



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abbes Laghrour- Khenchela-  
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département de Biologie Moléculaire et Cellulaire



## Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme : **Master Académique.**

Filière : **Sciences biologiques.**

Option : **Biochimie appliquée.**

Présenté par :

- ❖ **Ardjani Meriem**
- ❖ **Bakhti Siham**
- ❖ **Bougoffa Assala**

Thème :

*Analyse physico-chimique et évaluation des  
activités biologiques du marc de café*

Devant les jurys :

<b>D<sup>r</sup>. TAKOUACHET Redhouane.</b> (M.C.A)	<b>Président</b>	Université de Khenchela.
<b>D<sup>r</sup>. BADIS Zakaria.</b> (M.A.A)	<b>Promoteur</b>	Université de Khenchela.
<b>D<sup>r</sup>. DJEMIL Randa.</b> (M.C.A)	<b>Examinatrice</b>	Université de Khenchela.



## **Remerciement**

*Nous remercions tout d'abord le bon Dieu de nous avoir donné courage et patience pour mener à terme cet humble travail.*

*Nous tenons à remercier vivement notre encadreur **Dr. Badis Zakaria (Maitre-assistant classe A, Université Abbes Laghrour–Khenchela, Algérie)** nos plus sincères remerciements pour votre soutien passé et récent, vos conseils avisés, pour avoir accepté de diriger ce mémoire et de nous avoir aiguillées tout au long de cette laborieuse aventure. Que ce travail soit à la hauteur de votre confiance.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury. Nous remercions **Dr. Takouachet Redhouane (Maitre de conférences classe A, Université Abbes Laghrour–Khenchela, Algérie)** en tant que président du comité et nous sommes honorés de votre présence pour discuter de notre travail. Nous remercions également **M<sup>me</sup>. Djemil Randa (Maitre de conférences classe B, Université Abbes Laghrour–Khenchela, Algérie)** examinatrice de notre travail.*

*Merci également a **Dr C. bensouici** directeur de laboratoire de biochimie au **Centre de Recherche en Biotechnologie. (C.R.Bt), Constantine, Algérie.** De nous avoir acceptés pour notre stage.*

*Nos remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire d'el hamma, qui nous a aidés à effectuer notre travail.*



## *Dédicace*

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon modèle de persévérance pour aller toujours de l'avant et ne jamais baisser les bras, à **mon très cher père ( Bougoffa Mouhamed Lazhar)**.*

*A la femme de ma vie, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit, à celle qui n'a jamais dit non à mes exigences, celle qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, à celle qui a toujours montré affection et compréhension à mon égard. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force, à **ma très chère mère (Bougoffa Hayet)**.*

*A **ma très chère sœur Farah**, qui m'a encouragé et soutenu, Que dieu te protège et t'offre la chance et le bonheur.*

*A ma sœur du cœur ma cousine **Bougoffa Ahlem**, A mes âmes sœurs **Ines et Manel** que dieu vous protège.*

*Sans oublier **Ardjani meriem** et **Bakhti sihem** on a formé un bon trinôme, merci pour votre participation et vos efforts.*

*A **ma très chère grand-mère**, A toute ma famille, et à tous mes amis.*

*A **MOI-MEME**.*

*Enfin, à toutes les autres personnes que j'ai connues mais que je n'ai pas citées.*

***Assala.***



## *Dédicace*

Aujourd'hui, J'ai récolté le fruit de mon combat, fruit d'années de travail acharné, mais je ne m'arrêterai jamais là, car je cherche toujours le meilleur

Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU De m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Comme le veut la tradition, la page des remerciements, est une tâche difficile qu'aucune expression, ni aucun geste, ne peut combler mes sentiments envers les gens, à qui ce mémoire n'aurait vu le jour sans la confiance, la patience et la générosité.

Je commence par adresser mes plus chaleureux remerciements à ceux dont le nom n'apparaît pas dans cette page et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre à réaliser ce travail.


Je tiens à remercier

Mon très cher père : **ARDJANI BELKHEIR**

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

Vous avez toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que vous êtes.

Grâce à vous papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais vous remercier pour votre amour, votre générosité, votre compréhension... votre soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous.



Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il vous accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

**A MA TRÈS CHÈRE MÈRE : BOUSSEKA LEILA**

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour vous. Vous m'avez comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Vous n'avez cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, vous avez toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse vous combler à mon tour.

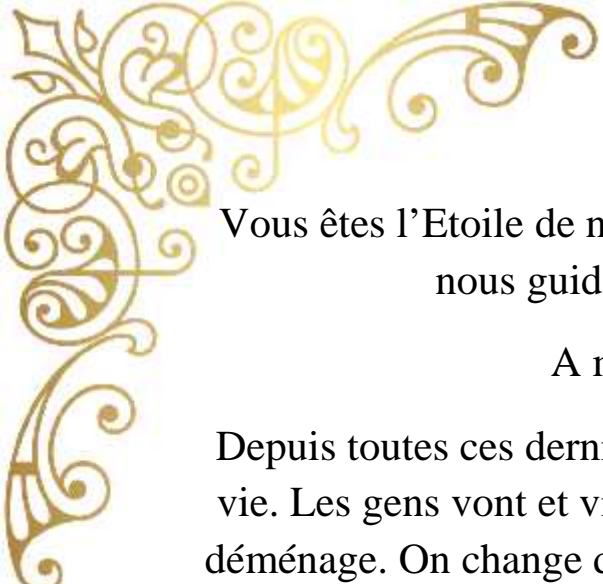
**À mes sœurs : ASMA, ZINEB**

Mes anges gardiens et mes fidèles compagnons dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse.

Merci pour m'avoir toujours supporté dans mes décisions. Merci pour tout votre amour et votre confiance, pour m'avoir aidé à ranger mon éternel désordre et pour votre énorme support pendant mon parcours.

**A ma belle tata : FATIHA BOUSSEKA**

Vous êtes la tante rêvée que J'ai eu, je t'aime autant que je peux aimer ma mère



Vous êtes l'Etoile de notre famille qui indique le bon chemin et qui nous guidons dans la vie de tous les jours.

A ma meilleure amie **Siham**

Depuis toutes ces dernières années, tu es la seule constante dans ma vie. Les gens vont et viennent. Les choses changent et évoluent. On déménage. On change d'emploi. Ou on reprend nos études, etc. Mais toi, tu es toujours là. Tu es ma stabilité. La seule chose qui ne change jamais.

Honnêtement, je ne sais même pas si je pourrais trouver des mots capables d'exprimer ma gratitude. Je ne sais pas vraiment quoi dire qui soit à la mesure de ma reconnaissance. Mais je te remercie. Merci de m'avoir offert ton amitié.

Sans oublier ma binôme **BOUGOFFA ASSALA**, merci pour tes efforts, merci pour votre participation à réussite de ce travail.

A la famille **ARDJANI** et **BOUSSEKA** ; que dieu le tout puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

Last but not least, I wanna thank **me**

I wanna thank me for believing in me, I wanna thank me for doing all this hard work, I wanna thank me for having no days off, I wanna thank me for... for never quitting, I wanna thank me for always being a giver and tryna give more than I receive, I wanna thank me for tryna do more right than wrong, I wanna thank me for just being me at all times

**Thank you my self**

**Meriem.**



## *Dédicace*

C'est enfin à moi d'achevé mes 5 ans d'études et de partageant un bout de ma vie et le fruit de ces dernière années.

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer ce chemin.


Je dédie ce travail :

A **moi**, je veux me remercie d'avoir cru en moi, je veux me remercier d'avoir fait tout ce dur labeur, je veux me remercie de n'avoir aucun jour férié, je veux me remercier de ne jamais avoir arrêté, je veux me remercier d'avoir toujours été un donneur et essayer de donner plus que je reçois je veux me remercie d'être juste moi a tout moments, je veux me remercier pour la personne et les réussites que je le suis aujourd'hui.

A mon très cher père **BAKHTI AHMED**, à l'homme de justice dont toujours je me suis fier de porter son nom tu as toujours été pour moi un symbole de père honnête, généreux et légal.

Je tiens a te remercie pour les ailes que vous m'avez données, pour m'avoir appris à me lever et à élargir mes horizon vers les cieux, vous m'avez appris à aspirer haut dans mes rêves que serait cette réussite sans ta confiance et encouragement contenu !

A ma très chère mère **RABHI SALIMA** ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours, cette réussite est l'extrait de tous les sacrifices



que tu as déployés pour mon éducation et formation. Je promets d'atteindre tous les rêves que vous ne pourriez pas atteindre pour vous assurer qu'ils atteignent le mien.

A mes deux frères **HAMZA ET HOUSSEM** et ma jumelle **RIHAM** à tous les moments d'enfances passés avec vous, en gage de ma profonde estime pour l'aide que vous m'avez apportée. Vous m'avez soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

A ma très chère amie **MERIEM ARDJANI, my soulmate** merci d'être toujours l'épaule sur laquelle je peux compter, merci pour la confiance et la confiance qu'on s'échange je remercie le destin d'avoir croisé nos chemins et de nous rendre une seule personne, merci pour ton soutien moral, patience et compréhension tout au long de ce projet.

Que serait cette réussite sans toi !

Sans oublier ma binôme **BOUGOFFA ASSALA** merci pour tous tes efforts pour avoir réussi cette mémoire.

A mon adorable chat **MACHA** qui m'a accompagné durant mes longues nuits des examens depuis 4 ans, non seulement pour moi mais pour ces besoins personnels je t'aime.

**Aux soldats des blouses blanches !**

**Siham.**

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>PREMIERE PARTIE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>1. Le café</b>	<b>5</b>
1.1. Définition	5
1.2. Les propriétés du café	6
<b>2. Le marc du café</b>	<b>7</b>
2.1. Définition	7
2.2. Propriétés du marc de café	7
2.2.1. Propriétés physiques	7
2.2.2. Propriétés chimiques	9
2.2.3. Les propriétés bioactives	11
<b>3. Domaines de valorisation du marc de café</b>	<b>11</b>
3.1. Production de biocarburants	11
3.2. Industrie agroalimentaire	12
3.3. Agriculture et génération des composts	12
3.4. Industrie alimentaire	13
3.5. Production de charbon actif	14
3.6. Applications cosmétiques, médicales et pharmaceutiques	14
<b>4. Impacts environnementaux</b>	<b>15</b>
<b>5. Travaux de recherche sur le marc de café</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>1. Généralités sur les huiles végétales</b>	<b>18</b>
<b>2. Les méthodes d'extraction des huiles grasses</b>	<b>19</b>
2.1. Méthodes classiques	19
2.1.1. Extraction par Soxhlet	19
2.1.2. Extraction par décoction	20
2.2. Méthodes alternatives	21
2.2.1. Extraction assistée par ultrasons(EAU)	21
2.2.2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)	22
2.2.3. Extraction par fluide supercritique (EFS)	24
<b>3. Méthodes d'analyse physique</b>	<b>25</b>
3.1. Indice de réfraction (IR)	25
3.2. Densité relative	26

<b>4. Méthodes d'analyses chimiques</b>	<b>26</b>
4.1. L'indice d'acide (IA)	26
4.2. L'indice de saponification (Is)	27
4.3. L'indice d'iode (ID)	28
4.4. L'indice de peroxyde	29

## **DEUXIEME PARTIE : MATERIELS ET METHODES**

<b>Objectif</b>	<b>31</b>
<b>1. Préparation des échantillons</b>	<b>32</b>
1.1. Préparation du marc de café	33
1.2. Préparation de l'huile grasse du marc de café par Soxhlet	33
<b>2. Analyse de la composition physico-chimique du marc de café</b>	<b>33</b>
2.1. Détermination de la teneur en eau (humidité)	35
2.2. Détermination de la teneur en cendres	37
2.3. Détermination de la teneur en matière grasse (MG)	38
2.4. Détermination du pH	40
<b>3. Préparation de l'extrait brut du marc de café par macération (solide/liquide)</b>	<b>40</b>
3.1. Dosage de la caféine par microméthod	41
<b>4. Etude comparée de la caractérisation biologique de l'huile du marc de café et l'huile commerciale et l'extrait brut</b>	<b>42</b>
4.1. Détermination du potentiel antioxydant des échantillons	42
4.1.1. Activité du piégeage du radical 2,2 diphenyl-1-picryl hydrazyl (D.P.P.H)	42
4.1.2. Activité du piégeage du radical 2,2'-azinobis-(3- ethylbenzothiazoline-6 sulfonique) (ABTS +)	44
4.1.3. Le pouvoir réducteur des ions cupriques (CUPRAC)	45

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>1. Analyses physico-chimiques des échantillons</b>	<b>47</b>
1.1. Teneur en eau (taux d'humidité)	47
1.2. La teneur en cendres	47
1.3. La teneur en matière grasse	48
1.4. Le pH	48
<b>2. Analyses phytochimiques des échantillons</b>	<b>49</b>
2.1. Rendement d'extraction de l'huile grasse	49
2.2. La caféine	50
2.3. Piégeage du radical libre DPPH	51
2.4. L'activité du piégeage du radical-cation ABTS +	54
2.5. Le pouvoir réducteur des ions cupriques (CUPRAC)	56

<b>CONCLUSION</b>	<b>60</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>63</b>
<b>RESUMES</b>	

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : Le café torréfié. ....	5
<b>Figure 2</b> : Les grains de café Arabica (a) et Robusta (b) ( <b>Razumova, 2015</b> ). ....	6
<b>Figure 3</b> : Marc de café. ....	7
<b>Figure 4</b> : Du café moulu dans un microscope électronique. ....	8
<b>Figure 5</b> : Production de bioéthanol, biodiesel et biochar à partir de marc de café ( <b>Vardon et al, 2013</b> ). ....	12
<b>Figure 6</b> : L'utilisation du marc de café comme fertilisant. ....	13
<b>Figure 7</b> : L'utilisation du marc de café dans un gommage. ....	15
<b>Figure 8</b> : Dispositif expérimental d'un extracteur Soxhlet ( <b>D'après Armand A. Akpo, 2017</b> ). ....	19
<b>Figure 9</b> : Extraction par décoction (hydrodistillation) ( <b>D'après prof JENKAL RACHID, 2018</b> ). ....	21
<b>Figure 10</b> : Appareil à ultrasons électronique. ....	22
<b>Figure 11</b> : Schéma simplifié d'une installation d'extraction par CO2 supercritique. ( <b>D'après le Groupe TPE dans Des Micro-algues au Biocarburant, 2012</b> ). ....	25
<b>Figure 12</b> : Café (Arabica; Robusta). ....	32
<b>Figure 13</b> : Séchage des échantillons. ....	33
<b>Figure 14</b> : Extraction de l'huile du marc de café par Soxhlet. ....	34
<b>Figure 15</b> : Détermination de la matière sèche. ....	35
<b>Figure 16</b> : Dessiccateur. ....	36
<b>Figure 17</b> : Détermination de la matière organique. ....	37
<b>Figure 18</b> : Appareillage Soxhlet. ....	39
<b>Figure 19</b> : pH mètre multi-paramètres. ....	40
<b>Figure 20</b> : Le procédé d'extraction par macération (liquide-solide). ....	41
<b>Figure 21</b> : Test D.P.P.H. ....	43
<b>Figure 22</b> : L'huile du marc de café. ....	49
<b>Figure 23</b> : Teneur en caféine des pour Coffee arabica et Coffee robusta. ....	50
<b>Figure 24</b> : Plaque des résultats de l'activité D.P.P.H pour les échantillons testés et les standards. ...	51
<b>Figure 25</b> : Profil de l'activité scavenging du radical DPPH des Échantillons et des standards à différentes concentrations. ....	52
<b>Figure 26</b> : IC50 pour l'activité antiradicalaire DPPH des échantillons. ....	53
<b>Figure 27</b> : Plaque des résultats de l'activité du piégeage du radical-cation ABTS pour les huiles testées et les standards. ....	54
<b>Figure 28</b> : Profil de l'activité antiradicalaire ABTS+ des échantillons et des standards à différentes concentrations. ....	55
<b>Figure 29</b> : IC50 pour l'activité antiradicalaire ABTS+ des échantillons et des Standards exprimée en µg/ml ( $p \leq 0.001$ ). ....	55
<b>Figure 31</b> : Activité CUPRAC des différents échantillons et des standards à différentes concentrations. ....	57
<b>Figure 32</b> : A0.50 pour l'activité antioxydante CUPRAC des échantillons et des standards exprimée en µg/ml ( $p \leq 0.001$ ). ....	58

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : caractéristique physique du marc de café en fonction de l'humidité	<b>9</b>
<b>Tableau 2</b> : Les principaux composants du marc de café.	<b>10</b>
<b>Tableau 3</b> : Composition des principaux minéraux du marc de café.	<b>10</b>
<b>Tableau 4</b> : Activité radicalaire du marc de café.	<b>11</b>
<b>Tableau 5</b> : le taux d'humidité, teneur en minéraux et en matière grasse du marc de café (%MS), et pH.	<b>47</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

<i>Abréviation</i>	<i>Signification</i>
<b>A0.5</b>	Concentration à A=0,5.
<b>ABTS</b>	2,2'-azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique).
<b>ACHE</b>	Acétylcholine estérase
<b>BCHE</b>	Butyrylcholine estérase
<b>BHA</b>	Butyl-hydroxy-anisole
<b>BHT</b>	Butyl-hydroxy-toluène.
<b>C</b>	Café
<b>CPG</b>	Chromatographie en phase gazeuse
<b>CUPRAC</b>	Cupric Reducing Antioxidant Capacity
<b>DMSO</b>	Dimethyl Sulfoxyde
<b>DPPH</b>	2,2-Di-Phényl-1 -Picryl-Hydrazyl
<b>DTNB</b>	5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoic acid.
<b>HC</b>	Huile commerciale
<b>HCl</b>	Hydrochloric acid.
<b>HG</b>	Huile grasse
<b>HM</b>	Huile du marc de café
<b>IC50</b>	Concentration d'inhibition à 50%.
<b>MC</b>	Marc de café
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>MM</b>	Matière minérale
<b>MO</b>	Matière organique
<b>MS</b>	Matière sèche



# **INTRODUCTION GENERALE**

Aujourd'hui, le café est devenu un atout économique important, le produit agricole le plus échangé au monde et le deuxième commerce mondial de matières premières après le pétrole. Sa production annuelle mondiale ne cesse d'augmenter, dépassant les 8 millions de tonnes par an. Près de 50% du café produit dans le monde est utilisé pour préparer du café moulu, qui produit une grande quantité de résidus solides appelés marc de café. Au cours des dernières décennies, la prise de conscience croissante de la réduction des déchets afin de protéger l'environnement a conduit à rechercher des moyens de recycler le marc de café pour une utilisation directe en compostage ou par combustion pour produire de l'énergie sous forme de granulés agricoles. Le marc du café peut être utilisé pour extraire des composés phénoliques.

