15

6.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) : 15

6.3 La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller): 15

6.4 La spectroscopie infrarouge : 16

6.5 Évaluation de l'activité catalytique selon Drx / Meb / Bet / IR : 16

Chapitre II : 17

Aperçu sur les Polyphénols 17

1. Définition : 18

1.1. Flavonoïdes : 19

2.2 Les nonflavonïdes : 21

2. Principales sources naturelles de polyphénols : 24

3. Les fruits à coque et les légumineuses : 26

5. Importance des Polyphénols : 28

6. Domaines d'applications des polyphénols : 31

Chapitre III: 32

Méthodes d'extraction des Polyphénols 32

Table des matières

Introduction 33
1. Méthodes d'extraction classiques 33
1.1 Macération 33
1.2 Infusion : 33
1.3 Extraction au soxhlet 33
2. Méthodes d'extraction innovantes et écologiques 34
2.1 Extraction par ultrasons 34
2.2 Extraction assistée par micro-ondes 34
2.3.Extraction assistée par enzymes 34
2.4 Extraction par liquide sous pression et haute température et Extrusion thermique 35
2.5 Extraction assistée par champ électrique pulsé (PEF) et décharge électrique à haute tension (HVED) 35
2.6 Extraction avec des solvants verts 35
3. Comparaison des Méthodes d'extractions 36
:Chapitre IV :Matériels et Méthodes : 38
Introduction : 39
1. Préparation des biomasses végétales : 40
2.Extraction des polyphénols : 42
3. Le dosage des polyphénols totaux : 46
4. Evaluation de l'activité antioxydante : 47
5. Production des nanocatalyseurs à base des biomasses végétales : 48
5.1 Protocole de synthèse des nanocatalyseurs : 49
5.1.1 Méthode de synthèse par réduction chimique : 49
5.1.2 méthode directe par traitement thermique (calcination) : 49
6. synthèse d'un biodiesel : 50
6.1 Protocole expérimental : 50
6.2 Calcul du rendement en biodiesel : 50
Introduction 53
1. Extraction des polyphénols 53
1.1 Dosage des polyphénols 53
1.2 Evaluation de l'activité antioxydante : 60
2.1 Comparaison des biomasses en termes de rendement de nanocatalyseur 62
2.2 Caractérisation des nanocatalyseurs synthétisés par FTIR : 65
3.Application des nanocatalyseurs : Production du Biodiesel 70
Conclusion : 73
Perspectives : 74

Listes des tableaux:

Tableau I-1 : Exemples de quelques sources naturelles utilisées pour la production des nanocatalyseurs. **(page 7**)

Tableau I-2 méthodes de caractérisation des nanocatalyseurs pour évaluer l'activité catalytique. **(page16)**

Tableau III -1: Évaluation de l'impact environnemental et économique des méthodes d'extraction **(page 36)**

Tableau III -2 : Comparaison des méthodes d'extraction des composés polyphénoliques en fonction de l'utilisation et Valorisation des Résidus. **(page 37)**

Table IV-1 : Conditions opératoires des expériences de l'éxtraction des polyphénols générées par le logiciel Design Expert®**(page46)**

Tableau V-1 : Résultats des concentrations des polyphénols totaux dans les extraits issus des trois résidus : Les péricarpes de glands de chêne (PG), les coquilles de noix (CN), Les grignons d'olive (GO). **(page 62)**

Tableau V-2 :Intervalle de concentration mg EAG/g résidu et le Pourcentage de valeurs(%)**(page 66)**

Tableau V-3 : Paramètres statistiques trouvés par analyse ANOVA du modèle quadratique. **(page66)**

Tableau V-4 : valeurs des IC50 (µg/ml) des extraits obtenus des trois résidus en utilisant l'extraction1**(page 76)**

Tableau V-5 : Variation des valeurs des rendements en nanocatalyseur synthétisé avec la nature de la source des polyphénols**(page 78)**

Tableau V-6 : Variations des valeurs des rendements en nanocatalyseur synthétisé selon le mode d'extraction suivi **(page 78)**

Tableau V- 7: Variations des valeurs des rendements en nanocatalyseur synthétisé selon le rapport m/v. **(page 79)**

Tableau V- 8: Variations des valeurs des rendements en nanocatalyseur synthétisé selon le facteur tMWP. **(page 79)**

Tableau V-9 : Pics FTIR identifiés et leur attribution relevée du spectre du nanocatalyseur issu de CN (**page83)**

Tableau V-10 : Pics FTIR identifiés et leur attribution relevée du spectre du nanocatalyseur issu de PG **(page 84)**

Tableau V-11 : Pics FTIR identifiés et leur attribution relevée du spectre du nanocatalyseur issu de GO **(page 85)**

Tableau V-12 : variation de rendement du biodiesel issu d'une transéstérification catalytique en fonction de la nature du catalyseur **(page 86)**

Liste des figures:

Figure I-1:Diagramme représentatif des étapes de fonctionnement d'un nanocatalyseur**.**

(page 06)

Figure I-2 : Photo de quelques déchets agro-alimentaires utilisés pour la production des nanocatalyseurs. **(page 10)**

Figure I-3 : Photo d'un fruit de chêne et ses parties distinctes. **(page 11)**

FigureI-4:Représentation Schématique de quelques méthodes de synthèse des nanocatalyseurs**(page 14)**

Figure II-1 Représentation des trois classes majeures des métabolites secondaires synthétisés par les plantes avec quelques exemples de chaque classe. **(page 18)**

Figure II.2 : Exemples de quelques composés polyphénoliques présents dans le règne végétal **(page 19)**

Figure II.3 : squelette de base des flavonoïdes**(page 20)**

Figure II-4 : Schéma représentatif des différentes catégories des polyphénols et leurs structures chimiques**(page 23)**

Figure III .1 méthodes d'extraction classique et innovantes**(page 37)**

Figure IV-1 : Représentation décrivant la préparation des trois biomasses végétale**(page 41)**

Figure IV-2 : Schéma représentatif du procédé d'extraction (EXT 1) des polyphénols à partir d'un résidu agro-alimentaire. **(page 44)**

Figure IV-3 : Schéma représentatif du procédé d'extraction (EXT 2) des polyphénols à partir d'un résidu agro-alimentaire. **(page 45)**

Figure IV-4 : Schéma représentatif du procédé d'extraction (EXT 3) des polyphénols à partir d'un résidu agro-alimentaire. **(page 46)**

Figure IV-5 : Schéma du protocole expérimental du dosage des polyphénols totaux dans les extraits aqueux obtenus. **(page 50)**

Figure IV-6 : Schéma explicatif d'n réduction d'un radical DPPH° par l'effet d'un antioxydant A**(page 51)**

Figure IV-7 : Représentation d'un test DPPH pour l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux obtenus à partir des trois résidus (CN,PG,GO). **(page 52)**

Figure IV-8 : Schéma descriptif des étapes de la synthèse chimique des nanocatalyseurs issus des extraits polyphénoliques des trois résidus (CN,PG,GO). **(page 56)**

Figure IV-9 : Schéma descriptif des étapes de la préparation par traitement thermique des catalyseurs à partir des trois résidus (CN,PG,GO). **(page 57)**

Figure IV-10 : Schéma descriptif des étapes de la synthèse d'un biodiesel par transestérification des huiles de cuisson usagées en utilisant un nanocatalyseurs préparés à partir des trois résidus (CN,PG,GO). **(page 59)**

Figure V-1 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique**. (page 62)**

Figure V-2 : Graphes représentants la dispersion des valeurs de concentrations en polyphénols extraits (mg EAG/g de résidu) en fonction des essais d'extractions effectués et en fonction des variables A : tMWP, B : type de biomasse extraite et m/v . **(page 65)**

Figure V-3 : Graphique d'adéquation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées des concentrations en polyphénols. **(page 69)**

Figure V-4: courbe de perturbation de la réponse (C) en fonction des variables A : tMWP, B : m/v , C : type de biomasse extraite, D : type de biomasse. (__ point de référence) **(page 71)**

Figure V-5 : courbe de perturbation de la réponse (C) en fonction des intéractions CD et AD. **(page 72)**

Figure V-6-1 : L'effet interactif des variables indépendantes tMWP et m/v sur la réponse (C) pour EXT1 des trois résidus CN, PG, GO**. (page 72)**

Figure V-6-2 : L'effet interactif des variables indépendantes tMWP et m/v sur la réponse (C) pour EXT 3 des trois résidus CN, PG, GO. **(page 73)**

Figure V-6-3 : L'effet interactif des variables indépendantes tMWP et m/v sur la réponse (C) pour EXT 3 des trois résidus CN, PG, GO. **(page 73)**

Figure V-7: variation du pourcentage d'inhibition du radical DPPH par les extraits polyphénoliques issus des trois résidus (PG,GO, CN) et par l'acide Gallique. **(page 75)**

Figures V-8-1 : Spectre FTIR du nanocatalyseur issu de l'extrait polyphénolique de CN à tMWP=3.5min et tMWP=0min**. (page 81)**

Figures V-8-2 : Spectre FTIR du nanocatalyseur issu de l'extrait polyphénolique de GO à tMWP=3.5min et tMWP=0min. **(page 81)**

Figures V-8-3 : Spectre FTIR du nanocatalyseur issu de l'extrait polyphénolique de PG à tMWP=3.5min et tMWP=0min. **(page 82)**

Introduction :

Face à l'épuisement progressif des ressources fossiles et aux préoccupations environnementales croissantes, le développement de carburants alternatifs durables s'impose comme une priorité stratégique, à cet égard les biocarburants occupent une place prometteuse. Le biodiesel, en particulier, représente une option viable pouvant par son potentiel de se substituer au diesel fossile conventionnel tout en réduisant les émissions polluantes.

Toutefois, la production de biodiesel par transestérification soulève plusieurs défis, notamment liés à l'efficacité des catalyseurs, à la pureté des matières premières et à la durabilité du procédé.

La quête de procédés catalytiques plus durables et respectueux de l'environnement a conduit à l'émergence d'une nouvelle génération de matériaux issus de ressources renouvelables. Dans cette optique, l'exploitation de la biomasse végétale pour la production de nanocatalyseurs biosourcés représente une alternative prometteuse, combinant efficacité catalytique et valorisation des déchets agricoles.

Les catalyseurs écologiques ont prouvé leur utilité dans divers domaines environnementaux, comme la décomposition de polluants organiques dans l'eau, l'enlèvement de teintures, le déclenchement de réactions à faible énergie, ou encore l'optimisation des méthodes de production de biocarburants. Ils se caractérisent aussi par leur stabilité chimique et leur capacité à être réutilisés, diminuant de ce fait la nécessité de remplacement et la génération de déchets.

Par conséquent, l'intégration de matériaux durables dans la production de catalyseurs n'est pas simplement une mode passagère, mais un pas décisif vers la création d'une industrie intelligente, capable de s'adapter aux normes écologiques actuelles et assurant une pérennité à long terme sans nuire aux écosystèmes ni aux générations à venir.

Les polyphénols, grâce à leurs propriétés réductrices et complexantes, offrent une voie verte pour la synthèse de nanoparticules métalliques. Cependant, l'efficacité du nanocatalyseur dépend étroitement de la richesse de l'extrait utilisé, d'où l'importance d'optimiser les conditions d'extraction. L'émergence de techniques d'extraction innovantes, telles que les procédés assistés par micro-ondes ou ultrasons, permet d'optimiser la récupération de ces composés bioactifs, tout en préservant leur intégrité chimique.

Introduction

Dans ce contexte, la valorisation de déchets lignocellulosiques abondants tels que les coquilles de noix, les péricarpes de glands ou les résidus d'olive (grignon d'olives) représente une voie prometteuse. Ces biomasses, riches en composés polyphénoliques, peuvent être exploitées comme agents réducteurs naturels dans la synthèse de nanocatalyseurs métalliques, offrant ainsi une double valorisation : environnementale et catalytique.

Malgré l'attrait croissant pour les nanocatalyseurs « verts » à base de polyphénols, plusieurs verrous subsistent : la variabilité de la composition phénolique selon la source de biomasse, l'efficacité réelle des méthodes d'extraction (micro-ondes, ultrasons, etc.) et l'impact de ces paramètres sur la performance catalytique en transestérification des huiles usagées. Comment optimiser simultanément la récupération des polyphénols et la synthèse de nanocatalyseurs ferriques pour assurer rendement, reproductibilité et durabilité à l'échelle industrielle ?

Sur la lumière de tout ce qui précède, notre travail s'inscrit dans une approche d'intégrer la durabilité et l'efficacité de la synthèse des nanocatalyseurs biosourcés à partir des déchets agricoles et agro-alimentaire à très faible coût et à une abondance acceptable dans notre pays. Ce travail qui cible l'objectif de synthétiser des nanocatalyseurs écologiques par voie de synthèse verte, s'articule sur :

- L'optimisation des paramètres d'extraction (le rapport pondéral masse du solide, le mode d'extraction, nature du déchet, le temps de prétraitement des déchets par micro-ondes) pour maximiser la récupération des polyphénols clés tout en préservant leur intégrité structurelle.

- Examiner l'influence de la qualité et de la quantité des polyphénols extraits sur la performance de la synthèse des nanocatalyseurs ainsi que d'évaluer leur performance catalytique en termes de rendement en transestérification d'huiles usagées.

Ce travail a été décrit en deux parties : l'une théorique englobant trois chapitres sur les nanocatalyseurs, les polyphénols et les méthodes d'extraction des polyphénols. L'autre partie qui décrit le travail expérimental entrepris se divise en deux chapitres distincts décrivant le matériels et méthodes utilisés et les résultats et leur discussion respectivement. Enfin une conclusion générale offre une synthèse cohérente des résultats obtenus et des principaux points tirés de cette étude, en mettant en lumière les relations établies entre les paramètres investigués et les performances observées.

Chapitre I: Les Nanocatalyseurs

Chapitre I: Les Nanocatalyseurs

1. Définition des nanocatalyseurs :

Les nanocatalyseurs se définissent comme des catalyseurs ayant des dimensions nanométriques, c'est-à-dire présentant au moins une dimension va généralement de 1 à 100 nanomètres. Les nanocatalyseurs biosourcés sont ceux dont la composition ou la structure intègre des matériaux dérivés de sources biologiques renouvelables.

D'un point de vue structural, cette catégorie de nanomatériaux englobe une vaste gamme de matériaux :

- Les nanoparticules métalliques stabilisées par des matrices protéiques ou polysaccharidiques,
- Les oxydes métalliques
- Les nanoparticules métalliques non traitées
- Les composites mixtes comprenant des polymères
- Enzymes immobilisées sur des supports nanostructures biosourcés.

Cette variété leur confère une large souplesse dans la conception et l'ajustement aux conditions particulières des réactions, comme il est possible de modifier ou de fonctionnaliser leur surface active afin d'améliorer certaines caractéristiques catalytiques telles que l'acidité, la basicité ou l'affinité électronique

Les nanocatalyseurs témoignent d'une progression significative dans le secteur de la catalyse, symbolisant l'intersection de la nanotechnologie et de la chimie pratique.

1.2. Rôle et applications des nanocatalyseurs :

L'intérêt principal de ces nanocatalyseurs réside dans leur capacité à combiner les avantages de la nanotechnologie (surface spécifique élevée, réactivité accrue) avec les atouts des matériaux biosourcés (biodégradabilité, biocompatibilité, faible toxicité et durabilité).

Cette caractéristique donne aux nanocatalyseurs une réactivité chimique améliorée, car un plus grand nombre d'atomes est accessible à la surface, facilitant ainsi les interactions avec les agents réactifs. Par conséquent, ils facilitent l'accélération des réactions chimiques sans être épuisés, améliorant ainsi de manière significative le rendement, la sélectivité et l'efficacité énergétique des procédés chimiques.

Chapitre I: Les Nanocatalyseurs

La nature hétérogène des nanocatalyseurs est l'un des bénéfices marquants qui favorise une simplification :

- D'une séparation aisée du mélange réactionnel,
- De leur extraction et réemploi, en particulier lorsqu'ils sont séparables par magnétisme. [1]

L'application de ce type de nanomatériaux est vaste, couvrant plusieurs domaines :

- La chimie verte,
- La dépollution environnementale comme les colorants industriels ou les composés organiques volatils, grâce à leur capacité à initier des réactions de dégradation à basse température et avec une forte sélectivité [2],
- La production d'énergie (la production de biocarburants, la conversion de l'hydrogène, la gazéification de la biomasse, les piles à combustible)
- La catalyse environnementale
- La synthèse de composés bioactifs (synthèse plus rapide, plus propre et plus ciblée de composés bioactifs, réduisant le besoin en solvants toxiques).

2. Fonctionnement des nanocatalyseurs :

Les nanocatalyseurs peuvent être conçus avec un contrôle précis de leur composition, de leur morphologie et de leurs états électroniques, ce qui permet la conception rationnelle de catalyseurs très efficaces[13]

2.1. Étapes du processus :

Les nanocatalyseurs, grâce à leur surface spécifique élevée et à leurs propriétés électroniques uniques, présentent une activité catalytique remarquable. Le processus de fonctionnement des nanocatalyseurs (figure I-1) peut être décrit en plusieurs étapes clés.

2.1.1. Ancrage et support :

Les nanocatalyseurs sont souvent ancrés sur des supports (par exemple, du carbone, des nanotubes, des membranes) pour empêcher l'agrégation et améliorer la stabilité. Cet ancrage améliore également l'interaction entre le catalyseur et les réactifs, réduisant ainsi les limitations de diffusion. (14 ; 15)

2.1.2. Réaction catalytique :

Lorsque les réactifs entrent en contact avec le nanocatalyseur, la surface élevée, les sites actifs et l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction par le nanocatalyseur facilitent l'accélération de la transformation catalytique dans des conditions plus écologiques que les catalyseurs traditionnels et plus douces réduisant ainsi l'empreinte énergétique des procédés [16],[17],[18]. Un haut degré de sélectivité est maintenu ce qui est cruciale pour limiter la formation de sous-produits indésirables, souvent sources de pollution ou de coûts de purification supplémentaires [3].

2.1.3. Séparation et réutilisation :

Les produits de la réaction se désorbent de la surface du nanocatalyseur, libérant ainsi des sites actifs pour de nouvelles molécules de réactifs. De nombreux nanocatalyseurs, en particulier les nanocatalyseurs magnétiques, peuvent être facilement séparés du mélange réactionnel à l'aide de champs magnétiques externes, ce qui permet une récupération et une réutilisation efficaces sans perte d'activité significative [16],[17],[18]. Leur réutilisabilité constitue un atout majeur dans une optique de durabilité

Les nanocatalyseurs peuvent présenter des effets coopératifs, où les événements catalytiques sur un site influencent ceux des autres, soit au sein d'une même nanoparticule, soit entre particules, par des mécanismes tels que le saut de charge ou la diffusion moléculaire [69].



Figure I -1 : Diagramme représentatif des étapes de fonctionnement d'un nanocatalyseur.

3. L'importance de la durabilité et de l'utilisation des matériaux renouvelables pour la production de catalyseurs :

Le secteur du développement des catalyseurs se positionne comme un point crucial qui requiert l'implémentation de méthodes durables. Cependant, l'utilisation conventionnelle de catalyseurs à partir de métaux lourds et rares tels que le platine, le rhodium ou le palladium a engendré des

effets environnementaux et économiques notables, du fait des processus d'extraction et de raffinage onéreux et complexes qui génèrent des déchets dangereux et contribuent à la hausse des émissions polluantes.

Devant cette situation, l'axe scientifique de la production de catalyseurs à base de matériaux durables se présente comme une décision stratégique, combinant efficacité technique et considération écologique.

Des études suggèrent que des ressources naturelles comme la biomasse, les résidus agricoles ou les matières végétales (les déchets cellulosiques, la biomasse lignocellulosique), l'amidon, les microalgues et la bagasse de canne à sucre sont des matières premières qui existent en grande quantité présentent une opportunité formidable pour la production de nanocatalyseurs et de nanomatériaux connexes dotés de caractéristiques fonctionnelles encourageantes, tout en minimisant fortement l'impact environnemental [4].

Dans ce contexte, la valorisation des déchets (tels que les coquilles et les résidus industriels) semble aussi être une réponse pleine d'espoir. Cette approche facilite la création de catalyseurs durables et renouvelables, tout en diminuant la dépendance vis-à-vis des ressources non durables et en minimisant les effets sur l'environnement [5].

L'obtention de matériaux à structure poreuse, une grande surface spécifique et une richesse en sites actifs – caractéristiques essentielles pour garantir une activité catalytique élevée et une sélectivité optimale – est possible grâce à la transformation chimique ou thermique de ces matières, par des processus tels que la carbonisation ou l'activation physique ou chimique. [6][7].

Tableau I -1: Exemples de quelques sources naturelles utilisées pour la production des nanocataliseurs

Déchet agricole	Nanocatalyseur produit	Application principale	Références
Balle/cendres de riz	Nanozeolite, CuO	Dégradation des colorants, biodiesel	[25],[19]
Déchets de betterave sucrière	Nanoparticules de CaO	Production de biodiesel	[20]
Tiges/gousses de maïs	Nanocatalyseur acidifié	Production de biodiesel	[21]
Peaux de banane, écorce de papaye	Nanostructures de ZnO	Photocatalyse, traitement de l'eau	[22]
Coquilles d'oeuf	CaO nanocatalyseur	Production de biodiesel	[23]

4. Caractérisation de quelques déchets agro-alimentaires (Résidus d'olives) et agricole (Coquilles de noix / Coquilles des glands de chêne) :

4.1 Résidus d'olives :

Les résidus issus de l'industrie oléicole, tels que le grignon (figure I-2), les noyaux et les feuilles d'olive, constituent une biomasse renouvelable présentant des propriétés physico-chimiques intéressantes pour diverses applications durables. En termes de production de grignons d'olive l'Algérie se positionne favorablement au niveau mondial, occupe une bonne place dans les pays méditerranéens et arabes, La quantité annuelle de résidus générés en Algérie peut être estimé à 162 000 tonnes.[24]

Sur le plan physique :

Ces résidus affichent une teneur en humidité relativement élevée (entre 40 et 65 %), ce qui nécessite un pré-séchage avant toute valorisation énergétique. Les noyaux d'olive présentent une densité et une porosité favorables et une granulométrie contrôlée. Leur pouvoir calorifique, pouvant atteindre jusqu'à 24 MJ/kg, est comparable à celui de certaines biomasses commerciales, ce qui en fait une source d'énergie prometteuse sous forme de granulés ou de briquettes.[26]

Sur le plan chimique :

Ces résidus possèdent une teneur modérée en cendres (environ 10 à 15 %), une forte proportion de matière volatile (70–75 %) et une bonne teneur en carbone fixe, caractéristiques favorables à la production de biochar. En outre, ces résidus contiennent des composés bioactifs (polyphénols, flavonoïdes, tanins) aux propriétés antioxydantes, qui ouvrent la voie à des applications dans les domaines pharmaceutiques, cosmétique et agroalimentaire. Enfin, grâce à leur porosité et à leur surface spécifique élevée après pyrolyse, certains résidus peuvent également être utilisés comme matériaux adsorbants pour le traitement des eaux usées [8][9].

