

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BOURGHADEN Yassine et DAHOU Raouf
13 septembre 2021

Thème

**Modélisation de l'extraction des composés phénoliques de la
coriandrum sativium L.**

BOUDIEB Naima	Maître de conférences A/FS-UMBB	Présidente
DEMIM Soraya	Maître de conférences B/ FS-UMBB	Examinatrice
LOUCIF SEIAD Linda	Maître de conférences B/ FS-UMBB	Promotrice

Remerciement

Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant et miséricordieux, de nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

On tient à exprimer notre gratitude et reconnaissance à nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

On tient à remercier M. BOUDIEB d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance ainsi que M. DEMIM qui l'examinera.

Nous remercions notre promotrice M. LOUCIF SEIAD, qui nous a honoré en acceptant de diriger ce travail, pour ses conseils, sa disponibilité et surtout pour sa patience dans la correction de ce mémoire.

À la fin Nous exprimons nos profonds remerciements à toute l'équipe du département de chimie de l'université de boumerdes

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mon très cher **papa** qui a toujours souhaité que je finisse cette formation de Master et à qui j'en fais la surprise en espérant que tu sois fier de moi et heureux

À la plus belle perle dans le monde, ma **MAMAN** pour son soutien, son réconfort et tous les efforts qu'elle a fournis pour ma réussite et mon épanouissement. Elle a apaisé mes peines et a fait de ma vie un éternel moment de bonheur, d'amour et d'affection, puisse Dieu lui prêter bonne santé et longévité et me permettre de la rendre heureuse et comblée.

À mes frères et sœurs, **Hichem, Boubaker, Lila, Amel et Meriem** je les remercie pour leur soutien.

À mon binôme **Raouf** qui a partagé les bons et les mauvais moments vécus durant la réalisation de ce travail

A mes camarades de la promotion 2019/2021

Enfin, à tous ceux qui ont aidé de près ou de loin et à tous ceux qui ont croisé mon chemin et partagé avec moi mes moments de joie et de peine.

Liste des figures

Figure I.1 : Feuille de la coriandre A : au stade végétatif, B : au stade de floraison [1]	4
Figure I.2 : Différents stades de développements des fruits de la coriandre [9]... ..	5
Figure I.3 : Les principaux aglycones des flavonoïdes	6
Figure I.4 : les systèmes de défense contre les radicaux libres [42].....	12
Figure I.5 : Structure chimique de l'acide gallique	14
Figure II.1 : Mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH• entre l'espèce radicalaire DPPH• et un antioxydant (AH)	29
Figure II.2 : Domaine de facteur	31
Figure II.3 : espace expérimentale	31
Figure II.4 : Domaine d'étude pour un plan à deux niveaux de trois facteurs	31
Figure II.5 : Surface de réponse pour un plan à trois facteurs	32
Figure III.1 : Graphique de Pareto pour la teneur en polyphénols totaux ($\alpha = 0.05$)	42
Figure III.2 : Graphique de Pareto pour la teneur en Flavonoïdes ($\alpha = 0.05$)	42
Figure III.3 : Graphique de Pareto pour le pourcentage d'inhibition ($\alpha = 0.05$)	42
Figure III.4 : Graphique des effets directs pour la teneur en polyphénols totaux	43
Figure III.5 : Graphique des effets directs pour la teneur en flavonoïdes	43
Figure III.6 : Graphique des effets directs pour l'activité antioxydante	43
Figure III.7 : Graphique des interactions pour la teneur en polyphénols totaux	44
Figure III.8 : Graphique des interactions pour la teneur en flavonoïdes	44
Figure III.9 : Graphique des interactions pour le pourcentage d'inhibition	44

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales classes des composés phénoliques	10
Tableau I.2 : Propriétés biologiques de quelques polyphénols dans l'organisme	12
Tableau III.1 : Niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres à optimiser	36
Tableau III.2 : Résultats du dosage des polyphénols totaux dans les extraits de la <i>Coriandrum sativum</i> L.	37
Tableau III.3 : Résultats du dosage des flavonoïdes dans les extraits de la <i>coriandrum sativum</i> L.	38
Tableau III.4 : Le pourcentage d'inhibition des extraits de la <i>coriandrum sativum</i> L	39
Tableau III.5 : Résultats de l'analyse de la variance	41

Liste des abréviations

Uv : Ultraviolet

ROS : Reactive Oxygen Species ou ERO : Espèces Réactives de l'oxygène

DPPH : 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle

ABTS : Acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)

H₂O₂ : Peroxyde de l'oxygène

Fe³⁺ : Fer ferrique

Fe²⁺ : Fer ferreux

TCA : Acide trichloroacétique

FeCl₃ : Chlorure de fer

FRAP : Ferric Reducing Antioxydant Power

TPTZ-Fe³⁺ : Tripyridyle triazine ferrique

SFE : Extraction par fluide supercritique

PLE : Extraction par liquide sous pression

MAE : Extraction assisté par micro-ondes

MIP : polymère à empreinte moléculaire

Na⁺ : sodium

Cl⁻ : chlore

AlCl₃ : chlorure d'aluminium

VCR : variable centrées réduite

EtOH : Ethanol

t : Temps

S/L : Solide/Liquide

TPT : Teneur en polyphénol totaux

TF : Teneur en Flavonoïdes

AA : Pourcentage d'inhibition

R² : coefficient de corrélation

Table des matières

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction Générale	1
CHAPITRE I : partie bibliographique	
I.1 La Coriandre	3
I.1.1 Origine et historique	3
I.1.2 Classification et noms vernaculaires	3
I.1.3 Description botanique	4
I.1.4 Composition chimique	5
I.2 Les composés phénoliques	5
I.2.1 Généralité	5
I.2.2 Structures des composés phénoliques	6
I.2.3 Propriétés thérapeutiques	11
I.3 Les Antioxydants	13
I.3.1 Définition et classification	13
I.3.2 Evaluation de l'activité antioxydante	14
I.3.3 Application des antioxydants	16
I.4 Les procédés d'extraction	19
I.4.1 Les procédés classiques	19
I.4.2 Les procédés alternatifs	20
I.4.3 Les facteurs influençant de l'extraction	25
CHAPITRE II : matériels et méthodes	
II.1 Matière végétale utilisée	26
II.1.1 Préparation	26
II.1.2 Taux d'humidité	26
II.2 Extraction des composés phénoliques de la coriandre	26
II.2.1 Choix du solvant	26
II.2.2 Protocole expérimental	26
II.3 Mesure du pH	27

II.4 Dosage des composés phénoliques	27
II.4.1 Dosage des phénols totaux	27
II.4.2 Dosage des flavonoïdes	27
II.5 Évaluation des propriétés antioxydantes des extraits	28
II.5.1 Protocole expérimentale	28
II.5.2 Détermination du pourcentage d'inhibition	28
II.6 Plan d'expérience et modélisation mathématique	29
II.7 Produits chimiques utilisés	33
CHAPITRE III : résultats et discussion	34
III.1 Elaboration du plan d'expérience	34
III.1.1 Choix des paramètres	34
III.1.2 Choix du plan d'expérience	34
III.1.3 Définition du domaine d'étude	34
III.2 Modélisation	35
III.2.1 Modélisation de la teneur en polyphénols totaux	35
III.2.2 Modélisation de la teneur en flavonoïdes	37
III.2.3 Modélisation du pourcentage d'inhibition statistique	38
III.3 Evaluation des modèles mathématiques établis	39
Conclusion	45
Reference bibliographique	46

Résumé :

L'objectif de notre étude est la modélisation de l'extraction des composés phénoliques de la coriandrum sativum L. Les trois principaux paramètres étudiés lors de la macération sont, le temps, le rapport solide-liquide et le pourcentage d'éthanol. La modélisation a été réalisée en utilisant la planification d'expérience. Les réponses étant la teneur en polyphénols totaux, la teneur en flavonoïdes et le pourcentage d'inhibition des extraits.

ملخص:

المعلومات الرئيسية. الهدف من دراستنا هو نمذجة استخلاص المركبات الفينولية من بذور الكزبرة الثلاثة التي تمت دراستها أثناء النقع هي، الوقت، نسبة المادة الصلبة إلى السائلة ونسبة الإيثانول. تم إجراء النمذجة باستخدام تخطيط التجربة. الإجابات هي محتوى البوليفينول الكلي ومحتوى الفلافونويد ونسبة تثبيط المستخلصات

Abstract :

The objective of our study is to model the extraction of phenolic compounds from coriandrum sativum L. The three main parameters studied during maceration are, time, the solid-liquid ratio and the percentage of ethanol. The modeling was performed using experiment planning. The answers being the content of total polyphenols, the content of flavonoids and the percentage inhibition of the extracts.

Introduction générale

Pour se soigner, l'homme a longtemps eu recours à des remèdes traditionnels à base de plantes (tisanes, poudres, décoctions), administrés par frictions, inhalations, cataplasmes, massages ou encore par voie orale. Le nombre d'espèces de plantes à fleurs connues est évalué à plus de 400 000. On estime à environ 34 000 le nombre d'espèces encore inconnues à ce jour.

Les plantes contiennent des métabolites secondaires qui peuvent être définis comme des molécules indirectement essentielles à la vie des plantes, par opposition aux métabolites primaires qui alimentent les grandes voies du métabolisme central. Ces métabolites secondaires exercent une action déterminante sur l'adaptation des plantes à leur environnement. Ils participent ainsi, de manière très efficace, à la tolérance des végétaux à des stress variés (attaques de pathogènes d'insectes, sécheresse, lumière UV...). D'un point de vue applicatif, ces molécules constituent souvent la base des principes actifs des plantes médicinales. L'évaluation de la valeur thérapeutique de ces métabolites fait l'objet de nombreuses recherches et amène à l'identification des principaux éléments actifs de la plante. L'industrie pharmaceutique s'appuie largement sur la diversité et les propriétés biologiques des métabolites secondaires végétaux pour le développement de nouveaux médicaments.

Les polyphénols constituent l'une des principales classes de métabolites secondaires. Ces composés suscitent un grand intérêt de par leurs nombreux effets bénéfiques pour la santé : prévention et traitement de certains cancers, traitement des maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives. Certains d'entre eux sont également utilisés comme additifs pour les industries agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

Le fort pouvoir antioxydant et antimicrobien des plantes de la famille des Apiaceae, à laquelle appartient la coriandrum sativum L., a fait d'elle qu'elle fait partie des familles botaniques les plus utilisées au niveau mondial. La coriandre représente donc, une source inépuisable de substances ayant des activités antioxydantes et biologiques très variées et dont la connaissance constituerait une raison de plus pour la préservation et la valorisation de cette richesse naturelle, par l'extraction des produits à haut valeurs ajoutées qu'elle contient, en utilisant des procédés de plus en plus performants.

L'objectif de notre étude est la modélisation de l'extraction des composés phénoliques de la coriandrum sativum L. Les trois principaux paramètres étudiés lors de la macération sont, le temps, le rapport solide-liquide et le pourcentage d'éthanol. La modélisation a été réalisée en

utilisant la planification d'expérience. Les réponses étant la teneur en polyphénols totaux, la teneur en flavonoïdes et le pourcentage d'inhibition des extraits.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique relative à la matière végétale, objet de cette étude, aux composées phénoliques et aux antioxydants, en générale, et ceux de la *coriandrum sativum* L., en particulier, ainsi qu'au procédé d'extraction solide-liquide.

La préparation de la matière végétale, préalable à la macération des composées phénoliques, la démarche expérimentale adoptée, ainsi que les différentes méthodes d'analyse, les réactifs et les outils utilisés, font l'objet du second chapitre.

Le troisième et dernier chapitre, quant à lui, regroupe les résultats de la macération, réalisés dans le cadre de la modélisation par le plan Box-Behnken trois paramètres. Les modèles mathématiques élaborés pour chacun des trois réponses ainsi que leur validation statistique, à l'aide du logiciel Statgraphics, sont également présentés.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 La coriandre

I.1.1 Origine et historique

L'origine de la coriandre est incertaine. Elle poussait à l'état sauvage dans une vaste zone au Proche-Orient et dans le Sud de l'Europe. Quinze méricarpes desséchés ont été trouvés au niveau Néolithique que précéramique B de la grotte de Nahal Hamar en Palestine, ce qui est peut-être la plus ancienne trace archéologique de coriandre (environ 6 000 ans av. J.C.) [1]

La coriandre semble avoir été cultivée dans la Grèce antique au moins depuis le II^e millénaire av. J.-C. Des tablettes en linéaire B provenant de la civilisation mycénienne mentionnent la coriandre, en quantité importante, comme offrande rituelle ou comme matière première pour la confection d'onguents et de produits aromatiques à l'usage des temples-palais [2].

Une des tablettes retrouvées à Pylos fait référence à la coriandre comme étant cultivée pour la fabrication de parfums, et elle aurait été utilisée sous deux formes : comme épice pour ses graines, et pour la saveur de ses feuilles [3].

Une grande quantité de coriandre a été retrouvée dans une couche de l'Age du bronze ancien à Sitagroi en Macedonia, renforce l'hypothèse de la culture de la plante à cette période [4].

I.1.2 Classification et noms vernaculaires

La Coriandre (*Coriandrum sativum*) est une plante herbacée annuelle de la famille des Apiacées (Ombellifères). Elle comprend plus de 3000 espèces. La classification botanique de la coriandre selon [5]. est la suivante :

Règne : Plantae

Embranchement : Spermaphytes

Sous Embranchement : Angiospermes

Classe : Dicotylédones

Ordre : Apiales

Famille : Apiaceae

Genre : *Coriandrum*

Espèce : *Coriandrum sativum* L.

Diverses appellations ont été attribuées à *C. sativum*. Nous citons quelques dénominations vernaculaires internationales : en arabe, kusbar, en français, persil arabe, persil chinois et en

anglais, coriander [6].

I.1.3 Description botanique

La coriandre est une plante annuelle á racine pivotante. Elle est élancée, ramifiée, mesurant généralement en floraison de 30 à 60 cm, mais pouvant atteindre 1,4 m [1]. Les tiges, sont vertes, dressées, grêles, cylindriques et striées, parfois avec plusieurs ramifications latérales au niveau du premier nœud. Chaque ramification se termine par une inflorescence unique. La base de la tige d'un plant adulte est creuse et peut atteindre 2 cm de diamètre [1]

Les feuilles, sont vert clair, glabres et alternes. Les feuilles basales sont pétiolées, incisées et dentées. Les feuilles supérieures, sont sessiles, finement découpées en lanières et pourvues d'une longue et large gaine (Figure I.1) [7]

Les feuilles de *Coriandrum sativum* L. changent de forme pendant la période de floraison : au début elles sont belles, bien plates et peu á peu elles deviennent fines rappelant la forme des fleurs d'aneth. C'est la transformation tout á fait normale, qui indique la monté en graines du plant (Figure I.1)



Figure I.1 : Feuille de la coriandre A : au stade végétatif, B : au stade de floraison [1].

L'inflorescence, est une ombelle composée de 2 à 8 rayons primaires de tailles différentes (de telle sorte que les ombellules soient placées au même niveau) et 5 á 20 rayons secondaires [1]. L'involucre a une ou deux bractées foliacées linéaires, mais parfois inexistantes. Les involucelles ont de 3 à 5 folioles (bractéoles) linéaires, courtes, réfléchies et unilatérales [7]. Les fleurs, sont radiales régulières au centre de l'ombelle, mais irrégulières á la périphérie.