Selon les dernières statistiques de l'Organisation internationale du café, la consommation mondiale de café a atteint 169 millions de sacs de 60 kg en 2019-2020, l'Europe représentant environ un tiers de la consommation mondiale (**Zengin et al, 2020**). En 2014, selon les données de l'USDA (United States Department of Agriculture), l'Algérie se classait au septième rang des importateurs de café, important en moyenne 125 000 tonnes de café par an. Dans le même contexte, selon l'UGCAA (Union générale des commerçants et artisans algériens), l'Algérie se classe au onzième rang des pays consommateurs de café et au premier rang des pays africains et arabes (**Benamar, 2016**).

Les effets bénéfiques du café sur la santé sont généralement attribués à son activité antioxydante élevée (la capacité d'inhiber le processus d'oxydation). De nombreuses publications fournissent une comparaison de l'activité antioxydante dans des boissons populaires telles que le café, le thé et le cacao. L'activité antioxydante du café est liée aux acides chlorogénique, férulique, caféique et n-coumarique qu'il contient (**Yashin et al, 2013**).

Des études antérieures ont porté sur les effets du degré de torréfaction du café sur sa capacité antioxydante. Récemment, on s'est davantage concentré sur le recyclage du marc de café pour développer des produits plus sains (**Choi et Koh, 2017**).

Le café contient de 10 à 15% de lipides, principalement de l'huile de café. Les lipides sont situés dans l'endosperme du grain de café. L'huile de café est composée principalement de triacylglycérols (75%) et d'acides gras (18%), une composition similaire à celle des huiles végétales alimentaires. Les propriétés interfaciales et tensioactives de l'huile de café sont bien connues (**M. Deotale, 2011**).

Le marc de café est le produit du brassage du café et environ 25 millions de tonnes sont produites chaque année. Le marc de café contient divers composés organiques tels que des huiles, des acides gras, de la lignocellulose et des polysaccharides. L'huile de marc du café n'est pas comestible et peut être utilisée comme matière première pour la production de biodiesel (Mueanmas et al, 2018).

Notre problématique est basée sur la détermination de la composition chimique et phytochimique du marc de café à leurs états bruts.

D'une manière générale, ce mémoire est subdivisé en trois grandes parties : une partie théorique qui englobe l'ensemble des informations indispensables pour la compréhension du sujet. Une deuxième récapitule les méthodes référencées utilisées pour la détermination des différents paramètres. Les différents résultats obtenus sont présentés et discutés séparément dans une troisième partie.

Notre travail offre à notre recherche une crédibilité avec la comparaison des résultats à d'autres travaux du même contexte.



**PREMIERE PARTIE**  
**REVUE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**



# CHAPITRE I

## Le café et le marc du café.

### 1. Le café

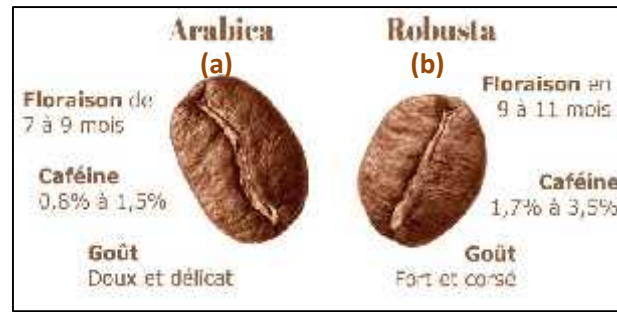
#### 1.1. Définition

Pour bien commencer leur journée, beaucoup de gens boivent du café, la production du café a été en constante augmentation. Il est donc un produit de première importance sur le marché mondial des produits agroalimentaires et constitue la deuxième boisson après l'eau. Sa composition varie selon la variété de café, le mode de production des grains de café vert, les conditions de leur torréfaction et les méthodes de préparation de la boisson (Sekeroglu et al., 2012).



**Figure 1** : Le café torréfié.

Il existe de nombreuses espèces de caféiers (plus de 80) mais seulement deux ce qui est réellement développé dans le monde : **Café arabica** et **Café canephora** (Robusta), (Campa et al., 2005). Le café arabica constitue la variété la plus répandue de Café canephora. Les grains d'arabica ont une saveur plus délicate et un arôme plus fruité que les grains de robusta (Sekroglu et al., 2012), et aussi la variété arabica contient plus d'huiles aromatiques, mais il a deux fois moins de caféine que les grains de café de la variété Robusta. Les meilleurs cafés du monde sont produits uniquement à partir de grains de café 100% Arabica et sont donc beaucoup plus chers que les mélanges contenant des grains de café Robusta (Kreichbergs et al., 2011).



**Figure 2** : Les grains de café Arabica (a) et Robusta (b) (Razumova, 2015).

## 1.2. Les propriétés du café :

Le café contient une douzaine de composés bioactifs dont la caféine (qui varie en fonction du type de grains), les alcools dits terpènes ainsi que des **composés phénoliques**. Ces derniers sont connus pour leurs effets antioxydants. Les antioxydants permettent de limiter les dégâts provoqués par les radicaux libres, responsables des maladies chroniques et du vieillissement prématuré. Les antioxydants les plus nombreux qui entrent dans la composition du café sont les polyphénols. Ils lutteraient contre les maladies dégénératives comme Alzheimer.

Le café permettrait de réduire le risque de diabète. Selon l'étude réalisée par la Société Chimique Américaine, la consommation régulière de café, décaféiné ou non, jusqu'à 4 tasses par jour, diminue entre 23% et 50% le risque de souffrir du diabète de type 2.

Des études récentes ont montré que la caféine stimulait le fonctionnement des cellules hépatiques et avait un effet protecteur chez les patients souffrant d'une maladie du foie, comme la NASH. Boire du café dans des quantités raisonnables, soit deux à trois tasses par jour, améliore donc la santé du foie (Audrey Dulieux, 2022).

## 2. Le marc du café

### 2.1. Définition

Le marc de café est le résidu insoluble des grains de café après qu'ils ont été déshydratés, moulus et infusés. Il existe deux sources : le café produit par l'industrie du café instantané représente environ 50 % de la production mondiale annuelle de café, tandis que le café produit par les cafés et le public représente les 50 % restants. (Cruz et al., 2016).



**Figure 3 :** Marc de café.

C'est une source sous-estimée de composants naturels, actifs tels que les glucides, les protéines et des composés phénoliques, etc. dont l'application industrielle est potentiellement très importante, Ainsi, la récupération et la valorisation du marc de café présentent des avantages environnementaux et socio-économiques non négligeables, tels que, par exemple, la diminution sur les ressources naturelles, la création d'emploi et le développement de marché. De plus, cette récupération spécifique présente des avantages que n'offre pas une récupération intégrée avec toutes les autres matières organique.

### 2.2. Propriétés du marc de café

Le marc du café possède plusieurs propriétés physiques, chimiques et phytochimique.

#### 2.2.1. Propriétés physiques

➤ **Le taux d'humidité**

Il varie entre 55 et 80 % (Cruz et al, 2015). Plus l'humidité est grande plus la croissance microbienne est favorisée, donc des stratégies de conservations optimales sont nécessaire afin de récupérer une matière de qualité. (Cruz et al, 2012).

➤ **Le diamètre**

Le diamètre des grains du marc de café séchés varie entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  pour le marc de café commercial. Cependant, ce diamètre augmente avec le taux d'humidité. En effet, lorsque le marc de café devient de plus en plus humide, l'adhésion entre les grains augmente et ces derniers forment des agglomérats de plus grande taille.

➤ **L'angle de talus**

Une donnée utile pour déterminer les superficies nécessaires des aires d'entreposage du marc de café après l'avoir récupéré. L'angle de talus quant à lui reste le même, peu importe le taux d'humidité du marc de café.

➤ **La densité apparente**

La densité apparente du marc de café est environ 12 de  $0,42\text{g}/\text{cm}^3$ .

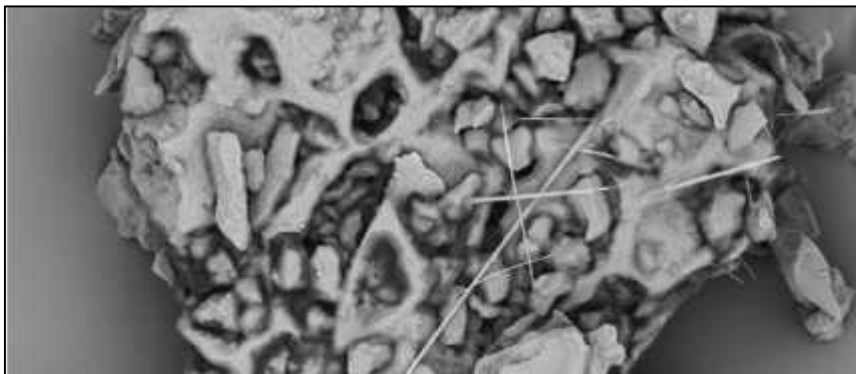
➤ **La densité réelle**

La densité réelle est d'environ  $1,16\text{ g}/\text{cm}^3$ .

➤ **Porosité**

Les grains du marc de café ne possèdent pas de micropores. En général, la porosité est de 0,63, peu importe le taux d'humidité et la taille des pores est d'environ  $10\ \mu\text{m}$  (Chen et al. 2013). Toutefois, cette porosité peut être augmentée si nécessaire en diminuant la cristallinité du marc de café en dégradant sa matrice cellulose-lignine (Ballesteros et al, 2014).

Enfin, la surface des grains est de charge négative (Shen et Gondal, 2017).



**Figure 4 :** Du café moulu dans un microscope électronique.

Ces stratégies peuvent représenter des coûts économiques supplémentaires pour le transport (Cruz et al, 2009).

**Tableau 1** : caractéristique physique du marc de café en fonction de l'humidité (tiré de silva et al, 2012).

Humidité (%)	Angle de talus (°)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Diamètre (µm)	Porosité
0,00	s.d.	s.d.	1,20	50-100	s.d.
15,2	38,7	0,43	1,16	583	0,63
17,7	37,8	0,43	1,16	617	0,63
43,1	37,7	0,41	1,11	880	0,63

### 2.2.2. Propriétés chimique

La composition du marc de café est essentiellement faite de polysaccharides, de lipides, de protéines, de polyphénols et de minéraux (Jiménez-Zamora et al. 2015). Le **tableau 02** présente des composés retrouvés dans le marc de café.

Le marc de café est reconnu comme une source importante de matières lignocellulosiques. Le glucane (cellulose), les hémicelluloses et la lignine sont les principaux composants de la biomasse lignocellulosique. La teneur en lignine est faible dans les grains de café, environ 5% cependant, après la production de café soluble, le marc de café s'enrichit en teneur de lignine (Massey, 2016).

**Les glucides** sont les éléments les plus abondants dans le marc de café. Plus précisément, le marc de café contient 46,8 % de mannose, 30,4 % de galactose, 19 % de glucose et 3,8 % d'arabinose. Ces données varient d'une étude à l'autre, cela pouvant être dû à la variété des grains de café utilisés. Dans le marc de café expresso, le galactomannane est le plus abondant et représente 50 % des glucides. (Ballesteros et al, 2010, Kondamudi et al, 2008b).

**Les lipides** Les données varient principalement entre 9,3 % et 16,2 %, parfois aux alentours de 20 %. De plus, cet ordre de grandeur ne varie pas significativement entre l'arabica et le robusta. Aussi, les lipides du marc de café sont composés de 84,4 % de triglycérides (Campos-Vega et al., 2015).

De plus, le marc de café contient entre 6,7 et 14 % de **protéines** selon les études et est de même ordre chez l'arabica ou le robusta. Cependant, il se peut que ces estimations soient surévaluées à cause de la présence d'autres composés contenant de l'azote tel que la caféine ainsi que plusieurs acides aminés. En effet, 17 aminés sont présents dans le marc de café, dont les neuf acides aminés essentiels. Ces derniers représentent presque 50 % des acides aminés

présents. Il possède une forte concentration en acides aminés à chaîne latérale ramifiée (BCAA) (Vega et al, 2015).

**Tableau 2 :** Les principaux composants du marc de café (Limousy et al., 2013).

Éléments	Quantités
Glucides	45.3
Lipides	9.3-16.2
Protéines	14
Minéraux	6800 mg/kg de matière sèche
Polyphénols	13-18 mg acide gallique éq

Les minéraux sont présents dans le marc de café aussi, en plus grande quantité dans le marc de café à espresso, que dans le marc de café filtre.

**Tableau 3 :** Composition des principaux minéraux du marc de café (Mussatto et al., 2011a).

Minéraux	Quantités (mg/kg)
Potassium	8824 ± 4662
Phosphore	1534 ± 503
Magnésium	2201 ± 1341
Calcium	349 ± 122
Fer	46 ± 21
Manganèse	27 ± 10
Cuivre	25 ± 12

- **Composés secondaires :**

Le marc de café contient également d'autres éléments d'intérêts, tels que des antioxydants. Plusieurs tanins sont présents dans le marc de café, 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 (Low et al. 2015). Les tanins ne sont pas les seuls antioxydants présents dans le marc de café. En effet, d'autres polyphénols sont présents ainsi que de la caféine. Parmi ces polyphénols, les principaux sont les flavonoïdes,

l'acide protocatéchuique et l'acide chlorogénique. Ce sont les acides chlorogéniques qui sont retrouvés en plus grande abondance, celui-ci étant plus important dans le marc de café arabica que dans le marc de café robusta. (Carassou, 2015).

### 2.2.3. Les propriétés bioactives :

Le marc de café possède une activité anti-radicalaire semblable selon l'espèce de café.

**Tableau 4** : Activité radicalaire du marc de café (Bravo et al., 212).

Concentration	200 ppm	100 ppm	50 ppm
Marc de café arabica	89,2 ± 4,5	87,9 ± 4,1	86,9 ± 5,0
Marc de café robusta	84,3 ± 5,9	83,8 ± 5,1	82,0 ± 5,0

Le marc de café arabica possède une activité anti-radicalaire légèrement supérieure à celle du marc de café robusta. Cependant, le marc de café robusta montre une meilleure capacité d'absorption de l'oxygène radicalaire que le marc de café arabica. Aussi, le marc de café des deux espèces possède une activité anti tumorale assez similaire. Cette activité est sans doute liée à la présence de pigments bruns (mélanoïdes et polyphénols) formés lors de la torréfaction des grains de café. De plus, il a été montré que le marc de café possède également des propriétés anti-allergènes et dans une moindre mesure des propriétés anti-inflammatoires (Ramalakshmi et al. 2009).

## 3. Domaines de valorisation du marc de café

De multiples voies de valorisation et d'utilisations sont possibles avec le marc de café. Parmi celles-ci se retrouvent les productions d'éthanol, de biodiesel, de combustibles pour les fours industriels et de granules de combustion pour les fours résidentiels. Le marc de café peut aussi être utilisé comme substrats pour la culture de micro-organismes, comme compost, peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, dans la production de biomatériaux, dans la production de charbon actif, dans le traitement des eaux usées des industries et de l'eau potable, etc.

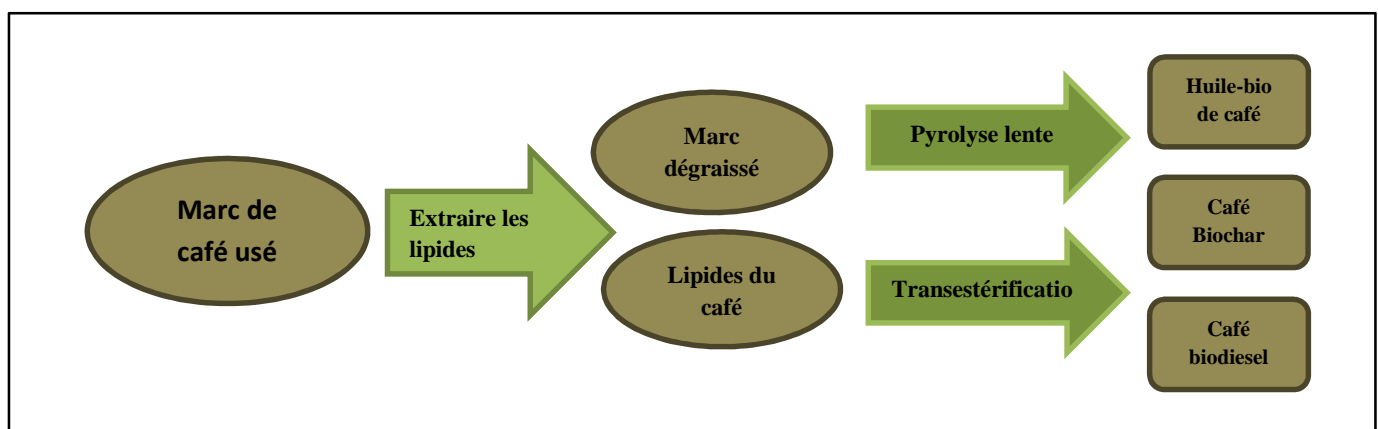
### 3.1. Production de biocarburants

D'après Gomez-de la Cruz et al (2015), les productions successives de différents biocarburants sont possibles avec le marc de café. Cependant, certaines étapes sont

nécessaires afin d'obtenir un rendement optimal. La production de biocarburant nécessite au préalable le séchage du marc de café, de ce fait, éliminer l'humidité est nécessaire afin d'obtenir des solvants de qualité dans la production de biocarburant (biodiesel, bioéthanol, biohuile). Le marc de café peut produire une multitude de combustible et peut encore être utilisé en pyrolyse pour fabriquer du biochar, comme l'illustre **figure 05**.

