

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'hamed BOUGARA de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la Matière
Filière : Chimie

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du
Diplôme de Master
Spécialité : Chimie organique

Réalisé par :
DJEBOUR Samira & TCHEBOUN Aicha

Thème

*Etude bibliographique sur la valorisation des
extraits phénoliques du marc de café*

Soutenu le : 26/10/2020 devant le jury composé de :

M ^{me} F.BENOUDJIT	Maître de Conférences (B), UMBB	Présidente
M ^{me} S. AMOKRANE	Maître de conférences (B), UMBB	Examinatrice
M ^{me} K. DEHAK	Maître de Conférences (A), UMBB	Promotrice

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Il y a tellement de personnes à qui on devrait dire merci. La liste semble infinie et nous allons forcément oublier quelques-uns.

En premier lieu nous rendons grâce à ALLAH le tout puissant de nous avoir donné santé, force et surtout la volonté. De nous avoir donné le courage et le succès dans notre cursus.

Nous ne remercierons jamais assez nos parents. Ils nous sont d'un grand soutien moral et c'est grâce à eux qu'on a réussi à tenir le coup.

On tient à remercier du fond de nos cœur notre promotrice Mme K.DEHAK pour sa compréhension, sa patience, sa disponibilité, son encouragement et ses remarque pertinentes.

Nous remercions chaleureusement Mme F.BENOUDJIT de nous avoir fait le grand honneur de présider le jury de notre soutenance et pour sa compréhension.

Nous remercions très sincèrement Mme S. AMOKRANE d'avoir accepté d'examiner notre travail et de faire partie de ce jury.

On remercie toutes les équipes pédagogiques qu'on a eu la chance d'avoir, et qui ont contribué à notre formation, de notre première année universitaire jusqu'en Master 2.

On remercie infiniment toutes les personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.



Il est très agréable de dédicacer ce modeste travail. En premier lieu à mes chers parent qui ont toujours étaient là pour moi, vous avez tout sacrifié pour vos enfant, vos prières et vos bénédictions m'ont été d'un grand secours.

Ma mère, aucune dédicace ne souriait assez éloquente pour ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance.

Mon père je t'aime fort et j'espère que tu es fière de moi, la personne la plus digne de mon estime et respect. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour,

A ma sœur, Ghazia tu étais mère, père, frère et mon bras droit. Ma vie serait vide sans toi les mots ne suffit jamais pour te remercier

A mes chères frères, Hassen, Abd El Rahmane, Boualem et Cherif ma force, ma raison de vivre je ne vous remercierai jamais assez. Vous étiez toujours à mes cotés

A mes cheres Belles sœurs. Sarah et Saliha merci de vos conseils ci précieux vous étiez des sœurs pour moi et non pas des belles-sœurs.

A mes petits bout de bonheurs Neveux et Nièces.

A mes tantes et oncles, cousins et cousines ainsi qu'à toute ma famille, que dieu vous prête longue vie et bonheur dans les deux vies. Je dédie ce mémoire également à mes meilleures « amies » Amina, sarah, Romaissa, Chahinez et bien sûr Rahil. Pour m'avoir donné la force dans les moments difficiles et pour m'avoir encouragé

A ma meilleure binôme Samira qui m'a accompagnée durant la préparation de ce travail.

A ceux qui ont toujours cru en moi et m'ont poussé vers l'avant, à ceux qui m'ont toujours prodigué amour, soutien et encouragement.

A. TCHEBOUN



Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents

A mon cher mari pour ses encouragements permanent, et
son soutien moral.

Ames adorables enfants

Ames collègues du travail

A mon binôme AICHA qui partagé les bons et durs
moments.

A ma sœur YASMIN

A tous mes amis et mes proches sans exceptions

S. DJEBBOUR

Liste des figures

<i>N° de figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Le Caféier	4
Figure I.2	Fleur, fruit vert et fruit rouge de l'arbuste du caféier	4
Figure I.3	Coupure d'une cerise de café	5
Figure I.4	Composition du café en pourcentage du poids	5
Figure I.5	La différence entre arabica et robusta	5
Figure I.6	Niveaux des régions au pousse les arbustes d'Arabica et de Robusta	6
Figure I.7	Méthode humide du traitement de grain de café	8
Figure I.8	Méthode sèche du traitement de grains de café	9
Figure I.9	La consommation de café par habitant dans le monde en 2019 en Kg	11
Figure I.10	Aspect de la peau d'argent du café (CG) (A) Microscopie électronique balayage	14
Figure II.1	Structure de phénol	15
Figure II.2	Structure générale des flavonoïdes	16
Figure II.3	Structures chimiques de quelques flavonoïdes	18
Figure II.4	Structure chimiques des acides hydroxbenzoïques	19
Figure II.5	Structure chimiques des acides hydroxycinnamiques	19
Figure II.6	Evaluation de l'acide chlorogénique durant la torréfaction (A) : 3-caffeoylquinique-1,5-γ-lactone (B) : 4-caffeoylquinique-1,5-γ-lactone	20
Figure II.7	structure chimique de différents tanins hydrolysables	21
Figure II.8	Structure chimique de tanin condensé	22
Figure II.9	Structure de quelques tanins de la pulpe de café	22
Figure III.1	Structure chimique du radical DPPH et celle de sa forme réduite	29
Figure IV.1	Aspect du marc de café épuisé (SCG)	34
Figure IV.2	comparaison de la composition minérale entre deux échantillons de marc du café	35
Figure IV.3	Structure des acides chlorogéniques et caféique	37
Figure IV.4	La teneur en polyphénols totaux et en tanins condensés exprimés en pourcentage massique d'équivalents d'acide gallique dans différents extraits de deux échantillons de marc	39

	de café (EC1) et (EC2)	
Figure IV.5	Obtention des polyphénols totaux de marc du café (CSG) et la peau d'argent (CS) par différents méthodes d'extraction	43
Figure IV.6	Comparaison de l'activité antioxydante (DPPH et FRAP) des extraits obtenus par prétraitement hydrothermal doux (120°C, 20 min, liquide-solide ratio de 20 mL/g) de marc e café (CSG) et de la peau d'argent de café (SC)	45

Liste des tableaux

<i>N° tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Les principales différences entre les deux variétés les plus cultivés au monde	6
Tableau I.2	Composition en minéraux des grains de café vert selon la variété et le mode de production (en pourcentage de la matière sèche)	12
Tableau III.1	Principaux radicaux libres avec leurs formules chimiques	26
Tableau III.2	Différents types des antioxydants	28
Tableau IV.1	la comparaison de la Composition chimique (g/100g de café de la peau d'argent du café (CS) et du marc de café épuisé (SCG) entre deux échantillons	36
Tableau IV.2	La teneur en polyphénols totaux et en tanins condensés exprimés en pourcentage massique d'équivalents d'acide gallique dans différents extraits de deux échantillons de marc de café (EC1) et (EC2)	38
Tableau IV.3	Valeurs obtenues pour les teneurs en polyphénols totaux et en flavonoides étaient plus importantes dans le marc du café (SCG) comparées a celle de la peau d'argents (CS)	40
Tableau IV.4	Récupérations des polyphénols du marc de café (SCG) par différents méthodes et condition d'extraction	41
Tableau IV.5	Récupérations des polyphénols de la peau d'argent (CS) par différents méthodes et condition d'extraction	42
Tableau IV.6	Teneurs en polyphénols totaux et capacité antioxydante évaluée par les méthodes de FRAP, ABTS et DPPH des extraits de marc de café SCG	46
Tableau IV.7	Exemples de résultats de travaux de recherche visant la quantification des polyphénols totaux et l'évaluation de l'activité antioxydante (par les 3 méthodes FRAP, ABTS et DPPH) dans les extraits de marc du café (SCG)	47

Liste des abréviations

BHA : Hydroxyanisolebutyle

SCG : Spent Coffee Grounds (Marc du café)

ACG : Acide chlorogénique

OIC : l'organisation internationale du café

CS : Coffee Silver Skin (peau d'argent)

H₃PW₁₂O₄₀ : Acide phosphotungstique

H₃PMo₁₂O₄₀ : Acide phosphomolybdique

NaNO₂ : Nitrite de sodium

RNS : Espèces réactives de l'azote

ROS : Espèces réactives de l'oxygène

DRO : Dérives réactifs de l'oxygène

DPPH : 2,2-diphenyle-1-picrylhydrazyl

ABTS : 2,2-O-azino-bis(3-ethylbenzoline-6-sulphonique)

IC₅₀ : La concentration inhibitrice de 50% du radical libre DPPH

FRAP: Ferric reducing antioxidant power

NACE : national association of corrosion engineers

EI : Efficacité inhibitrice EAG: Equivalent d'acide gallique

TAEC : Capacité antioxydante équivalente du trolox

TPC : Teneurs en polyphénols totaux et capacité antioxydante

HECG : hydro-alcoolique de marc de café

I : pourcentage d'absorbance

Table des matières

<i>INTRODUCTION</i>	1
GENERALITES SUR LE CAFE	3
<i>I.1. LE CAFE :</i>	4
<i>I.2. DONNEES BOTANIQUES :</i>	4
<i>I.3. DISTINCTION ENTRE LES VARIETES ARABICA ET ROBUSTA</i>	7
<i>I.4. LE TRAITEMENT DES FRUITS</i>	8
<i>I.4.1. La voie Humide</i>	8
<i>I.4.2. La voie Sèche</i>	9
<i>I.5. PRODUCTION, EXPORTATION ET CONSOMMATION MONDIALES DU CAFE</i>	9
<i>I.5.1 Production et exportation</i>	9
<i>I.5.2. Consommation</i>	10
<i>I.5.3. Les conséquences du covid-19 sur le marché international du café</i>	11
<i>I.6. LA COMPOSITION CHIMIQUE DU CAFE</i>	12
<i>I.6.1. Les minéraux</i>	12
<i>I.6.2. Les métabolites primaires</i>	13
<i>I.7. DIVERS DECHETS DU CAFE</i>	13
<i>I.7.1. La peau d'argent du café (CS)</i>	14
<i>I.7.2. Le marc de café épuisé (SCG) :</i>	14
II. GENERALITES SUR LES POLYPHENOLS ET LEURS METHODES D'EXTRACTION	16
<i>II.1. LES POLYPHENOLS</i>	16
<i>II.1.1. Structure et Classification des polyphénols</i>	16
<i>II.1.2. Les polyphénols du café</i>	21
<i>II.2. LES TANINS</i>	21
<i>II.2.1.1 Tanins hydrolysables</i>	22
<i>II.2.1.2. Tanins condensés ou tannins catéchiques (ou proanthocyanidols)</i>	23
<i>II.3.METHODES D'EXTRACTION DES POLYPHENOLS</i>	24
III. GENERALITES SUR LES ACTIVITES ANTI-OXYDANTE ET INHIBITION DE CORROSION	28
III.1. L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE	28
<i>III.1.1.Radicaux libres</i>	28
<i>DEFINITION</i>	28
<i>III.1.2. Stress oxydatif</i>	29
□ <i>Définition</i>	29
<i>III.1.3. Pathologie associées au stress oxydant</i>	29
<i>III.1.4. Systèmes antioxydants</i>	29
□ <i>Définition</i>	29

<i>III.1.5. Origine ou sources des antioxydants</i>	<i>29</i>
<i>III.1.6.Méthodes d'évaluationdes propriétésantioxydants in vitro</i>	<i>30</i>
<i>III.1.7. Exemple des tests antioxydants</i>	<i>30</i>
<i>III.1.7.2. Test de reduction de fer: ferric reducing antioxidant power FRAP</i>	<i>32</i>
III.2. INHIBITION DE LA CORROSION DES METAUX.....	32
<i>III.2.1. La corrosion.....</i>	<i>32</i>
<i>III.2.2. Inhibiteurs de la corrosion des métaux.....</i>	<i>33</i>
<i>III.2.3. Types de corrosion.....</i>	<i>33</i>
<i>III.2.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion</i>	<i>34</i>
III.3. LES INHIBITEURS DE SYNTHÈSE	35
III.4. LES SUBSTANCES NATURELLES COMME INHIBITEUR DE CORROSION	35
IV. LE MARC DU CAFE.....	37
<i>IV.1. DEFINITION</i>	<i>37</i>
<i>IV.2. COMPOSITIONS CHIMIQUES.....</i>	<i>37</i>
<i>IV.3. DIVERSES APPLICATIONS DES RESIDUS DU CAFE</i>	<i>47</i>
<i>IV.3.1. VALORISATION DES EXTRAITS DE MARC DU CAFE COMME ANTIOXYDANTS</i>	<i>47</i>
<i>IV.3.2. AUTRES APPLICATIONS POSSIBLES DE MARC DU CAFE.....</i>	<i>51</i>
CONCLUSION	53
LISTE BIBLIOGRAPHIE	54

-Introduction-

Le café est le deuxième produit commercial au monde en valeur après le pétrole et avant le fer. Ces dernières décennies ont vu une augmentation significative de sa production et de sa consommation, et par conséquent une augmentation de la production de déchets de ce dernier [1].

Il existe plusieurs espèces du café, leur différence se base sur leur morphologie, origine et composition chimique. Jusqu'à l'heure actuelle, la composition chimique du café n'est pas encore totalement élucidée à cause de sa complexité. En effet, de nombreuses études ont montré qu'elle diffère selon plusieurs facteurs. Les composants les plus abondants sont les minéraux, les polysaccharides et les acides aminés ainsi que des métabolites secondaires tels que les polyphénols et les alcaloïdes [2].

Chaque année plus de dix millions de tonnes des résidus liquides et solide sont générés suite à l'activité agricole ainsi que l'industrie agroalimentaire du café. Dans les pays producteurs de café, les résidus et les sous-produits de traitement des baies de café telles que les graines de café défectueuses, les corses de café (pulpe et mucilage) ainsi que le marc de café épuisé représentent une source importante de pollution et menace l'environnement. Des problèmes liés à chaque type de résidu sont rencontrés. Le marc du café est hautement polluant en raison de la présence de la caféine, des tannins et des polyphénols considérés comme écotoxiques pour l'environnement, d'une part. D'autre part, sa richesse en matière organique requiert d'énormes quantités d'oxygène pour sa dégradation. Par conséquent, des méthodes de gestion plus durable, devraient être explorées pour une réutilisation de ces déchets.

Le marc du café permet d'envisager des solutions de valorisation à forte valeur ajoutée dans des domaines aussi divers que l'énergie, les matériaux, la nutraceutique ou la cosmétique. Et ce, grâce à sa composition chimique, riche et variée [3].

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail vise à mettre en évidence quelques voies de valorisation de ce résidu, qu'est le marc de café. De nombreuses équipes de recherche se sont consacrées à l'étude de la composition chimique de ces matières résiduelles ainsi que leurs potentielles applications.

A cet effet, nous avons rassemblé plusieurs travaux de recherche qui témoignent notamment de la présence de plusieurs composants biologiquement actifs dans le marc de café. Parmi les principaux constituants de ce marc, sont retrouvés les polyphénols.

Cette importante classe de métabolites secondaires dotés de nombreuses activités biologiques, permet de mettre en valeur cette matière résiduelle particulièrement grâce à leur potentiel antioxydant. Cette propriété offre la possibilité de les substituer aux inhibiteurs de synthèse tels que l'hydroxyanisolebutylé (BHA), connus pour leurs effets

néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. De plus, la plupart de ces antioxydants synthétiques sont chers et non biodégradables.

La voie de l'exploration de l'utilisation d'inhibiteurs naturels non toxiques, respectueux de l'environnement et biodégradables est également l'objet de plusieurs articles dans la littérature. Dans ces derniers, le potentiel antioxydant de divers extraits issus de ce déchet est évalué.

Ce présent manuscrit a été divisé en quatre chapitres.

- Après une description botanique du caféier et un panorama de l'évolution du marché du café notamment du point de vue de la qualité, les différentes méthodes de traitement de café et sa composition chimique sont passées en revue.
- La deuxième partie du travail concerne des généralités sur les polyphénols et leurs méthodes d'extraction
- La troisième partie comporte des généralités sur les activités antioxydantes et inhibitrices de corrosion et quelques méthodes d'évaluation de ces deux activités dans les extraits végétaux.
- En fin, La quatrième partie est consacrée à une synthèse bibliographique sur les travaux menés sur le marc de café. Une comparaison de la composition chimique dans différents extraits ainsi qu'une comparaison des résultats de la capacité antioxydante des extraits sont réalisées. D'autres applications rapportées dans la littérature sont également présentées.



CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE CAFE



I.1. Le café :

Le café est la deuxième marchandise la plus échangée au monde après le pétrole. Le Brésil est le plus grand producteur et exportateur de café. La consommation mondiale de café a connu une croissance constante depuis plus de 40 ans.

