

La valorisation des ressources naturelles de notre pays est une valeur économique ajoutée ce qui nous a amené, après avoir fait une étude bibliographique approfondie de choisir de valoriser comme matériel végétal le fruit de deux espèces de chêne de deux régions du Maroc le Q. rotundifolia du moyen atlas et le Q. faginea du rif.

Le travail de recherche que nous avons mené sur le fruit de ces deux espèces de Quercus consiste à évaluer en premier lieu la composition en acide gras, en stérols et en tocophérols des huiles végétales extraites au Soxhlet au moyen de l'hexane. Le rendement de l'extraction est de 12% pour l'espèce Q. rotundifolia et 5.3% pour celle de Q. faginea. Ces huiles sont composées de 84% d'acides gras insaturés avec comme acide gras dominant l'acide oléique suivi de l'acide linoléique, de phytostérols dont le  $\beta$ -sitostérol représente 88-91% et de tocophérols ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) 142mg/kg pour l'espèce Q. rotundifolia et 2693mg/kg pour l'espèce Q. faginea. Leur teneur en polyphénols totaux (297 et 177 mg EAG/kg), en flavonoïdes (78 mg EC/Kg et 90 mg EC/Kg) et en caroténoïdes (24 et 36 mg de  $\beta$ -carotène /kg d'huile) leurs attribue un pouvoir antioxydant important. Celle-ci a été prouvée par les deux tests DPPH et ABTS+.

Dans un second lieu nous avons évalué par la spectroscopie ICP la teneur des minéraux les plus abondants qui sont le potassium (673- 930 mg/100g), le phosphore (90-125 mg/100g), le fer (14-20.25 mg/100g), le magnésium (76-90.23 mg/100g), et le calcium (48-60.21 mg/100g) d'une part et d'autre part les protéines, les vitamines en particulier la vitamine A.

Dans un troisième lieu, nous avons dans un premier temps, étudié l'optimisation des conditions de l'extraction des polyphénols totaux et des flavonoïdes à partir de la farine du fruit de quercus dont le résultat a montré que la composition en polyphénols totaux et en flavonoïdes totaux varie significativement en fonction de la méthode d'extraction et la nature du solvant. Les composés phénoliques présentent une teneur plus élevée pour l'extraction hydroalcoolique (CPT : 119-273.mg EAG/g ; CFT : 7-9.8 mg EC/g). De plus, l'activité antioxydante des extraits a montré que les extraits hydroalcooliques présentent les activités les plus élevées. Dans cette étude, deux approches de modélisation RSM et ANN, ont été utilisées pour optimiser le rendement de l'extraction des polyphénols et des flavonoïdes à partir de la farine des glands de Q. rotundifolia (la plus riches en antioxydants). Le modèle ANN s'est avéré supérieur en termes d'estimation et de prédiction. Concernant l'optimisation des polyphénols et des flavonoïdes de Q. rotundifolia, les résultats ont indiqué que les conditions optimales ont été obtenues en utilisant les valeurs critiques suivantes : un pourcentage d'éthanol de 80%, température à 70 °C, et un temps d'extraction à 87 min. Le rendement d'extraction obtenu R, la CPT et la CFT étaient 24.52 %, : 350.09 mg EAG/g et 6.84 mg EC/g, respectivement. De plus, l'analyse HPLS-MS de l'extrait optimisé a permis l'identification de 6 composés : Castalagine /vescalagine ; tergalagique-O-glucoside; Procyanidine dimer B1 ; Trihydroxyméthylènedioxyflavone dihydrogalloyl hexoside ; Quercétine O-dirhamnoside ; Kaempferol coumaroyl rutinoside. L'activité antibactérienne de l'extrait optimisé de Q. rotundifolia a été mise en évidence et les meilleures sensibilités ont été constatées contre les souches Escherichia coli(CMI=25mg/ml) et Salmonella Senftenberg (CMI= 12.5mg/ml). Dans un deuxième temps nous avons mis au point les conditions d'extraction de l'amidon à partir de la farine brute dont le meilleur rendement obtenu selon les conditions (0,5 % de NaOH, température 25 C° et une durée de 2h d'agitation) 48 et 50 % pour Q. rotundifolia et Q. faginea respectivement. Les taux en amylose varient entre 27 et 30,5 %, valeurs se situant dans l'« amidon normale ». La caractérisation de l'amidon obtenu par diffraction-RX, MEB, TAG et FTIR ont permis de tirer les conclusions suivantes : La disposition de l'amylose et de l'amylopectine est de type C, caractéristique des légumineuses. Les indices de cristallinité obtenus sont très variables (28-30%) ; Les spectres FT-IR des échantillons d'amidon ont confirmé la nature du polysaccharide des amidons. La taille des granules des amidons extraits varie entre 3.1 et 25  $\mu$ m. De plus, les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons de glands sont très intéressantes qui permettront d'envisager certaines applications spécifiques.

**Mots clés :** Valorisation, quercus, tocophérols, amidon, polyphénols, flavonoïdes, optimisation de l'extraction, propriété nutritionnelle, modèle RSM, ANN.

Mehdi Taib

Contribution à la valorisation de deux espèces de Quercus faginea lam du Rif et rotundifolia du moyen atlas : extraction, caractérisation et optimisation par deux approches RSM et ANN

Année,  
Initiale Formation  
doctorale : 2018/2019



Université Hassan 1<sup>er</sup>  
Centre d'Études Doctorales en Sciences  
et Techniques & Sciences Médicales



Faculté des Sciences et Techniques  
Settat

## THÈSE DE DOCTORAT

Pour l'obtention de grade de Docteur en chimie

Formation Doctorale : Chimie Appliquée et Environnement

Spécialité : Chimie Appliquée

Sous le thème

**Contribution à la valorisation de deux espèces de Quercus faginea lam du Rif et rotundifolia du moyen atlas : extraction, caractérisation et optimisation par deux approches RSM et ANN**

Présentée par :  
**Mehdi Taib**

Soutenu le : 07 juillet 2022

A la Faculté des Sciences et Techniques de Settat devant le jury composé de :

Pr. Abdeljalil zouhri

Professeur à la FST, Settat

Président

Pr. Hassan Oukani

Professeur à la FST, Settat

Rapporteur

Pr. Said Hilali

Professeur à la FST, Settat

Rapporteur

Pr. Mohammed Rhazi

Professeur à la ENS, Marrakech

Examineur

Pr. Abdellah Anouar

Professeur à la FST, Settat

Examineur

Pr. Bouyazza lahboub

Professeur à la FST, Settat

Directeur de thèse

Année Universitaire : 2021/2022

## **Dédicaces**

**Je dédie ce travail**

**A mes chers parents pour leur amour, leur soutien et**

**leur sacrifice, en témoignage de ma grande estime et mon amour pour eux.**

**À mon frère, mes sœurs et leurs petites familles pour leur motivation et leur**

**amour fraternel et leur chaleur A mes ami(e)s.**

**A tous ceux qui me sont cher(e)s.**

## Remerciement

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir cette thèse.*

*Le présent travail de thèse a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur **Bouyazza lahboub** que je tiens à remercier pour l'avoir dirigé avec enthousiasme me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques. Je tiens vivement à lui exprimer ma reconnaissance pour les encouragements, sa disponibilité, ses conseils judicieux et les efforts déployés dont il a fait preuve à mon égard. Difficile de vous remercier en quelques ligne ! Je veux tout simplement vous assurer de mon profond respect, mon admiration et surtout vous dire un grand merci pour tout.*

*Mes remerciements vont aussi à l'égard de Monsieur **Abdellah Anouar**, professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Settat, et Mme **Badiaa Lyoussi**, professeur à la Faculté des Sciences de Fès, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour les services rendus au cours de la préparation de cette thèse.*

*Je remercie profondément Mr. **Abdeljalil zouhri**, professeur à la Faculté des Sciences de settat , qui m'a honoré en acceptant d'être président de jury de cette thèse.*

*Je suis également heureux sensible à l'honneur que me font Mr. **Moha Taourirte**, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Guéliz, Marrakech , Mr. **Hassan Oukani**, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de settat et Mr. **Said HILALI** , professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de settat , en acceptant d'être des rapporteurs de ce travail. Je suis très heureux de bénéficier de leurs recommandations.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mr. **Mohammed Rhazi**, professeur à université cadi ayyad, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et d'être parmi le jury.*

*A mes collègues et amis, Yassine, Mohammed, Salek, Nabil, Said, Mehdi, ayoub, et particulièrement Othman, merci infiniment pour avoir rendu mon aventure de recherche agréable et passionnante, tous mes encouragements pour la suite !*

*A mes sœurs Fatima, Fouzia, Leila et mon frère Ali, les mots me manquent pour vous remercier, le support que vous m'avez apporté est tout simplement inestimable. A mes parents, un merci ne serait répondu à votre soutien, sans vous, je n'aurais pas pu mener à bien ce travail.*

## Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>5</b>
<b>1. LE CHENE : ASPECTS GEOGRAPHIQUE, ECOLOGIQUE ET BOTANIQUE .....</b>	<b>6</b>
1.1. REPARTITION GEOGRAPHIQUE .....	6
1.2. PRESENTATION BOTANIQUE .....	9
1.3. LES UTILISATIONS TRADITIONNELLES DU <i>GENRE QUERCUS</i> .....	11
1.4. PHYTOCHIMIE DES ESPECES DE QUERCUS.....	14
1.5. PRESENTATION DES ESPECES A ETUDIER .....	23
<b>REFERENCES .....</b>	<b>26</b>
<b>CHAPITRE II : LE FRUIT DE QUERCUS POUR LA PRODUCTION D'UNE HUILE ALIMENTAIRE ET COSMETIQUE ..</b>	<b>31</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>32</b>
<b>2. HUILES VEGETALES.....</b>	<b>32</b>
<b>3. CLASSIFICATION DES HUILES .....</b>	<b>33</b>
3.1. CLASSIFICATION SELON LEUR ORIGINE .....	33
3.2. CLASSIFICATION SELON LEUR COMPOSITION EN ACIDES GRAS .....	33
<b>4. COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES VEGETALES .....</b>	<b>35</b>
4.1. CONSTITUANTS MAJEURS .....	35
4.2. CONSTITUANTS MINEURS .....	38
<b>5. TECHNIQUES D'EXTRACTION DES HUILES VEGETALES .....</b>	<b>45</b>
5.1. SOXHLET.....	45
5.2. L'EXTRACTION PAR MICRO-ONDES.....	46
5.3. EXTRACTION ASSISTEE PAR ULTRASON (EAU).....	46
5.4. LA PRESSION MECANIQUE A LA PRESSE HYDRAULIQUE.....	47
5.5. L'EXTRACTION DES HUILES PAR DES SOLVANTS VERTS .....	47
<b>6. ROLE DES HUILES VEGETALES.....</b>	<b>49</b>

## Matériel et Méthodes

<b>1. MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>51</b>
1.1. LOCALITE DE COLLECTE DES ECHANTILLONS .....	51
1.2. ETUDE PHYTOCHIMIQUE DES HUILES DE QUERCUS .....	52
1.3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES.....	53
1.4. ETUDE DE LA COMPOSITION DES HUILES DE QUERCUS .....	57
1.5. DOSAGE DES COMPOSES PHENOLIQUES .....	59
1.6. DETERMINATION DE LA TENEUR DES CHLOROPHYLLES ET CAROTENOÏDES.....	60
1.7. TESTS DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE IN VITRO.....	61
1.8. ANALYSE STATISTIQUE .....	61
<b>1. RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>63</b>
<b>2. RENDEMENT EN HUILE.....</b>	<b>63</b>
<b>3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES DE QUERCUS.....</b>	<b>64</b>
<b>4. COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES DE QUERCUS.....</b>	<b>67</b>
4.1. COMPOSITION EN ACIDES GRAS .....	67

4.2.	INDICES DE QUALITE NUTRITIONNELLE DES LIPIDES .....	69
4.3.	COMPOSITION EN STEROLS .....	70
4.4.	PROFILS DES TOCOPHEROLS .....	72
4.5.	PROFILS DES PIGMENTS.....	73
4.6.	PROFILS DES COMPOSES PHENOLIQUES.....	74
<b>5.</b>	<b>ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES HUILES DE QUERCUS .....</b>	<b>76</b>
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>77</b>
	<b>REFERENCES .....</b>	<b>78</b>
	<b>CHAPITRE III : COMPOSITION NUTRITIONNELLE ET CARACTERISATION DES AMIDONS DE GLANDS.....</b>	<b>87</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>88</b>
<b>2.</b>	<b>COMPOSITION DE LA FARINE DE GLANDS ET VALEUR NUTRITIONNELLE PAR RAPPORT AUX FARINES DE CEREALES CONVENTIONNELLES.....</b>	<b>88</b>
<b>3.</b>	<b>LES APPLICATIONS DE LA FARINE DE GLAND .....</b>	<b>91</b>
<b>4.</b>	<b>L'AMIDON NATIF ET SES PROPRIETES .....</b>	<b>93</b>
4.1.	GENERALITES SUR L'AMIDON.....	93
4.2.	COMPOSITION DE L'AMIDON.....	94
4.3.	LES CONSTITUANTS MINEURS DES GRANULES D'AMIDON.....	97
4.4.	STRUCTURE DU GRANULE D'AMIDON .....	98
4.5.	DIGESTIBILITE DE L'AMIDON .....	102
4.6.	TRANSFORMATIONS HYDROTHERMIQUES DE L'AMIDON.....	103
4.7.	LES DIFFERENTS TYPES D'AMIDONS ET LEURS UTILISATIONS.....	104
	<b>Matériel et Méthodes</b>	
<b>1.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>107</b>
1.1.	PRODUCTION DES POURES DU QUERCUS ETUDIES.....	107
1.2.	CARACTERISATION BIOCHIMIQUE DES POUDRES DE GLANDS DU QUERCUS.....	107
1.3.	GRANULOMETRIE DE LA POUDRE DES GLANDS.....	110
1.4.	LES GLUCIDES TOTAUX .....	110
1.5.	QUANTIFICATION DES CHLOROPHYLLES ET DES CAROTENOÏDES .....	110
<b>2.</b>	<b>PROPRIETES ANTIOXYDANTES DES POURES.....</b>	<b>111</b>
<b>3.</b>	<b>EXTRACTION ET OBTENTION D'AMIDONS NATIFS.....</b>	<b>112</b>
<b>4.</b>	<b>COMPOSITION PHYSICO-CHIMIQUE DES AMIDONS .....</b>	<b>112</b>
4.1.	TENEUR EN LIPIDE .....	112
4.2.	TENEUR EN AMYLOSE .....	113
4.3.	CALCUL DE PH.....	113
4.4.	CALCUL DE L'ACIDITE TITRABLE .....	113
<b>5.</b>	<b>STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU GRAIN D'AMIDON .....</b>	<b>113</b>
5.1.	ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE L'AMIDON PAR INFRAROUGE (IR).....	113
5.2.	MORPHOLOGIE DES GRANULES D'AMIDON.....	114
5.3.	CRISTALLINITE DES AMIDONS.....	114
5.4.	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....	115
<b>6.</b>	<b>PROPRIETES FONCTIONNELLES DES AMIDONS OBTENUS.....</b>	<b>116</b>
6.1.	CAPACITE D'ABSORPTION D'EAU ET INDICE DE SOLUBILITE .....	116
6.2.	DETERMINATION DE LA CLARTE DES SOLUTIONS D'AMIDON .....	117
6.3.	ETUDE DE LA RETROGRADATION DES AMIDONS .....	117

## Résultats et discussion

<b>1. RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>118</b>
1.1. COMPOSITION BIOCHIMIQUE DES POUDRES DE GLANDS .....	118
1.2. LA COMPOSITION CHIMIQUE ET L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES FARINES DE QUERCUS .....	124
<b>2. ISOLEMENT ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES ET FONCTIONNELLES DES AMIDONS DE GLANDS ....</b>	<b>126</b>
2.1. OPTIMISATION DU PROCEDE D'EXTRACTION DE L'AMIDON PAR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES .....	126
2.2. EFFET DES FACTEURS SUR LE RENDEMENT DE L'EXTRACTION.....	128
2.3. CARACTERISATION DE L'AMIDON EXTRAIT DANS LES CONDITIONS OPTIMALES .....	129
2.4. LA COMPOSITION CHIMIQUE DES AMIDONS DE GLANDS REPORTEE DANS LA LITTERATURE. ....	133
<b>3. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU GRAIN D'AMIDON .....</b>	<b>136</b>
3.1. STRUCTURE CRISTALLINE DES AMIDONS ISOLES.....	136
3.2. SPECTRE FTIR DES AMIDONS DES GLANDS. ....	137
3.3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....	138
3.4. FORME, TAILLE ET SURFACE DES GRANULES D'AMIDON PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	139
<b>4. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES AMIDONS.....</b>	<b>140</b>
4.1. LE POUVOIR DE GONFLEMENT ET INDICE DE SOLUBILITE DES AMIDONS .....	140
4.2. CAPACITE DE RETENTION D'HUILE, GONFLEMENT, ET RETROGRADATION DES AMIDONS .....	143
4.3. DETERMINATION DE LA CLARTE DES SOLUTIONS D'AMIDON .....	144
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>146</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>148</b>
<b>CHAPITRE IV : OPTIMISATION DES CONDITIONS DE LA METHODE D'EXTRACTION SUR LA TENEUR EN POLYPHENOLS ET EN FLAVONOÏDES.....</b>	<b>156</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>157</b>
<b>2. VUE D'ENSEMBLE SUR LES POLYPHENOLS.....</b>	<b>157</b>
2.1. CLASSIFICATION DES COMPOSES PHENOLIQUES .....	158
<b>3. BIOSYNTHESES DES PRODUITS PHENOLIQUES .....</b>	<b>165</b>
3.1. LA VOIE DE SHIKIMATE .....	165
3.2. LA VOIE DES PHENYLPROPANOÏDES .....	166
3.3. LA VOIE DE L'ACIDE MALONIQUE .....	167
<b>4. ACTIVITES BIOLOGIQUES DES COMPOSES PHENOLIQUES .....</b>	<b>167</b>