4.2 Coquilles de noix :

Les coquilles de noix (figure I-2) sont des sous-produits lignocellulosiques manifestant des propriétés physico-chimiques remarquables qui ouvrent la voie à de nombreuses applications, notamment dans les domaines de l'environnement, de l'agriculture et de l'agroalimentaire.

Chapitre I: Les Nanocatalyseurs

Elles se révèlent être des ressources à haute valeur ajoutée grâce à leur composition structurale, leur teneur en nutriments, leur richesse en composés bioactifs, ainsi que leur aptitude à la conversion thermochimique.

- **Sur le plan structurel**

Les coquilles de noix structure rigide et compacte les rend particulièrement adaptées à des usages industriels, notamment comme matériau de base dans la fabrication de biochar ou comme abrasif naturel [10].

- **Sur le plan chimique**

Bien que les coquilles ne soient pas destinées à la consommation directe, elles contiennent des micronutriments intéressants, tels que la vitamine E, la vitamine C, ainsi que des minéraux essentiels comme l'iode et le fe, en plus d'un profil riche en acides aminés [11]

En complément, les coquilles de noix sont une source notable de polyphénols, des composés aux propriétés antioxydantes et antimicrobiennes.

Par ailleurs, les résidus huileux parfois présents dans les coques ou les couches internes peuvent être extraits et transestérifiés pour produire du biodiesel.

Malgré ces avantages, l'exploitation à grande échelle des coquilles de noix reste conditionnée par l'efficacité des procédés de transformation, les coûts de collecte et de traitement, ainsi que la concurrence avec d'autres sources de biomasse. Toutefois, leur profil physico-chimique diversifié en fait une ressource prometteuse dans le cadre de l'économie circulaire et de la transition vers des matériaux et énergies durables.



Figure I.2 : Photo de quelques déchets agro-alimentaires et agricole utilisés pour la production des nanocatalyseurs.

4.3 Coquilles des glands de chêne :

Les glands sont des fruits du chêne secs oléagineux (figure I-3), qui se compose de trois parties distinctes :

- La graine qui est la partie consommable,
- Le péricarpe couche externe coriace et brune. C'est une enveloppe protectrice de la graine.
- La coquille de gland, souvent appelée cupule, c'est la partie en forme de chapeau qui recouvre partiellement le gland. Elle est formée d'écailles ligneuses et sert de protection.[27]

Le péricarpe considéré comme résidu agricole peut être utilisé comme biostimulant pour améliorer la croissance des plantes et renforcer leur résistance aux maladies

Le péricarpe du gland est une source précieuse de polyphénols et d'autres composés bioactifs, dont les propriétés antioxydantes et antibactériennes ont été démontrées et qui présentent des applications thérapeutiques potentielles.[28] Son utilisation dans les produits alimentaires,

nutraceutiques et pharmaceutiques est justifiée par son profil phytochimique riche et ses propriétés fonctionnelles.[29]



Figure 1.3 : Photo d'un fruit de chêne et ses parties distinctes.

- **Sur le plan physique**

Les coques sont utilisées comme additifs écologiques et biodégradables dans les fluides de forage, où elles améliorent les propriétés de filtration et rhéologiques, offrant une alternative durable aux additifs conventionnels [33].

- **Sur le plan chimique**

Les coques de glands sont riches en composés phénoliques (jusqu'à 47,6 mg d'équivalents d'acide gallique (GAE) par gramme de matière sèche [30][31], en particulier en acide gallique et ses dérivés. Elles contiennent également des quantités importantes d'acides gras (notamment les acides oléique et linoléique), des minéraux tels que le potassium et le calcium, ainsi que des protéines dont la distribution du poids moléculaire varie de 7 à plus de 250 kDa, cette dernière caractéristique étant propre aux coques [31][32][34]

Chapitre I: Les Nanocatalyseurs

5. Méthodes de Synthèse des nanocatalyseurs :

La production des nanocatalyseurs repose sur plusieurs méthodes , chacune adaptée aux propriétés spécifiques des matériaux et aux applications envisagées. Leur synthèse peut être mécanique ou chimique, elle est basée sur diverses techniques qui permettent de contrôler la taille, la forme et la composition des nanoparticules catalytiques.

5.1. Méthode sol-gel :

C'est une technique de chimie douce permettant la synthèse de matériaux inorganiques, principalement des oxydes métalliques, à température ambiante ou modérée. Cette approche implique deux étapes :

1- La formation d'un gel à partir de précurseurs moléculaires (issus de l'hydrolyse contrôlée d'alkoxydes métalliques en solution suivie de réactions de condensation menant à la formation d'un réseau tridimensionnel solide appelé 'gel'),
2- Séchage et calcination pour l'obtention des nanopoudres homogènes ou des matériaux poreux.

Cette méthode est particulièrement adaptée pour la préparation de catalyseurs supports tels que TiO_2, ZrO_2 ou Al_2O_3, qui présentent une grande surface spécifique et une structure poreuse idéale pour les applications catalytiques (exemple : la dégradation photocatalytique de polluants organiques sous irradiation UV).

5.2 Voie hydrothermale (Solvothermale) :

La synthèse hydrothermale est une méthode utilisée pour obtenir des nanoparticules cristallines en traitant une solution aqueuse sous haute température et haute pression dans un autoclave fermé. L'utilisation de conditions de température et de pression élevées est pour changer la solubilité des composés radicalement et favoriser la précipitation contrôlée de phases stables avec une morphologie spécifique (sphères, tiges, fleurs, etc.) par conséquent la cristallisation des nanocatalyseurs.

En remplaçant l'eau par un solvant organique, on parle alors de synthèse solvothermale. Le choix du solvant, la température, la durée du traitement et la concentration des réactifs influencent fortement la taille et la forme des particules. [12]

5.3Thermolyse :

C’est une décomposition thermique de précurseurs chimiques pour générer des nanoparticules catalytiques.

5.4 Méthodes de précipitation :

Formation de nanocatalyseurs par réaction chimique entraînant la précipitation de particules solides.

5.5 Méthodes mécaniques :

Broyage et dispersion de matériaux catalytiques à l'échelle nanométrique.

5.6 Méthodes de synthèse écologiques :

La synthèse verte des nanocatalyseurs privilégie l'utilisation de méthodes respectueuses de l'environnement, évitant les solvants toxiques et les conditions extrêmes. Des techniques telles que la synthèse assistée par micro-ondes ou la bioremédiation utilisant des extraits végétaux permettent de produire des nanocatalyseurs efficaces tout en minimisant l'empreinte écologique.

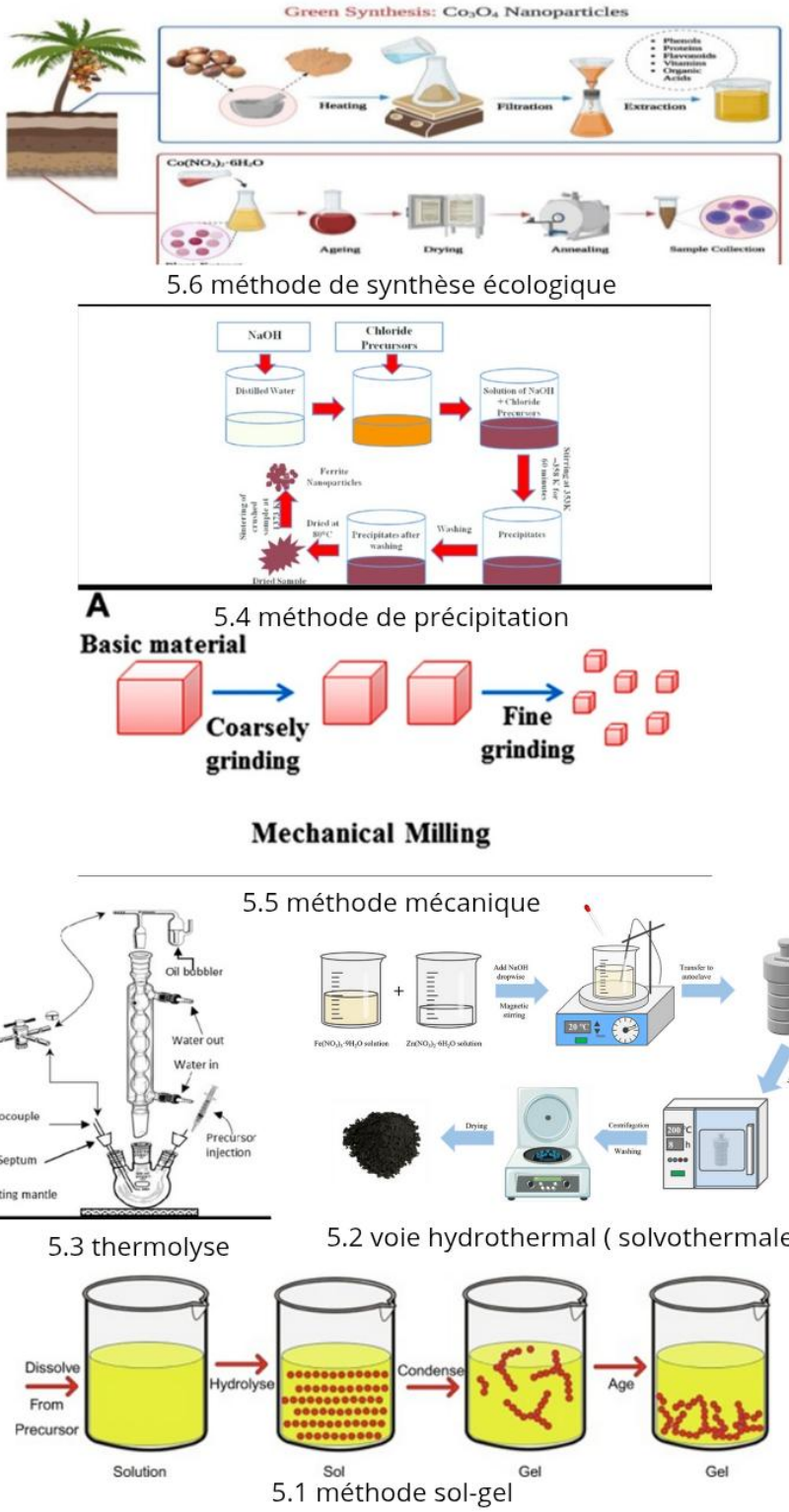


Figure I.4 : Représentation Schématique de quelques méthodes de synthèse des nanocatalyseurs

Chapitre I: Les Nanocatalyseurs

6. Les techniques de caractérisation des nanocatalyseurs :

6.1 Diffraction des Rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) est une technique efficace et couramment employée pour étudier les échantillons solides cristallins, comme les nanoparticules, les poudres, les films minces ou même les monocristaux. Elle est basée sur l'interaction entre les rayons X et le réseau cristallin, entraînant une diffraction qui peut être décodée à l'aide de la loi de Bragg pour dévoiler la structure atomique du matériau. La DRX offre donc la possibilité d'analyser de manière précise la structure cristalline, d'établir les paramètres de la maille cristalline (constantes de réseau), ainsi que de déterminer sa symétrie et sa géométrie. Elle permet également l'identification des différentes phases cristallines présentes dans un échantillon, même si elles sont mélangées.

6.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) :

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB), est une méthode puissante permettant d'obtenir des images à haute résolution et d'analyser avec précision la morphologie des échantillons. Lorsqu'il est couplé à des systèmes d'analyse énergétique, cet appareil peut également fournir des informations sur la composition chimique des nanoparticules.

6.3 La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller):

La technique d'analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller) sert à mesurer la surface spécifique d'un matériau solide, comme des poudres ou des nanoparticules. Elle s'appuie sur l'adsorption physique d'un gaz, généralement de l'azote, à une température basse (fréquemment à 77 K, la température de l'azote liquide) sur la surface de l'échantillon. La méthode BET, en quantifiant le gaz adsorbé à diverses pressions relatives, offre la possibilité de déterminer la surface spécifique totale disponible et fournit également des renseignements sur la porosité du matériau.

Cette méthode est cruciale pour la caractérisation de matériaux poreux, de catalyseurs, d'adsorbants ou de nanomatériaux, étant donné que la surface spécifique a un impact significatif sur leurs caractéristiques chimiques et physiques. La méthode BET, qui est normalisée et couramment employée en science des matériaux, chimie et ingénierie des procédés.

6.4 La spectroscopie infrarouge :

L'utilisation d'un spectre infrarouge permet d'identifier les bandes spécifiques aux groupes fonctionnels à travers eur position (en cm^{-1}), leur intensité (faible, moyenne ou forte) et leur forme (large ou étroite), à l'aide de tables de corrélation

6.5 Évaluation de l'activité catalytique selon Drx / Meb / Bet / IR :

Le tableau suivant récapitule quelques méthodes de caractérisation des nanocatalyseurs ainsi que toute sorte d'information obtenues de ces méthodes qui peut servir pour évaluer l'activité catalytique.

Tableau 1-2 méthodes de caractérisation des nanocatalyseurs pour évaluer l'activité catalytique.

Technique	Informations obtenues	La relation avec l'activité catalytique
Diffraction des Rayons X (DRX)	• la structure cristalline •Les phases présentes • Taille des cristallites • Les changements structuraux après réaction	• Identification des phases actives • Taille des cristallites liée à la surface active • Suivi de la stabilité structurale
Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	• Morphologie de surface • Taille et forme des particules • Dispersion des nanoparticules • Composition chimique	• Une bonne dispersion améliore l'accessibilité des sites actifs • Morphologie adaptée favorise l'efficacité catalytique
La méthode BET	• Surface spécifique (m^2/g) • Volume poreux • Distribution de taille des pores	• Surface spécifique élevée alors plus de sites actifs disponibles • Porosité adaptée alors meilleure diffusion des réactifs
Spectroscopie Infrarouge (IR)	• Groupes fonctionnels présents • Suive des interactions catalyseur/réactifs • Analyse des changements chimiques	• Identification des sites actifs (acides/basiques) • Étude du mécanisme réactionnel • Suivi de la stabilité chimique

Chapitre II :
Aperçu sur les Polyphénols

Chapitre II : Aperçu sur les Polyphénols

1. Définition :

Les composés phénoliques représentent le principal groupe prédominant les métabolites secondaires, ces derniers sont principalement issus de sources végétales et se rangent d'ordinaire dans l'une des trois catégories chimiques majeures suivantes : les composés phénoliques, les terpénoïdes et les alcaloïdes (figure II-1).

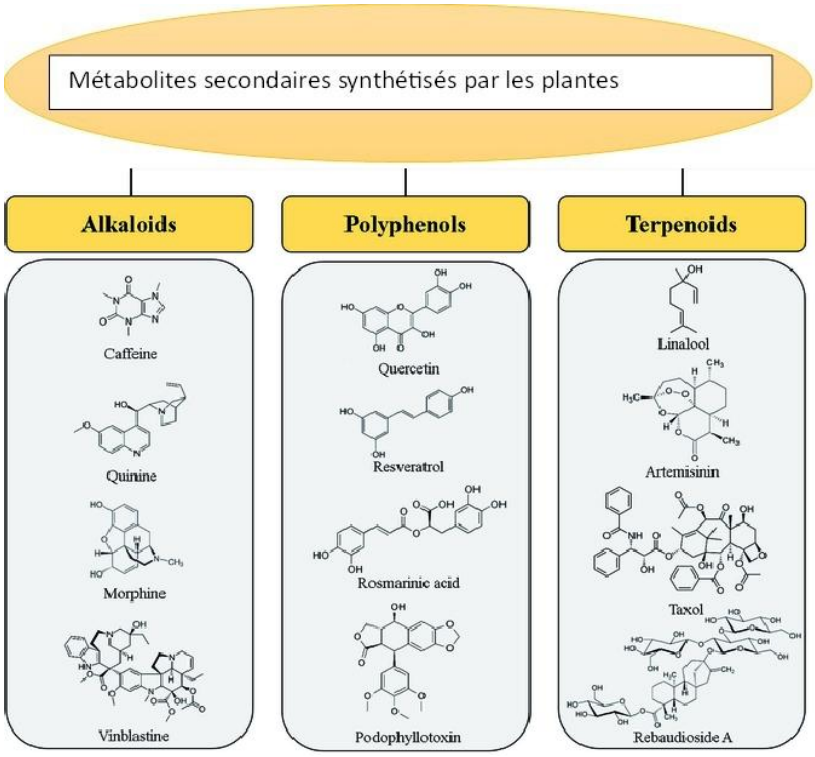


Figure II.1 Représentation des trois classes majeures des métabolites secondaires és par les plantes avec quelques exemples de chaque classe.

Les polyphénols sont un ensemble varié de composés organiques phytochimiques naturels caractérisés par la présence d'une ou de plusieurs unités structurales phénoliques (cycles aromatiques porteurs de groupes hydroxyle) (figure II-2) et ont une importance capitale pour la santé humaine grâce à leurs propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires, anticancer, antioxydante, antimicrobienne, anti-hypertensive, (35 ; 58)

Chapitre II : Aperçu sur les Polyphénols

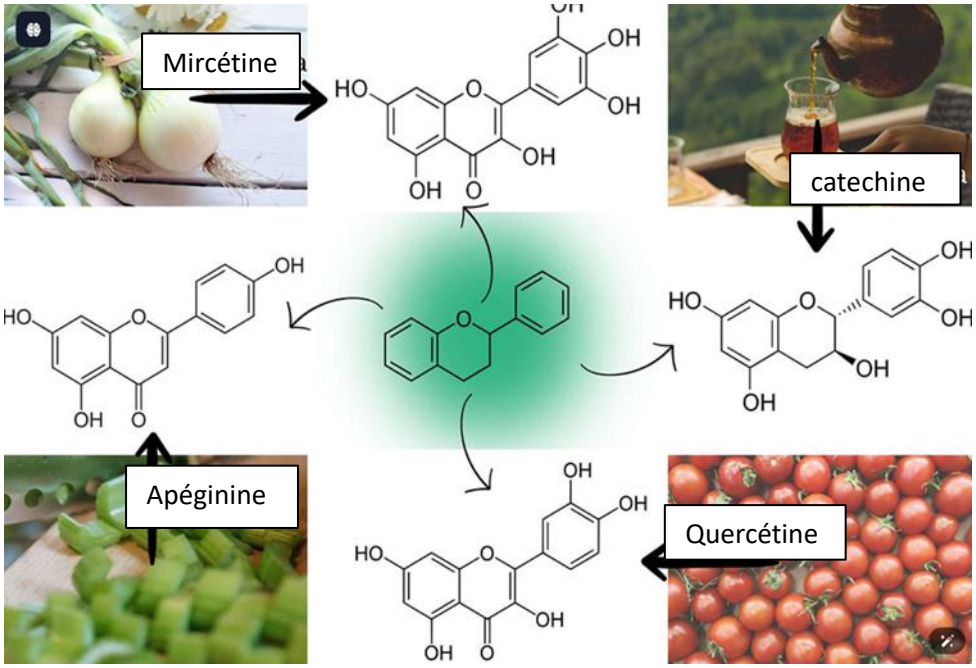


Figure II.2 : Exemples de quelques composés polyphénoliques présents dans le règne végétal

Classification des Polyphénols :

Selon leur structure chimique et leurs caractéristiques fonctionnelles, les polyphénols peuvent être répartis en distinctes catégories, chacune possédant une structure chimique et des propriétés spécifiques. Ils se subdivisent en deux grandes catégories :

- Les flavonoïdes,
- Les non flavonoïdes

1.1.Flavonoïdes :

Les flavonoïdes dérivent du terme latin « flavus » qui désigne jaune. Les flavonoïdes sont des pigments responsables des colorations jaune, orange et rouge de différents organes végétaux. Ils représentent la classe la plus abondante. Caractérisés par un squelette C6-C3-C6, composés de deux cycles benzéniques (A et B) liés par un cycle hétérocyclique pyranique (cycle C) (figure II-3). Ils se subdivisent en sous-classes telles que :

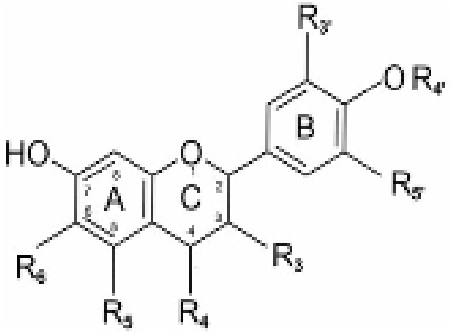


Figure II.3 : squelette de base des flavonoïdes

2.1.1 Anthocyanines

Les anthocyanines sont des pigments hydrosolubles appartenant à la famille des flavonoïdes, responsables des couleurs rouges, violettes et bleues de nombreux fruits et légumes. Elles sont présentes dans les baies, les raisins, les cerises, les aubergines et les choux rouges. On cite comme exemple les cyanidines, pélargonidines qui sont présentes sous forme de glycosides appelés anthocyanes. Ces composés jouent un rôle protecteur pour les plantes contre les stress environnementaux tels que les rayons UV et les températures extrêmes .. Chez l'humain, leur consommation est associée à des effets antioxydants, anti-inflammatoires et à une réduction du risque de maladies cardiovasculaires et neurodégénératives .

2.1.2 Flavonols :

Les flavonols, tels que la quercétine et le kaempférol, sont des flavonoïdes largement répandus dans les fruits (pommes, raisins), les légumes (oignons, brocolis) et certaines boissons comme le thé. Ils possèdent une structure chimique caractérisée par un groupe hydroxyle en position 3 du cycle C leur conférant une forte activité antioxydante . Des études suggèrent que les flavonols peuvent contribuer à la prévention du cancer, à la protection cardiovasculaire et à la réduction du risque de fragilité chez les personnes âgées [59]

2.1.3. Flavones

Les flavones, incluant l'apigénine et la lutéoline, sont principalement présentes dans les herbes aromatiques telles que le persil, la camomille, le céleri et la menthe. Elles se distinguent par une double liaison entre les carbones C2 et C3 du cycle C, Les flavones exercent des effets anti-inflammatoires, antioxydants et peuvent moduler certaines enzymes impliquées dans le métabolisme des médicaments[60]

2.1.4. Isoflavones :

Les isoflavones, telles que la génistéine et la daidzéine, sont des composés phénoliques présents en grande quantité dans les légumineuses, notamment le soja. Elles diffèrent par la position du cycle B et se caractérisent par une structure chimique isomère des flavones où le groupe phényle est positionné en C3 du cycle central (cycle C). Contrairement aux autres flavonoïdes les isoflavones sont reconnues pour leurs propriétés phytoestrogéniques, mimant l'action des œstrogènes, ce qui peut être bénéfique dans la gestion des symptômes de la ménopause, la prévention de l'ostéoporose et la réduction du risque de certaines maladies cardiovasculaires .[36][37]

2.1.5 Flavanones :

Les flavanones sont caractérisées par la saturation de la liaison entre les carbones 2 et 3. Ontrouve par exemple : hespéridine, naringénine.

2.1.6 Flavanols :

les flavanols, également appelés catéchines, possèdent une fonction hydroxyle en position 3 et sont saturés au niveau du cycle C. Exemple catéchine et épicatéchine.