Les grains de café sont produits à partir de la plante de Caféier, dont il existe plus de 66 espèces. Cependant seulement deux de ces espèces sont commercialement explorées dans le monde[4]:

- *Café arabica* (Arabica), considérée comme la plus noble de toutes les usines de café et fournissant 75% de la production mondiale. Elle est considérée comme la meilleure variété de café [1].

- *Café canephora* (Robusta), considéré comme plus acide mais plus résistant aux maladies, et fournit 25% de la production mondiale [1].

Le café est la deuxième boisson consommée au monde après l'eau grâce à ces composants bioactifs qui présentent des bienfaits pour la santé humaine. Il s'agit entre autres de la caféine, qui est un alcaloïde agissant comme stimulant du système nerveux central et du système cardio-vasculaire, en diminuant la somnolence et en augmentant temporairement l'attention. Les acides chlorogéniques (ACG) qui sont des phénols jouent également un rôle important dans la qualité gustative des cafés. De plus, ces acides confèrent au café une activité antioxydante avérée. Le café contient également, le saccharose qui est un produit essentiel pour notre organisme en lui apportant de l'énergie dont il a besoin pour son fonctionnement. Les minéraux font, aussi, partie des composants du café, on y trouve notamment le potassium et le sodium.

I.2. Données botaniques :

L'arbre du café appartient à la famille botanique des Rubiacées. Un arbuste tropical qui s'appelle le caféier originaire d'Afrique probablement d'Éthiopie[2]. Connue depuis la préhistoire, plusieurs versions ont été racontées en ce qui concerne sa découverte. Il en est une qui attribue la découverte du café à un musulman qui ne savait pas comment vaincre le sommeil pour ne pas interrompre ses prières nocturnes, un berger lui a raconté que ses chèvres après avoir mangé les feuilles et les fruits d'un arbuste deviennent excités et bondissaient toute la nuit sans pouvoir dormir, Il lui a remis une branche de cet arbuste, le musulman la prépara en infusion dont il était satisfait du résultat, plus de somnolence ! Et il reprit ses prières mieux qu'avant[5].

L'arbre de caféier peut atteindre à l'état sauvage les dix-huit mètres de hauteur pour certaines espèces, cependant dans les plantations il ne dépasse pas les 3 mètres afin de faciliter son exploitation [6].



Figure n° 1.1. : Le Caféier[7].

Leurs fleurs sont de petites tailles, régulières, tubuleuses et généralement blanches. Elles se font féconder et 7 mois plus tard elles engendrent des fruits verts qui vont murir pour nous donner des fruits bien rouges[2].



Figure 1.2. : Fleur, fruit vert et fruit rouge de l'arbuste du caféier

Quant au fruit de café, c'est une drupe rouge très charnue de forme ovoïde contenant deux noyaux ayant une face aplatie, chaque noyau renferme une graine à albumen corné avec un repli ventral (le sillon) recouvert d'un tégument fin (la pellicule argentée). Celle-ci est entourée par une peau jaune non adhérente, l'ensemble est recouvert par la pulpe. Le tout forme la coque qui sera éliminée pour recueillir les deux graines [6].

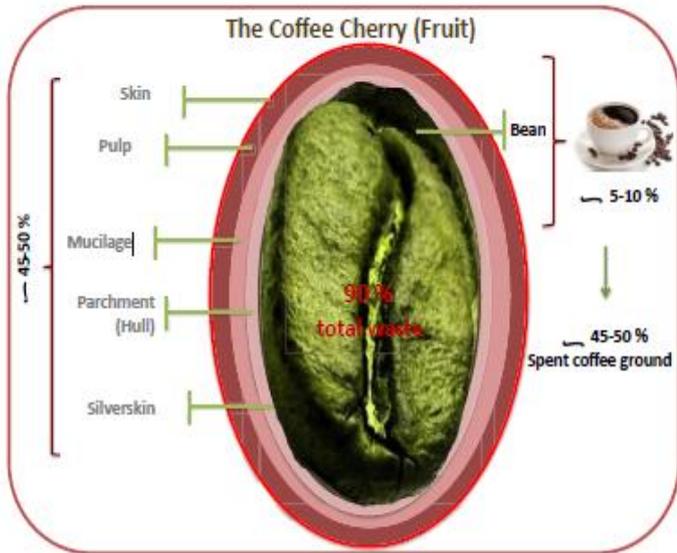


Figure 1.3 : Coupure d'une cerise de café

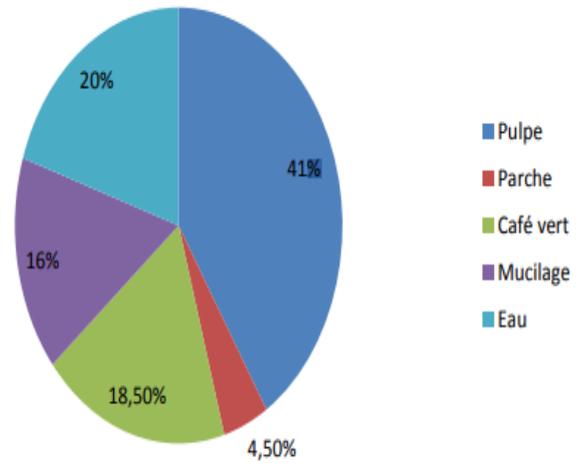


Figure 1.4 : Composition du café en pourcentage du poids

nes different sensiblement en fonction des espèces, des variétés et des conditions de culture [6].

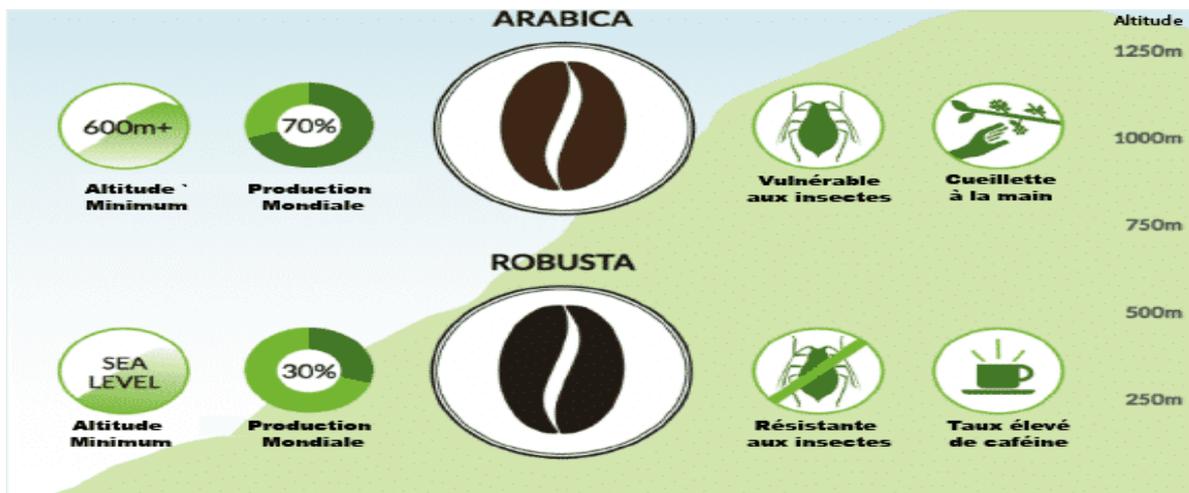


Figure 1.5 : La différence entre arabica et robusta

I.3. Distinction entre les variétés arabica et robusta

- Le robusta et l'arabica sont deux espèces de café complètement différentes l'une de l'autre. Cette différence se base sur leurs caractéristiques génétiques, morphologiques, chimiques et agronomiques. L'origine de cette différence découle de facteurs génétiques[8].
- L'arabica provient d'une plante extrêmement délicate qui craint à la fois la chaleur et le froid. Ses caféiers poussent donc en altitude entre 600 et 2100 mètres. Contrairement au robusta comme son nom l'indique, il provient d'un arbre beaucoup plus résistant qui ne craint pas la chaleur, il pousse donc au niveau des régions de faible altitude, en plus il résiste bien mieux aux parasites [9].

Les grains de robusta mûrissent beaucoup plus rapidement que les graines d'arabica voilà pourquoi les arômes de ce café sont moins riches au goût amer et corsé tandis que l'arabica possède un goût plus subtil et fruité.

- La morphologie des deux diffère aussi, la variété robusta à la forme plus arrondie, plus petite et plus épaisse que la variété arabica[6].
- Le Robusta, se caractérise par son fort pourcentage de caféine contrairement à l'arabica.

Le tableau I.1 : Résumé des principales différences entre les deux espèces les plus cultivées au monde

Paramètres	Variété Arabica	Variété Robusta
- Date de description de l'espèce	1753	1895
- Nombre de chromosomes 2n	44	22
- T°C	15-24°C	24-30°C
- Altitudes optimales	600-2000 m	0-600 m
- Type de transformation post-récolte (le plus souvent utilisé).	Par voie humide	Par voie sèche

I.4. Le traitement des fruits

La cerise de café doit être transformé en café vert, c'est-à-dire que la graine doit être isolée des couches périphériques du fruit (pulpe, mucilage, pellicule) et d'améliorer leur présentation pour obtenir le grain marchand[10]. Deux méthodes de préparation du café sont pratiquées; comme illustré par l'organigramme I.1 : la voie sèche et la voie humide[9].

La méthode humide étant plus coûteuse que la méthode sèche. Cette dernière est couramment utilisée pour la variété robusta est technologiquement plus simple que la méthode humide qui est généralement utilisée pour les graines de café arabica [11].

I.4.1. La voie Humide

➤ Dans la voie humide, l'usinage des fruits frais s'effectue en trois étapes:

- Elimination de la pulpe (dépulpage) et du mucilage (couche riche en pectine adhérent à la parche et empêchant un séchage rapide des grains) et lavage.

- Séchage du café-parche

- Elimination des enveloppes internes, parche et pellicule (déparchage) [10].

La figure suivante illustre la méthode humide du traitement de grain de café :

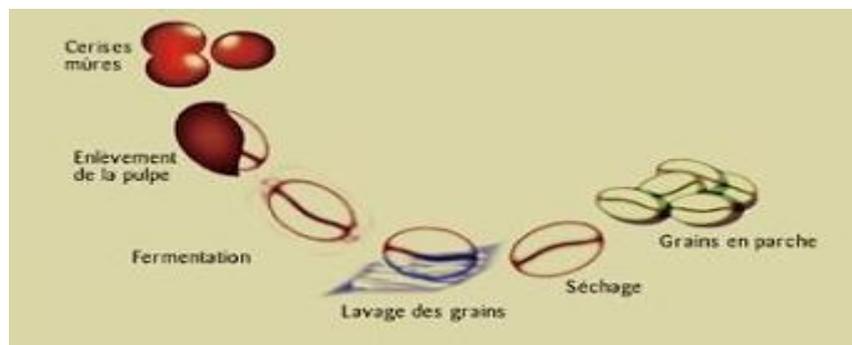


Figure I.6 : Méthode humide du traitement de grain de café

I.4.2. La voie Sèche

➤ La voie sèche se résume en deux étapes:

- Séchage des fruits (café en cerise ou café coque).
- Elimination des enveloppes desséchées en une seule opération mécanique le décortiquage, comme l'illustre la **figure I.7** ci-dessous :



Figure I.7 : Méthode sèche du traitement de grains de café

Les grains de café que l'on obtient avec ces deux méthodes d'extraction constituent le « café vert ». Les grains sont ensuite torréfiés et prêts pour la consommation[9].

I.5. Production, exportation et consommation mondiales du café

I.5.1 Production et exportation

La production mondiale de café s'élève à 7,4 milliards de kilos par an, soit 235 kilos de café toutes les secondes [12].

Le Brésil est le premier producteur du café en particulier l'État de São Paulo fournit un tiers de la production mondiale[12]son premier concurrent est le Vietnam[13](le premier producteur mondial de Robusta et classé le deuxième pour tous cafés confondus)[12], cependant au cours des années 2000 la Colombie devança le Vietnam.

Le Brésil et le Vietnam sont les principaux pays exportateurs vers les pays de l'Union européenne, notons que plus de la moitié du café importé en Europe est acheté par l'Allemagne suivie par l'Italie [13].

Ces pays européens importent du café vert (le tiers de la production mondiale) est le transforment en café torréfié sur leurs sols et certains d'entre eux l'exportent à l'étranger. C'est pour cela qu'ils en deviennent des puissants exportateurs. A titre

d'exemple l'Allemagne qui a vendu 118.000 tonnes à l'étranger en 2019 faisant de l'Allemagne le troisième exportateur mondial de café torréfié derrière le Brésil et le Vietnam. L'Italie est le deuxième producteur européen de café torréfié. Viennent ensuite la France, l'Espagne, les Pays-Bas et la Suède [13].

Concernant les années 2019 et 2020, la production mondiale de café est attendue en recul et ce à cause du cycle de culture de la variété arabica (70% du le Brésil : premier producteur mondial). En effet, les plants d'arabica suivent un cycle végétatif alternant une année de grande floraison (cycle positif), qui permet une meilleure productivité, et une année de floraison moins intense (cycle négatif). La récolte totale de l'année 2019 devrait toutefois être la deuxième plus importante jamais obtenue lors d'un cycle "négatif" [12].

I.5.2. Consommation

Les Néerlandais sont les premiers consommateurs de café par habitant avec 10,6 kg avalés par an. Ils devancent les Finlandais (9 kg), les Suédois (7,8 kg), et les Norvégiens (7,2 kg). Les Italiens se classent au dixième rang (5 kg). Et les Français, eux, ne figurent qu'à la quinzième place du classement, à égalité avec les États-Unis (3,7 kg). Tout aussi étonnant, les Mexicains, producteurs importants de café n'en consomment qu'un demi-kilo chaque année [13].

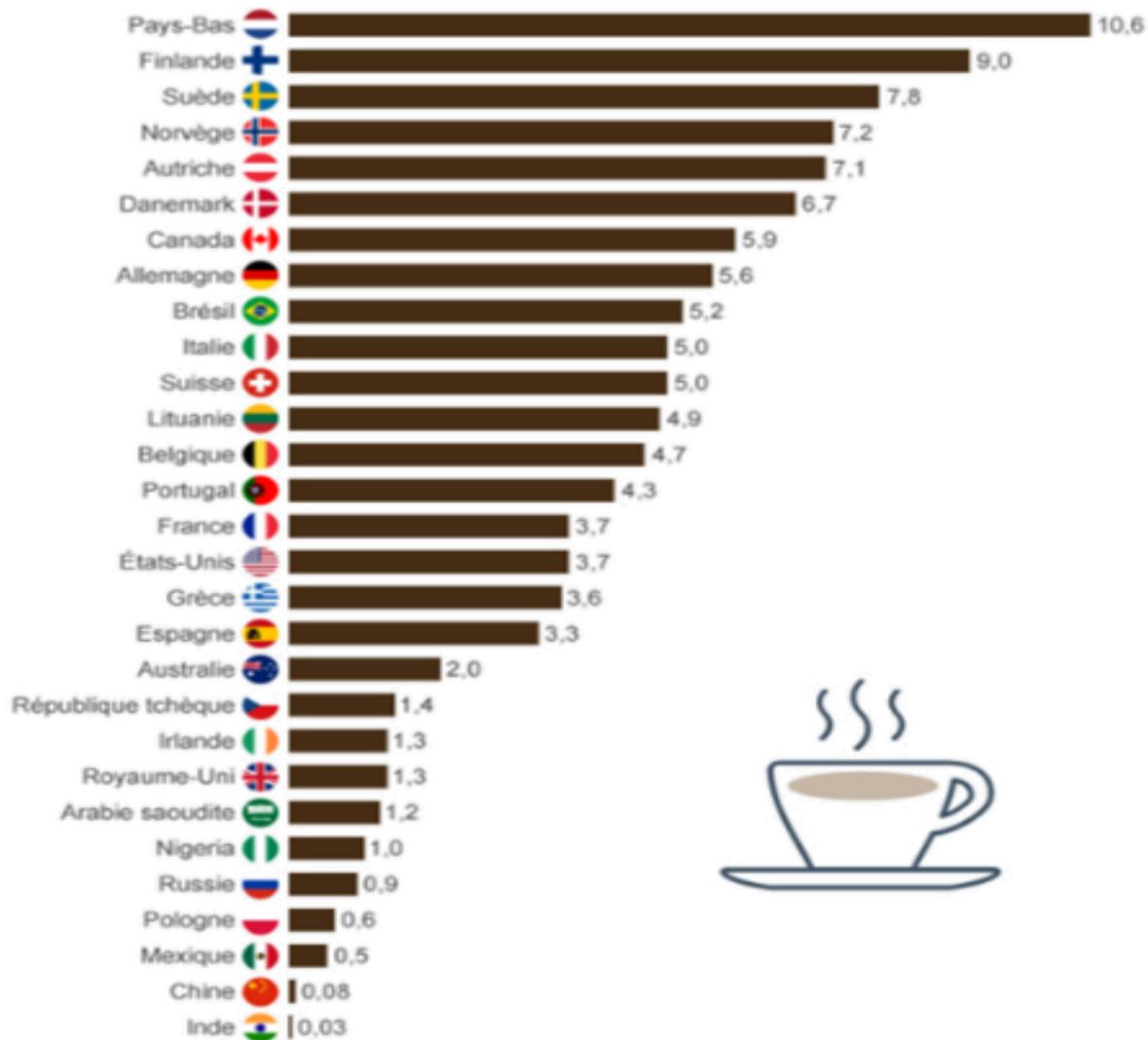


Figure I.8 : La consommation de café par habitant dans le monde en 2019 en Kg

I.5.3. Les conséquences du covid-19 sur le marché international du café

L'Organisation internationale du café (OIC) estime dans son rapport mensuel de mars 2020 qu'en cette année-là, la consommation, la production et le commerce international de café pourront chuter considérablement en raison de l'arrêt de la consommation hors domicile pour cause de la pandémie du coronavirus (covid-19), de nombreux pays adoptent un couvre-feu total ou partiel. Il y a eu en effet, des difficultés d'embauche de la main d'œuvre pour la récolte et ainsi que le transport pour les pays producteurs[14].