Le biochar est un charbon d'origine végétale obtenu par pyrolyse de biomasse des matières organiques d'origine diverse.

Il peut ainsi être utilisé notamment pour l'amendement de sol et la séquestration du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) (**Ippolito et autres, 2010**).



**Figure 5** : Production de bioéthanol, biodiesel et biochar à partir de marc de café (**Vardon et al, 2013**).

### 3.2. Industrie agroalimentaire

Le marc de café peut être utilisé comme substrat pour la production de caroténoïde grâce à la culture de levure. Les caroténoïdes sont utilisés dans les industries agroalimentaires (colorant), cosmétiques et pharmaceutiques et sont donc des composés d'intérêts (**Petrick et al, 2014**) et peut aussi servir de substrat pour la culture de champignons comestibles sans ajout de supplément nutritionnel (**Leifa et al, 2001**). La haute teneur en protéines et en humidité du marc de café explique certainement ce phénomène, car ce sont deux paramètres essentiels à la croissance de micro-organismes et de champignons (**Mussatto et al, 2011a**).

### 3.3. Agriculture et génération des composts

Le marc de café peut être utilisé comme fertilisant. Ainsi, trois méthodes de compostage avec du marc de café ont été comparées, soit le vermicompostage, le compostage en cuve et le compostage en andain (**Adi et Noor, 2009**). Le compostage en cuve présente des résultats plus rapides, mais montre une plus grande perte en azote.

Or le compostage en andain montre une plus grande augmentation en azote à hauteur de 75.



**Figure 6** : L'utilisation du marc de café comme fertilisant

([www.plantesdureve.com](http://www.plantesdureve.com)).

Cependant, le marc de café utilisé dans cette optique doit au préalable être dénué de mélanoides, car ces composés présents dans le marc de café possèdent une très bonne activité antimicrobienne. Cependant, grâce à cette propriété antimicrobienne, les mélanoides peuvent être utilisés pour lutter contre la croissance de pathogènes dans les aliments (**Zamora et al, 2015**).

### 3.4. Industrie alimentaire

De nombreux constituants du marc de café cités précédemment peuvent être utilisés dans l'industrie de l'alimentation. En effet, le marc de café peut, par exemple, être utilisé pour la fabrication de spiritueux à saveur de café (**Sampaio et al, 2013**). Les polyphénols présents dans le marc de café sont aussi des composés d'intérêt pour l'industrie alimentaire. Ensuite, la composition en protéine du marc de café donne la possibilité de l'utiliser dans l'alimentation humaine. (**Campos-Vega et al., 2015**). Les tanins sont également des composés d'intérêt dans cette industrie. De cette manière, il est intéressant d'étudier les possibilités dans ce domaine (**Mussatto et al, 2011**). La morphologie du marc de café peut également servir à l'industrie de l'alimentation. En effet, les grains de marc de café peuvent servir de support enzymatique pour des processus d'enrichissement en isoflavones dans le lait de soya (**Chen et al, 2013**). En ce qui concerne la nourriture animale, le marc de café peut être incorporé à la nourriture des ruminants, des cochons, des poulets et des lapins.

Cependant, la haute teneur en lignine dans le marc de café pose des limites à cette option

(Mussatto et al, 2011).

### **3.5. Production de charbon actif**

Le marc de café peut être transformé en charbon actif qui est ainsi produit possédant une performance comparable ou meilleure que les charbons actifs commercialisés sur le marché actuel. Dans l'optique de produire du charbon actif à partir de marc de café, ce dernier ne doit pas être exploité au préalable pour sa caféine. En effet, la caféine joue un rôle important dans la préparation du charbon actif en tant que catalyseur.

### **3.6. Applications cosmétiques, médicales et pharmaceutiques**

D'après **Coupez (2018)**, le marc de café est plein de propriétés cosmétiques. C'est un très bon exfoliant. Il permet d'éliminer les cellules mortes de la peau. La caféine permet d'activer la circulation et de régénérer la peau. Les grains très fins sont antioxydants et vont stimuler le renouvellement cellulaire.

Egalement d'après **passport et santé**, Le marc de café à des vertus stimulantes pour le corps qui sont également utiles à l'épiderme, améliorant la microcirculation sanguine. C'est notamment le cas lorsque le marc de café est utilisé dans un gommage. Et on retrouve le marc de café dans :

- **Gommage du visage :**

Le premier avantage du marc de café pour la beauté du visage se situe dans sa matière, à la fois terreuse, douce et homogène. Ce qui permet de l'utiliser sous forme de gommage, lequel conviendra aussi aux peaux sensibles, à condition de faire un essai préalable sur une petite surface de peau.

L'action mécanique mais aussi les qualités kératolytiques de la caféine - autrement dit sa capacité à dissoudre la kératine - vont éliminer les cellules mortes et oxygéner la peau. Ses propriétés stimulantes vont, quant à elles, activer la micro-circulation sanguine et ainsi raviver l'éclat du teint.

- **Masque contour des yeux au marc de café**

Par son action stimulante et son effet tenseur, le marc de café permet de décongestionner le contour des yeux et d'atténuer les cernes. Pour l'utiliser en masque, il est nécessaire de le mélanger avec un ingrédient qui va le fixer et accentuer l'effet lifting.

- **Cataplasme anti-cellulite au marc de café**

En gommage, le marc de café a déjà une action sur les cellules graisseuses et l'aspect peau d'orange. En cataplasme, ses effets sur ce point sont encore plus importants.



**Figure 7** : L'utilisation du marc de café dans un gommage.

([www.modesettravaux.fr](http://www.modesettravaux.fr)).

Les résidus de café ont été introduits dans un médicament contenant des haricots et du *Glycyrrhizae radix* en tant que médicament contre le SIDA. Les dérivés de café, cafestol et kahweol possèdent des propriétés anticancéreuses, ils ont été utilisés comme des ingrédients cosmétiques actifs et le cafestol a été utilisé comme un hydratant pour la peau sèche (**van Dam et Harmsen, 2010**).

#### **4. Impacts environnementaux**

Comme dit précédemment, le marc de café est un produit contenant beaucoup de composés, dont la caféine, des tanins et des polyphénols. Ces composés à caractère écotoxique ne doivent pas se retrouver dans la nature, particulièrement dans les cours d'eau. En effet, le marc de café crée alors une forte demande en oxygène. (**Silva et autres, 2012**) Ainsi, la récupération du marc de café a des impacts sur l'environnement. Aussi, en fonction de la valorisation effectuée, celle-ci a également des impacts sur l'environnement, notamment la diminution des pressions sur le territoire, sur certaines ressources naturelles, et sur la qualité des eaux.

#### **5. Travaux de recherche sur le marc de café**

L'Algérie importe beaucoup de café et paie cher Le marc de café représente 3/5 du café vert, et 196 tonnes de ce résidu sont gaspillées, il serait donc judicieux d'en faire des produits à

valeur ajoutée Nous avons l'exemple de la valorisation de marc de café à Tizi-Ouzou pour la production du champignon Pleurote en huître. Aussi, l'association Nemla de Bejaia produit du compost à partir du marc de café et l'utilise dans la culture des produits agricoles bio l'expérience, s'est révélé que ce compost et un très bon terreau.



# CHAPITRE II

## Les procédés d'extraction des huiles grasses

### 1. Généralités sur les huiles végétales

Les essences ou huiles essentielles, aussi appelées huiles volatiles, parfums, etc., ont une odeur huileuse, volatile, sont légèrement solubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'alcool et l'éther, incolores ou jaunâtres, inflammables, et à l'air par résinifications à l'intérieur. Ce sont des liquides à température ambiante. Certains sont solides ou partiellement cristallisés. Elles n'ont pas le toucher gras et onctueux des huiles fixes, elles se distinguent alors par leur volatilité. Leur odeur est plus ou moins forte, douce, piquante ou désagréable. Ils ont la propriété de ne pas laisser de taches permanentes sur le papier **(Durvelle, 1930, 1893)**.

Les huiles essentielles sont majoritairement produites par l'organisme végétal **(Charabot et al. 1899)** ; mais il y en a certaines (comme les essences d'amandier et de moutarde) qui n'apparaissent que lorsque les parties de la plante entrent en contact avec l'eau **(Durvelle, 1930)**. Selon Naves (1976), aucune des définitions des huiles essentielles n'a l'avantage d'être claire ou précise. Les huiles essentielles sont des mélanges de divers produits d'une espèce végétale, ces mélanges avec une certaine teneur en eau étant distillés dans un courant de vapeur.

Cette définition peut être étendue à l'HE obtenue par pressage à froid de l'écorce ou du zeste d'agrumes, car l'eau intervient dans les processus mécaniques pour propulser le produit libéré des alvéoles huileuses. La nouvelle encyclopédie Funk et Wagnalls (2004) décrit les huiles essentielles comme des «liquides volatils, principalement insolubles dans l'eau mais facilement solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles végétales et minérales. En règle générale, ils ne sont pas gras au contact de la peau. **(Bousbia Nabil 2011)**

Les huiles sont essentiellement constituées de triglycérides ou de triesters d'acides gras et contiennent de très faibles quantités d'autres composants que l'on peut classer en grandes familles : phosphatides, cérides, insaponifiables, etc.

Seul un tiers de la production mondiale de matières grasses est utilisé à des fins industrielles. Les deux tiers de la production ciblent en fait l'alimentation. Parmi les utilisations industrielles des graisses figurent la production de savons, d'acides gras, etc. Les triglycérides sont également une source de nombreux produits chimiques qui peuvent être utilisés dans la composition d'une large gamme de produits tels que : lubrifiants<sup>2</sup>, cosmétiques<sup>3</sup>, pharmaceutiques, peintures<sup>5</sup>, etc. **(Ornella ZIVI 2009)**

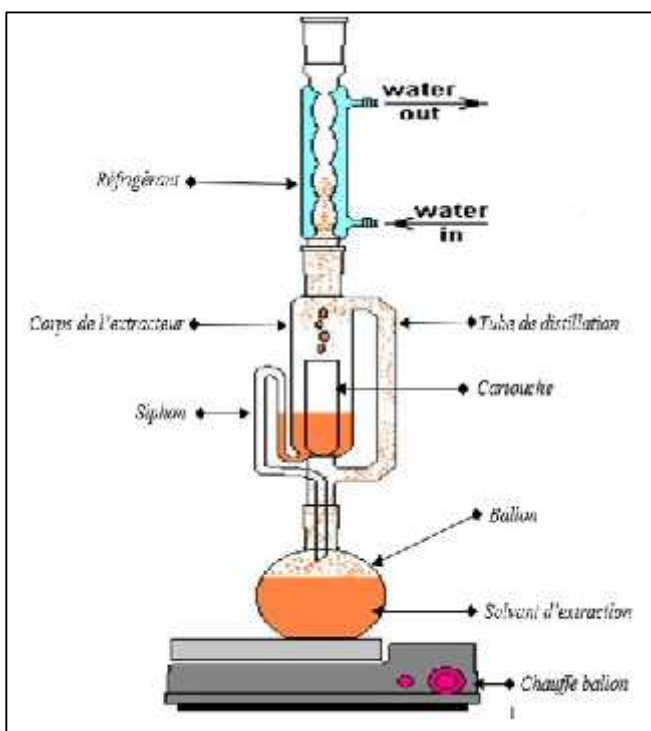
## 2. Les méthodes d'extraction des huiles grasses

La variété et la complexité des huiles essentielles rendent difficile la sélection du procédé d'extraction. Le procédé choisi ne doit pas conduire à la distinction entre composés polaires et non polaires et doit provoquer des réactions biochimiques, pyrolyse, oxydation, réduction, hydrolyse, changements de pH ou perte de composés volatils. Pour ce faire, divers paramètres et caractéristiques doivent être pris en compte (Fernandez et CabrolBass, 2007).

### 2.1. Méthodes classiques

#### 2.1.1. Extraction par Soxhlet

L'extraction Soxhlet, utilisée depuis longtemps, est une technique standard et le principal critère d'évaluation des performances des autres méthodes d'extraction solide-liquide. L'extraction Soxhlet est une technique générale et bien établie qui surpasse les autres techniques d'extraction conventionnelles, à l'exception du cas de l'extraction des composés



**Figure 8 :** Dispositif expérimental d'un extracteur Soxhlet (D'après Armand A. Akpo, 2017).

thermolabiles (Luque de Castro and Garcia-Ayuso 1998).

Dans un système d'extraction Soxhlet traditionnel, le matériel végétal est placé dans une cartouche et rempli d'un nouveau solvant condensé du distillateur, tel que représenté sur la **figure 8**. Lorsque le liquide atteint le trop-plein, un siphon aspire la solution de la cartouche et la refoule dans le ballon de distillation, ramenant les solutés extraits dans le liquide en vrac. (Luque de Castro et PriegoCapote, 2010.) Dans le ballon, le soluté est séparé du solvant par distillation. Le soluté reste dans le flacon et le nouveau solvant retourne dans le lit fixe. Ce processus est répété jusqu'à ce qu'une extraction complète soit obtenue.

L'extraction Soxhlet dépend fortement des propriétés de la matrice solide et de la taille des particules, car la diffusion interne est souvent l'étape limitante du processus d'extraction. Pour l'extraction totale d'huile des oléagineux, le rendement d'extraction atteint 99% après 2h d'extraction dans les cas suivants : si avec une granulométrie de 0,4 mm, mais avec une granulométrie de 2,0 mm, il faudrait 12 heures d'extraction pour atteindre la même efficacité **(Luque-Garcia and Luque de Castro 2004)**.

Cette méthode présente les inconvénients suivants :

- Le temps d'extraction est long.
- Il nécessite une grande quantité de solvant.
- Il est impossible de secouer pour accélérer le processus.
- Des étapes d'évaporation/concentration sont nécessaires pour utiliser de grandes quantités de solvant.

La possibilité de décomposition thermique du composé cible ne peut être ignorée. En effet, l'extraction prend généralement du temps au point d'ébullition du solvant. La grande quantité de solvant et le fonctionnement à long terme ont suscité à de nombreuses critiques de cette méthode. **(Bouthaina BEN AMOR ,2008)**

### **2.1.2. Extraction par décoction**

**Décoction** : Le processus d'immersion d'un solide dans un solvant liquide bouillant. Il s'agit d'un procédé brutal qu'il convient de réserver à l'extraction de principes actifs non thermiquement instables. Cependant, cela est très rapide et dans certains cas indispensable. **(Leybros and Frémeaux 1990)**. **(Bouthaina BEN AMOR ,2008)**

Extraction avec décoction ou eau chaude est un procédé largement utilisé depuis longtemps par le peuple algérien, soit dans la préparation des boissons les plus appréciées comme le thé, soit dans la préparation traditionnelle à base de plantes médicinales. **(Lehout Roumiessa et Laib Maya, 2015) (4)**

Elle convient à l'extraction de substances végétales dures ou très dures : bois, écorces, racines ou végétaux aux composants peu solubles. Il consiste à faire bouillir des plantes fraîches ou séchées dans de l'eau pendant 10 à 30 minutes pour une extraction correcte

Les principes médicinales (Baba-Aïssa, 2000 ; Kraft et Hobbs, 2004) (5) (Nait Taher Ryma et Ammar Soumia Nadjla ,2020)

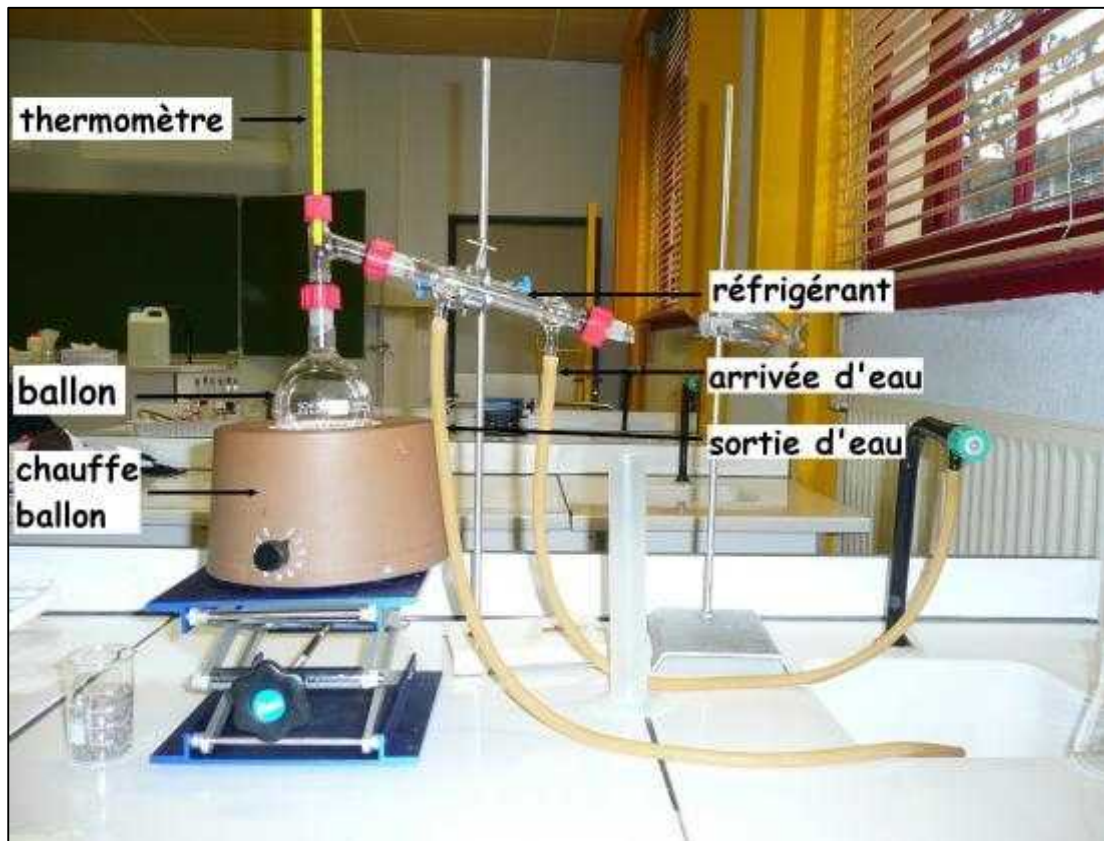


Figure 9: Extraction par décoction (hydrodistillation) (D'après prof JENKAL RACHID, 2018).