Elles comportent 5 sépales, 5 pétales blancs ou rosés, 5 étamines, 2 styles relativement longs et un ovaire super bicarpellaire (Figure I.1) [8].

Les fruits, sont globuleux, parfois légèrement allongés, de 3à 6 mm de diamètre [1] Les fruits frais sont verts et dégagent la même odeur que les feuilles. Ils deviennent beige, puis ocre-brun clair au cours de leur maturation et développent une odeur plus aromatique. Ce sont des schizocarpes (diakènes) constitués de deux méricarpes hémisphériques accolés et surmontés de ce qui reste du stylopode (parfois des styles) et des dents du calice, ne se séparant qu'une fois très secs. Chaque méricarpe a 9 cotés : 5 primaires flexueux déprimés, 4 secondaires saillantes et carénées (Figure I.2) [7].

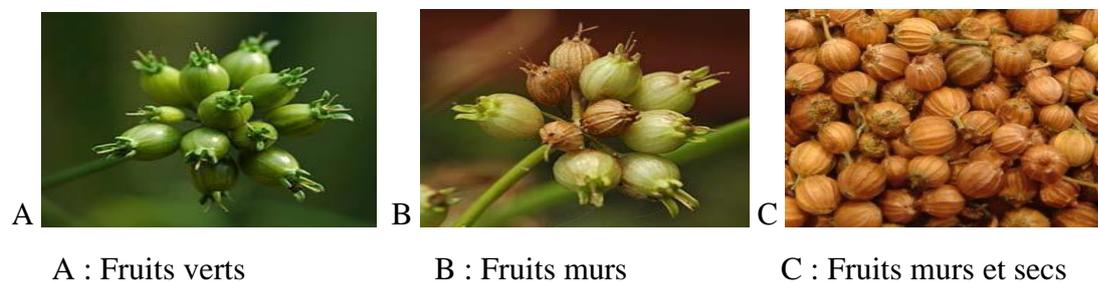


Figure I.2 : Différents stades de développements des fruits de la coriandre [9].

La coriandre pousse bien dans les sols lourds ou moyens, bien drainés, fertiles et profonds. Éviter de trop fertiliser, car un excès d’azote peut retarder le murissement des akènes (graines) et réduire leur saveur. La plante tolère un pH de 4,9 à 8,2 [10]. Elle s’accommode bien au froid et á la chaleur, mais elle exige le plein soleil et doit être arrosée en période sèche. La coriandre est généralement exempte de ravageurs, mais elle est sensible aux maladies à champignons, particulièrement si le temps est humide et pluvieux ou si la terre est trop riche en azote. La plante est aussi sujette à la pourriture des racines, si le sol est mal drainé [11]

-La coriandre est une plante originaire de la méditerranée et cultivée depuis longtemps en Europe, en Asie, dans certains pays d’Afrique et en Amérique [12]. Les principaux exportateurs de la coriandre sont la Turquie, la Tunisie et le Maroc [13].

I.1.4 Composition chimique de la coriandre

Comme beaucoup de végétaux vert et frais, la feuille de coriandre contient des pigments caroténoïdes (provitamine), des flavonoïdes antioxydants, des vitamines hydrosolubles

notamment vitamine C et K et des acides phénols antioxydants. Il n'y a pas d'alcaloïdes toxiques, mais un peu d'huile essentielle (environ 0,7%), 2-dodecenal (environ 10%) et 1-decanol (environ 7%) [14].

Les feuilles quand on les froisse libèrent les aldéhydes de l'huile essentielle qui possèdent une odeur très marquée, plutôt désagréable, évoquant généralement celle de la punaise. Les racines exhalent une odeur encore plus forte que les feuilles [8].

Les fruits contiennent une huile essentielle, ils sont la partie véritablement médicinale, mais seulement quand ils sont bien murs et secs. Les fruits contiennent également des substances de réserve 20% de lipides et 15% de protide [8].

I.2 Composés phénoliques

I.2.1 Généralités

Les composés phénoliques, ou polyphénols sont des phytomicronutriments synthétisés par les végétaux et qui appartiennent à leur métabolisme secondaire. Ils participent à la défense des plantes contre les agressions environnementales [15]

I.2.2 Structures des composés phénoliques

I.2.2.1 Flavonoïdes

C'est le groupe le plus représentatif des composés phénoliques. Ils sont formés d'un squelette de base à 15 carbones (C₆-C₃-C₆). Ces composés existent sous forme d'aglycones (génines) ou sous forme de glycosides et plus de 4000 structures sont connues à ce jour [15]. Les principaux aglycones sont représentés dans la figure 11. Tous les flavonoïdes peuvent être regroupés en une douzaine de classes selon le degré d'oxydation du noyau pyranique central [16].

On peut remarquer ici que :

- Les flavones sont des 2-phénylchromones, incolores ;
- Les isoflavones sont des 3-phénylchromones, beaucoup moins répandues que les flavones ;
- Les flavonols sont des 3-hydroxyflavones. Ce sont des pigments végétaux que l'on trouve souvent sous forme de glycosides ;
- Les flavanones sont des 2,3-dihydroflavones ;

- Les chalcones sont des isomères des flavanones avec ouverture du noyau pyronique entre les positions 1 et 2
- Les anthocyanidols sont des dérivés réduits des flavonols avec formation d'un oxonium ;
- Les flavanes ou catéchines sont également des produits de réduction, au moins formellement, des flavonols.
- Les flavonoïdes les plus étudiés appartiennent aux groupes des flavones, des flavonols, en particulier, la quercétine et son hétéroside la rutine, mais aussi à ceux des flavanes, flavanones et chalcones.

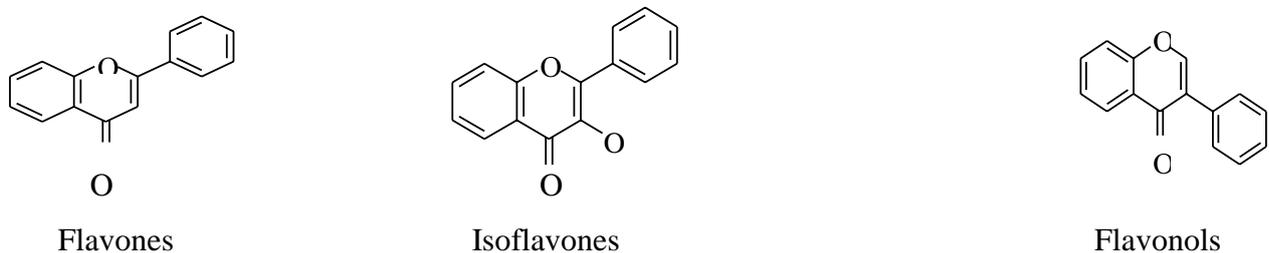


Figure I.3 : Les principaux aglycones des flavonoïdes.

I.2.2.2 Anthocyanosides

Ce sont des pigments vacuolaires rouges, roses, mauves, pourpres, bleus ou violets de la plupart des fleurs et des fruits [17]. Ils sont caractérisés par l'engagement de l'hydroxyle en position 3 dans une liaison hétérosidique (les anthocyanosides). Leurs génines (les anthocyanidols) sont des dérivés du cation 2-phényl-benzopyrylium plus communément appelé cation flavylum. Ces pigments représentent des signaux visuels qui attirent les animaux pollinisateurs (insectes, oiseaux) [18].

I.2.3.3 Tannins

Cette classe désigne le nom général descriptif du groupe des substances phénoliques polymériques, ayant une masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 qui présente, à côté des réactions classiques des phénols, la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines [19]. Les tannins sont caractérisés par une saveur astringente et sont trouvés dans toute les parties de la plante : l'écorce, le bois, les feuilles, les fruits et les racines [20].

On distingue deux groupes de tannins différents par leur structure et par leur origine biogénétique :

I.2.3.3.1 Tannins hydrolysables

Ils sont des oligo ou des polyesters d'un sucre et d'un nombre variable d'acide phénol. Le sucre est très généralement le D-glucose et l'acide phénol est soit l'acide gallique dans le cas des gallotannins soit l'acide ellagique dans le cas des tannins classiquement dénommés ellagitannins [17] et [19].

I.2.3.3.2 Tannins condensés ou tannins catéchiques ou proanthocyanidols

Ils se différencient fondamentalement des tannins hydrolysables car ils ne possèdent pas de sucre dans leur molécule et leur structure est voisine de celle des flavonoïdes. Il s'agit des polymères flavaniques constitués d'unités de flavan-3-ols liées entre elles par des liaisons carbone-carbone. Les proanthocyanidols ont été isolés ou identifiés dans tous les groupes végétaux, Gymnospermes et Fougères [21].

I.2.3.4 Acides phénoliques et phénols simples

Le terme d'acide phénol peut s'appliquer à tous les composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. En phytochimie, l'emploi de cette dénomination est réservé aux seuls dérivés des acides benzoïque et cinnamique.

I.2.3.4.1 Acides phénoliques dérivés de l'acide benzoïque

Les acides phénols en C₆-C₁, dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque, sont très communs, aussi bien sous forme libre que combinés à l'état d'ester ou d'hétéroside. L'acide gallique et son dimère (l'acide hexahydroxydiphénique) sont les éléments constitutifs du tannin hydrolysable. D'autres aldéhydes correspondants à ces acides, comme la vanilline, est très utilisée dans le secteur pharmaceutique [17].

I.2.3.4.2 Acide phénoliques dérivés de l'acide cinnamique

La plupart des acides phénols en C6-C3 (acides p-coumarique, caféique, férulique, sinapique) ont une distribution très large ; les autres (acides o-coumarique, o-férulique) sont peu fréquents[17]. Les acides cinnamiques et caféique sont des représentants communs du groupe de dérivés phénylpropaniques qui diffère par son degré d'hydroxylation et de méthylation [19].

I.2.3.4.3 Phénols simples

Tels que le catéchol, guaiacol, phloroglucinol... sont plutôt rares dans la nature à l'exception de l'hydroquinone qui existe dans plusieurs familles (Ericaceae, Rosaceae...). Les deux phénols hydroxylés, le catéchol avec deux groupes OH et le pyrogallol avec trois ont été montré pour sa toxicité vis-à-vis des microorganismes [19].

I.2.3.5 Coumarines

Les coumarines qui sont aussi les dérivés de C6-C3, appartiennent au groupe des composés connus par des benzo- α -pyrone [22] et toutes sont substituées en 7 par un hydroxyle. Elles se trouvent dans la nature soit à l'état libre ou bien combiné avec des sucres. Elles sont responsables de l'odeur caractéristique du foin [19].

I.2.3.6 Quinones

Ce sont des composés oxygénés qui correspondent à l'oxydation de dérivés aromatiques avec deux substitutions cétoniques. Elles sont caractérisées par un motif 1,4-dicéto cyclohexa-2,5-diéniq (para-quinones) ou, éventuellement, par un motif 1,2-dicéto cyclohexa-3,5-diéniq (ortho-quinones) [17]. Elles sont ubiquitaire dans la nature, principalement dans le règne végétal et sont fortement réactives [19].

I.2.3.7 Stilbène

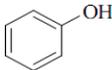
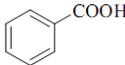
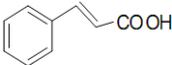
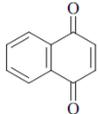
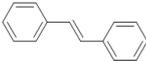
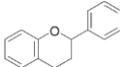
Les membres de cette famille possèdent la structure C6-C2-C6 comme les flavonoïdes, ce sont des phytoalexines, composés produits par les plantes en réponse à l'attaque par les microbes pathogènes fongiques, bactériens et viraux. Les sources principales des stilbènes

sont les raisins, les vins, le soja et les arachides [23].

I.2.3.8 Lignanes

Ce sont des composés dont la formation implique la condensation d'unités phénylpropaniques (C₆-C₃). Leur distribution botanique est large, plusieurs centaines de composés ont été isolés dans environ soixante-dix familles.

Tableau I.1 : Principales classes des composés phénoliques.

Squelette carboné	Classe	Structures de base
C ₆	Phénols simples	
C ₆ -C ₁	Acides hydroxybenzoïques	
C ₆ -C ₃	Acides hydroxycinnamique coumarines	
C ₆ -C ₄	Naphtoquinones	
C ₆ -C ₂ -C ₆	Stilbènes	
C ₆ -C ₃ -C ₆	Flavonoïdes	
(C ₆ -C ₃) ₂	Lignanes	
(C ₆ -C ₃) _n	Lignines	
(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n	Tanins condensés	

I.2.3 Les propriétés thérapeutiques

I.2.3.1 Chez les végétaux

Les composés phénoliques peuvent intervenir dans certains aspects de la physiologie de la plante (lignification, régulation de la croissance, interactions moléculaires avec certains microorganismes symbiotiques ou parasites...), dans les interactions des plantes avec leur environnement biologique et physique (relations avec les bactéries, les champignons, les insectes, résistance aux UV) soit directement dans la nature soit lors de la conservation après récolte de certains végétaux; dans les critères de qualité (couleur, astringence, amertume, qualités nutritionnelles...) qui orientent les choix de l'homme dans sa consommation des organes végétaux (fruits, légumes, tubercules...) et des produits qui en dérivent par la transformation; dans les variations de certaines caractéristiques des végétaux lors des traitements technologiques (préparation des jus de fruits, des boissons fermentées...), pendant lesquels apparaissent fréquemment des brunissements enzymatiques qui modifient la qualité du produit fini [24].

I.2.4.2 Chez les humains

Le rôle des composés phénoliques est largement montré dans la protection contre certaines maladies en raison de leur interaction possible avec de nombreuses enzymes et de leurs propriétés antioxydantes [24]. Spécifiquement, on attribue aux flavonoïdes des propriétés variées : veinotonique, antitumorale, anti-radicalaire, anti-inflammatoire, analgésique, antiallergique, antispasmodique, antibactérienne, hépatoprotectrice, estrogénique et/ ou anti-estrogénique. Ils sont également connus pour moduler l'activité de plusieurs enzymes ou de récepteurs cellulaires. Les flavonoïdes favorisent la relaxation vasculaire et empêchent l'agglutinement des plaquettes sanguines. Par conséquent, ils réduisent la coagulation du sang et le rendent plus fluide. Ils limitent l'oxydation des lipides sanguins et contribuent à la lutte contre les plaques d'athérome. Ils sont aussi anxiolytiques et protèges nos artères contre l'athérosclérose et réduit la thrombose (caillots dans les artères). Les exemples de quelques composés phénoliques et de leurs activités biologiques sont récapitulés dans le tableau.