Par ailleurs, la baisse des revenus des ménages pourrait entraîner une baisse de la demande de café en volume pas en valeur, les consommateurs sensibles aux prix peuvent

remplacer le café de valeur supérieure par des mélanges ou des marques de valeur inférieure, selon l'OIC le revenu du commerce du café devrait être en conséquent faible [15].

I.6. La composition chimique du café

La composition chimique du café est très complexe, plus d'une centaine de substances ont été identifiées par plusieurs chercheurs, mais jusqu'à l'heure actuelle, elle n'est pas encore totalement élucidée [2]. En fait, elle diffère selon plusieurs facteurs tels que les variétés du café (arabica, robusta ou le mélange des deux), l'origine géographique [16], le degré de maturation des cerises et des conditions de stockage des grains verts. En outre, les procédés technologiques de préparation (dépulpage, départage) et de traitement industriel (torréfaction) des grains verts. Enfin, le mode de préparation du café par le consommateur influence directement la composition de la boisson obtenue [11].

Lors de la torréfaction certains des composants du café se dégradent, d'autres apparaissent suite à la réaction de Maillard. Parmi eux, les melanoïdines -composés azotés- qui jouent un rôle dans la constitution de la saveur du café [2].

Les composants les plus abondants des grains de café sont les minéraux, la cellulose, les sucres, les lipides, les tanins, les polyphénols, les alcaloïdes. On y retrouve également les protéines, les acides aminés et les glucides [1, 11, 17, 18].

I.6.1. Les minéraux

Le minéral principal du café est le potassium (40%) suivi par le phosphate [9]. Il existe d'autres minéraux tels que le magnésium, le calcium, sulfates, le sodium, le chrome, le vanadium, baryum, nickel, cobalt, plomb, molybdène, titane et cadmium [1], mais aussi des traces de zinc, de strontium, de silicium, de manganèse, de fer, de cuivre, de baryum, de bore et d'aluminium [9].

Le café robusta contient davantage d'éléments minéraux que l'arabica. En outre, le mode de production des grains de café vert a également une influence. Ainsi on observe que, lorsque le dépulpage - départage est réalisé par voie humide, la teneur en minéraux des grains de café vert obtenus est sensiblement plus faible que par voie sèche [9]. Cette variation de la composition minérale est illustrée par l'exemple donné dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2 : Composition en minéraux des grains de café verts selon la variété et le mode de production (en pourcentage de la matière sèche) [11].

Composants	<i>Coffea arabica</i>		<i>Coffea canephora</i>
	Méthode sèche	Méthode humide	Méthode sèche
Minéraux totaux	4.11-4.27	3.58-3.95	4.14-4.39
Potassium	1.77-1.88	1.63-1.70	1.84-2.00

I.6.2. Les métabolites primaires

a. Les glucides

Les glucides représentent environ 48-60% de la matière sèche du café vert. Le café arabica est généralement un peu plus riche que le café robusta [11].

Ils sont constitués de :

- **Glucides solubles** cytoplasmiques (monosaccharides : (le saccharose, le glucose, le fructose, l'arabinose, le galactose), oligosaccharides et polysaccharides)
- **Glucides insolubles** constitutifs des parois végétales (hémicellulose et holocellulose) [11].

b. Les acides aminés

Parmi les acides aminés présents sont reportés l'alanine, l'arginine, l'asparagine, la cystéine, l'acide glutamique, la glycine, l'histidine, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la proline, la sérine, la thréonine, la tyrosine et la valine[1].

c. Les Protéines

Les teneurs rapportées pour les protéines varient de 8 à 13% de la matière sèche des grains de café verts. Deux classes sont à distinguer : les protéines solubles (globulines) et les protéines insolubles dans l'eau[18].

d. Les Lipides

Les lipides sont localisés dans deux compartiments différents du grain de café : à l'intérieur de l'endosperme c'est l'huile de café composée majoritairement d'acides gras saturés (acide palmitique, stéarique) et insaturés (acide oléique et linoléique). On y trouve également sur la face externe où ils rentrent dans la composition de la cire [11].

I.7. Divers déchets du café

L'industrie du café est responsable de la génération de grandes quantités de résidus. La peau d'argent du café (CS) et le marc de café épuisé (SCG) sont les principaux de ces résidus

I.7.1. La peau d'argent du café (CS)

Il s'agit d'un tégument de grains de café obtenu comme sous-produit du processus de torréfaction. Ce résidu a une concentration élevée en fibres alimentaires solubles et une importante capacité antioxydante. Cette dernière propriété est probablement due à la concentration des composés phénoliques dans les grains de café. Par ailleurs, la présence d'autres composés formés par la réaction de Maillard au cours du processus de torréfaction, comme les mélanoidines est mentionnée.

Les principaux composants de ce tissu fibreux sont : la cellulose et l'hémicellulose .Le glucose, le xylose, le galactose, le mannose et l'arabinose sont des monosaccharides présents dans la peau d'argent du café (CS). Notons que le glucose est trouvé en grande quantité. En plus de ces produits, on trouve les protéines et les extractifs en quantité importantes.



Figure I.9 : Aspect de la peau d'argent du café (CS) [1].

I.7.2. Le marc de café épuisé (SCG) :

Ce résidu est obtenu lors du traitement du café en poudre brut avec de l'eau chaude ou de la vapeur pour la préparation instantanée du café. Il est généré en grandes quantités avec une production annuelle mondiale de 6 millions de tonnes. En effet, une tonne de café vert génère environ 650 kg de SCG.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES POLYPHENOLS ET LEURS METHODES D'EXTRACTION



II. GENERALITES SUR LES POLYPHENOLS ET LEURS METHODES D'EXTRACTION

Les plantes produisent divers composés organiques, dont la grande majorité ne semble pas participer directement à leurs croissance et développement. Ces substances, traditionnellement appelées métabolites secondaires, ils sont souvent distribués différemment parmi des groupes taxonomiques limités dans le règne végétal. Ils sont responsables des activités biologiques des plantes médicinales. Ces métabolites secondaires sont principalement impliqués dans la défense des plantes contre le rayonnement ultraviolet et contre les agressions par des agents pathogènes.

Sur la base de leurs origines biosynthétiques, les métabolites secondaires des plantes peuvent être divisés en trois grands groupes : les composés polyphénoliques, les terpénoïdes et les alcaloïdes[19, 20].

II.1. Les polyphénols

Les composés phénoliques sont caractérisés par au moins un cycle aromatique substitué par un (phénol) ou plusieurs groupes hydroxyles. Il existerait dans le monde végétal plusieurs milliers de molécules présentant une structure polyphénolique et plusieurs centaines dans les plantes comestibles. Les polyphénols sont le résultat du métabolisme secondaire des plantes à travers deux voies métaboliques fondamentales: la voie du shikimate et la voie de l'acétate. Parmi les principales sources alimentaires de polyphénols sont cités le café (37%), le thé (34%), le chocolat (10%) et les fruits et légumes (7%) [20].

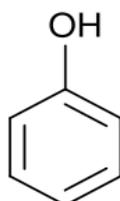


Figure II.1 : Structure du phénol [21]

II.1.1. Structure et Classification des polyphénols

Les polyphénols peuvent être classés en différents groupes en fonction du nombre de cycles phénols qu'ils possèdent et des éléments de structure qui se lient à ces cycles les uns aux autres. Ils peuvent se présenter sous la forme de molécules simples comme le

pyrogallol, le catéchol, ou l'acide gallique jusqu'à des polymères à haut poids moléculaire comme les tanins. De nombreuses classifications existent dans la littérature, on peut cependant distinguer deux classes principales de polyphénols : les flavonoïdes et les non flavonoïdes [22,23].

II.1.1.1. Les flavonoïdes

Les squelettes des flavonoïdes sont composés de deux cycles phényles (A et B) et d'un hétérocyclique oxygéné (C), qui donne une structure générale avec un squelette à 15 carbones (squelette C6-C3-C6) comme illustré dans la figure II.2 ci-dessous. Le squelette flavonoïde de base est composé de divers substituants qui peuvent présenter au moins trois groupes hydroxyles phénoliques (OH), qui sont généralement combinés avec des sucres pour former des glycosides, avec du glucose comme sucre prédominant, ou d'autres sucres tels que le galactose, le rhamnose et la xylose [23].

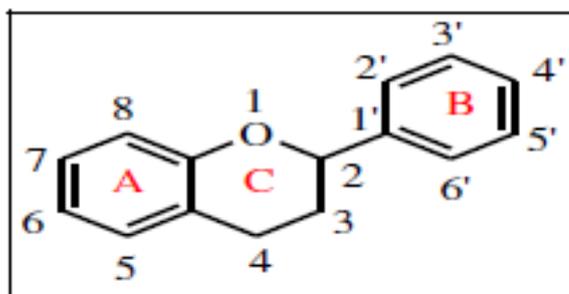


Figure II.2: Structure générale des flavonoïdes [24]

Ils sont divisés et classés en fonction du degré d'oxydation de l'anneau C, dont les sous-classes principales sont les flavonols, les flavones, les isoflavones, les flavan-3-ols, les flavanones et les anthocyanidines.

a. Les flavonols

Ils sont caractérisés par un squelette 2-phénylchromen-4-one, qui possède structurellement une insaturation entre les carbones C2 et C3, un groupe fonctionnel cétone en C4 et un groupe OH en position 3 du cycle. Les flavonols sont omniprésents dans les plantes, les plus connus sont : la quercétine, la myricétine et le kaempférol.

Les oignons rouges et jaunes contiennent des quantités importantes des flavonols, ils sont riches particulièrement en quercétine-4-O-glucoside et dequercétine-3,4-O-di glucoside.

b. Les flavones

Elles ont une structure similaire à celle des flavonols, mais à la seule différence qu'elles n'ont pas d'atome d'oxygène en C3. Il existe plusieurs flavones parmi elles : l'apigénine, la lutéoline et la diosmétine, qui sont généralement présentes dans les plantes sous forme de 7-O-glycosides

c. Isoflavones

Ils ont une structure différente par rapport aux autres flavonoïdes, puis que l'anneau B est attaché à l'hétérocycle C en position 3. Il existe plusieurs formes d'isoflavones tel que : 7-O- (6"-O-malonyl), 7-O- (6"-acétyl) glucosides et les aglycones.

d. Les flavanones

Elles sont connues par la présence de centre d'asymétrie en C2 et l'absence de double liaison en position 2 et 3. Elles se trouvent généralement sous forme glycosylée avec un disaccharide en position C7 pour donner des glycosides de flavanones, bien qu'ils se produisent également sous forme de dérivés hydroxylés ou O-méthylés. Les principales flavanones alimentaires comprennent l'hespérétine, la naringénine et l'hespéridine (herpétine-7-O-rutinoside)

e. Les flavan-3-ols

Les flavan-3-ols forment un groupe hétérogène de flavonoïdes où sont inclus la catéchine, Le gallate d'épicatéchine, l'épigallocatechine, le gallate d'épigallocatechine, les proanthocyanidines, les théaflavines et les thearubigines. La formation des isomères de ce flavonoïde dépend du niveau d'hydroxylation d'anneau B en position C2 ou C3

f. Les anthocyanines

Elles sont responsables de différentes couleurs : orange, rouge, bleu et violet dans les plantes. Elles sont le résultat d'addition des sucres et/ou des acides organiques aux anthocyanidines aglycones. Les hydrates de carbone qui sont principalement attachés aux aglycones sont le glucose et le rhamnose, suivis par le galactose, la xylose et l'arabinose et parfois le gentiobiose, le rutinose et le soforose[23, 24].

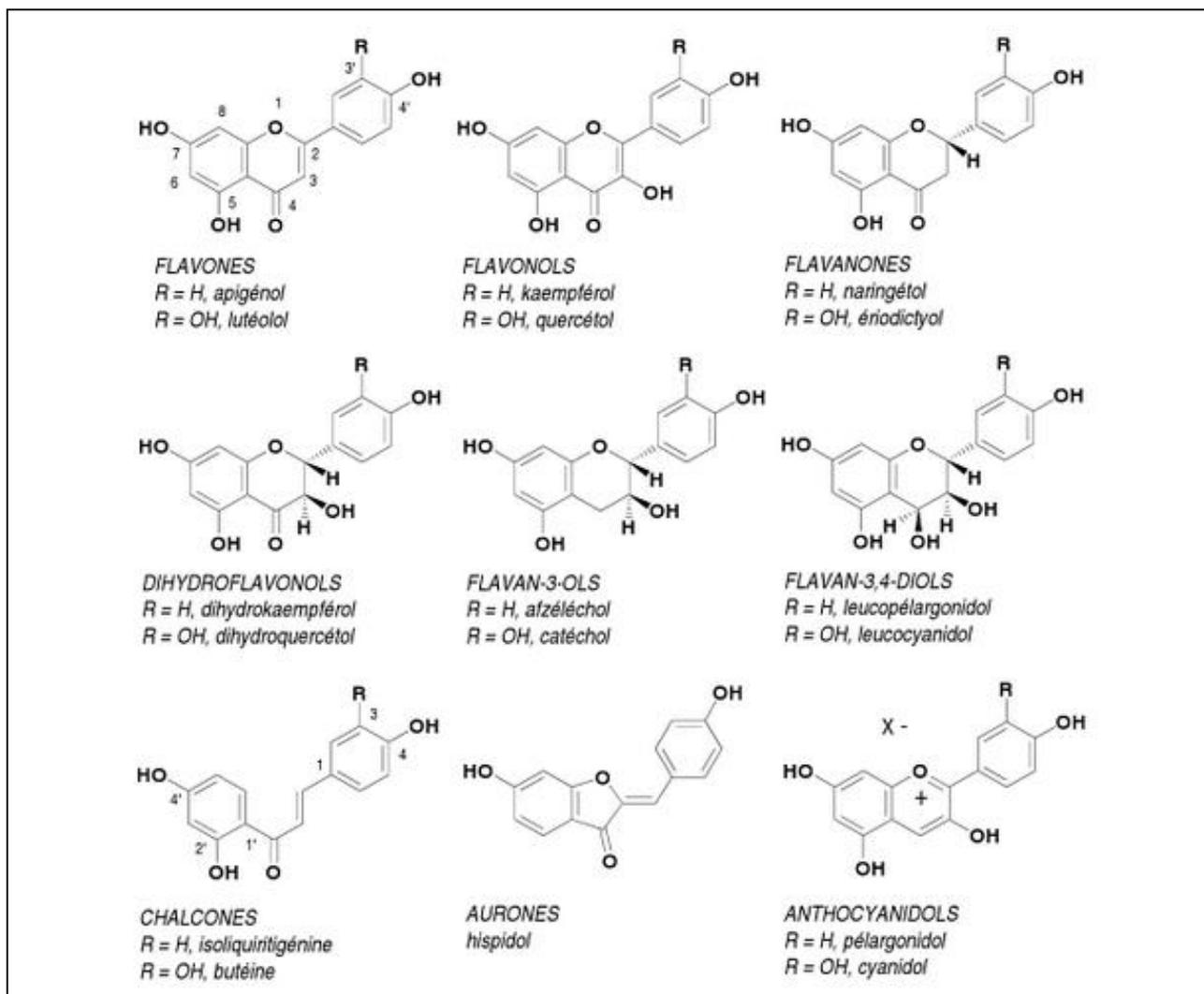


Figure II.3: Exemples de structures de flavonoïdes

II.1.1.2. Les non-flavonoïdes

Les acides phénoliques

Ce sont des composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. Ils sont représentés par deux sous-classes : les dérivés de l'acide hydroxybenzoïque et ceux de l'acide hydroxycinnamique