## 2.2. Méthodes alternatives

### 2.2.1. Extraction assistée par ultrasons(EAU)

L'ultrason est une onde vibratoire mécanique d'une fréquence de 20 à 100 kHz permettant d'extraire des composés bioactifs (Ghitescu et al. 2015). Les ondes sonores peuvent se propager à travers la matière, avec des cycles d'expansion et de compression à mesure qu'elles se propagent à travers le milieu. Le gonflement crée des bulles dans le liquide qui peuvent gonfler et s'effondrer. Près de la surface solide, l'effondrement de la cavité est asymétrique et produit un jet liquide rapide. Il s'agit d'un phénomène appelé cavitation acoustique (Benamor, 2008).

Les ultrasons détruisent la structure de la paroi cellulaire, induisant ainsi la cytolyse, accélérant la diffusion des molécules à travers la membrane et la destruction de la membrane cellulaire (Bourgou et al. 2016). En d'autres termes, l'effet mécanique des ondes ultrasonores favorise la pénétration du solvant dans les matériaux cellulaires et améliore le transfert de

masse. L'extraction par ultrasons peut également rompre les parois cellulaires et accélérer la libération de leurs substances internes. Par conséquent, la destruction des cellules et l'efficacité du transfert de masse sont citées comme deux facteurs majeurs qui fournissent de bonnes performances d'extraction à la sortie ultrasonique. (Yashwant, 2011).

Dans l'extraction solide-liquide assistée par US, l'échantillon est immergé dans un solvant et soniqué à l'aide d'une sonde US, également appelée sonotrode, ou bain US (Pradal, 2016).

L'extraction a été réalisée à l'aide d'un appareil à ultrasons électronique type BANDELINe lectronic Type RK514. (LABANE, S et TADALA, F, 2015).



Figure 10 : Appareil à ultrasons électronique.

### 2.2.2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)

Les micro-ondes sont un type d'énergie électromagnétique non ionisante avec des fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz. Cette énergie est transmise sous forme d'ondes qui peuvent pénétrer dans les matériaux biologiques et interagir avec les molécules polaires dans des matériaux comme l'eau pour générer de la chaleur (Choon Yoong Cheok et al, 2014).

Le chauffage rapide est le principal avantage des micro-ondes. En raison d'enjeux économiques et écologiques, l'industrie agro-alimentaire et chimique est confrontée au défi d'utiliser de nouvelles technologies pour réduire la consommation d'énergie et les émissions

de CO<sub>2</sub>. (**Gabriel Abraham Cardoso-Ugarte et al, 2013**). Les technologies de séparation, telles que l'extraction, la distillation et la cristallisation, sont des domaines d'innovation prometteurs qui pourraient accélérer le développement de procédés durables dans les industries chimiques et alimentaires. (**Perino-Issartier et al 2010**).

Il a été démontré que l'utilisation de micro-ondes dans le processus de séparation et d'extraction réduit à la fois le temps d'extraction et la quantité de solvant nécessaire, et libère moins de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, minimisant ainsi l'impact environnemental (**Mozaniel Santana De Oliveira et al., 2020**). Il n'utilise également qu'une petite partie de l'énergie utilisée dans les méthodes d'extraction traditionnelles telles que la distillation à la vapeur et le SD (**Farhat Asma et al, 2009**). Les progrès de l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) ont conduit au développement de diverses techniques telles que la distillation par micro-ondes à air comprimé (CAMD), la distillation par micro-ondes sous vide (VMHD), la distillation par micro-ondes, etc. Longueur d'onde (MWHD), extraction par micro-ondes sans solvant (SFME), Distillation accélérée à la vapeur par micro-ondes (MASD), Gravité et diffusion hydraulique par micro-ondes (MHG). L'utilisation de MAE dans l'isolement des huiles essentielles des herbes est une alternative intéressante qui offre une plus grande efficacité que les autres procédés par rapport à l'extraction traditionnelles des huiles essentielles des herbes et des épices dans le processus de distillation à la vapeur. Certains auteurs ont utilisé des techniques d'extraction par micro-ondes pour obtenir des huiles essentielles à partir d'herbes. (**Gabriel Abraham Cardoso-Ugarte et al, 2013**).

L'huile a été enregistrée dans les années 1980 (**Letellier et Budzinski, 1999**) Craverioetal. (1989) Par rapport à cette méthode de distillation à la vapeur, l'huile obtenue à partir des feuilles de *Lippiales de sidoides* n'a montré aucune différence qualitative, mais une différence quantitative a été observée. Récemment, **Mohammad Taghi et al. , 2008** ont également comparé ces deux façons d'obtention d'huile essentielle de **Thymus vulgaris**, **Dragovic Uzelac et al 2012**) ont utilisé le MAE pour obtenir des polyphénols à partir de **Sauge sauvage**, et **Kahriman et al. (2012)**, ont obtenu l'huile essentielle d'herbe de *Vicia* par distillation hydroélectrique et micro-ondes.

L'extraction des huiles essentielles a été réalisée à l'aide d'un four à micro-ondes domestique (600 W, Daewoo, Chine). À partir des tests préliminaires ont montré que de faibles niveaux de puissance (puissance maximale 20-60 °) augmentent le temps d'extraction et qu'une puissance élevée provoque une légère brûlure des feuilles. (**Gabriel Abraham Cardoso-Ugarte et al, 2013**). Le four a été adapté (**Figure 4**)

### **2.2.3. Extraction par fluide supercritique (EFS)**

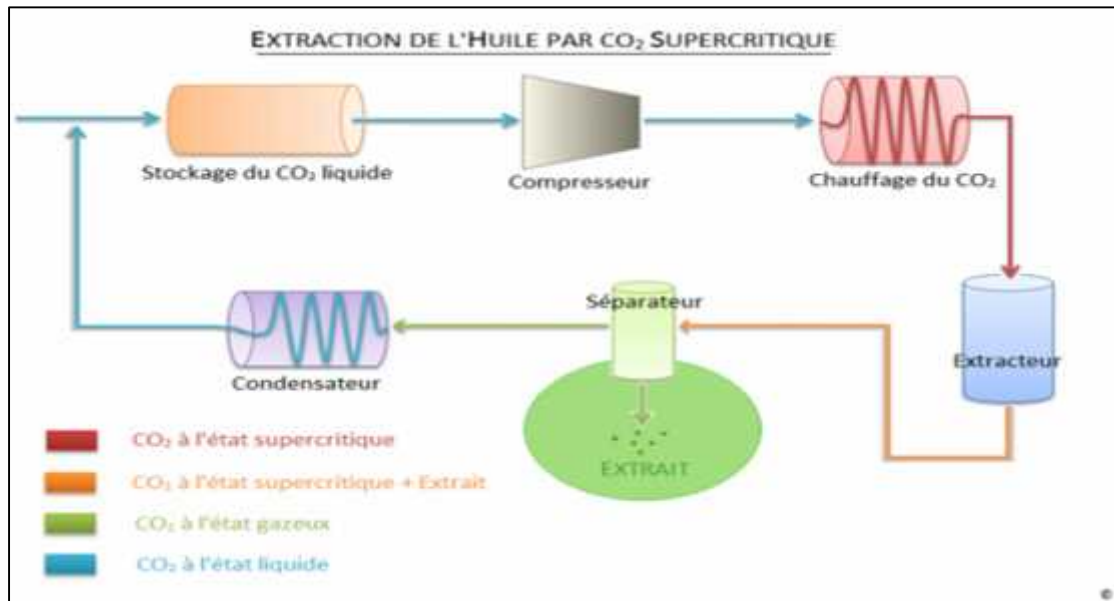
L'extraction par fluide supercritique (SFE) est devenue la méthode la plus largement utilisée pour l'extraction et l'isolement des huiles essentielles des plantes aromatiques.

Cette technique permet une extraction efficace et rapide, ne nécessitant que des températures modérées, éliminant les étapes de nettoyage et évitant l'utilisation de solvants organiques nocifs. Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est un solvant idéal pour l'extraction et la séquestration de l'OE des plantes, qui est non explosif, non toxique, facilement disponible et facilement éliminé des produits extraits. **(Seied Mahdi Pourmortazavi, 2018)**

En général, l'efficacité du SFE dépend de plusieurs paramètres dont le débit, la pression, la température, le temps d'extraction, etc.

Un SF se produit si la température et la pression augmentent au-dessus des points critiques définis pour un liquide ou un gaz particulier. Dans la région supercritique, la surface limite liquide-gaz disparaît et un liquide homogène apparaît **(Mark McHugh et Val Krukonis, 1993)**

Le fluide supercritique (SF) présente une diffusivité et une densité entre les liquides et les gaz. Contrairement aux liquides, la densité du SF change avec les changements de valeurs de pression et de température, de sorte qu'une petite augmentation de la pression peut augmenter considérablement la densité du liquide et modifier la force de solvatation du SF. Ce phénomène permet d'extraire des composants spécifiques d'un mélange multi-composants. Par conséquent, la sélectivité est le principal avantage du SFE. De plus, les conditions douces utilisées pour obtenir des extraits naturels peuvent atténuer les problèmes liés à la décomposition thermique des ingrédients. Cette méthode facilite également la récupération du solvant en raison de la volatilité de la science-fiction qui peut être utilisée pour obtenir l'extrait actif. Obtenez des rendements d'extraction élevés en peu de temps sans produire de produits toxiques inutiles. La solubilité, la sélectivité et le taux de transfert de masse élevés font du SFE un procédé d'extraction attrayant. Pour plus d'informations sur le SFE, voir l'enquête de de Castro, Valcarcel, Tena et Mantell, Casas, Rodríguez, de la Ossa. **(Mohammad Yousef et al, 2019).**



**Figure 11** : Schéma simplifié d'une installation d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique. (D'après le Groupe TPE dans *Des Micro-algues au Biocarburant*, 2012).

### 3. Méthodes d'analyse physique

#### 3.1. Indice de réfraction (IR) :

L'indice de réfraction d'une huile est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée passant de l'air dans l'huile maintenue à température constante il est considéré comme un critère de pureté d'une huile (**Lion, 1961**). Il varie en fonction de leur instauration, et mesuré suivant la norme ISO6320 à 20°C pour les huiles fluides et à 40°C pour les huiles grasses (**kosi et al, 2019**).

Suivant le réfractomètre utilisé, soit mesurer directement l'angle de réfraction, soit observer la limite de réflexion totale, l'huile étant maintenue dans les conditions d'isotropisme et de transparence.

L'indice de réfraction est calculé selon la formule suivante (**Wolff, 1968**)

$$n_d^{20} = n_d^t + 0.00035 (t-20)$$

Où:

$n_t$  : Valeur de lecture à la température  $t$  à laquelle a été effectuée la détermination.

- $n_d^{20}$ : indice de réfraction à la température 20°C
- $t$  : température à laquelle a été effectuée la détermination

### 3.2. Densité relative :

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température (**Lion P.H, 1955**).

- ❖ **Principe** : A l'aide d'une balance analytique, effectué de pesées successives de volume égal d'huile et d'eau à la température de 20°C.
- ❖ **Méthode de calcul** : La densité relative est calculée selon la formule suivante (**Wolff, 1968**).

$$d_{20}^{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Ou

- $m_0$  : masse en gramme du pycnomètre vide.
- $m_1$  : masse en gramme du pycnomètre remplis en eau.
- $m_2$  : masse en gramme du pycnomètre remplis d'huile

## 4. Méthodes d'analyses chimiques

### 4.1. L'indice d'acide (IA)

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxydes de potassiums nécessaire pour la neutralisation des acides libres dans une gramme de corps gras (**lion, 1961**).

**Principe** : leur principe est baser à neutraliser les acides libres par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium titrée.

- ❖ L'indice d'acide est calculé selon la formule suivant (Wolff, 1968).

$$IA = PM * N * V / P$$

**Ou :**

- **Pm** : Masse molaire, exprimée en g/mole, d'hydroxyde de potassium.
- **N** : Normalité de la solution de potasse (0,1 N).
- **V** : Volume en ml de KOH (0,1 N) nécessaire au titrage.
- **P** : Masse (g) de la prise d'essai.

**Mode opératoire :**

Le corps gras est insoluble dans l'eau, il faut les dissoudre dans un solvant. Le mode opératoire consiste à préparer dans un bécher 1g d'huile plus de 50 ml (20ml d'alcool éthylique plus 30 ml d'éther) et avec un agitateur magnétique on agite pour dissoudre le corps gras, en outre on met dans tube 10 ml de solution de l'échénillions, puis à l'aide d'une burette on titre ou neutralise avec KOH à 0.1 N plus quelques gouttes de phénolphthaléine avec la pipette, l'opération s'arrêtera au virage vers le rose pâle.

#### 4.2. L'indice de saponification (Is)

L'indice de saponification est défini comme le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour saponifier un gramme de matière grasse. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de faible poids moléculaire. Si l'on traite un ester par de la potasse suffisamment concentrée et chaude, par suite on régénère une réaction totale d'alcool et le sel de potassium de l'acide puis on donne naissance à l'ester.

L'indice de saponification est donné par la formule suivant (Wolff, 1968).

$$Is = (V_0 - V_e) * N * PM (KOH) / P$$

Où :

- **v<sub>0</sub>** : Volume en ml de Hcl utilisé pour l'essai à blanc.
- **V<sub>e</sub>**: volume en ml de Hcl utilisé pour l'échantillon à analyser.
- **N**: normalité de Hcl.
- **PM (KOH)**, poids moléculaire de la potasse (g).
- **P**: prise d'essai en grammes.

#### Mode opératoire :

Dans un flacon, peser 0.2g du corps gras à analyser, ensuite, introduire exactement 25ml du réactif de (ICI) traité avec (KI) qui le transforme en (I<sub>2</sub>), boucher agiter doucement et placer le flacon dans un endroit sombre à une température de 20 °C ± 5°C. Après ce temps, l'iode se fixe sur les doubles liaisons des acides gras insaturés. L'iode non consommé est ensuite dosé en retour par le thiosulfate de sodium (0.1N), en présence d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à décoloration (disparition de couleur bleu).

#### 4.3. L'indice d'iode (ID) :

Cet indice mesure globalement le degré d'insaturation d'une matière grasse en déterminant le nombre de grammes d'iode se fixant sur les doubles liaisons présentes dans 100g de lipides. Les matières grasses animales très saturées, ont des indices d'iode de l'ordre de 45. Cependant, dans les huiles végétales, cette valeur atteint 150 (**Lion, 1961**).

Addition, à une prise d'essai d'une solution de mono chlorure d'iode dans un mélange formé d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone. Après un temps donné de réaction, réduction de l'excès de mono chlorure d'iode par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau et titrage de l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium. (**Wolff, 1968**).

L'indice d'iode est donné par la formule établie ci-dessous :

$$II = (V_0 - V) * 126.9 * N / P$$

**Ou :**

- **V<sub>0</sub>** : volume (en ml) de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1N) nécessaire pour titrer l'essai à blanc.
- **V** : volume (en ml) de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1N) nécessaire pour titrer. l'échantillon.
- **N** : normalité de la solution de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1N).
- **P** : prise d'essai (g) de l'échantillon

#### **4.4. L'indice de peroxyde :**

L'indice de peroxyde est une mesure permettant d'estimer la quantité de peroxydes présents dans une matière grasse. Les peroxydes sont des constituants caractéristiques de l'oxydation des acides gras insaturés, ils sont déterminés en se basant sur leur propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium dans les milieux acides. L'iode libéré est mesuré par la réaction avec le thiosulfate, sachant que 1ml de thiosulfate 0,01 N correspond à une quantité de 80 mg d'oxygène fixé sur les acides gras (**Lion, 1961**).

L'indice de peroxyde est calculé selon la formule suivant (**Wolff, 1968**).

$$IP = (V - V_0) * 80 / P$$

**Où:**

- **V<sub>0</sub>**: volume (ml) de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01 N) nécessaire pour titrer l'essai à blanc.
- **V**: volume (ml) de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01 N) nécessaire pour titrer l'échantillon.
- **P**: prise d'essai (g) de l'échantillon.