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

Polyphénols	Activités biologiques	Auteurs
Acidesphénols (cinnamiquesetbenzoïques)	Antibactériennes ,anti-ulcéreuses, antiparasitaires antifongiques, antioxydantes	[25-26]
Coumarines	Protectrices vasculaires,anti- inflammatoires, anti parasites analgésiques et anti œdémateuses	[27-28]
Flavonoïdes	Antitumorales,antiparasitaires,vaso,dila toires,antibactériennes,anticarcinogènes, anti-inflammatoires, analgésiques,hypotenseurs, antivirales, diurétiques, ostéogène,antioxydantes,anti- atherogéniques, antithrombotique,anti-allergique	[29-30-31-32]
Anthocyanes	Protectrices capillaro-veineux, antioxydant	[33]
Proanthocyanidines	Effets stabilisants sur le collagène,antioxydantes,antitumorales, Antifongiqueset anti-inflammatoires	[34]
Tannins galliques et caté- Chiques	Antioxydantes	[35-36]
Lignanes	Anti-inflammatoires,analgésiques	[37]
Saponines	Antitumorale,anticancérigène,...	[38]
Phytostérols	Agent de protection contre l'hormone	[38]

I.2.3.3 Dans la régénération des sols pollués

Ce processus était ignoré jusqu'à tout récemment et il consiste en la biotransformation des matières organiques dans le sol où la lignine du type syringyl (un des millions de

composés phénoliques) joue un rôle essentiel, tout comme un grand nombre d'autres composés phénoliques. Cette biotransformation n'est que le début d'un long processus lié à la transformation des sols, ce qui est la régulation de la vie des sols, par un contrôle de la mise en disponibilité des nutriments. Elle influence directement la résistance à l'érosion, stimule, protège à la fois différentes phases de la vie animale, bactérienne, fongique qui sont les principales responsables de la pédogenèse [39]. C'est ainsi que le sol demeure stable et fertile. La biotransformation des tissus organiques est responsable du maintien de la biodiversité et de la structure physique du sol. Ces caractéristiques biologiques régissent la disponibilité de l'azote et du phosphore.

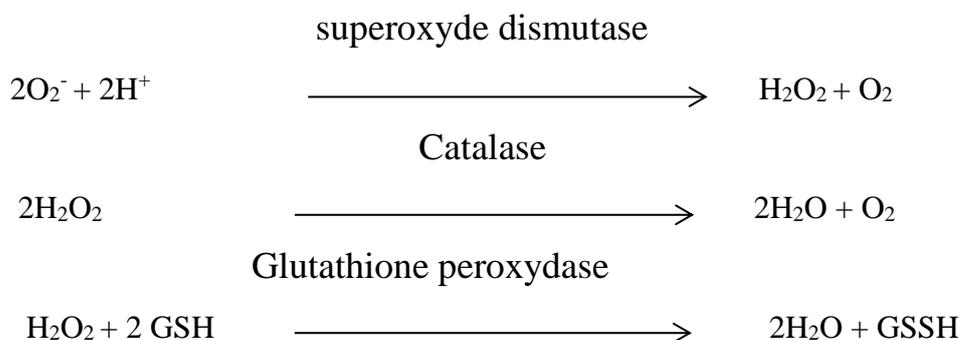
I.3 Les antioxydants

I.3.1 définition et classification

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres et on distingue au niveau des cellules deux lignes de défense inégalement puissantes pour détoxifier la cellule [40].

I.3.1.1. Les antioxydants primaires

La cellule est pourvue d'enzymes antioxydantes qui sont des systèmes de défense très efficaces. Cette ligne de défense est constituée de superoxyde dismutase (SOD), de catalase et de peroxydase (glutathion et ascorbate) [40]. Ces enzymes antioxydantes permettent l'élimination des radicaux libres primaires, selon les réactions suivantes :



De ce fait elles préviennent la formation de radicaux libres organiques à partir des lipides membranaires notamment et contribuent donc à la protection des membranes de la peroxydation lipidique [42].

I.3.1.2 Les antioxydants secondaires

Ce sont des molécules exogènes. Contrairement aux enzymes antioxydantes, une molécule d'antioxydant piège un seul radical libre. Pour pouvoir fonctionner à nouveau, cette molécule d'antioxydant doit donc être régénérée par d'autres systèmes (**Figure I.4**) [41]

Plusieurs substances pouvant agir en tant qu'antioxydants in vivo ont été proposés. Elles incluent : la vitamine E, l'acide ascorbique, le β -carotène, les flavonoïdes, les composés phénoliques,...etc. [42].

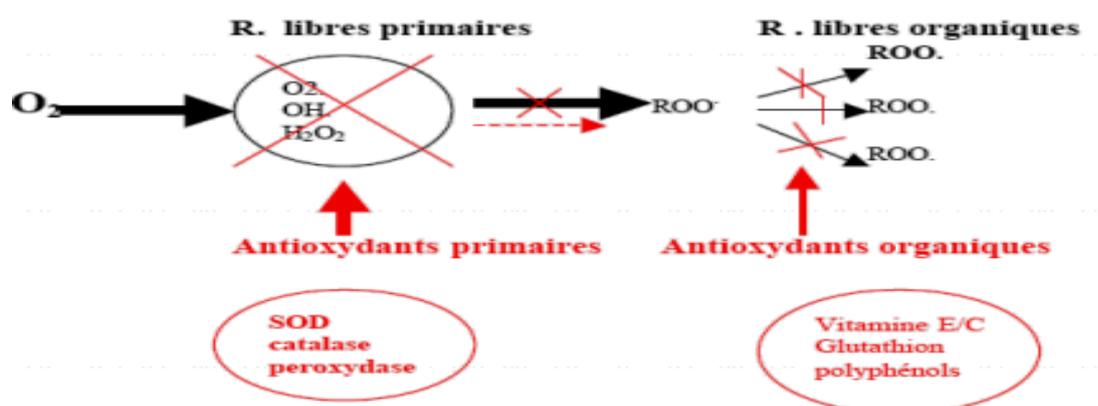


Figure I.4 : les systèmes de défense contre les radicaux libres [42].

I.3.2 Evaluation de l'activité antioxydante

I.3.2.1 Activité antiradicalaire DPPH

La molécule de DPPH (2,2-diphinol-1-picrylhydrazyl) est définie comme un radical libre stable par la vertu de la délocalisation de l'électron disponible, qui provoque la couleur violette profonde, caractérisée par une absorption. Il réagit avec des groupements amines, les phénols et les acides. Quand la solution de DPPH est mélangée à celle d'une substance qui peut donner un atome d'hydrogène ou un électron, alors ceci provoque la forme réduite (DPPH) avec la perte de la couleur violette et l'apparition d'une couleur jaune pâle due à la présence de groupement picryl et l'absorbance est lue à 517 nm [43]

L'activité antiradicalaire DPPH estimée selon la méthode d'écrite par [44]. 2ml d'extrait,

mélangé avec 2 ml de solution de DPPH suivi d'une homogénéisation, Après 30 min à l'obscurité l'absorbance est lue à 517 nm. Le pourcentage de réduction du DPPH est calculé selon la formule suivante :

AbsC : Absorbance du control.

AbsE : Absorbance d'échantillon

$$AA\% = ((Abs\ C - AbsE) / Abs\ C) \times 100$$

I.3.2.2 Activité antiradicalaire ABTS

La méthode est basée sur la capacité des composés à réduire le radical cation ABTS^{•+}, acide 2-2-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique). Le radical est formé par l'oxydation de l'ABTS incolore avec différents composés, comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou le persulfate de potassium [45]

L'activité antiradicalaire ABTS évaluée par la méthode d'écrite par [45]. Un volume de 100 µl d'extrait est mélangé avec un volume de 1ml d'ABTS, L'absorbance du mélange est lue après 7 min à 734 nm. La différence d'absorbance entre la solution d'ABTS en présence et en absence de l'échantillon reflète le potentiel des composés responsables de cette activité à réduire ce radical. Les résultats sont exprimés selon la formule suivante :

AbsC : Absorbance du control.

AbsE : Absorbance d'échantillon

$$AA\% = \frac{AbsC - AbsE}{AbsC} \times 100$$

I.3.2.3 Pouvoir réducteur

Beaucoup d'études ont indiqué la présence d'une relation directe entre les activités antioxydantes et la puissance réductrice [46]. Cette méthode est utilisée pour évaluer la puissance réductrice des antioxydants des extraits via la réduction du fer ferrique (Fe⁺³) en fer ferreux (Fe⁺²) [47].

Le pouvoir réducteur réalisée selon la méthode décrite par [48]. Un volume de 500 µl d'extrait, plus un volume de 1500 µl de tampon phosphate, et 1500 µl de potassium hexacyanoferrate, homogénéisation, incubation à 50°C dans un bain marie pendant 20 min, Après incubation ajoutée 1500 µl d'acide trichloracétique (TCA) au mélange, prélevé un volume de 1250 µl de ce mélange est dilué dans 1250 µl de l'eau distillée (H₂O), puis ajoutée 1250 µl de chlorure ferrique (FeCl₃), homogénéisation, après 10 min l'absorbance est lue à

700 nm. les résultats sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par 100g d'échantillon (mgEAG/100g)

I.3.2.4 Test FRAP

Le test FRAP ou ferric reducing antioxydant power est basé sur la réduction d'un complexe ferrique tripyridyletriazine ferrique (TPTZ-Fe³⁺) en sa forme ferreux (TPTZ-Fe²⁺) par un antioxydant à faible pH. La solution de TPTZ a une couleur bleu intense dont le maximum d'absorbance est de 593 nm.

Le test FRAP est évalué selon le protocole décrit par (Macimovic et al.2005.) 100 µl d'extrait (dilué 1/5:

100 µl d'extrait plus 400 µl d'éthanol), ajoutée 1ml de réactif de FRAP (rapport (100. 10. 10), 100 ml tampon acétate de sodium 300 Mm et 10 ml de TPTZ 10 Mm, 10ml de FeCl₃ 20 Mm), Apres 5min l'absorbance lue à 593 nm. Les résultats sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par 100g d'échantillon (mgEAG/100g).

I.3.3 Application des antioxydants

I.3.3.1 Utilisation dans l'industrie agroalimentaire

Les antioxydants sont largement utilisés dans le domaine agroalimentaire afin de prolonger la durée de vie des aliments. Toutefois leur utilisation est règlementée. La liste d'additifs susceptibles d'être utilisés est précise. Les différents composés sont classés en fonction leur structure chimique.

I.3.3.1.1 La vitamine C et ses dérivés

La vitamine C (ou acide ascorbique) est une vitamine hydrosoluble sensible à la chaleur et à la lumière que l'on retrouve à l'état naturel.

Elle est surtout utilisée en agroalimentaire pour les produits à conservation longue et non réfrigérée afin d'éviter la prolifération de bactéries à l'origine de la dégradation du produit. Elle est également utilisée pour son pouvoir réducteur dans le vin et la bière ainsi qu'à titre préventif d'oxydation pour certains fruits (e.g, mirabelle).

Un des dérivés de l'acide ascorbique est l'ascorbate de sodium. Il s'agit d'un produit

synthétique qui est utilisé avant tout comme antioxydant mais également en tant que fixateur de couleur et supplément vitaminique. On le retrouve dans certains aliments pour bébé ainsi que dans les poissons surgelés. Autre dérivé de l'acide ascorbique, l'ascorbate de calcium est un sel de calcium dont la principale utilisation est l'application sur les pommes avant leur commercialisation afin d'empêcher leur oxydation et ainsi leur brunissement. De la même façon, l'ascorbate de potassium est utilisé pour prévenir l'oxydation des beurres, sirops et conserves. Le palmitate d'ascorbyle est un ester d'acide ascorbique et d'acide palmitique permettant à la vitamine C d'être liposoluble. On le retrouve dans les laits déshydratés, les matières grasses ainsi que dans les aliments diététiques pour nourrissons et/ou enfants en bas âge. Le stéarate d'ascorbyle est un ester formé d'acide ascorbique et d'acide stéarique. Il est utilisé dans la conservation des margarines. Son utilisation est interdite en France mais autorisé aux états unis

I.3.3.1.2 Les dérivés de l'acide gallique

L'acide gallique ou acide 3, 4,5-trihydroxybenzoïque est un acide phénolique non utilisé dans son état basal. Cependant, ses sels et esters sont largement plus répandus.

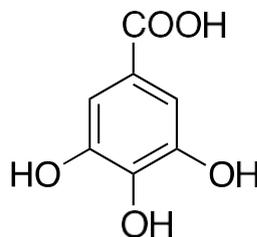


Figure I.5 : Structure chimique de l'acide gallique

-Le gallate de propyle est un composé de synthèse formé à partir d'acide gallique et de propanol. Au niveau de l'intestin, il est métabolisé, redonnant l'acide gallique et le propanol. Son utilisation est autorisée mais à une concentration maximale de 100 mg/kg. On le retrouve dans les laits en poudre pour distributeurs, les chewing-gums et les pommes de terre déshydratées. Il est à noter que son cousin, le gallate d'octyle est également utilisé dans les mêmes aliments.

-Par son caractère liposoluble plus important que les deux précédents, le gallate de dodécyle est utilisé afin d'empêcher le rancissement par oxydation des produits gras.

-Enfin, le gallate d'éthyle est un composé organique résultant de l'estérification de l'acide

gallique par l'éthanol. Il est utilisé dans les soupes et la boulangerie fine.

I.3.3.2 Utilisation en cosmétologie

Un produit cosmétique se définit comme étant une substance ou un mélange destiné à être mis en contact avec une partie superficielle du corps humain (e.g , épiderme, ongles, lèvres). Son action a pour but de nettoyer, protéger, conserver, parfumer ou corriger l'aspect. Il s'agit de produits participant à l'hygiène et à l'embellissement, leur activité superficielle étant souvent localisée au niveau de l'épiderme. On les trouve sous différentes formes comme des crèmes, gels, émulsions.

-Les produits modifiant l'apparence ont été utilisés très tôt dans notre Histoire. Par exemple, Néron et Poppée utilisaient de la céruse et de la craie pour éclaircir leur peau. De nos jours, entre l'industrialisation et les avancées scientifiques, la cosmétologie a pris une importance toute particulière dans notre société en raison du culte de l'apparence lié notamment au développement de la publicité.

Il faut entendre par produit cosmétique :

Les produits d'hygiène (e.g. démaquillant, dentifrice, déodorant)

Les produits de soin du visage (e.g. crème antiride, crème de jour, crème de nuit, crème hydratante, masque de beauté)

- les produits capillaires (e.g. après-shampooing, gel, teinture)
- les produits de maquillage (e.g., anti-cerne, autobronzant, fond de teint, mascara)
- les parfums
- les écrans solaires
- les produits pour le rasage et les produits dépilatoires
- les préparations pour bains et douches
- les produits de soin du corps : huile, lait, gommage, crème pour les mains.

Actuellement, les produits cosmétiques peuvent contenir jusqu'à 50 ingrédients, parmi les 8000 ingrédients cosmétiques référencés. Ils sont généralement constitués d'un ou plusieurs principes actifs, d'excipient(s) et d'additifs (e.g., adjuvants, conservateurs, colorants).

En cosmétologie, les additifs ont pour but d'améliorer la conservation, la couleur, la texture

ou le parfum des produits fabriqués. Les antioxydants sont très largement utilisés en cosmétologie, que ce soit comme principes actifs ou comme additifs. Ils sont même gage d'efficacité pour le consommateur et sont souvent mis en avant dans les campagnes de marketing. La notion d'antioxydant peut parfois être floue en cosmétologie.

Les antioxydants conservateurs que l'on trouve ans les produits cosmétiques peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Quoi qu'il en soit, ils se doivent de répondre à plusieurs critères : ils doivent protéger le produit cosmétique des dégradations photo-induites ou de l'oxydation due à l'air, tout en n'en modifiant ni l'odeur, ni l'aspect ni la couleur.

Leur intérêt repose sur la capacité à interrompre activement la réaction de peroxydation. Ils vont être utilisés dans toutes les formulations contenant des corps gras insaturés mais également dans celles contenant des extraits végétaux riches en oxydases. De plus, les antioxydants vont permettre de limiter le phénomène de rancissement dont peuvent être victimes les produits cosmétiques.