2.1.7 Les chalcones :

Les chalcones sont présentes dans de nombreuses plantes, contribuant à leur couleur et à leurs mécanismes de défense. Ils sont des composés Précurseurs des flavonoïdes, possédant une structure à deux cycles aromatiques liés par une chaîne de trois atomes de carbone α, β-insaturée., elles exhibent également un large éventail d'activités biologiques, telles que des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et antitumorales.

2.2 Les nonflavonïdes :

2.2.1 Acides phénoliques :

Constitués d'un cycle benzénique avec un acide carboxylique et des substituants hydroxyle.

On distingue :

- **les dérivés de l'acide benzoïque :** (acide gallique, acide protocatéchuique)
- **les dérivés de l'acide cinnamique :** (acide caféique, acide férulique, acide coumarique ….).

2.2.2 Stilbènes :

Les stilbènes, dont le resvératrol est un exemple notoire, sont constitués d'un squelette de 1,2-diphényléthène (structure C6-C2-C6, avec deux cycles benzéniques liés par un pont éthénique).

2.2.3 Lignanes et Lignines :

Les lignanes sont des dimères formés par la liaison de deux unités de phénylpropanoïdes de dérivés de l'acide cinnamique. Les lignines, quant à elles, sont des polymères complexes formés à partir de ces unités, conférant rigidité aux parois cellulaires végétales.

2.2.4 Tannins :

Peuvent être divisés en tannins hydrolysables (esters d'acide gallique et/ou d'acide ellagique avec des sucres) et tannins condensés (polymères de flavanols).

La figure II-4 représente un aperçu sur les différentes classes des composés phénoliques ainsi que les structures chimiques correspondantes à quelques composés organiques relevant de ces classes.

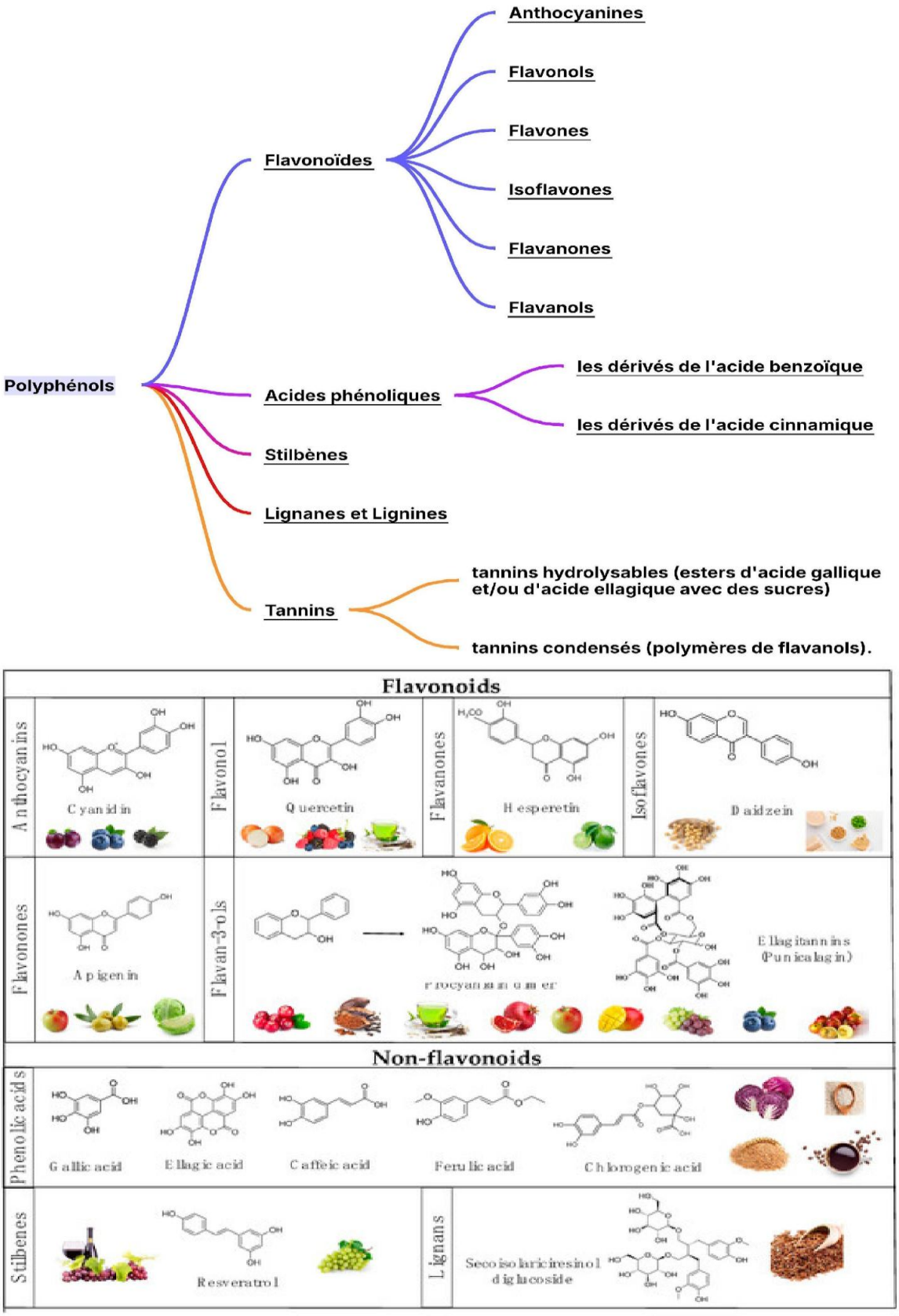


Figure II-4 : Schéma représentatif des différentes catégories des polyphénols et leurs structures chimiques

2. Principales sources naturelles de polyphénols :

Les polyphénols sont abondants dans diverses sources alimentaires naturelles d'origine végétale, principalement les fruits, les légumes, les boissons et certaines herbes culinaires, les noix, les graines et surtout les écorces et les peaux de ces aliments sont riches en polyphénols, dont la concentration est souvent plus élevée que dans la chair comestible. Les noix, en particulier leur peau, se distinguent également par leur teneur en polyphénols. Les écorces de certains arbres constituent des réservoirs particulièrement riches en polyphénols, notamment sous forme de tanins. Les fruits, les légumes, Les principales sources de polyphénols et leur contribution à l'apport alimentaire en polyphénols sont présentées ci-dessous.

2.1.Les fruits :

Les fruits tels que les pommes, les baies, les agrumes et les prunes sont des sources importantes de flavonoïdes et d'acides phénoliques, qui contribuent à leurs effets bénéfiques sur la santé. Ces composés sont connus pour leurs propriétés antioxydantes, qui contribuent à atténuer les maladies liées au stress oxydatif. Les principales sources sont les pommes, les baies, les raisins, les cerises et les agrumes :

- Les fruits rouges (cassis, cerises, fraises, mûres, framboises) qui sont parmi les plus riches. Les teneurs varient selon les aliments et leur mode de préparation :
    - ✔ **Cassis** : 1130 mg/150 g.
    - ✔ **Cerises et fraises** : 408-352 mg/150 g.
- Les baies d'aronia, qui affichent la plus haute teneur en polyphénols (1650 mg par portion de 150 g).

Les écorces de ces fruits contiennent souvent des concentrations de polyphénols plus élevées que la chair interne[61]

La consommation régulière de ces fruits est associée à une réduction du risque de maladies chroniques, notamment les maladies cardiovasculaires et le diabète. Les sections suivantes détaillent les contributions spécifiques de ces fruits à l'apport quotidien en flavonoïdes et en acides phénoliques.

3.1.1 Teneur en flavonoïdes des fruits :

Les baies : Riches en anthocyanes, qui ont des effets anti-inflammatoires et antioxydants, les baies comme les myrtilles et les fraises sont liées à l'amélioration de la santé cardiaque et de la fonction cognitive .

Agrumes : Ils contiennent des flavanones comme l'hespéridine, connus pour leurs propriétés anti-inflammatoires et leur potentiel de réduction de la pression artérielle

Pommes : Riches en procyanidines, les pommes sont associées à la prévention du cancer et à l'amélioration de la santé métabolique

Prunes : Source d'acides hydroxycinnamiques, les prunes contribuent à la gestion du diabète et possèdent des capacités antioxydantes

3.1.2 Avantages des polyphénols pour la santé

Activité antioxydante : Les polyphénols de ces fruits présentent de fortes propriétés antioxydantes, réduisant le stress oxydatif et l'inflammation.

Prévention des maladies chroniques : Des études épidémiologiques suggèrent que les régimes riches en ces fruits réduisent le risque de maladies chroniques, notamment le diabète de type 2 et les problèmes cardiovasculaires.

[38],[39],[40],[41]

3.2.Légumes :

Les légumes tels que les brocolis, les artichauts et les épinards sont de riches sources de polyphénols, notamment de flavonols et d'hydroxycinnamates, qui contribuent à leurs propriétés antioxydantes. L'artichaut, qui est le légume le plus riche en polyphénols environ 389 mg par portion de 150 g. .

3.2.1 Types de polyphénols dans les légumes :

3.2.1.1 Les flavonols :

Les flavonols communs identifiés dans ces légumes comprennent la quercétine et le kaempférol, qui sont connus pour leurs propriétés antioxydantes et leurs avantages potentiels pour la santé.

3.2.1.2 Hydroxycinnamates :

Le brocoli et l'artichaut contiennent des quantités importantes d'acides hydroxycinnamiques, tels que les acides caféique et férulique, qui présentent également une forte activité antioxydante.

2.2.Boissons :

Le thé, le café, et les jus de fruits contribuent de manière significative à l'apport alimentaire en polyphénols[62]. Le café contribuant jusqu'à 39,6 % de l'apport en polyphénols dans certaines populations. En outre, le cacao fournit également des quantités substantielles de ces composés bénéfiques.

2.3.Le café

Le café est la plus grande source de polyphénols, représentant environ 47 % de l'apport total en polyphénols pour les femmes japonaises. [63]

Il contient divers composés phénoliques, bien que son activité antioxydante soit modérée par rapport à d'autres boissons.

2.4.Le thé

Le thé, en particulier le thé vert, présente le potentiel antioxydant le plus élevé parmi les boissons populaires, riche en composés tels que les catéchines et les flavonoïdes.

Il contribue de manière significative à l'apport en polyphénols, le thé vert apportant à lui seul des bénéfices substantiels pour la santé en raison de sa forte capacité antioxydante. [43],[44]

3. Les fruits à coque et les légumineuses :

Les fruits à coque et les légumineuses sont des sources alimentaires importantes de polyphénols, qui contribuent à la santé générale grâce à leurs propriétés antioxydantes. Les fruits à coque, comme les noix et les pistaches, les amandes, et les noisettes sont riches en polyphénols, dont les concentrations les plus élevées se trouvent dans leur peau ou leur coque [64][65]

Les légumineuses, comme les haricots et les lentilles, contiennent également divers polyphénols, notamment des flavonoïdes et des tanins. graines : Cette synergie entre les fruits à coque et les légumineuses renforce leur profil nutritionnel et leurs effets bénéfiques sur la santé.

3.1. Contenu en polyphénols des fruits à coque

- Les fruits à coque sont riches en polyphénols, les noix et les pistaches présentant la concentration la plus élevée [45]. Ces composés sont liés à de nombreux avantages pour la santé, notamment des effets anti-inflammatoires et antioxydants [46] .
- Peau d'amande Contient un mélange de polyphénols (par exemple, catéchine, épicatéchine) ; concentrations efficaces pour l'activité biologique in vitro : 0,31-1,25 mg/ml [65]

Peaux de noix (en général) telles que les noix et les noisettes sont des sources importantes de polyphénols[64][65]

Les oléagineux apportent aussi une contribution intéressante en polyphénols, généralement concentrés dans leur enveloppe (la peau) :

- Noix de Grenoble sont une source notable d'acides ellagiques et de flavonoïdes. Des études indiquent des teneurs variables, par exemple entre 100 et 500 mg de polyphénols pour 100 g, selon la variété et le mode de préparation (crues ou grillées).

Il a été démontré que les polyphénols contenus dans les noix et les légumineuses améliorent la fonction endothéliale et réduisent l'inflammation.(56). La consommation régulière de ces aliments est liée à un meilleur état de santé général, notamment à l'amélioration du microbiote intestinal et à la réduction du risque de maladie.

Autres sources : Le chocolat noir, les céréales complètes et la propolis (un produit apicole dérivé de résines végétales) fournissent également des polyphénols [66]

Le Propolis provenant des bourgeons des plantes et riche en acides phénoliques et en flavonoïdes ; les extraits de bourgeons de peuplier et de bouleau en sont particulièrement riches [66]

Les écorces de certains arbres constituent des réservoirs particulièrement riches en polyphénols, notamment sous forme de tanins :

Écorce de cannelle : Outre son utilisation culinaire, elle contient divers composés polyphéniques à activité antioxydante. Ces extraits d'écorce sont de plus en plus valorisés pour leurs effets potentiellement bénéfiques sur le métabolisme.

Écorce de chêne : Riche en ellagitannins, elle est traditionnellement utilisée pour l'extraction de tanins, qui sont à la fois un sous-ensemble des polyphénols et des agents antimicrobiens naturels. La concentration en polyphénols peut être très élevée, souvent exprimée en pourcentages de la masse sèche, ce qui en fait des éléments précieux en phytothérapie.

5. Importance des Polyphénols :

L'importance des polyphénols réside dans leurs propriétés antioxydantes, leurs effets bénéfiques sur la santé et leur rôle clé dans l'alimentation. Les résultats de nombreuses études ont démontré les propriétés cardioprotectrices, anti-radicalaires, anti-âge et anticancéreuses des composés polyphénoliques. Ces molécules antioxydantes naturelles sont des agents thérapeutiques alternatifs potentiels qui peut remédier le problème de l'inefficacité des thérapies médicamenteuses, leur toxicité et leur incapacité à fournir des solutions radicales dans certaines maladies.

5.1. Mécanismes de l'activité antioxydante

Les polyphénols sont de puissants antioxydants qui neutralisent les radicaux libres, des molécules instables responsables du vieillissement cellulaire et de diverses maladies. Ils agissent en prévenant l'oxydation des cellules, ce qui protège les tissus et réduit les dommages causés par le stress oxydatif. Leur action est particulièrement bénéfique pour la peau, en limitant les effets des rayons UV et en préservant le collagène. Cette action se fait par différents mécanismes :

5.1.1 Élimination directe des radicaux libres

Les polyphénols agissent comme des piégeurs directs de radicaux libres (espèces réactives de l'oxygène et de l'azote), grâce à leur structure phénolique riche en groupes hydroxyles. Ces groupes sont capables de donner un électron pour neutraliser les radicaux libres, ce qui réduit le stress oxydatif et les dommages cellulaires. Cette action est cruciale dans les systèmes biologiques exposés à un stress oxydatif chronique, comme le cerveau ou les tissus cardiovasculaires [46]. En outre l'action de neutralisation les radicaux libres, prévenant l'oxydation des lipides, ce qui est crucial pour maintenir la qualité des aliments .

5.1.2 Modulation de la signalisation cellulaire

Au-delà de leur rôle direct comme antioxydants, les polyphénols modulent des voies de signalisation intracellulaire telles que les voies MAPK (Mitogen-Activated Protein Kinase) et PI3K/Akt (Phosphoinositide 3-kinase/Protein Kinase B). Ces voies influencent la prolifération cellulaire, la survie neuronale, la réponse inflammatoire et la défense contre les agents oxydants. Par exemple, dans les cellules neuronales, la modulation de ces voies contribue à la neuroprotection et à la survie cellulaire face au stress oxydatif [57].

5.1.3 Chélation des métaux de transition

Les ions métalliques comme le fer (Fe^{2+}/Fe^{3+}) et le cuivre (Cu^{+}/Cu^{2+}) peuvent catalyser des réactions de type Fenton, qui génèrent des radicaux hydroxyles très réactifs. Les polyphénols peuvent se lier à ces métaux par chélation, empêchant ainsi leur participation aux réactions pro-oxydantes. Ce mécanisme contribue significativement à la réduction des dommages oxydatifs, notamment dans les tissus sujets à une surcharge en métaux [42].

5.2 Impacts sur la santé

5.2.1. Prévention des maladies chroniques :

Plusieurs études épidémiologiques et expérimentales montrent qu'une consommation régulière d'aliments riches en polyphénols est associée à une diminution significative du risque de maladies. Cela inclut :

- **Les cancers** par inhibition de la prolifération cellulaire et induction de l'apoptose. Les flavonoïdes exercent des effets anti-carcinogènes principalement en inhibant la voie de signalisation NF-κB, impliquée dans la régulation de l'inflammation, de la prolifération cellulaire et de la survie des cellules cancéreuses [36]. En inhibant cette voie, ils contribuent à la réduction du potentiel tumoral. De nombreuses études in vitro et in vivo ont démontré que les polyphénols inhibent l'angiogenèse et diminuent l'invasion métastatique [48]. Ces effets sont observés dans divers types de cancer, notamment ceux du sein, du côlon, de la prostate et du poumon.
- **Les maladies cardiovasculaires** (par amélioration de la fonction endothéliale et réduction de l'oxydation des LDL), De plus, leur capacité à inhiber l'agrégation

plaquettaire et à réduire l'inflammation vasculaire contribue à leur effet cardioprotecteur. Les études observationnelles montrent une corrélation entre une alimentation riche en polyphénols (fruits, légumes, thé) et une diminution de l'incidence ainsi que de la mortalité liée aux maladies cardiovasculaires [65]. Ces effets sont notamment observés dans les régimes méditerranéens et asiatiques.

- **Les troubles neurodégénératives :** leur impact est notable sur ce genre de troubles comme Alzheimer ou Parkinson.(48): ils contribuent à ralentir le déclin cognitif et à protéger les neurones. Des composés comme l'épigallocatéchine-3-gallate (EGCG) issu du thé vert, ou encore la curcumine du curcuma, ont montré une efficacité dans la réduction du risque de maladies neurodégénératives. Cela s'explique par leur capacité à neutraliser les radicaux libres, à limiter l'agrégation des protéines β-amyloïdes, et à réduire la neuroinflammation

Les polyphénols agissent également sur les voies de signalisation neuronales, favorisant la neurogenèse, la plasticité synaptique, et la protection des neurones contre les agents neurotoxiques. Ils modulent également l'axe intestin-cerveau, un domaine émergent dans la recherche neuroprotectrice [47]

5.2.2 Effets anti-inflammatoires

Les polyphénols régulent la production de cytokines pro-inflammatoires (telles que TNF-α, IL-6) et inhibent l'activation des voies inflammatoires comme NF-κB. Par cette action, ils atténuent les processus inflammatoires chroniques impliqués dans de nombreuses pathologies, notamment l'athérosclérose, les maladies inflammatoires de l'intestin et certains cancers [49]

5.2.3. Activité antimicrobienne :

Les polyphénols perturbent les structures cellulaires des micro-organismes et interfèrent avec les processus d'ADN/ARN, inhibant efficacement la croissance de pathogènes tels que E. coli et S. aureus. [67]

5.3 Potentiel thérapeutique en tant que compléments alimentaires

Les polyphénols sont présents dans des aliments, leur consommation régulière est associée à une meilleure santé globale. Ils sont également étudiés pour leur potentiel dans le développement d'aliments fonctionnels, qui pourraient offrir des bienfaits ciblés pour la prévention de maladies. Grâce à leur activité antioxydante, anti-inflammatoire et neuroprotectrice, les polyphénols suscitent un intérêt croissant en tant que compléments

alimentaires. Des essais cliniques sont en cours pour évaluer leur efficacité dans la prévention ou le traitement de maladies liées au stress oxydatif, telles que le diabète de type 2, les maladies cardiovasculaires et les troubles cognitifs

6. Domaines d'applications des polyphénols :

Les polyphénols sont appliqués dans plusieurs domaines :

- **Domaine alimentaire et nutrition :** Les polyphénols ont montré leur efficacité dans la préservation des produits carnés et laitiers, prolongeant significativement leur durée de conservation par rapport aux conservateurs synthétiques. Des études indiquent que les extraits de polyphénols peuvent améliorer la qualité et la sécurité des produits de la mer, en renforçant la texture et en réduisant la détérioration.
- **Domaine de santé** Les polyphénols, en tant que composés bioactifs d'origine végétale, jouent un rôle essentiel dans les nutraceutiques grâce à leurs propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et anticancéreuses. Cependant, leur faible biodisponibilité orale constitue un défi majeur pour leur efficacité. Des avancées récentes, telles que l'encapsulation et les systèmes de nano-délivrance, visent à surmonter cette limitation en améliorant leur stabilité et absorption.[50][51]
- **Domaine cosmétiques et pharmaceutiques** Les polyphénols améliorent la santé et l'apparence de la peau en agissant comme antioxydants naturels, protégeant contre les dommages environnementaux et retardant les signes du vieillissement[52]. Ils rentrent dans la formulation de plusieurs traitement de diverses maladies [53].

- **Domaine d'agriculture** Les polyphénols peuvent être utilisés comme bioptésides pour développer des solutions de lutte antiparasitaire écologiques, réduisant la dépendance aux pesticides chimiques [54].

Bien que les polyphénols offrent de nombreux avantages, des défis subsistent concernant leur extraction efficace, leur stabilité et leur biodisponibilité. Des recherches continues sont nécessaires pour optimiser leur utilisation dans ces industries et maximiser leurs bénéfices pour la santé humaine et l'environnement [55].

Chapitre III:

Méthodes d'extraction des Polyphénols

Chapitre III: Méthodes d'extraction des Polyphénols

Introduction :

Les polyphénols sont des composés végétaux précieux qui présentent de nombreux bienfaits pour la santé. Leur extraction à partir de matières végétales peut s'opérer par le biais de procédés classiques ou novateurs. Les procédés traditionnels tels que la macération et l'infusion sont amplement exploités, néanmoins, les techniques « vertes » novatrices telles que les extractions par ultrasons, micro-ondes, enzymes et champs électriques confèrent une efficacité, une sélectivité et une durabilité supérieures.

1. Méthodes d'extraction classiques

1.1 Macération : c'est une méthode courante, simple et qui a été largement utilisé dans le domaine d'extraction des polyphénols. Il s'agit de procéder à un trempage de matières végétales dans des solvants (par exemple, méthanol, éthanol, eau) à température ambiante ou avec un chauffage très doux. Son point faible c'est la grande consommation du temps et d'énergie ainsi que sa faible éfficacité.[68]

1.2 Infusion :

L'infusion consiste à faire macérer les matières végétales dans de l'eau chaude ou autre solvants chauds généralement de l'éthanol pour extraire les polyphénols. Cette méthode est simple et adaptable, souvent utilisées pour extraire les polyphénols en raison de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Elles sont particulièrement bénéfiques pour les composés délicats qui peuvent être sensibles à la chaleur [73]. Plus rapide que la macération, mais peut dégrader les composés sensibles à la chaleur [69]

1.3 Extraction au soxhlet

L'extraction Soxhlet est un processus continu qui utilise un solvant pour extraire les composés des matières solides. L'appareil permet de répéter le cycle du solvant, ce qui améliore l'efficacité de l'extraction. Cette méthode est particulièrement efficace pour extraire les composés non volatils des matrices végétales, y compris les polyphénols, ce qui la rend adaptée aux applications de laboratoire et industrielles [74] . Pour ce type d'extraction conventionnelle par solvant , l'emploi des solvants organiques (méthanol, éthanol, acétone) est adopté pour extraire les polyphénols [69]

Si les méthodes classiques sont largement utilisées, les techniques modernes telles que l'extraction assistée par ultrasons et par micro-ondes gagnent du terrain en raison de leur

efficacité et de leur impact réduit sur l'environnement. Ces méthodes avancées peuvent donner des extraits de meilleure qualité dans des délais plus courts, ce qui suggère un changement potentiel des pratiques d'extraction à l'avenir [75].