Dérivés de l'acide hydroxybenzoïque (C₆-C₁)

Ces acides sont très communs aussi bien sous forme libre que sous forme combinée à l'état d'esters ou d'hétérosides. Cette catégorie est abondante dans les végétaux et les aliments, notamment les épices, les fraises, certains fruits rouges et l'oignon dans lesquels les concentrations peuvent atteindre plusieurs dizaines de milligrammes par

kilogramme de fruits frais. Les dérivés de l'acide hydroxybenzoïque les plus répandus sont illustrés dans la figure suivante :

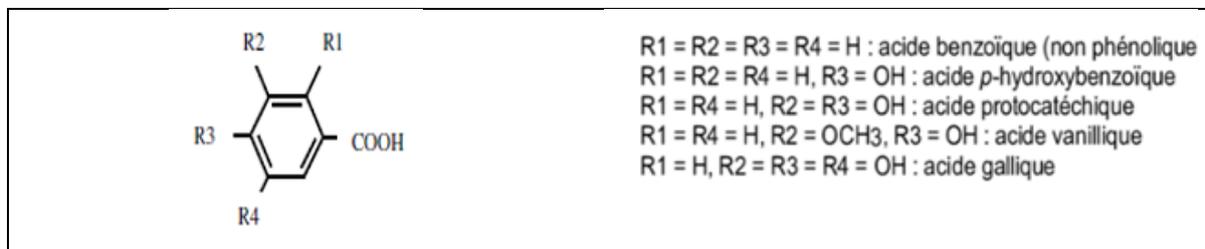


Figure II. 4 : Structures chimiques des acides hydroxybenzoïques[21]

Dérivés de l'acide hydroxycinnamique (C_6-C_3)

Ces composés ont une distribution très large. Rarement libres, ils sont souvent estérifiés et peuvent également être amidifiés ou combinés avec des sucres

(*O*-acylglucosides, *O*-arylglucosides) ou des polyols tels que l'acide quinique(Fig. II.5)

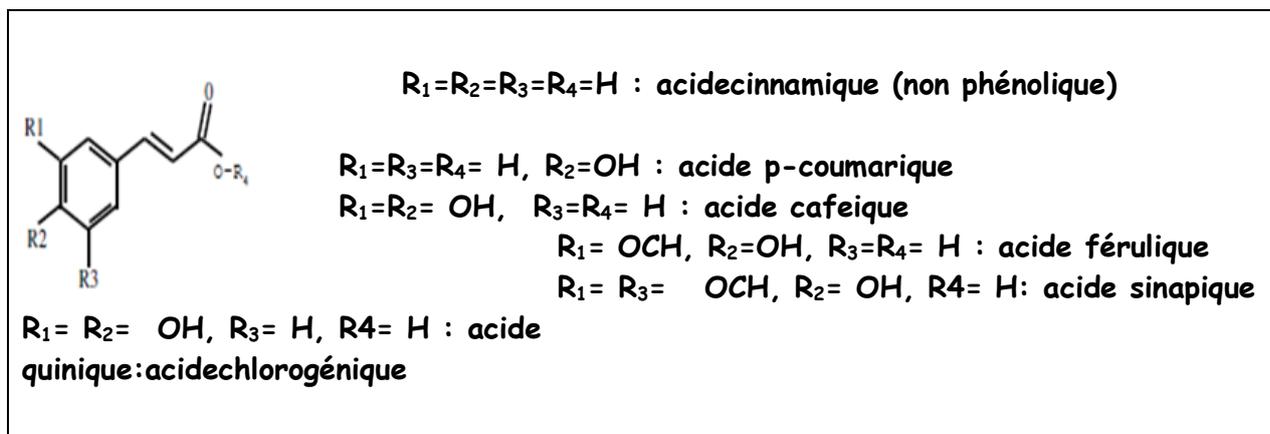


Figure II.5 : Structures chimiques des acides hydroxycinnamiques[25]

L'acide caféique est le principal représentant de cette catégorie. Il est présent dans de nombreux végétaux (graine de café, tomate, olive, pomme). Il représente 75 à 100% de la teneur totale en acides hydroxycinnamiques de la majorité des fruits, principalement sous forme d'ester de l'acide quinique (acide chlorogénique). Ce dernier est présent en très forte concentration dans la pomme (430 mg/kg) et dans le café, une seule tasse peut en contenir de 70 à 350 mg [24].

II.1.2. Les polyphénols du café

Les acides chlorogéniques et les dérivés de l'acide hydroxycinnamiques ainsi que les isoflavonessont les principaux composants de la fraction phénolique des grains de café vert [6, 26].

Les dérivés des acides hydroxycinnamiques possèdent un grand pouvoir antioxydant, c'est-à-dire qu'ils neutralisent les radicaux libres qui endommagent les cellules, ce qui a pour effet de renforcer les défenses immunitaires [27].

Au cours du traitement des grains de café vert l'acide chlorogénique peut être isomérisé, hydrolysé ou dégradé en composant de faibles poids moléculaires, ce qui donne un goût désagréable au café. Plus la torréfaction est poussée, plus les acides chlorogéniques seront dégradés donnant un café moins acide, mais leur effet bénéfique diminue également [2, 26].

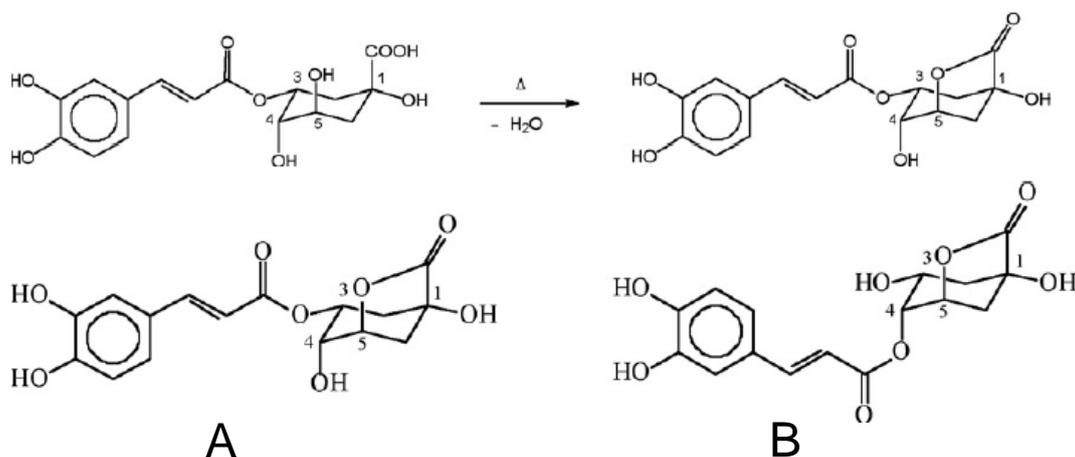


Figure II.6 : Evolution de l'acide chlorogénique durant la torréfaction
(A) : 3-caffeoylquinique-1,5- γ -lactone , (B) : 4-caffeoylquinique-1,5- γ -lactone

Les principales sous classes de l'acide chlorogénique rencontrées dans le café sont à titre d'exemples : les acides caféylquiniques et les acides caféylfêrulylquiniques, avec une moindre concentration [9, 26].

II.2. Les tanins

Le terme tannin est largement appliqué à tout grand composé polyphénolique contenant suffisamment d'hydroxyles et d'autres groupes (tels que les carboxyles) pour former parfois des formes complexes avec des protéines et d'autres macromolécules. Les tanins 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. Ils ont une masse molaire qui se situe entre 500 et 3000 g/mol.

Les tanins sont d'efficaces moyens de défense contre les herbivores, mais on suppose que leur rôle majeur dans l'évolution a été de protéger les plantes des attaques fongiques et bactériennes [28].

Du point de vue chimique, ils ont tous en commun le fait qu'ils présentent des groupements -OH phénoliques et qu'ils sont réactifs vis-à-vis des protéines à pH acide et se colorent en bleu-noir avec les sels de fer. Deux classes de composés chimiques sont englobées sous le même nom "tanins". Il s'agit en l'occurrence des tanins hydrolysable et tanins condensés. Leur seule propriété partagée est la capacité à former des complexes avec de nombreuses macromolécules tels que les protéines, les acides nucléiques et les polysaccharides. C'est également possible avec les ions métalliques ferriques et cuivriques. Cette propriété leur confère en conséquence les propriétés biologiques suivantes : fixation et inhibition enzymatique, piégeage des radicaux libres et activité antioxydante, effet antiseptique (antibactérien, antifongique, antiviral), prévention des maladies cardio-vasculaires [29].

II 2.1. Types de tanins

II.2.1.1 Tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables sont des esters constitués d'un noyau central -le glucose- et de chaînes latérales (en position 1, 2, 3, 4 ou 6 sur le glucose) comprenant 1 à n monomère (s) d'acide phénol. Parmi ces tanins on distingue plusieurs types :

- **Les tanins galliques** : qui sont les esters d'oses (glucose) et d'acide gallique.
- **Les tanins ellagiques**: qui sont des esters d'oses et d'acide ellagique.
- **Les tanins complexes** (ou tanin partiellement hydrolysable) : formé par une unité gallotanin ou ellagotanin comportant une liaison glycosidique avec un flavanol.

Des liaisons carbonées à carbone entre noyaux (liaisons biphenyle réalisées par couplage oxydatif), conduisent à des molécules ramassées plus rigides de solubilité diminuée dites les tanins éllagiques.

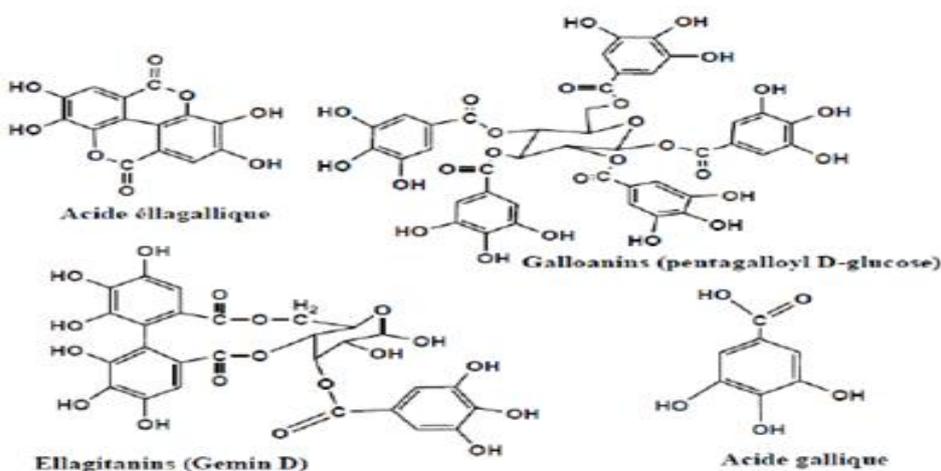


Figure II.7 : Structure chimique de différents tanins hydrolysables[24]

II.2.1.2. Tanins 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 de végétaux : gymnospermes et fougères [30].

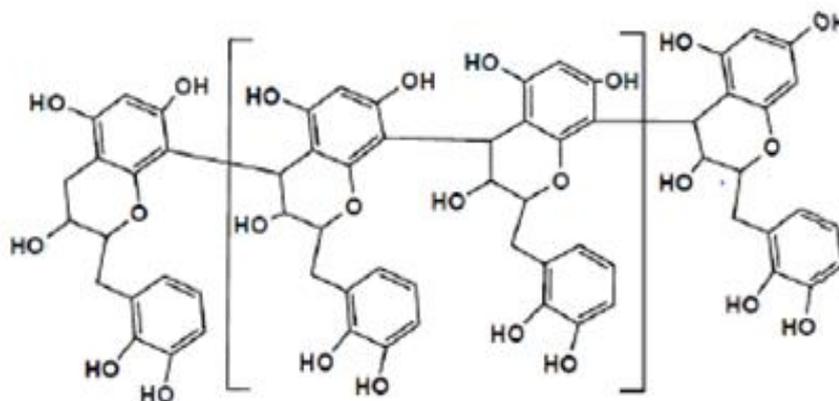


Figure II.8 : Structure chimique de tanins condensés [29]

II.2.2. Les tanins du café

Ces composés sont principalement abondants dans la pulpe du café, lequel contient aussi un tanin appelé acide cafétannique. Par ailleurs, quelques études ont prouvé que 98% des composés phénoliques de la pulpe de café sont de l'épicatéchine et de l'acide chlorogénique, comme elle contient également des oligomères de proanthocyanidines[2, 27].

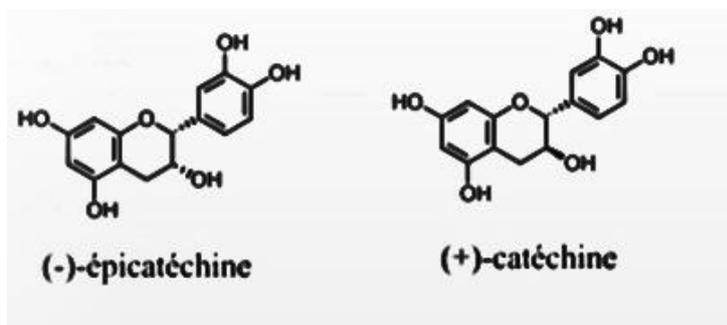


Figure II.9 : Structure de quelques tanins de la pulpe de café

II.3.Méthodes d'extraction des polyphénols

Les polyphénols font partie des principes actifs à haute valeur ajoutée extraits à partir de la matière végétale. Cette classe de produits naturels suscite actuellement beaucoup d'intérêt notamment à cause de leur pouvoir antioxydant. En effet, beaucoup d'auteurs ont étudié l'influence de différentes conditions d'extraction sur les rendements d'extraction de ces composés à partir de nombreuses sources végétales. La solubilité des composés phénoliques dépend de leur nature chimique dans la plante, qui varie de composés simples à fortement polymérisés. Les matières végétales peuvent contenir des quantités variables d'acides phénoliques, phénylpropanoïdes, anthocyanines, et tanins. Cette diversité structurale est responsable de la grande variabilité des propriétés physico-chimiques influençant l'extraction des polyphénols.

Par ailleurs, la solubilité des composés phénoliques est affectée par la polarité du solvant utilisé, par conséquent, il est très difficile de développer un procédé d'extraction approprié à l'extraction de tous les composés phénoliques de la plante. Il existe cependant des protocoles conventionnels appliqués tels quels ou avec l'apport des nouvelles techniques (techniques innovantes) combinant l'extraction conventionnelle avec d'autres facteurs accélérant l'extraction (extraction par micro-ondes, extraction par ultrasons, extraction sous haute pression hydrostatique, extraction par fluide supercritique ou par eau sous critique). Ces nouvelles méthodes permettent de pallier la dégradation des molécules actives par les hautes températures[31, 32].

Extraction par macération dans un mélange hydro alcoolique (extraction solide/liquide) :

La macération est une opération qui consiste à laisser séjourner la matière végétale dans un solvant. Dans le cas des polyphénols et flavonoïdes, il s'agit souvent de mélange hydroalcoolique (méthanol/eau ou éthanol/eau à 80/20 ou 70/30 v/v).

Pour se faire, une masse déterminée de la matière végétale est mise en suspension dans le mélange hydroalcoolique chauffé. Lorsqu'il est possible, l'agitation est maintenue durant tout le temps de séjour de la poudre végétale dans le solvant. Après une macération de 24 heures, le mélange est filtré et l'opération est reprise 2 fois avec les résidus solides dans un nouveau volume du même solvant à chaque fois. Les macéras hydroalcooliques des 3 opérations sont réunis pour subir une évaporation ou une concentration du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Il est également possible d'utiliser de l'eau chaude pour réaliser cette extraction selon le même protocole.

Concernant les tanins, leur solubilité dans l'eau dépend de leur poids moléculaire et de leur degré de polymérisation. Ils sont également solubles dans l'acétone et les alcools, c'est pourquoi l'optimum de rendement de leur extraction est généralement obtenu par des solutions acétone-eau ou méthanol-eau [32].