## Matériel et Méthodes

<b>1. MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>169</b>
<b>2. METHODES D'EXTRACTION .....</b>	<b>169</b>
<b>3. MODELISATION DU PLAN D'EXPERIENCES .....</b>	<b>169</b>
3.1. EVALUATION DU MODELE.....	171
3.2. VALIDATION DES MODELES EXPERIMENTAUX .....	172
3.3. RESEAU DE NEURONES D'INTELLIGENCE ARTIFICIELLE (IA) .....	172
<b>4. PRESENTATION DES TECHNIQUES UTILISEES : HPLC-UV ET HPLC-MS/MS .....</b>	<b>173</b>
4.1. HPLC-UV.....	173
4.2. HPLC-MS .....	173
<b>5. IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES MOLECULES PRESENTES DANS L'EXTRAIT.....</b>	<b>174</b>

5.1.	CONDITIONS OPERATOIRES DES PARAMETRES D'IONISATION .....	174
<b>6.</b>	<b>TESTS MICROBIOLOGIQUES .....</b>	<b>175</b>
6.1.	MATERIELS BIOLOGIQUES .....	175
6.2.	ACTIVITE ANTIOXYDANTE.....	177

### **Résultats et discussion**

<b>1.</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>178</b>
<b>2.</b>	<b>TENEURS EN POLYPHENOLS ET EN FLAVONOÏDES.....</b>	<b>178</b>
<b>3.</b>	<b>ÉVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE .....</b>	<b>180</b>
<b>4.</b>	<b>OPTIMISATION DES CONDITIONS D'EXTRACTION D'ANTIOXYDANTS A PARTIR DES FRUITS PAR LA METHODE DES SURFACES DE REPONSES .....</b>	<b>181</b>
4.1.	EFFETS DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LE RENDEMENT .....	184
4.2.	EFFETS DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA TENEUR EN POLYPHENOLS .....	187
4.3.	EFFETS DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA TENEUR EN FLAVONOÏDES.....	190
<b>5.</b>	<b>COMPARAISON ENTRE LES MODELES RSM ET ANN.....</b>	<b>192</b>
<b>6.</b>	<b>VALIDATION EXPERIMENTALE DU MODELE .....</b>	<b>195</b>
<b>7.</b>	<b>IDENTIFICATION DES MOLECULES ACTIVES DE L'EXTRAIT OPTIMISE PAR LC-DAD-ESI-MS .....</b>	<b>197</b>
<b>8.</b>	<b>ETUDES DE L'ACTIVITE BIOLOGIQUE DE L'EXTRAIT OPTIMISE DE <i>Q. ROTUNDIFOLIA</i> .....</b>	<b>204</b>
8.1.	ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DE L'EXTRAIT OPTIMISE DE <i>Q. ROTUNDIFOLIA</i> .....	204
8.2.	ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DE L'EXTRAIT OPTIMISE DE <i>Q. ROTUNDIFOLIA</i> .....	207
<b>9.</b>	<b>APPLICATIONS .....</b>	<b>208</b>
9.1.	APPLICATION DE L'EXTRAIT DE LA FLEUR D' <i>OPUNTIA FICUS-BARBARICA</i> .....	208
9.2.	POTENTIEL D'APPLICATION DE L'EXTRAIT DE <i>Q. ROTUNDIFOLIA</i> EN AGROALIMENTAIRE .....	208
9.3.	POTENTIEL D'APPLICATION DE L'EXTRAIT <i>Q. ROTUNDIFOLIA</i> EN COSMETOLOGIE.....	209
<b>CONCLUSION.....</b>		<b>210</b>
<b>REFERENCES .....</b>		<b>211</b>
<b>CHAPITRE V : ANALYSES DES COUTS DE PRODUCTION .....</b>		<b>216</b>
<b>1.</b>	<b>ANALYSES DES COUTS DE PRODUCTION DE LA POUDRE DE QUERCUS .....</b>	<b>217</b>
1.1.	VALEUR NUTRITIONNELLE DE LA FARINE.....	217
1.2.	HUILE VEGETALE EXTRAITE DE LA POUDRE DE QUERCUS .....	219
1.3.	CALCUL DU COUT DE REVIENT.....	221
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>229</b>



## Liste de tableaux

<b>Tableau 1 :</b> les usages traditionnels des espèces de <i>Quercus</i> .....	13
<b>Tableau 2:</b> Principaux composés phénoliques du genre <i>Quercus</i> .....	17
<b>Tableau 3:</b> Classification botanique de <i>Quercus rotundifolia</i> Lam.....	24
<b>Tableau 4:</b> Classification botanique de <i>Quercus faginea</i> Lamk.....	25
<b>Tableau 5:</b> Compositions en acides gras de quelques corps gras végétaux (% des acides gras totaux) (ND : < 0,05 %)[14]. .....	37
<b>Tableau 6:</b> Teneurs en insaponifiable de quelques huiles végétales [13] .....	39
<b>Tableau 7:</b> Structures moléculaires de divers phytostérols. ....	41
<b>Tableau 8:</b> Différentes classes de composés phénoliques [30] .....	44
<b>Tableau 9:</b> Les avantages et les inconvénients des solvants verts [43] .....	48
<b>Tableau 10:</b> Rendement en huile des glands des espèces analysées. ....	63
<b>Tableau 11:</b> Aspect qualitatif des huiles extraites de <i>Q. rotundifolia</i> et <i>Q. faginea</i> .....	64
<b>Tableau 12:</b> Caractéristiques physicochimiques des huiles extraites.....	65
<b>Tableau 13:</b> Composition en acides gras des huiles extraites. ....	67
<b>Tableau 14:</b> Composition (%) en stérols des huiles de glands (g/100g). ....	71
<b>Tableau 15:</b> Composition en tocophérols (%) des huiles de glands de <i>Q. rotundifolia</i> L et <i>Q. faginea</i> . .....	72
<b>Tableau 16:</b> Teneurs moyennes en caroténoïdes et en pigments chlorophylliens des huiles de glands .....	74
<b>Tableau 17:</b> Teneurs en polyphénols totaux (mg EAG/kg) et en flavonoïdes (mg EC/kg) des huiles de gland.....	74
<b>Tableau 18:</b> les résultats de l'activité antioxydante ( $\mu\text{mol ET/g}$ d'huile) des huiles de glands .....	76
<b>Tableau 19:</b> Composition chimique de la farine de glands et des farines de céréales conventionnelles .....	93
<b>Tableau 20:</b> les caractéristiques physico-chimiques de l'amylose et l'amylopectine .....	96
<b>Tableau 21:</b> Teneur en amylose et amylopectine des amidons [54] .....	97
<b>Tableau 22:</b> Proportion des composants minoritaires en fonction de l'origine botanique de l'amidon. .....	98
<b>Tableau 23 :</b> Les différents types de Diffraction Rayon X en fonction de l'origine botanique de l'amidon[54].....	100
<b>Tableau 24:</b> les caractéristiques des granules de quelques amidons .....	101
<b>Tableau 25:</b> Application de l'amidon dans les aliments et les emballages alimentaires[54].....	105
<b>Tableau 26:</b> les résultats des essais réalisés pour isoler l'amidon de gland .....	112
<b>Tableau 27:</b> Granulométrie des farines de gland (en % de la masse) .....	118
<b>Tableau 28 :</b> Composition chimique des farines de gland en % de matière sèche.....	118
<b>Tableau 29 :</b> la teneur en minéraux des farines de glands de <i>Quercus</i> .....	122
<b>Tableau 30 :</b> Teneurs moyennes en polyphénols totaux (mg EAG/g), en flavonoïdes (mg EC/g) , en pigments et activité antioxydante ( $\mu\text{mol ET/g}$ ) des huiles de <i>Quercus</i> .....	124
<b>Tableau 31:</b> Matrices d'expériences .....	127
<b>Tableau 32 :</b> Composition chimique des amidons (en %MS).....	129
<b>Tableau 33:</b> Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques[59] .....	131
<b>Tableau 34:</b> Rendement et composition chimique de l'amidon de gland reportés dans la littérature. .....	134
<b>Tableau 35:</b> le pouvoir de gonflement et de solubilité des amidons de gland analysées. ....	142
<b>Tableau 36:</b> Capacité de rétention de l'huile et de gonflement des amidons de gland analysées. ....	143
<b>Tableau 37:</b> rétrogradation des amidons de glands étudiés.....	144

<b>Tableau 38 :</b> la clarté des solutions d'amidon analysées.....	145
<b>Tableau 39:</b> Quelques dérivés de l'acide cinnamique et quelques dérivés de l'acide benzoïque. ....	158
<b>Tableau 40 :</b> structure chimique des anthocyanines les plus rencontrés .....	163
<b>Tableau 41:</b> Propriétés biologiques des quelques polyphénols dans l'organisme.....	168
<b>Tableau 42:</b> Conditions du gradient d'analyse HPLC.....	175
<b>Tableau 43:</b> Caractéristiques et pouvoirs pathogènes des souches bactériennes testées.....	176
<b>Tableau 44:</b> Teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes des extraits éthanolique de <i>Q. rotundifolia</i> et <i>Q. faginea</i> obtenus par macération et par soxhlet.....	178
<b>Tableau 45 :</b> Résultats des activités antioxydantes .....	180
<b>Tableau 46 :</b> Les données d'expérience pour R , CPT, et CFT d'extraits de <i>Q. rotundifolia</i> préparés en utilisant Box Behnken Design. ....	182
<b>Tableau 47:</b> Paramètres statistiques après analyse des données et ajustement des modèles obtenus pour les différentes réponses. ....	183
<b>Tableau 48:</b> Estimation des coefficients de régression pour le modèle polynomial quadratique et l'analyse de la variance pour le R .....	184
<b>Tableau 49:</b> Estimation des coefficients de régression pour le modèle polynomial quadratique et l'analyse de la variance pour les polyphénols. ....	188
<b>Tableau 50:</b> Estimation des coefficients de régression pour le modèle polynomial quadratique et l'analyse de la variance pour les flavonoïdes .....	191
<b>Tableau 51:</b> Comparaison des performances des modèles ANN et RSM pour a) le R, b) le CPT et c) le CFT.....	195
<b>Tableau 52:</b> Données expérimentales de validation des valeurs prédites dans des conditions d'extraction optimales. ....	196
<b>Tableau 53:</b> Caractérisation des composés trouvés dans l'extrait analysé de <i>Q. rotundifolia</i> .....	198
<b>Tableau 54:</b> Effet de l'extrait de <i>Q. rotundifolia</i> sur la croissance bactérienne exprimé par le diamètre de la zone d'inhibition en mm.....	204
<b>Tableau 55:</b> les résultats de l'activité antioxydante de l'extrait optimisé de <i>Q. rotundifolia</i> .....	207
<b>Tableau 56 :</b> valeur nutritive des farines de glands analysée .....	218
<b>Tableau 57:</b> Hypothèses pour le calcul du prix de revient de la farine .....	222
<b>Tableau 58 :</b> Hypothèses pour le calcul du prix de revient de l'huile.....	224

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Zones de répartition des chênes dans le monde.....	6
<b>Figure 2:</b> Localisation des principaux écosystèmes forestiers et répartition des chênes au Maroc [5]. .	9
<b>Figure 3 :</b> Répartition géographique des huit sections de <i>Quercus</i> [8].....	10
<b>Figure 4:</b> Coupe longitudinale d'un fruit de gland.....	11
<b>Figure 5 :</b> la zone d'étude (cercle en rouge) et les points d'observation (en jaune) de <i>Quercus rotundifolia</i> (À droite) et <i>Quercus faginea</i> (À gauche) au Maroc (carte réalisée en utilisant les données d'occurrence de GBIF) [65].	24
<b>Figure 6:</b> ( <i>Quercus rotundifolia</i> Lam) ; a Arbre, : b Feuilles, : c : Fruits (Images personnelles).....	25
<b>Figure 7:</b> ( <i>Quercus faginea</i> Lam) Arbres (À gauche) : Tronc (Au milieu) ; les feuilles (à droite) ....	26
<b>Figure 8 :</b> Classement des huiles végétales en fonction de leur composition en acides gras[14].....	34
<b>Figure 9:</b> Composition globale des huiles végétales [14].....	35
<b>Figure 10:</b> Structure d'un triglycéride.....	36
<b>Figure 11:</b> Structure des tocophérols et des tocotriénols.....	40
<b>Figure 12:</b> Structure des phytostérols.....	41
<b>Figure 13:</b> Structure chimique des chlorophylles.....	42
<b>Figure 14:</b> Structure chimique du $\beta$ -carotène (ou provitamine A) .....	43
<b>Figure 15:</b> Structures des différents types de phospholipides. ....	45
<b>Figure 16:</b> la zone d'étude (cercle en rouge) et les points d'observation (en jaune) de <i>Quercus rotundifolia</i> (À droite) et <i>Quercus faginea</i> (À gauche) au Maroc (carte réalisée en utilisant les données d'occurrence de GBIF) [63].	51
<b>Figure 17:</b> Schéma du procédé d'extraction de l'huile de gland par Soxhlet.....	53
<b>Figure 18:</b> Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme.....	58
<b>Figure 19 :</b> Structure de l'amylose et l'amylopectine. ....	94
<b>Figure 20:</b> Chaîne ramifiée d'amylopectine.....	96
<b>Figure 21:</b> Représentation schématique des différents niveaux de structure du granule d'amidon ....	99
<b>Figure 22:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V .....	100
<b>Figure 23 :</b> Images de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie à lumière polarisée (encarts) de granules d'amidon natif provenant de diverses sources botaniques: (a) taro ; (b) châtaigne ; (c) gingembre ; (d) manioc ; (e) maïs (f) banane verte ; (g) blé ; (h) pomme de terre. Barres d'échelle dans toutes les images : 20 mm. [60] .....	101
<b>Figure 24:</b> Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau et soumis au chauffage-refroidissement [53] .....	103
<b>Figure 25:</b> Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements .....	105
<b>Figure 26:</b> Procédé récapitulatif des différentes étapes de production de la poudre des glands.....	107
<b>Figure 27:</b> Allure général d'un thermogramme obtenu en ATG.....	116
<b>Figure 28:</b> les valeurs nutritives et caloriques des farines de glands.....	124
<b>Figure 29:</b> Courbes de surface de réponse (a) Effet du rapport solide/liquide et de la température sur le rendement en amidon ; (b) Effet du rapport solide/liquide et du temps sur le rendement en amidon ; (c) Effet du temps et de la température sur le rendement en amidon ; (c) Effet du temps et de la température sur le rendement en amidon.....	127
<b>Figure 30:</b> variation du rendement de l'amidon de glands en fonction de la concentration des solutions de NaOH (a), de température (b) et du temps d'agitation des solutions (c). ....	128
<b>Figure 31:</b> Diffractogrammes aux rayons X des amidons de glands analysés .....	136
<b>Figure 32:</b> Spectre FTIR des amidons de glands.....	137
<b>Figure 33:</b> l'analyse thermogravimétrique des amidons de glands analysées. ....	138
<b>Figure 34:</b> Micrographies de granules d'amidon : QR ( gauche), <i>Quercus. rotundifolia</i> ; Q.F (Droit) ; <i>Quercus. Faginea</i> .....	139
<b>Figure 35:</b> Structure du noyau phénol .....	157

<b>Figure 36 :</b> structure chimique de trans-resveratrol.....	159
<b>Figure 37:</b> Structure des alcools formant la lignane et la lignine .....	159
<b>Figure 38:</b> Structure chimique de dérivés coumarines .....	160
<b>Figure 39:</b> Structure de base des flavonoïdes.....	161
<b>Figure 40:</b> structure chimique de kaempferol, de quercétine et de myricétine.....	162
<b>Figure 41 :</b> structure chimique de catéchine.....	162
<b>Figure 42:</b> structure chimique des tanins hydrolysables .....	164
<b>Figure 43:</b> structure d'un tanin de type B .....	164
<b>Figure 44:</b> structure chimique d'un tanin type A .....	165
<b>Figure 45:</b> Voie de biosynthèse des phénylpropanoïdes et des monolignols chez les plantes supérieures [7] .....	167
<b>Figure 46:</b> Schéma général du protocole d'optimisation du rendement et des polyphénols. ....	171
<b>Figure 47:</b> Surface de réponse montrant l'effet du pourcentage d'éthanol (%) , temps d'extraction (min), et la température d'extraction (°C) sur le rendement d'extrait de <i>Q. rotundifolia</i> . ....	186
<b>Figure 48:</b> Surface de réponse montrant l'effet du pourcentage d'éthanol (%) , temps d'extraction (min), et la température d'extraction (°C) sur la teneur en polyphénols d'extrait de <i>Q. rotundifolia</i> . .	190
<b>Figure 49:</b> Surface de réponse montrant l'effet du pourcentage d'éthanol (%), temps d'extraction (min), et la température d'extraction (°C) sur la teneur en Flavonoïdes d'extrait de <i>Q. rotundifolia</i> . .	192
<b>Figure 50:</b> Comparaison des performances des modèles ANN et RSM pour a) le R, b) le CPT et c) le CFT.....	194
<b>Figure 51:</b> Résultats de l'optimisation numérique multi-réponse obtenus pour obtenir des valeurs de réponse maximales .....	196
<b>Figure 52:</b> Chromatogrammes de l'extrait <i>Q. rotundifolia</i> obtenus par HPLC-DAD/ EIS-MS, (A). Les composés sont indiqués dans le tableau 53. ....	202
<b>Figure 53:</b> structure chimique des composés isolés à partir de l'extrait optimisé de <i>Q. rotundifolia</i> . .	203
<b>Figure 54 :</b> le schéma général de production des produits issue des fruits de glands de <i>Quercus</i> .....	220

## Liste des abréviations

**ABTS** : 2,2'-azinobis (acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)

**AG** : Acides gras

**AGI** : Acides gras insaturés

**AGMI** : Acides gras monoinsaturés

**AGPI** : Acide gras polyinsaturé

**AGS** : Acides gras saturés

**ANC** : Les apports nutritionnels conseillés

**CCM** : Chromatographie sur couche mince

**CE** : Catéchine équivalent

**CPG** : Chromatographie phase gazeuse

**CFT** : Composés flavonoïdes totaux

**CPT** : Composés phénoliques totaux

**DAD** : Détecteur à barrettes diode

**DG** : Diglycérides

**DPPH** : 1,1 Diphényl 2 Pycril Hydrazil

**EMAG** : Esters méthyliques des acides gras

**ESI** : Ionisation par électrospray

**FID** : Détecteur à Ionisation de Flamme

**FLD** : Détecteur de fluorescence

**HDP** : Hydroxy-diphényle

**HPLC** : Chromatographie liquide de haute performance

**HS** : Espace de tête

**R** : Rendement

**UV** : Ultraviolet

**µmol ET/g d'extrait** : µmol équivalents Trolox par g d'extrait.

**IA** : indice d'acide

**IR** : infrarouge

**IR**: indice de réfraction

**IP**: indice de peroxyde

**II**: indice d'iode,

**IS** : indice de saponification

**PF** : point de fumée

**SM** ; Spectroscopie de masse

## Résumé

La valorisation des ressources naturelles de notre pays est une valeur économique ajoutée ce qui nous a amené, après avoir fait une étude bibliographique approfondie de choisir de valoriser comme matériel végétal le fruit de deux espèces de chêne de deux régions du Maroc le *Q. rotundifolia* du moyen atlas et le *Q. faginea* du rif.