Des méthodes d'extraction innovantes ont considérablement amélioré l'efficacité et la durabilité de l'obtention de composés bioactifs à partir de diverses sources. Des techniques telles que l'extraction par ultrasons et micro-ondes, ainsi que l'utilisation de solvants verts, sont apparues comme des alternatives efficaces aux méthodes traditionnelles. Cet aperçu présente ces approches innovantes, en soulignant leurs avantages et leurs applications.

2. Méthodes d'extraction innovantes et écologiques

2.1 Extraction par ultrasons

Extraction assistée par ultrasons (UAE) utilise les ondes ultrasoniques pour perturber les cellules végétales, ce qui facilite l'extraction. Ces ondes font créer des bulles de cavitation dans le solvant, qui s'effondrent et génèrent des ondes de choc. Ce processus améliore le transfert de masse et désorganise les parois cellulaires ce qui favorise la libération des polyphénols, et améliore l'efficacité de l'extraction. Des études indiquent que l'extraction par ultrasons peut produire des concentrations plus élevées de composés bioactifs dans des délais plus réduits avec moins de consommation d'énergie que les méthodes conventionnelles[70]

2.2 Extraction assistée par micro-ondes

L'extraction assistée par micro-ondes (MAE) utilise le rayonnement électromagnétique qui chauffent rapidement les solvants et la matrice végétale, réduisant ainsi le temps d'extraction et le volume de solvants nécessaires. Cette méthode améliore la solubilité des polyphénols cibles et accélère le processus d'extraction le rendant plus efficace, plus sélective et plus respectueux de l'environnement [68] [70]

2.3.Extraction assistée par enzymes

Les enzymes décomposent les parois cellulaires, libérant les polyphénols liés dans des conditions douces. Cette méthode est très efficace, mais moins courante dans l'industrie en raison de sa nouveauté [71]

2.4 Extraction par liquide sous pression et haute température et Extrusion thermique

Dans ce type d'extraction (PLE) l'extraction des polyphénols se fait par eau chaude ou solvant sous pression. Procéder sous haute pression et température élevées a pour but d'améliorer l'extraction avec un minimum de solvant [68] et permet d'augmenter la solubilité des composés ciblés et d'accélérer les cinétiques d'extraction. Des techniques émergentes, telles que l'extraction à l'éthanol à haute température et l'extrusion thermique, ont récemment démontré leur efficacité dans l'optimisation des rendements d'extraction tout en préservant l'intégrité structurale des polyphénols extraits. L'extrusion, souvent utilisée dans l'industrie agroalimentaire, combine des effets thermomécaniques et peut être adaptée pour servir d'étape d'extraction assistée. Elle facilite la désintégration cellulaire, augmentant ainsi la libération des composés bioactifs. L'éthanol chauffé à des températures comprises entre 80°C et 120°C peut extraire efficacement les polyphénols ou les alcaloïdes, même à partir de matrices végétales difficiles

2.5 Extraction assistée par champ électrique pulsé (PEF) et décharge électrique à haute tension (HVED)

Les champs électriques perturbent les membranes cellulaires, améliorant ainsi le rendement de l'extraction et préservant les composés

2.6 Extraction avec des solvants verts

L'intégration des solvants verts s'inscrit dans une démarche de chimie verte, en réduisant les risques pour la santé humaine et en diminuant la charge environnementale des procédés industriels. Leur adoption croissante est également encouragée par la réglementation et par les attentes sociétales envers des produits naturels plus durables et plus sûrs.

L'utilisation de solvants écocompatibles tels que l'eau, l'éthanol (notamment issu de sources renouvelables) le dioxyde de carbone supercritique (CO_2-SC), solvant eutectique profond (DES) connaît un essor considérable dans les procédés d'extraction des polyphénols. L'extraction par le CO_2 supercritique utilise du CO_2 supercritique pour une extraction sélective exempt de solvant toxique et qui peut être facilement récupéré par dépressurisation [30] ; [68]. De plus, l'éthanol est particulièrement efficace pour extraire des composés phénoliques et flavonoïdiques, tout en étant sûr pour les applications alimentaires et pharmaceutiques .

Ces solvants « verts » sont appréciés pour leur faible toxicité, leur biodégradabilité et leur impact environnemental réduit, tout en maintenant une efficacité d'extraction comparable aux solvants organiques conventionnels comme le méthanol.

L'extraction par solvant eutectique profond (DES) qui est un nouveau solvant vert est généralement combinée à des ultrasons ou des micro-ondes pour une extraction efficace et respectueuse de l'environnement [72]

3. Comparaison des Méthodes d'extractions

Les méthodes d'extraction classiques sont simples, mais moins efficaces et moins durables. Les techniques d'extraction innovantes et écologiques, telles que les méthodes par ultrasons, micro-ondes, assistées par enzymes et basées sur les champs électriques, offrent des rendements plus élevés, une réduction de la consommation de solvants et d'énergie, et une meilleure conservation des polyphénols, ce qui les rend de plus en plus prisées pour la recherche et les applications industrielles.

En effet, nous comparons les méthodes d'extraction en tenant compte de l'impact environnemental et économique (tableau II-1) et de la possibilité de valoriser les résidus issus des extractions (tableau II-2).

Tableau 3-1: Évaluation de l'impact environnemental et économique des méthodes d'extraction

Méthode d'extraction	Impact environnemental	Coût énergétique	Sécurité/Manipulation	Évolutivité industrielle
Solvants verts (éthanol, eau)	Faible	Modéré	Élevée (non toxiques)	Bonne
CO_2 supercritique	Très faible	Élevé (compression)	Haute (inodore, non toxique)	Moyenne à élevée (investissement initial coûteux)
Éthanol à haute température	Faible à modéré	Élevé	Moyenne (évaporation, inflammabilité)	Bonne
Extrusion thermique	Modéré	Très élevé	Haute	Excellente

Chapitre III: Méthodes d'extraction des Polyphénols

Tableau 3-2 : Comparaison des méthodes d'extraction des composés polyphénoliques en fonction de l'utilisation et Valorisation des Résidus.

Méthode d'extraction	Résidus générés	Possibilité de valorisation
Solvants verts (éthanol, eau)	Résidus humides, fibres végétales	Valorisation en fibres alimentaires, compost, biochar
CO_2 supercritique	Résidus secs, sans solvant	Très facile à recycler ; utilisables en cosmétiques, nutraceutiques
Éthanol à haute température	Résidus semi-séchés	Revalorisation possible après désolvatation
Extrusion thermique	Résidus partiellement transformés	Utilisables comme substrats fermentescibles ou biomatériaux

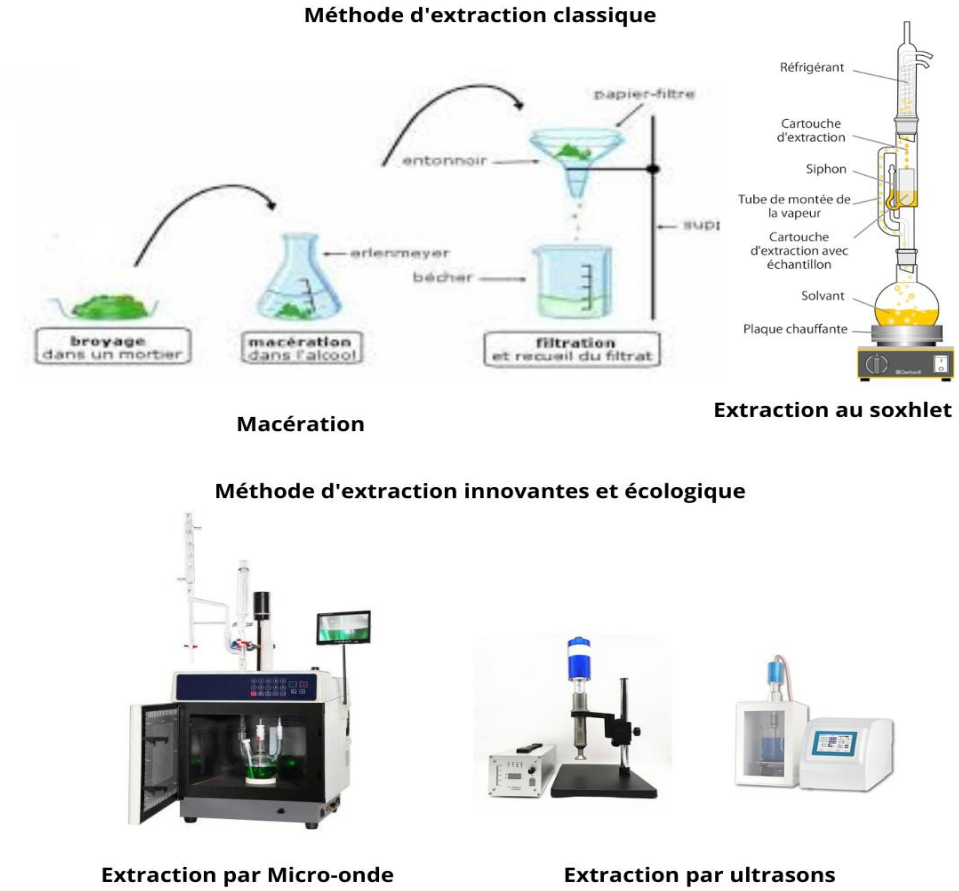


Figure III .1 méthodes d'extraction classique et innovantes

:Chapitre IV :
:Matériels et Méthodes :

Chapitre IV :Matériels et Méthodes

Introduction :

Dans un contexte d'une démarche de développement durable et de valorisation de résidu agro-alimentaire (Le grignon d'olive) et agricole (Coquilles de noix / Coquilles des glands de chêne) , Le plan de cette étude expérimentale s'est articulé sur certains axes principaux pour mettre en cible la synthèse d'un nanocatalyseur en utilisant la chimie verte. un déchets agro-alimentaires ont été utilisés comme matière première de cette synthèse qui sont le grignon d'olive, les péricarpes des glands de chênes et les coquilles de noix. Ces axes sont :

- L'extraction des phyto- composés qui s'agit des polyphénols à partir de ces déchets en utilisant un solvant vert qui est l'eau et une méthode innovante assistée par les micro-ondes.
- L'investigation de la variation des rendements en polyphénols extraits sous l'influence de certains paramètres tels que :
    - Le temps de prétraitement de la matière végétale en utilisant les micro-ondes. Ce prétraitement a été effectué avant de faire subir la matière végétale à une extraction des polyphénols.
    - Le rapport pondéral (masse de la matière végétale/ volume de l'eau).
    - La nature de la matière végétale (déchets agro-alimentaire utilisé).
    - Mode d'extraction : trois modes d'extraction distinctes ont été utilisés chacun combinant des étapes d'irradiations thermiques et de macération selon un ordre précis.

Pour la réalisation de cette investigation une planification des expériences a été générée à l'aide du logiciel Design Expert®

- Estimation quantitative de l'activité antioxydante des extraits obtenus.
- L'utilisation des extraits aqueux obtenus pour synthétiser des nanoparticules magnétiques (NPS) en s'appuyant sur la méthode de précipitation à l'aide d'une solution métallique.
- Caractérisation par spectroscopie infra-rouge des nanocatalyseurs obtenus.
- Application des nanocatalyseurs obtenus pour une réaction de transestérification pour produire d'un biodiesel.

Matériel – Marque / Modèle:

- Balance électrique – KERN ALS 220-4N (d = 0.1 mg)
- Agitateur magnétique – Ika-Werk
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante – Ika, Labortechnik, modèle D79219
- Agitateur multipostes – WiseStar, modèle MS-MP8
- pH-mètre – Infitek (type : pH 100B)
- Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) – SHIMADZU,modèle 8400
- Balance de précision – Sartorius, modèle BP211D
- Étuve – Memmert
- Spectrophotomètre UV-visible – SHIMADZU (UV mini1240)
- Thermomètre – TP300
- Centrifugeuse – Hettich
- Papier filtres – —
- Verrerie de laboratoire (fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, cristallisoir,tubes à essai, verres frités, éprouvettes, flacons, mortier, Büchner, barreaumagnétique…)

1. Préparation des biomasses végétales :

Trois types de résidus végétaux ci-dessous ont été choisis en raison de leur disponibilité abondante dans notre pays, leur faible coût et leur potentiel en composés bioactifs, notamment les polyphénols. Les résidus proviennent de sources locales.

- Les coques de noix (CN).

- Les péricarpes des glands de chêne (PG).

- Le grignon d'olive (GO) (récupéré d'une huilerie traditionnelle)

Les biomasses ont subi une succession d'opérations suivantes afin d'obtenir une poudre prête à l'extraction (figure IV-1) :

- Un lavage à l'eau de robinet pour éliminer toute contamination extérieure (poussières, micro-organismes, matières organiques étrangères).
- Un séchage à l'air libre, à température ambiante (environ 25 °C), pendant 48 heures. Cette étape permet de réduire la teneur en humidité et de faciliter l'opération de broyage.
- Un broyage avec un broyeur électrique.

Chapitre IV :Matériels et Méthodes

Les poudres obtenues ont été conservées dans des bocaux hermétiques, à l'abri de la lumière, de l'humidité et à température ambiante, jusqu'à leur utilisation pour les expériences d'extraction.



Figure IV-1 : Représentation décrivant la préparation des trois biomasses végétale

Chapitre IV :Matériels et Méthodes

2.Extraction des polyphénols :

2.1 Conception du plan d'expériences pour l'extraction des Polyphénols :

L'objectif principal de cette étude est d'optimiser les conditions d'extraction des composés phénoliques à partir des biomasses sélectionnées. Pour ce faire, une méthode d'extraction assistée par micro-ondes [78] a été adoptée, en raison de son efficacité et de sa capacité à réduire les temps de traitement tout en maintenant une bonne sélectivité.

Les solutions (matières végétales + eau distillé) ont été irradiées par des micro-ondes à l'aide d'un four à micro-ondes de cuisine modifié pour être doté d'un contrôle précis du temps et de la température par une carte (Arduino Uno) [76]

L'Arduino est programmé pour allumer le four à micro-ondes pendant des secondes, puis l'éteindre pendant quelques autres secondes de façon à maintenir la température constante à 70°C.

Pour la réalisation de cette investigation, une planification des expériences a été générée selon un plan de 5O manipulations incluant une répétition de cinq fois du point central.

. Les données expérimentales de la réponse (rendements en polyphénols) ont été analysés par une régression multiple ajuster un modèle polynomial quadratique. Le tableau IV-I présente les valeurs des variables expérimentales conçue

- **Variable 1 Le temps de prétraitement par micro-ondes :.** Les poudres ont été soumises à une irradiation micro-ondes sans solvant. Ce prétraitement a pour but de tester l'effet thermique sur la modification de la structure physique des parois cellulaires pour une éventuelle préparation du tissu cellulaire des biomasses à libérer les composés phénoliques. Trois durées de prétraitement ont été testées : 0 minute (échantillon témoin), 3,5 minutes, et 7 minutes.

- **Variable 2 le rapport pondéral (m / v) :** trois niveaux de ce rapport ont été testés qui correspondent à des quantités de poudre de 10 g, 15 g et 20 g respectivement mélangées à un volume constant de 100 ml d'eau distillée

- **Variable 3 le mode d'extraction :** trois protocoles expérimentaux distinctes ont été choisis (EXT 1, EXT 2, EXT 3), chacun combinant des étapes d'irradiations thermiques et de macération selon un ordre précis.
    - ✓ **EXT1 :** Macération sous micro-onde suivie d'une macération conventionnelle pendant 1h sous agitation et un chauffage (figure IV-2).
    - ✓ **EXT 2 :** inverse de l'extraction (figure IV-3). Ce protocole inverse l'ordre thermique du protocole 1 afin d'évaluer si une pré-diffusion favorise la solubilisation des composés avant l'agitation thermique rapide.
    - ✓ **EXT 3 :** Imprégnation de la matière végétale dans l'eau pendant 1h -cette étape consiste en une phase de diffusion lente- suivie d'une macération conventionnelle pendant 1h sous agitation et un chauffage (figure IV-3) .
- **Variable 4 Le type du résidu agro-alimentaire**

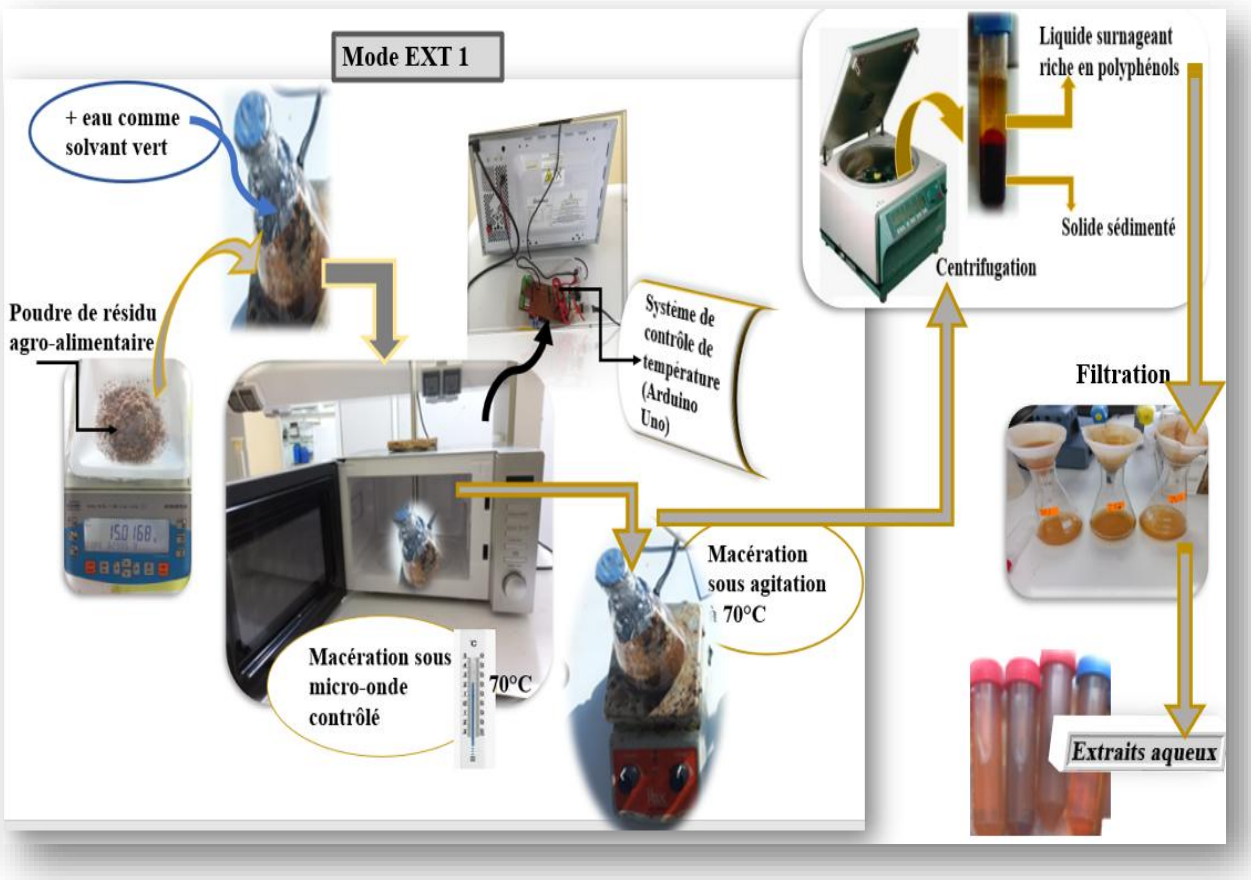


Figure IV-2 : Schéma représentatif du procédé d'extraction (EXT 1) des polyphénols à partir d'un résidu agro-alimentaire.

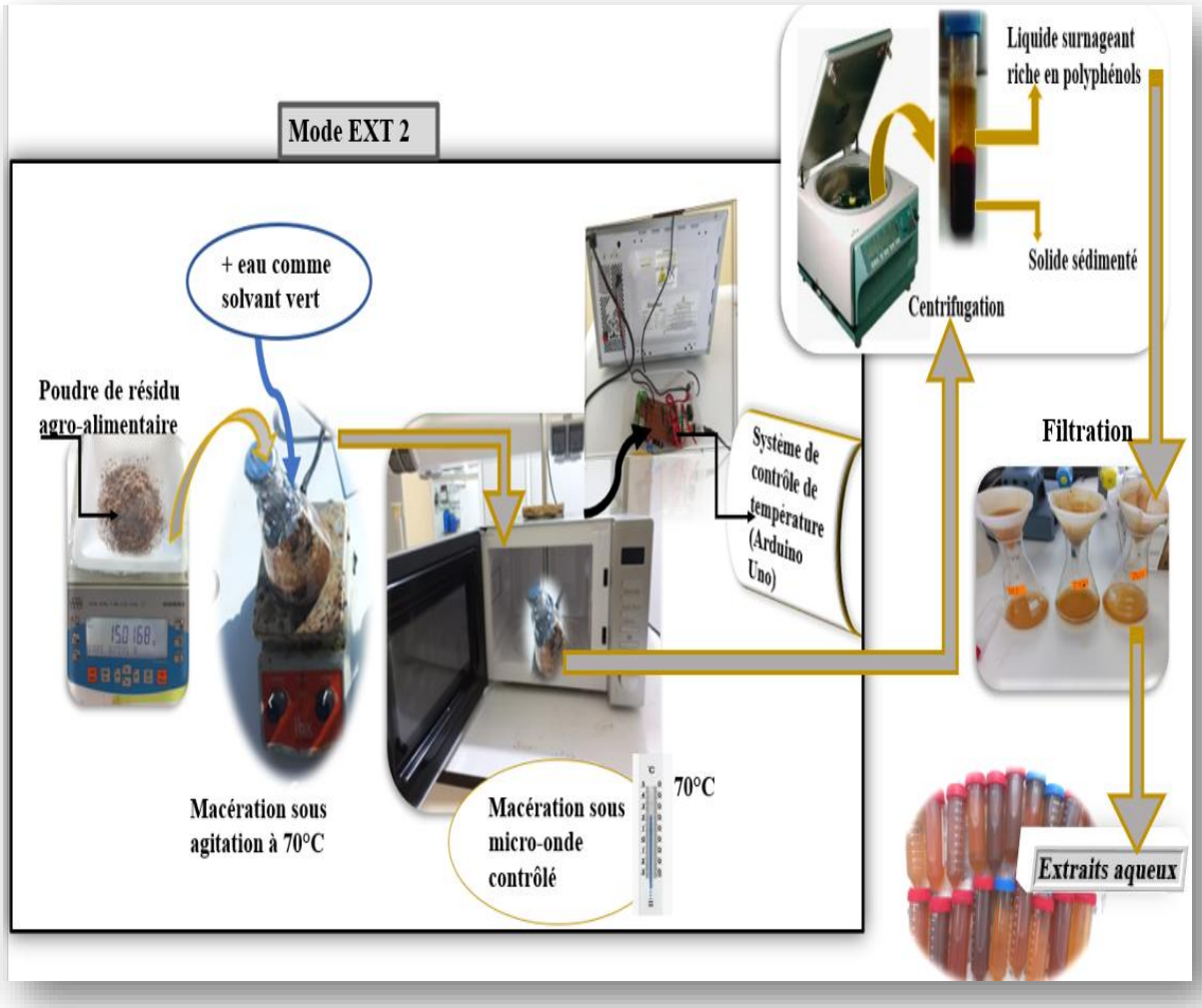


Figure IV-3 : Schéma représentatif du procédé d'extraction (EXT 2) des polyphénols à partir d'un résidu agro-alimentaire.