Ces généralités sur les principaux métabolites secondaires notamment les polyphénols nous ont permis de constater que ces derniers sont en teneurs importantes dans le café ce qui permet d'envisager des applications non pas avec le café lui-même mais plutôt les résidus (ou déchets) générés par la consommation de cette boisson très populaire à travers le monde. L'activité antioxydante est l'une des applications très importante de cette catégorie de produits naturels.

II.4. Dosage des composés phénoliques

II.4.1 Dosage des polyphénols totaux

La méthode la plus utilisée pour l'évaluation quantitative des composés phénoliques dans les extraits est basée sur leur capacité à réduire le mélange d'acides (acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$)) constituant le réactif de Folin-Ciocalteu de couleur jaune. Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène avec formation d'un complexe bleu qui absorbe à 750 nm. L'acide gallique est utilisé comme référence. Une gamme de solutions de concentrations connues permettra de tracer la courbe d'étalonnage.

Ce test est réalisé en mélangeant un volume d'eau distillée, un autre d'extrait (ou d'étalon) à une concentration donnée et un volume de réactif Folin-Ciocalteu. Le milieu est mélangé à l'aide d'un vortex. Une solution de carbonate de sodium à 20 % (m/v) est ajoutée. Le mélange réactionnel est finalement laissé incuber durant 2 heures à l'obscurité. L'absorbance est lue à **750 nm** contre le témoin.

Les valeurs de concentrations seront directement lues à partir de la droite d'étalonnage de la solution de référence (acide gallique). La concentration en polyphénols de l'échantillon est exprimée en mg d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait sec ou de matière sèche [29].

II.4.2 Dosage des flavonoïdes totaux

Le dosage des flavonoïdes est réalisé en utilisant la méthode colorimétrique basée sur l'oxydation des flavonoïdes par des réactifs incolores de nitrite de sodium ($NaNO_2$) et de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$). Le Trichlorure d'aluminium forme un complexe jaune avec les flavonoïdes et la soude forme un complexe de couleur rose qui absorbe dans le visible à 510 nm.

Ce test est réalisé en mélangeant trois solutions. La première est une solution aqueuse de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) à 10 % (m/v). La deuxième est une solution de nitrite de sodium ($NaNO_2$) à 5 % (m/v) dans de l'eau distillée, et, enfin, la troisième est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) à 1 M. L'absorbance du mélange est lue immédiatement à 510 nm contre le témoin [29].

La quercétine est utilisée comme référence pour préparer une gamme de solutions de concentrations connues pour tracer la courbe d'étalonnage.

Les valeurs de concentration en flavonoïdes seront directement lues à partir de la droite d'étalonnage et la concentration de l'échantillon est exprimée en mg d'équivalent de l'étalon (la quercétine) par gramme d'extrait sec ou de matière sèche.

CHAPITRE III

GENERALITES SUR LES ACTIVITES ANTI-OXYDANTE



III. GENERALITES SUR LES ACTIVITES ANTI-OXYDANTE ET INHIBITION DE CORROSION

III.1. L'activité antioxydante

III.1.1. Radicaux libres

Définition

Un radical libre est une espèce chimique (atome ou molécule) contenant un électron non apparié dit célibataire. Ce déséquilibre n'est que transitoire et est comblé par l'acceptation d'un autre électron ou par le transfert de cet électron libre sur une autre molécule. Ces radicaux libres sont électriquement neutres ou chargés (ioniques), Ils sont des espèces réactives de l'azote (RNS) ainsi que espèces réactives de l'oxygène (ROS). Des exemples sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Principaux radicaux libres avec leurs formules chimiques.

Les radicaux libres	Structures chimiques
Radical hydroxyle	OH°
Radical hydroperoxyde	HOO°
Radical peroxyde	ROO°
Radical alkoxyde	RO°
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2
Peroxynitrite	ONOO°
Anion superoxyde	$\text{O}_2^{\circ-}$

Les radicaux libres sont produits en permanence en faible quantité comme les résidus des réactions énergétiques, de défense ou les médiateurs tissulaires, cette production physiologique est parfaitement maîtrisée par des systèmes de défense. Lorsqu'ils sont en

surcharge, ils ne peuvent pas être détruits, alors leur accumulation dans le corps provoque le stress oxydatif[33].

III.1.2. Stress oxydatif

- **Définition**

On peut définir la notion de stress oxydant comme l'incapacité de l'organisme à se défendre contre l'agression des espèces oxygénées activées, suite à un déséquilibre lié, soit à une diminution de la capacité de défense antioxydant, soit à une production accrue d'DRO(Dérivés réactifs de l'oxygène).

III.1.3. Pathologie associées au stress oxydant

Le stress oxydant est la cause principale du développement de nombreuses pathologies. Il est potentiellement impliqué dans le développement du vieillissement ou de pathologies associées à ce dernier, le cancer (oxydation de l'ADN), maladies cardio-vasculaires (oxydation des lipides) aussi l'augmentation du stress oxydant semble impliqués dans l'apparition des complications du diabète [33].

III.1.4. Systèmes antioxydants

- **Définition**

Le terme "antioxydant" est défini par plusieurs façons dans la littérature. Ce terme signifie "quelque chose qui est opposé à l'oxydation, résistant à l'oxydation ou qui inhibe les réactions induites par l'agent oxydant. Un antioxydant peut être donc défini comme toute substance ou molécule capable de réduire les effets de l'oxygène, significativement, de retarder ou empêcher l'oxydation[33].

Les antioxydants sont capables de piéger les radicaux libres en captant l'électron célibataire et en les transformant en molécules ou en ions stables ou bien en leur donnant un H.

III.1.5. Origine ou sources des antioxydants

On distingue deux sources d'antioxydants: l'une est endogène représentée par des enzymes (antioxydants enzymatiques) l'autre est exogène apportée par l'alimentation essentiellement les fruits et les légumes (antioxydants non enzymatiques).

Ces derniers sont divisés en antioxydants métaboliques et antioxydants nutritifs:

- **Les antioxydants métaboliques:** ce sont des antioxydants endogènes exemple, l'acide lipéique, glutathion, L-arginine, mélatonine, acide urique, bilirubine, protéines chélatant les métaux, transferrine, etc[33].

- **Les antioxydants nutritifs:** Ce sont des antioxydants exogènes, exemples : la vitamine E, la vitamine C, les caroténoïdes, trace métaux (sélénium, manganèse, zinc), polyphénols, oméga-3 et les acides gras oméga-6, ...

Le tableau III.2 suivant montre quelques principaux antioxydants enzymatiques et non enzymatiques :

Tableau III.2: Différents types des antioxydants

Les antioxydants enzymatiques (endogènes)	Les antioxydants non enzymatiques (alimentaires)
la catalase (CAT)	vitamine C
la glutathion peroxydase (GPx)	vitamine E
la glutathion réductase (GRx)	caroténoïdes
Superoxydedismutase (SOD)	Flavonoïdes

III.1.6. Méthodes d'évaluation des propriétés antioxydants in vitro

Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer l'activité antioxydant des molécules pures et d'extraits. Elles peuvent être classées en deux groupes selon deux mécanismes :

- soit par le transfert d'atome d'hydrogène,
- Soit par le transfert d'un simple électron.

Les techniques du premier groupe sont employées pour évaluer la peroxydation lipidique en utilisant un substrat lipidique ou lipoprotéique. La quantification de cette propriété est exprimée par la mesure du degré d'inhibition de l'oxydation.

Les méthodes du deuxième groupe sont celles qui interviennent dans la mesure de l'habilité du piégeage des radicaux libres. Elles comportent le balayage du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), de l'acide hypochloreux (HOCl), de l'hydroxyle, (•OH) des anions superoxyde (O₂⁻), du peroxyde (ROO•) et de l'oxyde nitrique (NO•) Parmi ces techniques, nous citons :

- la méthode d'ORAC (Capacité d'absorbance du radical de l'oxygène)
- la méthode d'ABTS (2,2-azinobis (3-éthyle-benzothiazoline-6-sulphonate) ou TEAC (Capacité antioxydante équivalente de Trolox)
- la méthode FRAP (Capacités réductrices ferriques d'antioxydants)
- la méthode du radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) [34].

III.1.7. Exemple des tests antioxydants

Il existe de nombreux tests qui permettent d'évaluer l'activité antioxydante, les plus fréquents seront passés en revue dans la partie qui va suivre.

III.1.7.1. Mesure du pouvoir de piégeage du radical diphenyldicrylhydrazyl (DPPH°)

Puisque le principal mécanisme d'action antioxydant des polyphénols et des flavonoïdes est le piégeage des radicaux libres, plusieurs méthodes ont été développées pour évaluer l'activité antioxydante des extraits des végétaux par le piégeage de radicaux libres synthétiques du commerce. Les radicaux les plus fréquemment utilisés sont le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) et l'acide 2,2-O-azino-bis (3-ethylbenzoline-6-sulphonique) (ABTS).

La méthode utilisant le DPPH reste parmi les méthodes les plus simples, les plus rapides et les plus efficaces à cause de la grande stabilité du radical organique DPPH. Ce dernier possède une absorption caractéristique à $\lambda=523$ nm [35, 36].

Après 30 min d'incubation à l'obscurité de la solution contenant le radical DPPH (de couleur violette) et l'extrait (ou la molécule) à tester à différentes concentrations, l'absorbance de la solution est mesurée à 523 nm contre un blanc (solution contenant uniquement le radical DPPH et le solvant). On note que la coloration violette vire vers le jaune. Ce changement de couleur est dû à la réduction du radical DPPH [36].

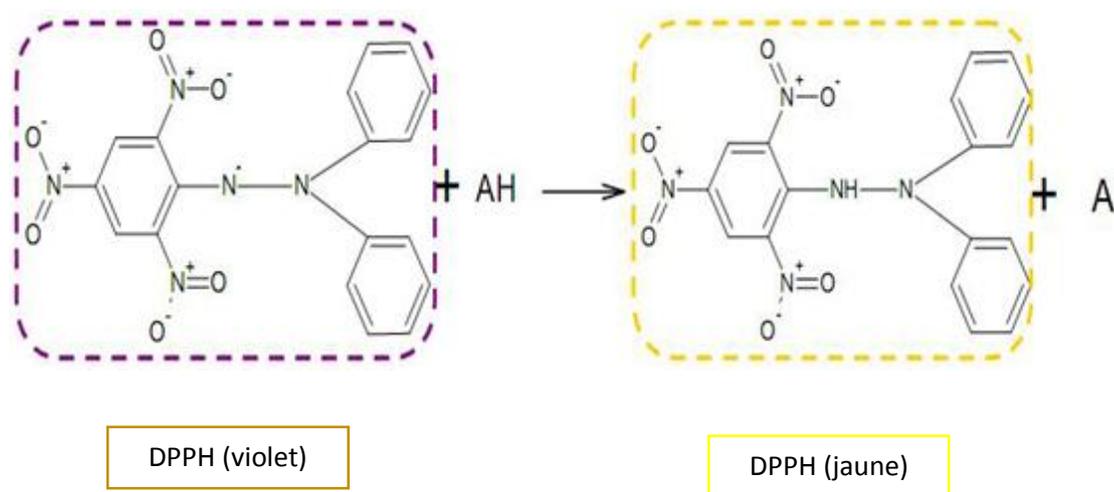


Figure III.1 : Structure chimique du radical DPPH et celle de sa forme réduite

L'activité antioxydante est évaluée dans ce cas par les deux paramètres suivants:

➤ **Pourcentage d'inhibition :**

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

$$I(\%) = \frac{A_{blanc} - A_{éch}}{A_{blanc}} \times 100$$

A blanc : Absorbance mesurée pour le blanc (solution de DPPH seul).

A_{ech} : Absorbance mesurée pour chaque échantillon (Solution de DPPH avec la molécule ou l'extrait à tester).

➤ **Paramètre IC₅₀ :**

L'IC₅₀ ou la concentration inhibitrice de 50 % du radical libre DPPH (aussi appelée EC₅₀ pour Efficient Concentration 50%), est définie comme étant la concentration d'antioxydant, requise pour diminuer la concentration initiale du radical DPPH° de 50%. Elle est inversement liée à la capacité antioxydante. Plus la valeur de l'IC₅₀ est faible, plus l'activité antioxydante d'un composé est importante.

Les IC₅₀ sont déterminées graphiquement par les régressions linéaires des pourcentages d'inhibition de DPPH° en fonction des différentes concentrations des extraits testés.

III.1.7.2. Test de réduction de fer: ferric reducing antioxidant power FRAP

C'est une méthode simple et rapide pour l'évaluation de l'activité antioxydante. La détermination de cette dernière est basée sur la capacité des composés candidats à réduire le complexe fer ferrique Fe³⁺/ferricyanide de couleur jaune à la forme fer ferreux Fe²⁺/ferricyanide de couleur bleu-vert. La lecture est effectuée par la mesure de l'absorbance à 700 nm contre un blanc contenant les mêmes quantités de réactifs en remplaçant l'extrait par de l'eau distillée. Une augmentation de cette absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des extraits testés [37, 38].

III.2. Inhibition de la corrosion des métaux

III.2.1. La corrosion

Le terme de corrosion provient du latin « *corrodere* », qui signifie ronger, attaquer. La corrosion affecte tous les métaux. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier [39].

C'est une réaction lente, régulière et irréversible du métal impliquant ses propriétés physiques et chimiques. [40]La corrosion est ainsi devenue un domaine extrêmement polyvalent où l'on peut confronter quotidiennement les résultats les plus avancés de la recherche fondamentale et l'expérience acquise par la pratique industrielle

Plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développés, parmi lesquels l'utilisation des inhibiteurs de corrosion synthétiques ou naturels. En effet, l'activité d'inhibition dans beaucoup d'extraits végétaux pourrait être due à la présence de

constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc. Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques tous rencontrés dans le café et ses déchets.

III.2.2. Inhibiteurs de la corrosion des métaux

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif " [41].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [42].

L'action des inhibiteurs de corrosion peut être décrite de plusieurs façons. Le principe actif de la molécule inhibitrice peut former un film protecteur ou une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'acier, stoppant ainsi l'effet des ions agressifs du milieu [39].

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisations.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité [42].
- La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou une protection temporaire, durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, nettoyage, décapage...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage [32].

III.2.3. Types de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou biochimique (bactérienne).

a. Corrosion chimique

C'est une réaction chimique hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide. C'est la dégradation d'un matériau par rapport à son environnement. Elle se fait par l'attaque d'un métal par soit un autre métal (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4)[41].

Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique [43].

b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 . Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire.

Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément. La corrosion électrochimique peut être à titre d'exemples : uniforme, localisée, par piqûres, sous contrainte, par fatigue ou atmosphérique[41].

c. Corrosion biologique ou bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure [41].

Certaines bactéries comme *Desulfovibrio desulfuricans* réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut se former. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées, les structures immergées et les pipelines pétroliers [44].

III.2.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- La voltamétrie cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique
- Méthode d'évolution de l'hydrogène
- Méthode thermométrique

III.3. Les inhibiteurs de synthèse

Les composés synthétiques contenant des liaisons multiples et des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène sont des inhibiteurs efficaces, mais leur temps de traitement, leur coût et leur nature toxique ont conduits les chercheurs à rechercher des alternatives. En effet, la plupart des composés qui constituent ces inhibiteurs sont chers et toxiques pour l'homme et l'environnement. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution [32,39, 45, 46].

La toxicité de ces inhibiteurs organiques a ouvert la voie à l'exploration de l'utilisation d'inhibiteurs de produits naturels non toxiques, respectueux de l'environnement et biodégradables.

III.4. Les substances naturelles comme inhibiteur de corrosion

Récemment, les extraits de plantes ont connu un grand intérêt en tant que source respectueuse de l'environnement, facilement disponible et renouvelable pour une large gamme d'inhibiteurs. En effet, les extraits de plantes sont considérés comme une source incroyablement riche en composés chimiques naturels diversement fonctionnalisés qui peuvent être obtenus avec un faible coût comparés aux inhibiteurs de synthèse. Dans la littérature, nous trouvons de plus en plus de travaux décrivant l'utilisation des Inhibiteurs d'origine naturelle tels que les extraits végétaux pour la protection de métaux dans divers types d'environnements (acide, électrolyte,...) [30, 31, 33]. Il existe également des exemples de molécules testées pour leur potentiel inhibiteur de corrosion à l'exemple Noreen et al. Ont étudié l'effet de la caféine contre la corrosion de l'acier en milieu chloruré en absence et en présence de caféine et de Mn^{2+} ont été évalués, ce travail aboutit aux conclusions suivantes

- Lorsqu'elle augmente La concentration d'ion Mn^{2+} l'efficacité inhibitrice EI du système caféine augmente progressivement puis diminue.
- Lorsque diverses concentrations de dodécylsulfate de sodium sont ajoutées au système caféine- Mn^{2+} l'EI diminue d'abord puis progressivement augmente
- Quand le pH augmente l'EI du système caféine- Mn^{2+} augmente, l'EI maximale est atteinte apH= 7, une nouvelle augmentation de La valeur du pH abaisse l'EI[47]

CHAPITRE IV :

LE MARC DU CAFE



IV. LE MARC DU CAFE

IV.1. Définition

C'est le résidu de la percolation du café en poudre soit par de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau dans le but de préparer une boisson considérée parmi les plus populaires dans le monde. Ce déchet est produit aussi bien à l'échelle domestique qu'industrielle. Il possède une granulométrie fine, une humidité élevée, une charge organique et une acidité notables.