Le travail de recherche que nous avons mené sur le fruit de ces deux espèces de Quercus consiste à évaluer en premier lieu la composition en acide gras, en stérols et en tocophérols des huiles végétales extraites au soxhlet au moyen de l'hexane. Le rendement de l'extraction est de 12% pour l'espèce *Q. rotundifolia* et 5.3% pour celle de *Q. faginea*. Ces huiles sont composées de 84% d'acides gras insaturés avec comme acide gras dominant l'acide oléique suivi de l'acide linoléique, de phytostérols dont le  $\beta$ -sitostérol représente 88-91% et de tocophérols ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) 142mg/kg pour l'espèce *Q. rotundifolia* et 2693mg/kg pour l'espèce *Q. faginea*. Leur teneur en polyphénols totaux (297 et 177 mg EAG/kg), en flavonoïdes (78 mg EC/Kg et 90 mg EC/Kg) et en caroténoïdes (24 et 36 mg de  $\beta$ -carotène /kg d'huile) leur attribue un pouvoir antioxydant important. Celle-ci a été prouvée par les deux tests DPPH et ABTS<sup>+</sup>.

Dans un second lieu nous avons évalué par la spectroscopie ICP la teneur des minéraux les plus abondants qui sont le potassium (673- 930 mg/100g), le phosphore (90-125 mg/100g), le fer (14-20.25 mg/100g), le magnésium (76-90.23 mg/100g), et le calcium (48-60.21 mg/100g) d'une part et d'autre part les protéines, les vitamines en particulier la vitamine A.

Dans un troisième lieu, nous avons dans un premier temps, étudié l'optimisation des conditions de l'extraction des polyphénols totaux et des flavonoïdes à partir de la farine du fruit de quercus dont le résultat a montré que la composition en polyphénols totaux et en flavonoïdes totaux varie significativement en fonction de la méthode d'extraction et la nature du solvant. Les composés phénoliques présentent une teneur plus élevée pour l'extraction hydroalcoolique (CPT : 119-273.mg EAG/g ; CFT :7-9.8 mg EC/g). De plus, l'activité antioxydante des extraits a montré que les extraits hydroalcooliques présentent les activités les plus élevées. Dans cette étude, deux approches de modélisation RSM et ANN, ont été utilisées pour optimiser le rendement de l'extraction des polyphénols et des flavonoïdes à partir de la farine des glands de *Q. rotundifolia* (la plus riches en antioxydants). Le modèle ANN s'est avérée supérieur en termes d'estimation et de prédiction. Concernant l'optimisation des polyphénols et des flavonoïdes de *Q. rotundifolia*, les résultats ont indiqué que les conditions optimales ont été obtenues en utilisant les valeurs critiques suivantes : un pourcentage d'éthanol de 80%, température à 70 °C, et un temps d'extraction à 87 min. Le rendement d'extraction obtenu R, la CPT et la CFT étaient 24.52 %, : 350.09 mg EAG/g et 6.84 mg EC/g, respectivement. De

plus, l'analyse HPLS-MS de l'extrait optimisé a permis l'identification de 6 composés : Castalagine /vescalagine ; tergalgique-O-glucoside; Procyanidine dimer B1 ; Trihydroxyméthylènedioxyflavone dihydrogalloyl hexoside ; Quercétine O-dirhamnoside ; Kaempferol coumaroyl rutinoside. L'activité antibactérienne de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia* a été mise en évidence et les meilleures sensibilités ont été constatées contre les souches *Escherichia coli*(CMI=25mg/ml) et *Salmonella Senftenberg* (CMI= 12.5mg/ml). Dans un deuxième temps nous avons mis au point les conditions d'extraction de l'amidon à partir de la farine brute dont le meilleur rendement obtenu selon les conditions (0,5 % de NaOH, température 25 C° et une durée de 2h d'agitation) 48 et 50 % pour *Q. rotundifolia* et *Q. fageinea* respectivement. Les taux en amylose varient entre 27 et 30,5 %, valeurs se situant dans l'« amidon normale ». La caractérisation de l'amidon obtenu par diffraction-RX, MEB, TAG et FTIR ont permis de tirer les conclusions suivantes : La disposition de l'amylose et de l'amylopectine est de type C, caractéristique des légumineuses. Les indices de cristallinité obtenus sont très variables (28-30%) ; Les spectres FT-IR des échantillons d'amidon ont confirmé la nature du polysaccharide des amidons. La taille des granules des amidons extraits varie entre 3.1 et 25 µm. De plus, les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons de glands sont très intéressantes qui permettront d'envisager certaines applications spécifiques.

**Mots clés :** Valorisation, quercus, tocophérols, amidon, polyphénols, flavonoïdes, optimisation de l'extraction, propriété nutritionnelle, modèle RSM, ANN.



## Abstract

The valorization of the natural resources of our country is an added economic value which led us, after having made a thorough bibliographical study to choose to valorize as plant material the fruit of two species of oak of two regions of Morocco the *Q. rotundifolia* of the middle atlas and the *Q. faginea* of the rif.

The research work that we conducted on the fruit of these two species of *Quercus* consists in evaluating first the fatty acid, sterol and tocopherol composition of the vegetable oils extracted with soxhlet using hexane. The yield of the extraction is 12% for the species *Q. rotundifolia* and 5.3% for *Q. faginea*. These oils are composed of 84% unsaturated fatty acids with oleic acid as the dominant fatty acid followed by linoleic acid, phytosterols of which  $\beta$ -sitosterol represents 88-91% and tocopherols ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) 142mg/kg for *Q. rotundifolia* species and 2693mg/kg for *Q. faginea* species. Their content in total polyphenols (297 and 177 mg EAG/kg), flavonoids (78 mg EC/Kg and 90 mg EC/Kg) and carotenoids (24 and 36 mg of  $\beta$ -carotene /kg of oil) attributes them a significant antioxidant activity. This was proven by both DPPH and ABTS+ tests.

In a second place we evaluated by ICP spectroscopy the content of the most abundant minerals which are potassium (673- 930 mg/100g), phosphorus (90-125 mg/100g), iron (14-20.25 mg/100g), magnesium (76-90.23 mg/100g), and calcium (48-60.21 mg/100g) on the one hand and on the other hand proteins, vitamins in particular vitamin A.

In a third place, we have in a first time, studied the optimization of the conditions of extraction of total polyphenols and flavonoids from the flour of the fruit of *quercus* whose result showed that the composition in total polyphenols and total flavonoids varies significantly according to the method of extraction and the nature of the solvent. Phenolic compounds show a higher content for hydroalcoholic extraction (CPT: 119-273.mg EAG/g; CFT:7-9.8 mg EC/g). In addition, the antioxidant activity of the extracts showed that the hydroalcoholic extracts had the highest activities. In this study, two modeling approaches, RSM and ANN, were used to optimize the extraction yield of polyphenols and flavonoids from *Q. rotundifolia* acorn Flour. The ANN model proved to be superior in terms of estimation and prediction. Regarding the optimization of polyphenols and flavonoids from *Q. rotundifolia*, the results indicated that the optimal conditions were obtained using the following critical values: a percentage of ethanol of 80%, temperature at 70 °C, and an extraction time at 87 min. The obtained extraction yield R, CPT and CFT were 24.52%, : 350.09 mg EAG/g and 6.84 mg EC/g, respectively. In addition, HPLS-MS analysis of the optimized extract identified 6 compounds: Castalagin /vescalagin; tergalagic-O-glucoside; Procyanidin dimer B1; Trihydroxymethylenedioxyflavone dihydrogalloyl hexoside; Quercetin O-dirhamnoside; Kaempferol coumaroyl rutinoside. The antibacterial activity of the optimized extract of *Q. rotundifolia* was demonstrated and the best sensitivities were observed against *Escherichia coli* (MIC=25mg/ml) and *Salmonella Senftenberg* (MIC= 12.5mg/ml) strains. In a second step, we developed the conditions for the extraction of starch from the raw flour. The best yields obtained according to the conditions (0.5% NaOH, temperature 25 C° and 2h agitation) 48 and 50% for *Q. rotundifolia* and *Q. faginea* respectively. Amylose levels varied between 27 and 30.5%, values within the "normal starch" range. Characterization of the obtained starch by XRD, SEM, TAG and FTIR led to the following conclusions: The arrangement of amylose and amylopectin is C-type,

characteristic of legumes. The crystallinity indices obtained are highly variable (28-30%); FT-IR spectra of the starch samples confirmed the polysaccharide nature of the starches. The granule size of the extracted starches varied between 3.1 and 25  $\mu\text{m}$ . Moreover, the physicochemical and functional properties of acorn starches are very interesting which will allow to consider some specific applications.

Keywords: valorization, quercus, tocopherols, starch, polyphenols, flavonoids, extraction optimization, nutritional property, RSM model, ANN.

## ملخص

إن تثمين الموارد الطبيعية لبلدنا هو قيمة اقتصادية مضافة ، دفعتنا بعد إجراء دراسة ببيولوجرافية متعمقة ، إلى اختيار تثمين نوعين من البلوط من منطقتين في المغرب *Q. faginea* و *Q. rotundifolia*

يتكون العمل البحثي الذي أجريناه على ثمار هذين النوعين من *Quercus* أولاً في تقييم تكوين الأحماض الدهنية والستيرولات والتوكوفيرول من الزيوت النباتية المستخرجة باستخدام Soxhlet باستخدام الهكسان. عائد الاستخلاص هو 12% للأنواع *Q. rotundifolia* و 5.3% لنوع *Q. faginea*. تتكون هذه الزيوت من 84% من الأحماض الدهنية غير المشبعة مع حمض الأوليك كالحمض الدهني السائد يليه حمض اللينوليك ، فيتوسترولس منها  $\beta$ -sitosterol يمثل 88-91% والتوكوفيرول ( $\alpha$ ) ،  $\beta$  ،  $\gamma$  ، 142mg / kg (للأنواع *Q. rotundifolia* و 2693 mg / kg للأنواع *Q. faginea*. إن محتواها من البوليفينول الكلي (297) و 177 مجم / EAG كجم (والفلافونيدات 78) مجم / EC كجم و 90 مجم (EC / Kg) والكاروتينات (24) و 36 مجم من البيتا كاروتين (كجم من الزيت) يمنحها قوة كبيرة من مضادات الأكسدة . وقد تم إثبات ذلك من خلال الاختبارين DPPH و ABTS +.

في المرتبة الثانية قمنا بتقييم محتوى المعادن الأكثر وفرة من خلال مطيافية كتلة مزودة ببلازما مقترنة بالحث وهي البوتاسيوم (673-930 مجم / 100 جم) والفوسفور (90-125 مجم / 100 جم) والحديد (14-20.25 مجم / 100 جم) والمغنيسيوم (76-90.23 مجم / 100 جم) والكالسيوم (48-60.21 مجم / 100 جم) من ناحية ومن ناحية أخرى البروتينات والفيتامينات وخاصة فيتامين أ.

في مكان ثالث ، درسنا مبدئياً تحسين شروط استخلاص البوليفينول الكلي والفلافونويد من طحين البلوط ، وأظهرت النتيجة أن تركيبة البوليفينول الكلي والفلافونيدات الكلية تختلف اختلافاً كبيراً اعتماداً على طريقة الاستخلاص والفلافونويد. طبيعة المذيب. تحتوي المركبات الفينولية على محتوى أعلى لاستخلاص الماء الكحولي (CPT: 119-273) مجم / EAG جم ؛ CFT: 7-9.8 مجم / EC جم . (علاوة على ذلك ، أظهر النشاط المضاد للأكسدة للمستخلصات أن المستخلصات المائية الكحولية تظهر أعلى فعالية. في هذه الدراسة ، تم استخدام طريقتين للنمذجة ، RSM و ANN ، لتحسين محصول استخلاص البوليفينول والفلافونويدات من طحين البلوط *Q. rotundifolia* (الأغنى بمضادات الأكسدة). تم العثور على نموذج ANN ليكون متفوقاً من حيث التقدير والتنبؤ. فيما يتعلق بتحسين البوليفينول والفلافونويد من *Q. rotundifolia* ، أشارت النتائج إلى أنه تم الحصول على الظروف المثلى باستخدام القيم الحرجة التالية: نسبة الإيثانول بنسبة 80 % ، ودرجة الحرارة عند 70 درجة مئوية ، واستخراج الوقت عند 87 دقيقة. كان محصول الاستخلاص الناتج عن R و CPT و 24.52% CFT 350.09 مجم / EAG جم و 6.84 مجم / EC جم على التوالي. بالإضافة إلى ذلك ، سمح تحليل HPLS-MS للمستخلص الأمثل بتحديد 6 مركبات Castalagine / vescalagin ؛ تيرغالاجيك O- جلوكوزيد. بروسياندين ديمر B1 ؛ ثلاثي هيدروكسي ميثيلين ديوكسي فلافون ثنائي هيدروغالويل هيكسوسيد ؛ كيرسيتين O-dirhamnoside ؛ Kaempferol ؛ coumaroyl rutinose تم إثبات الفعالية المضادة للبكتيريا للمستخلص الأمثل لـ *Q. rotundifolia* ولوحظت أفضل الحساسيات ضد سلالات *Escherichia coli* (CMI = 25mg / ml) و *Salmonella Senftenberg* (CMI = 12.5mg / ml) ثانياً ، قمنا بتطوير شروط استخلاص النشا من الدقيق الخام ، وتم الحصول على أفضل محصول اعتماداً على الظروف (0.5% هيدروكسيد الصوديوم ، ودرجة الحرارة 25 درجة مئوية ومدة ساعتين من التحريك) 48 و 50% لـ *Q. rotundifolia* و *Q. faginea* على التوالي. تختلف مستويات الأميلوز بين 27 و 30.5% ، وهي قيم تقع ضمن نطاق "النشا الطبيعي". أتاح توصيف النشا الذي تم الحصول عليه عن طريق حيود الأشعة السينية و SEM و TAG و FTIR استخلاص الاستنتاجات التالية: ترتيب الأميلوز والأميلوبكتين من النوع C ، وهو سمة من سمات البقوليات. تكون مؤشرات التبلور التي تم الحصول عليها شديدة التباين (28-30%) ؛ أكدت أطيف FT-IR لعينات النشا طبيعة السكاريد للنشا. يتراوح حجم حبيبات النشويات المستخرجة بين 3.1 و 25 ميكرومتر. بالإضافة إلى ذلك ، فإن الخصائص الفيزيائية والكيميائية والوظيفية لنشا البلوط مثيرة جداً للاهتمام والتي ستجعل من الممكن النظر في بعض التطبيقات المحددة.

الكلمات المفتاحية: تثمين ، *quercus* ، توكوفيرول ، نشا ، بوليفينول ، فلافونويد ، تحسين الاستخلاص ، خصائص غذائية ، نموذج ANN ، RSM.

## Avant-Propos

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement (CAE) de la Faculté des Sciences et Techniques de Settat, sous la direction de Monsieur le Professeur **Lahboub BOUYAZZA**.

- ★ Ce travail rentre dans le cadre de la valorisation des substances naturelles en vue de mettre en œuvre des produits naturels pourront s'intégrer dans le domaine alimentaire comme additif, dans le domaine cosmétique comme ingrédient actif ou dans le domaine thérapeutique.
- ★ L'analyse chimique des huiles végétales extraites de la farine des glands de *Quercus* a été réalisée au Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques de Casablanca (L.O.A.R.C).
- ★ L'analyse Chromatographique en phase liquide à haute performance (HPLC) de l'extrait éthanolique de *Q. rotundifolia* a été réalisée au Centre d'Analyse et de Caractérisation (CAC); Université cadi ayyad ; Faculté des sciences semlalia.
- ★ L'étude de l'activité antioxydante des extraits des deux espèces de *Quercus* a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement (CAE) par spectrophotométrie UV-Vis de la Faculté des Sciences et Techniques de Settat.
- ★ L'activité antibactérienne de l'extrait éthanolique de *Q. Rotundifolia* a été réalisée au Cabinet vétérinaire Had Soualem, en collaboration avec Dr. Mohammed Roudani.
- ★ Les analyses de Diffraction Rayon X (DRX) et de Microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectués au Centre Régional d'Analyses et de caractérisation (CRAC) de la Faculté de la Faculté des Sciences et Techniques de Settat. Les analyses thermiques gravimétrique (ATG) et de l'infrarouge (IR) ont été réalisés à la faculté de science casa ben msik en collaboration avec Pr. Mohammed berrada. L'analyse de composition minérale a été réalisée au laboratoire sol-plante-eau de l'UM6P à Benguerir.

## Introduction générale

Dans le monde entier, de nombreuses ressources végétales cultivées pour l'alimentation humaine sont négligées et/ou mal-utilisées, alors qu'elles jouent un rôle crucial dans l'alimentation humaine et la génération de revenus pour des populations rurales pauvres. Alors que ces ressources continuent d'être entretenues par des préférences culturelles et des pratiques traditionnelles, elles restent insuffisamment caractérisées et négligées par la communauté scientifique. Les glands, fruits produits par le chêne (*Quercus*), présentent un excellent exemple de ces ressources non exploitées.

Depuis longtemps, les espèces du *Quercus* ont été cultivées et utilisées dans la plupart des régions du monde [1]. Selon Bainbridge (2001), les glands étaient un aliment de base en Sardaigne, en Espagne, en Turquie, les pays asiatiques, l'Amérique centrale et orientale et l'Amérique du Nord, ainsi que l'Afrique du Nord[2]–[4]. Ils sont consommés crus, rôtis, ou bouillis et ont été utilisés pour la production du pain, l'huile, la soupe, la bouillie/porridge, gâteau, et des boissons semblables au café [5]. Cependant, à l'heure actuelle, ils sont presque disparus en tant que produit alimentaire indépendant ou même en tant qu'ingrédient, et sont surtout associés à l'alimentation animale.