En tant qu'additifs, les antioxydants sont présents dans les produits cosmétiques à une concentration d'environ 0,02 à 0,05%(77).

I.4 Les procédés Extraction

I.4.1 Procédé classique

Il existe de nombreuses méthodes utilisées pour l'extraction des polyphénols. Les méthodes conventionnelles incluent l'extraction solide-liquide, dans laquelle les tissus végétaux sont extraits dans des solvants liquides avec macération ou extraction au Soxhlet, et extraction liquide-liquide. L'hydrodistillation est une méthode conventionnelle qui peut être appliquée à la fois en laboratoire et à grande échelle pour la production d'huiles essentielles qui contiennent principalement des ingrédients volatils de matières végétales telles que des terpènes [49]. Plusieurs facteur pourraient affecter la récupération des polyphénols, tels que le type de solvant, le pH, la température, la durée de l'extraction, rapport solide / liquide et granulométrie du tissu végétal [50]. L'éthanol, le méthanol, l'acétate d'éthyle, l'hexane ou le diéthyle ont été utilisé pour l'extraction des polyphénols des tissus végétaux. Récemment, des solvants non pétroliers sont utilisés, tels que l'eau, la glycérine, ou des solutions aqueuses de cyclodextrines [51]. Le volume de solvant doit être suffisant pour garantir que tout le tissu végétal est immergé dans le solvant tout au long du processus d'extraction, en particulier lors

de l'utilisation d'une matrice qui gonfle pendant l'extraction. Les ratios solvant : tissu végétal les plus appliqués sont de 10: 1 (mL / mg) à 20: 1 (mL / mg) [52]. La sélection du bonne température d'extraction est également cruciale dans l'isolement des polyphénols car les polyphénols sont considérés comme des ingrédients thermosensibles. Comme un exemple, la teneur polyphénolique de l'extrait de feuille d'olivier s'est avérée diminuer pendant l'extraction au-dessus de 70 ° C, et cela peut être Attribuée à la dégradation ou à la modification des polyphénols au-dessus de cette température (interactions covalentes possibles avec autres constituants des matrices de cellules végétales) [53].

Les valeurs optimales des différentes variables d'extraction (température, temps, rapport solvant / tissu) pourraient être obtenues en optimisation. La méthodologie de recherche commune contient une conception expérimentale composite centrale (Box-Behnken) et méthodologie de surface de réponse, où des variables indépendantes telles que la température, le temps et le pH sont optimisées. L'évaluation pourrait être basée sur la mesure de réponses sélectionnées dans les extraits obtenus qui sont proportionnelles au phénol. Teneur de l'extrait, telle que le rendement total en polyphénols ou l'activité antiradicalaire [53].

-Les inconvénients fondamentaux des techniques d'extraction traditionnelles sont la consommation de solvant, la consommation d'énergie élevée, la dégradation thermique des composants sensibles à la chaleur et la longue durée d'extraction. De plus, le mentionné précédemment les techniques ne sont pas sélectives et d'autres ingrédients polaires pourraient être extraits avec des polyphénols lorsque l'extraction fonctionne avec des solvants polaires. Plus récemment, des techniques d'extraction non conventionnelles ont vu le jour, y compris l'enzyme extraction assistée, extraction par fluide supercritique (SFE), extraction assistée par micro-ondes, ultrasonication, liquide sous pression extraction (PLE), extraction de champ électrique pulsé, extraction de liquide ionique et extraction avec des cyclodextrines [54].

I.4.2 Procédé alternatifs

I.4.2.1 L'extraction assistée par des enzymes

Implique l'utilisation d'enzymes telles que la pectinase, la cellulase et l'hémicellulase pour améliorer l'extraction de composés polyphénoliques à partir d'un matériel végétal. Pendant le traitement enzymatique, les parois cellulosiques végétales sont hydrolysées [55]. L'extraction assistée par enzyme des polyphénols peut économiser du temps de traitement et de l'énergie, et potentiellement fournir un processus d'extraction plus reproductible à l'échelle commerciale. Une augmentation des composés phénoliques extraits (25,90% à 39,72%) ont

été observés après une extraction assistée par enzyme à partir d'écorces d'agrumes et de marc de raisin [56]. En outre, plus de pigment a été extrait pendant le processus de vinification, lorsque des enzymes ont été appliquées sur les peaux de raisin [57]. Les enzymes dégradantes affaiblissent ou dégradent l'intégrité des parois cellulaires et facilitent l'extraction des phénols [58].

L'extraction assistée enzymatique pourrait également être utilisée comme technique d'extraction de prétraitement et pourrait être combinée avec d'autres techniques non conventionnelles. Par exemple, l'extraction assistée par enzyme de lycopène avec du dioxyde de carbone supercritique (CO₂) a été proposée [59].

I.4.2.2 Extraction assistée par ultrasons

Le mécanisme d'action implique la formation de bulles de cavitation lorsque les ondes ultrasonores traversent l'extraction système, formant des cycles alternatifs de compression et de décompression, qui à leur tour aboutissent à la compression et à l'expansion de bulles.

Lorsque les bulles deviennent trop grosses pour être contenues par la force de tension superficielle, elles s'effondrent, entraînant un cisaillement forcé pour briser ou perturber les parois cellulaires d'une matière végétale en contact [60,61]. Cette technique a été appliquée dans l'extraction de polyphénols à partir de tourteaux de graines. Il a été prouvé que les ultrasons augmentent les rendements d'extraction des polyphénols [62]. L'extraction des polyphénols assistée par ultrasons du marc de pomme a été étudiée et les résultats ont montré que, lorsque différents paramètres (puissance ultrasonique, température et durée de sonication) ont été optimisés, les rendements ont augmenté de plus de 20% par rapport aux procédures conventionnelles. La méthode apparaît comme une alternative pertinente, rapide et durable à la procédure conventionnelle, et une mise à l'échelle du processus est possible [63].

I.4.2.3 Extraction assistée par micro-ondes (MAE)

La micro-onde est un moyen simple et rapide de chauffer le solvant d'extraction. La distribution de température d'un système d'extraction soumis à un chauffage conventionnel dépend de sa conductivité thermique, tandis que le chauffage par micro-ondes entraîne le chauffage de tous les éléments individuels

d'un matériau instantanément [64]. Il s'est avéré plus efficace que les techniques de libération de composés antioxydants à partir de sous-produits agricoles tels que les écorces d'agrumes [65]. Dans d'autres recherches, il a été montré qu'avec un traitement aux micro-ondes de seulement 4 min, des rendements plus élevés en antioxydants étaient extraits du thé vert feuilles comparées à celles obtenues par extraction au reflux [66]. MAE a également été appliquée dans l'isolement de polyphénoliques composés de marc de pomme. En général, MAE peut augmenter la vitesse d'extraction jusqu'à 29 fois par rapport à macération conventionnelle ou méthode Soxhlet [67].

I.4.2.4 Extraction de fluide supercritique

L'extraction SFE utilisant le CO₂ comme solvant est considérée comme une méthode durable d'extraction de matières végétales avec beaucoup d'applications dans l'industrie alimentaire ainsi que dans la pharmacie et l'ingénierie environnementale [68]. La méthode SFE est rapide, automatique, sélectif et évite l'utilisation de grandes quantités de solvants toxiques. Il peut être considéré comme adapté aux composés thermosensibles. Cependant, en raison de son non polarité, le CO₂ n'est pas efficace pour les composés phénoliques polaires. L'introduction des modificateurs, tels que l'éthanol, le méthanol ou l'eau, augmentent le pouvoir solvant du CO₂, ce qui peut augmenter la sélectivité et le rendement d'extraction des composés cibles et font du SFE une technique appropriée pour l'extraction des polyphénols [69].

Des variables indépendantes telles que la température, la pression et le temps d'extraction pourraient être optimisées [70]. À titre d'exemple, le CO₂ supercritique modifié avec 10% de méthanol s'est avéré être un solvant plus efficace que le n-hexane pour l'isolement de polyphénols de feuilles d'olivier [71].

I.4.2.5 Extraction de liquide sous pression

Les solvants sous pression utilisent des pressions et parfois des températures élevées, ce qui améliore considérablement la vitesse du processus d'extraction. En général, PLE améliore le rendement d'extraction, diminue le temps et la consommation de solvant, et est considéré comme une méthode appropriée pour les composés sensibles [72]. Dans des conditions sous-critiques, les liaisons hydrogène intermoléculaires de l'eau se décomposent et la constante diélectrique de l'eau diminue. Lorsque la température augmente jusqu'à 250 °C, le constant diélectrique de l'eau est réduit à 27, ce qui est similaire à la constante diélectrique de l'éthanol.

Pour cette raison, les conditions sous-critiques sont plus idéales pour l'extraction des polyphénols [73]. La méthode d'extraction n'influence pas les profils des composés phénoliques par rapport à ceux de la méthode conventionnelle [74]. L'utilisation à 100% d'eau élimine le coût de l'éthanol lui-même et le coût du processus d'évaporation des solvants organiques. Le PLE à 160 ° C a produit les rendements les plus élevés d'extrait de phénols de canola farine par rapport à l'éthanol [75]. Dans une étude similaire, PLE a été trouvé pour récupérer efficacement les acides phénoliques (chlorogénique, caféique, etc.) de la peau de pomme de terre [76]. Les PLE ont également été utilisés en combinaison avec des extractions pour l'extraction des anthocyanes à partir de bagasses de petites baies. Les résultats ont montré que la combinaison des deux techniques augmente l'efficacité d'extraction [77].

I.4.2.6 Extraction par adsorption

L'adsorption permet la séparation de composés sélectionnés à partir de solutions diluées. Par rapport aux technologies alternatives, l'adsorption est une technique attrayante pour sa relative simplicité de conception, de fonctionnement et de mise à l'échelle, haute capacité, favorable tarif et faible coût [78]. Un procédé innovant d'élimination des polyphénols d'extraits de protéines de tournesol par adsorption et l'échange d'ions a été développé [79]. La procédure appliquée dans cette étude a donné des isolats de protéines de haute qualité en raison d'élimination presque complète des polyphénols et couleur considérablement éclaircie. Les électro technologies, telles que les champs électriques pulsés ou les décharges électriques à haute tension, sont très importantes et ont été qualifiée de techniques plus écologiques et relativement moins chères pour la récupération de certains composés précieux spécifiques comparé aux méthodologies d'extraction conventionnelles [80]. Dans l'extraction assistée par champ électrique pulsé, le matériau localisé entre deux électrodes est exposé à un fort champ électrique et par la suite la formation de pores se produit [81]. Les conditions sont douces car le champ électrique est appliqué à température ambiante et la durée du traitement est inférieure à 1 s. Le champ électrique affecte le matériel végétal en formant des pores temporaires ou permanents dans les membranes cellulaires [82]. La force de l'électrique champ, allant de 100 à 300V / cm, affecte directement l'efficacité de l'extraction des polyphénols. A titre d'exemple, un champ électrique de haute intensité (2,4 kV / cm, 50 impulsions, 2,3 kJ / kg) a augmenté la teneur en polyphénol d'un extrait de raisin de 28% par rapport à un champ électrique faible (0,5 kV / cm, 50 impulsions, 0,1 kJ / kg), en raison du degré plus élevé de membrane cellulaire perméabilisation.

I.4.2.7 Polymères à empreinte moléculaire (MIP)

La technologie d'impression moléculaire peut être utilisée pour générer des récepteurs polymères artificiels spécifiques tels que des phases stationnaires. La génération d'éléments de reconnaissance plastique en général est possible avec toute molécule portant au moins un groupe chimique fonctionnel [83]. Les phénoliques contiennent plus d'un groupe hydroxyle et les récepteurs polymères artificiels pourraient être construits [84]. Le MIP semble être un outil attractif pour extraire les polyphénols de sources naturelles. Quercétine le polymère imprimé a été construit et utilisé pour extraire la quercétine et les analogues structuraux de la quercétine présents dans différents déchets solides tels que les déchets d'oignon [85].

I.4.2.8 Extraction assistée avec des cyclodextrines comme cosolvent

Les solutions de cyclodextrine ont été efficacement appliquées comme milieu d'extraction pour l'extraction des polyphénols. Cyclodextrines, un groupe d'oligosaccharides cycliques qui ont la structure d'un cône tronqué, peuvent agir comme des molécules hôtes qui forment une inclusion complexe avec des polyphénols [86]. Les solutions aqueuses de cyclodextrines pourraient être considérées comme des solvants verts alternatifs, car la formation de complexes entre les cavités hydrophobes et les polyphénols pourrait améliorer le rendement d'extraction [87].

La 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrine a été utilisée comme cosolvant lors de l'extraction des polyphénols des feuilles d'olivier. La formation de complexes d'inclusion hydrosolubles entre l'oleuropéine, le principal polyphénol des feuilles d'olivier, et la cyclodextrine a été étudiée [88]. Les cyclodextrines ont également été utilisées dans une approche holistique pour l'exploitation de la grenade comestible et les parties non comestibles. La présence de cyclodextrine lors de l'extraction augmente la teneur totale en phénol et l'activité de piégeage des extraits de grenade. Les technologies membranaires et en particulier la nanofiltration sont également considérées comme des techniques de séparation alternatives appliquées pour séparations en phase liquide. Les avantages de cette technique sont le rendement élevé et le faible apport d'énergie, car seule la pression est appliquée dans le mélange et les conditions de fonctionnement douces [89]. Concernant l'isolement des polyphénols, les membranes avec un seuil de poids moléculaire approprié pourraient être sélectionnées pour fractionner des molécules avec une certaine plage de poids moléculaire (150-1000Da). Ces dernières années, un grand nombre d'applications potentielles de la nanofiltration ont été proposées. La

technique a également été appliquée à des matrices complexes telles que la propolis. Les membranes retiennent environ 94% des composés phénoliques et 99% des flavonoïdes de la propolis montrant une efficacité élevée dans la concentration des extraits de propolis lorsque l'eau et l'éthanol est utilisé comme solvants [90]. La technique est également applicable aux déchets des moulins à huile, où les polyphénols avec certains des poids moléculaires, tels que l'hydroxytyrosol, le tyrosol, l'oleuropéine, l'acide caféique et l'acide protocatéchuique, pourraient être obtenus [91]. Les polyphénols issus de sous-produits de l'industrie du vin (pépins de raisin, marcs de raisin fermentés, lies et liqueurs) ont été également isolés avec des technologies membranaires.

I.4.3 Les facteurs influençant l'extraction

Beaucoup de facteurs indépendants de la nature du solvant sont susceptibles d'influencer l'extraction du soluté. Parmi ces facteurs, citons la matrice et les propriétés physicochimiques de la molécule

I.4.3.1 La matrice

Les matrices et en particulier les matrices biologiques sont des milieux très variés et très complexes (sang, urines, liquide gastrique, viscères, cheveux...). Plus la matrice est complexe, plus il y aura de molécules interférentes. Elles sont d'origine endogène ou exogène, organique ou minérale (protéines, lipides, phospholipides, acides biliaires, ions ou autres médicaments). Le plasma est constitué à 90 % d'eau et contient des électrolytes, des protéines (75 g/L) dont l'albumine, des globulines ainsi que des lipides. Les molécules d'intérêt en toxicologie ne représentent alors qu'une infime partie de cette matrice. Une extraction idéale serait réalisée grâce à un solvant organique qui permettrait de n'extraire que le soluté et de laisser dans la matrice toutes les autres substances. Un tel solvant organique n'existe pas. En pratique le solvant devra être le plus sélectif possible vis-à-vis du soluté.