Figure IV.1 : Aspect du marc de café épuisé (SCG) [1].

IV.2. Compositions Chimiques

La composition chimique du marc de café (SCG) est très variable. En effet, elle dépend entre autres de la variété du café, de la voie de traitement des fruits (humide ou sèche), leur torréfaction et des procédés de leur transformation.

Ce déchet est constitué de glucides, de lipides, en passant par les protéines et sans oublier les minéraux et les molécules bioactives dont les antioxydants. Le marc du café (SCG) est généralement plus riche que la peau d'argent (CS).

Le tableau suivant décrit une comparaison de la composition minérale entre deux échantillons de marc du café (EC1 et EC2) décrite dans l'étude de Pujol et al, 2013[48].

Les résultats de cette étude ont été illustrés sur l'histogramme suivant :

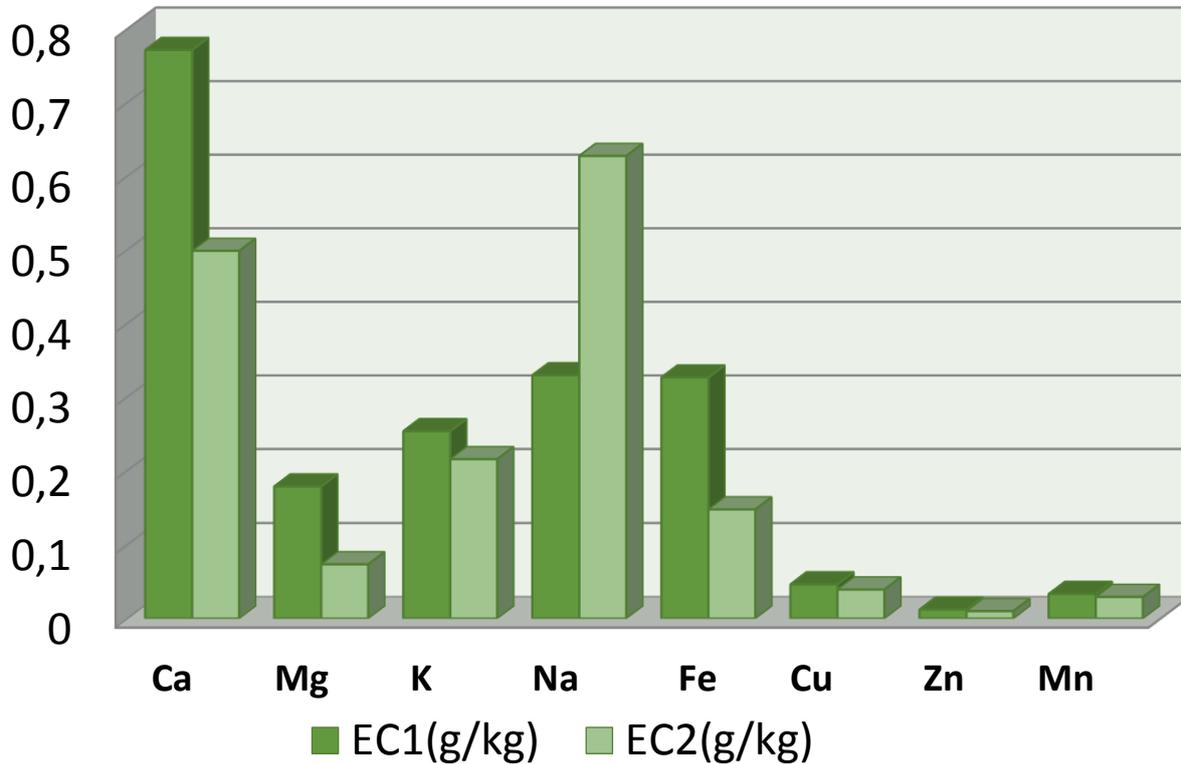


Figure IV.2 : Comparaison de la composition minérale entre deux échantillons de marc du café [48]

Les éléments les plus présents cités dans l'ordre décroissant dans cette étude sont le calcium suivi du sodium et le fer. Cette composition varie beaucoup d'une étude à l'autre, à titre comparatif dans le travail de Carassou, 2015, les premiers éléments classés dans l'ordre décroissant ont été donnés comme suit : K (8824 ± 4662), Mg (2201 ± 1341), P (1534 ± 503) et Ca (349 ± 122) [3].

La richesse de ce marc en sucre (45.3 %, m/m) notamment les polysaccharides, est documentée dans plusieurs travaux. Parmi ces sucres, les plus abondants sont l'hémicellulose constituée de mannose, arabinose et de galactose (36.7 % m/m) suivie de la cellulose (polymère du glucose) avec une teneur de 8.6% (m/m). Ce déchet se présente ainsi comme source renouvelable potentielle pour les polysaccharides [50].

Le **tableau IV.2** montre une comparaison de la composition chimique d'échantillons de marc du café (SCG) et celle de la peau d'argent (CS) décrits dans de la littérature [50].

Tableau IV.2: Comparaison de la Composition chimique entre la peau d'argent du café (CS) et celle du marc du café épuisé (SCG)[1, 50]

Composants (g /100g)	[1]				[50]	
	CS		SCG		CS	SCG
	A	B	C	D	E	F
Cellulose (glucose)	Nd	17,8	8,6	Nd	44	82
Hémicellulose	Nd	13,1	36,7	Nd	17,9	8,6
Xylose	Nd	4,7	0,0	Nd	Nd	Nd
Arabinose	Nd	2,0	1,7	Nd	Nd	Nd
Galactose	Nd	3,8	13,8	Nd	Nd	Nd
Mannose	Nd	2,6	21,2	Nd	Nd	Nd
Protéines	18,6	16,2	13,6	Nd	1,2-18,6	13,6
Graisses	2,2	Nd	Nd	Nd	2,2	6
Cendres	7,0	4,7	1,6	Nd	4,7-7,0	1,6
Extractives	Nd	15,0	Nd	Nd	Nd	Nd
Fibres totales	62,4	Nd	Nd	Nd	62,4	60,5
Soluble	53,7	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Insoluble	8,8	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Matière organique	Nd	Nd	Nd	90,5	Nd	Nd
Azote	Nd	Nd	Nd	2,3	3	2,3
Azote /carbone (C/N)	Nd	Nd	Nd	22/1	Nd	Nd
Carbone C	Nd	Nd	49,7	49,7	Nd	Nd

Nd : non déterminé

A/B/C/D/E/F : des échantillons

L'écart constaté entre certaines valeurs pour les différents constituants dans les deux échantillons de SCG est très élevé, comme c'est le cas pour la cellulose et l'hémicellulose qui passe de 8.6% à 82 % et 8.6 à 36.7 respectivement. Ceci traduit une fois de plus, la variabilité de la composition de ce marc du café .Par ailleurs, on note la présence de l'azote, du carbone, des fibres alimentaires, des protéines et des cendres pour lesquels les teneurs ne varient pas fortement. Une importante valeur de la teneur en matière organique est également constatée.

De nombreuses études ciblant la composition phénolique du marc de café sont rapportées dans la littérature. Celui-ci doit partager globalement les mêmes composés avec la boisson et le grain torréfié, seules les proportions diffèrent. En effet, la torréfaction conduit à des pertes drastiques comme c'est le cas pour l'acide chlorogénique. Son contenu final dans ce déchet reste toutefois encore relativement important par rapport aux autres sources alimentaires offrant ainsi la possibilité de l'exploiter comme source pour cet antioxydant intéressant.

Globalement, dans la littérature la teneur en polyphénols totaux varie entre 13 et 18 mg équivalent d'acide gallique par gramme de marc de café. Parmi ces polyphénols, les principaux sont les flavonoïdes, l'acide protocatéchique et l'acide chlorogénique.

En effet, l'acide chlorogénique (ester de l'acide quinique et d'une unité ou deux d'acide caféique) est le constituant phénolique majoritaire, rappelons qu'il présente une teneur d'environ 12 % dans les grains de café verts. Sa teneur varie dans le marc selon plusieurs facteurs, dont la variété du café utilisé et le procédé de préparation de la boisson. Notons que celui-ci étant plus important dans le marc de café arabica que dans le marc de café robusta [51].

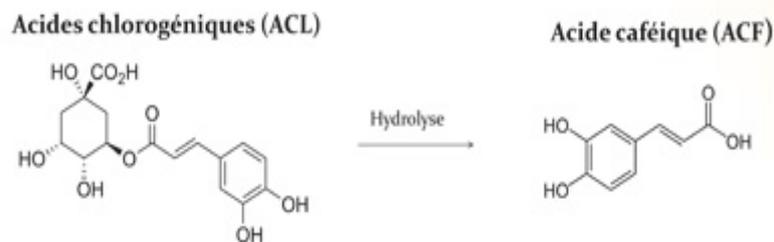


Figure IV.3 : Structure des acides chlorogénique et caféique

Par ailleurs, le marc du café contient plusieurs tanins. Parmi eux, la catéchine, la gallocatéchine, la gallocatéchine galate et l'acide chébulique. La catéchine est un antioxydant puissant qui possède une action complémentaire à la vitamine C. Les tanins ne sont pas les seuls antioxydants présents. Ce marc contient également des flavonoïdes, tels que la quercétine [3].

Dans l'étude de C.D.Pujol et al, 2013, la teneur en composés polyphénoliques totaux et en tanins condensés a été évaluée dans les extraits à l'éthanol, à l'eau et à une solution de NaOH 1% dans 2 échantillons de marc de café EC1 et EC2. Les résultats, exprimés en milligramme d'équivalent d'acide gallique (EAG mg/g d'extrait) (tableau VI.2), ont montré la teneur la plus élevée en composés polyphénoliques et en tanins condensés dans les extraits aqueux basiques NaOH 1% pour les 2 échantillons étudiés. Il est important de souligner que les tanins condensés représentaient de 60 % à 100 % de la composition phénolique de ces extraits [48].

Tableau IV.2 : Teneur en polyphénols totaux et en tanins condensés exprimés en milligramme d'équivalents d'acide gallique (EAG) dans différents extraits de deux échantillons de marc du café (EC1) et (EC2)[48].

	EC 1	EC2
Extraits	Polyphénols totaux (EAG mg/g)	
EtOH	1,23	0,75
H ₂ O	0,34	0,17
NaOH 1%	4,22	4,54
Tanins condensés (EAG mg/g)		
EtOH	0,97	0,51
H ₂ O	0,34	0,17
NaOH 1%	2,47	2,93

Les travaux de T.Conde et al, 2016 ont ciblé les extraits du marc du café (SCG) et de la peau d'argent (CS) obtenus en utilisant une nouvelle méthode d'extraction. Cette dernière consistait en un prétraitement hydrothermal doux à 120 ° C, pour 20 min, en utilisant un rapport liquide (eau)-solide de 20 mL / g. La teneur en polyphénols totaux a été exprimée en équivalents d'acide gallique EAG/g de matière sèche. Elle était de 32.92 mg EAG / g pour le SCG et 19.17 mg EAG / g pour le CS. La valeur relative au SCG est plus importante que celle du CS. De plus, cette valeur peut être considérée comme très élevée comparée aux valeurs données dans la littérature. Concernant les teneurs en flavonoïdes quantifiées, elles étaient respectivement de 8.29 et 2.73 mg équivalents de quercétine/g de SCG et CS, montrant une richesse plus importante pour le SCG comparé au CS[51].

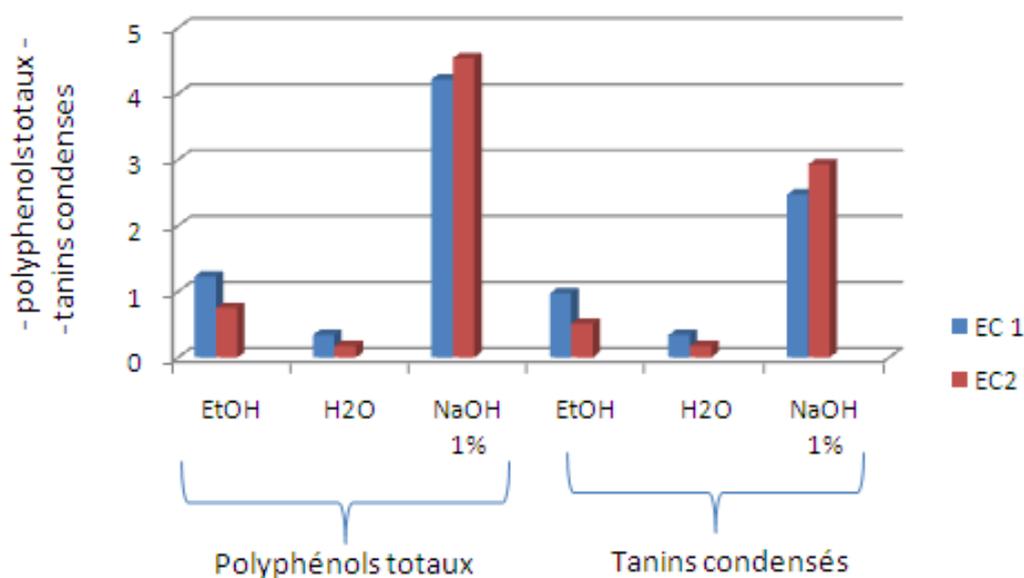


Figure IV.4 : Teneur en polyphénols totaux et en tanins condensés exprimés en pourcentage massique d'équivalents d'acide gallique (EAG) dans différents extraits de deux échantillons de marc du café (EC1) et (EC2)[48].

Une étude récente menée par M.R. Gigliobianco et al, 2020 a eu pour objectif l'optimisation des conditions d'extraction des polyphénols totaux à partir des échantillons de marc du café récoltés dans les bars à café utilisant exclusivement des poudres de café 100% Arabica (café expresso) ainsi que la peau d'argent (CS). L'eau a été utilisée comme solvant en variant la température de l'extraction (60, 80 ou 100°C) et le volume du solvant. Le temps de macération a été cependant maintenu à 30 min. Les valeurs obtenues pour les teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes étaient plus importantes dans le marc du café (SCG) comparées à celle de la peau d'argent (CS) comme le montre le tableau IV.4.

Tableau IV.3 : Teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes dans le marc du café (SCG) et la peau d'argent (CS)[52].