Ces dernières années, les glands ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs avantages potentiels pour la santé et leurs propriétés fonctionnelles. Les glands sont des aliments à haute valeur nutritionnelle : amidon (31-51%), protéines (2-8%), graisses (0,7-12%), vitamine A et acides aminés essentiels, présentant une valeur nutritionnelle supérieure à celle de certaines céréales [5], en plus d'être une excellente source de macro-minéraux (tels que le potassium, le calcium et le magnésium), et de micro-éléments (tels que le fer, le cuivre, le zinc et le manganèse)[6]. En outre, les glands contiennent une teneur élevée en acides gras mono-insaturés, en particulier l'acide oléique (63%), et également des acides gras essentiels tels que les acides gras linoléique ( $\omega$ -6) (20%) et linoléique ( $\omega$ -3) (2-4%), qui sont importants pour la santé humaine[7]. Ils contiennent divers composés biologiquement actifs tels que les tocophérols, les stérols, les alcools aliphatiques, les acides phénoliques, triterpénoïdes, les flavonoïdes et les tanins, qui sont importants dans l'alimentation humaine pour fournir une quantité suffisante d'antioxydants[4]. Le gland, en tant qu'aliment fonctionnel, est non seulement riche en nutriments, mais il présente également de nombreux avantages potentiels pour la santé, tels que des effets anti-inflammatoires, antioxydants, antibactériens,

neuroprotecteurs, antitumoraux et antidiabétiques[4], [6], [8]. À la lumière des effets bénéfiques sur la santé humaine mentionnée ci-dessus, certaines tentatives d'inclure les glands dans des produits alimentaires ont été déjà faites. Ils ont été utilisés pour produire une variété de produits alimentaires tels que des boissons chaudes, des biscuits, du pain, des pâtes et des gâteaux [9].

L'amidon est le principal biopolymère dans les glands[9]. Plusieurs études ont montré l'impact des méthodes d'extraction, du génotype, et des conditions environnementales sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons conventionnelles. Néanmoins, ces propriétés, moins étudiées chez les amidons de gland, ce qui entrave leurs applications industrielles. En effet, l'intérêt récent porté à la recherche de nouveaux amidons avec des propriétés particulières (sous leur forme native ou modifiée) qui pourront concurrencer les amidons disponibles sur les marchés, faire de cette ressource, autrefois importante, un nouvel ingrédient attrayant pour l'avenir.

A la lumière de ce qui précède, il devient évident que les glands doivent être considérés comme des aliments fonctionnels ou comme des sources alternatives de plusieurs ingrédients alimentaires de grande valeur[10]. La tendance actuelle portée à la recherche de la santé grâce à une alimentation saine et équilibrée pourrait faire de la farine de gland un nouvel ingrédient séduisant pour l'avenir, et pourrait constituer aussi un argument en faveur de l'inclusion des glands dans notre régime alimentaire[1]. De même, la valorisation des glands s'inscrit parfaitement dans cette tendance future, car elle améliore en outre la durabilité de la chaîne agroalimentaire en atteignant de nouvelles applications potentielles[6], [11]. Cette nouvelle orientation nécessitera des recherches supplémentaires, notamment pour établir de nouvelles approches commerciales. De même, il nécessite des études supplémentaires afin de développer de nouveaux produits compétitifs et exercent des effets bénéfiques sur la santé humaine.

L'exploitation limitée des glands dans l'industrie alimentaire pourrait s'expliquer par certaines tendances actuelles des consommateurs, mais aussi par le manque d'un nombre d'études de caractérisation chimique suffisant pour valider leur véritable potentiel.

Les chênes représentent un capital forestier et constituent une des richesses forestières du Maroc[12]. Ils couvrent des superficies étendues, soit environ 40 % de la forêt marocaine. Cependant, aucune étude n'a examiné la composition biochimique des glands de chênes marocains.

Les principaux objectifs de cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'une contribution à la valorisation du fruit de gland de deux espèces de *Quercus* (*Q. rotundifolia* et *Q. faginea*). Il

s'agit de renforcer la connaissance phytochimique des fruits (huiles extraites et farines) de ces deux espèces choisies afin d'évaluer leur composition phytochimique et nutritionnelle en vue de l'utilisation éventuelle de cette farine en tant qu'ingrédient dans le domaine alimentaire, cosmétique et/ ou dans le domaine thérapeutique.

Ce mémoire de thèse est composé de 5 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, mettant en revue les connaissances actuelles concernant la plante étudiée *Quercus spp.*. D'abord, un aperçu sur leur origine botanique, utilisation traditionnelle ainsi que les différents composés bioactifs qu'elles renferment. Une présentation des deux espèces étudiées (*Q. rotundifolia* et *Q. faginea*) ainsi qu'une description de leur origine géographique qui ont également fait l'objet de cette analyse bibliographique. Le deuxième chapitre concerne l'extraction, la composition chimique en acide gras, en tocophérols et en stérols ainsi que les paramètres physicochimiques de l'huile végétale de gland obtenue. Le troisième chapitre a pour objectif d'évaluer les propriétés nutritionnelles de la farine de gland et des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons isolés. Le quatrième chapitre sera consacré d'une part à la détermination de la meilleure technique d'extraction qui permettra d'obtenir la valeur la plus élevée de la teneur en polyphénols et en flavonoïdes totaux et d'autre part, l'optimisation de l'extraction des polyphénols de *Q. rotundifolia* en utilisant la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) et le réseau neuronal artificiel (ANN). Ce chapitre se termine par la mise en évidence par des outils de statistique descriptive de l'extrait optimisé, et par la suite l'évaluation de son activité antioxydante et antibactérienne et l'identification des composés phénoliques contenus dans cet extrait par HPLC-UV-MS.

Le cinquième chapitre développe une estimation des coûts du revient de différents produits obtenus à partir du fruit du quercus de deux régions du Maroc

## Référence

- [1] U. Hoeche, A. Kelly, et F. Noci, « Acorn: Staple Food from the Past or Novel Food for the Future? an Investigation into the Desirability and Acceptability of Acorn Flour Products », in Dublin Gastronomy Symposium 2014, 2014, p. 1-14.
- [2] D. A. Bainbridge, « Acorns as food: history, use, recipes, and bibliography », Calif USA Sierra Nat. Prints, 2001.
- [3] A. F. Vinha, J. C. M. Barreira, A. S. G. Costa, et M. B. P. P. Oliveira, « A New Age for *Quercus spp.* Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns: Phytochemistry and bioactivity of acorns... », Compr. Rev. Food Sci. Food Saf., vol. 15, no 6, p. 947-981, nov. 2016, doi: 10.1111/1541-4337.12220.

- [4] M. Taib, Y. Rezzak, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Medicinal Uses, Phytochemistry, and Pharmacological Activities of Quercus Species », *Evid. Based Complement. Alternat. Med.*, vol. 2020, p. e1920683, juill. 2020, doi: 10.1155/2020/1920683.
- [5] E. Szablowska et M. Tańska, « Acorn flour properties depending on the production method and laboratory baking test results: A review », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 20, no 1, p. 980-1008, janv. 2021, doi: 10.1111/1541-4337.12683.
- [6] A. F. Vinha, J. C. M. Barreira, A. S. G. Costa, et M. B. P. P. Oliveira, « A New Age for Quercus spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns: Phytochemistry and bioactivity of acorns... », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 15, no 6, p. 947-981, nov. 2016, doi: 10.1111/1541-4337.12220.
- [7] M. Taib, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Acorn Oil: Chemistry and Functionality », *J. Food Qual.*, vol. 2020, p. 1-11, déc. 2020, doi: 10.1155/2020/8898370.
- [8] E. Burlacu, A. Nisca, et C. Tanase, « A Comprehensive Review of Phytochemistry and Biological Activities of Quercus Species », *Forests*, vol. 11, no 9, p. 904, août 2020, doi: 10.3390/f11090904.
- [9] M. Taib et L. Bouyazza, « Composition, Physicochemical Properties, and Uses of Acorn Starch », *J. Chem.*, vol. 2021, p. 1-9, juin 2021, doi: 10.1155/2021/9988570.
- [10] S. Rakić, D. Povrenović, V. Tešević, M. Simić, et R. Maletić, « Oak acorn, polyphenols and antioxidant activity in functional food », *J. Food Eng.*, vol. 74, no 3, p. 416-423, juin 2006, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.057.
- [11] P. R. Correia, M. C. Nunes, et M. L. Beirão-da-Costa, « The effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nut starches. II. *Q. rotundifolia* Lam. and *Q. suber* Lam. acorns starches », *Food Hydrocoll.*, vol. 30, no 1, p. 448-455, janv. 2013, doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.06.014.
- [12] <http://www.fao.org/3/i3825e/i3825e45.pdf>



---

*Chapitre I : Synthèses bibliographiques*

---

## 1. Le chêne : Aspects géographique, écologique et botanique

### 1.1. Répartition géographique

#### 1.1.1. A l'échelle mondiale

*Chêne* est le nom vernaculaire de nombreuses espèces d'arbres et d'arbustes appartenant au genre *Quercus*, et à certains genres apparentés de la famille des Fagacées, notamment *Cyclobalanopsis* et *Lithocarpus* [1]. Il se compose de 600 espèces dans le monde entier, qui comprend des arbres monoïques des arbres à feuilles caduques, à feuilles persistantes, et rarement des arbustes. Les espèces du genre *Quercus* sont principalement distribuées dans le bassin méditerranéen (Portugal, Espagne, Algérie France, Italie, Tunisie et Maroc), en Asie et en Amérique du Nord. L'extraordinaire diversité des espèces signalée en Amérique et en Asie, avec la plus grande diversité à 15-30°N au Mexique et en Asie de l'Est [2]. L'Europe présente une faible richesse en espèces (jusqu'à 30 espèces), la plupart autour de la Méditerranée orientale [3] (**Figure 1**). Le nombre d'espèces diminue vigoureusement lorsque l'on va vers le nord, aucune espèce n'atteignant la zone boréale au 60° degré de latitude [4].



**Figure 1:** Zones de répartition des chênes dans le monde.

#### 1.1.2. Répartition au Maroc

Le Maroc se positionne comme l'un des pays les plus originaux du point de vue géographique, climatique et écologique et, par voie de conséquence, parmi les plus importantes sur les plans biologique et biogéographique. La synergie de tous ces facteurs a été à la source d'une extrême diversité des écosystèmes naturels mettant le Maroc au 2<sup>ième</sup> rang après l'Anatolie au niveau du

bassin méditerranéen. Au Maroc, les formations forestières, s'étendent sur une superficie près de 9 millions d'hectares y compris les nappes alfatières[5]. Les formations forestières arborées couvrent 5.800.000 ha, avec 78 % de feuillues et 22 % de résineux. Selon le Haut-commissariat aux eaux et forêts et à la lutte contre la désertification (HCEFLD), 40% des forêts marocaines sont constituées des *chênes* et par conséquent, jouant un rôle important sur le plan économique, social, et écologique[5]. Les Principaux chênes Marocaines sont : *Quercus pyrenaica Wild*, *Quercus rotundifolia Lam*, *Quercus coccifera L.*, *Q. suber L.* *Quercus lusitanica Lam.*, *Quercus humilis Lam* et *Quercus. faginea Lam* (**Figure 2**) [5], [6].

- **Le chêne zeen (*Quercus faginea Lam.*)**

Le chêne zeen ou encore chêne zène, est une espèce endémique de l'ensemble ibéro-maghrébin (Portugal, Espagne, Maroc, Tunisie, Algérie,). Il est le chêne caducifolié le plus fréquent au Maroc, avec une superficie estimée à 9 000 hectares. Il est très représenté dans le Rif et en peuplements résiduels dans le Haut Atlas jusqu'aux frontières algériennes. Les plus importants peuplements se repèrent dans la forêt de Jaba entre Ifrane et El Hajeb, à Bab-Azhar au sud-ouest de Taza, dans les forêts d'Azrou et du plateau d'Oulmès. Du point de vue écologique, le chêne zeen pousse dans des ambiances bioclimatiques différentes, qui révèle des étages subhumide et humide, tempérées et fraîches. Il préfère les sols acides, néanmoins être profond, fertile et frais [5], [6].

- **Le chêne taurin (*Quercus pyrenaica Wild. = Q. toza Bast.*)**

Au Maroc, la surface de cette espèce ne précède pas 5.000 ha, entre les altitudes moyennes de 1.200 et 1.500 m). Elle se trouve principalement dans le massif du Mont Tiziren, dans la péninsule tingitane près de Chechaouen et sur le Mont Outka au nord de Fès. Elle peut former des forêts ou être accompagné sur les croupes par le chêne vert (*Quercus rotundifolia*) ou le chêne-liège (*Quercus suber L.*). Elle préfère les sols pauvres profonds léger ou frais [5], [6].

- **Le chêne nain (*Quercus lusitanica Lam. = Q. fruticosa Brot., Q. humilis Lam.*)**

Le chêne nain est un petit arbuste dont la hauteur n'excède pas 1 à 1,5 m. Il est endémique du tangérois et du sud et sud-ouest de la péninsule ibérique. Au Maroc, son existence est limitée à quelques rares îlots sur les basses montagnes du Rif Occidental à moins de 500 m d'altitude. Du point de vue écologique, on le trouve que dans les étages bioclimatiques humide chaud et tempéré, sur substrats non calcaires [5], [6]..

- **Le chêne vert (*Quercus rotundifolia Lam.*)**

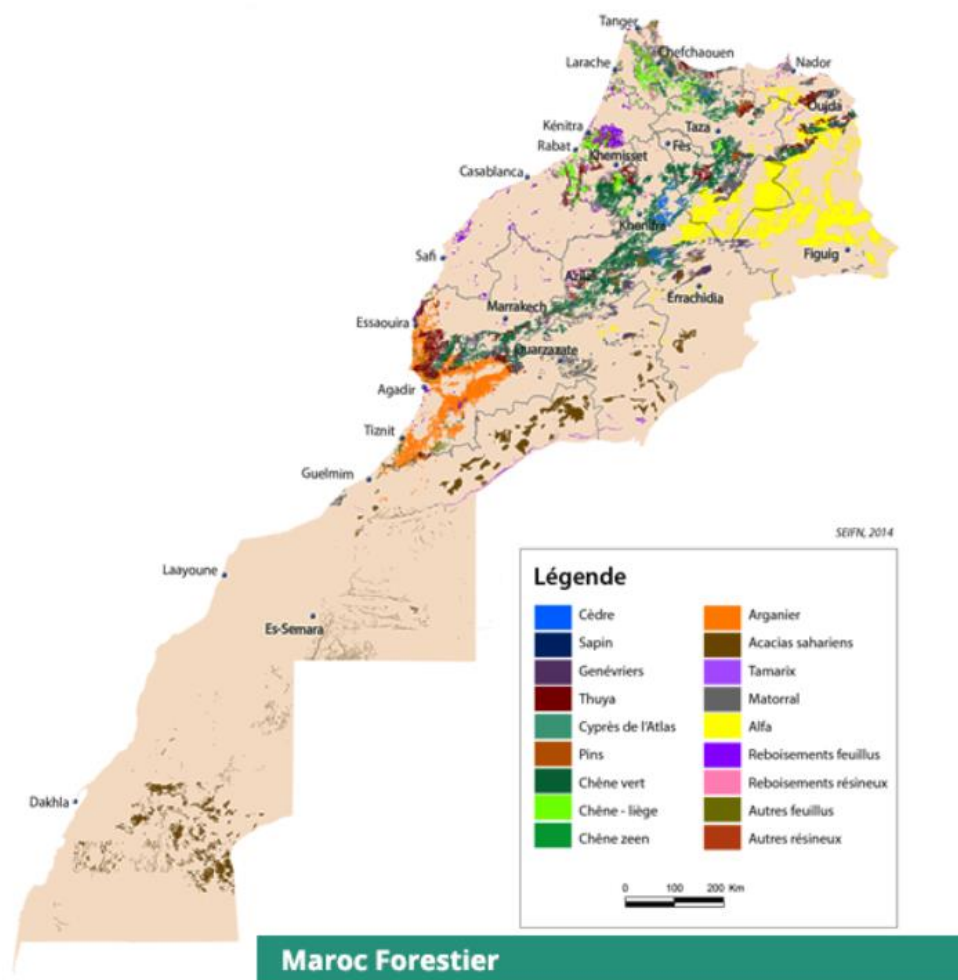
Au Maroc, le chêne vert tient la première place du point de vue surface. (1.415.201 ha) et par sa production en bois de feu. On le rencontre dans le Rif, dans le Moyen Atlas (il tient une place énorme entre 600 et 2.900 m d'altitude) et dans l'Oriental (Beni-Snassen et Gada de Debdou). Il est très plastique que l'on trouve depuis le bas du semi-aride moyen ou froid, jusqu'à l'étage humide en passant par le subhumide. Il est très résistant au froid et indifférent à la nature du sol [5], [6].

- **Le chêne-liège (*Quercus suber* L.)**

Au Maroc, son aire est estimée à près de 400.000 ha. On le rencontre dans le Rif, Mamora, le Plateau Central et la Meseta Occidentale, et le Moyen-Atlas. Le reste est distribué sur plusieurs stations qui forment plutôt des relictés botaniques. Du point de vue écologique, il est exigeant en humidité, chaleur et lumière. On le trouve dans les étages humides doux et subhumide doux, et également dans le semi-aride doux sur sols sablonneux. Le Chêne-liège est calcifuge et montre une préférence pour les sols siliceux [5], [6].

- **Le chêne kermès (*Quercus coccifera* L.)**

Le chêne kermès est endémique du pourtour méditerranéen ; on le trouve dans tous les pays méditerranéens sauf en Egypte. Au Maroc, il est localisé dans le Rif, Bni-Snassene et quelques stations à Taza. Il se produit principalement dans les bioclimats semi-arides, allant jusqu'à humides tempérés. Il est indifférent à la nature du sol et pousse bien sur les sols siliceux que calcaires [5], [6].