I.4.3.2 Le soluté

Le soluté est la substance ou la molécule à extraire. Il possède des caractères physicochimiques qui lui sont propres. Sa structure chimique influence naturellement le coefficient de partage. Celui-ci augmente avec la longueur de la chaîne carbonée et le nombre

de carbones identiques, une molécule ramifiée ayant un coefficient de partage inférieur à la même molécule linéaire. La présence d'un hétéroatome d'oxygène ou d'azote diminue le coefficient de partage car il apporte un groupement hydrophile (groupement hydroxyle, carbonyle ou amine). Au contraire, la présence d'un atome d'halogène favorise le passage dans la phase organique.

I.4.3.3 Influence du pH

Une règle fondamentale dans le processus d'extraction est que seules les molécules de charge globalement neutre sont extractibles par les solvants organiques. C'est pourquoi les ions tels les électrolytes (Na^+ ou Cl^-) ne sont pas extraits par les solvants hydrophobes. Il est donc nécessaire de supprimer le caractère ionique avant de procéder à l'extraction. Les anions d'acides carboxyliques (A^-) ne sont pas extractibles à partir d'une solution aqueuse. En diminuant le pH, on favorise l'apparition de la molécule sous sa forme moléculaire (AH). On parle de recul d'ionisation. Il en est de même pour les cations (BH^+). En augmentant le pH, il y a perte du proton lié à l'azote qui se transforme en molécule extractible (B). C'est le cas par exemple des alcaloïdes, des amphétamines, des benzodiazépines ou des opiacés qui sont des substances extractibles en milieu alcalin. Il est important de connaître la constante d'acidité (pK_a) de l'analyte. Il convient de se situer dans une zone de pH à ($\text{pK}_a - 2$) pour les molécules acides et à ($\text{pK}_a + 2$) pour les molécules basiques. Dans ces conditions de pH, la forme moléculaire est majoritaire et représente 99 % de l'analyte. Dans le cas d'ampholytes, le pH optimal de travail se situera au pH isoélectrique. S'il n'est pas possible de rendre la molécule neutre, une des solutions est de travailler par formation de paires d'ion.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Matière végétale utilisé

La graine de coriandre est la matière végétale utilisée. Elle a été achetée dans un magasin d'épice, la matière végétale est de même source

II.1.1 Préparation

La matière végétale a été broyé par un moulin afin d'obtenir une poudre fine. Pour chaque expérience on a pesé de 3g de matière végétale à l'aide d'un verre de montre.

II.1.2 Taux d'humidité « H »

Mode opératoire : la teneur en eau a été déterminée par la méthode de [92]. Nous avons pesé une quantité bien précise dans une capsule préalablement séchée et pesée. Ensuite, nous avons placé la capsule dans l'étuve à 105 °C. Après étuvage, nous avons pesé chaque 3 h jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

H : Taux d'humidité en pourcent. $H = (n_i - n) \times 100 / n_i$

n_i : Masse de l'échantillon avant séchage (g).

n : l'échantillon après séchage à l'étuve (g).

II.2 Extraction des composés des polyphénols

II.2.1 Choix du solvant

Le solvant utilisé est l'éthanol car c'est l'un des solvants qui donne des meilleurs rendements de l'extraction. L'éthanol est mélangé avec de l'eau selon des proportions bien précises.

II.2.2 Protocole expérimentale

-Extraction par macération

3 g de la poudre de coriandre sont macérés à température ambiante tout en variant le temps, le pourcentage d'éthanol et le rapport solide/liquide, suivi d'une filtration papier Whatman N1

II.3 Détermination de pH

Le pH ou « potentiel hydrogène » mesure l'activité chimique des ions hydrogènes H^+ en solution. Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Cette méthode décrit l'acidité ionique du produit à analyser la mesure a été faite à l'aide d'un papier PH à température ambiante à 21 c⁰

II.4 Dosage des composés phénoliques

II.4.1 Dosage de la teneur en polyphénols totaux

La teneur en composés phénoliques a été déterminée via le test de Folin-Ciocalteu (FC) basé sur la réduction d'un complexe jaune de molybdotungstane par les composés phénoliques donnant une coloration bleu au produit de la réaction [92].

La teneur en composés phénoliques est déterminée selon la méthode décrite par [93] 0.2 ml d'extrait sont mélangés avec 1.5 ml du réactif de Folin-Ciocalteu. Après 4 min d'agitation, 1.5 ml de la solution de carbonate de sodium sont ajoutés à chaque tube. Un blanc, contenant tous les réactifs, excepté l'échantillon, est préparé dans les mêmes conditions. Après 2 heures d'incubation à l'obscurité, la lecture a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 760 nm. La teneur des polyphénols totaux est exprimée en mg équivalent d'acide gallique par g de matière sèche d'échantillon (mg EAG/g MS), par référence à une courbe d'étalonnage.

II.4.2 Dosage de la teneur en flavonoïdes

Cette méthode est basée sur la formation d'un complexe jaunâtre suite à la chélation de métaux Al^{3+} , utilisés sous forme de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), par les groupements OH des flavonoïdes [94], [95], [96]. Les flavonoïdes contenus dans les extraits de coriandre sont quantifiés par la méthode de [96] : 1 ml d'une solution méthanoïque de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$ à 2%) sont additionnés à 1 ml d'extrait. Le mélange est vigoureusement homogénéisé et laissé reposer pendant 10 min à l'obscurité. Les absorbances sont lues au spectrophotomètre à 430 nm contre un blanc contenant 1 ml de solvant et 1 ml de la solution $AlCl_3$. Les résultats sont rapportés en mg équivalent de quercetine par g de matière sèche (mg EQ / g MS)

II.5 Evaluation antioxydants

II.5.1 Protocole expérimentale

L'activité antioxydante a été évaluée par la mesure du pouvoir de piégeage du radical DPPH (1,1- Diphenyl-2-picrylhydrazyl) selon la méthode décrite par Burits et Bucar, La solution DPPH doit être préparée 2 heures avant d'effectuer les analyses 0.0098 g de DPPH sont dissout dans 250 ml d'éthanol pour obtenir une solution de 0,1 mmol/L Cette solution ne peut être conservée plus de 4 jours.

Le diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) est un radical libre, stable et caractérisé par une couleur violette dont l'intensité est mesurée à 517 nm [97]. La substance antioxydante agit en transférant un électron ou un atome d'hydrogène ce qui conduit à la réduction du DPPH au cours de la réaction et à un changement de coloration jaune pâle. Ce passage, de la première forme à la deuxième, est accompagné d'une diminution de l'absorbance qui peut exprimer le pourcentage de réduction de DPPH [98], [99], [100].

Le protocole utilisé dans cette méthode est celui de [101]. Il consiste à mélanger 2 ml de la solution DPPH avec 2 ml de chaque extrait à différentes concentrations, la mesure de la réaction de réduction de la solution du DPPH a été réalisée à 517 nm après une incubation de 30 min. La capacité antioxydante de nos échantillons a été exprimée en pourcentage d'inhibition du radical DPPH

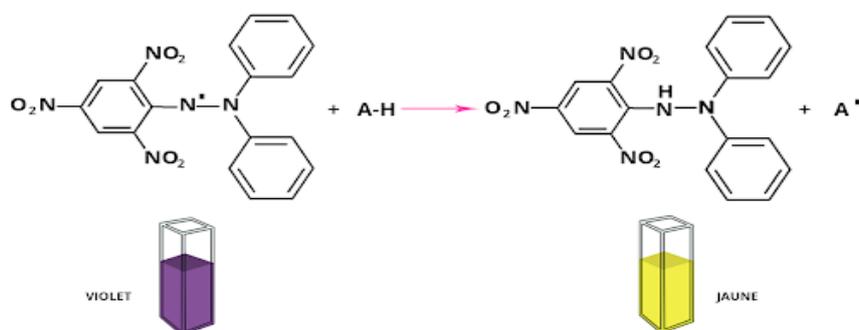


Figure II.1 : Mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH• entre l'espèce radicalaire DPPH• et un antioxydant (AH)

II.5.2 détermination du pourcentage d'inhibition

Le pourcentage d'inhibition du DPPH (I%) est calculé par la formule suivante :

$$\%I = (A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}}) / A_{\text{blanc}} \times 100$$

Avec : A_{blanc} : Absorbance du blanc et $A_{\text{échantillon}}$: Absorbance de l'échantillon.

II.6 Plan d'expérience et modélisation mathématique

L'expérimentation est un moyen des privilégiés pour acquérir et améliorer les connaissances, mais elle doit être optimisée, car l'objectif est d'obtenir les informations les plus fiables possibles en réalisant un minimum d'essais, aussi, toute expérience devrait être l'objet d'une planification précise qui se concrétise sous la forme de plan d'expérience. Les plans d'expérience constituent une stratégie d'organisation de l'expérimentation, afin d'obtenir des plans solides et adéquats de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expérience est basée sur le fait qu'une expérience convenable organisée, conduira à une interprétation statistique relativement simple des résultats. Les plans expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse des connaissances, mais une fonction du type : $y = f(x_i)$

II.6.1 Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées paramètres ou facteurs x_i . Les termes facteurs et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences [102].

- La réponse y (variable de sortie) correspond à un paramètre de sortie du système étudié. Une réponse doit être représentative, quantifiable et la moins dispersée possible pour des variables d'entrées maîtrisées et constants [103].

-Le paramètre d'entrées d'un système (variable d'entrée ou facteur) x est une cause possible de variation de la réponse, un facteur peut être qualitative, continu ou discontinu, contrôlable ou non-contrôlable.

Les facteurs sont pleinement caractérisés par les valeurs suivantes :

-Borne inférieure (*binf*) : limite basse (ou niveau bas) des valeurs que le facteur peut prendre.

-Borne supérieure (*bsup*) : limite haut (ou niveau haut) des valeurs qu'un facteur peut prendre l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau hautest appelle domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur.

S'il y a plusieurs facteurs, chacun d'eux a son domaine de variation. Afin d'avoir une

représentation common tous les facteurs par +1 [103].

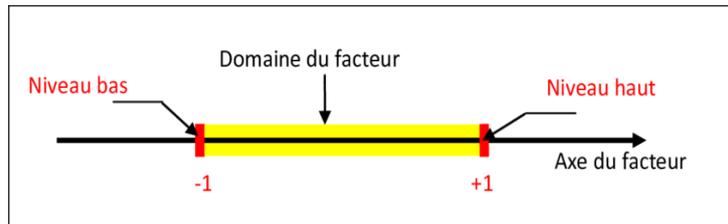


Figure II.2 : Domaine de facteur

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

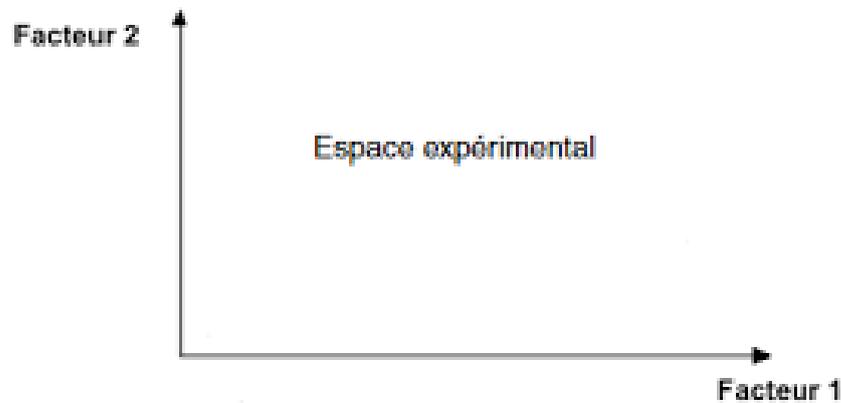


Figure II.3 : espace expérimentale

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimenté est le domaine d'étude. Il est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs,

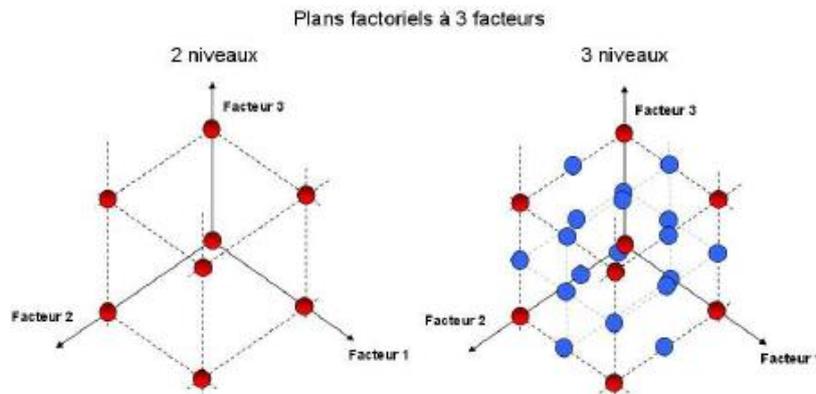


Figure II.4 : Domaine d'étude pour un plan à deux niveaux de trois facteurs

Jusqu'à trois facteurs, il est possible de dessiner le domaine d'étude. Au - delà de trois facteurs, on utilise une représentation en tableau, dite matricielle, plus générale puisqu'elle permet de représenter les points d'expériences dans un hyper volume à un nombre quelconque de dimensions. Les points intérieurs à ce domaine sont les points de l'expérience, car ils sont la traduction mathématique, par leur coordonnées, des combinaisons de valeurs des grandeurs physiques leur correspondants [103].

II.6.2 Surface de réponse

La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un axe orthogonal à l'espace expérimental est alors attribué à la réponse. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse (Figure II.5) [104].

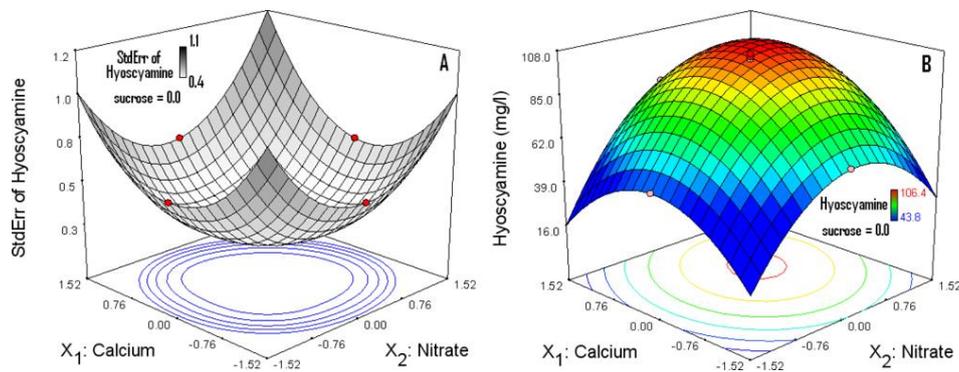


Figure II.5 : Surface de réponse pour un plan à trois facteurs

La projection de la surface de réponse sur un plan horizontal, donne un graphique d'iso contours, présenté sur la (Figure II.5), qui affiche des lignes ou des régions colorées basées sur les valeurs des réponses prévue.

II.6.3 Coordonnées centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur (-1) au niveau bas d'un facteur, la valeur (0) au niveau de base et la valeur (+1) au niveau haut, on effectue deux modifications importantes :

- On change l'unité de mesure.