#### **Mode opératoire :**

Cette méthode est une méthode volumique qui vise à déterminer par dissolution d'une masse d'huile dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme traité ensuite par une solution saturé d'iodure de potassium. On tire l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré. En présence de l'oxygène, les acides gras insaturés s'oxydent en donnant des peroxydes, une molécule d'oxygène est fixée, sur les deux atomes d'oxygène fixés. Un seul est actif et est capable d'oxyder les iodures.



**DEUXIEME PARTIE**  
**MATERIELS ET**  
**METHODES**

### **Objectif :**

Le travail de recherche actuel se distingue par son originalité du thème car il entre dans le recyclage des déchets et l'économie verte. Le marc du café est considéré comme un déchet solide généré par les consommateurs de café moulu. Le présent travail a pour but de valoriser ce coproduit riche en molécules de haute valeur ajoutée, Les granulés de café sélectionnés dans notre étude étaient constitués des deux types de café moulu les plus consommés en Algérie et dans le monde *Arabica* est le café le moins consommé à cause de son acidité élevée comparativement au deuxième type *Robusta*. Ils sont mélangés dans un rapport de 20%-80%. Le choix de la méthode d'extraction est basé sur le fait qu'elle est « Soxhlet » qui est la technique la plus utilisée depuis longtemps pour extraire les huiles végétales en raison de sa rentabilité et de sa facilité de sa mise en place. Le solvant utilisé dans le procédé pour extraire la matière grasse est l'hexane.

Il est essentiel à noter que le plan d'action qui avait été établi de prime abord n'a pas été finalisé pour des raisons indépendantes de notre volonté, tels que l'indisponibilité des produits et des appareils nécessaires pour mettre en œuvre ses analyses. A cet effet, malheureusement, la caractérisation physico-chimique de l'huile s'étend dans le temps, Par conséquent, dans ce qui suit, nous expliquerons comment l'huile est extraite et analysée, mais seulement théoriquement.

## 1. Préparation des échantillons

500g du café sont obtenus auprès de la supérette Mrah à khanchela, composé d'un mélange du café Arabica (20%) et du Robusta. (80%).



**Figure 12 :** Café (Arabica; Robusta).

### 1.1. Préparation du marc de café

La quantité du café ainsi obtenue est directement placée dans un broyeur de laboratoire, puis transférée directement à un café public pour la récupération du marc de café à l'aide d'une machine expresso (*GAGGIA, made in Italie, à pression 1.5 bar*).

Le marc de café récupéré et directement transporté au laboratoire puis placé dans une étuve à 45.5°C pendant 24h jusqu'à stabilisation du poids pour éviter toute sorte de dégradation microbienne au cours du stockage (**Haddoudi et al., 2014**). Une fois séché, le marc est stocké dans un récipient opaque dans l'obscurité à température ambiante.



Figure 13 : Séchage des échantillons.

### 1.2. Préparation de l'huile grasse du marc de café par Soxhlet

#### ➤ Principe

Comme déjà mentionné dans la littérature, le principe consiste à effectuer une extraction par un solvant organique à l'aide d'un dispositif « Soxhlet ». L'échantillon est épuisé en matière grasse par le passage du solvant (hexane) pendant 8 heures. Une fois l'extraction est terminée, le solvant est éliminé à l'aide d'un Rotavapor. L'avantage de ce procédé est que le solvant condensé s'accumule dans un réservoir à siphon, ce qui augmente la durée de contact entre le

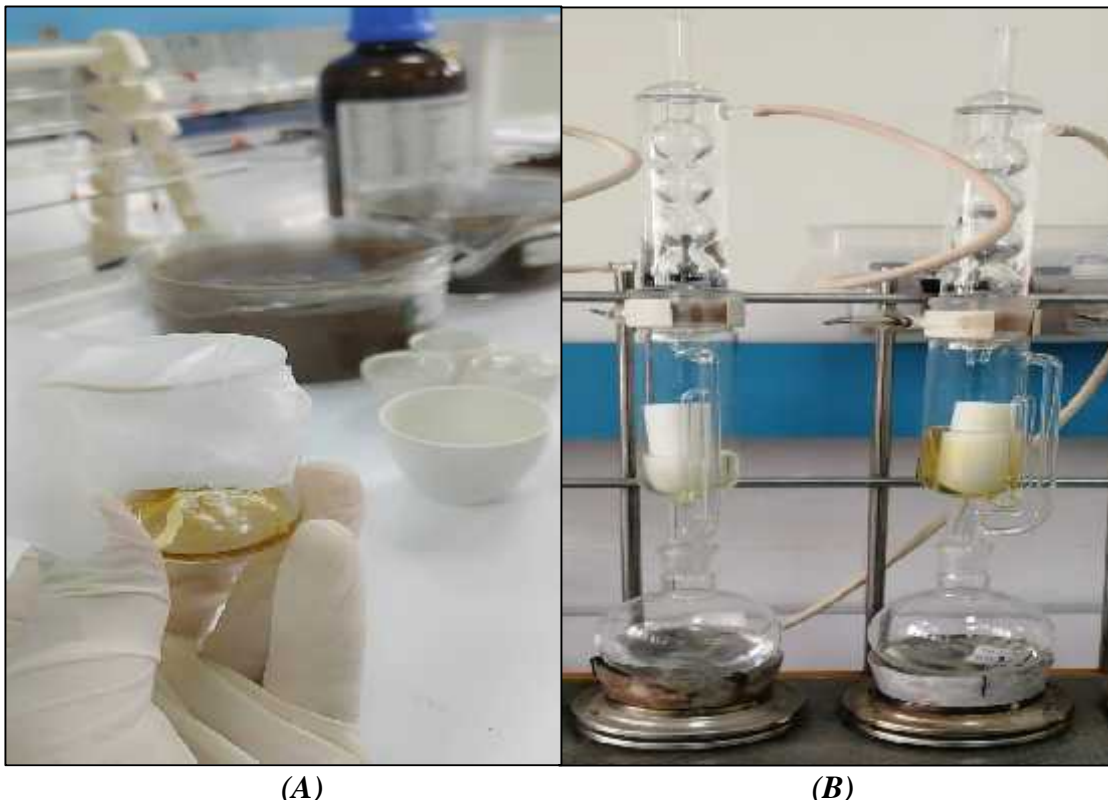
solvant et le produit à extraire. Quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute (Haidara, 1996).

➤ **Protocole**

40g d'échantillon sont disposés dans une cartouche cellulosique poreuse, puis introduite dans l'extracteur de Soxhlet. 800 ml d'hexane sont mises en ébullition dans un ballon monocolé relié au pied de l'extracteur (Haddoudi *et al.* 2014). Les vapeurs dégagées passent par une tubulure menant au réfrigérant pour y être condensées. Le condensat tombe par gravité dans le réservoir contenant la cartouche et solubilise les molécules actives. Une fois plein, le mélange solvant- extrait est siphonné vers le ballon ce qui permet de régénéré le solvant et de recommencer un autre cycle.

Le rendement en huile est calculé de la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{\text{La quantité de l'extrait brut (g)} * 100}{\text{La quantité initiale de l'échantillon (g)}}$$



**Figure 14** : Extraction de l'huile du marc de café par Soxhlet.

(A) : huile grasse récupérée ; (B) : Montage du Soxhlet.

## **2. Analyse de la composition physico-chimique du marc de café**

La teneur en eau a été déterminée selon la méthode décrite par l'Union Internationale de Chimie Pure Appliquée (UICPA, 1979). Cependant, la matière minérale (méthode ID 942.05), et la matière grasse (EE; méthode ID 920.39) ont été effectuées selon les normes décrites par l'AOAC (1990), Les dosages ont été faits en triplet et les résultats sont exprimé en g/Kg.

### **2.1. Détermination de la teneur en eau (humidité)**

#### ➤ **Principe**

La détermination de la teneur en eau est basée sur la dessiccation d'une quantité bien définie d'un échantillon quelconque dans une Etuve à 45°C pendant 24 heures jusqu'à poids stable.



**Figure 15** : Détermination de la matière sèche.

#### ➤ **Protocole :**

1g du marc de café humide sont pesés séparément dans des creusets en porcelaine préalablement tarés, ils sont par la suite placés dans une étuve maintenue 45°C pendant 48 heures jusqu'au poids constant.

Les creusets sont mis dans un dessiccateur pendant au moins une demi-heure pour refroidir dans une atmosphère sèche.



**Figure 16 :** Dessiccateur.

La matière sèche (MS) est calculée selon l'expression suivante :

$$MS(\%) = \frac{P2 - Tc}{P1 - Tc} * 100$$

Où :

**P1** : poids de l'échantillon avant séchage (g) ;

**P2** : poids de l'échantillon après dessiccation (g) ;

**Tc** : poids de creuset vide taré (g).

Le taux d'humidité est calculé à partir de la formule suivante :

$$\% \text{ d'humidité} = 100 - \%MS$$

## 2.2. Détermination de la teneur en cendres

### ➤ Principe :

Il consiste en une incinération des échantillons dans un four à moufle à une température avoisinant les 550°C, jusqu'à l'obtention de résidus blancs. Ce résidu contient des oligo-éléments essentiels.

### ➤ Protocole :

1g de la matière sèche déjà obtenue est pesée dans un creuset taré, ils sont placés dans un four à moufle porté à 550°C pendant 12 heures.

La substance prend une couleur blanche grisâtre qui blanchit en refroidissant dans un dessiccateur sous atmosphère sèche.



**Figure 17** : Détermination de la matière organique.

Le pourcentage des cendres est calculé par l'expression suivante :

$$\text{MM}(\%) = \frac{\text{P3-Tc} * 100}{\text{P2-Tc}}$$

**Où :**

**P3** : poids de creuset après incinération

**P2** : poids de creuset après dessiccation

**Tc** : poids de creuset vide

La teneur en matière organique représente le complément à 100 des cendres

$$\%MO = 100 - \% \text{ cendres}$$

### **2.3. Détermination de la teneur en matière grasse (MG)**

➤ **Principe**

La graisse est extraite par des solvants, en général l'éther de pétrole et l'hexane. L'extraction est effectuée, soit d'une manière discontinue par décantations successives dans des ampoules, soit d'une manière continue dans des appareils spéciaux à épuisement comme le « **Soxhlet** ».

➤ **Protocole :**

Environ 1g de chaque échantillon sont pesés dans des cartouches poreuses, après introduction de 25 ml d'hexane dans chaque creusé en aluminium, la cartouche est déposée dans l'extracteur et les parties de l'appareil sont assemblées. L'hexane est alors porté à ébullition pendant 55 min sur des plaques chauffantes jusqu'à obtention d'un maximum d'hexane dans l'extracteur. Une fois l'hexane éliminé, les cartouches sont séchées à l'étuve à 105°C pendant 1 à 2 h et les creusés sont pesés. La teneur en huile est la proportion en matières grasses présentes dans le marc de café.



**Figure 18 :** Appareillage Soxhlet.

Elle est exprimée en pourcentage massique donnée par le rapport entre la masse d'huile obtenue et la prise d'essai. La formule suivante est utilisée :

$$MG (\%) = \frac{P_e - P_v}{P_0} \times 100$$

**Ou :**

**Pe :** poids du creuset avec l'extrait étheré (g).

**Pv :** Poids du creuset vide (g).

**P0 :** poids de l'échantillon (g).

## 2.4. Détermination du pH :

L'acidité des échantillons est déterminée selon la technique de (Damhan *et al*, 2016). 5 g du café et du marc de café sec sont portés à ébullition dans 50 ml d'eau distillée pendant 5 min sous agitation continue. Le mélange est par la suite centrifugé à 7000 tr / min pendant 10 min (Thermo Electron LED GmbH, Allemagne). Le surnageant est ensuite complétée à 100 ml avec l'eau distillée. Le pH est mesuré en utilisant un pH mètre multi-paramètres (Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, Switzerland).



Figure 19 : pH mètre multi-paramètres.

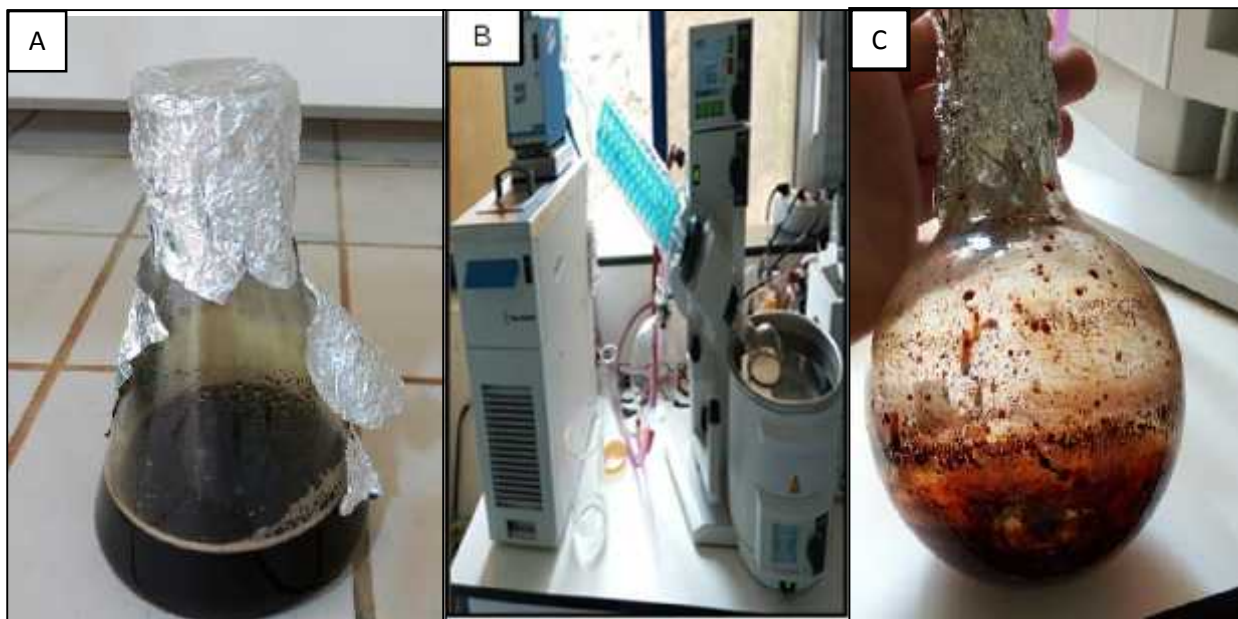
## 3. Préparation de l'extrait brut du marc de café par macération (solide/liquide)

### ➤ Principe

L'extraction par solvant consiste à faire passer, par solubilisation, la substance à extraire dans un solvant. La solubilisation peut être effectuée par différentes méthodes : infusion, décoction ou macération. Seule la macération est utilisée dans notre études, elle consiste à laisser séjourner, à froid, dans un solvant organique notre échantillon pour en extraire les substances chimiques solubles.

➤ **Protocole**

Les extraits bruts préparés à partir du marc de café en utilisant la technique de macération sont obtenus en couvrant une quantité bien définie de chaque échantillon sec avec une solution hydroéthanolique (50:50 v/v; 1:5 p/v) pendant 72h avec renouvellement du solvant chaque 24 heures (Acevedo et al., 2013). Les extraits obtenus chaque 24h sont ensuite combinés puis concentrés sous pression réduite à 40°C via un évaporateur rotatif (Rotavapor R.215.BUCHI, Switzerland).



**Figure 20** : Le procédé d'extraction par macération (liquide-solide).

**A** : Solution hydroéthanolique des extraits combinés ; **B** : Evaporateur rotatif ;

**C** : L'extrait brut obtenu après séchage par pression réduite.

### 3.1. Dosage de la caféine par micro méthode

Le pH de la solution d'extrait a d'abord été ajusté à un pH entre 8 à 9. Un volume de 0,1ml d'extrait (dont le pH est ajusté) est mélangé avec 10 ml de benzène et 0,5 g de NaCl. Le mélange est agité pendant 1 minute puis centrifugé (3500t / 10 mn). Un volume de 5 ml de la phase supérieure de benzène a été additionné de 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5N), suivit d'une centrifugation (3500 t / 5mn). L'absorbance de la phase inférieure est lue à 300 nm contre un blanc d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Une solution standard de caféine est utilisée pour réaliser une courbe d'étalonnage, et les résultats sont exprimés en équivalents mg de caféine / 1g de MS (Hecimovic et al. 2011).

## **4. Etude comparée de la caractérisation biologique de l'huile du marc de café et l'huile commerciale et l'extrait brut**

La détermination du potentiel antioxydant de l'huile grasse extraite à partir du marc de café est poursuivie en comparaison avec une huile grasse commercialisée.

### **4.1. Détermination du potentiel antioxydant des échantillons**

Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation, il manifeste clairement qu'une seule méthode n'est pas suffisante pour caractériser le potentiel oxydant d'un échantillon, il faut donc combiner plusieurs tests complémentaires pour pouvoir offrir des résultats cohérents et exhaustifs.

En conséquence, dans notre étude, la mise en évidence de l'activité antioxydante in vitro de nos extraits de huiles a été réalisée à travers quatre activités, à savoir: le piégeage du radical libre D.P.P.H<sup>+</sup>, le piégeage du radical libre ABTS<sup>+</sup>, Le pouvoir réducteur des ions cupriques (CUPRAC) et la méthode de la Réduction du fer FRAP (Ferric reducing-antioxydant power).

#### **4.1.1. Activité du piégeage du radical 2,2 diphenyl-1-picryl hydrazyl (D.P.P.H)**

➤ **Principe :**

Le 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (D.P.P.H) est un radical libre stable, en acceptant un électron ou un radical hydrogène devient stable. L'effet des antioxydants sur ce radical se traduit par leurs capacités à lui donner un atome d'hydrogène. La réduction de D.P.P.H est déterminée par le changement de couleur du violet vers le jaune (Atoui et al., 2005 ; Haddoudi et al., 2014).