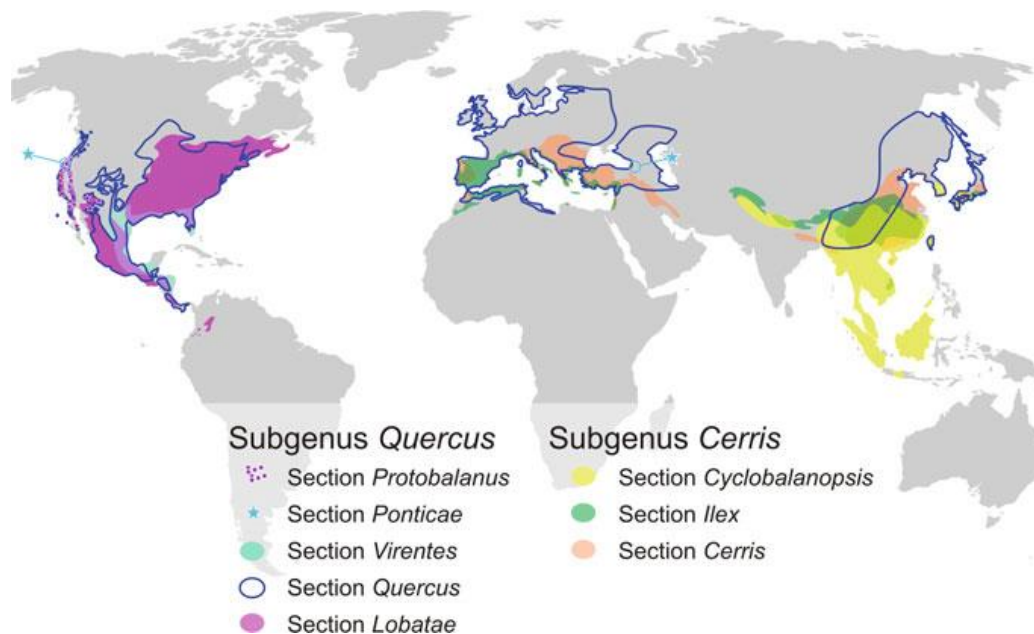


**Figure 2:** Localisation des principaux écosystèmes forestiers et répartition des chênes au Maroc [5].

## 1.2. Présentation botanique

### 1.2.1. Taxonomie

Le genre *Quercus* comprend environ 600 espèces dans le monde, qui diffèrent souvent par leur dynamique de floraison, fructification, et par l'indice de maturation [2] [7]. Plus récemment, le genre *Quercus* est subdivisé en huit sections botaniques (**Figure 3**), Section *Cyclobalanopsis*, Section *Cerris*, Section *Ilex*, Section *Quercus*, Section *Ponticae* Section *Virentes*, Section *Lobatae*, Section *Protobalanus* [8].



**Figure 3 :** Répartition géographique des huit sections de *Quercus* [8].

La Classification classique du chêne est :

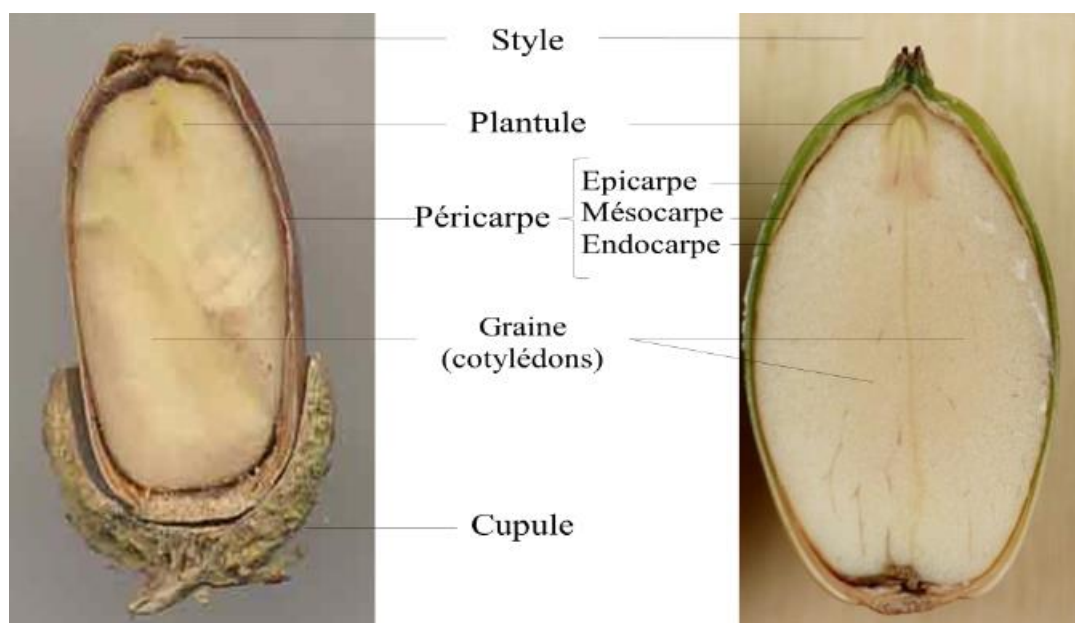
- ✓ **Règne :** Plantae
- ✓ **Sous règne :** Tracheobionta
- ✓ **Division :** Magnoliophyta
- ✓ **Classe :** Magnolipsida
- ✓ **Sous-classe :** Hamamelidae
- ✓ **Ordre :** Fagales
- ✓ **Embranchement :** Angiospermes
- ✓ **Sous/Embranchement :** Dicotylédones
- ✓ **Famille :** Fagaceae
- ✓ **Genre :** *Quercus*

Le chêne est reconnu au Maroc, selon les noms vernaculaires suivants [6]: Fernane, Bechma, Delma. Bellout, Kerrouch, Tecta et Techt .

### 1.2.2. Description générale

Selon l'espèce, le chêne peut être un arbre de 20-30(-55) m de haut, ou arbuste (chêne vert) ou un arbrisseau (chêne kermès). Les feuilles de nombreuses espèces de chênes sont

ostensiblement lobées, mais certaines espèces présentent des feuilles entières avec un bord lisse ou denté. Les chênes sont considérés comme des plantes monoïques, ayant des fleurs mâles et femelles séparées sur un seul arbre. En général, les fleurs mâles se présentent en grappes mais sont parfois organisées en une forme appelée chaton. Les fleurs femelles sont portées sur des épis solitaires à l'aisselle des feuilles ou des bractéoles de la nouvelle croissance [9]. Les fleurs mûrissent principalement dans les sépales, qui deviennent ensuite des fruits. Le fruit identifié comme gland, qui est une noix caractérisée par l'absence d'endosperme et la présence d'un embryon achlorophylle (Figure 4). Les glands produits par les différentes espèces de *Quercus* présentent des différences significatives en raison de facteurs phylogénétiques et écologiques.



**Figure 4:** Coupe longitudinale d'un fruit de gland.

### 1.3. Les utilisations traditionnelles du genre *Quercus*

Les utilisations traditionnelles du genre quercus, qu'elles soient culinaires, médicinales et artisanales, font partie intégrante de la culture des populations mondiale (**Tableau1**). Aujourd'hui, ces utilisations sont reconnues scientifiquement, et de plus en plus d'études et de documents traitant des usages des espèces de *Quercus* sont disponibles [2], ce qui permet de se rendre compte de l'importance de ces plantes pour les populations mondiale.

Traditionnellement, les glands ont été utilisés pour produire divers produits alimentaires et boissons, y compris la production du pain, des gâteaux, de la crème glacée et du café [2]. Au nord-est de la péninsule ibérique, des glands de chêne vert *Q. ilex subsp* localement connues sous le nom de «*kiskurras*», elles sont utilisées crues, bouillies, torréfiées, pour faire le café, ou

transformées en farine pour la production de pain [10]. De même, en Serbie, les glands de *Q. cerris* sont couramment utilisés pour faire du pain [11]. En Algérie, les glands sont consommés sous forme de fruits secs ou incorporés dans la production de couscous[12]. Outre ses applications dans l'alimentation humaine, les glands ont été largement exploités comme fourrage pour les porcs et les bovins, en raison de leur teneur élevée en amidon et en matières grasses [13] [14]. En médecine traditionnelle, *Quercus ilex L* est largement utilisé dans les pays méditerranéens pour traiter la diarrhée, l'ulcère gastrique et les infections cutanées. En Turquie et en Algérie, les feuilles de *Q. cerris var* et *Q. pubescens* ont été utilisées en alimentation animales. Au Maroc, en Algérie et dans l'est des États-Unis, l'huile de gland est utilisée comme huile de cuisson et comme pommade pour les brûlures et les blessures [15]. Les galles de différentes espèces de *Quercus* sont utilisées seules ou mélangées avec du henné pour le soin des cheveux [16] [17]. Les Arabes, les Perses, les Indiens, les Chinois et les Malais sont traditionnellement utilisés *Q. infectoria* pour traiter les pertes vaginales, les maladies infectieuses, les maux de dents, la gingivite, les troubles cutanés, et les maladies inflammatoires [2]. De plus, Les galles de cette espèce sont également utilisées pour soigner les aphtes ainsi que pour restaurer l'élasticité de la paroi utérine [18]. En outre, ses écorces sont ajoutées aux formulations de dentifrice pour une bonne hygiène dentaire. Dans la médecine traditionnelle indienne, *Q. leucotrichophora A. Camus* a été utilisé pour traiter les infections urinaires, la gonorrhée, les maux d'estomac, l'asthme, les hémorragies, la diarrhée, la dysenterie, les troubles urinaires et les diurétiques [19]. Dans la médecine traditionnelle de Corée, les espèces de *Quercus* sont largement utilisées pour traiter la dysenterie, la diarrhée, la dermatite et l'hémorragie[20]. Dans la péninsule coréenne et au Japon, *Q. salicina Blume* est utilisé pour ses propriétés diurétiques, anti-sédentaires, litholytiques et anti-inflammatoires[20]. De plus, certaines espèces de *Quercus* sont également utilisées pour le traitement de la gonorrhée, la diarrhée, l'indigestion, l'asthme, et comme aussi astringent, anti-diabétique, anti-tremblement, anesthésique local, antipyrétique, anti-inflammatoire, anti-parkinson et hépato-protecteur [21]. L'écorce des espèces de *Quercus* a beaucoup d'importance et est largement utilisée dans la médecine traditionnelle comme antiseptique et énergisant. Il est recommandé pour les patients présentant des taux élevés de sucre dans le sang, des hémorragies et des ecchymoses et est également administré par injection aux patients atteints de leucorrhée [22] .



**Tableau 1** : les usages traditionnels des espèces de Quercus

<b>Espèces</b>	<b>Partie utilisée</b>	<b>Utilisations Ethno-pharmacologique</b>	<b>References</b>
<i>Q. alba- L.</i>	Ecorce	Utilisé comme astringent, venotonique et hémostatique.	[23]
<i>Q. Aegilops</i>	Gland	Gastro-entérite	[24]
<i>Q. acutissima Carr</i>	Gland	Traiter la colite, la stomatite, l'obésité, les maladies de la laryngopharyngite, l'astriptiona, la diarrhée et les furoncles	[25] [26]
<i>Q. aucheri</i>	Ecorce	Blessures, maux de dents	[27]
<i>Q. brantii</i>	Feuille	Antidiabétique, astringents, traitement de	[27]
	Gland	l'amygdalite et des infections de la gorge,	
	Ecorce	traitement des maladies chroniques de la peau telles que l'eczéma et les varices, Hypertension, diarrhée, enzymes internes, indigestion, maux d'estomac, anémie, rachitisme et tuberculose, tonique gastrique, et bouchon hémorragique, toux, ulcère buccal, ulcère gastrique et diarrhée.	
<i>Q.cerris – L</i>	Gland	Boisson, inflammation de la gorge, Cicatrisation pour les plaies du bétail, Thé pour les troubles féminins, Pommade pour plaies, Diaphorétique, hémorroïdes, inflammation intestinale, psoriasis, minceur et Fourrage.	[11] [18] [27]
	Écorce		
<i>Q. cerris var. austriaca</i>	Ecorce	Maladies fongiques, prostatite	[27]
<i>Q. coccifera – L</i>	Feuille, gland	Calculs rénaux, syndrome postnatal et gastro-entérite astringente, traitement les maladies vaginales, toux et hypertension, métrite, gingivite, dermatite, diarrhée	[2] [24] [27]
<i>Q.dilatate</i>	Feuilles, gland, écorce, bois	Tonique sexuel, nettoyage des dents, éradication de la gonorrhée, infections des voies urinaires. Maux de la bouche, astringent, diurétique, diarrhée, indigestion et, nettoyer les plaies nauséabondes. Traitement de la diarrhée, de la ménorragie et gastro-intestinale.	[28]
<i>Quercus dentata Thunb</i>	Gland	Dysenterie, diarrhée	[26]
<i>Q. faginea</i>	Gland	Ophthalmie, hémostatique, soins capillaires	[16]
<i>Q. frainetto</i>	Feuilles, écorce, gland	Acné froide, plaie, maladies des gencives	[27]
<i>Q.eucotrichophora - A.Camus.</i>	Gland, écorce	Traitement des infections urinaires, guérison des maux de dents et des hémorroïdes, astringent, diarrhée, guérison des maux d'estomac, gonorrhée, asthme, hémorragies, diarrhée, dysenterie, troubles digestifs gonorrhés, douleurs à l'estomac, diurétique, troubles urinaires, morsure de serpent, contrôle de la dysenterie et de la diarrhée	[2] [19]
<i>Q. ilex</i>	Gall	Diarrhée Hpertension, hémorroïdes, gastropathie, cheveux esthétiques, gencive,	[27] [29] [30]
	Graines grillées		
	Fleurs,		

	bourgeons frais Écorces, Écorces de racine		
<i>Q. incana</i> Roxb.	Feuilles Écorce Gland Bois	Utilisé comme diurétique astringent, agent antidiarrhéique, traitement de l'asthme. antipyrétique, antirhumatismal, antidiabétique et antiarthritique, troubles gastro-intestinaux, inflammations de la muqueuse buccale, génitale, anale inflammation de la peau, problèmes squelettiques et anti-arthritiques	[2], [31]
<i>Q. infectoria</i> - Olivier.	Écorces, galles, gland	Gastro-entérite pour médecine vétérinaire, diabète astringent, maladie du diabète, restauration de l'élasticité de la paroi utérine, troubles inflammatoires, infections des plaies après l'accouchement, traitement des maux de dents, gingivite, troubles cutanés, antiseptique, antistomatite, déodorant, dérivé, dessiccant, expectorant styptique, tonique, tonique pour les dents et la cicatrisation des plaies	[2] [24] [32] [27]
<i>Q. ithaburensis</i> subsp. <i>Macrolepis</i>	Gland	Diabète, hypertension	[27]
<i>Q. libani</i>	Feuille, gland, écorce	Plaie hémorroïde	[33] [34]
<i>Q. petraea</i>	Bois	Cendre de peau	[27]
<i>Q. pubescens</i>	Ecorce, bois feuille Feuille, écorce	Toux, bronchite, hémorroïdes, infertilité Diabète, diarrhée	[27] [33] [35]
<i>Q. robur</i> .L			
<i>Q. robur</i> subsp. <i>Robur</i>	Feuille, gland	Diabète hémorroïde	[27]
<i>Q. suber</i>	Écorce	Hémorroïde	[16]
<i>Q. trojana</i>	Gland	Blessure, diarrhée	[27]
<i>Q. virgiliana</i>	Ecorce	Fièvre, dysenterie	[36]

#### 1.4. Phytochimie des espèces de *Quercus*

Les études menées sur la composition phytochimique des différentes espèces du genre *Quercus* montrent qu'il est riche en métabolites secondaires, notamment des phénols simples, des glycosides, des terpénoïdes, des flavonoïdes, et des tanins (tanins condensés et hydrolysables) [2]. En dépit la variabilité phylogénétique, les acides phénoliques (en particulier, acides gallique et ellagique et leurs dérivés), flavonoïdes (en particulier le flavan-3-ol), et les tanins sont abondants dans toutes les espèces du genre *Quercus* (**Tableau 2**).

Youn et al. [37] ont isolé à partir des glands de *Quercus gilva* Blume (QGB), sept composés qui sont identifiés : picraquassioside D, quercussioside, (+)-lyoniresinol-90 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-xylopyranoside, (+) - catéchine, (-) - épicatechine, procyanidine B3 et procyanidine B4. La présence de ces composés suggère que QGB pourrait être utilisé dans le traitement de la lithiase

urinaire [80]. Gul et al. [38] ont réussi à isoler à partir de l'écorce de *Quercus incana* pour la première fois un nouveau dérivé de catéchine, la quercuschine, ainsi que de six composés connus : quercétine, gallate de méthyle, l'acide gallique, l'acide bétulinique, l'ester méthylique de l'acide (Z)-9-octadécénoïque et glucoside de  $\beta$ -sitostérol. Dans les feuilles de *Quercus incana*, Zehra et al. [31] ont isolé l'eupatorine (5,3'-dihydroxy-6,7,4' triméthoxyflavone), cirsimaritrine (4', 5, -dihydroxy-6,7- diméthoxyflavone), bétuline (lup-20 (29) -ène-3, 28-diol), et l'acétate de  $\beta$ -amyrine (acétate de 12-oléanène-3yle). Ces composés se sont avérés être antiprolifératifs contre les cellules cancéreuses avec un large index thérapeutique par rapport aux cellules normales. Xu et al. [39] ont purifié et identifié à partir des feuilles de *Quercus liaotungensis* un nouveau flavonoïde glycosylé : 2,3-diol acétonide-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside-kaempférol, et 25 composés phénoliques déjà identifiés. Récemment, une étude réalisée sur l'infusion des feuilles de six espèces différentes de *Quercus* a révélé la présence de 7 flavan-3-ols, 2 flavonols, 18 flavonols/flavanones glycosides, 1 flavanone, 1 flavone, et 4 autres composés inconnus [61].