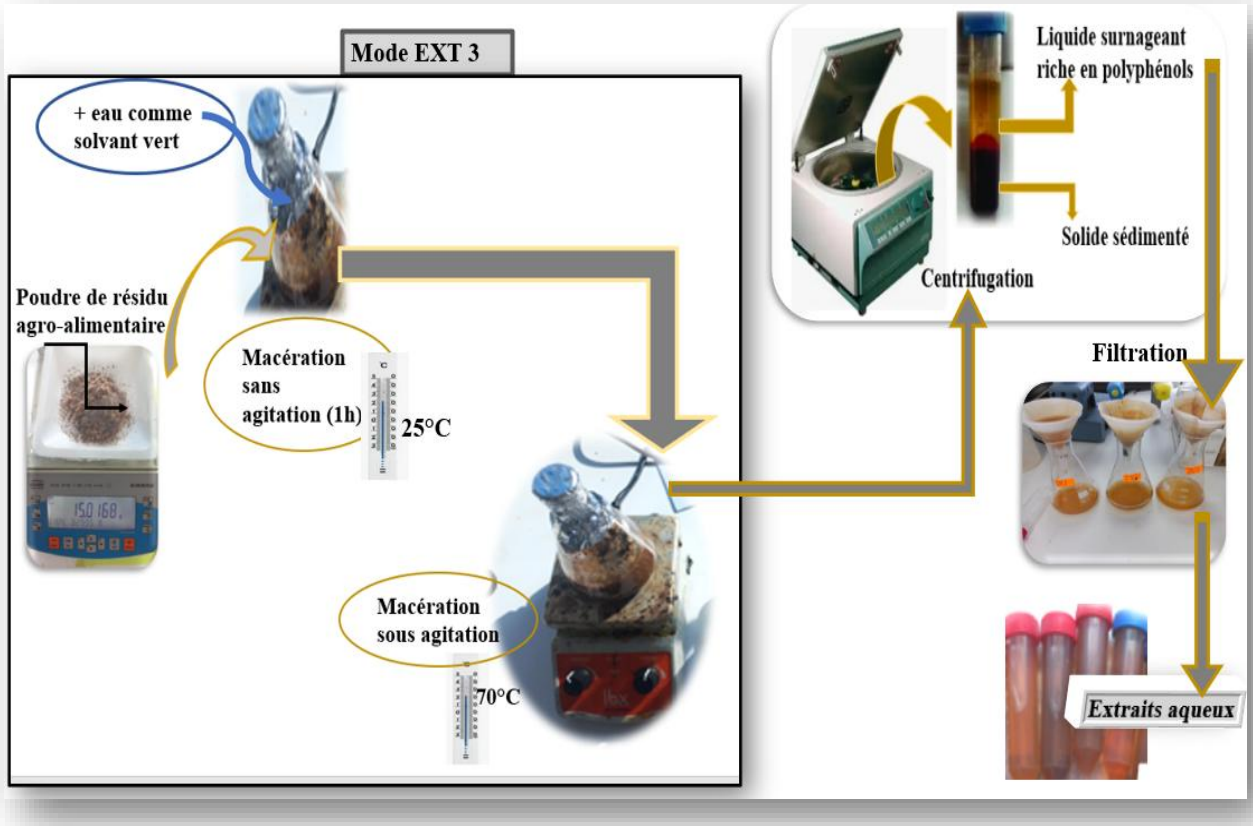


Figure IV-4 : Schéma représentatif du procédé d'extraction (EXT 3) des polyphénols à partir d'un résidu agro-alimentaire.

2.2 Récupération des extraits aqueux :

La procédure de récupération des extraits aqueux riches en polyphénols a été faites en deux phases de clarification, une centrifugation suivie de filtration pour assurer la pureté de l'extrait.

- ✓ Centrifugation : Le contenu de chaque erlenmeyer (contenant le mélange solide-liquide après extraction) est transféré dans des tubes adaptés pour une centrifugation à une vitesse appropriée (2500 tr/min pendant 10 minutes). Cette étape permet la sédimentation rapide des particules solides, par conséquent une séparation minutieuse du liquide surnageant contenant les composés phénoliques extraits sans perturber le culot solide.

- ✓ Filtration : le liquide surnageant est filtré à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer toute présence résiduelle de particules fines.

Les extraits filtrés sont ensuite conservés à 4°C dans des tubes étiquetés afin d'éviter toute dégradation des composés phénoliques jusqu'à leur utilisation dans les parties du travail suivantes.

3. Le dosage des polyphénols totaux :

La quantité totale de polyphénols extraits de chaque échantillon des 50 manipulations effectuées a été mesurée. Ces mesures servent à une comparaison des divers rendements en composés phénoliques obtenus pour évaluer l'influence de chaque paramètre sur le rendement en polyphénols et aussi pour déterminer les conditions opératoires optimales.

Le dosage des polyphénols totaux a été effectuée en s'appuyant sur la méthode de Folin-Ciocalteu, un procédé analytique qui repose sur la formation d'un composé chromatique. Celui-ci peut être dosé par une méthode spectrophotométrique de dosage. [77]

Le protocole expérimental se base sur le principe suivant :

2ml de réactif Folin Ciocalteu (10% v/v) est réduit en un mélange bleu violet en présence de 2ml d'extrait aqueux riche en polyphénols avec 2ml d'une solution de Na_2CO_3 a 7.5% (w/v). Ce mélange réactionnel subit une incubation pendant 90minutes à l'abri de la lumière (25°C) avant qu'il soit dosé par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 750 nm.

Le mode opératoire est schématisé sur la figure (IV-5). Une courbe d'étalonnage a été réalisé à l'aide de l'acide gallique, elle est obtenue à l'aide de la mesure de l'absorbance à 750 nm d'une gamme de solutions standard de différentes concentrations d'acide gallique traitées de la même façon que les échantillons d'extraits. L'acide gallique est un composé de référence reconnu pour sa richesse en groupes hydroxyles phénoliques et ses propriétés antioxydantes puissantes. Un blanc est préparé à base d'eau distillée, réactif de Folin et Na_2CO_3, sans extrait.

L'absorbance mesurée est ensuite convertie en concentration équivalente en acide gallique (mg EAG/ml) en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage. Les résultats peuvent être finalement exprimés en mg EAG/g de matière sèche pour chaque échantillon.

4. Evaluation de l'activité antioxydante :

L'objectif de cette mesure est d'évaluer l'activité antioxydante des trois extraits aqueux préparés à partir de : coquilles de noix (CN), Les péricarpes des glands de chêne (PG).

et Le grignon d'olive (GO) et éxaminer l'influence du type du résidu sur cette activité. Le test utilisé repose sur la capacité des échantillons à réduire le radical libre DPPH°, un radical stable de couleur violette.

4.1. Principe de la méthode DPPH° :

La méthode DPPH° est une technique colorimétrique basée sur une réaction d'oxydoréduction. Le radical DPPH° (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) possède une absorption caractéristique à 517 nm et apparaît violet en solution. Lorsqu'un antioxydant est présent, il réduit ce radical en une forme non colorée (DPPH-H) (figure IV-6), ce qui entraîne une diminution de l'absorbance mesurée. L'ampleur de cette diminution est directement proportionnelle à l'activité antioxydante du composé ou de l'extrait testé.[79]

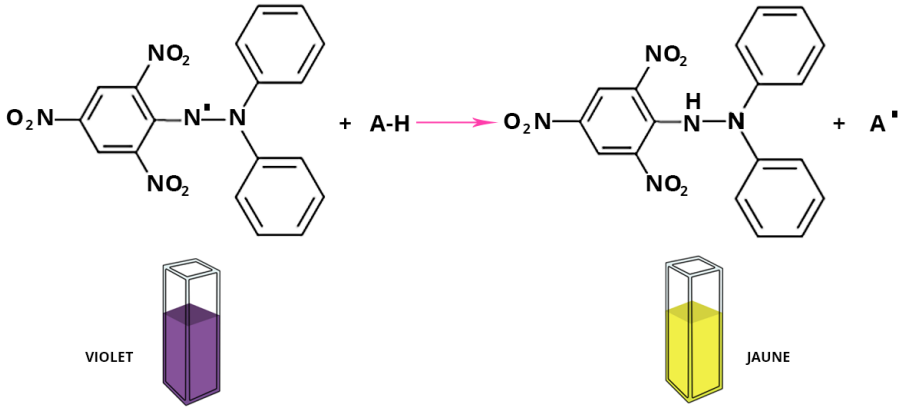


Figure IV-6 : Schéma explicatif d'n réduction d'un radical DPPH° par l'effet d'un antioxydant A

4.2 Protocole expérimental :

Le test DPPH° pour l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux a été effectué selon les étapes suivantes qui sont schématisées sur la figure IV-7 :

- Deux séries de dilutions ont été préparées (50, 100, 150, 200,250, 300 µg/ml), l'une à partir une solution mère de l'extrait aqueux de (100 mg/ml) et l'autre d'une solution mère d'acide gallique de 1mg/ml.
- A chaque 1 ml de chaque solution on ajoute 2ml d'une solution DPPH° de concentration 4mg/100ml de méthanol.
- Après une agitation pendant 10 secondes, chaque mélange réactionnel est incubé à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 30 min.
- Mesure de l'absorbance à 517nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les absorbances dans UV-Visible lues pour les solutions de l'acide galliques sont considérés comme absorbances du contrôle. Chaque test est répété 3 fois pour assurer la reproductibilité des résultats.

4.3 Calcul du pourcentage d'inhibition :

Le pourcentage d'inhibition du radical DPPH° est calculé selon la formule suivante :

A%= (Abs control –Abs échantillon) / Abs control x 100

A% : Pourcentage d'inhibition de l'échantillon.

Abs control : L'absorbance du contrôle.

Abs échantillon : L'absorbance de l'échantillon.

4.4 Détermination de l'IC_{50} :

Pour estimer la valeur de l'IC_{50}, on s'appuie sur la courbe qui représente le pourcentage d'inhibition (A%) en fonction de la concentration. L'IC_{50} correspond à la concentration nécessaire pour inhiber 50 % des radicaux DPPH. Plus l'IC_{50} est faible, plus l'extrait est considéré comme antioxydant puissant. La comparaison entre les IC_{50} des trois extraits et celle de l'acide gallique permet de classer les extraits selon leur potentiels antioxydant.[80]

5. Production des nanocatalyseurs à base des biomasses végétales :

L'objectif fondamental de cette section est l'élaboration et la synthèse de nanocatalyseurs en exploitant les trois biomasses végétales locales. Les extraits issus de ces ressources, particulièrement riches en polyphénols, agissent simultanément en tant qu'agents réducteurs des ions métalliques et agents stabilisants des nanoparticules formées.

Plus spécifiquement, cette étude vise à :

- **Synthétiser 24 échantillons de nanocatalyseurs** en tirant parti du contenu en polyphénols des extraits aqueux issus dans les différentes conditions d'extraction.
- **Comparer l'influence des paramètres d'extraction** sur le rendement et la qualité des nanocatalyseurs obtenus.
- **Évaluer la faisabilité d'une production verte** de nanocatalyseurs en utilisant uniquement des réactifs peu coûteux et respectueux de l'environnement.
- **Préparer 3 nanocatalyseurs supplémentaires** par **calcination directe des biomasses brutes** à haute température, afin de comparer leur efficacité à celle des catalyseurs issus d'extraits.
- Sélectionner les meilleures conditions de synthèse, en vue de leur utilisation dans des réactions de transestérification.

5.1 Protocole de synthèse des nanocatalyseurs :

5.1.1 Méthode de synthèse par réduction chimique :

C'est une méthode de synthèse chimique qui consiste à produire des nanoparticules ferriques par une réduction des précurseurs métalliques ajoutés à une solution d'un extraits aqueux riche en polyphénols à pH élevé comme décrit par [81]

5.1.2 méthode directe par traitement thermique (calcination) :

Cette approche est simple illustrée sur la figure (IV-9), ne nécessitant ni solvants ni réactifs chimiques, permet de produire des catalyseurs solides à faible coût tout en exploitant pleinement le potentiel minéral contenu dans les déchets végétaux. Pour élaborer des catalyseurs par calcination des résidus agro-alimentaires, les étapes citées ci-dessous ont été suivies :

Préparation des échantillons : Une masse déterminée de chaque type de biomasse sèche -à savoir les coques de noix (CN) ;les péricarpes des glands de chêne (PG) ;le grignon d'olive (GO) -est soigneusement pesée.

Les poudres catalytiques ainsi obtenues sont transférées dans des tubes en verre hermétiques, correctement étiquetés et conservés à température ambiante pour des analyses ultérieures ou pour une utilisation directe dans des réactions catalytiques telles que la transestérification.

6. synthèse d'un biodiesel :

Dans cette partie on a adopté la transformation des huiles de cuisson usées (domestiques) en biodiesel à travers une réaction de transestérification catalysée par des nanocatalyseurs à base de biomasse déjà préparés. Ce volet d'étude vise à comparer l'activité catalytique des différents nanocatalyseurs et catalyseurs préparés à partir des trois types de biomasses. La dite comparaison est basé sur l'examen de l'effet sur l'activité catalytique des paramètres suivant :

6.1 Protocole expérimental :

La réaction de transestérification en présence d'un catalyseur hétérogène (figure IV-10) a été réalisé selon les étapes suivantes :

Préparation de l'huile de cuisson usagée :

Une quantité d'huile de cuisson a été filtrée à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer les impuretés solides,

Réaction catalytique de transestérification :

Un mélange de méthanol et catalyseur est introduit à l'huile chauffée dans l'erlenmeyer.

Séparation et purification du biodiesel :

A la fin de la réaction, le mélange obtenu a été centrifugé, deux phases se distinguent : la phase inférieure contenant le nanocatalyseur et la phase supérieure contenant le biodiesel brut (avec d'autre co-produits).

Le biodiesel brut est ensuite récupéré et mélangé à 1 ml d'eau chaude, puis centrifugé à nouveau. Un chauffage de cette phase permet l'élimination de l'eau résiduelle. Le biodiesel purifié est alors prêt à être pesé.

Une même réaction de transestérification a été répété trois fois pour vérifier la reproductibilité résultats.

6.2 Calcul du rendement en biodiesel :

Le rendement de la réaction de transestérification est estimé à la base de la quantité du biodiesel purifié par la formule :

Rendement (%) = (masse de biodiesel purifié / masse d'huile utilisée) × 100

Ce rendement permet de comparer l'efficacité de chaque catalyseur dans la conversion des huiles en biodiesel.

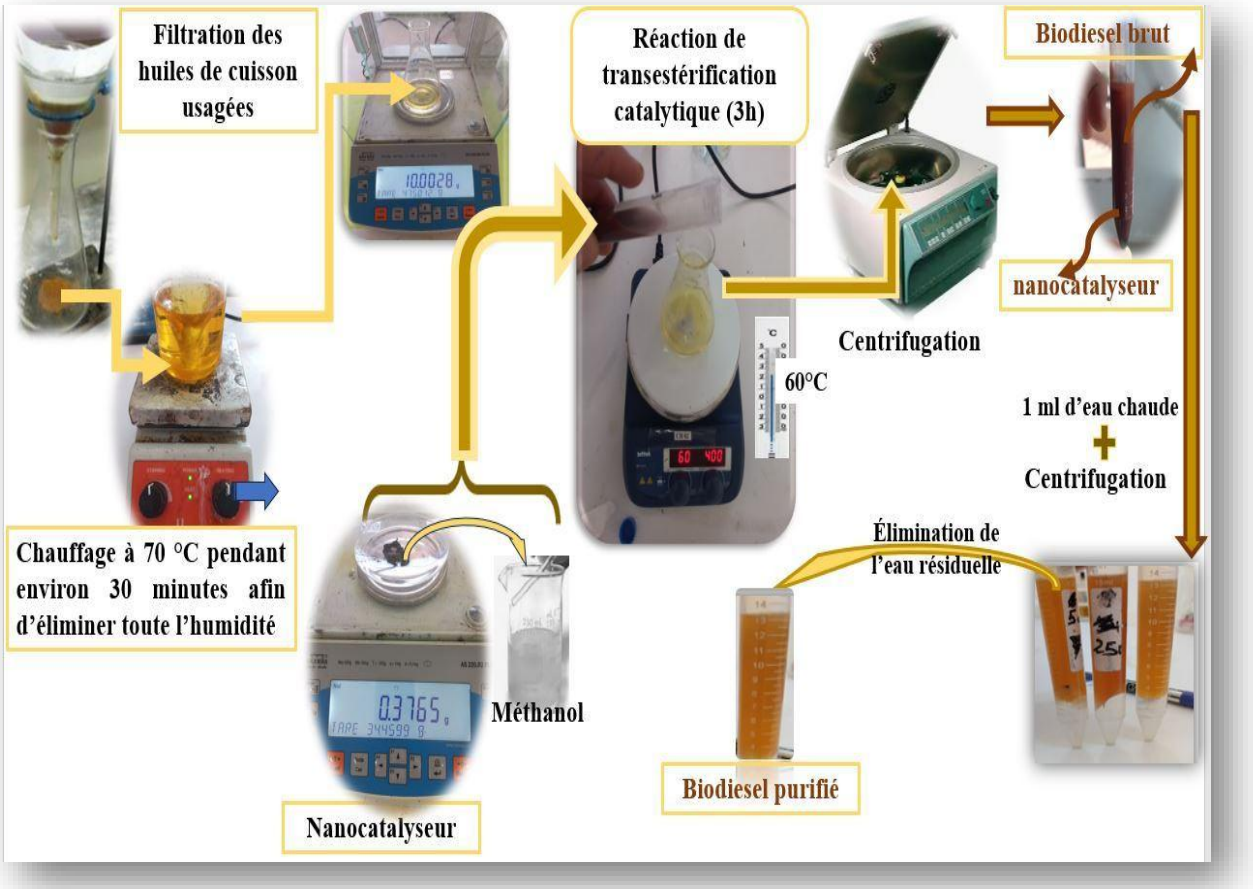


Figure IV-10 : Schéma descriptif des étapes de la synthèse d'un biodiesel par transestérification des huiles de cuisson usagées en utilisant un nanocatalyseurs préparés à partir des trois résidus (CN,PG,GO).

Chapitre V : résultats et discussions

Chapitre IV :Matériels et Méthodes

Introduction

Dans cette partie, les résultats des différentes manipulations entreprises dans ce travail ont été présentées sous les trois parties suivantes :

- Etude de la récupération des polyphénols à partir des trois résidus agroalimentaires et agricoles (PG,CN,GO).
- Synthèse des nanocatalyseurs.
- Production d'un biodiesel à partir des huiles de cuisson usagées par une réaction de transestérification catalysée par les nanocatalyseurs et les catalyseurs issus des trois résidus agroalimentaires.

1. Extraction des polyphénols

1.1 Dosage des polyphénols

Cette section permettra de discuter les tendances observées, de justifier les différences de rendement entre les biomasses, et de proposer des conditions optimales pour maximiser l'extraction des composés phénoliques à partir de sources naturelles peu valorisées.

L'étude de l'éxtraction des polyphénols a été mené dans un cadre méthodologique permettant d'appliquer différentes combinaisons de conditions opératoires, en faisant varier de manière contrôlée les différents facteurs ;La nature de la biomasse, Le mode d'extraction, Le rapport masse/volume (g/ml), La durée de prétraitement par micro-ondes (tMWP).

La concentration des polyphénols dans chaque extrait des 50 extraits issus dans les différentes conditions opératoires a été estimé en se basant sur la courbe d'étalonnage de l'acide gallique (figure V-1), qui a servi à déterminer l'équation de l'absorbance dans l'UV-visible en fonction de la concentration.

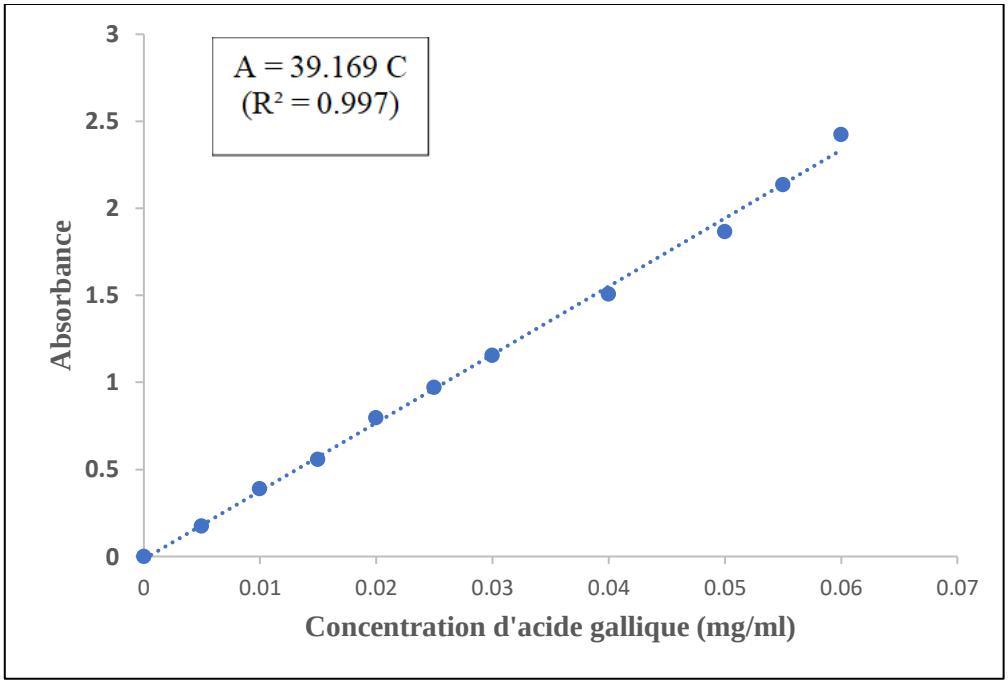


Figure V-1 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

Les concentrations en polyphénols dans les extraits exprimées en mg équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait sont représentés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Résultats des concentrations des polyphénols totaux dans les extraits issus des trois résidus : Les péricarpes de glands de chêne (PG), les coquilles de noix (CN), Les grignons d'olive (GO).