-On déplace l'origine des mesures.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (V.C.R). Centrées, pour indiquer le changement d'origine, et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Le passage des variables d'origine, A, aux variables centrées réduites, x, et inversement donnée par la formule suivante, où A_0 est la valeur centrale en unité courantes :

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

Où A_0 est la valeur centrale entre le niveau haut et le niveau bas et le Pas est égal à la moitié de la différence entre les deux niveaux

L'intérêt des variables centres réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs [104].

Cependant, lorsque les facteurs sont continus dans le domaine d'étude, l'utilisation des variables centrées réduites n'est pas indispensable (STATGRAPHICS).

II.6.4 Notion de modèle mathématique

Un modèle mathématique est une fonction, généralement, un développement limité de la série de Taylor - Mae Laurin, qui relie la réponse aux facteurs. Ses dérivées sont supposés constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots \text{ eq (II.1)}$$

Où :

Y : est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et est obtenue avec précision donnée. .

X_i : représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : sont les coefficients du modèle mathématique adopté . Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer , d'une part , toutes les réponses dans le domaine d'étude sans être obligé de réaliser les expériences et d'autres part de rechercher l'extremum de la fonction mathématique [103].

II.6.5 Plan box-behnken de trois paramètres

Dans notre étude, le plan factoriel utilisé est un plan à trois niveaux de trois facteurs, .Ce plan prévoit 12 essais et on ajoute 3 essais répétitifs, soient donc 15 essais à réaliser. Le modèle mathématique comporte 10 coefficients :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 \dots \dots \dots \text{eq (II.2)}$$

II .7 Produits chimique utilisé

Les réactifs utilisés sont : DPPH (1,1-diphényl-2-picryl-hydrazyl), le réactif de Folin-Ciocalteu, l'acide ascorbique, l'acide gallique, AlCl₃ (trichlorure d'aluminium), la quercétine, ces produits Proviennent tous de Sigma, le solvant utilisé étant l'éthanol.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Elaboration du plan d'expérience de l'extraction des composés phénoliques de la *coriandrum sativum* L.

III.1.1 Choix des paramètres

Le temps (t), le rapport solide liquide (S/L) et le pourcentage d'éthanol [EtOH (%)] sont les principaux paramètres intervenant lors de la macération. Ils sont indépendants, continus, expérimentalement accessibles et quantitativement mesurables. Pour ces raisons ils ont été choisis comme variables d'entrée ou paramètres à optimiser.

Quant aux critères d'optimisation, ou grandeurs d'intérêt, appelés encore réponse, le choix s'est porté sur la concentration des polyphénols totaux dans la phase liquide, exprimée en milligrammes équivalent d'acide gallique (EAG) par gramme de matière sèche (mg EAG/g Ms), la concentration des flavonoïdes dans la phase liquide, exprimée en milligrammes équivalent de quercétine (EQ) par gramme de matière sèche (mg EQ/g Ms), et l'activité antioxydante AA. Ces trois critères d'optimisation sont, eux aussi, quantitativement mesurables.

III.1.2 Choix du plan d'expérience

Nous avons opté pour le plan Box-Behnken. Ce plan prévoit 12 essais, et trois essais répétitifs au centre. Les résultats des essais programmés et réalisés permettent d'établir un modèle mathématique de second ordre.

III.1.3 Définition du domaine d'étude

En tenant compte des résultats des essais préliminaires et des travaux antérieurs sur l'extraction des composés phénoliques, nous avons fixé et réuni dans le tableau III-1, les niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres à optimiser.

Tableau III.1 : Niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres à optimiser

Niveau Paramètre	-1	+1
t (h)	1	72
S/L (g/mL)	0.06	0.150
EtOH (%)	50	80

Des échantillons représentatifs de même taux d'humidité, égale à 2.4 %, ont été utilisés pour les 15 essais. Ces dernières ont été réalisées en espace de six jours. Pour chacun des essais, nous avons déterminé, la teneur en polyphénols totaux en mg EAG/g Ms, la teneur en flavonoïdes en mg EQ/g Ms et le pourcentage d'inhibition. Ces résultats ont permis d'établir les modèles mathématiques pour chaque réponse et d'apprécier les effets individuels et conjugués des trois paramètres étudiés.

III.2. Modélisation

III.2.1. Modélisation de la teneur en polyphénols totaux de l'extrait de la *coriandrum sativum* L.

Lors de l'extraction des composés phénoliques de la *coriandrum sativum* L., nous avons mesuré le pH des différents extraits obtenus à la température ambiante. La valeur du pH enregistré est égale à 6, signifiant la présence des composés phénoliques à caractère acide, Nous avons alors appliqué la méthode de Folin-Ciocalteu pour le dosage des polyphénols totaux en utilisant l'acide gallique comme étalon. La courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine de pente égale à 0.133 et de coefficient de corrélation $R^2 = 0.96$. Les résultats du dosage sont regroupés dans le tableau III-2 suivant.

Tableau III.2 : Résultats du dosage des polyphénols totaux dans les extraits de la *Coriandrum sativum* L.

Essai	t (h)	S/L (g/mL)	EtOH (%)	Teneur en polyphénols totaux TPT (mg EAG/g Ms)
1	1	0.06	65	208.99
2	1	0.150	65	138.25
3	72	0.06	65	201.71
4	72	0.150	65	116.08
5	36.5	0.06	50	198.32
6	36.5	0.06	80	179.67
7	36.5	0.150	50	157.67
8	36.5	0.150	80	146.28
9	1	0.105	50	129.60
10	1	0.105	80	116.16
11	72	0.105	50	165.12
12	72	0.105	80	143.04
13	36.5	0.105	65	220.80
14	36.5	0.105	65	223.68
15	36.5	0.105	65	225.60

L'examen des valeurs du tableau III-2, suscite les remarques suivantes :

La teneur en polyphénols totaux varie sensiblement, en fonction du temps, du rapport solide liquide (S/L) et du pourcentage d'éthanol : entre 116.08 et 225.60 mg EAG /g Ms.

L'essai 15 a fourni la valeur maximale en teneur de polyphénols totaux, égal à 225.60 mg EAG/g Ms.

L'équation (III-1) du modèle mathématique, donnant l'évolution de la teneur en polyphénols totaux, en fonction du temps, du rapport solide liquide (S/L) et du pourcentage d'éthanol, s'écrit :

$$TPT = 223.36 + 4.12A - 28.8B - 8.195C - 44.555A^2 - 3.725AB - 2.16AC - 12.55B^2 + 1.815BC - 40.325C^2 \dots \dots \dots \text{Eq (III-1)}$$

III.2.2. Modélisation de la teneur en flavonoïdes de l'extrait de la *coriandrum sativum* L.

Pour déterminer la teneur en flavonoïdes, nous avons appliqué la méthode d' AlCl_3 en utilisant la quercétine comme étalon. La courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine de pente égale à 0.168 et de coefficient de corrélation $R^2 = 0.98$. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-3 suivant.

Tableau III.3 : Résultats du dosage des flavonoïdes dans les extraits de la *coriandrum sativum* L.

Essai	Temps (h)	S/L (g/mL)	EtOH (%)	Teneur en Flavonoïdes TF (mg EQ/g Ms)
1	1	0.06	65	350.87
2	1	0.150	65	313.36
3	72	0.06	65	332.22
4	72	0.150	65	269.07
5	36.5	0.06	50	276.29
6	36.5	0.06	80	303.41
7	36.5	0.150	50	179.27
8	36.5	0.150	80	214.05
9	1	0.105	50	234.24
10	1	0.105	80	221.76
11	72	0.105	50	194.88
12	72	0.105	80	208.32
13	36.5	0.105	65	214.08
14	36.5	0.105	65	260.16
15	36.5	0.105	65	240.00

L'examen des valeurs du tableau III-3, suscite les remarques suivantes :

La teneur en flavonoïdes varie sensiblement, en fonction du temps, du rapport solide liquide (S/L) et du pourcentage d'éthanol : entre 179.27 et 350.87 mg EQ/g Ms.

L'essai 1 a fourni la valeur maximale de la teneur en flavonoïdes, égal à 350.87 mg EQ/g Ms.

L'équation du modèle mathématique, donnant l'évolution de la teneur en Flavonoïdes, en fonction du temps, du rapport solide liquide (S/L) et du pourcentage d'éthanol, s'écrit :

$$TF = 244.8-14.4675A-28.2887B+0.26625C+13.9713A^2 -6.41AB+6.48AC+57.6088B^2 - 13.2675BC-43.9712C^2 \dots\dots\dots Eq (III-2)$$

III.2.3. Modélisation du pourcentage d'inhibition de l'extrait de la *coriandrum sativum* L.

Nous avons procédé à l'évaluation du pourcentage d'inhibition, de l'ensemble des extraits récupérés, lors de la macération. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-4.

Tableau III.4 : Le pourcentage d'inhibition des extraits de la *coriandrum sativum* L.

Essai	Temps (h)	S/L (g/mL)	EtOH (%)	Pourcentage d'inhibition AA (%)
1	1	0.06	65	87.10
2	1	0.150	65	29.20
3	72	0.06	65	81.83
4	72	0.150	65	47.71
5	36.5	0.06	50	34.47
6	36.5	0.06	80	84.72
7	36.5	0.150	50	7.3
8	36.5	0.150	80	6.28
9	1	0.105	50	3.22
10	1	0.105	80	86.41
11	72	0.105	50	27.5
12	72	0.105	80	81.66
13	36.5	0.105	65	69.61
14	36.5	0.105	65	70.46
15	36.5	0.105	65	69.44

L'examen des valeurs du tableau III-4, nous a permis de formuler les remarques suivantes :

Le pourcentage d'inhibition varie sensiblement, en fonction de du temps, du rapport solide liquide (S/L) et du pourcentage d'éthanol : entre 2.4 et 87.10 mg EQ /g Ms.

L'essai 1 a fourni la valeur maximale de la teneur en flavonoïdes, égal à 87.10 mg EQ/g Ms.

Le modèle mathématique, donnant l'évolution du pourcentage d'inhibition des extraits, en fonction du temps, du rapport solide liquide (S/L) et du pourcentage d'éthanol est donné par l'équation suivante :

$$AA = 71.17+4.07375A-25.3162B+23.9125C+4.0325A^2+5.945AB-7.2125AC-13.7425B^2-11.5925BC-25.46C^2 \dots\dots\dots \text{Eq (III-3)}$$

III.3. Evaluation statistique des modèles mathématiques établis

Les modèles mathématiques établis, à l'aide du logiciel STATGRAPHICS pour les trois principaux paramètres de la macération, s'écrivent comme suit :

$$\text{TPT} = 223.36+4.12A-28.8B-8.195C-44.555A^2-3.725AB-2.16AC-12.55B^2 +1.815BC-40.325C^2 \dots\dots\dots$$

Eq (III-1)

$$\text{TF} = 244.8-14.4675A-28.2887B+0.26625C+13.9713A^2 -6.41AB+6.48AC+57.6088B^2 -13.2675BC-43.9712C^2 \dots\dots\dots \text{Eq (III-2)}$$

$$AA = 71.17+4.07375A-25.3162B+23.9125C+4.0325A^2+5.945AB-7.2125AC-13.7425B^2-11.5925BC-25.46C^2 \dots\dots\dots \text{Eq (III-3)}$$

Analyse de la variance

L'évaluation des modèles mathématique a été effectuée par analyse de la variance (ANOVA) à l'aide du logiciel STATGRAPHICS. Le tableau suivant, regroupe les valeurs de la probabilité, ou p-value, pour chacun des effets, le coefficient de corrélation R^2 , l'erreur standard de l'estimation et l'erreur absolue moyenne.

Tableau III.5 : Résultats de l'analyse de la variance

Réponse Effet	TPP	TF	AA
	p- Value		
A	0.5776	0.0650	0.4357
B	0.0088	0.0058	0.0033
C	0.2897	0.9671	0.0042
A ²	0.0072	0.1826	0.5936
A.B	0.7192	0.4934	0.4222
A.C	0.8341	0.4889	0.3376
B ²	0.2728	0.0014	0.1100
B.C	0.8602	0.1869	0.1491
C ²	0.011	0.0046	0.0156
Coefficient de corrélation [R ² (%)]	91.2299	96.3224	93.7164
Erreur standard de l'estimation	19.5797	17.359	13.6019
L'erreur absolue moyenne (MAE)	9.208	6.1	6.591
La statistique de Durbin-Watson (DW)	1.84429	1.96181	1.7466

Chacune de ces statistiques apporte des informations permettant la validation ou l'invalidation des modèles mathématiques élaborés. Dans les trois modèles établies, trois effets ont des valeurs de probabilité inférieure à 0.05. Ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance de 95.0 %. Par ailleurs, ces modèles décrivent correctement la variation du TPT, TF et AA puisque leurs coefficients de corrélation respectifs sont très élevés : 91.23, 96.32 et 93.71.

Les graphiques de Pareto, basés sur l'analyse de la variance, traduisent, dans un ordre décroissant, les effets standardisés individuels, conjugués et quadratiques affectant les critères d'optimisation étudiés. Ils sont représentés par les figures III-1, III-2, III-3 respectivement.

La statistique de Durbin-Watson (DW) teste les résidus pour déterminer s'il y a une corrélation significative en se basant sur l'ordre dans lequel apparaissent les données des expériences. La statistique de Durbin-Watson pour TPT, TF, et AA respectivement, est égale à 1.84, 1.96, 1.75. Ces valeurs montrent une absence d'auto corrélation des résidus estimés d'ordre un au niveau de signification de 5.0%.

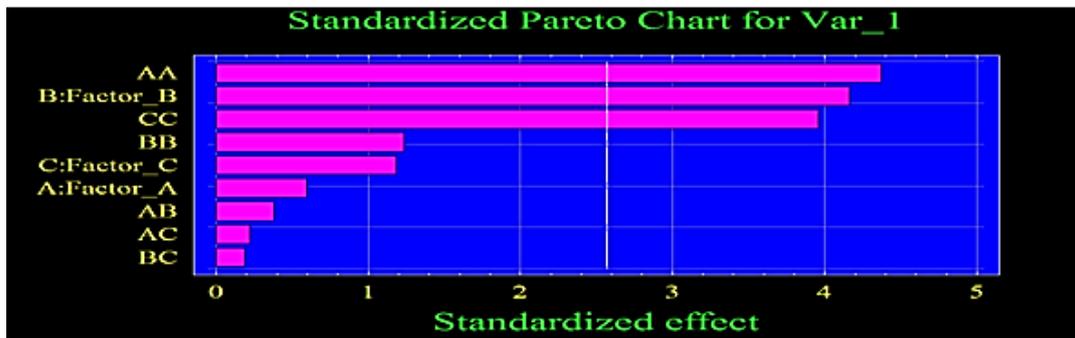


Figure III.1 : Graphique de Pareto pour la teneur en polyphénols totaux ($\alpha = 0.05$)



Figure III.2 : Graphique de Pareto pour la teneur en Flavonoïdes ($\alpha = 0.05$)



Figure III.3 : Graphique de Pareto pour le pourcentage d'inhibition ($\alpha = 0.05$)

Au seuil de confiance indiqué, les modèles établis comportent trois termes significatifs. Les graphiques des effets directs, basés sur l'analyse de la variance montre comment chaque

facteur affecte les réponses. Ils sont représentés par les figures III-4, III-5, III-6 respectivement.