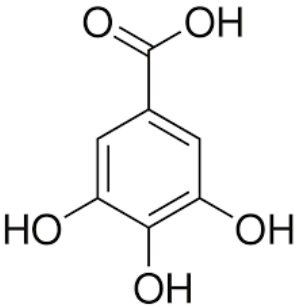
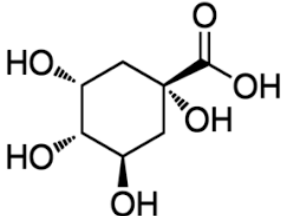
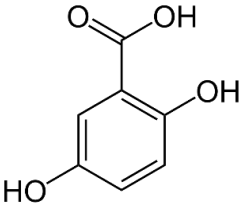
Custódio et ses collaborateurs [40] ont montré que l'extrait méthanolique des fleurs de *Quercus suber* est très riche en polyphénols et en flavonoïdes. Une analyse HPLC était faite sur cet extrait qui a identifié : acide cinnamique ; acide chlorogénique; acide gallique; acide épicatechine ; (+)-catéchine; acide gentisique ; quercétine ; théophylline. Grâce à l'existence de ces composés, cet extrait possède une activité antioxydante et antidiabétique importante. En plus, épicatechine, vaniline, acide p-coumarique, acide benzoïque, acide salicylique, acide syringique, acide gallique, acide p-hydroxybenzoïque, catéchine, acide vanillique, acide chlorogénique, acide 4-hydroxy-3-méthoxybenzoïque et l'acide caféique ont été extraits à partir des feuilles de *Q. resinosa* (extrait aqueux) par Rocha-Guzmán et al. [41]. Ces polyphénols possèdent une activité anticancéreuse importante. Dans une étude chimique systématique des feuilles de *Quercus gliva* (extrait méthanolique), 3 composés phénoliques ont été obtenus, catéchine, épicatechine, et tiliroside [42]. Parmi les composés isolés, la catéchine et l'épicatechine ont montré une puissante activité antioxydante, tandis que le tiliroside et la catéchine ont montré une importante activité inhibitrice vis-à-vis l' $\alpha$ -glucosidase. Les travaux de Touati et al. [43] ont montré que l'extrait éthanolique de l'écorce de *Quercus suber* est riche en composés phénoliques (l'acide protocatechuique, l'acide ellagique et l'acide gallique) et qu'il possède un fort pouvoir antioxydant et antibactérienne .

Des terpénoïdes ont également été isolés d'espèces du genre *Quercus*. Par exemple, les terpènes comme le  $\alpha$ -thuyène, le  $\alpha$ -pinène, le camphène, le sabinène, le  $\alpha$ -pinène, le myrcène, le  $\beta$ -

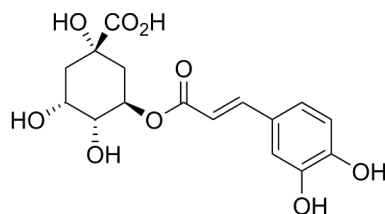
phellandrène, le  $\alpha$ -terpinène, le limonène, le cis- $\beta$ -ocimène, trans- $\beta$ -ocimène,  $\gamma$ -terpinène, p-cymène, linalol, 3-méthyl-3-buten-1-ol, acétate de 3-méthyl-3-butène-1-yl ont été identifiés dans les feuilles de *Q. ilex* [26] tandis que  $\beta$ -amyrine, acide bétulinique, lupéol, acide oléanolique bétuline, hédérangénine, acide corosolique, acide arjunique, ont été trouvés dans l'aubier de *Q. fagine*. Plus récemment, Xu et ses collaborateurs [44] ont isolé 3 nouveaux triterpènes penta-cycliques à partir du gland de *Q. Liaoningensis* qui ont été élucidés : l'acide 3-O-galloyloleanolique, l'acide 23-acétoxy-3-O-galloyloleanolique et l'acide 3-acétoxy-23-O-galloyloleanolique, ainsi que 22 composés connus. Par ailleurs, Ces composés ont montré un effet antidiabétique in vitro. Dans une autre étude, 17 triterpénoïdes ont été purifiés et identifiés à partir des glands de *Quercus serrata* var. *brevipetiolata*, dont 4 nouveaux. Parmi ces composés, il y avait 7 de type ursane, 9 de type oléanane et 1 de type lupinane [45]. Ces triterpénoïdes ont montré une forte activité anti-neuroinflammatoire, ce qui suggère qu'ils pourraient avoir une activité contre la maladie d'Alzheimer. Postérieurement, Perez et al.[46] dans leur étude, ont identifié 12 nouveaux triterpénoïdes et 5 déjà identifié à partir de bois de *Quercus robur*. Ces triterpénoïdes ont montré une importante cytotoxicité vis-à-vis des cellules cancéreuses (PC3 et MCF-7) et les lymphocytes. En 2019, Endo et al. [47] ont isolé trois triterpénoïdes pentacycliques à partir de l'écorce de *Quercus crispula* Blume douée d'une activité notable contre le *Toxoplasma gondii* : 29-norlupane-3,20-dione, acétate d'acide oléanolique et acétate d'acide ursolique.

Au niveau des glands, les études ont montré que 100 g de farine de glands contient 8,7-44,6 g de H<sub>2</sub>O, 3-10g de protéines, 3-12g de matière grasse, 32,7-89,7 g de glucides totaux, 1,9-6,8 g de fibres et 1-2.5 g de cendres ([15], [7], [47], [48]). En outre, ils contiennent une quantité considérable d'électrolytes (calcium, magnésium, potassium et phosphore). D'autres études ont montré que les glands peuvent également contenir une importante quantité de vitamines (C, B2 PP, E et provitamine A). [47],[48] En ce qui concerne l'huile de glands, elle est essentiellement formée d'acide oléique (48.02-63%), acide linoléique (14–25%), acide palmitique (12–20%), et acide  $\alpha$ -linoléiques étant également présent, mais en plus faible quantité (1-2.2%) [49]. En plus, la fraction lipidique des glands est caractérisée par un taux relativement élevé en tocophérols (1440 à 1783 mg/kg d'huile) [49]. Elle contient également divers composés bioactifs tels que les polyphénols, les alcools aliphatiques et les stérols ( $\beta$ -sitostérol 90%)[49] [50] .

**Tableau 2:** Principaux composés phénoliques du genre *Quercus*

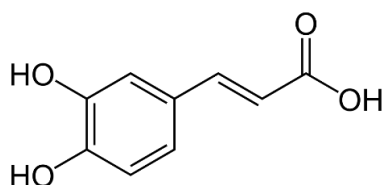
Composés isolés	Structure chimique	Espèces	Référence
acide gallique		<i>Q. acuta</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. alba</i> <sup>(7)</sup> <i>Q. arizonica</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. convallata</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. durifolia</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. faginea</i> <sup>(7)</sup> <i>Q. eduardii</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. glauca</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. ilex</i> <sup>(4)</sup> <i>Q. humboldtii</i> <sup>(5)</sup> <i>Q. myrsinaefolia</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. petraea</i> <sup>(7)</sup> <i>Q. phillyraeoides</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. pyrenaica</i> <sup>(7)</sup> <i>Q. robur</i> <sup>(7)</sup> <i>Q. resinosa</i> <sup>(2,3)</sup> <i>Q. rotundifolia</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. salicina</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. stenophylla</i> <sup>(4)</sup> <i>Q. Suber</i> <sup>(1,7)</sup> <i>Q. sideroxyla</i> <sup>(4)</sup> <i>Q. spp</i> <sup>(7)</sup>	(1) [51] (2) [41] (3) [52] (4) [53] (5) [54] (6) [43] (7) [55]
acide quinique		<i>Q. Suber</i>	[56]
acide gentistique		<i>Q. acuta</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. glauca</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. phillyraeoides</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. salicina</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. spp</i> <sup>(2)</sup>	(1) [51] (2) [55]

Acide chlorogénique



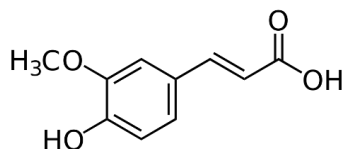
- Q. acuta*<sup>(1)</sup> (1) [51]
- Q. myrsinaefolia*<sup>(1)</sup> (2) [41]
- Q. phillyraeoides*<sup>(1)</sup> (3) [43]
- Q. resinosa*<sup>(2)</sup> (4) [57]
- Q. salicina*<sup>(1)</sup>
- Q. mohriana*<sup>(4)</sup>
- Q. muhlenbergii*<sup>(4)</sup>
- Q. oblongifolia*<sup>(4)</sup>
- Q. pungens*<sup>(4)</sup>
- Q. turbinella*<sup>(4)</sup>
- Q. emoryi*<sup>(4)</sup>
- Q. hypoleucoides*<sup>(4)</sup>
- Q. Suber*<sup>(3)</sup>

Acide caféique



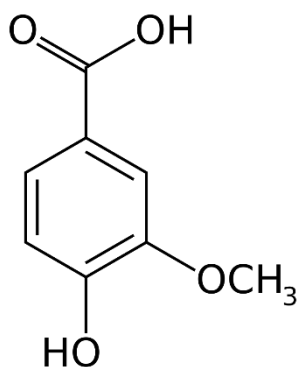
- Q. acuta*<sup>(1)</sup> (1) [51]
- Q. myrsinaefolia*<sup>(1)</sup> (2) [41]
- Q. phillyraeoides*<sup>(1)</sup> (3) [55]
- Q. resinosa*<sup>(2)</sup>
- Q. robur*<sup>(1)</sup>
- Q. salicina*<sup>(1)</sup>
- Q. spp*<sup>(3)</sup>

Acide férulique

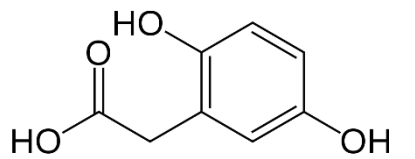
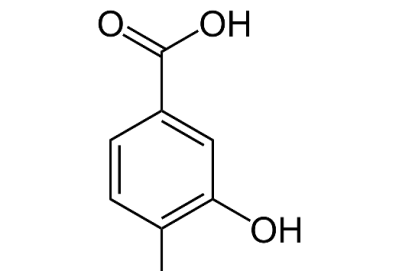
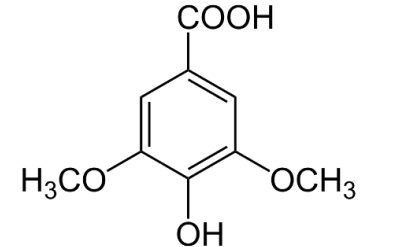
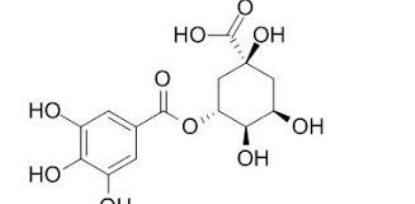
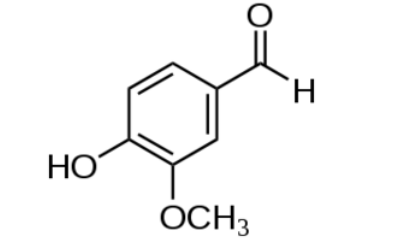


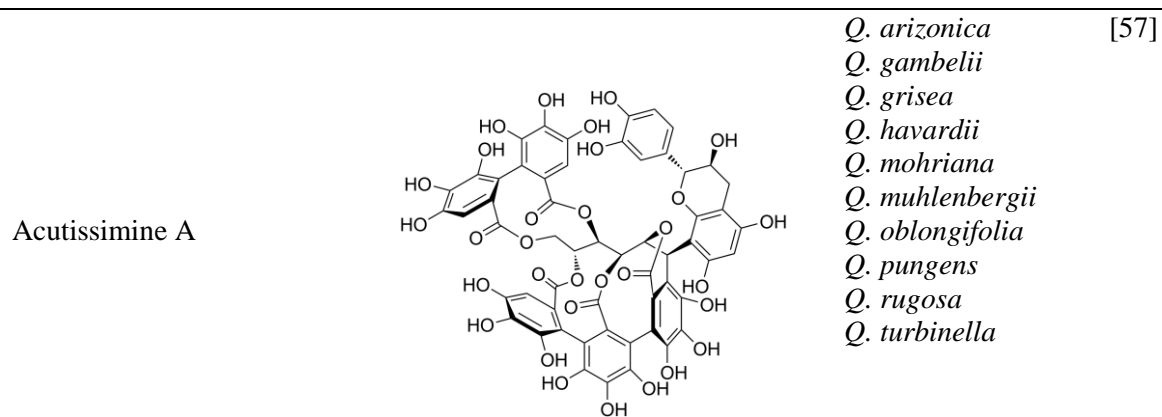
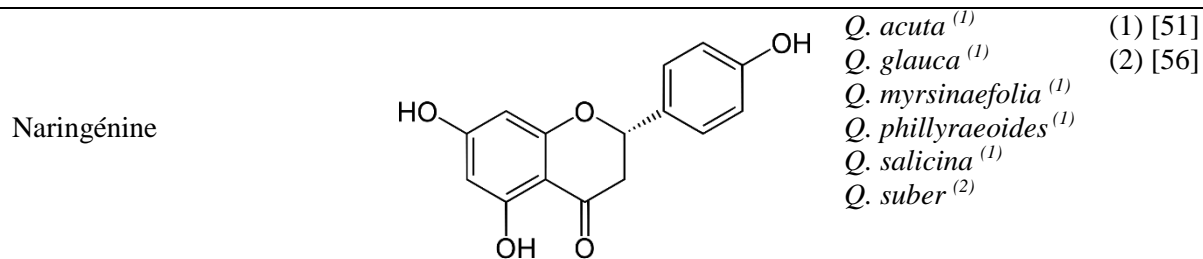
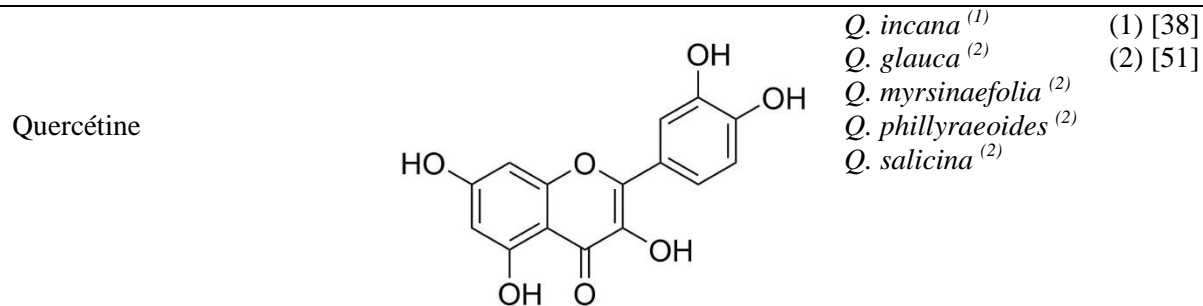
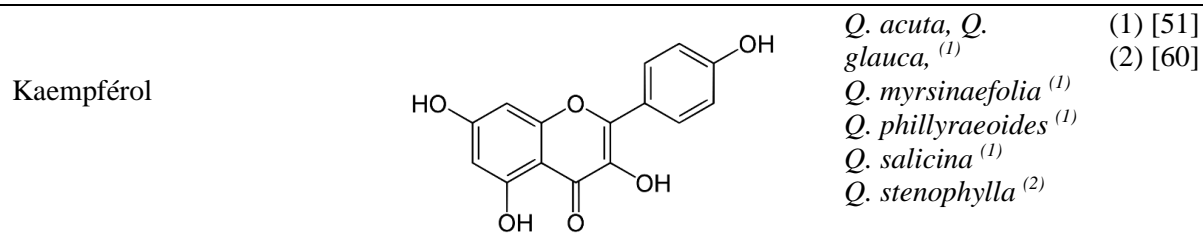
- Q. acuta*<sup>(1)</sup>
- Q. faginea*<sup>(2)</sup> (1) [51]
- Q. glauca*<sup>(1)</sup> (2) [55]
- Q. myrsinaefolia*<sup>(1)</sup> (3) [58, p. conda]
- Q. petraea*<sup>(2)</sup>
- Q. phillyraeoides*<sup>(1)</sup>
- Q. petraea*<sup>(2)</sup>
- Q. pyrenaica*<sup>(2)</sup>
- Q. robur*<sup>(2)</sup>
- Q. salicina*<sup>(1)</sup>
- Q. suber*<sup>(3)</sup>

Acide vanillique

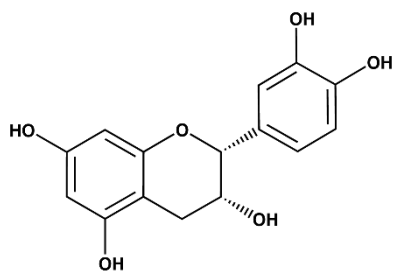
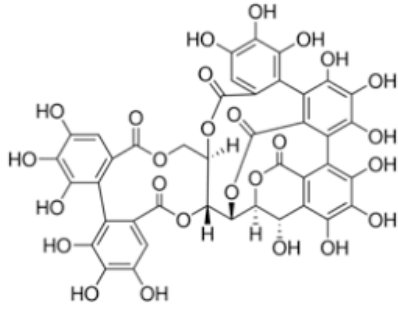
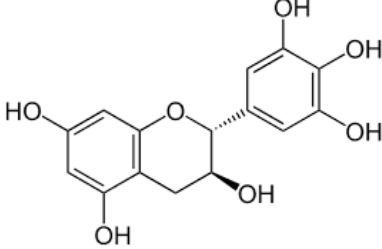
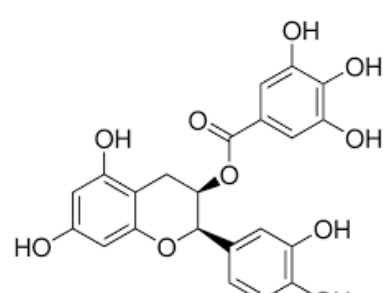


- Q. acuta*<sup>(1)</sup> (1) [51]
- Q. alba*<sup>(2)</sup> (2) [42]
- Q. faginea*<sup>(2)</sup> (3) [58]
- Q. glauca*<sup>(1)</sup> (4) [54]
- Q. humboldtii*<sup>(4)</sup>
- Q. myrsinaefolia*<sup>(1)</sup>
- Q. petraea*<sup>(2)</sup>
- Q. phillyraeoides*<sup>(2)</sup>
- Q. pyrenaica*<sup>(2)</sup>
- Q. resinosa*<sup>(2)</sup>
- Q. robur*<sup>(2)</sup>
- Q. salicina*<sup>(1)</sup>
- Q. suber*<sup>(3)</sup>
- Q. spp*<sup>(2)</sup>