	SCG	CS
Polyphénols (mg EAG /g)	32.92 ± 2.37	19.17 ± 1.06
Flavonoides (mgEAG /g)	8,29 ± 0,67	2,73 ± 0,76

Les résultats de cette étude ont été comparés à ceux donnés dans la littérature concernant le dosage des polyphénols totaux dans les extraits issus des deux déchets SCG et CS, et ce en utilisant différentes méthodes et conditions d'extraction. Les deux tableaux suivants IV.5 et IV.6 illustrent les résultats obtenus dans la littérature

Tableau IV.4 : Obtention des polyphénols totaux du marc de café (SCG) par différentes méthodes et conditions d'extraction [52]

Marc du café SCG		
Méthodes d'extraction	Conditions	Polyphénols totaux (EAGmg/gSCG)
Soxhlet	Eau, 50 mL/3g SCG, 100° C, 1h	10,2
	Eau, 50 mL /3g SCG, 100° C, 3h	13,6
Extraction solide - liquide	Méthanol 60%, 40 mL/g SCG, 60-65° C, 90 min	16
	Méthanol 50%, 25 mL/g SCG, 60-65° C, 90 min	18
	Eau, 40 mL /g SCG, 60-65° C, 90 min	7,4
	Ethanol 60%, 50 mL / g SCG, 60° C, 30 min	28,26
	Eau, 50 mL /g SCG, 60° C, 30 min	19,62
	Eau, 50 mL/3g SCG,80° C, 10 min	17,4
Culture à l'état solide de micro-organismes	<i>Penicillium purpurogenum</i> , 5x10 ⁵ spores /g SCG, 70% humidité 30° C, 6 jours	7,02
	<i>Neurospora crassa</i> , 5x10 ⁵ spores /g SCG, 70% humidité, 30° C, 6 jours	6,5
Prétraitement hydrothermal doux	Eau, 20mL / g SCG, 120° C, 20 min	32,92

Tableau IV.5 : Obtention des polyphénols totaux de la peau d'argent du café (CS) par différentes méthodes et conditions d'extraction
[52]

La peau d'argent (CS)		
Méthodes d'extraction	Conditions	Polyphénolstotaux (mg GAE/g CS)
Soxhlet	Isopropanol 60%, 10 mg/g C. 27° C	13,2
Extraction solide-liquide	Ethanol 60%, 35 mL/g CS, 60-65° C, 30 min	13
	Eau, 50 mL/g CS, 25° C, 1h	6
	Eau, 50 mL/g CS, 80° C, 1h	7
	0,1 M HCL, 50mL/g CS 25° C, 1 h	5
	0,1 M HCL, 50mL/g CS 80° C, 1 h	7
	0,1M NaOH, 50 mg / g CS, 25° C, 1h	5
	0,1 M NaOH, 50 mg / g CS, 80° C, 1h	8
	Extraction d'eau sous-critique	Eau, 50 mL / g CS, 180° C 10 min
Culture à l'état solide de micro-organismes	<i>Penicillium purpurogenum</i> , 5 x 10 ⁵ CS spores; 70% humidité, 30° C, 6 jours	3,47
	<i>Neurospora crassa</i> , 5 x 10 ⁵ spores / g CS, 70% humidité, 30° C, 6 jours	2,92
Prétraitement hydrothermal doux	Eau, 20 mL/g CS, 120° C, 20 min	19,17

Pour mieux constater l'effet des conditions d'extraction sur la teneur en polyphénols totaux dans les extraits SCG et CS, nous avons sélectionnées uniquement les résultats des études ayant utilisées les même conditions d'extraction pour les deux déchets

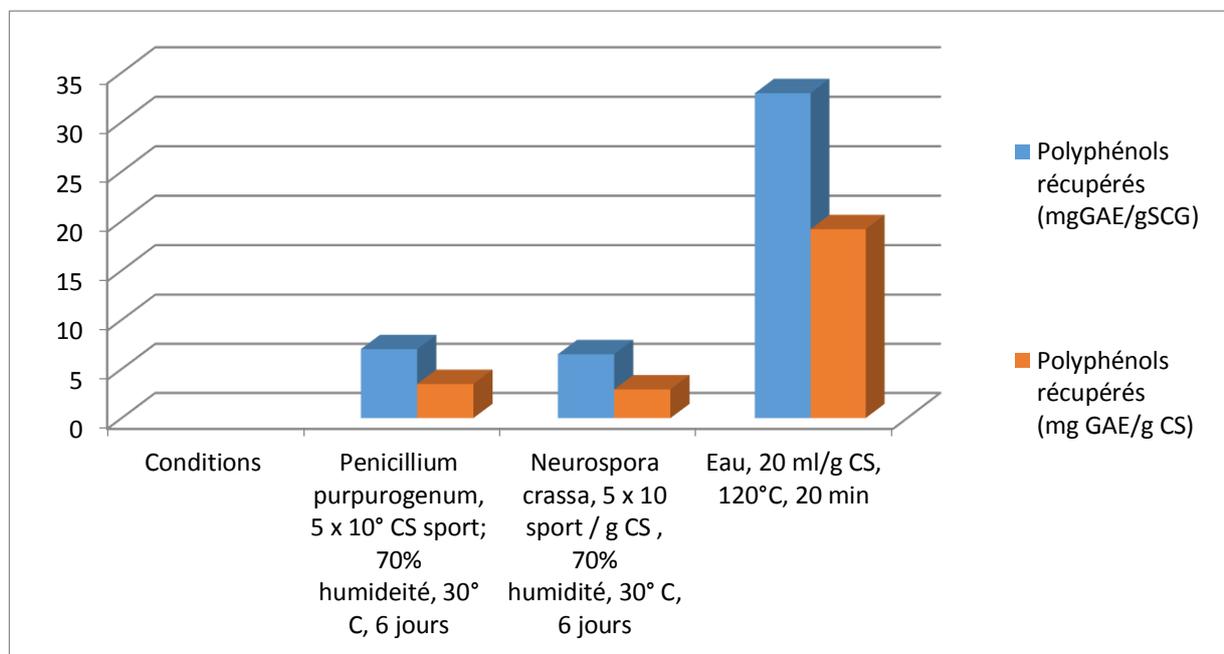


Figure IV.5 : Obtention des polyphénols totaux de marc du café (SCG) et la peaux d'argent (CS) par diffèrent méthodes d'extraction.

Les valeurs tabulées obtenues pour les teneurs en polyphénols totaux dans les deux déchets varient de 6.5 à 32.92 mg EAG/g pour le SCG tandis que, elle passe de 2.92 à 22 pour le CS. Globalement, ces valeurs étaient plus élevées pour les extraits du marc du café (SCG) comparées au second déchet (CS).

Il a été noté que les conditions d'extraction adoptées dans l'étude de l'équipe de M.R Gliobianco, 2020, ont permis de donner la meilleure teneur en polyphénols (32.92 mg EAG/g) dans l'extrait du marc du café (SCG), ce qui n'était pas le cas pour l'extrait de la peau d'argent (CS)[52].

Il est important de signaler que ces teneurs sont très dépendantes de plusieurs facteurs à la fois. On peut citer parmi eux, la variété du café utilisé, la voie de traitement des fruits de café, la torréfaction, le procédé de préparation de la boisson et de la méthode d'obtention des extraits.

Le SCG s'est révélé comme source potentielle précieuse d'antioxydants naturels grâce à sa composition importante en polyphénols, notamment les acides chlorogéniques.

IV.3. Diverses applications des résidus du café

Les déchets résiduels considérés sans valeur sont habituellement, simplement jetés dans des poubelles et finalement envoyés dans des décharges. Cependant, le SCG est hautement polluant en raison de la présence de la caféine, des tannins et des polyphénols d'une part. D'autre part, sa richesse en matière organique nécessite d'énormes quantités d'oxygène pour parvenir à sa dégradation.

En outre, si le SCG n'est pas correctement manipulé et simplement empilé, la fermentation des résidus pourrait provoquer spontanément une combustion comme cela s'est produit dans certains sites de stockage. Par conséquent au lieu des méthodes d'élimination habituelles, d'autres méthodes plus durables devraient être explorées pour une réutilisation de ces déchets, non seulement pour réduire leur menace sur l'environnement, mais aussi comme une solution durable à leur gestion.

Le marc du café permet d'envisager des solutions de valorisation à forte valeur ajoutée dans des domaines aussi divers que l'énergie, les matériaux, la nutraceutique ou la cosmétique. Et ce, grâce à sa composition chimique, riche et variée.

IV.3.1. Valorisation des extraits de marc du café comme antioxydants

Les propriétés antioxydantes des polyphénols ne sont plus à démontrer vu le nombre d'études scientifiques qui les décrivent. Elles concernent particulièrement les flavonoïdes, tels que la quercétine, la catéchine et d'autres polyphénols comme les esters d'acide gallique, d'acide chlorogénique et d'acide caféique. Les tanins sont également connus pour leurs actions antioxydantes.

Dans plusieurs études antérieures, une variété de méthodes d'extraction ont été utilisées pour obtenir des molécules bioactives dont principalement les polyphénols. Il faut toutefois préciser que de plus en plus, les méthodes innovantes développées dans le cadre de la chimie verte sont utilisées au lieu des méthodes conventionnelles gourmandes en solvants, en énergie et en temps.

Concernant le contenu en polyphénols totaux et l'activité antioxydante, ils sont généralement évalués par des méthodes spectrophotométriques. A titres d'exemples, les méthodes de FRAP, l'ABTS et l'activité inhibitrice de DPPH sont les plus utilisées dans l'évaluation de la capacité antioxydante des extraits de marc du café rapportées dans la littérature.

L'équipe de S. Mussato et al, 2011 ont mené l'extraction des antioxydants polyphénoliques à partir du marc de café (SCG). Elle a été réalisée par la méthode conventionnelle d'extraction solide-liquide en utilisant un mélange méthanol/eau comme solvant avec des proportions variant de 60 à 100% de l'alcool. La teneur la plus élevée en polyphénols était de 16 mg d'équivalent d'acide gallique/g (SCG) et l'activité antioxydante maximale évaluée par la méthode de FRAP était de 0.10 mM Fe(II)/g [49].

Par ailleurs, les travaux réalisés par R Campos-Vega et al. Pour déterminer la teneur en polyphénols totaux dans deux échantillons de marc de café SCG-1 et SCG-2 ont révélé une valeur maximale de 399 mg EAG/g de SCG sec. L'extrait concerné a été obtenu avec un mélange hydroéthanolique (20% d'éthanol) par la méthode d'extraction assistée par les micro-ondes. Ce même extrait s'est avéré le plus actif également dans le test de l'inhibition du radical DPPH, avec une capacité inhibitrice de 90% obtenue pour une concentration de l'extrait de 20 mg/mL. Dans cette même étude une forte corrélation a été constatée entre la teneur en polyphénols totaux et l'activité antioxydante du radical DPPH[53].

Les travaux de T. Conde et al, 2016 ont ciblé les extraits du marc du café (SCG) et de la peau d'argent (CS) dans le but d'évaluer leur activité antioxydante, deux méthodes des plus utilisées, DPPH et le test de FRAP ont été adoptées. Pour la première méthode l'activité antioxydante a été exprimée en pourcentage d'inhibition du DPPH alors que pour la deuxième, la concentration mmol de Fe(II)/ g d'extrait sec est utilisée.

Les extraits des deux déchets du café ont montré une bonne activité antioxydante. Cependant l'extrait du marc du café (SCG) était plus efficace que celui du CS et ce pour les deux méthodes testées. Ceci est probablement due à la teneur en polyphénols totaux (32.92 mg EAG / g SCG plus importante dans le SCG par rapport au CS (19.17 mg EAG / g CS)[51]. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure ci-dessous:

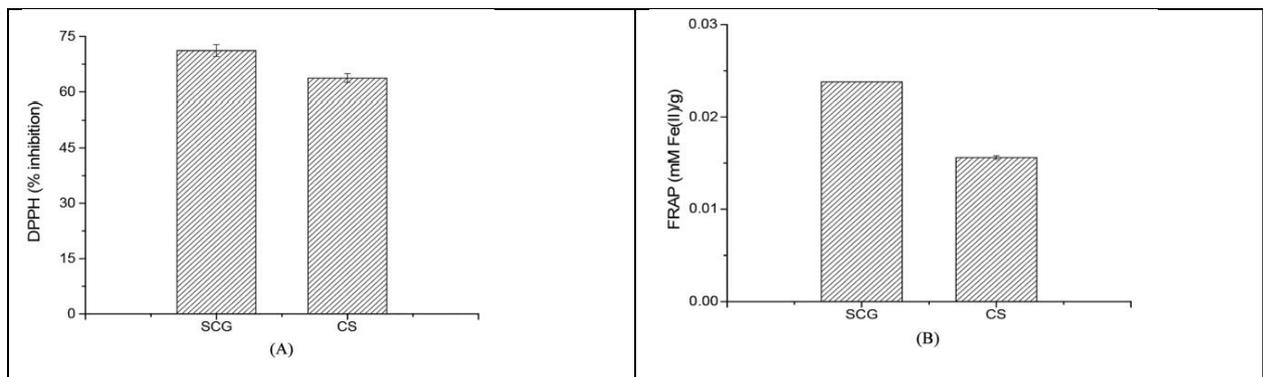


Figure IV.6 : Comparaison de l'activité antioxydante (DPPH et FRAP) des extraits obtenus par prétraitement hydrothermal doux (120°C, 20 min, liquide-solide ratio de 20 mL/g) de marc de café (SCG) et de la peau d'argent de café (CS)[51].

L'équipe de J.C. Page ont réalisé une étude sur des échantillons de marc du café visant à déterminer la teneur en polyphénols totaux et à évaluer l'activité antioxydante des extraits éthanoliques préparés. Cette activité a été exprimée en valeur de l'EC 50 d'1 mg d'extrait/mg de DPPH. Afin de comparer la capacité antioxydante de ces extraits, l'acide 5-caffeoylquinique a été également testé comme référence. Rappelons, que c'est également l'acide chlorogénique le plus abondant dans le café et dans son marc. La capacité antioxydante EC 50 de l'extrait testé était comprise entre 18.4 et 23.6 mg d'extrait par mg DPPH. Cette valeur était approximativement 62 fois plus faible que celle de la référence utilisée [54]

L'étude récente menée par M.R. Gigliobianco et al, 2020 a eu pour objectif l'optimisation des conditions d'extraction des échantillons de marc du café. L'activité antioxydante des extraits polyphénoliques obtenus a été évaluée. Pour cette dernière, plusieurs méthodes ont été employées. La capacité antioxydante a été exprimée par les valeurs de l'IC50 définie comme étant la concentration de l'extrait testé requise pour inhiber 50% du radical DPPH ou de l'ABTS. Dans ce travail, toutes les unités en été converties en la même unité qui est la capacité antioxydante équivalente du trolox (TEAC) : $\mu\text{mol Trolox Equivalent/g}$ de l'échantillon. Les valeurs les plus élevées mesurées dans cette étude ont été mentionnées dans le tableau IV.6 ci-dessous.

Tableau IV.6 : Teneurs en polyphénols totaux et capacité antioxydante évaluée par les méthodes de FRAP, ABTS et DPPH des extraits de marc du café SCG [52]

TPC mg GAE/g	FRAP TEAC ($\mu\text{mol TE/g}$)	ABTS TEAC ($\mu\text{mol TE/g}$)	DPPH TEAC ($\mu\text{mol TE/g}$)
61.49 \pm 1.36	311.62 \pm 22.65	735.47 \pm 0.60	324.51 \pm 13.58

Ainsi, les résultats de cette étude sont très encourageants car il était possible de sélectionner des conditions d'extraction plus douces, ce qui signifie une température plus basse (80° C) par quantité inférieure de SCG (seulement 1g pour 20 mL d'eau comme solvant d'extraction) le tout pour un temps d'extraction court (seulement 30 min) [52].

Les valeurs obtenues dans cette dernière étude se sont montrées très intéressantes pour les paramètres évalués comparés aux résultats des travaux antérieurs, la méthode d'extraction utilisée était pourtant une des plus simples, plus économiques, en plus de l'utilisation de l'eau pure comme solvant.

Plusieurs exemples de résultats de travaux de recherche visant la quantification des polyphénols totaux et l'évaluation de l'activité antioxydante (par les 3 méthodes FRAP, ABTS et DPPH) dans les extraits de marc du café (SCG) sont résumés dans le tableau IV.8 suivant

Tableau IV.7 : Exemples de résultats de la quantification des polyphénols totaux et l'évaluation de l'activité antioxydant dans les extraits de marc du café (SCG) [52].

Méthodes et conditions d'extraction	TPC mgEAG/g	FRAP, TEAC ($\mu\text{mol ET/g}$)	ABTS, TEAC ($\mu\text{mol ET/g}$)	DPPH, TEAC ($\mu\text{mol, ET/g}$)
2g SCG dans 100 mL d'eau pure à 60° C pendant 30 min	6,33 - 19,62	-	-	
Extraction à l'éthanol 40 mL de solvant /g SCG, 70% EtOH. 50° C. 2h	17,09	-	-	-
Extraction à l'eau sous-critique 179° C, 36 min, 14.1 g SCG/L	88,34	-	886,50	382,8
Extraction d'eau sous-critique, (différentes températures, durée et rapport solide/liquide)	21,56	-	70 - 320	50 - 220
Autohydrolyse 15 mL d'eau / g SCG, 200° C, 50 min	40,36	-	125,69	112,47
Eau bouillante 10 g SCG / L, 10 min	5,66 \pm 0,07	-	-	-
Extraction solide-liquide assistée par ultrasons 1g dans 100 ml d'éthanol T = 30 à 50 ° C, 5-15 min	33,36	-	-	-
Ultrasons, Méthanol / eau 0,49 - 1,50 m/m Durée : 9 - 112 min, Temps = 0,60 - 7,40 min	19 - 25	134 - 174		81 - 146
Soxhlet, 2 g dans 250 mL d'hexane, 5 h	273,34 \pm 34,17	-	-	148 \pm 30,43
Extraction de fluide supercritique Pression = 100 - 300, T = 40 à 60 ° C	17 - 28	-	38 - 54	-
Soxhlet, 5 g dans 150 mL d'hexane, 6 h	65 - 151	-	98 - 381	-
Ultrasons, 7 g dans 210 mL Température ambiante, 6 h (dichlorométhane, éthanol ou acétate d'éthyle)	61 - 133,4	-	128 - 161	-

L'ensemble des résultats précédents semblent pour la plus part très intéressants, et permettent de confirmer que le marc du café peut être utilisé comme une source facilement accessibles d'antioxydants naturels et moins coûteuse pour remplacer les antioxydants synthétiques.