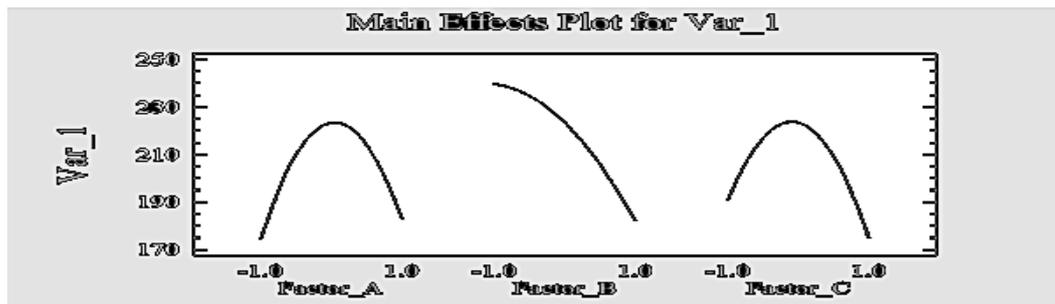


Figure III.4 : Graphique des effets directs pour la teneur en polyphénols totaux

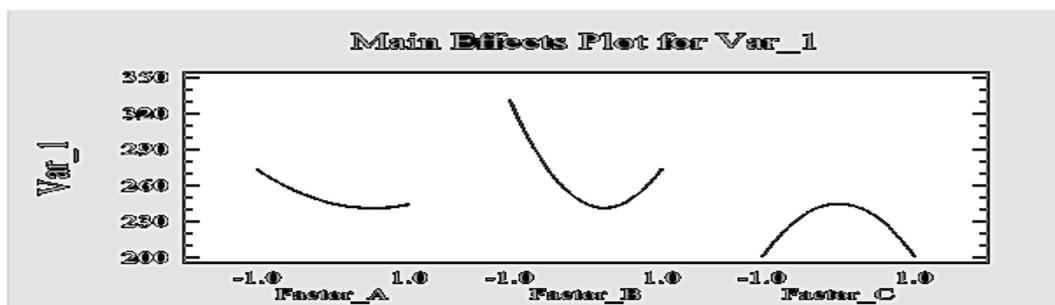


Figure III.5 : Graphique des effets directs pour la teneur en flavonoïdes

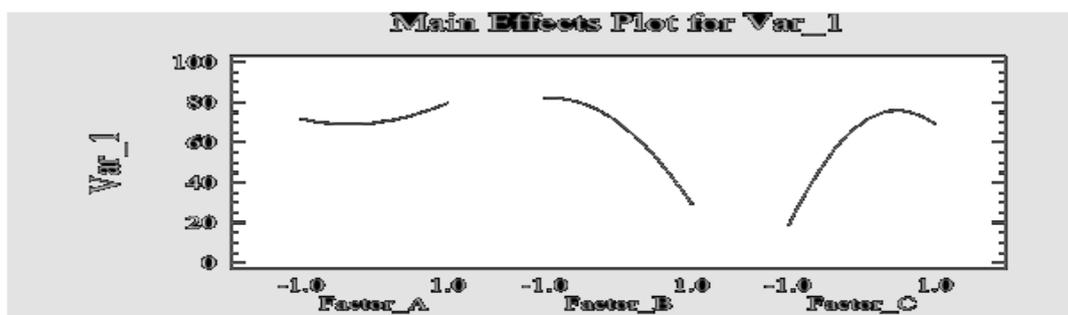


Figure III.6 : Graphique des effets directs pour l'activité antioxydante

Les lignes indiquent les variations estimées des réponses TPT, TF et AA, lorsque chaque facteur passe de son niveau bas à son niveau haut, sachant que tous les autres facteurs sont maintenus à des valeurs à mi-chemin entre leurs niveaux hauts et bas respectifs.

Le graphique de Pareto a montré les effets significatifs de la combinaison des différents facteurs, Ceci peut être représenté, également par les graphiques d'interactions. Ces derniers montrent la moyenne des réponses, pour un choix de deux facteurs. Ils sont représentés par les figures III-7, III-8, III-9 respectivement.

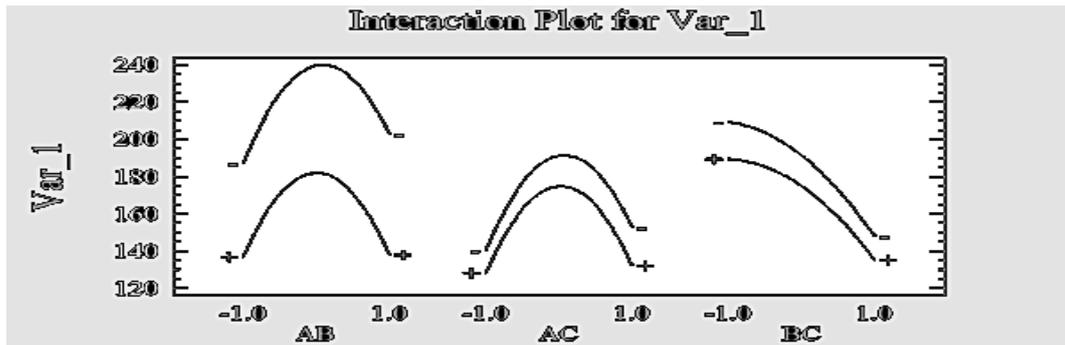


Figure III.7 : Graphique des interactions pour la teneur en polyphénols totaux

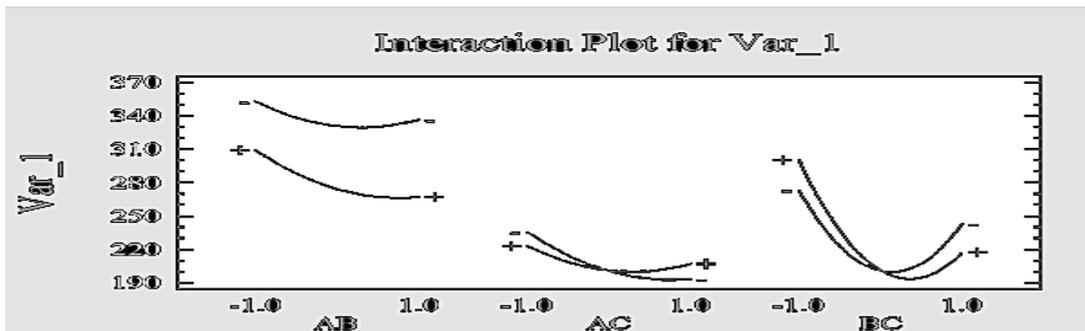


Figure III.8 : Graphique des interactions pour la teneur en flavonoïdes

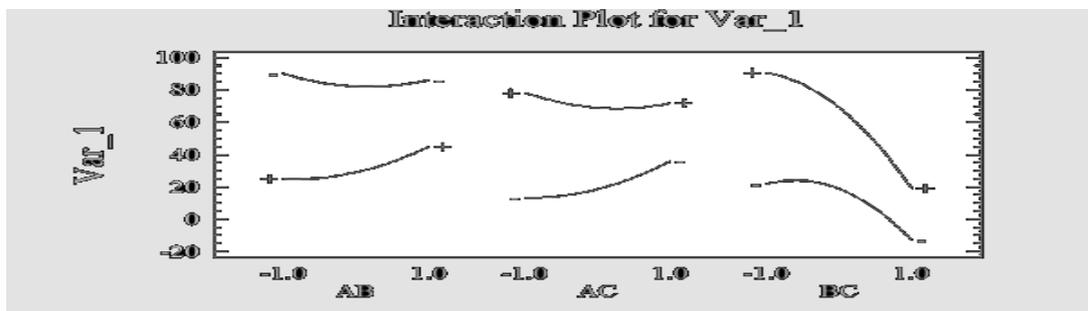


Figure III.9 : Graphique des interactions pour le pourcentage d'inhibition

Conclusion

Cette étude a porté sur la modélisation de la macération des composés phénoliques de la *coriandrum sativum* L.

Les paramètres choisis sont le temps, le rapport solide-liquide et le pourcentage en éthanol. La planification des expériences a été menée en adoptant le plan Box-Behnken. Les réponses étant la teneur en polyphénols totaux, la teneur en flavonoïdes et le pourcentage d'inhibition.

Les essais programmés par plan Box-Behnken ont été réalisés, en utilisant la matière végétale broyée, pour un taux d'humidité constant. Des modèles du second ordre, donnant l'évolution de chaque réponse, en fonction des trois paramètres étudiés, ont été établis.

L'analyse statistique de ces modèles, menée à l'aide du logiciel Statgraphics, a montré qu'ils décrivent correctement le comportement du système étudié. Les valeurs optimales du temps, du rapport solide-liquide et le pourcentage d'éthanol, dans le domaine étudié, correspondent au niveau inférieur des deux premiers paramètres et au niveau de base du troisième paramètre ; de coordonnées 1h, 0.06 g/mL et 65%.

Le dosage quantitatif des polyphénols totaux et des flavonoïdes a révélé que *la coriandrum sativum* L. est riche en polyphénols totaux et en flavonoïdes. Cette étude, loin d'être achevée, a permis, néanmoins, de modéliser la macération, de mettre en évidence la présence des antioxydants dans les extraits de la *coriandrum sativum* L., et d'évaluer leur pourcentage d'inhibition.

L'étude des antioxydants dans la *coriandrum sativum* L., est une perspective pour la découverte de nouvelles substances naturelles ayant un pouvoir antioxydant important. Le but est d'enrichir la liste des antioxydants naturels et de les substituer à leurs homologues synthétiques qui ont des effets indésirables.

Cette étude ouvre la voie de futures recherches, en vue de la valorisation de la *coriandrum sativum* L., et comme perspective on propose :

D'utiliser des procédés alternatifs tels que l'extraction assistée par micro-onde, l'extraction par CO₂ supercritique et d'optimiser les conditions opératoires, afin de minimiser la consommation énergétique, et donc le coût de production des antioxydants naturels.

Déterminer de nouvelles substances bioactives naturelles qui peuvent répondre aux différents problèmes de la santé et être un alternatif aux médicaments synthétiques, pour être employées dans des applications thérapeutiques et pharmacologiques.

La réalisation d'études approfondies et complémentaires de l'activité antioxydante et

antibactérienne des composés phénoliques, sachant que les antioxydants contribuent de manière très efficace à la prévention des maladies telles que le cancer, et les maladies cardiovasculaires.

Références bibliographiques :

- [1] (Diederichsen, 1996), *Origin of the species and centres of diversity* p. 19-21
- [2] (Dodinet et al. 2001), Smells and perfumes in Archaic Mediterranean. A critical analysis of sources.
- [3] (John Chadwick ,1976) , The Mycenaean World, Cambridge University Press, pp 119-201
- [4] (Fragiska, 2005), Wild and Cultivated Vegetables, Herbs and Spices in Greek Antiquity
- [5] (Quezel et Santa 1963), Flore du Maghreb.
- [6] (Baba Aissa, 1999), Encyclopédie des plantes utiles (Flore d'Algérie et du Maghreb). Substances végétales d'Afrique, d'Orient et d'Occident. Ed. Edas. Alger,
- [7] (Coste, 1937), *Coriandrum sativum* L. tome 2. Taxon, 165 p.
- [8] (Filliat, 2012), Bio pesticide production from bacillus thuringiensis an environmentally friendly alternative 3(1),28-36.
- [9] (Anonyme, 2016), biodiversity international.org coriander. *Coriandrum sativum* L.
- [10] (Dominique, 1999), Certain morphological and anatomical features of coriander fruits [in Russ.]. Tr. VNIIEfirnomasli n. kul'tur 16:11-15
- [11] (Small, 2001). « Wild and Cultivated Vegetables, Herbs and Spices in Greek Antiquity », Environmental Archaeology 10, vol. 1, 2005, p. 73-82
- [12] (Boskabady et al. 2001), Ramazani-Assari, *Elsevier journal of Ethenopharmacology*,n74, p:83-88
- [13] (Wichtel et al., 1999), *plante thérapeutique* , Ed. Tec et Doc ,405- 409 p
- [14] (Bruneton, 2009). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales 4ed (2002). bio pesticide d'origine végétale bilan et perspectives P260 261.
- [15] (Gee et Johnson, 2001) , Polyphenolic compounds: interactions with the gut and implications for human health. Current Medicinal Chemistry
- [16] (Gert et Stephan, 2001). Polyphenolic compounds: interactions with the gut and implications for human health. Current Medicinal Chemistry
- [17] (Bruneton, 1993), Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales. 2ème édition. Tec & Doc. Paris.
- [18] (Brouillard et al. 1997), Molecular interactions of phenolic compounds in relation to the colour of fruits and vegetables. In phytochemistry of fruit and

vegetables proceeding of phytochemical society of Europe. Oxford, UK. Clarendon Press.

- [19] (Haslam, 1996 ; Cowan, 1999), Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action. *J. Nat Pro.*
- [20] (Scalbert, 1991), Antimicrobial properties of tannins. *Phytochemistry.*
- [21] (Bruneton, 1999), *Pharmacognosie, Phytochimie – Plantes médicinales.* 3èmeEd.tec et do ., Paris .
- [22] (O’Kennedy et Thornes, 1997), Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action. John Wiley & Sons Inc. New York. N.Y.
- [23] (Crozier et al., 2006). *Plant secondarymetabolites: occurrence, structure and role in the human diet.* Ed. Blackwell publishing.
- [24] Fleuriet A., Jay-Allemand C., Macheix J.J., 2005. Composés phénoliques des végétaux un exemple des métabolites secondaires d'importance économique. Presses polytechniques et universitaires romandespp121-216.
- [25] Sannomiya M., Fonseca V B., Da silva M A., Rocha LRM. Dos Santos L C,Hiruma-Lima C A., Britoc A R M S, Vilegas W., 2005. Flavonoids and antiulcerogenic activity from *Byrsonima crassa* leaves extracts. *Journal of Ethno pharmacology* 97:1-6.
- [26] Gurbuz I., Yesilada E., Ito S., 2009. An anti-ulcerogenic flavonoldigluconide from *Equisetumpalustre*L. *Journa of Ethnopharmacology*121:360-365.
- [27] Ito C.,Itoigawa M.,OnodaS.,Hosokawa A.,Ruabgrungsi N.,Okuda T.,Tokuda H., Nishino H. Furukawa H., 2005. Chemical constituents of *Murra yasiamensis*: three coumarins and their anti-tumor promoting effect. *Phytochemistry* 66:567-572.
- [28] Melagraki G., Afantitis A., Igglessi- Markopoulou O., Detsi A., Koufaki M.,Konto giorgis C., Hadjipavlou, Litina DJ.,2009. Synthesis and evaluation of the antioxidant and anti inflammatoruy activity of Novel coumarin–3–aminoamides and their α -lipoic acid adducts. *European Journal of Medicinal Chemistry* doi:10.1016/j.ej:mech.2008.12.087.
- [29] Wollgast J., Anklam E., 2000. Review on polyphenols in The obroma cacao: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identi@cation and quanti@cation.*Food Research International* 33:423-447

- [30] Hitara T., Fujii M., Akita K., Yanaka N., Ogawa K., Kuroyanagi M., Hongo D., 2009. Identification and physiological evaluation of the components from Citrus fruits as potential drugs for anti-obesity and anticancer. *Bio organic & Medicinal Chemistry* 17: 25-28.
- [31] Smyth T.; Rama Chandran V.N.; Smyth W.F., 2009. A study of the antimicrobial activity of selected naturally occurring and synthetic coumarins. *International journal of antimicrobial agents* 33:421-426.
- [32] Tripoli E., Guardia M L Giammanco S. Di Majo D. Giammanco M., 2007. Review Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: *Food chemistry* 104:466-479.
- [33] Shon HY, Son KH, Kwon CS, Kang SS., 2004. Antimicrobial and cytotoxic activity of 18 prenylated flavonoids isolated from medical plants: *Morus alba* *Echinosopharakorees is Nakai*. *Phyto medicine* 11:666-672.
- [34] Bruneton J, 1993. *Pharmacognosie et phytochimie plantes médicinales*. Paris, France: Lavoisier. 278-279p
- [35] Masquelier J, Dumon Met Dumas J, 1979. Stabilisation des collagènes par des oligomères procyanidoliques. *Acta thérapeutique* 1, 101-104p.
- [36] Okamura H, Mimura A, Yakou Y, Niwano M, Takahara Y, 1993. Antioxidant activity of tannins and flavonoids in *Eucalyptus rostrata*. *Phyto chemistry* 33:557-561.
- [37] Kubata BK., Nagamune K., Murakami N, Merkel P., Kabututua Z., Martin SK., Kalulug TM., Mustakuk H., Hoshida M., Ohnishi-kameyama M., Kinoshita T., Duszenko M., Uradea Y., 2005. *Kola acuminata* proanthocyanidins: a class of anti-trypanosomal compounds effective against trypanosome brucei. *International Journal for Parasitology* 35:91-103.
- [38] Kim JY., Lim HJ., Lee DY., Kim D H., Jeon R., Ryu J H., 2009. In vitro anti-inflammatory activity of lignans isolated from *Magnolia fargessii*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 19:937-940.
- [39] Nebeling L., 2002. *Phytochemicals, the color of a Healthy Diet*. Health Promotion Research Branch National Cancer Institute, Maryland.
- [40] (Favier, 2003). Mécanismes biochimiques, Le stress oxydant-Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique
- [41] (Dacosta, 2003). Les phytonutriments bioactifs.