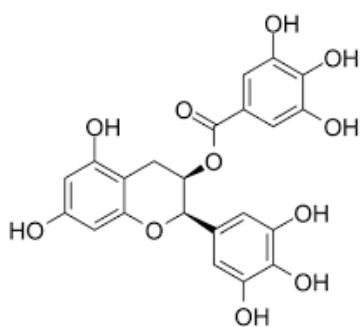
Acide homogentissique		<i>Q. acuta</i> , <i>Q. myrsinaefolia</i> , <i>Q. phillyraeoides</i> , <i>Q. salicina</i>	[51]
Acide protocatéchuique		<i>Q. acuta</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. glauca</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. myrsinaefolia</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. phillyraeoides</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. resinosa</i> <sup>(2)</sup> <i>Q. salicina</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. suber</i> <sup>(3,4,5)</sup> <i>Q. spp</i> <sup>(6)</sup>	(1) [51] (2) [41] (3) [43] (4) [59] (5) [59] (6) [55]
Acide syringique		<i>Q. acuta</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. alba</i> <sup>(3,4)</sup> <i>Q. faginea</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. glauca</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. myrsinaefolia</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. petraea</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. phillyraeoides</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. pyrenaica</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. resinosa</i> <sup>(2)</sup> <i>Q. robur</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. salicina</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. humboldtii</i> <sup>(4)</sup> <i>Q. petraea</i> <sup>(4)</sup> <i>Q. spp</i> <sup>(3)</sup>	(1) [51] (2) [41] (3) [55] (4) [54]
Acide galloylquinique		<i>Q. emoryi</i> <i>Q. hypoleucoides</i>	[57]
Vanilline		<i>Q. acuta</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. alba</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. faginea</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. glauca</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. myrsinaefolia</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. petraea</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. pyrenaica</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. resinosa</i> <sup>(2)</sup> <i>Q. robur</i> <sup>(3)</sup> <i>Q. salicina</i> <sup>(1)</sup> <i>Q. suber</i> <sup>(4,5,6)</sup> <i>Q. spp</i> <sup>(3)</sup>	(1) [51] (2) [41] (3) [55] (4) [58] (5) [56] (6) [43]





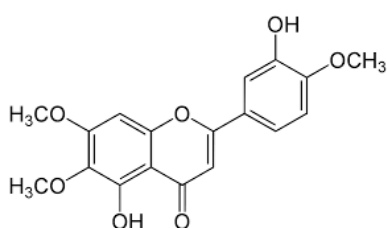
<p>Epicatechine</p>		<p><i>Q. convallata</i> [41], [61], [37]  <i>Q. resinosa</i>  <i>Q. gliva</i></p>
<p>Castalagine</p>		<p><i>Q. arizonica</i><sup>(1)</sup> (1) [57]  <i>Q. fabri</i><sup>(4)</sup> (2) [43]  <i>Q. gambelii</i><sup>(1)</sup> (3) [11]  <i>Q. grisea</i><sup>(1)</sup> (4) [62]  <i>Q. havardii</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. mohriana</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. muhlenbergii</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. oblongifolia</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. pungens</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. rugosa</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. turbinella</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. suber</i><sup>(2,3)</sup></p>
<p>Gallocatéchine</p>		<p><i>Q. grisea</i><sup>(2)</sup> (1) [41]  <i>Q. resinosa</i><sup>(1,2)</sup> (2) [52]  <i>Q. arizonica</i><sup>(2)</sup>  <i>Q. convallata</i><sup>(2)</sup>  <i>Q. durifolia</i><sup>(2)</sup>  <i>Q. eduardii</i><sup>(2)</sup>  <i>Q. sideroxyla</i><sup>(2)</sup></p>
<p>Gallate d'épicatechine</p>		<p><i>Q. arizonica</i><sup>(1)</sup> (1) [52]  <i>Q. esinosa</i><sup>(1)</sup> (2) [63]  <i>Q. eduardii</i><sup>(2)</sup> (3) [37]  <i>Q. convallat</i><sup>(1)</sup>  <i>Q. illex</i><sup>(2)</sup>  <i>Q. gliva</i><sup>(3)</sup>  <i>Q. sideroxyla</i><sup>(1)</sup></p>

Epigallocatechin-3-gallate



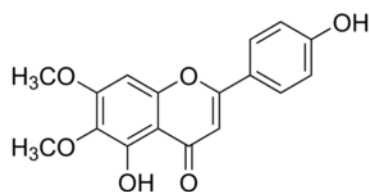
*Q. ilex*<sup>(1)</sup> (1) [63]  
*Q. grisea*<sup>(2)</sup> (2) [52]  
*Q. resinosa*<sup>(2)</sup>  
*Q. arizonica*<sup>(2)</sup>  
*Q. convallata*<sup>(2)</sup>

Eupatorine



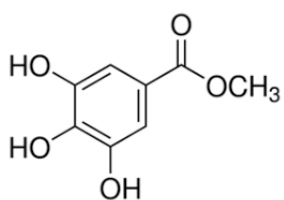
*Q. incana* [31]

Cirsimaritine



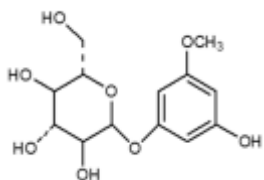
*Q. incana* [31]

Gallate de méthyle



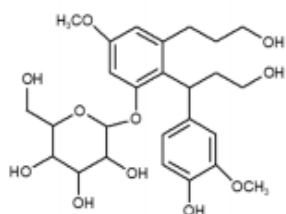
*Q. incana* [38]

Picraquassioside D



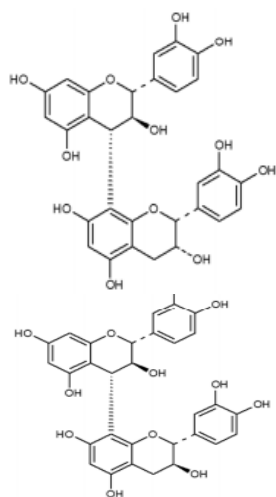
*Q. gilva* [37]

Quercussioside



Procyanidin B-3

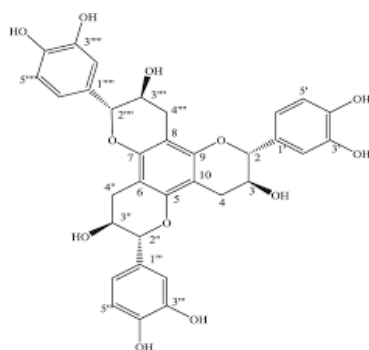
Procyanidine B-4



*Q. incana*

[38]

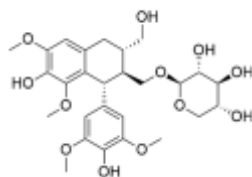
Quercuschine



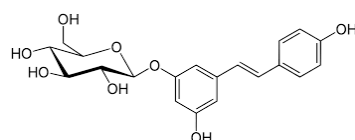
*Q. coccifera*  
*Q. gliva*

[64], [37]

Lyoniresinol-9-O- $\beta$ -xylopyranoside



Polydatine



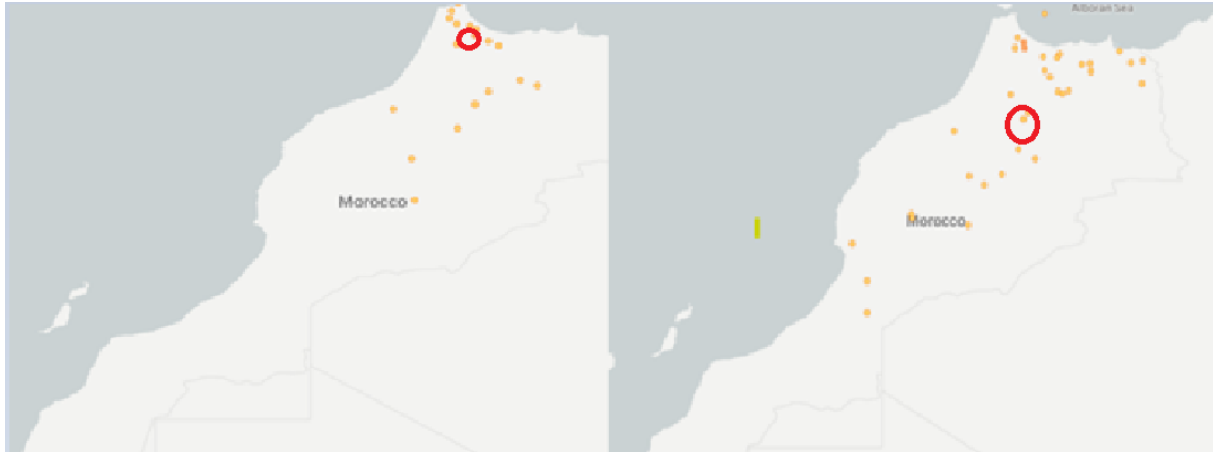
*Q. coccifera*

[64]

### 1.5. Présentation des espèces à étudier

Cette étude a porté sur deux espèces du genre *Quercus* : *quercus rotundifolia L.* et *Quercus faginea* (Figure 5). Le choix de ces espèces est basé à la fois sur l'absence et /ou la rareté des

études exhaustives des études sur la composition phytochimique de leurs fruits, leur accessibilité et même sur leur potentiel alimentaire. De plus, malgré la superficie importante couverte par ces deux espèces (estimée 1 424 201 ha), ils restent néanmoins parmi les essences autochtones les moins étudiées au Maroc.



**Figure 5 :** la zone d'étude (cercle en rouge) et les points d'observation (en jaune) de *Quercus rotundifolia* (À droite) et *Quercus faginea* (À gauche) au Maroc (carte réalisée en utilisant les données d'occurrence de GBIF) [65].

### 1.5.1. Caractères botaniques et position taxonomique de *Quercus rotundifolia* Lam.

Le chêne vert est un arbre à cime arrondie généralement de 2 à 15 m, mais peut atteindre près de 30m avec un tronc de 6 m de tour à sa base. Ses feuilles caduques ou ovales sont vertes foncées et luisantes en dessus, grises blanchâtres et duveteuses en dessous, à bords lisses ou dentées (**Figure 6**). L'écorce est gris-vert et lisse au jeune âge, puis noirâtre et crevasse en petites plaques assez minces fissurations longitudinales dominantes. Le fruit (gland) de forme et dimensions très variables (1.5 à 3cm), enfermé dans une cupule tomenteuse grise avec des écailles appliquées et pendu sur de courts pédoncules. Du point de vue écologique, c'est une essence thermophile et résistante au froid. Il est plastique, s'accommode aux types de climat différents et indifférent à la nature du sol [6]. La classification botanique de *Quercus rotundifolia* Lam est résumée dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3:** Classification botanique de *Quercus rotundifolia* Lam

<b>Règne</b>	<b>Plantae</b>
<b>Phylum</b>	<b>Tracheophyta</b>
<b>Classe</b>	<b>Magnoliopsida</b>
<b>Ordre</b>	<b>Fagales</b>
<b>Famille</b>	<b>Fagaceae</b>
<b>Genre</b>	<b>Quercus L</b>
<b>Espèce</b>	<b>Quercus rotundifolia Lam</b>

Espèce (nom français)  
Nom vernaculaire

Le chêne vert  
Bellout, Kerrouch



**Figure 6:**(*Quercus rotundifolia Lam*) ; a Arbre, : b Feuilles, : c : Fruits (Images personnelles)

### 1.5.2. Caractères botaniques et position taxonomique de *Quercus faginea Lam.*

Le chêne zeen est un arbre qui a la particularité d'avoir des feuilles caduques atteignant 20 m de hauteur. Les feuilles sont marcescentes, sub-coriacées de forme oblongue ou obovale, généralement sinuées-dentées ou lobées de longueur de 3 à 15 cm et de largeur 9 cm (selon les variétés) (**Figure 7**). L'écorce est rugueuse, grisâtre ou brune grisâtre, avec de nombreuses fissures superficielles sur les spécimens âgés. Les fruits ont une longueur de 15-35 mm, marrons jaunes, sessiles ou sur un pédoncule rigide et tomenteux de 25 mm max. les cupules ont une longueur de 7-18 mm, à écailles largement triangulaires. Il pousse dans des ambiances bioclimatiques différentes, qui révèle des étages subhumide et humide, tempérées et fraîches. Il préfère les sols acides, néanmoins être profond, fertile et frais [6], [66]. La classification botanique de *Quercus faginea Lam* est résumée dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4:** Classification botanique de *Quercus faginea Lamk*

Règne	Plantae
Phylum	Tracheophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Fagales
Famille	Fagaceae
Genre	Quercus L
Espèce	<i>Quercus faginea Lamk</i>
Espèce (nom français)	Le chêne zeen
Nom vernaculaire	Tachta



**Figure 7:** (*Quercus faginea Lam*) Arbres (À gauche) : Tronc (Au milieu) ; les feuilles (à droite)

## Références

- [1] « Chêne — Wikipédia ». <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ch%C3%A4ne> (consulté le sept. 29, 2021).
- [2] M. Taib, Y. Rezzak, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Medicinal Uses, Phytochemistry, and Pharmacological Activities of Quercus Species », *Evid. Based Complement. Alternat. Med.*, vol. 2020, p. e1920683, juill. 2020, doi: 10.1155/2020/1920683.
- [3] « Oaks: an evolutionary success story - Kremer - 2020 - New Phytologist - Wiley Online Library ». <https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/nph.16274> (consulté le sept. 29, 2021).
- [4] P. Bonfils, D. Horisberger & M. Ulber (2005). Promotion du chêne. Stratégie de conservation d'un patrimoine naturel et culturel en Suisse. Ed: pro-Quercus; Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEFP), Berne. 102.
- [5] <http://www.fao.org/3/i3825e/i3825e45.pdf>
- [6] « La forêt marocaine : La composition du Domaine forestier marocain. » <http://foretmaroc.blogspot.com/2014/04/la-composition-du-domaine-forestier.html> (consulté le sept. 29, 2021).
- [7] A. F. Vinha, A. S. G. Costa, J. C. M. Barreira, R. Pacheco, et M. B. P. P. Oliveira, « Chemical and antioxidant profiles of acorn tissues from Quercus spp.: Potential as new industrial raw materials », *Ind. Crops Prod.*, vol. 94, p. 143-151, déc. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.08.027.
- [8] « An Updated Infrageneric Classification of the Oaks: Review of Previous Taxonomic Schemes and Synthesis of Evolutionary Patterns | SpringerLink ». [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-69099-5\\_2](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-69099-5_2) (consulté le sept. 29, 2021).
- [9] R. B. Kaul et E. C. Abbe, « INFLORESCENCE ARCHITECTURE AND EVOLUTION IN THE FAGACEAE », *J. Arnold Arbor.*, vol. 65, n° 3, p. 375-401, 1984.
- [10] D. Pérez, “La Bellota. Alimento de humanos,” *Avnia*, vol. 17, pp. 106–112, 2007.
- [11] M. Pinto, D., Franco, S. D., Silva, A. M., Cupara, S., Koskovac, M., Kojcic, K., ... & Oliveira, M. B. P. (2019). Chemical characterization and bioactive properties of a coffee-like beverage prepared from *Quercus cerris* kernels. *Food & function*, 10(4), 2050-2060.

- [12] D. Ait Saada, O. Ait Chabane, G. Selselet-Attou., K. Bouderoua ., & X.Keddam . (2017). Essais nutritionnels de la farine des glands en alimentation du poulet de chair (Caractéristiques organoleptiques-biochimiques-digestives et diététiques). Salon National de l'investissement dans le Domaine des forêts- Parc National de Tlemcen 24 et 25 Décembre 2017.
- [13] W. M. Al-Rousan, R. Y. Ajo, K. M. Al-Ismail, A. Attlee, R. R. Shaker, et T. M. Osaili, « Characterization of Acorn Fruit Oils Extracted from Selected Mediterranean Quercus Species », *Grasas Aceites*, vol. 64, n° 5, p. 554-560, déc. 2013, doi: 10.3989/gya.023313.
- [14] M. Charef, M. Yousfi, M. Saidi, et P. Stocker, « Determination of the Fatty Acid Composition of Acorn (Quercus), Pistacia lentiscus Seeds Growing in Algeria », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, n° 10, p. 921-924, oct. 2008, doi: 10.1007/s11746-008-1283-1.
- [15] D. A. Bainbridge, « Use of Acorns for Food in California: Past, Present, Future », p. 10.
- [16] A. Merzouki, ., F. Ed-Derfoufi, ., & J. M , Mesa., (2000). Contribution to the knowledge of Rifian traditional medicine. II: Folk medicine in Ksar Lakbir district (NW Morocco). *Fitoterapia*, 71(3), 278-307.
- [17] F. C. Roia, « The use of plants in hair and scalp preparations », *Econ. Bot.*, vol. 20, n° 1, p. 17-30, janv. 1966, doi: 10.1007/BF02861923.
- [18] F. Tetik, S. Civelek, et U. Cakilcioglu, « Traditional uses of some medicinal plants in Malatya (Turkey) », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 146, n° 1, p. 331-346, mars 2013, doi: 10.1016/j.jep.2012.12.054.
- [19] A. K. Joshi et D. D. Juyal, « Traditional and ethnobotanical uses of Quercus leucotrichophora A. Camus (Quercus oblongata D. Don) in Kumaun and Garhwal regions of Uttarakhand, India: A review », *Int. J. Herb. Med.*, p. 3.
- [20] J. Kim, H. Kim, S. Kim, K. Lee, I. Ham, et W.-K. Whang, « Antioxidative compounds from Quercus salicina Blume Stem », *Arch. Pharm. Res.*, vol. 31, n° 3, p. 274-278, mars 2008, doi: 10.1007/s12272-001-1152-2.
- [21] G. Uddin et A. Rauf, « Phytochemical Screening, Antimicrobial and Antioxidant Activities of Aerial Parts of Quercus robur L. », p. 4, 2012.
- [22] L. M. McCune et T. Johns, « Antioxidant activity relates to plant part, life form and growing condition in some diabetes remedies », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 112, n° 3, p. 461-469, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jep.2007.04.006.
- [23] A. Romm, *Botanical medicine for Women's health E-book*. Elsevier Health Sciences, 2017.
- [24] S. Al-Qura'n, « Ethnobotanical survey of folk toxic plants in southern part of Jordan », *Toxicon*, vol. 46, n° 2, p. 119-129, août 2005, doi: 10.1016/j.toxicon.2005.04.010.
- [25] H. R. Moon *et al.*, « ANTI-ASTHMA EFFECTS THROUGH ANTI-INFLAMMATORY ACTION OF ACORN ( *QUERCUS ACUTISSIMA* CARR.) *IN VITRO* AND *IN VIVO*: ANTI-ASTHMA EFFECTS OF ACORN », *J. Food Biochem.*, vol. 37, n° 1, p. 108-118, févr. 2013, doi: 10.1111/j.1745-4514.2012.00652.x.
- [26] H. Kim, M.-J. Song, et D. Potter, « Medicinal efficacy of plants utilized as temple food in traditional Korean Buddhism », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 104, n° 1-2, p. 32-46, mars 2006, doi: 10.1016/j.jep.2005.08.041.
- [27] D. Şöhretoğlu et G. Renda, « The polyphenolic profile of Oak (Quercus) species: a phytochemical and pharmacological overview », *Phytochem. Rev.*, vol. 19, n° 6, p. 1379-1426, déc. 2020, doi: 10.1007/s11101-020-09707-3.