L'absorbance est mesurée par spectrophotomètre à 517 nm. Une faible absorbance indique une meilleure activité antioxydante (Molyneux, 2004).

➤ **Protocole :**

Dans une plaque à 96 puits, 40 µl de chaque échantillon (extraits et huiles) dilués dans des solutions de méthanol à différentes concentrations sont introduits. Ils sont par la suite supplémentés par 160 µl de la solution de D.P.P.H préalablement préparée. Après 30 min d'incubation à l'obscurité et à température ambiante, l'absorbance est mesurée à 517 nm via un lecteur microplaque (*Multimode Reader, ENSPRO*®, *Singapore*) (Bois, 1959). Un contrôle positif représenté par une solution d'un antioxydant standard (le -tocophérol,

BHA, BHT) et un blanc préparé en mélangeant 40 µl de méthanol avec 160µl de la solution de D.P.P.H sont introduits dans la plaque et traités dans les mêmes conditions.



**Figure 21** : Test D.P.P.H.

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

➤ **Pourcentage d'inhibition**

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

$$\text{Inhibition (\%)} = \frac{\text{A Blanc} - \text{A échantillon}}{\text{A Blanc}} * 100$$

**Ou :**

**A Blanc :** l’Absorbance de la réaction contenant que les réactifs.

**A échantillon :** l’Absorbance de la réaction contenant les réactifs et l’échantillon.

➤ **Paramètre IC50 :**

L’IC50 ou la concentration inhibitrice de 50 % du radical libre D.P.P.H (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 basse, plus l’activité antioxydante d’un composé est grande.

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

#### **4.1.2. Activité du piégeage du radical 2,2’-azinobis-(3- ethylbenzothiazoline-6 sulfonique) (ABTS +)**

➤ **Principe :**

L’activité antioxydant totale d’une molécule est déduite de sa capacité à inhiber le radical ABTS+, obtenu à partir de l’ABTS. L’obtention du radical cation résulte du contact de l’ABTS avec une enzyme persulfate de potassium (**Re et al., 1999**). Le radical ABTS+, en contact avec un donneur de H• conduit à l’ABTS+ et à la décoloration à 734 nm de la solution (**Lien et al., 1999**).

➤ **Protocole :**

L’activité ABTS est déterminée par la méthode de Re et al., (1999), tel que dans une microplaque à 96 puits, 40 µl de chaque échantillon à différentes concentrations sont incubés avec 160 µl de la solution ABTS+ pendant 10 minutes à température ambiante et dans l’obscurité avec un blanc sans échantillon préparé dans les mêmes conditions.

L’absorbance est mesurée à 734 nm via un lecteur microplaque (*Multimode Reader, ENSPRO*®, Singapore). Le pouvoir anti radicalaire de l’extrait est exprimé en pourcentage d’inhibition du radical ABTS+ :

$$I \% = [(A0-A1) / A0] * 100$$

**Où :**

**A0 :** l'Absorbance de la réaction contenant que les réactifs ;

**A1 :** Absorbance à 734 nm après 10 minutes d'incubation de l'échantillon.

### **4.1.3. Le pouvoir réducteur des ions cupriques (CUPRAC)**

➤ **Principe :**

Le Cupric reducing antioxidant capacity est déterminé par la méthode CUPRAC. Ce test est basé sur les modifications des caractéristiques d'absorption du complexe néocuproïne (Nc) cuivre (II) lorsqu'il est réduit par un antioxydant. Le potentiel de réduction de l'échantillon ou de l'étalon convertit efficacement  $\text{Cu}^{+2}$  en  $\text{Cu}^{+1}$ , changeant ainsi l'absorbance maximum. Ce complexe de cuivre réduit donne une absorption maximum à 450 nm (**Apak et al., (2004)**).

➤ **Protocole :**

Dans une microplaque 96 puits, un volume de 40  $\mu\text{l}$  de chaque échantillons ainsi que les différentes concentrations est mélangé avec 60  $\mu\text{l}$  de la solution d'acétate d'ammonium, 50  $\mu\text{l}$  de la solution ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et 50  $\mu\text{l}$  de solution Neocupronin (**Apak et al., 2004**). Un contrôle positif représenté par deux antioxydants de synthèse (BHA, BHT) et un blanc préparé en remplaçant les extraits par le méthanol sont introduits dans la plaque et traités dans les mêmes conditions. Après 1 heure d'incubation à température ambiante et à l'obscurité, l'absorbance est mesurée à 450 nm par un lecteur microplaque (*Multimode Reader, ENSPRO*® , *Singapore*). Le pouvoir réducteur des ions cupriques des huiles est exprimé en pourcentage d'inhibition :

$$I \% = [(A0 - A1) / A0] * 100$$

**Où :**

**A1 :** Absorbance à 450 nm après 1 heure d'incubation de l'échantillon.

**A0 :** Absorbance à 450 nm après 1 heure d'incubation de standard.



# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## 1. Analyses physico-chimiques des échantillons

La teneur en eau, la teneur en cendres et la teneur en matière grasse et le Ph du MC sont illustrés dans le tableau 06. Les résultats sont exprimés comme la moyenne de trois répétitions  $\pm$  écart type.

**Tableau 5 :** le taux d'humidité, teneur en minéraux et en matière grasse du marc de café (%MS), et pH.

	Humidité (MS)	Matières minérales (MM)	Matières grasses (MG)	Ph
Marc du café (MC)	41.5 $\pm$ 0.05	1.76 $\pm$ 0.14	21.77 $\pm$ 2.11	5.54

### 1.1. Teneur en eau (taux d'humidité)

Le marc de café examiné contient une teneur en eau estimée à 41,5 %. Nos résultats sont cohérents avec ceux de **Cruz et al. (2015)** Il a été découvert que la teneur en eau du MC varie entre 18 et 45 %. Il a été rapporté que l'origine, le type/type de café et diverses techniques de préparation de boissons (ébullition, infusion ou pressage) du café ont un effet significatif sur la teneur finale en eau du marc de café (**Al Hamamre et al. 2012, Cruz et al. 2015**). Le même auteur a constaté que la teneur en eau relativement élevée du marc de café peut être un inconvénient potentiel pour une utilisation comme matière première pour les biocarburants, en particulier pour la récupération des lipides, car la plupart des procédés d'extraction nécessitent des matières premières sèches (**Corrêa et al. 2014 ; Cruz et al. 2015**). Une déshydratation de la biomasse du marc à un taux d'humidité de 10% est fortement recommandée afin d'éviter toutes sortes de contamination avec les moisissures détériorant lors du stockage.

### 1.2. La teneur en cendres

Les minéraux présentent 1.76 % de la matière sèche du marc de café. Le résultat obtenu dans cette étude est en accord avec celui de Cruz et *al.* (2015) rapportant une quantité des minéraux dans le marc du café variant entre 0.8-3.5% MS. Dans ce dernier, plusieurs éléments ont été identifiés et quantifiés, à savoir le phosphore, le potassium, le magnésium, le calcium, le manganèse, le cuivre, le sodium, le fer et le zinc. Le potassium est considéré comme le minéral le plus abondant dans le marc (**Mussatto et al. 2011 ; Capos-véga et al. 2015 ; Cruz**

et *al.* 2015). Ces minéraux sont considérés comme des micronutriments essentiels pour la santé humaine. Ils régulent de multiples fonctions métaboliques et physiologiques du corps humain, de plus, ils pourraient être utilisés pour la production d'aliments nutritifs ajoutés (Kuan et *al.* 2011).

### **1.3. La teneur en matière grasse**

Le marc du café étudié renferme 21.77 % MS des matières grasses. Au cours de la préparation des infusions du café, les lipides restent accolés aux résidus, ce qui fait le marc une bonne source de lipides (Oestreich-Janzen, 2010). Ce résultat est, à un certain degré élevé par rapport aux résultats rapportés par Simões et *al.* (2009) et Cruz et *al.* (2012) ayant stipulé un taux de lipide dans le marc situant entre 9,3 et 16,2%. Cela pourrait être traduit par le fait que le type des lipides contenus dans notre marc est mal extrait par l'eau chaude.

D'une manière générale, le marc du café est composé de 84,4 % de triglycérides. Ceux-ci sont représentés par l'acide linoléique (C18:2), l'acide palmitique (C18:2) et (C16:0), l'acide oléique (C18:1) et l'acide stéarique. Ainsi, 12, 3% d'esters d'alcool di terpéniques, 1,9% de stérols, 1,3% de matière polaire et 0,1% des esters de stérol sont également quantifiés (Capos-Vega et *al.* 2015).

### **1.4. Le pH**

L'acidité renseigne sur la qualité commerciale du café. La valeur du pH enregistrés pour le marc du café est 5.54.

Cette légère acidité pourrait être due à la présence d'un pourcentage bien défini du café *Arabica* (20%) renommé par son acidité élevée comparativement au café *Robusta*. Todaka et *al.* (2016) ont rapporté une fourchette de pH du marc de café allant de 4.2 jusqu'à 5.7, ce qui est en accord avec notre résultats. Dans le même contexte, Damhan et *al.* (2016) ont notifié qu'un pH acide pourrait réduire l'activité enzymatique ainsi que les processus de saccharification et de fermentation ayant lieu dans les procédés de valorisation du marc de café.

## 2. Analyses phytochimiques des échantillons

### 2.1. Rendement d'extraction de l'huile grasse

En utilisant le Soxhlet pour le procédé d'extraction de l'huile grasse, le rendement désigne le rapport entre la quantité de l'extrait récupérée après évaporation du solvant et la quantité initiale du marc. Dans notre étude, le rendement d'extraction de l'huile du marc de café par Soxhlet est estimé à 15 %.

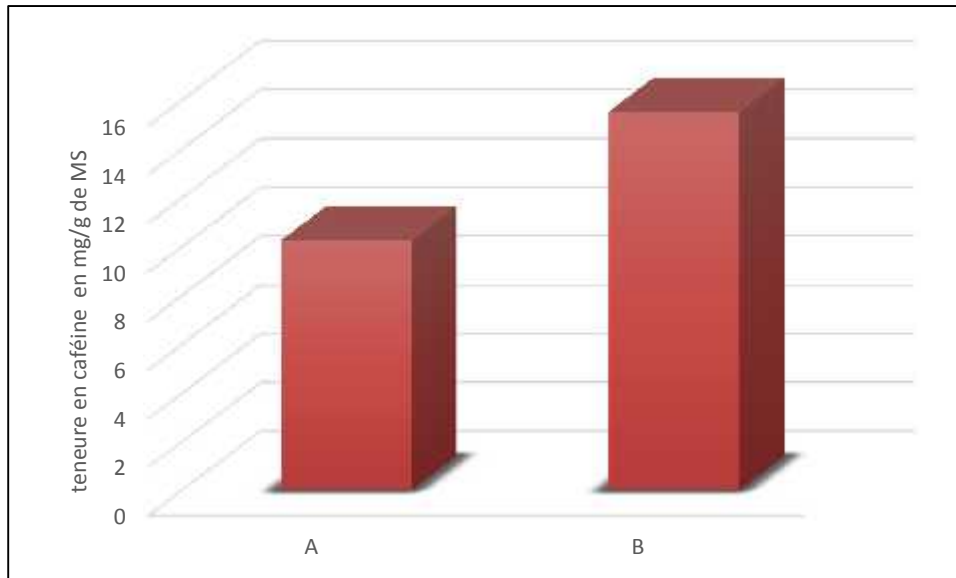
Notre résultat est similaire à celui obtenu par Haddoudi et *al.* (2014) ayant enregistré un rendement égale à 14.98%. En fait, il est difficile de comparer les rendements obtenus dans notre étude avec ceux de la bibliographie, car le rendement n'est que relatif et dépend de la méthode et les conditions dans lesquelles l'extraction a été effectuée (solvant, rapport solvant/poudre, temps d'extraction...etc.), à l'origine et aux différentes variétés du café (culture, climat...etc.) et aux différents procédés de torréfaction (Al-Hamamre et *al.* 2012).



**Figure 22** : L'huile du marc de café.

## 2.2. La caféine

Les résultats obtenus montrent l'existence de différences significatives ( $p=0.05$ ) entre la teneur en caféine pour les deux espèces de café étudiées. Coffee robusta renferme la teneur la plus élevée avec une valeur égale à  $15,51 \pm 1,44$  mg/g MS tandis que Coffee arabica contient  $10,24 \pm 1,82$  mg/g MS (**figure 23**)



**Figure 23 :** Teneur en caféine des pour Coffee arabica et Coffee robusta.

D'après Hecimovic et al. (2011), la teneur en caféine est plus élevée pour café robusta (40 mg/g MS) quant à café arabica, elle est faible (17 mg/g MS). Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus dans cette présente étude pour les deux espèces du café étudiées.

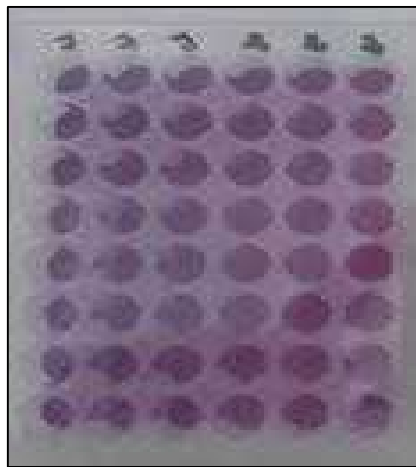
Les différences variétales existent entre ces variétés dictent les différentes conditions de torréfaction nécessaires pour obtenir les propriétés désirées du café torréfié. Café arabica est sensible aux conditions externes, elle tolère de basses températures.

Liu et Kitts, (2011), ont utilisé des grains de café arabica d'origine de Colombie torréfiés à des différentes températures de la torréfaction, la teneur en caféine retrouvée, varie entre le café vert et torréfié mais aussi diminue avec l'augmentation du temps et température de torréfaction.

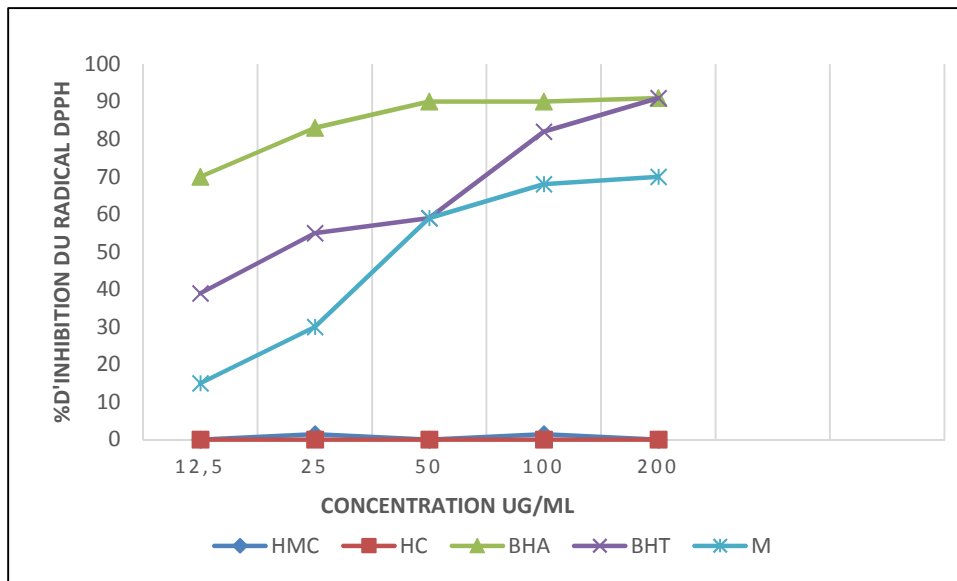
### **2.3. Piégeage du radical libre DPPH**

Les résultats du pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH de différents échantillons à différentes concentrations comparativement à deux standards (BHA et BHT) sont représentés dans (**la figure 25**). Il s'est avéré une augmentation proportionnelle des pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations des échantillons ainsi que des contrôles positifs : BHT et BHA. Le marc présente des taux d'inhibitions comparables et similaires aux standards dans les concentrations croissantes suivantes ; 50,100 et 200 µg.

Les huiles n'exercent, en contrepartie, aucun effet décelable comparativement aux standards durant toute la gamme des concentrations utilisées dans notre étude.



**Figure 24** : Plaque des résultats de l'activité D.P.P.H pour les échantillons testés et les standards.



**Figure 25 :** Profil de l'activité scavenging du radical DPPH des Échantillons et des standards à différentes concentrations.

➤ **Les valeurs d'IC50**

L'activité de piégeage du radical libre D.P.P.H• des quatre échantillons est exprimée par la valeur IC50 (la concentration d'extrait nécessaire pour inhiber 50% du radical libre DPPH•) (**figure 26**). Selon les valeurs d'IC50, il ressort que l'extrait du marc de café (44,25 µg/ml ; p 0.001). Cela confirme la possibilité qu'il contient la plus grande quantité de composés accepteurs de radicaux libres et le plus grand potentiel antioxydant. Toutefois, cette activité antioxydante est significativement plus faible (p 0.001) comparativement aux standards utilisés le BHT et le BHA qui ont des IC50 égaux à 22.32µg/ml et 5.73µg/ml, respectivement). Par contre, pour les deux huiles du marc de café et commerciale n'exercent aucun effet piègeur vis-à-vis le DPPH• dans toutes les concentrations utilisées.