Temps de prétraitement par micro-ondes	(m/100ml)	Concentration en polyphénols C (mg EAG/g de masse végétale)		
		Extraction 01	Extraction02	Extraction03
0	15g	4.75206	4.83886	3.22534
0	20g	2.207105	1.849675	1.43098
0	10g	1.56246	1.65948	1.70543
0	15g	1.875633	1.133547	1.637347
3.5	20g	6.03028	6.32643	4.22911
3.5	10g	9.81644	8.08037	8.04718
3.5	15g	2.374327	2.365813	2.294333
3.5	15g	2.328373	2.474747	2.175187
3.5	15g	2.205827	2.38624	2.086687
3.5	15g	2.30284	2.423687	2.214333
3.5	15g	2.28242	2.408367	2.1854
3.5	20g	1.512675	1.700325	1.385025

3.5	10g	2.32837	1.88414	2.04243
7	15g	3.62872	4.178473	3.955507
7	20g	1.97605	1.700325	2.10881
7	10g	2.47645	2.44581	2.14455
7	15g	1.71394	1.74968	2.13094

L'examen des résultats présentés sur le tableau I-1 montre que les concentrations en polyphénols dans les extraits aqueux obtenus des trois résidus sont variables avec la variation des quatre paramètres étudiés : tMWP, m/v, type d'extraction utilisé et la nature du résidu utilisé. Elles varient dans l'intervalle de [1.133 – 9.816] mg EAG/g de résidu. Ces sous-produits, souvent considérés comme des déchets, présentent cependant une richesse chimique notable en composés phénoliques, encore largement sous-exploitée.

Le plus haut rendement de 9.816 mgEAG / g de résidu est enregistré si 10 g des péricarpes de gland de chêne (PG) sont prétraités par une irradiation sous micro-ondes avant d'être immergés dans un volume de 100 ml d'eau puis exposés à une macération sous micro-onde pendant 10 minutes à une température de 70°C suivie d'une macération conventionnelle pendant 1h sous agitation et un chauffage à 70° C.

Des études suggèrent que l'extraction assistée par micro-ondes utilisant de l'eau comme solvant produisant des polyphénols à partir des grignons d'olive. [82]

L'extraction en utilisant les ultrasons et l'éthanol comme solvant est favorable pour les coquilles sèche de glands de chêne.[83] Les péricarpes de gland de chêne revéle une richesse de polyphénols [84]

L'eau est un solvant durable et sûr pour l'extraction des polyphénols. Son efficacité augmente avec des techniques avancées comme la MAE et l'extraction assistée par ultrasons, qui améliorent la rupture de la paroi cellulaire et la libération des composés[85]

Etude paramétrique de l'extraction des polyphénols :

La dispersion des valeurs des concentrations en polyphénols -obtenues pour les 50 essais conçus à l'aide de l'application de la méthode de la surface de réponse (MSR) utilisant le plan de Box-Behnken- est représentée sur la figure V-2.

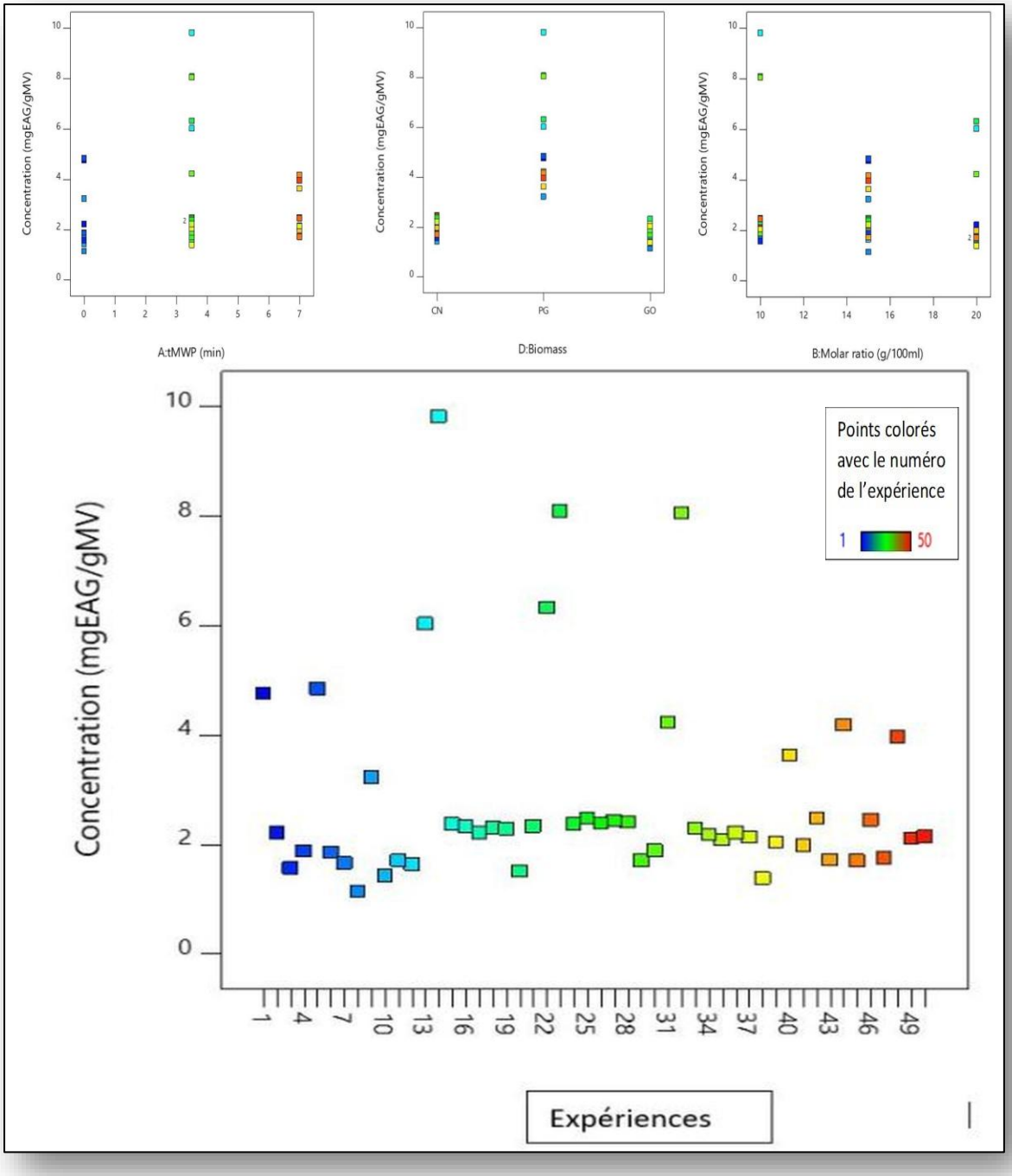


Figure V-2 : Graphes représentants la dispersion des valeurs de concentrations en polyphénols extraits (mg EAG/g de résidu) en fonction des essais d'extractions effectués et en fonction des variables A : tMWP, B : type de biomasse extraite et m/v .

Les différentes valeurs de concentrations se dispersent sous trois intervalles de concentrations (Tableau V-2). Les plus hautes concentrations se limitent pour les conditions suivantes : m/v égale à 10 dans 100ml, un tMWP= 3.5 min et le PG comme biomasse.

Tableau V-2 :Intervalle de concentration mg EAG/g résidu et le Pourcentage de valeurs(%)

Classe	Intervalle de concentration mg EAG/g résidu	Pourcentage de valeurs (%)
Classe 1	[1.133 – 2.5]	**78 %**
Classe 2	]2.5 – 5]	**12%**
Classe 3	]5– 9.816]	**10%**

1.2.1 Ajustement du modèle et analyse statistique

L'analyse statistique (analyse de variance ANOVA) a été réalisée à l'aide du logiciel Design Expert et ajustée à un modèle polynomial quadratique contenant les coefficients des termes linéaires, quadratiques et d'interaction. Le but de cette analyse statistique est d'évaluer la signification statistique du modèle proposé et de chacun des paramètres. L'analyse statistique conduit à la construction du tableau d'analyse de régression et à la détermination de la qualité descriptive du modèle . La somme des carrés, les valeurs de F (statistique de Fisher) et *p* ont été utilisées comme paramètres statistiques. Les données obtenues ont été soumises à une analyse de régression selon la méthode des moindres carrés afin de générer l'équation fournissant les valeurs de réponse en fonction des variables indépendantes. La réponse y choisie est une transformation de la concentration en polyphénols (*Cexp*) en

$$y = 1/\sqrt{C\ \ expérimentale}$$

Les valeurs P inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, A, B, D, A^2 sont des termes significatifs du modèle. Cela signifie que ces variables exercent une influence réelle sur la réponse et doivent impérativement être conservées dans le modèle. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs.

Équation du modèle quadratique (variables codées) a été trouvé comme suit :

$$1/\sqrt{C} = +0.5999 - 0.0239A + 0.0372B - 0.0157C[1] + 0.0026C[2] + 0.0599D[1] - 0.1911D[2]$$
$$+ 0.0256AB + 0.0242AC[1] - 0.0042AC[2] - 0.0146AD[1] + 0.0317AD[2] - 0.0059BC[1]$$
$$- 0.0089BC[2] - 0.0279BD[1] + 0.0074BD[2] +0.0063C[1]D[1] -0.0098C[2]D[1]$$
$$+ 0.0014C[1]D[2] - 0.0211C[2]D[2] + 0.0670A^2 - 0.0009B^2$$

Avec :

A: tMWP

B : rapport pondéral

C[1], C[2] : mode d'extraction (catégorique, niveaux codé)

D[1], D[2] : type de Biomasse (catégorique, niveaux codé)

AB, AC, AD, ... : termes d'intéraction

A^2, B^2 : termes Quadratiques

Le R^2 prédit de 0,7210 peut être considéré en accord raisonnable avec le R^2 ajusté de 0,9007 car la différence est inférieure à 0,2 par conséquent le modèle est pris comme solide ce qui est cohérent avec l'analyse graphique traduite par le graphique d'adéquation, présenté sur la figure V-2.

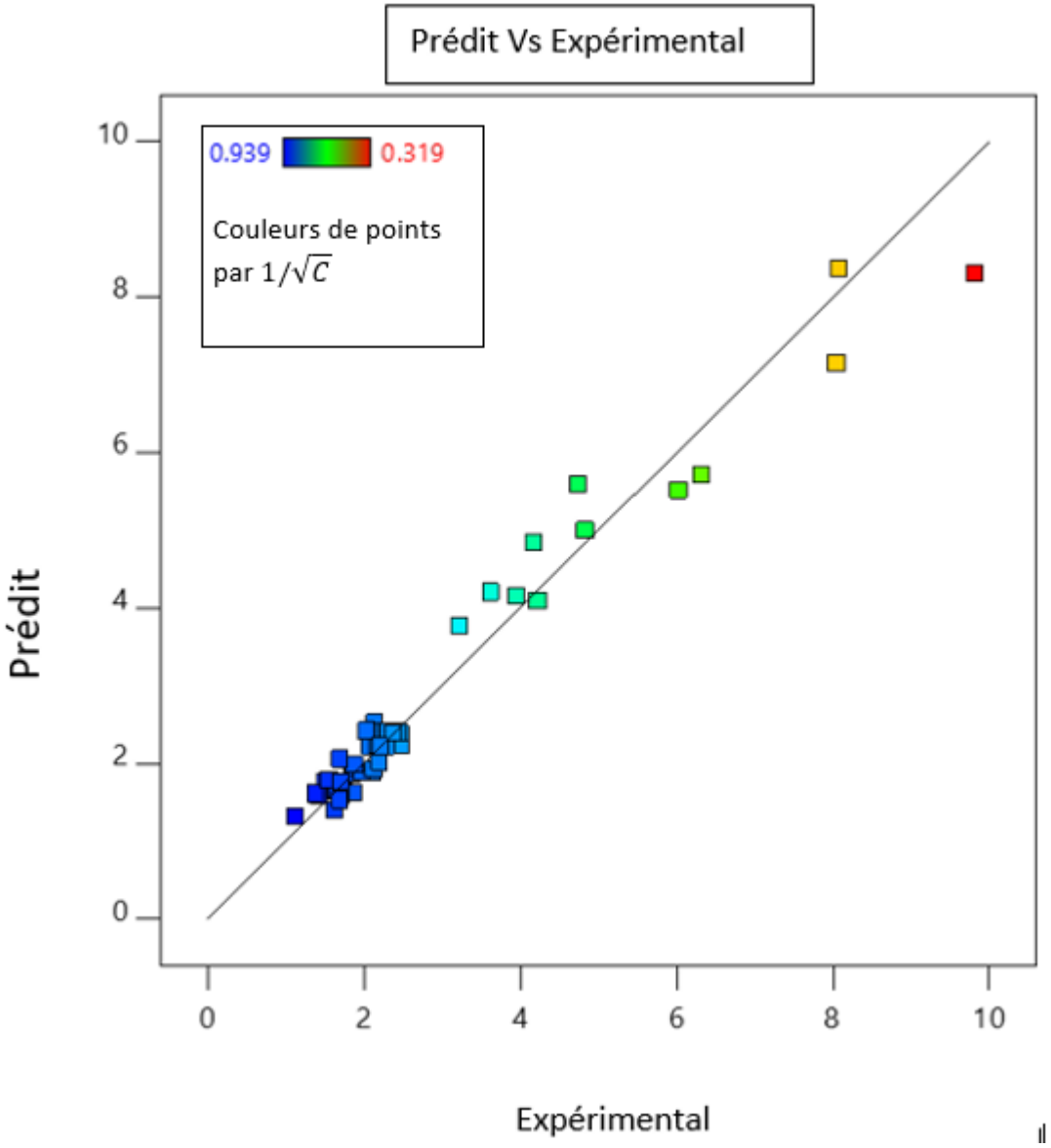


Figure V-3 : Graphique d'adéquation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées des concentrations en polyphénols.

m/v (g/ 100ml)

- Le temps de prétraitement de la matière végétale par micro-ondes influence fortement l'extraction des polyphénols. Il parait que l'irradiation de la matière végétale favorise la rupture des parois cellulaires du résidu, ce qui maximise la libération des composés. Sous l'effet d'une exposition prolongée à la chaleur.la dégradation thermique des polyphénols est possible[86]
- La quantité des polyphénols extraite augmente en diminuant la masse du résidu imprégnée dans 100ml, ce qui peut être expliqué par la bonne imprégnation dans le solvant qui favorise la solvatation des polyphénols dans le mélange, ce qui améliore l'accessibilité des polyphénols pour le solvant (eau)
- La nature du résidu utilisé influence considérablement la quantité de polyphénols extraits.

1.2 Evaluation de l'activité antioxydante :

L'évaluation de l'activité antioxydante des trois extraits aqueux préparés à partir de : coquilles de noix (CN), péricarpe de chêne (PG.) et le grignon d'olive (GO) à travers la mesure du pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH a permis de tracer l'évolution du pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH en fonction de la concentration de l'extrait utilisé (figure V-6). L'examen de ces tracés a montré une dépendance de cette inhibition avec la concentration de l'extrait et la nature du résidu utilisé dans l'extraction des polyphénols. L'extrait le plus riche en polyphénols (PG) manifestant le plus fort potentiel antioxydant. Ce pouvoir est même plus fort que celui de l'acide gallique qui est un composé phénolique reconnu pour sa forte activité antioxydante. Dans ce travail l'acide gallique, a été utilisé comme témoin standard dans le test DPPH. Sa valeur IC_{50} a été trouvé égale à 38 µg/ml indiquant une puissance antioxydante élevée.

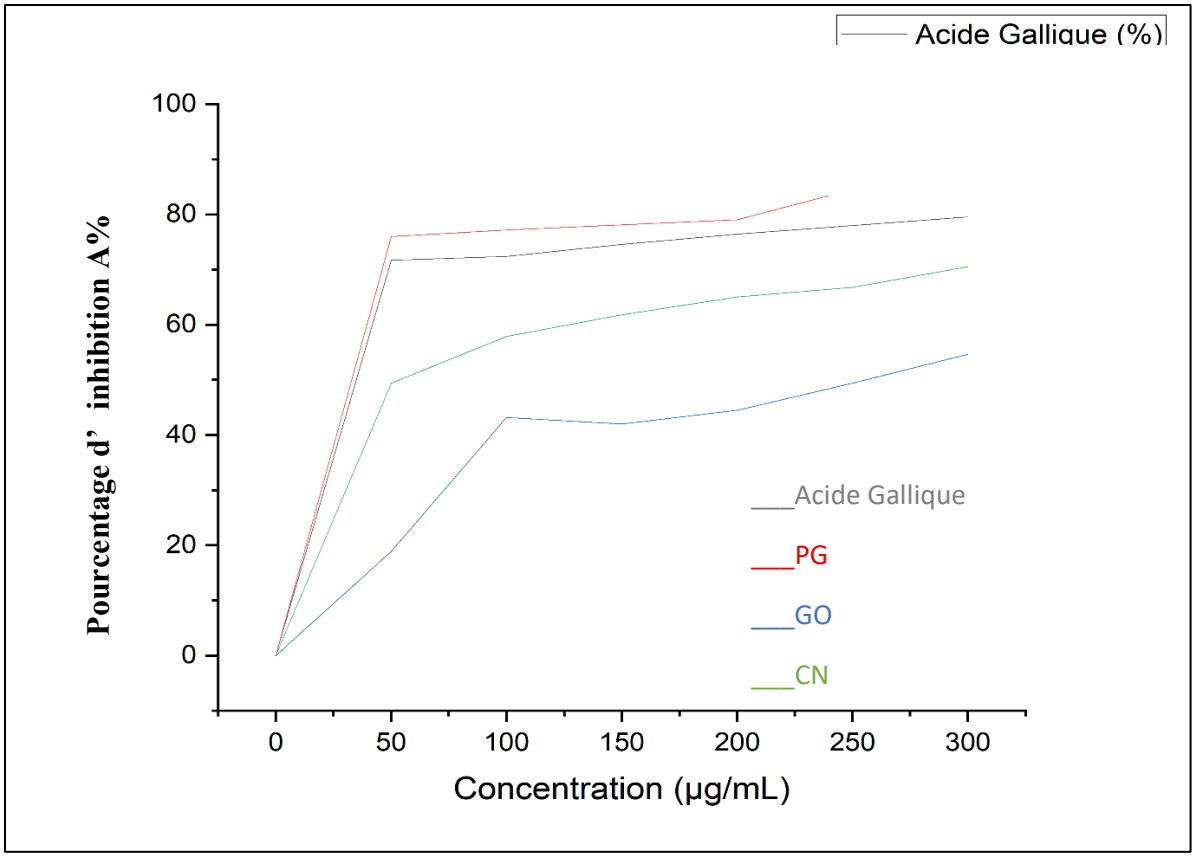


Figure V-7: variation du pourcentage d'inhibition du radical DPPH par les extraits polyphénoliques issus des trois résidus (PG,GO, CN) et par l'acide Gallique.

Parmi les trois extraits évalués, celui issu du résidu de PG a présenté la plus faible valeur d'IC_{50} (34 µg/mL) (Tableau V-4), traduisant une puissance antioxydante élevée. Cette valeur se rapproche de celle observée pour l'acide gallique (IC_{50} = 38 µg/mL), utilisé comme référence, ce qui témoigne d'une activité antioxydante notable. L'extrait obtenu à partir du résidu de CN a montré une valeur d'IC_{50} de 50 µg/ml, révélant la présence de composés phénoliques actifs capables de piéger efficacement les radicaux DPPH à des concentrations modérées.

En revanche, l'extrait provenant du résidu de GO a nécessité une concentration beaucoup plus élevée pour atteindre 50 % d'inhibition des radicaux DPPH (IC_{50} = 250 µg/ml), suggérant une activité antioxydante sensiblement plus faible. Cette faible efficacité pourrait être attribuée soit à une moindre teneur en composés phénoliques, soit à la présence de molécules moins réactives vis-à-vis des radicaux libres.

Tableau V-4 : valeurs des IC50 (µg/ml) des extraits obtenus des trois résidus en utilisant l'extraction1

Extrait	**IC_{50} (µg/mL)**	**Activité antioxydante**
PG	34	Très forte (meilleure)
CN	50	Bonne
GP	250	Faible
Acide Gallique	38	Référence (forte)

Synthèse des nanocatalyseurs à base d'extraits polyphénoliques

À la suite de l'approche expérimentale mise en place, les résultats obtenus permettent d'analyser de manière approfondie l'influence des paramètres opératoires sélectionnés sur le rendement de la synthèse des nanocatalyseurs à partir des extraits polyphénoliques. Les performances catalytiques des nanocatalyseurs synthétisés ont été par la suite testées.

En comparant les extraits présentant les rendements en polyphénols les plus élevés et les plus faibles pour chacun des quatre facteurs étudiés, il a été possible d'établir des constatations pertinentes concernant la possibilité de corréler entre la qualité chimique des extraits (jugée différentes avec la différence des résidus) et les rendements en nanocatalyseurs produit ainsi qu'avec leur efficacité catalytique. Les sections suivantes détaillent les effets de chaque facteur, mettant en évidence les tendances significatives observées.

Les extraits présentant les rendements en polyphénols les plus élevés et les plus faibles ont été sélectionnés pour les quatre facteurs suivants :

1. Nature de la biomasse (PG, CN, GO)
2. Type d'extraction (EXT1, EXT2, EXT3)
3. Rapport pondéral (10, 15, 20 g de résidu/100 ml d'eau)
4. Temps de prétraitement micro-ondes (0, 3.5, 7 min)

2.1 Comparaison des biomasses en termes de rendement de nanocatalyseur

L'évaluation des rendements de synthèse des nanocatalyseurs en fonction du type de biomasse révèle des disparités notables, traduisant à la fois la richesse en composés réducteurs et la

capacité de ces extraits à interagir efficacement avec les précurseurs métalliques. Cette variabilité des rendements peut s'interpréter par l'influence des paramètres opératoires d'extraction des polyphénols :

2.1.1 Influence de la nature du résidu :

Le tableau (V-5) récapitule les rendements en nanocatalyseur produit à partir des trois extraits. La plage des rendements s'étale sur l'intervalle [2,762 %, 5,44%], Le plus haut rendement est issu à partir de l'extrait du résidu CN avec une valeur de 5,44% suggérant une teneur considérable en composés antioxydants et une dispersion homogène des métaux. Il parait que la richesse en polyphénol ne domine pas le rendement de production du nanocatalyseur. La biomasse CN (coquilles de noix) s'illustre par le rendement le plus élevé associé à une bonne régularité des valeurs, contrairement à la biomasse PG avec un rendement moyen intermédiaire (2,842 %) mais une plus grande variabilité. Enfin, la biomasse OP (résidus d'olive) affiche le rendement moyen le plus faible (3,094 %). Ces résultats soulignent l'influence déterminante de la nature de la biomasse -traduisant des différences de qualité d'extrait- sur l'efficacité de synthèse par voie verte des nanocatalyseurs. L'efficacité de la synthèse des nanocatalyseurs et l'activité catalytique subséquente dépendent fortement de la concentration en polyphénols. Une concentration trop basse peut entraîner une réduction incomplète ou un recouvrement insuffisant, Les études montrent que des concentrations optimales en polyphénols produisent des nanoparticules de taille, de dispersion et de caractéristiques de surface souhaitables.[87]

.