- [42] (Kohen et Nyska, 2002), Oxidation of biological systems: oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions, and methods for their quantification.
- [43] (Gulcin et al. 2003), Determination of in Vitro Antioxidant and Radical Scavenging Activities of Propofol.
- [44] (Meda et al. 2005), Determination of the total phenolic, flavonoid and proline Contents in Burkina Fasan Honey, as well as their radical scavenging activity.
- [45] (Re et al., 1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay.
- [46] (Bentabet et al., 2014), Composition chimique et activité antioxydante d'extraits organiques des racines de *Fredolia aretioides* de la région de Béchar en Algérie.
- [47] (Koula et al., 2014), Polymorphie des associations au sein des forets : Déterminants, Catalogue des stations et cartographies complémentaires.
- [48] Jancheva M, Grigorakis S, Loupassaki S, Makris DP. Extraction optimisée des polyphénols antioxydants de *Saturejathymbra* à l'aide de mélanges naturels à basse température de transition (LTTM) à base de glycérol. *J ApplRes Med Aromat Plants* 2017 ; 6 (Supplément C) : 31–40.
- [49] Ameer K, Shahbaz HM, Kwon JH. Méthodes d'extraction vertes des polyphénols à partir de matrices végétales et de leurs sous-produits : une revue. *ComprRev Food Sci Food Saf* 2017 ; 16 (2) : 295–315.
- [50] Talmaciu AI, Volf I, Popa VI. Une analyse comparative des techniques «vertes» appliquées à l'extraction des polyphénols à partir de bioressources. *Chem Bio-divers* 2015 ; 12 (11) : 1635–51.
- [51] Galanakis CM. Récupération de composants à haute valeur ajoutée à partir de déchets alimentaires : technologies conventionnelles émergentes et applications. *Trends Food Sci Technol* 2012 ; 26 (2): 68–87.
- [52] Mourtzinis I, Anastasopoulou E, Petrou A, Grigorakis S, Makris D, Biliaderis CG. Optimisation d'une méthode d'extraction verte pour la récupération de polyphénols de feuille d'olivier utilisant des cyclodextrines et de la glycérine comme co-solvants. *J Food SciTechnol* 2016 ; 53 (11) : 3939–47.
- [53] Ngamwonglumlert L, Devahastin S, Chiewchan N. Colorants naturels : stabilité des pigments et amélioration du rendement d'extraction via l'utilisation d'appro- méthodes de prétraitement et d'extraction priées. *CritRev Food SciNutr* 2017 ; 57 (15) : 3243–59.

- [54] Puri M, Sharma D, juge en chef Barrow. Extraction assistée par enzymes de bioactifs à partir de plantes. *Trends Biotechnol* 2012 ; 30 (1): 37–44.
- [55] Muñoz O, Sepúlveda M, Schwartz M. Effets du traitement enzymatique sur les pigments anthocyaniques de la peau du raisin du vin chilien. *Alimentaire Chem* 2004 ; 87 (4) : 487–90.
- [56] Li BB, Smith B, Hossain MM. Extraction de composés phénoliques à partir d'écorces d'agrumes: II. Méthode d'extraction assistée par des enzymes. *Sep Purif Technol* 2006 ;
- [57] 48 (2) : 189–96.
- [58] Lenucci MS, De Caroli M, Marrese PP, Iurlaro A, Rescio L, Böhm V, et al. Extraction enzymatique du lycopène à partir de tomates à haute teneur en pigments tivaux par le dioxyde de carbone supercritique. *Food Chem* 2015 ; 170 (Supplément C) : 193-202.
- [59] Pitt WG, Hussein GA, Staples BJ. Administration de médicaments par ultrasons - un examen général. *Expert Opin Drug Deliv* 2004 ; 1 (1) : 37–56.
- [60] Şahin S, Aybastier Ö, Işık E. Optimisation de l'extraction assistée par ultrasons de composés antioxydants à partir d'*Artemisia absinthium* en utilisant la réponse méthodologie de surface. *Food Chem* 2013 ; 141 (2) : 1361–8.
- [61] Teh SS, Birch EJ. Effet du traitement par ultrasons sur la teneur en polyphénols et la capacité antioxydante de l'extrait de chanvre, de lin et de canola dégraissés gâteaux aux graines. *Ultrason Sonochem* 2014 ; 21 (1) : 346–53.
- [62] Virot M, Tomao V, Le Bourvellec C, Renard CMCG, Chemat F. Vers la production industrielle d'antioxydants issus de l'agroalimentaire sous-produit avec extraction assistée par ultrasons. *Ultrason Sonochem* 2010 ; 17 (6) : 1066–74.
- [63] Robinson JP, Kingman SW, Snape CE, Shang H, Barranco R, Saeid A. Séparation des hydrocarbures poly aromatiques des sols contaminés en utilisant chauffage par micro-ondes. *Sep Purif Technol* 2009 ; 69 (3): 249–54.
- [64] Hayat K, Zhang X, Chen H, Xia S, Jia C, Zhong F. Libération et séparation des composés phénoliques des écorces d'agrumes de mandarine par micro-ondes chauffage et son effet sur l'activité antioxydante. *Sep Purif Technol* 2010 ; 73 (3) : 371-6.
- [65] Pan X, Niu G, Liu H. Extraction assistée par micro-ondes de polyphénols de thé et de caféine de thé à partir de feuilles de thé vert. *Chem Eng Process Process Intensif* 2003 ; 42 (2) : 129–33.

- [66] J Rezaei S, Rezaei K, Haghghi M, Labbafi M. Solvant et rapport solvant / échantillon comme paramètres principaux dans l'extraction assistée par micro-ondes de poly-Composés phénoliques du marc de pomme. *Food Sci Biotechnol* 2013 ; 22 (5) : 1–6.
- [67] Hauthal WH. Progrès avec les fluides supercritiques [revue]. *Chemosphere* 2001 ; 43 (1) : 123–35. Polyphénols dans les sous-produits agricoles et les déchets alimentaires Chapitre 2 39
- [68] Santos SAO, JJ Villaverde, Silva CM, Neto CP, Silvestre AJD. Extraction par fluide supercritique de composés phénoliques d'*Eucalyptus globulus* Écorce de Labill. *J Super crit Fluids* 2012 ; 71 (Supplément C): 71–9.
- [69] Liu H, Jiao Z, Liu J, Zhang C, Zheng X, Lai S, et al. Optimisation de l'extraction par fluide supercritique des phénoliques à partir de graines de dattes et caractérisation de son activité antioxydante. *Food Anal Methods* 2013 ; 6 (3) : 781–8.
- [70] Le Floch F, Tena MT, Ríos A, Valcárcel M. Extraction par fluide supercritique de composés phénoliques à partir de feuilles d'olivier. *Talanta* 1998 ; 46 (5) : 1123–30.
- [71] J Mustafa A, Turner C. Extraction liquide sous pression en tant qu'approche verte dans l'extraction d'aliments et de plantes à base de plantes : un examen. *Anal Chim Acta* 2011 ; 703 (1) : 8–18.
- [72] Ramos L, Kristenson EM, Brinkman UAT. Utilisation actuelle de l'extraction liquide sous pression et de l'extraction d'eau sous-critique dans l'analyse environnementale. *J Chromatogr A* 2002 ; 975 (1) : 3–29.
- [73] Grigoras CG, Destandau E, Fougère L, Elfakir C. Evaluation d'extraits de marc de pomme comme source de composés bioactifs. *Ind Crop Prod* 2013 ; 49 (Supplément C) : 794–804.
- [74] Hassas-Roudsari M, Chang PR, Pegg RB, Tyler RT. Capacité antioxydante des bioactifs extraits du tourteau de canola par l'eau sous-critique, éthanolique et extraction d'eau chaude. *Food Chem* 2009 ; 114 (2) : 717–26.
- [75] Singh PP, Saldanña MDA. Extraction à l'eau sous-critique des composés phénoliques de la peau de pomme de terre. *Food Res Int* 2011 ; 44 (8): 2452–8.
- [76] Machado APDF, Pereira ALD, Barbero GF, Martinez J. Récupération d'anthocyanes à partir de résidus de *Rubus fruticosus*, *Vaccinium myrtillus* et *Eugenia brasiliensis* par extraction assistée par ultrasons, extraction de liquide sous pression et leur combinaison. *Food Chem* 2017 ; 231 (Supplément C) : 1–10.

- [77] Soto ML, Moure A, Dominguez H, Parajó JC. Récupération, concentration et purification des composés phénoliques par adsorption : un bilan. *J Food Eng* 2011 ; 105 (1) : 1–27.
- [78] Weisz GM, Schneider L, Schweiggert U, Kammerer DR, Carle R. Transformation durable du tournesol - I. Développement d'un procédé pour l'adsorption décoloration d'extraits de protéines de tournesol [*Helianthus annuus* L.]. *Innovative Food Sci Emerg Technol* 2010 ; 11 (4) : 733–41.
- [79] Galanakis CM, Barba FJ, Prasad KN. Chapitre 14 - Problèmes de coût et de sécurité des technologies émergentes par rapport aux techniques conventionnelles. Dans : *Gaspillage alimentaire récupération*. San Diego : Presse académique ; 2015. p. 321–36.
- [80] Angersbach A, Heinz V, Knorr D. Effets des champs électriques pulsés sur les membranes cellulaires dans les systèmes alimentaires réels. *Innovative Food Sci Emerg Technol* 2000 ; 1 (2) : 135–49.
- [81] Roselló-Soto E, Koubaa M, Moubarik A, Lopes RP, Saraiva JA, Boussetta N, et al. Nouvelles opportunités pour la valorisation efficace des déchets et sous-produits générés lors du processus de production d'huile d'olive : méthodes non conventionnelles de récupération de composés à haute valeur ajoutée. *Les tendances Food Sci Technol* 2015 ; 45 (2) : 296–310.
- [82] Brüggemann O, Visnjeviski A, Burch R, Patel P. Extraction sélective d'antioxydants avec des polymères à empreinte moléculaire. *Anal Chim Acta* 2004 ; 504 (1) : 81–8.
- [83] Guerreiro JRL, Teixeira N, De Freitas V, Ventes MGF, Sutherland DS. Biocapteur à résonance plasmonique de surface localisée à empreinte moléculaire de salive pour l'estimation de l'astringence du vin. *Food Chem* 2017 ; 233 (supplément C) : 457–66.
- [84] Pardo A, Josse T, Mespouille L, Blankert B, Dubois P, Duez P. Synthèse de particules sphériques de polymère imprimées à la quercétine avec une capacité améliorée à capturer les analogues de la quercétine. *Phytochem Anal* 2017 ; 28 (4) : 289–96.
- [85] Gouin S. Micro encapsulation : évaluation industrielle des technologies et tendances existantes. *Trends Food Sci Technol* 2004 ; 15 (7–8) : 330–47.
- [86] Chemat F, Vian MA, Cravotto G. Extraction verte de produits naturels : concept et principes. *Int J Mol Sci* 2012 ; 13 (7) : 8615.

- [87] Mourtzinou I, Salta F, Yannakopoulou K, Chiou A, Karathanos VT. Encapsulation d'extrait de feuille d'olivier dans la β -cyclodextrine. *J Agric Food Chem* 2007 ; 55 (20) : 8088–94.
- [88] Conidi C, Cassano A, Drioli E. Récupération des composés phénoliques de la liqueur de presse d'orange par nano filtration. *Processus de bioprod alimentaire* 2012 ; 90 (4) : 867–74.
- [89] Mello BCBS, Petrus JCC, Hubinger MD. Concentration de flavonoïdes et de composés phénoliques dans des extraits aqueux et éthanoliques de propolis par nanofiltration. *J Food Eng* 2010 ; 96 (4) : 533–9.
- [90] Castro-Mun˜oz R, Yán˜ez-Fernández J, Fila V. Composés phénoliques récupérés à partir de sous-produits agroalimentaires à l'aide de technologies membranaires : an Aperçu. *Food Chem* 2016 ; 213: 753–62.
- [91] Díaz-Reinoso B, Moure A, Dominguez H, Parajó JC. Ultra et nanofiltration d'extraits aqueux de marc de raisin fermenté distillé. *J Nourriture* 0
- [92] (li et *al.* 2009).
- [93] (Owens et Johns 1999), Xanthine oxidase inhibitory activity of northeastern North American plant remedies used for gout. *Journal of Ethnopharmacology*
- [94] (Ribéreau-Gayon, 1968), INCIDENCE DE CERTAINS FACTEURS SUR LA DÉCARBOXYLATION DES ACIDES PHÉNOLS PAR LA LEVURE.
- [95] (Bahorun et *al.*, 1996). Oxygen species scavenging activity of phenolic extract from Hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparation.
- [96] (Djeridane et *al.* 2006). Activité antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *Cuminum cyminum* L.
- [97] (Brand-Williams et *al.*, 1995), Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*
- [98] (Molyneux, 2004), The Use of Stable Free Radical Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*
- [99] (Villano et *al.*, 2007), Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical
- [100] (Kouamé et *al.*, 2009), Volatiles Constituents from Leaves of *Morinda morindoïdes* (Rubiaceae): A Medicinal Plant from the Ivory Coast .*The Open Natural Products Journal*

- [101] (Milardović et al. 2006), . A novel amperometric method for antioxidant activity determination using DPPH free radical. *Bioelectrochemistry*
- [102] (Goupy et Creighton. 2009), Introduction aux plans d'expériences.
- [103] (Droesbeke et al . 1997), J.J. Droesbeke, J. Fine, G. Saporta, "Plans d'expériences, Application à l'entreprise