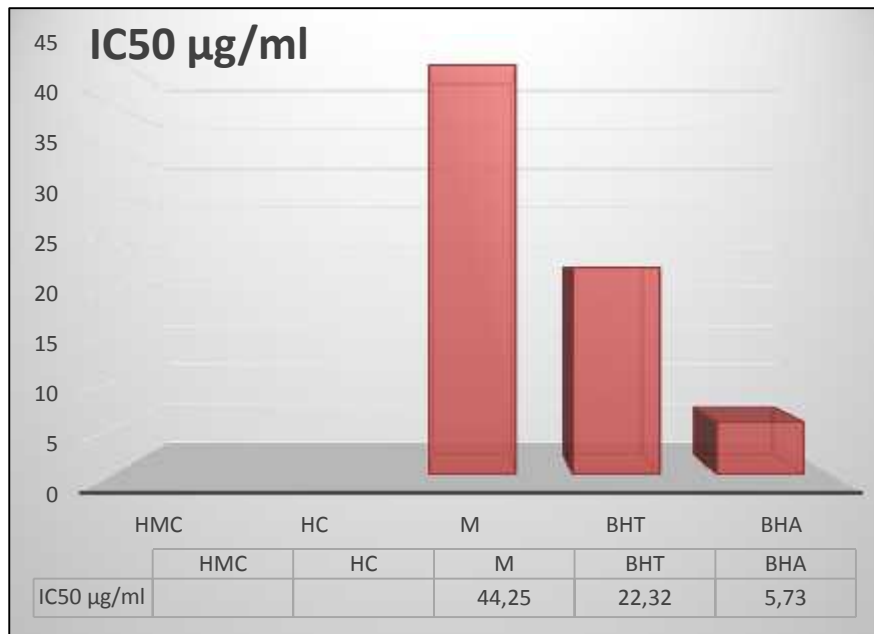


Figure 26 : IC50 pour l'activité antiradicalaire DPPH des échantillons.

La différence dans l'activité antiradicalaire du DPPH• entre les trois échantillons analysés est probablement due à la richesse en différents composés polaire à savoir les polyphénols et les flavonoïdes. Plusieurs études ont montré une relation étroite entre la structure des composés phénoliques et leur pouvoir antioxydant. De plus la réduction du DPPH• n'est généralement pas due à l'action d'un seul composé mais aux interactions entre plusieurs composés, ces interactions peuvent exister dans un extrait pas dans un autre, conduisant ainsi à cette différence D'activité entre les extraits. De plus, il a été rapporté que la réaction du dosage des phénols totaux est basée sur une réaction d'oxydo-réduction pouvant être considéré comme une méthode d'évaluation de l'activité antioxydante des extraits. De ce fait, les extraits riches en composés phénoliques peuvent être considérés comme les plus antioxydants, ce qui en contradiction avec notre résultats (**Prior et al. 2005**).

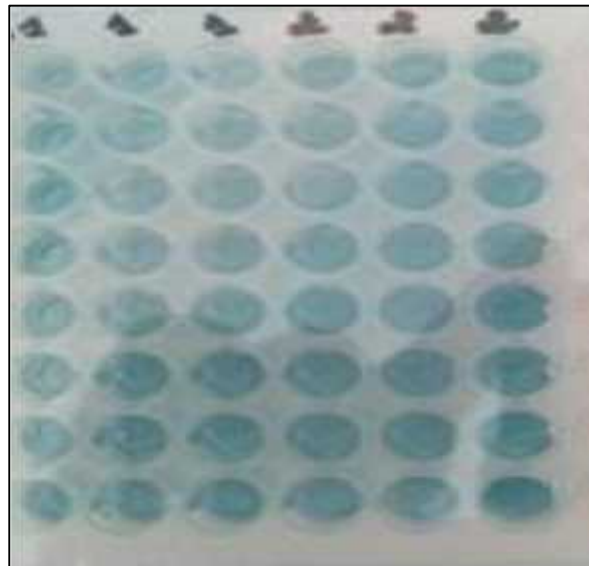
## 2.4. L'activité du piégeage du radical-cation ABTS +

### ➤ Le pourcentage d'inhibition

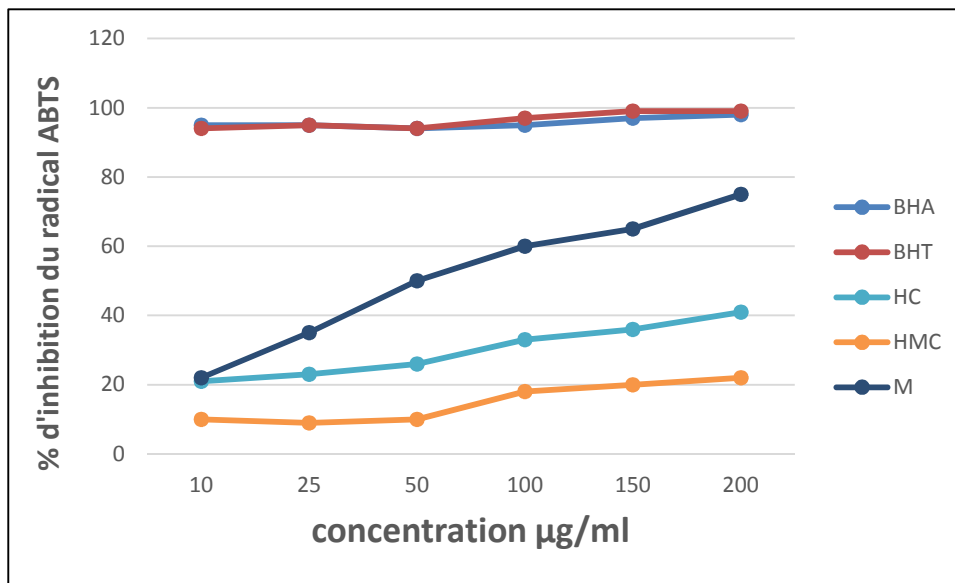
L'activité antioxydante des échantillons est ainsi déduite à partir de leur capacité à inhiber le radical ABTS+ obtenu à partir l'ABTS comparativement à des références à savoir le BHT et le BHA. La (**figure 28**) illustre les courbes représentatives du pourcentage d'inhibition du radical en fonction des différentes concentrations des échantillons.

Le profil de l'activité antiradicalaire ABTS. + révèle que tous les échantillons possèdent une activité dose-dépendante. Le marc du café a montré une activité antiradicalaire intéressante quand même à la concentration 200 µg dépassant 72.5% d'inhibition.

Les deux huiles ont montré des activités inhibitrices vis-à-vis le radical ABTS faibles mêmes à des concentrations élevée comparativement aux standards, soient 41 et 21% pour l'huile du marc et l'huile commerciale, respectivement.



**Figure 27** : Plaque des résultats de l'activité du piégeage du radical-cation ABTS pour les huiles testées et les standards.

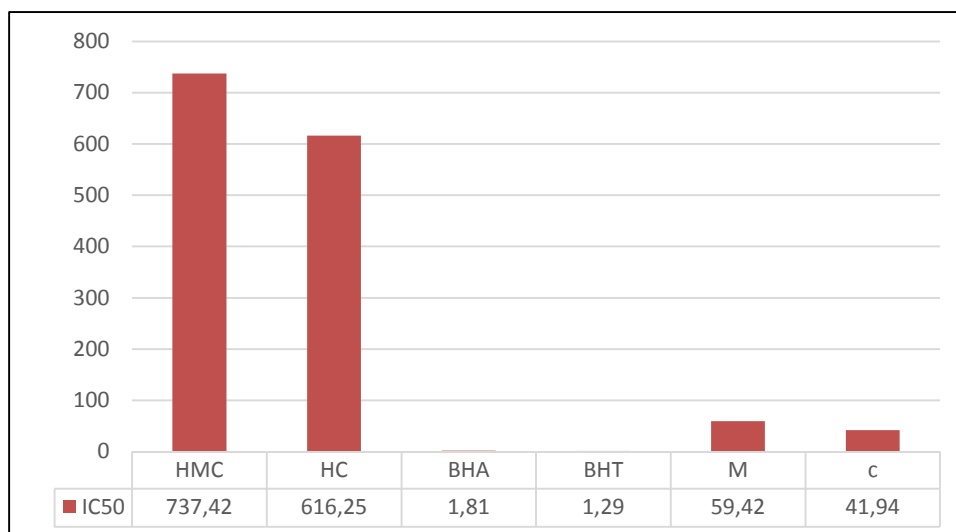


**Figure 28** : Profil de l'activité antiradicalaire ABTS+ des échantillons et des standards à différentes concentrations.

➤ **La valeur IC50**

Les valeurs d'IC50 enregistrées pour les trois échantillons sont significativement différentes comparativement aux standards ( $p < 0.001$ ). Le classement décroissant des échantillons sur la base de leur activité antiradicalaire ABTS+ est le suivant (**figure 29**).

**Marc du café   Huile du café   Huile du marc**



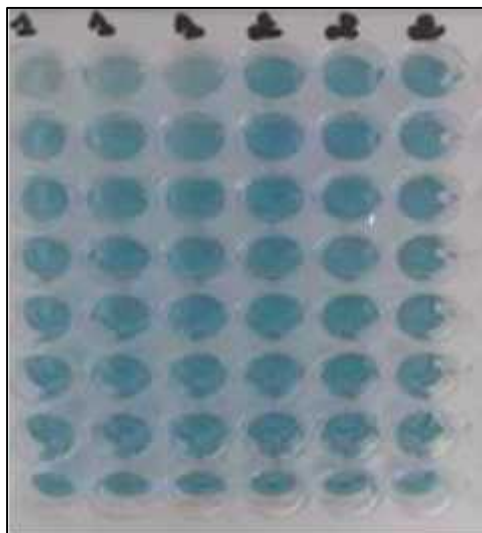
**Figure 29** : IC50 pour l'activité antiradicalaire ABTS+ des échantillons et des Standards exprimée en µg/ml ( $p < 0.001$ ).

Comme dans le cas du test précédent, Le marc révélé une capacité statistiquement estimée à 59.42 µg/ml. Les deux huiles semblent être très loin d'être des inhibiteurs de l'activité du radical ABTS.+ dont leurs IC50 sont grandement supérieures à ceux des standards, soient 616,25 et 737 µg/ml pour HC et HMC, respectivement. La composition chimique et phytochimique du café pourrait avoir un effet significatif sur la capacité antioxydante de ce dernier. Une étude de la littérature a montré que le processus de torréfaction pouvait influencer sur la capacité antioxydante du café. Vignoli et al. (2011) ont rapporté que l'activité antioxydante du café n'était pas affectée par le degré de torréfaction en raison de l'équilibre entre composés dégradés et de nouveaux formés.

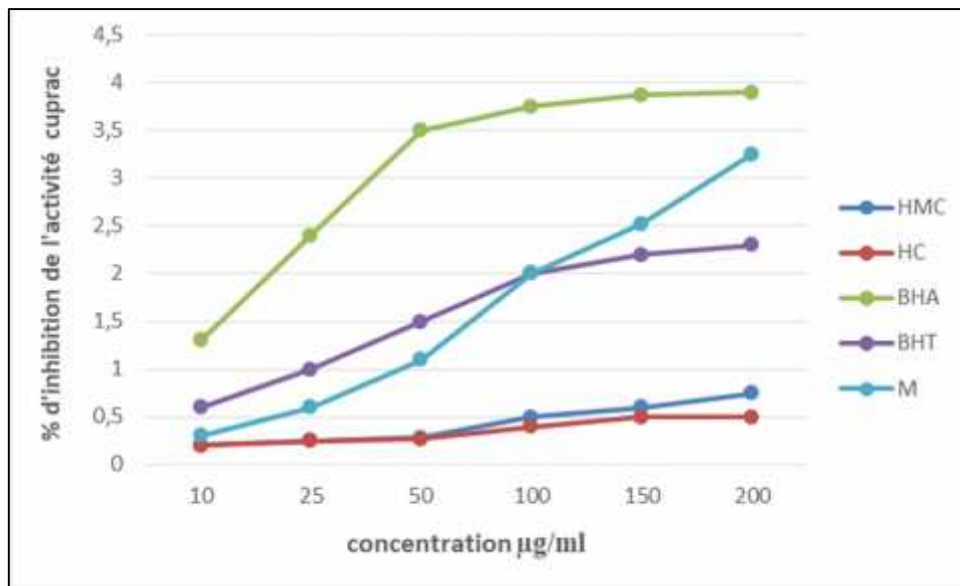
## **2.5. Le pouvoir réducteur des ions cupriques (CUPRAC)**

### **➤ Le pourcentage d'inhibition**

Le marc de café présente des taux d'inhibition de l'activité de réduction du Cu<sup>+2</sup> en Cu<sup>+</sup> à différentes concentrations similaires au standard BHT. A partir de la concentration 100 µg, les deux extraits dépassent les taux enregistrés pour le même standard, soit 2.04 et 2.32, pour le marc respectivement. Similairement aux tests précédents, les deux huiles semblent être très faibles pour exercer une activité antioxydante quelconque (**figure 31**).



**Figure 30** : Plaque des résultats de l'activité CUPRAC pour les huiles testées et les standards.

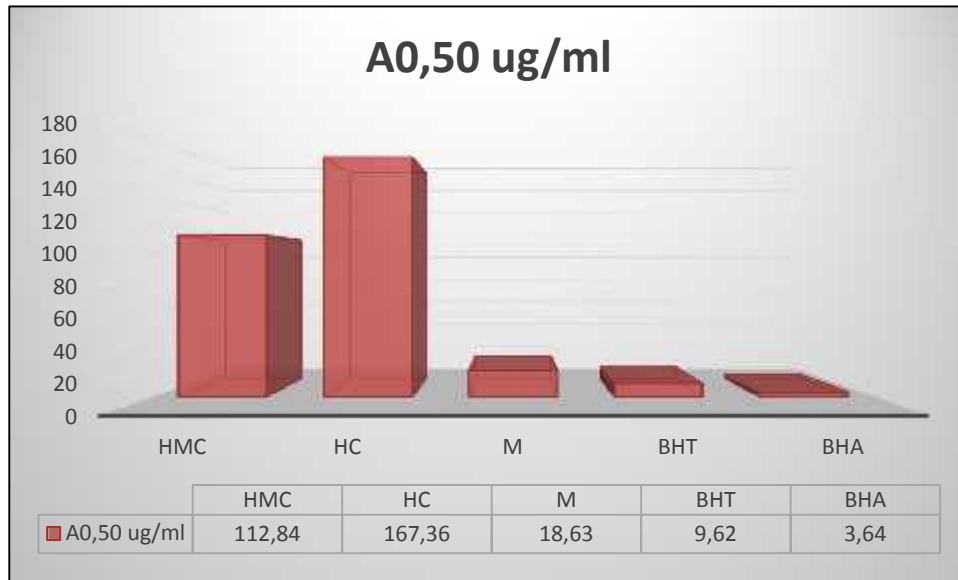


**Figure 30 :** Activité CUPRAC des différents échantillons et des standards à différentes concentrations.

➤ **La valeur A0.50**

Le marc a montré une activité de réduction des ions cuivre ( $A_{0.50}=18.63 \mu\text{g/ml}$ ), statistiquement similaires aux standards utilisés ( $9.62$  et  $3.64 \mu\text{g/ml}$  pour le BHA et le BHT, respectivement), mais significativement supérieures aux huiles testés ( $A_{0.50} = 167,36$  et  $112.84 \mu\text{g/ml}$  pour HC et HMC, respectivement) (**figure 32**).

La nature de la composition des échantillons en matière de leurs contenus en composés phénoliques et non phénoliques pourrait, à un certain degré, justifier ces constats.



**Figure 31** : A0.50 pour l'activité antioxydante CUPRAC des échantillons et des standards exprimée en  $\mu\text{g/ml}$  ( $p < 0.001$ ).

Par exemple, la présence des acides chlorogéniques, des acides hydroxycinnamiques, de la caféine et des mélanoidines étant des composants à puissance oxydative élevée dans le café pourrait octroyer à ce dernier une forte activité antioxydante (YILMAZ et al 2014) comparativement au marc dont la présence est très réduite.

D'une façon générale, le classement décroissant des échantillons testés sur la base de trois tests antioxydants est semblable. Cette ressemblance est due certainement aux mécanismes des réactions mises en jeu (transfert d'électron).

# CONCLUSION



## Conclusion :

Dans le cadre de valorisation des résidus des ressources végétales naturelles générés par le secteur agro-alimentaire, nous avons sélectionné le marc de café, ce royal résidu qui s'appelle « or noir » ou « or brun » majoritairement rejeté à l'état dans l'environnement en dépit de ses faveurs et fameuses utilisations en industrie, en pharmacie, en agriculture et en cosmétique. L'objectif de notre travail est de mener une étude comparative du marc de café composé de 20% Arabica et 80% Robusta, nous avons étudié l'huile grasse extraite à partir de ce résidu en comparaison avec une huile commerciale pour des fins de comparaison et valorisation, le cas échéant.

En premier lieu, une caractérisation chimique du marc de café collecté est faite en déterminant son contenu en matière sèche, matière minérale et matière grasse. D'autres analyses chimiques sont prévues, tels que le taux des sucres, des protéines et des fibres, mais elles n'ont pas été accomplies à cause de l'indisponibilité des produits et des appareils nécessaires pour mettre en œuvre ses analyses. En deuxième lieu, l'huile grasse extraite à partir du marc de café via le Soxhlet est valorisée, en comparaison avec l'huile commerciale, en déterminant son potentiel antioxydant.

La caractérisation chimique du marc de café révèle une baisse de la quantité de la majorité des composants cellulaires après la préparation de la boisson, ce qui est tout à fait logique du fait que tous les composants hydrophiles sont extraits par l'eau chaude. et, en contrepartie, sa richesse en matière grasse ce qui le fait une bonne source de produits hydrophobes tel que les lipides.