Tableau V-5 : Variation des valeurs des rendements en nanocatalyseur synthétisé avec la nature de la source des polyphénols

Sources des polyphénols	Rendements en nanocatalyseurs par	
	(opt poly)	(min poly)
PG	2,922%	2,762 %
CN	2,98%	5,44%
GO	3,001%	3,187 %

2.1.2 Influence du type d'extraction:

Les extraits obtenus en utilisant l'EXT 1 montrent une supériorité de rendement de synthèse des nanocatalyseurs, suivi de ceux obtenus par l'EXT 3. En revanche celui de l'EXT 2 donne

le plus faible rendement. La variation du mode d'extraction peut infuencer la qualité des extraits polyphénolique et par conséquent la quantité des nanocatalyseurs synthétisés. Le rôle de la qualité des polyphénols a été rapporté dans [87].

Leur travail montre que les polyphénols tels que l'acide tannique agissent à la fois comme agents réducteurs et agents de stabilisation, créant une couche organique stable sur les nanoparticules métalliques. Ce revêtement améliore la stabilité du catalyseur, empêchant l'agrégation et en renforçant les interactions à la surface.

2.1. 3 Influence du rapport m/v :

La variation du rapport m/v lors de l'extraction des polyphénols se répercute sur les rendements en nanocatalyseurs produit à l'aide de ces extraits. Le rapport m/v égale à 10g/100ml s'illustre par le rendement le plus élevé (6,82%) associé à une bonne régularité des valeurs suivant la richesse en polyphénols des extraits.

Tableau V- 7: Variations des valeurs des rendements en nanocatalyseur synthétisé selon le rapport m/v.

m (g)/100ml	Rendements en nanocatalyseurs par	
	(opt poly)	(min poly)
10 g	6,82%	5,61%
15 g	4,166%	3,187%
20 g	2,922%	2,4225%

2.1. 4 Influence du temps de prétraitement micro-ondes :

L'analyse des rendements en nanocatalyseurs en fonction du facteur tMWP (Tableau V- 8), révèle une tendance inverse entre la teneur en polyphénols et l'efficacité de synthèse. En effet, les extraits obtenus dans les conditions de prétraitement produisant les plus faibles concentrations en polyphénols ont conduit aux rendements catalytiques les plus élevés,

Tableau V- 8: Variations des valeurs des rendements en nanocatalyseur synthétisé selon le facteur tMWP.

m (g)/100ml	Rendements en nanocatalyseurs par	
	(opt poly)	(min poly)
0	4,166%	5,61%
3.5	2,922%	4,16%
7	4,368%	5,028%

Le double rôle d'agents réducteurs et stabilisants, associé à un contrôle précis de la concentration, influe directement sur les performances catalytiques et la durabilité des nanomatériaux résultants [87] .

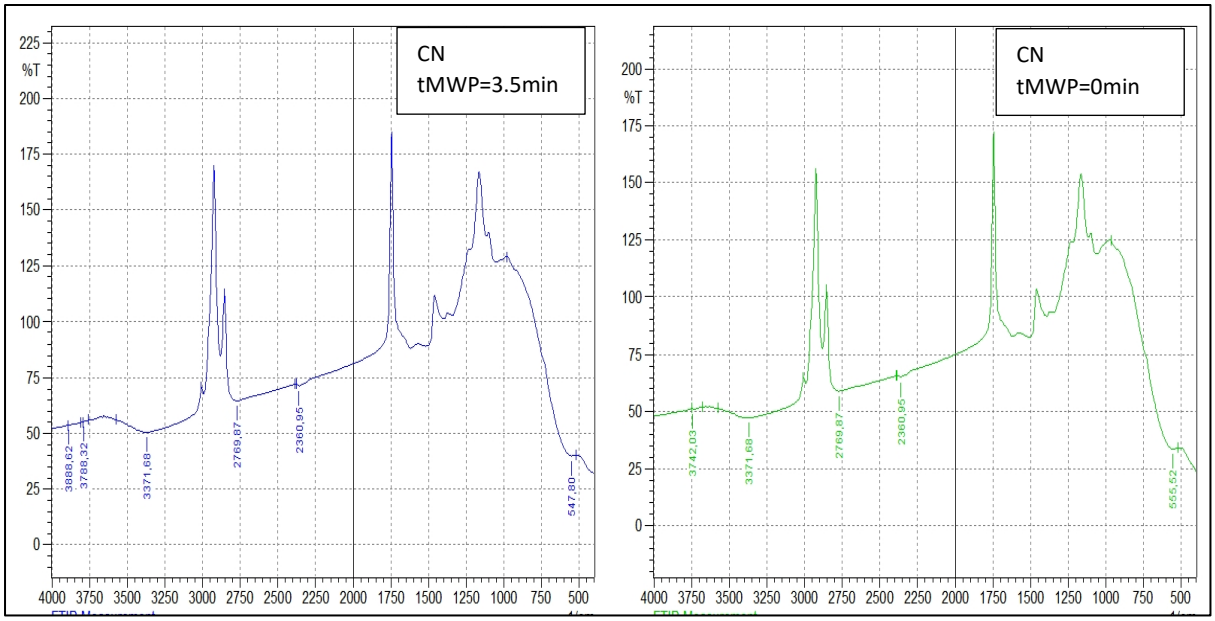
2.2 Caractérisation des nanocatalyseurs synthétisés par FTIR :

Dans cette section, nous analysons les spectres FTIR des nanocatalyseurs synthétisés en utilisant les extraits polyphénoliques issus des trois biomasses : les résidus d'olive (GO), les péricarpes des glands de chêne (PG) et les coquilles de noix (CN).

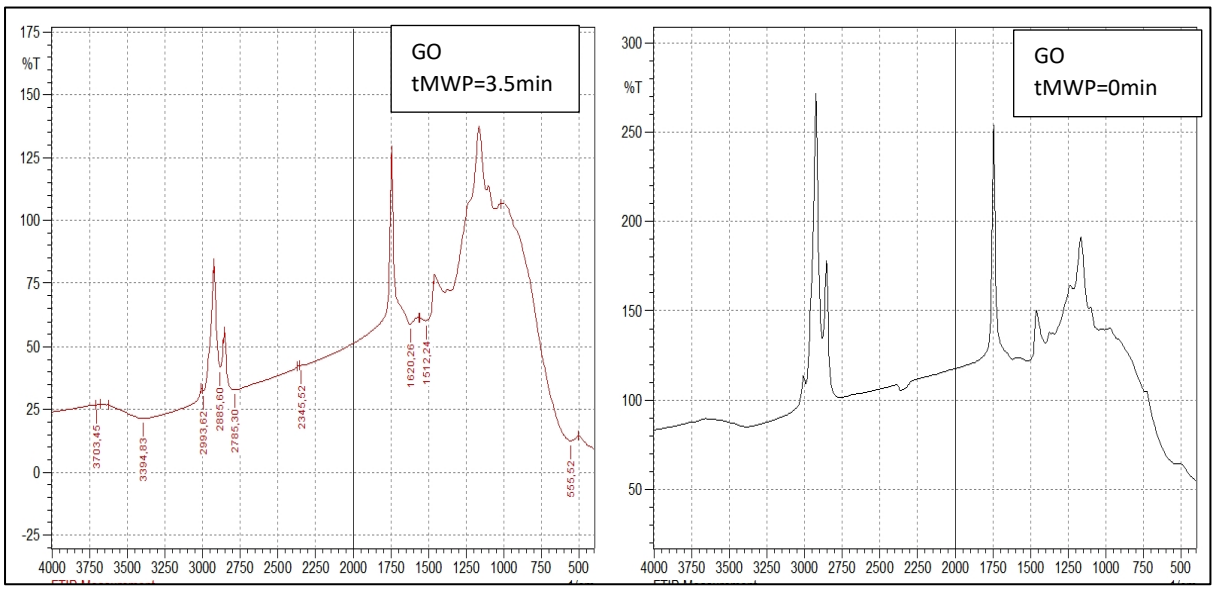
Pour chaque type, deux échantillons de nanocatalyseurs ont été sélectionnés : l'un correspondant au plus élevés contenu en polyphénols (mg EAG/ml d'extrait), l'autre correspondant au plus faible contenu en polyphénols. Ce choix a permis de juger l'efficacité de synthèse en comparant l'effet de :

- La présence (quantitative et qualitative due à la différence des résidus utilisés) des polyphénols sur la qualité du nanocatalyseur. Cette qualité est examinée à travers la présence des nanoparticules ferriques, la fonctionnalisation chimique des surfaces par les groupements fonctionnels des polyphénols.
- L'effet du prétraitement par micro-ondes des résidus sur cette qualité.

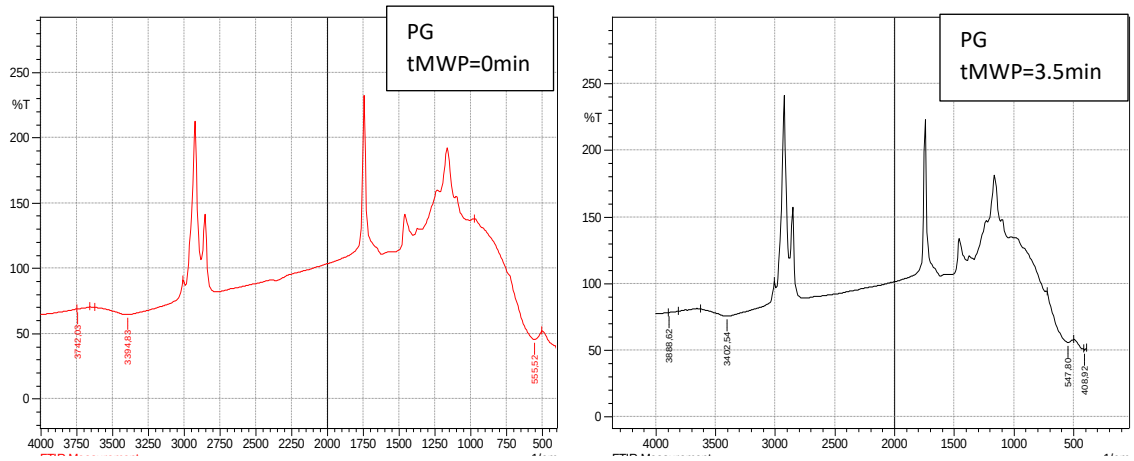
Les pics FTIR montrés sur les figures V-7-a, V-7-b, V-7-c, sont classés en « pics présents semblables » et « pics présents différents » sur Les tableaux (V-9, V-10, V-11). L'attribution fonctionnelle est précisée pour chaque bande observée.



Figures V-8-1 : Spectre FTIR du nanocatalyseur issu de l'extrait polyphénolique de CN à tMWP=3.5min et tMWP=0min.



Figures V-8-2 : Spectre FTIR du nanocatalyseur issu de l'extrait polyphénolique de GO à tMWP=3.5min et tMWP=0min.



Figures V-8-3 : Spectre FTIR du nanocatalyseur issu de l'extrait polyphénolique de PG à tMWP=3.5min et tMWP=0min.

L'examen de ces pics confirment que les nanocatalyseurs ferriques synthétisés à partir d'extraits polyphénoliques renferment :

- Des pics Fe-O à une fréquence (555 pour le CN et le GO, 547 pour le PG) signature directe de la formation d'oxydes de fer (Fe_3O_4 ou Fe_2O_3) et confirmant ainsi la formation ainsi la formation des nanoparticules ferriques. [88] [89]
- Des pics de groupes fonctionnels organiques (1512 – 3790) impliqués dans la réduction des ions métalliques et la stabilisation des nanoparticules reflétant le rôle des polyphénols en tant qu'agents réducteurs et stabilisateurs. La présence et l'intensité des pics organiques donnent un aperçu de la chimie de surface et de l'efficacité des voies de synthèse biosourcées.[90]

Les types et les concentrations de composés phénoliques influencent les caractéristiques spectrales FTIR, qui peuvent être corrélées avec la taille, la phase et la stabilité des nanocatalyseurs ferriques synthétisés

Les résidus contenant des polyphénols moins actifs (comme résidu d'olive) présentent des bandes O–H plus faibles et une intensité réduite des bandes Fe–O, suggérant une interaction moins efficace avec les ions ferriques.[90]

Tableau V-9 : Pics FTIR identifiés et leur attribution relevée du spectre du nanocatalyseur issu de CN

Nanocatalyseur issu de l'extrait de coques de noix (CN) / tMWP= 0 min et 3.5 min			
Plage (cm^{-1})	**Position(s)**	**Attribution**	**Interprétation**
555–570	560	Vibration Fe–O	Présence de FeO
1000–1700	1085, 1230, 1450, 1625	Groupes C–O, C–N, aromatiques	Signatures nettes des composés organiques (polyphénols, lignine)
>3000	3315	Bande O–H discrète	→ élongation O—H, indiquant la présence des groupes hydroxyles

Différence observée	Explication
1230 et 1450 cm^{-1} uniquement avec prétraitement	Pics caractéristiques de polyphénols (vibration C—O, déformation des OH) et. Au niveau des nanoparticules déformation δ(CH_2) ou vibration ν(C=C) de l'anneau aromatique. l'amplification des cycles aromatiques révélés par activation thermique montrent que les résidus phénoliques stabilisent la surface des nanoparticules par adsorption π–Fe, preuve d'une interaction plus étroite entre le cœur ferrique et les ligands aromatiques.
1295 cm^{-1} uniquement sans prétraitement	présence du pic à 1295 cm^{-1} révèle à la fois une qualité chimique des extraits (qualité accrue des C–O) et une amélioration de l'ancrage des ligands phénoliques sur la surface catalytique. Formation de liaisons Fe–O–C au cours de la réduction,
1625 cm^{-1} plus net avec prétraitement	Vibration C==C aromatique. Bande aromatique mieux exprimée → meilleure disponibilité des polyphénols
3430 cm^{-1} uniquement sans prétraitement	Bande large O–H → élongation O—H, indiquant la présence des groupes hydroxyles libres

Tableau V-10 : Pics FTIR identifiés et leur attribution relevée du spectre du nanocatalyseur issu de PG

Nanocatalyseur issu de l'extrait de coques de noix (PG) / tMWP= 3.5 min			
Plage (cm^{-1})	**Position(s)**	**Attribution**	**Interprétation**
555–570	558	Vibration Fe–O	Présence nette de FeO
1000–1700	1090, 1260, 1390, 1675	C–O, C=O, C–N, aromatiques	Forte densité de composés organiques (tanins, polyphénols)
>3000	3320	Bande O–H modérée	Présence de groupements hydroxyles phénolique
Nanocatalyseur issu de l'extrait de coques de noix (PG) / tMWP= 0 min			
Plage (cm^{-1})	**Position(s)**	**Attribution**	**Interprétation**

Nanocatalyseur issu de l'extrait de coques de noix (PG) / tMWP= 3.5 min			
Plage (cm^{-1})	**Position(s)**	**Attribution**	**Interprétation**
555–570	570	Vibration Fe–O	Pic faible → peu de formation d'oxydes de fer
1000–1700	1120, 1350, 1580	Autres pics organiques	Signatures présentes mais moins riches ou différentes
>3000	3450	Large bande O–H	Très large → Présence de groupements hydroxyles phénolique

Différence observée	Explication
1260 et 1390 cm^{-1} uniquement avec prétraitement	Groupes aromatiques, C–N ou CH_3 révélés par l'effet thermique.
1350 cm^{-1} uniquement sans prétraitement	résidu organique non activé
1675 cm^{-1} net avec prétraitement	Bande C=O / aromatique bien développée après activation. Sert à la réduction métallique et l'activation des nanoparticules
3450 cm^{-1} uniquement sans prétraitement	Grande bande O–H → Présence de groupements hydroxyles libre.

Tableau V-11 : Pics FTIR identifiés et leur attribution relevée du spectre du nanocatalyseur issu de GO

Nanocatalyseur issu de l'extrait de grignon d'olive (GO) / tMWP=3.5 min			
Plage (cm^{-1})	**Position(s)**	**Attribution**	**Interprétation**
555–570	565	Vibration Fe–O	Formation nette de FeO
1000–1700	1045, 1240, 1375, 1610	C–O, C=O, C–H, C=C aromatique	Forte présence de polyphénols, protéines, composés aromatiques. Au niveau des nanoparticules forte densité de groupes réducteurs métallique et activant la surface.
>3000	3350	Large bande O–H	Présence d'alcools, phénols – qui impacte l'activité de la surface des nanoparticules
Nanocatalyseur issu de l'extrait de grignon d'olive (GO) / tMWP= 0 min			
Plage (cm^{-1})	**Position(s)**	**Attribution**	**Interprétation**
555–570	570	Vibration Fe–O	Pic atténué → faible formation de FeO
1000–1700	1030, 1310, 1550	C–O, C=O, C=C aromatique	Pics faibles et décalés → faible libération des composés organiques. Au niveau des nanoparticules faiblesse de faible densité de groupes réducteurs

Nanocatalyseur issu de l'extrait de grignon d'olive (GO) / tMWP=3.5 min			
Plage (cm^{-1})	**Position(s)**	**Attribution**	**Interprétation**
>3000	3400	Large bande O–H	Bande plus large → élongation O—H, indiquant la présence des groupes hydroxyles qui impacte l'activité de la surface des nanoparticules.

3.Application des nanocatalyseurs : Production du Biodiesel

L'application pratique des nanocatalyseurs synthétisés à partir de biomasses végétales a été testée à travers la réaction de transestérification, dans le but de produire du biodiesel. Cette étape vise à évaluer l'efficacité catalytique réelle des matériaux préparés, en comparant plusieurs variables expérimentales. Les résultats obtenus (tableau V- 12) sont discutés selon quatre facteurs :

- **La nature de la biomasse :**

Pour chaque type de résidu (PG, CN, GO), le nanocatalyseur ayant présenté le meilleur rendement de production a été utilisé dans la réaction de transestérification. Les rendements en biodiesel obtenus sont :

Tableau V-12 : variation de rendement du biodiesel issu d'une transéstérification catalytique en fonction de la nature du catalyseur.

Source de catalyse		**Rendement en biodiesel %**
Nanocatalyseur synthétisé par réduction chimique		
Nanocatalyseur de résidu CN		**73.76%**
Nanocatalyseur de résidu PG	**Haut $R_{nanocatalyseur}$%**	**70.01%**
	Faible $R_{nanocatalyseur}$ %	**73,96 %**
Nanocatalyseur de résidu GO		**68.04%**
Catalyseur obtenu par calcination des résidu		
Catalyseur à base de résidu CN		**77,70 %**
Catalyseur à base de résidu PG		**85,73 %**
Catalyseur à base de résidu GO		**71,80 %**

La biomasse CN se distingue par sa capacité à produire un nanocatalyseur particulièrement efficace vis à vis la transestérification catalytique des huiles usagées avec un taux de conversion atteignant 73.76% suivi par PG ayant convertis 70% de ces huiles en biodiesel. La richesse de

ces deux résidus en polyphénols actifs intensifiant la densité des nanoparticules ferriques ainsi que l'activité de ces derniers peut influencer la performance de ces nanocatalyseurs en termes de taille, surface spécifiques, nombre de sites actifs ainsi que l'affinité électronique de ces nanocatalyseurs.

Les Trois catalyseurs issus de la calcination des résidus (PG, CN, GO) ont manifesté des rendements en biodiesel plus importants que ceux obtenus par les nanocatalyseurs. Cette apparente supériorité est confrontée par l'inconvénient de présence des sous-produits indésirables dus à la saponification importante provoquée pendant la transestérification catalytique des huiles usagées.

Le résidu GO présentait déjà un profil faible en quantité de polyphénols ainsi que celui de l'activation des nanoparticules ferrique (cas de nanocatalyseur) ce qui s'est traduit en faiblesse d'efficacité de production du biodiesel par le nanocatalyseur. Cette faiblesse de synthèse a été même constaté pour les deux types de catalyse (nanocatalyseur ou catalyseur issu de la calcination). En utilisant cette biomasse les rendements en biodiesel n'excèdent 68.04 % et 71.80% dans le cas de catalyse par nanocatalyseur ferrique et celle utilisant le résidu calciné respectivement.

- **Influence du rendement de la synthèse du nanocatalyseur :**

Afin de vérifier si un catalyseur à faible rendement de production peut néanmoins offrir une bonne performance catalytique, deux catalyseurs issus de la biomasse PG ont été comparés.

Le nanocatalyseur issu d'une synthèse à faible efficacité a permis de convertir plus efficacement les huiles usagées en biodiesel. Cela démontre que la quantité produite du catalyseur n'est pas nécessairement corrélée à sa performance catalytique, et que d'autre facteurs comme la taille des particules, la surface spécifique ou l'état d'oxydation du métal jouent un rôle déterminant.

Afin d'évaluer la fiabilité du procédé catalytique de conversion des huiles usagées en biodiesel, une étude de reproductibilité a été menée en répétant l'expérience dans des conditions opératoires strictement identiques. Les rendements obtenus lors des trois essais successifs sont respectivement de 90,55 %, 82,99 % et 85,08 %. La moyenne des rendements est de 86,87 %,

avec un écart-type de 3,91 %et un coefficient de variation (CV) de 4,5 %, ce qui indique une bonne reproductibilité du procédé. Selon la littérature, un CV inférieur à 5 % est généralement considéré comme acceptable pour des procédés catalytiques reproductibles [92] .

Ces résultats suggèrent que le protocole est non seulement stable, mais également transposable à une échelle supérieure, à condition de maintenir rigoureusement les paramètres opératoires optimaux.

Conclusion :

Cette étude expérimentale s'est inscrite dans une démarche de chimie verte visant la synthèse de nanocatalyseurs à partir de déchets agroalimentaires valorisables tels que le grignon d'olive (GO), les péricarpes de glands (PG) et les coquilles de noix (CN).

Le travail s'est articulé autour de plusieurs axes complémentaires :

- ✓ Extraction des polyphénols par des procédés innovants à base d'eau et assistés par micro-ondes à partir des deux résidus agricoles (PG,CN) et un déchet agro-alimentaire GO.
- ✓ Evaluation de l'influence de paramètres opératoires sur les rendements d'extraction via une planification Box–Behnken,
- ✓ Estimation de l'activité antioxydante des extraits,
- ✓ Synthèse de nanoparticules magnétiques par réduction verte,
- ✓ Caractérisation des catalyseurs obtenus par spectroscopie FTIR, et le test de leur efficacité dans une réaction de transestérification pour la production de biodiesel.

Cette approche intégrée a permis d'évaluer l'impact de la nature de la biomasse et des conditions d'extraction sur les performances catalytiques finales.

- ➢ Les concentrations en polyphénols dans les extraits aqueux obtenus des trois résidus sont variables avec la variation des quatre paramètres étudiés
- ➢ L'eau comme solvant vert a montré une efficacité qui s'améliore avec des techniques avancées comme l'utilisation des micro-ondes. L'ordre de succession des méthodes d'extraction joue un rôle dans la variabilité des quantités de polyphénols extraites.

- ➢ La modélisation d'expérience en appliquant un plan factoriel Box–Behnken a permis d'établir un modèle quadratique exprimant $1/\sqrt{C}$ en fonction des quatre variables indépendantes ou le prétraitement de la biomasse végétale (tMWP), le rapport m/v et le type de biomasse ont un effet significatif sur le modèle établi. En plus d'un terme exprimant l'effet d'une variation quadratique du tMWP.