IV.3.2. Autres applications possibles de marc du café

a. Valorisation des extraits du marc du café comme inhibiteurs verts

Dans la littérature quelques rares travaux rapportent l'évaluation de la capacité inhibitrice de corrosion des métaux par les extraits des déchets du café dont le marc. L'équipe de TORRES et al, se sont intéressés *aux extraits aqueux du marc du café* qui pourraient agir comme des inhibiteurs verts de corrosion de type mixte pour l'acier C dans une solution acide de 1 mol/L d'HCl, avec une efficacité cathodique prédominante. Ils ont constaté que l'efficacité de ces extraits augmente avec l'augmentation de la température. L'efficacité d'inhibition de la corrosion était d'environ 90% pour tous les extraits de café [55].

Concernant la fraction de la composition chimique des extraits du café responsable de cette activité, De Souza et son équipe se sont intéressés au comportement de l'extrait de café torréfié comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl. Leurs résultats ont montré que c'est la fraction de haut poids moléculaire riche en mélanoidines qui présentait un rôle important dans l'action inhibitrice de l'extrait de café torréfié dans la corrosion acide de l'acier au carbone [56].

Par ailleurs, une récente étude menée par F. BOUHLAL et al, 2020 a visé l'étude de la protection anticorrosion de l'acier C38 dans une solution de HCL 1M avec l'extrait hydro-alcoolique (HECG) de marc du café. Ces travaux ont révélé que l'HECG étudié agit comme un inhibiteur de type mixte, ils ont également montré que l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait. Elle a atteint 97.4% seulement avec 2g /L de HECG. Cette valeur est plus importante que celles de nombreux extraits issus d'autres plantes testés [57].

b. Autres applications

De nos jours, il existe une forte pression politique et sociale pour réduire la pollution résultant des activités industrielles presque tous les pays développés et sous-développés essayent de s'adapter à cette réalité en modifiant leurs processus afin que leurs résidus puissent être recyclés, par conséquent, la plupart des grandes entreprises ne considèrent plus les résidus comme des déchets, mais comme une matière première pour d'autres procédés. A titre d'exemple, le Brésil qui génère des quantités énormes de déchets agricoles du café réutilise le marc du café notamment comme combustible pour ses usines de transformation de café soluble alors que Nestlé, une multinationale bien connue de l'alimentation et des boissons, met également en pratique des initiatives environnementales toujours dans la réutilisation de ce déchet. Actuellement, il y a plus de

22 usines Nestlé dans le monde qui utilisent le SCG comme carburant renouvelable supplémentaire et cette action a permis à l'entreprise de réduire considérablement sa consommation d'énergie [50].

Par ailleurs, ce SCG connaît également d'autres utilisations comme source azotée pour le jardinage ainsi que comme herbicide naturel.

Il peut également être à l'origine d'adsorbants à faible coût pour les procédés de traitement des effluents industriels comme le traitement des eaux usées textiles (la décoloration des eaux usées) [50].

L'équipe de M.HADDOUDI *et al* ont réalisé un travail sur l'huile (extrait apolaire) du marc de café afin de valoriser ce coproduit riche en molécules de haute valeur ajoutée comme biocarburants. Par ailleurs, d'autres études ont démontré qu'il est possible d'extraire jusqu'à 15 % de l'huile de marc de café en utilisant des solvants organiques. Celle-ci peut être utilisée pour de nombreuses fins vue sa richesse en molécules intéressantes. En effet, la présence des hydrocarbures tels que les diterpènes, les polysaccharides (les galactomannanes et arabinogalactanes) permettrait l'usage de l'huile de marc du café comme source des fibres alimentaires. D'autre part, le marc du café est riche en lipides et acides gras libres ce qui le rendrait convertible en biodiesel et en bioéthanol. Sa valorisation en biodiesel aura l'avantage de produire un biocarburant plus stable et qui peut se conserver plus d'un mois dans des conditions ambiantes grâce à sa richesse en antioxydants [58].

Le marc de café possède de nombreuses propriétés physico-chimiques et également bioactives d'intérêts. Ces propriétés ouvrent la porte sur plusieurs possibilités de valorisation, que ce soit à petite échelle impliquant de petites quantités ou à plus grande échelle avec des quantités plus importantes. Ainsi, une récupération spécifique du marc de café présente des avantages environnementaux, sociaux et économiques tels que, par exemple, la diminution des pressions sur les ressources naturelles, le développement du marché et la création d'emploi.

De plus, la majorité des études portant sur le marc du café rapportent sa facilité de valorisation, que ce soit pour le biocarburant, les granulés de combustion, le charbon actif, les biomatériaux ou encore les multitudes possibilités de valorisation à plus petite échelle [3].

-CONCLUSION-

La cadence très importante de génération des déchets par l'activité agricole et l'industrie du café impose de trouver des solutions durables à la gestion et à la réutilisation de ses sous-produits. Le marc du café épuisé est l'un des déchets les plus intéressants à exploiter vu son abondance et la facilité de sa manipulation.

Cette étude bibliographique avait pour objectif de dresser une carte de la composition chimique de ce déchet, notamment la teneur en polyphénols totaux dans de nombreux extraits obtenus par diverses méthodes et en variant les conditions opératoires d'extraction. Une revue des résultats obtenus dans l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits précédents a été également réalisée. Une comparaison avec un autre déchet important de l'industrie du café qu'est la peau d'argent est donnée.

Les résultats rapportés pour les teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes ainsi que pour la capacité antioxydante des extraits phénoliques notamment, sont prometteurs. Par conséquent, tous les projets visant à exploiter ces déchets alimentaires sont à encourager. Ces déchets, qui aboutissent généralement à la poubelle, pourraient être collectés pour produire un extrait à valeur ajoutée. Plusieurs voies de valorisations peuvent donc être envisagées. A titre d'exemple son utilisation comme source d'ingrédients actifs dans les formulations cosmétiques, pharmaceutiques et dans l'industrie agroalimentaire comme une source facilement accessible d'antioxydants naturels et moins coûteux pour remplacer les antioxydants synthétiques. Ces valorisations permettront en parallèle de réduire l'empreinte environnementale de l'industrie du café

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] MUSSATTO, Solange I., MACHADO, Ercília MS, MARTINS, Silvia, *et al.* Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, 2011, vol. 4, no 5, p. 661.
- [2] BONNIN, Anne-Laure. AUTOUR DU CAFÉ. 2016.
- [3] FranckyCarassou, Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement et développement durable en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env), UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, 2015
- [4] ESTEBAN-DIEZ, I., GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M., et PIZARRO, C. An evaluation of orthogonal signal correction methods for the characterisation of arabica and robusta coffee varieties by NIRS. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 514, no 1, p. 57-67.
- [5] D'AULNAY, G.-E. Coubard. *Monographie du café: ou Manuel de l'amateur de café, ouvrage contenant la description et la culture du cafier, l'histoire du café.* Delaunay, 1832 p
- [6] PICCINO, Sébastien. *Rôle des constituants chimiques du café vert, du terroir et des traitements post-récolte sur la qualité aromatique du Bourbon Pointu.* 2011. Thèse de doctorat. Université de la Réunion.
- [7] <https://www.cafelaunay.com/le-cafe-la-plante-son-histoire-robusta-arabica-cafeier/> 31 janvier 2019
- [8] <https://www.larbreacafe.com/fr/blog/quelles-sont-les-differences-entre-un-cafe-arabica-robusta-et-liberica--n16> 06 mars 2017
- [9] BELGUIDOUM, Karima. Analyse par HPLC-UV et HPLC-DAD-MS du café du marché algérien pour sa composition nutraceutique et mise en évidence de la présence de l'acrylamide, un cancérigène et génotoxique potentiel dans le café torréfié. 2014. Thèse de doctorat, Université 08 Mai 1945 Guelma
- [10] CONSTANTY, Manon. *Stratégie des acteurs dans la gestion des déchets de l'usage du café au Costa Rica: un exemple d'intégration de contraintes environnementales par les acteurs d'une filière agricole.* 2015. Thèse de doctorat. Montpellier SupAgro.
- [11] HOUESSO, Justin Koffi. *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le café: mise au point de méthodes analytiques et étude de l'étape de torréfaction.* 2007. Thèse de doctorat. AgroParisTech, Paris.
- [12] <https://www.duo.cafe/caffe/voyage-aux-sources-cafe/economie-du-cafe/production-mondiale-de-cafe/20> janvier 2020
- [13] <https://www.bfmtv.com/economie/production-exportation-consommation-de-cafe-les-champions-du-monde-ne-sont-pas-ceux-qu-on-croit-1778336.html> 01 octobre 2019

- [14] Ico.org mars 2020
- [15] <https://bartalks.net/impact-covid-19-global-coffee-sector-ico-report/> avril 2020
- [16] HECIMOVIC, Ivana, BELSCAK-CVITANOVIC, Ana, HORZIC, Dunja, et al. Comparative study of polyphenols and caffeine in different coffee varieties affected by the degree of roasting. *Food chemistry*, 2011, vol. 129, no 3, p. 991-1000.
- [17] ATTOU, Amina. Contribution à l'étude phytochimique et activités biologiques des extraits de la plante *Rutachalepensis* (Fidjel) de la région d'Ain Témouchent. 2011.
- [18] BEKEDAM, E. Koen. Coffee brewmelanoidins structural and functional properties of brown-colored coffee compounds. 2008.
- [19] MICHEL Julien, Classification et influences des polyphénols du bois de chêne sur la qualité sensorielle des vins (Application du procédé Oakscan®France
- [20] HICHRI, Ichrak. Optimisation de l'extraction des polyphénols sans pesticides ainsi que leurs caractérisations dans les extraits d'oignon jaune et rouge. 2019.
- [21] BENYAHIA, Hanane. *Etude phytochimique et dosage de quelques composés phénoliques des fruits d'Elettaria cardamomum et évaluation de son activité antioxydante*. Thèse de doctorat.
- [22] BASTIAN, Christèle. Extraction, concentration et caractérisation des composés polyphénoliques du café vert. 2006. PhDThesis. Haute Ecole d'ingénierie.
- [23] FARAH, Adriana et DONANGELO, Carmen Marino. Phenolic compounds in coffee. *Brazilian journal of plant physiology*, 2006, vol. 18, no 1, p. 23-36
- [24] <https://www.toutvert.fr/tanin-infos/> Julie Pilat, 16 octobre 2019
- [25] ALMI, Dalila. Etude du pouvoir antioxydant des composés et extraits polyphénoliques issus des olives et sous produits de l'olivier (feuilles et margines) variété chamlal sur l'oxydation thermique simulant la friture de deux huiles à large consommation: l'huile d'olive et l'huile de tournesol. 2010. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- [26] FARAH, Adriana et DONANGELO, Carmen Marino. Phenolic compounds in coffee. *Brazilian journal of plant physiology*, 2006, vol. 18, no 1, p. 23-36.
- [27] EUSTRATIADÈS, D. S. *Etude expérimentale sur les propriétés physiologiques de la caféine et du café*. Imp. dePilletfils, 1870. Page 11
- [28] LOW, JiunHor, RAHMAN, Wan Aizan Wan Abdul, et JAMALUDDIN, Jamarosliza. The influence of extraction parameters on spent coffee grounds as a renewable tannin resource. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 101, p. 222-228.
- [29] MAHMOUDI, KHALI et MAHMOUDI, Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (*Cynarascolymus* L.) Revue « Nature & Technologie ». B- Sciences Agronomiques et Biologiques, n° 09/Juin 2013. Pages 35 à 40.

- [30] GALOUL et TOUAHRIADosage des antioxydants et l'évaluation de L'activité antioxydante du pollen ,Diplôme MASTER 2
- [31] BENHAMMOU, Nabila. Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien. 2012. PhDThesis.
- [32] M'HIRI, Nouha. Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange «Maltaise demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone. 2015. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [33] Boumediene, corrélation entre consommation du café et le stressUNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID-TLEMCEM
- [34] BENIKHLEF, Contribution à l'étude phytochimique etactivité biologique des extraits des graines de Coffeacanephora
- [35] DIDI, Mohamed. EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE COFFEE PARCHMENT. *ScientificStudy and Research*, 2020
- [36] HUBERT, Jane. *Caractérisation biochimique et propriétés biologiques des micronutriments du germe de soja: étude des voies de sa valorisation en nutrition et santé humaines*. 2006. Thèse de doctorat
- [37] LAI, HowYeeet LIM, YauYan. Evaluation of antioxidant activities of the methanolic extracts of selected ferns in Malaysia. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2011, vol. 2, no 6, p. 442.
- [38] BOUCHOUKA extraction des polyphénols et etude des activités antioxydante et antibactérienne de quelques plantes sahariennes (universitebadjimokhtar -annaba)
- [39] DOB, Etudeélectrochimique de l'efficacitéinhibitrice de substancesvertessur la corrosion de l'acier au carbonedansunmilieuaqueux. Thèse dedoctorat. Université 20 aout 1955 Skikda. 2018
- [40] PALOU, Rafael Martinez, OLIVARES-XOMELT, Octavio, et LIKHANOVA, Natalya V. Environmentallyfriendlycorrosioninhibitors. *Developments in corrosionprotection*, 2014, p. 431-465.
- [41] Ziani Fatma et BenyahiaMeriem. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique. These de Master. Université Dr Moulay Tahar de Saida. 2014
- [42] BOMMERSBACH, Pascale. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. *PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne*, 2005.
- [43] DAUFIN, Georges et TALBOT, Jean. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. *Le Lait*, 1971, vol. 51, no 507, p. 375-398.

- [44] SUEDILE, Fabienne. *Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion*. 2014. Thèse de doctorat. Antilles-Guyane.
- [45] CHIGONDO, Marko et CHIGONDO, Fidelis. Recent natural corrosion inhibitors for mild steel: an overview. *Journal of Chemistry*, 2016, vol. 2016.
- [46] BOUMEGUET Fatima & IABBASSEN Djohra. Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie. These de Master. Université A. MIRA - BEJAIA. 2017
- [47] NOREEN, A., MALARVIZHI, E., MAHESHWARI, P., SUSAI, R., PALANISWAMY, N., Corrosion inhibition by caffeine-Mn²⁺ system, *Indian Journal of Chemical Technology*, **11**, 346-351, 2004
- [48] PUJOL, D., LIU, C., GOMINHO, J., *et al.* The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 50, p. 423-429.
- [49] MUSSATTO, Solange I., CARNEIRO, Livia M., SILVA, João PA, *et al.* A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate polymers*, 2011, vol. 83, no 2, p. 368-374.
- [50] JANISSEN, Brendan et HUYNH, Tien. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, vol. 128, p. 110-117.
- [51] CONDE, Teresa et MUSSATTO, Solange I. Isolation of polyphenols from spent coffee grounds and silverskin by mild hydrothermal pretreatment. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 2016, vol. 46, no 4, p. 406-409.
- [52] GIGLIOBIANCO, Maria Rosa, CAMPISI, Barbara, PEREGRINA, Dolores Vargas, *and al.* Optimization of the Extraction from Spent Coffee Grounds Using the Desirability Approach. *Antioxidants*, 2020, vol. 9, no 5, p. 370.
- [53] CAMPOS-VEGA, Rocio, LOARCA-PINA, Guadalupe, VERGARA-CASTANEDA, Hayde A., *et al.* Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, 2015, vol. 45, no 1, p. 24-36
- [54] PAGE, Julio C.; ARRUDA, Neusa P.; FREITAS, Suely P. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds: Volatile and functional properties. *Waste Management*, 2017, 69: 463-469
- [55] TORRES, Vanessa Vasconcelos, AMADO, Roberto Salgado, DE SÁ, Camila Faia, *et al.* Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no 7, p. 2385-2392.

[56] SOUZA, Elaine Cesar do Carmo Assumpção de, RIPPER, Beatriz de Andrade, PERRONE, Daniel, *et al.* Roasted coffee extracts as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Materials Research*, 2016, vol. 19, no 6, p. 1276-1285.

[57] BOUHLAL, Fatima, LABJAR, Najoua, ABDOUN, Farah, *et al.* Chemical and electrochemical studies of the inhibition performance of hydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in 1M hydrochloric acid. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2020, vol. 29, no 1, p. 45-52.

[58] HADDOUDI, M., MELLOUK, H., BEJJANY, B., *et al.* Valorisation du marc du café: extraction de l'huile et évaluation de son activité antioxydante. *Les technologilaboratoire*, 2014, vol. 8, no 36