Dans un deuxième temps, l'évaluation des différentes activités biologiques a été faite pour l'extrait brut du marc de café ainsi que sur les huiles. De ce fait, l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits/huiles a été réalisée par différentes méthodes, à savoir, le piégeage du radical libre DPPH. Le piégeage du radical-cation ABTS<sup>+</sup>. Et le test de réduction du cuivre (CUPRAC). Les résultats révèlent que l'extrait du marc présente les activités antiradicalaire et antioxydantes significativement les plus importantes ( $p < 0.0001$ ) comparativement aux huiles dont l'activité est tantôt absente tantôt très faible comparativement aux standards. La composition chimique et phytochimique des substrats pourraient avoir un effet significatif sur leur capacité antioxydante. De plus, l'activité antioxydante n'est généralement pas due à l'action d'un seul composé mais aux interactions entre plusieurs composés, ces interactions

peuvent exister dans un extrait pas dans un autre, conduisant ainsi à cette différence d'activité entre les extraits.

A notre niveau et à la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que le marc de café peut être valorisé en tant qu'une source importante et très intéressante de composés naturels à usage biologique et thérapeutique divers. Des tests complémentaires, tels que ceux de toxicité sont fortement recommandés pour confirmer nos suggestions. Notre étude préliminaire nécessite d'autres recherches plus approfondies comme les études *in vivo* et les analyses chimiques récentes (HPLC-MS, RMN...etc.) afin de déterminer les molécules réellement responsables des différentes activités. D'un point de vue comparative, d'autres études sont d'importance majeure, à savoir :

- L'étude de différents types de préparation de la boisson (percolation, infusion, filtre...etc.) afin de déterminer l'effet de chaque méthode sur la qualité organoleptique de la boisson d'un côté, et savoir le même effet sur la qualité du marc récupéré, d'autre côté.
- L'étude du café vert avant torréfaction comme un troisième substrat afin d'élargir le champ d'interprétation des résultats.
- Etablissement des matrices de corrélation afin de retirer les paramètres à influence significative sur les différentes activités biologiques.
- la culture d'une souche locale d'un champignon comestible sur le marc de café.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE



- ❖ **Adi, A. J., & Noor, Z. M. (2009).** Waste recycling: Utilization of coffee grounds and kitchen waste in vermicomposting. *Bioresource Technology*, 100(2), 1027-1030.
- ❖ **Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kröger, M., & Kaltschmitt, M. (2012).** Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel*, 96, 70-76.
- ❖ **Armand. Akpo, (2017).** Dispositif expérimental d'un extracteur Soxhlet [Schéma].
- ❖ **Asma Farhat, Christian Ginies, Mehrez Romdhanea, Farid Chemat** « Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy Experimental and theoretical study », *Journal of Chromatography A, Elsevier, (tunisie)*, 1216 (26), 2020, p.5077
- ❖ **Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A et Mussatto, S.I. (2010)** Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol*, vol. 7, p. 3493-3503.
- ❖ **Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A et Mussatto, S.I. (2010)** Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol*, vol. 7, p. 3493-3503.
- ❖ **BEN AMOR, B, (2008)**, THÈSE de doctorat Maîtrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs : texturation par détente instantanée contrôlée (DIC). Université de la ROCHELLE, France.11p
- ❖ **BEN AMOR, B, (2008)**, THÈSE de doctorat Maîtrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs : texturation par détente instantanée contrôlée (DIC). Université de la ROCHELLE, France.3p
- ❖ **Benamar, M. (2016).** Valorisation de résidus agricoles par la culture de deux souches de champignons comestibles du genre pleurotus (Doctoral dissertation).
- ❖ **BOURGOU, S,** «Effet du solvant et de la méthode d'extraction sur la teneur en composés phénoliques et les potentialités antioxydantes d'Euphorbia helioscopia », *journal of new science*, (Tunisie), vol.28, 2016, pp.1653
- ❖ **BOUSBIA, N, (2011)**, Thèse de doctorat Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, France .23p
- ❖ **Boutamani.M, (2013).** Extraction assistée par ultrasons EAU [Photographie].
- ❖ **Bravo, J., Juaniz, I., Monente, C., Caemmerer, B., Kroh, L. W., De Peña, M. P., & Cid, C. (2012).** Evaluation of spent coffee obtained from the most common coffeemakers as a

source of hydrophilic bioactive compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(51), 12565-12573.

- ❖ **Campa, C., Doubeau, S., Dussert, S., Hamon, S., & Noiro, M. (2005).** Qualitative relationship between caffeine and chlorogenic acid contents among wild *Coffea* species. *Food chemistry*, 93(1), 135-139.
- ❖ **Campos-Vega, R., Loarca-Pina, G., Vergara-Castañeda, H. A., & Oomah, B. D. (2015).** Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, 45(1), 24-36.
- ❖ **Campos-Vega, R., Loarca-Pina, G., Vergara-Castaneda, H. A., & Oomah, B. D. (2015).** Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, 45(1), 24-36.
- ❖ **Campos-Vega, R., Loarca-Pina, G., Vergara-Castaneda, H. A., & Oomah, B. D. (2015).** Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, 45(1), 24-36.
- ❖ **Chen, K. I., Lo, Y. C., Liu, C. W., Yu, R. C., Chou, C. C., & Cheng, K. C. (2013).** Enrichment of two isoflavone aglycones in black soymilk by using spent coffee grounds as an immobiliser for  $\alpha$ -glucosidase. *Food chemistry*, 139(1-4), 79-85.
- ❖ **Choon Yoong Cheok et Hanaa Abdel Karim Salman et Rabiha Sulaiman,** « Extraction and quantification of saponins », *Elsevier*, vol59, 2014, p.21
- ❖ **Cruz, M. V., Paiva, A., Lisboa, P., Freitas, F., Alves, V. D., Simões, P., & Reis, M. A. (2014).** Production of polyhydroxyalkanoates from spent coffee grounds oil obtained by supercritical fluid extraction technology. *Bioresource technology*, 157, 360-363.
- ❖ **Cruz, R., Cardoso, M.M., Fernandes, L. et Oliveira, M.. (2009).** Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 60, p. 7777-7784. . <http://pubs.acs.org/journal/jafcau> (Page consultée le 6 juin 2015).
- ❖ **Gabriel Abraham Cardoso-Ugarte et Gladys Paola Juárez-Becerra et María Elena Sosa Morales et Aurelio López-Malo,** « Microwave-assisted Extraction of Essential Oils from Herbs », *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 47 (1), 2013, p. 63
- ❖ **Gabriel Abraham Cardoso-Ugarte, Gladys Paola Juárez-Becerra, María Elena Sosa Morales & Aurelio López-Malo,** « Microwave-assisted Extraction of Essential Oils from Herbs », *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 47 (1), 2013, p. 64

- ❖ **Gabriel Abraham Cardoso-Ugarte, Gladys Paola Juárez-Becerra, María Elena Sosa Morales & Aurelio López-Malo**, « Microwave-assisted Extraction of Essential Oils from Herbs », *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 47 (1), 2013, p. 65
- ❖ **Gómez-de la Cruz, F. J., Cruz-Peragón, F., Casanova-Pelaez, P. J., & PalomarCarnicero, J. M. (2015)**. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel processing technology*, 130, 188-196.
- ❖ **Haddoudi, M., Mellouk, H., Bejjany, B., Dani, A., & Digua, K. (2014)**. Valorisation du marc du café: extraction de l'huile et évaluation de son activité antioxydante. *Les technologies de laboratoire*, 8(36).
- ❖ **Haddoudi, M., Mellouk, H., Bejjany, B., Dani, A., & Digua, K. (2014)**. Valorisation du marc du café: extraction de l'huile et évaluation de son activité antioxydante. *Les technologies de laboratoire*, 8(36).
- ❖ **Ippolito, J.A, Laird, D.A. et Busscher, W.J. (2010)** Environmental Benefits of Biochar. *Journal of Environmental Quality*, vol. 41
- ❖ **JENKAL. R. (2018)**. Extraction par décoction [Photographie].
- ❖ **Kreicbergs, V., Dimins, F., Mikelsons, V., & Cinkmanis, I. (2011)**. Biologically active compounds in roasted coffee. *Food Balt Proceedings of the 6th*, 110-115.
- ❖ **Kuan, C. Y., Yuen, K. H., Bhat, R., & Liong, M. T. (2011)**. Physicochemical characterization of alkali treated fractions from corncob and wheat straw and the production of nanofibres. *Food research international*, 44(9), 2822-2829.
- ❖ **Kusuma .H, Putri .D, Dewi. I., Mahfud. M., (2016)**. Schematic representation of the solvent-free microwave extraction [Schéma].
- ❖ **LABANE, S et TADALA, F. (2015)**, Mémoire de master Evaluation de l'activité antibactérienne et dosage des polyphénols des extraits bruts des feuilles de l'olivier sauvage (*Olea europaea* subsp *sylvestris*), Université de MOULOUD MAMMERI, TIZI- OUZOU. 23p
- ❖ **LEHOUT, R et LAIB, M. (2015)**, Mémoire de master de Comparaison de trois méthodes d'extraction des composés phénoliques et des flavonoïdes à partir de la plante médicinale : *Artemisia herba alba* Asso. Université des Frères Mentouri, Constantine. 3p
- ❖ **Leifa, F., Pandey, A., & Soccol, C. R. (2001)**. Production of Flammulinavelutipes on coffee husk and coffee spent-ground. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 44(2), 205-212.

- ❖ **Limousy, L., Jeguirim, M., Dutournié, P., Kraiem, N., Lajili, M., & Said, R. (2013).** Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel*, 107, 323-329.
- ❖ **Lion, P. H. (1961).** Travaux pratiques de chimie organique.
- ❖ **Low, J.H., Rahman, W.A.W.A et Jamaluddin, J. (2015)** Structural elucidation of tannins of spent coffeegrounds by CP-MAS 13C NMR and MALDI-TOF MS. *Industrial Crops and Products*, vol. 69, p. 456- 461. [www.elsevier.com/locate/indcrop](http://www.elsevier.com/locate/indcrop) (Page consultée le 12 juin 2015)
- ❖ **Mark McHugh et Val Krukoniš, *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, USA: Butterworth Heinemann Elsevier, 1993, p.19**
- ❖ **Mohammad Y, Mehdi Rahimi-Nasrabadi, Seied Mahdi Pourmortazavi, Marcin Wysokowski, Teofil Jesionowski, Hermann Ehrlich, Somayeh Mirsadeghi, « Supercritical fluid extraction of essential oils», *Trends in Analytical Chemistry*, (Iran), 2019**
- ❖ **Moradi .S, Fazlali. A, Hamed. H, (2018).** The microwave oven adaptation to perform MAE of essential oils from herbs. [Photographie].
- ❖ **Mozaniel Santana De Oliveira, Sebastião Silva, Wanessa Almeida Da Costa, *Essential Oils: Bioactive Compounds, New Perspectives and Applications*, IntechOpen, 2020, p.82**
- ❖ **Mussatto, S. I., Machado, E. M., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011).** Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, 4(5), 661
- ❖ **Mussatto, S. I., Machado, E. M., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011a).** Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, 4(5), 661.
- ❖ **Nait Taher, R et Ammar, S, (2020),** Mémoire de master d'Etude comparative des méthodes d'extraction des substances bioactives des matrices végétales telle que la figue de barbarie. Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi, B.B.A.8p
- ❖ **Nait Taher, R et Ammar, S, (2020),** Mémoire de master d'Etude comparative des méthodes d'extraction des substances bioactives des matrices végétales telle que la figue de barbarie. Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi, B.B.A.14p
- ❖ **Ornella, Z, (2009),** Thèse de Doctorat Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV). INSA de Rouen, France.5p

- ❖ **Petrik, S., Obruna, S., Benešová, P., & Márová, I. (2014).** Bioconversion of spent coffee grounds into carotenoids and other valuable metabolites by selected red yeast strains. *Biochemical engineering journal*, 90, 307-315.
- ❖ **Pradal, D, 2016,** « Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization », *Elsevier*, (France), vol.32, 2016, p.138
- ❖ **Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005).** Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(10), 4290-4302.
- ❖ **Ramalakshmi, K., Rao, L. J. M., Takano-Ishikawa, Y., & Goto, M. (2009).** Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. *Food Chemistry*, 115(1), 79-85.
- ❖ **Sampaio, A., Dragone, G., Vilanova, M., Oliveira, J. M., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2013).** Production, chemical characterization, and sensory profile of a novel spirit elaborated from spent coffee ground. *LWT-Food Science and Technology*, 54(2), 557-563.
- ❖ **Sandrine Périno-Issartier et Zill-e-Huma et Maryline Abert-Vian et Farid Chemat,** « Solvent Free Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants from Sea Buckthorn (Hippophae rhamnoides) Food By-Products», *Food Bioprocess Technol*, vol.4, 2011, p.1021
- ❖ **Seied Mahdi Pourmortazavi, Zahra Saghafi, Ali Ehsani, Mohammad Yousefi,** « Application Sekeroglu, N., Senol, F. S., Orhan, I. E., Gulpinar, A. R., Kartal, M., & Sener, B. (2012). In vitro prospective effects of various traditional herbal coffees consumed in Anatolia linked to neurodegeneration. *Food research international*, 45(1), 197-203.
- ❖ **Silva, M. A., Nebra, S. A., Silva, M. M., & Sanchez, C. G. (1998).** The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. *Biomass and Bioenergy*, 14(5-6), 457- 467.
- ❖ **Silva, M. A., Nebra, S. A., Silva, M. M., & Sanchez, C. G. (1998).** The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. *Biomass and Bioenergy*, 14(5-6), 457- 467.
- ❖ **Vardon, D.R., Moser, B.R., Zheng, W., Witkin, K., Evangelista, R.L., Strathmann, T.J., Rajagopalan, K. et Sharma, B.K. (2013).** Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar. In *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. ACS.
- ❖ **Vega, R.C., Pina, G.L., Castaneda, H.A.V. et Oomah, D. (2015)** Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Food Science and Technology*, vol. 45, p. 24-36.
- ❖ **Wolff, J. P. (1968).** Manuel d'analyses des corps gras; Azoulay éd. *Paris (France)* p, 519.

- ❖ **Yashwant, P, *Scale-Up, Processing and Automation*, Taylor & Francis Group, 2017,** volume , (handbook of nutraceuticals).
- ❖ **Zamora, A.J., Pastoriza, S. et Henares, J.A.R (2015)** Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 61, p. 12-18. [www.elsevier.com/locate/lwt](http://www.elsevier.com/locate/lwt) (Page consultée le 12 juin 2015) *Fuel*, vol. 107, p. 323-329. [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel).
- ❖ **Zengin, G., Sinan, K. I., Mahomoodally, M. F., Angeloni, S., Mustafa, A. M., Vittori, S., & Caprioli, G. (2020).** Chemical Composition, Antioxidant and Enzyme Inhibitory Properties of Different Extracts Obtained from Spent Coffee Ground and Coffee Silverskin. *Foods*, 9(6), 713

## Résumé

Une étude comparative entre une huile grasse extraite à partir de l'un des sous-produits de l'industrie cafetière, à savoir le marc de café, et une autre commerciale, et l'extrait du marc de café. L'objectif principal de notre étude est la valorisation de cette huile chimiquement et biologiquement. En effet, la production des huiles grasses, est une voie de valorisations possibles parmi tant d'autres.

L'analyse chimique du marc de café révèle sa richesse en lipides. L'évaluation de l'activité antioxydante à travers trois tests différents (DPPH, ABTS, CUPRAC) montre que les deux huiles ont une activité tantôt absente tantôt très faible comparativement aux standards.

Les deux huiles semblent avoir un comportement biologique pratiquement similaire, tandis que l'extrait du marc est plus puissant.

Vu son contenu élevé en composés phénoliques, le marc du café peut être valorisé en tant qu'une source importante de composés secondaires à usage biologique et thérapeutiques divers.

**Mots clés:** valorisation, marc de café, huile grasse, activités biologiques, comparaison.

## **Abstract**

A comparative study between a fatty oil extracted from one of the by-products of the coffee industry, namely coffee grounds, and another commercial one, and the coffee grounds extract. The main objective of our study is the valorization of this oil chemically and biologically. Indeed, the production of fatty oils, is a way of possible valorizations among many others.

The chemical analysis of coffee grounds reveals its richness in lipids. The evaluation of the antioxidant activity through three different tests (DPPH, ABTS, CUPRAC) shows that the two oils have an activity sometimes absent and sometimes very weak compared to the standards.

Due to its high content of phenolic compounds, coffee grounds can be valorized as an important source of secondary compounds for various biological and therapeutic uses.

**Keywords:** valuation, coffee grounds, fatty oil, biological activities, comparison.

## تلخيص

دراسة مقارنة تمت بين زيت دهني مستخرج من احد المنتجات الثانوية لصناعة القهوة، هو تفل القهوة، و زيت تجاري اخرو ايضا تفل القهوة .

و الهدف الرئيسي من دراستنا هو التقييم الكيميائي و البيولوجي لهذا الزيت . وفي الواقع يعد انتاج الزيوت الدهنية احدى الطرق الممكنة لتدويرها من بين العديد من الطرق الاخرى.

يكشف التحليل الكيميائي لتفل القهوة عن ثرائه بالدهون. يبين تقييم النشاط المضاد للأكسدة من خلال ثلاثة (DPPH,ABTS,CUPRC).

ان الزيتين لهما احيانا نشاط ضعيف و احيانا شبه معدوم مقارنة بالمعايير و اما تفل القهوة فله نشاط مضاد للأكسدة .

و في الاخير, توصلنا الى ان الزيتين متشابهتان بيولوجيا من الناحية العملية.

**الكلمات المفتاحية** تثمين, تفل القهوة, النشاطات الحيوية, مقارنة.