- ➢ Le modèle établi explique de manière fiable une part substantielle de la variation observée dans la concentration en polyphénols avec un R2 =0.9432 et un R^2 prédit de 0,7210 considéré en accord raisonnable avec le R^2 ajusté de 0,9007.

- Parmi les trois extraits évalués, celui issu du résidu de PG a présenté la plus faible valeur d'IC_{50} traduisant une puissance antioxydante élevée par rapport aux deux autres résidus et même par rapport à l'acide gallique.

- Une comparaison de l'efficacité de la synthèse des nanocatalyseur à partir des différents résidus a mis en lumière l'importance du choix de la biomasse comme facteur clé dans la synthèse verte des nanomatériaux. Les coquilles de noix semblent être le meilleur choix suivi des péricarpes de gland.

- La caractérisation des nanocatalyseurs synthétisés par FTIR a confirmé la présence des fonctions Fe-O indiquant la formation des nanoparticules ferriques, et la présence d'autres fonctions organiques phénoliques indiquant le rôle des polyphénols dans le mécanisme de réduction et de stabilisation de ces nanoparticules.

Perspectives :

Approfondir la caractérisation par MEB et DRX des nanoparticules issues de chaque extrait afin d'acquérir une compréhension approfondie de tous les aspects concernant l'interaction spécifique des biomolécules avec les matériaux inorganiques

Application d'un fractionnement des extraits et la séparation des composés, afin d'élucider pleinement les mécanismes de réaction et les biomolécules agissant comme agents réducteurs et stabilisants.

Investiguer la même étude avec d'autre types de déchets pour élargir les données expérimentales et par conséquent garantir une modélisation mathématique fiable du procédé de synthèse

Optimiser les paramètres d'extraction (temps, puissance, solvant) pour maximiser la récupération des polyphénols clés tout en préservant leur intégrité structurelle.

Étudier la reproductibilité et la réutilisation des nanocatalyseurs, en déterminant leur stabilité chimique et mécanique sur plusieurs cycles.

Proposer un schéma de bioraffinerie circulaire intégrant valorisation des co-produits et optimisation des coûts énergétiques.

Bibliographie

Bibliographie:

[1]: Advancement in utilization of nanomaterials as efficient and recyclable solid catalyst for biodiesel synthesisShamim Islam,- 01 Jun 2022

[2]**:** (Dhananjay N. Gaikwad et al., 2024 – *A Comprehensive Overview of Recent Trends in the Production of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds Using Nanocatalysts*)

[3]**:** (A. K. Shrivastava, 2024 – *Nanocatalysis: New Dimensions in Catalytic Industry*)

[4]**:** " Metal-Based Catalysts in Biomass Transformation: From Plant Feedstocks to Renewable Fuels and Chemicals Muhammad Saeed Akhtar,"

[5]: « Circular economy: closing the catalyst loop with metal reclamation from spent catalysts, industrial waste, waste shells and animal bones "Abarasi HartUniversity of Sheffield ..17 Sep 2021

[6]: (2022). innovations and applications in sustainable chemistry. *ShodhKosh Journal of Visual and Performing Arts*.

[7]:"Development and Application of Green Catalysts: Challenges, Optimization, and Future Perspectives "Yufei Wu ..07 Nov 2024

[8]: Physic-Chemical Characterization of a Waste from Olive Industry A. Ronda,01 Sep 2015

[9]**:** Biochars Derived from Olive Mill Byproducts: Typology, Characterization, and Eco-Efficient Application in Agriculture—A Systematic Review José Ferreira Lustosa Filho +5 more 12 Jun 2024

[10]**:** Revealing the features of the composition of the walnut shell from the point of view of the possibility of its use in the food industry ;Marzhan Kizatova 27 Feb 2022

[11]**:** (Revealing the features of the composition of the walnut shell from the point of view of the possibility of its use in the food industry Marzhan Kizatova 27 Feb 2022).

[12]: Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires;Guifu Zou, Hui Li, Yuanguang Zhang, Kan Xiong, Yitai Qian ;14 Jun 2006

[13]: (Yang, F., Deng, D., Pan, X., Fu, Q., & Bao, X. (2015). Understanding nano effects in catalysis. National Science Review, 2, 183-201. https://doi.org/10.1093/NSR/NWV024.).

[14] :Ricciardi, R., Huskens, J., & Verboom, W. (2015). Nanocatalysis in Flow.. ChemSusChem, 8 16, 2586-605 . https://doi.org/10.1002/cssc.201500514.

[15]:Zhao, Y., Min, X., Ding, Z., Chen, S., Ai, C., Liu, Z., Yang, T., Wu, X., Liu, Y., Lin, S., Huang, Z., Gao, P., Wu, H., & Fang, M. (2019). Metal-Based Nanocatalysts via a Universal Design on Cellular Structure. Advanced Science, 7. https://doi.org/10.1002/advs.201902051.

[16] :Ahmed, M., Ahmad, K., Vo, D., Yusuf, M., Haq, A., Abdullah, A., Aslam, M., Patle, D., Ahmad, Z., Ahmad, E., & Athar, M. (2023). Recent trends in sustainable biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts: Function of supports, promoters, synthesis techniques, reaction mechanism, and kinetics and thermodynamic studies. Energy Conversion and Management. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116821.

[17]: Zuliani, A., Ivars, F., & Luque, R. (2018). Advances in Nanocatalyst Design for Biofuel Production. ChemCatChem, 10. https://doi.org/10.1002/cctc.201701712.

[18]: Chen, M., Mo, L., Cui, Z., & Zhang, Z. (2019). Magnetic nanocatalysts: Synthesis and application in multicomponent reactions. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. https://doi.org/10.1016/J.COGSC.2018.08.009.

[19]: Maleki, B., Esmaeili, H., Venkatesh, Y., & Amruth, E. (2024). Valorization of dairy waste scum oil and rice husk ash-supported CuO nanocatalyst towards cleaner production of biodiesel: A waste-to-energy approach. Process Safety and Environmental Protection. https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.10.124.

[20]: Abdelhady, H., Elazab, H., Ewais, E., Saber, M., & El-Deab, M. (2020). Efficient catalytic production of biodiesel using nano-sized sugar beet agro-industrial waste. Fuel. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116481.

[21]: Nyorere, O., Oluka, S., Onoji, S., Nwadiolu, R., & Adepoju, T. (2024). Production of biodiesel from biocatalysis of agro-wastes in acidic environment. Scientific African. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2024.e02154.

[22]: Wary, R., Narzary, M., Brahma, B., Brahma, D., Kalita, P., & Baruah, M. (2023). Nanostructural Design of ZnO Using an Agro-Waste Extract for a Sustainable Process and Its Photocatalytic Activity.. ACS applied bio materials. https://doi.org/10.1021/acsabm.3c00412.

[23]: Pandit, P., & Fulekar, M. (2017). Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology.. Journal of environmental management, 198 Pt 1, 319-329 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.100.

.[24]: Bakhouche, F., Madani, L., Houhou, O.: Algerian potential of biodiesel production from vegetable oils: Jatropha curcas and olive pomace feedstocks. In: 2023 2nd International Conference on Electronics, Energy and Measurement (IC2EM). vol. 1, pp. 1–5 (2023). https://doi.org/10.1109/IC2EM59347.2023.10419807)

[25]: Oviedo, L., Muraro, P., Pavoski, G., Espinosa, D., Ruiz, Y., Galembeck, A., Rhoden, C., & Da Silva, W. (2021). Synthesis and characterization of nanozeolite from (agro)industrial waste for application in heterogeneous photocatalysis. Environmental Science and Pollution Research, 29, 3794 - 3807. https://doi.org/10.1007/s11356-021-15815-0.

[26]: José A. Fernández-López .(2021) Adsorptive and Surface Characterization of Mediterranean Agrifood Processing Wastes: Prospection for Pesticide Removal.

[27]: Antioxidant and antibacterial activities of green oak acorn (Quercus ilex) from Algeria. South Asian Journal of Experimental Biology. https://doi.org/10.38150/sajeb.10(5).p285-291.

[28]: Phytochemical screening and assay of micro-constituents and macronutrients of oak cork fruits. South Asian Journal of Experimental Biology. https://doi.org/10.38150/sajeb.13(1).p62-68.

[29]:Extraction Condition Optimization, Quantitative Analysis, and Anti-AD Bioactivity Evaluation of Acorn Polyphenols from Quercus variabilis, Quercus aliena, and Quercus dentata. International Journal of Molecular Sciences, 25. https://doi.org/10.3390/ijms251910536.

[30]:Gezici, S., & Sekeroglu, N. (2019). Neuroprotective potential and phytochemical composition of acorn fruits. Industrial Crops and Products. https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.10.082.

[31]:Papoti, V., Kizaki, N., Skaltsi, A., Karayannakidis, P., & Papageorgiou, M. (2018). The phytochemical rich potential of acorn (Quercus aegilops) products and by products. Food Science and Biotechnology, 27, 819-828. https://doi.org/10.1007/s10068-017-0293-x.

[32]:Vinha, A., Barreira, J., Costa, A., & Oliveira, M. (2016). A New Age for Quercus spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns.. Comprehensive reviews in food science and food safety, 15 6, 947-981 . https://doi.org/10.1111/1541-4337.12220.

[33] :Martins, B., Gouvinhas, I., Nunes, M., Peres, J., Raymundo, A., & Barros, A. (2020). Acorn Flour as a Source of Bioactive Compounds in Gluten-Free Bread. Molecules, 25. https://doi.org/10.3390/molecules25163568.

[34]:Davoodi, S., S.A., R., Rukavishnikov, V., & Minaev, K. (2020). Insights into application of acorn shell powder in drilling fluid as environmentally friendly additive: filtration and rheology. International Journal of Environmental Science and Technology, 18, 835 - 848. https://doi.org/10.1007/s13762-020-02880-0.

[35]: Sukhes Mukherjee, Subir Kumar Das and D. M. Vasudevan.(2009). Role of polyphenols in diet and nutrition - An updated review. Curr Nutr Food Sci .1;5(2):149–59.

[36]:Shweta Prabhu, Aleena Molath, Hinal Choksi, Shiv Kumar, Rahul Mehra. (2021). Classifications of polyphenols and their potential application in human health and diseases. Int J Physiol Nutr Phys Educ;6(1):293-301. DOI: https://doi.org/10.22271/journalofsport.2021.v6.i1e.2 .

[37]: Tijjani, H., Zangoma, M.H., Mohammed, Z.S., Obidola, S.M., Egbuna, C., Abdulai, S.I. (2020). Polyphenols: Classifications, Biosynthesis and Bioactivities. In: Egbuna, C., Dable Tupas, G. (eds) Functional Foods and Nutraceuticals. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-42319-3_19

[38]: Issaoui M, Delgado AM, Caruso G, Micali M, Barbera M, Atrous H, Ouslati A, Chammem N. Phenols, Flavors, and the Mediterranean Diet. J AOAC Int. 2020 Jul 1;103(4):915-924. doi: 10.1093/jaocint/qsz018. PMID: 33241345.

[39]: Carnauba RA, Hassimotto NMA, Lajolo FM. Invited Letter to Editor in response to: Estimated dietary polyphenol intake and major food sources. Br J Nutr. 2021 Dec 14;126(11):1759. doi: 10.1017/S000711452100043X. Epub 2021 Mar 11. PMID: 33691806.

[40]: Scalbert A, Williamson G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. J Nutr. 2000 Aug;130(8S Suppl):2073S-85S. doi: 10.1093/jn/130.8.2073S. PMID: 10917926.

[41]:Dietary sources of polyphenols in the Mediterranean healthy Eating, Aging and Lifestyle (MEAL) study cohort. Int J Food Sci Nutr. 2017 Feb 9 68(6):750–6.

[42]:Polyphenol Antioxidants from Natural Sources and Contribution to Health Promotion. Polyphenols Hum Health Dis [Internet]. 2014 Jan 1;253–65.

[43]:Role of polyphenols in diet and nutrition - An updated review. Curr Nutr Food Sci. 2009 May 1;5(2):149–59.

[44]:Dietary sources of polyphenols in the Mediterranean healthy Eating, Aging and Lifestyle (MEAL) study cohort. Int J Food Sci Nutr. 2017 Feb 9;68(6):750–6

[45]:SciSpace - Paper [Internet]. Springer, Cham; 2021. p. 177–208 Phenolic Antioxidants in Legumes and Nuts.

[46]:SciSpace - Paper [Internet]. Academic Press; 2020. p. 609–56 Biologically active and health promoting food components of nuts, oilseeds, fruits, vegetables, cereals, and legumes.

[47]:SciSpace - Paper Academic Press; 2018. p. 221–35 An Overview of Dietary Polyphenols and Their Therapeutic Effects.

[48]:Molecular Mechanisms of Polyphenols in Management of Skin Aging. Curr Aging Sci. 2024 Feb 22 17.

[49]:The role of polyphenols in modern nutrition. Nutr Bull [Internet]. 2017 Aug 15;42(3):226–35.

[50]:Polyphenols as Plant-Based Nutraceuticals: Health Effects, Encapsulation, Nano-Delivery, and Application. Foods . 2022 Jul 23

[51]:Emergence of nutraceuticals as the alternative medications for pharmaceuticals. Int J Complement Altern Med . 2018 May 23

[52]:SciSpace - Paper . 2023 p. 343–60 Polyphenols in Food Products and Nutraceuticals.

[53]:Polyphenols: a nutraceutical approach against diseases. Recent Pat Food Nutr Agric . 2014 Jan 31;5(3):214–9.

[54]:SciSpace - Paper . 2023. p. 155–75 Nanodeliveries of Food Polyphenols as Nutraceuticals.

[55]:SciSpace - Paper . 2024. p. 61–9 Phytochemicals as Nutraceuticals-III.

[56]:Nut and legume consumption and human health: an umbrella review of observational studies. Int J Food Sci Nutr [Internet]. 2021 Feb 4;72(7):871–8.

[57]:Intake, Bioavailability, and Metabolisms of Plant Polyphenols in Humans. Chem Listy. 2004 Jun 15;98(5).

[58]: Valentão, P.; Fernandes, E.; Carvalho, F.; Andrade, P.B.; Seabra, R.M.; Bastos, M.L. Studies on the antioxidant activity of Lippia citriodora infusion: Scavenging e ect on superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid. Biol. Pharm. Bull. 2002, 25, 1324–1327.]

[59]**:**Journal Article•Flavonoid: a pharmacologically significant scaffold//Yogesh Murti//1 May 2017-

[60]: Flavones and their derivatives: synthetic and pharmacological importance

Apeksha P. Motghare, Parimal P. KATOLKAR, Pooja A. Chacherkar, J. R. Baheti
7 Jul 2022-Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research

[61] : (Scalbert & Williamson, 2000 ; Gorzynik-Debicka et al., 2018 ; Rudrapal et al., 2024 ; Mojzer et al., 2016).

[62]: (Scalbert & Williamson, 2000 ; Gorzynik-Debicka et al., 2018 ; Rudrapal et al., 2024).

[63]: Do Coffee Polyphenols Have a Preventive Action on Metabolic Syndrome Associated Endothelial Dysfunctions? An Assessment of the Current Evidence.

Kazuo Yamagata

[64]: (Gorzynik-Debicka et al., 2018

[65] : Musarra-Pizzo et al., 2019)

[66] : (Scalbert & Williamson, 2000 ; Stančiauskaitė et al., 2022 ; Gorzynik-Debicka et al., 2018 ; Rudrapal et al., 2024).

[67]: Journal Article Antibacterial activity of polyphenols.//Erika Coppo, Anna Marchese//31 Mar 2014-Current Pharmaceutical Biotechnology

[68]: Ameer, K., Shahbaz, H., & Kwon, J. (2017). Green Extraction Methods for Polyphenols from Plant Matrices and Their Byproducts: A Review.. Comprehensive reviews in food science and food safety, 16 2, 295-315 . https://doi.org/10.1111/1541-4337.12253.

[69**]:** Naima, R., Oumam, M., Hannache, H., Sesbou, A., Charrier, B., Pizzi, A., & Bouhtoury, F. (2015). Comparison of the impact of different extraction methods on polyphenols yields and tannins extracted from Moroccan Acacia mollissima barks. Industrial Crops and Products, 70, 245-252. https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.03.016.

[70]:Beaudor, M., Vauchel, P., Pradal, D., Aljawish, A., & Phalip, V. (2023). Comparing the efficiency of extracting antioxidant polyphenols from spent coffee grounds using an innovative

ultrasound-assisted extraction equipment versus conventional method. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109358.

[71] :Gligor, O., Mocan, A., Moldovan, C., Locatelli, M., Crișan, G., & Ferreira, I. (2019). Enzyme-assisted extractions of polyphenols – A comprehensive review. Trends in Food Science & Technology. https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2019.03.029.

[72]:Beilankouhi, S., Pourfarzad, A., Ghanbarzadeh, B., Rasouli, M., & Hamishekar, H. (2024). Identification of polyphenol composition in grape (Vitis vinifera cv. Bidaneh Sefid) stem using green extraction methods and LC–MS/MS analysis. Food Science & Nutrition, 12, 6789 - 6798. https://doi.org/10.1002/fsn3.4330.

[73]: Innovation trends in the food industry: The case of functional foods. Trends Food Sci Technol . 2013 Jun 1;31(2):118–29.

[74]:Designer eggs: from improvement of egg composition to functional food. Trends Food Sci Technol . 2001 Jan 1;12(1):7–16.

[75]:Pharmaceutical applications of chitosan. Adv Colloid Interface Sci . 2019 Jan 1;263:131–94.

[76]:HOUHOU,O.(2025).

Microwave Control(1.0).Zenodo.https://doi.org/10.5281/zenodo.15287249

HOUHOU, O. Microwave Control. 1.0, Zenodo, 14 Mar. 2025, doi:10.5281/zenodo.15287249.

O. HOUHOU, “Microwave Control”. Zenodo, Mar. 14, 2025. doi: 10.5281/zenodo.15287249.

[77]: Optimization of extraction conditions by the dosage of polyphenols and determination of antioxidant activity: Case of Melothria maderaspatana organs, a plant used in traditional African medicine for the treatment of diabetes ///Mame Coumba DIOP 1, Bédié MBOW 1, *, Aïssatou Alioune GAYE 2, Birane DIOP 1, Abba Diarra KONE 1, Ibrahima//DIALLO 1, Abdoukhadre DIOUF 1, Papa Biram SY 1, Mouhamadou FOFANA 1 and Fatou Dieng FAYE 1////International Journal of Frontline Research in Multidisciplinary Studies, 2023, 02(01), 001–009

[78]: Article//Solvent-Free Microwave-Assisted Extraction of Polyphenols from Olive Tree Leaves: Antioxidant and Antimicrobial Properties // Selin ¸Sahin 1, Ruya Samli 2, Ay¸se Seher Birteksöz Tan 3, Francisco J. Barba 4, Farid Chemat 5,Giancarlo Cravotto 6,* and José M. Lorenzo 7/////24 June 2017

[79]: Journal Article•10.3390/pr11082248/// DPPH Radical Scavenging Assay //I Gulcin, Saleh Alwasel //26 Jul 2023

[80]: Test Antioxidant Activity Using the DPPH Method (1,1 Diphenyl-2-picryhidrazyl) in the Ethyl Acetate Fraction of Black Turmeric (Curcuma caeseae) // Sulfiyanan H. Ambo Lau, Yuniharce Kadang, Helin Anggraeni //28 Nov 2022-Jurnal Farmasi Sandi Karsa

[81]: Abderrhmane BO. Optimisation de biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par l'utilisation de différents extraits des plantes et évaluation de leur activité biologique. Université d'El-Oued. 2022 Dec 3.

[82]:Bontempo, V., Baldi, A., Rebucci, R., Giromini, C., Castrica, M., & Gottardo, D. (2017). Polyphenolic content and antioxidant activity in agri-food wastes and by-products using different extraction methods. International Journal of Health, Animal science and Food safety, 4. https://doi.org/10.13130/2283-3927/8382.]

[83]: Yang, Q., Ouyang, J., Wu, M., & Wu, Y. (2021). Inhibitory effects of acorn (Quercus variabilis Blume) kernel-derived polyphenols on the activities of α-amylase, α-glucosidase, and dipeptidyl peptidase IV. Food Bioscience. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101224.]

[84] : [Haddag, H., Boughrara, B., & Legseir, B. (2023). Phytochemical screening and assay of micro-constituents and macronutrients of oak cork fruits. South Asian Journal of Experimental Biology. https://doi.org/10.38150/sajeb.13(1).p62-68].

[85]: (Ramos, S., Barroso, M., Soares, C., Correia, M., Ramalhosa, M., Švarc-Gajić, J., Moreira, M., & Delerue-Matos, C. (2023). A Critical Assessment of Extraction Methodologies for the Valorization of Agricultural Wastes: Polyphenolic Profile and Bioactivity. Processes. https://doi.org/10.3390/pr11061767.

[86] : [Liu, Y.; Hu, Q. Optimization of extraction process for total phenols from adlay. Eur. J. Food Sci. Technol. 2015, 3, 52–58..]

[87] :Qi, J., Wang, L., Cui, P., Meng, F., Wang, Y., Li, X., Yan, M., & Yin, S. (2023). Metal nanoparticles capped with plant polyphenol for oxygen reduction electrocatalysis.. Journal of colloid and interface science, 641, 359-365 . https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.023]

[88]: Contreras, D., Márquez, K., Salgado, P., Rubilar, O. et Vidal, G. (2018). L'effet des composés phénoliques sur la synthèse verte de nanoparticules de fer (FexOy-NPs) avec une activité photocatalytique. Applied Nanoscience, 9, 371-385. https://doi.org/10.1007/s13204-018-0931-5.

[89]: . Sokołowski, K., Shyichuk, A., Gajewska, M., Tatarchuk, T., Danyliuk, I. et Bilovol, V. (2025). Mesoporous Co-Mn ferrites as highly radical-forming catalysts for wet peroxide oxidation of 4-nitrophenol. Applied Surface Science. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162610.

.[90] : [Khan, Z., Khan, K., Bilal, M., Ali, F., Said, A., Iqbal, H., Arif, U., Ali, N. et Shabir, G. (2022). Polyethylene glycol capped copper ferrite porous nanostructured materials for efficient photocatalytic degradation of bromophenol blue dye-contaminated wastewater (matériaux nanostructurés poreux recouverts de polyéthylène glycol pour une dégradation photocatalytique efficace des eaux usées contaminées par le colorant bleu de bromophénol). Environmental research, 114148. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114148]

[91]: [K.A. VIRAJ MIYURANGA , B.M.C.M. BALASURIYA , UDARA S.P.R. ARACHCHIGE, , R.A. JAYASINGHE and N.A. WEERASEKARA. (2022). Comparison of Performance of Various Homogeneous Alkali Catalysts in Transesterification of Waste Cooking Oil. Asian J. Chem , 34 , 3157-3161.].

[92] :[A. Boulal , M. Khelafi, H. Gaffour et Y. Bakache, Synthèse de biodiesel en utilisant des huiles végétales usagées Revue des Energies Renouvelables Vol. 19 N°3 (2016) 409 – 413]