- [28] M. Jamil, B. Mirza, A. Yasmeen, , & M.A Khan, (2012). Pharmacological activities of selected plant species and their phytochemical analysis. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6(37), 5013-5022.
- [29] R. Di Novella, N. Di Novella, L. De Martino, E. Mancini, et V. De Feo, « Traditional plant use in the National Park of Cilento and Vallo di Diano, Campania, Southern, Italy », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 145, n° 1, p. 328-342, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jep.2012.10.065.
- [30] M. Sarri, F. Z. Mouyet, M. Benziane, et A. Cheriet, « Traditional use of medicinal plants in a city at steppic character (M'sila, Algeria) », p. 6.
- [31] B. Zehra *et al.*, « Apoptotic and antimetastatic activities of betulin isolated from *Quercus incana* against non-small cell lung cancer cells », *Cancer Manag. Res.*, vol. Volume 11, p. 1667-1683, févr. 2019, doi: 10.2147/CMAR.S186956.
- [32] F. Tetik, S. Civelek, et U. Cakilcioglu, « Traditional uses of some medicinal plants in Malatya (Turkey) », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 146, n° 1, p. 331-346, mars 2013, doi: 10.1016/j.jep.2012.12.054.
- [33] E. Sezik, E. Yeşilada, G. Honda, Y. Takaishi, Y. Takeda, et T. Tanaka, « Traditional medicine in Turkey X. Folk medicine in Central Anatolia », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 75, n° 2-3, p. 95-115, mai 2001, doi: 10.1016/S0378-8741(00)00399-8.
- [34] R. Polat, U. Cakilcioglu, , & F. Satıl, (2013). Traditional uses of medicinal plants in Solhan (Bingöl—Turkey). *Journal of ethnopharmacology*, 148(3), 951-963..
- [35] J. M. Neves, C. Matos, C. Moutinho, G. Queiroz, et L. R. Gomes, « Ethnopharmacological notes about ancient uses of medicinal plants in Trás-os-Montes (northern of Portugal) », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 124, n° 2, p. 270-283, juill. 2009, doi: 10.1016/j.jep.2009.04.041.
- [36] N. G. Passalacqua, P. M. Guarrera, et G. De Fine, « Contribution to the knowledge of the folk plant medicine in Calabria region (Southern Italy) », *Fitoterapia*, vol. 78, n° 1, p. 52-68, janv. 2007, doi: 10.1016/j.fitote.2006.07.005.
- [37] S. H. Youn *et al.*, « Anti-Inflammatory and Anti-Urolithiasis Effects of Polyphenolic Compounds from *Quercus gilva* Blume », *Molecules*, vol. 22, n° 7, p. 1121, juill. 2017, doi: 10.3390/molecules22071121.
- [38] F. Gul *et al.*, « Antimicrobial and antioxidant activities of a new metabolite from *Quercus incana* », *Nat. Prod. Res.*, vol. 31, n° 16, p. 1901-1909, août 2017, doi: 10.1080/14786419.2016.1266347.
- [39] J. Xu, X. Wang, J. Yue, Y. Sun, X. Zhang, et Y. Zhao, « Polyphenols from Acorn Leaves (*Quercus liaotungensis*) Protect Pancreatic Beta Cells and Their Inhibitory Activity against  $\alpha$ -Glucosidase and Protein Tyrosine Phosphatase 1B », *Molecules*, vol. 23, n° 9, p. 2167, août 2018, doi: 10.3390/molecules23092167.
- [40] L. Custódio, J. Patarra, F. Alberício, N. da R. Neng, J. M. F. Nogueira, et A. Romano, « Phenolic composition, antioxidant potential and in vitro inhibitory activity of leaves and acorns of *Quercus suber* on key enzymes relevant for hyperglycemia and Alzheimer's disease », *Ind. Crops Prod.*, vol. 64, p. 45-51, févr. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.11.001.
- [41] N. E. Rocha-Guzmán *et al.*, « Antioxidant activity and genotoxic effect on HeLa cells of phenolic compounds from infusions of *Quercus resinosa* leaves », *Food Chem.*, vol. 115, n° 4, p. 1320-1325, août 2009, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.01.050.



- [42] A. W. Indrianingsih, S. Tachibana, R. T. Dewi, et K. Itoh, « Antioxidant and  $\alpha$ -glucosidase inhibitor activities of natural compounds isolated from *Quercus gilva* Blume leaves », *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, vol. 5, n° 9, p. 748-755, sept. 2015, doi: 10.1016/j.apjtb.2015.07.004.
- [43] R. Touati, S. A. O. Santos, S. M. Rocha, K. Belhamel, et A. J. D. Silvestre, « The potential of cork from *Quercus suber* L. grown in Algeria as a source of bioactive lipophilic and phenolic compounds », *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, p. 936-945, déc. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.07.074.
- [44] J. Xu, J. Cao, J. Yue, X. Zhang, et Y. Zhao, « New triterpenoids from acorns of *Quercus liaotungensis* and their inhibitory activity against  $\alpha$ -glucosidase,  $\alpha$ -amylase and protein-tyrosine phosphatase 1B », *J. Funct. Foods*, vol. 41, p. 232-239, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jff.2017.12.054.
- [45] Y. Lei, Y. Huang, Y. Wang, et X. He, « Potential anti-neuroinflammatory triterpenoids isolated from Chinese acorns (*Quercus serrata* var. *brevipetiolata*) », *J. Funct. Foods*, vol. 50, p. 18-25, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jff.2018.09.022.
- [46] A. J. Pérez, L. Stopinsek, et I. Mirt, « Triterpenoid components from oak heartwood (*Quercus robur*) and their potential health benefits », *J. Agric. Food Chem.*, p. 36.
- [47] E. Szablowska et M. Tańska, « Acorn flour properties depending on the production method and laboratory baking test results: A review », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 20, n° 1, p. 980-1008, janv. 2021, doi: 10.1111/1541-4337.12683.
- [48] A. F. Vinha, J. C. M. Barreira, A. S. G. Costa, et M. B. P. P. Oliveira, « A New Age for *Quercus* spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns: Phytochemistry and bioactivity of acorns... », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 15, n° 6, p. 947-981, nov. 2016, doi: 10.1111/1541-4337.12220.
- [49] M. Taib, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Acorn Oil: Chemistry and Functionality », *J. Food Qual.*, vol. 2020, p. 1-11, déc. 2020, doi: 10.1155/2020/8898370.
- [50] F. Z. Makhlof, G. Squeo, M. Barkat, A. Trani, et F. Caponio, « Antioxidant activity, tocopherols and polyphenols of acorn oil obtained from *Quercus* species grown in Algeria », *Food Res. Int.*, vol. 114, p. 208-213, déc. 2018, doi: 10.1016/j.foodres.2018.08.010.
- [51] J. K. Jong, K., Bimal, K. G., Hyeun, C. S., Kyung, J. L., Ki, S. S., Young, S. C., ... & Ill-Min, C., « Comparison of phenolic compounds content in indeciduous *Quercus* species », *J. Med. Plants Res.*, vol. 6, n° 39, p. 5228-5239, oct. 2012, doi: 10.5897/JMPR12.135.
- [52] R. García-Villalba, J.C Espín, F. A Tomás-Barberán, & N. E Rocha-Guzmán, (2017). Comprehensive characterization by LC-DAD-MS/MS of the phenolic composition of seven *Quercus* leaf teas. *Journal of Food Composition and Analysis*, 63, 38-46..
- [53] E. Cantos, J. C. Espín, C. López-Bote, L. de la Hoz, J. A. Ordóñez, et F. A. Tomás-Barberán, « Phenolic Compounds and Fatty Acids from Acorns (*Quercus* spp.), the Main Dietary Constituent of Free-Ranged Iberian Pigs », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 21, p. 6248-6255, oct. 2003, doi: 10.1021/jf030216v.
- [54] A. Martínez-Gil, E. Cadahía, B. F. de Simón, G. Gutiérrez-Gamboa, I. Nevares, et M. del Álamo-Sanza, « *Quercus humboldtii* (Colombian oak): Characterisation of wood phenolic composition with respect to traditional oak wood used in oenology », *Ciênc. E Téc. Vitivinícola*, vol. 32, n° 2, p. 93-101, 2017, doi: 10.1051/ctv/20173202093.
- [55] B. Zhang, J. Cai, C.-Q. Duan, M. Reeves, et F. He, « A Review of Polyphenolics in Oak Woods », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, n° 12, p. 6978-7014, mars 2015, doi: 10.3390/ijms16046978.

- [56] S. A. O. Santos, P. C. R. O. Pinto, A. J. D. Silvestre, et C. P. Neto, « Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. », *Ind. Crops Prod.*, vol. 31, n° 3, p. 521-526, mai 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.02.001.
- [57] C. T. Yarnes, W. J. Boecklen, K. Tuominen, et J.-P. Salminen, « Defining phytochemical phenotypes: size and shape analysis of phenolic compounds in oaks (Fagaceae, *Quercus*) of the Chihuahuan Desert », *Can. J. Bot.*, vol. 84, n° 8, p. 1233-1248, août 2006, doi: 10.1139/b06-076.
- [58] E Conde, E. Cadahía, E. M. C. García-Vallejo, B. Fernández de Simón, ., & J. R. González Adrados, (1997). Low molecular weight polyphenols in cork of *Quercus suber*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(7), 2695-2700..
- [59] P. C. Pinto, A. F., Sousa, A.J., Silvestre, C. P., Neto, A., Gandini, C., Eckerman, & B. Holmbom., « *Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks as renewable sources of oleochemicals: A comparative study », *Ind. Crops Prod.*, vol. 29, n° 1, p. 126-132, janv. 2009, doi: 10.1016/j.indcrop.2008.04.015.
- [60] Y. Kamano, Y. Tachi, T. Otake, and M. Komatsu, “Studies on the constituents of quercus spp. III.: on the constituents of quercus stenophylla MAKINO,” *Yakugaku Zasshi*, vol. 89, no. 9, pp. 1302–1305, 1969..
- [61] N. E. Rocha-Guzmán *et al.*, « Oak Leaves as a New Potential Source for Functional Beverages: Their Antioxidant Capacity and Monomer Flavonoid Composition », in *Functional and Medicinal Beverages*, Elsevier, 2019, p. 381-411. doi: 10.1016/B978-0-12-816397-9.00011-X.
- [62] Y. Lin, Y. Lu, Z. Song, et D. Huang, « Characterizations of the endogenous starch hydrolase inhibitors in acorns of *Quercus fabri* Hance », *Food Chem.*, vol. 258, p. 111-117, août 2018, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.03.001.
- [63] R. Brossa, I. Casals, M. Pintó-Marijuan, et I. Fleck, « Leaf flavonoid content in *Quercus ilex* L. resprouts and its seasonal variation », *Trees*, vol. 23, n° 2, p. 401-408, avr. 2009, doi: 10.1007/s00468-008-0289-5.
- [64] S. Sari, B. Barut, A. Özel, A. Kuruüzüm-Uz, et D. Şöhretoğlu, « Tyrosinase and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory potential of compounds isolated from *Quercus coccifera* bark: In vitro and in silico perspectives », *Bioorganic Chem.*, vol. 86, p. 296-304, mai 2019, doi: 10.1016/j.bioorg.2019.02.015.
- [65] « *Quercus rotundifolia* Lam. » <https://www.gbif.org/fr/species/2881550/metrics> (consulté le sept. 30, 2021).
- [66] A. Aissi, « Le chêne zéen à petites feuilles (*Quercus faginea* Lam.) dans l’Aurès: cartographie, écologie et taxinomie », p. 116.

---

*Chapitre II : Le fruit de Quercus pour la  
production d'une huile alimentaire et  
cosmétique*

---

## 1. Introduction

De nombreuses sources d'huiles végétales disponibles ne sont pas encore utilisées ou exploitées à grande échelle, représentant donc une source pour être utilisée comme additif alimentaire et/cosmétique. Dans ce sens, les fruits du chêne peuvent être considérés comme une source de matériel végétal bon marché avec des applications potentielles dans l'industrie de transformation.

Depuis l'antiquité, l'huile de gland a été utilisée pour la cuisson et dans la médecine populaire pour le traitement des brûlures et des blessures [1], [2]. Plusieurs études ont montré que l'huile de gland présente une bonne qualité nutritionnelle avec une saveur comparable à celle de l'huile d'olive [1], [3]–[5]. D'autres caractéristiques qui rendent l'huile de gland comparable à l'huile d'olive sont la similitude de la couleur, de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction UV, et des indices de saponification et d'iode. De plus, Charef et d'autres [6] ont également rapporté que la composition en acides gras de l'huile de gland de *Q. suber* et *Q. ilex* est similaire à celle de l'huile de *Pistacia lentiscus* et d'autres huiles végétales comestibles telles que celles obtenues à partir de tournesol, d'arachide, de coton, d'olive et d'avocat. En outre, des composés phénoliques et des tocophérols, en tant qu'antioxydants naturels, sont présents en quantités remarquables dans les huiles de gland [3], [7]. De même, les huiles de glands ont été signalés pour leurs niveaux pertinents d'alcools aliphatiques (2190 et 2240 mg/kg). Le tétracosanol est le composé le plus abondant de cette classe, mais des pourcentages significatifs de docosanol, hexacosanol, et d'octacosanol ont également été détectés [8].

A notre connaissance, les données sur ces huiles ne sont pas complètes, et il n'existe pas d'études exhaustives sur la composition détaillée de cette huile. De plus, aucune étude n'a été réalisée sur la composition chimique de l'huile de gland provenant du Maroc. Par conséquent, dans cette partie du travail, nous avons tenté, (1) d'extraire et de mesurer la teneur en huile de deux variétés des huiles de gland, (2) étudier leurs propriétés physicochimiques et leur composition chimique en acides gras, (4) évaluer leurs composants fonctionnels et leur potentiel antioxydant afin d'intégrer ces huiles comme additif alimentaire ou constituant principal dans la formulation des crèmes. (5) établir des comparaisons avec d'autres huiles végétales.

## 2. Huiles végétales

Les huiles et les graisses alimentaires sont préparées à partir de graines ou de fruits oléagineux, germes ou pépins de production végétale diverse et de tissus adipeux d'animaux terrestres ou marins [9]. Dans la catégorie des huiles, nous trouvons principalement les huiles d'olive, de noix, d'arachide, de tournesol, de soja, de colza, du germe de blé, de maïs et des pépins de

raisin. La qualité des huiles alimentaire est caractérisée par leurs propriétés physiques, nutritionnelles, organoleptiques et sensorielles. Néanmoins, un des principaux aspects qualitatifs d'une huile se lie à sa composition chimique ainsi qu'à sa stabilité oxydative [10]. L'oxydation emmène l'apparition d'odeurs et composés indésirables remettant l'huile inadapté à la consommation [11]. Les huiles végétales représentent un vaste ensemble très varié de corps gras d'origine, de composition, de qualité et de goûts différents. Celles-ci sont présentées selon leurs caractéristiques physico-chimiques, leur mode de fabrication, leur composition en acides gras, en vitamines, en composés mineurs, leur intérêt nutritionnel et leurs usages. Toutes ont un intérêt différent [12].

### **3. Classification des huiles**

#### **3.1. Classification selon leur origine**

karleskind,1992 [13] subdivise les huiles et les graisses alimentaire en plusieurs classes :

**Huiles végétales fluides** : huiles d'arachide, de colza, de pépins de raisin, de maïs, de noix, de tournesol, de soja et d'olive.

**Huiles végétales concrète** : coprah (provenant de la noix de coco), huile de Palme.

**Huiles et graisses d'origine animale** : huile de cheval et graisse d'oie, huile de poissons , graisse de bœuf ou de mouton, mammifères marins((baleine).

#### **3.2. Classification selon leur composition en acides gras**

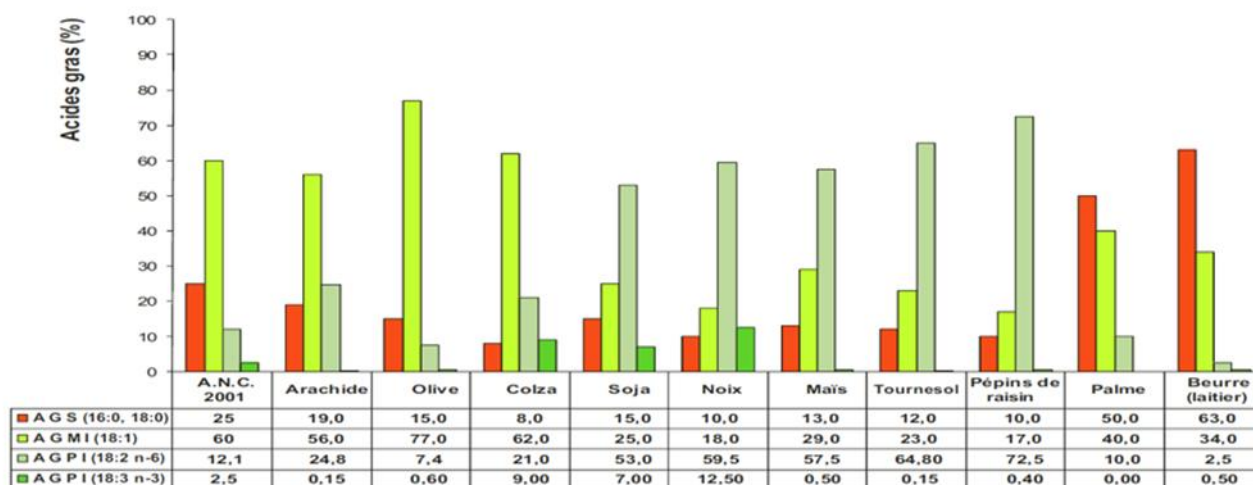
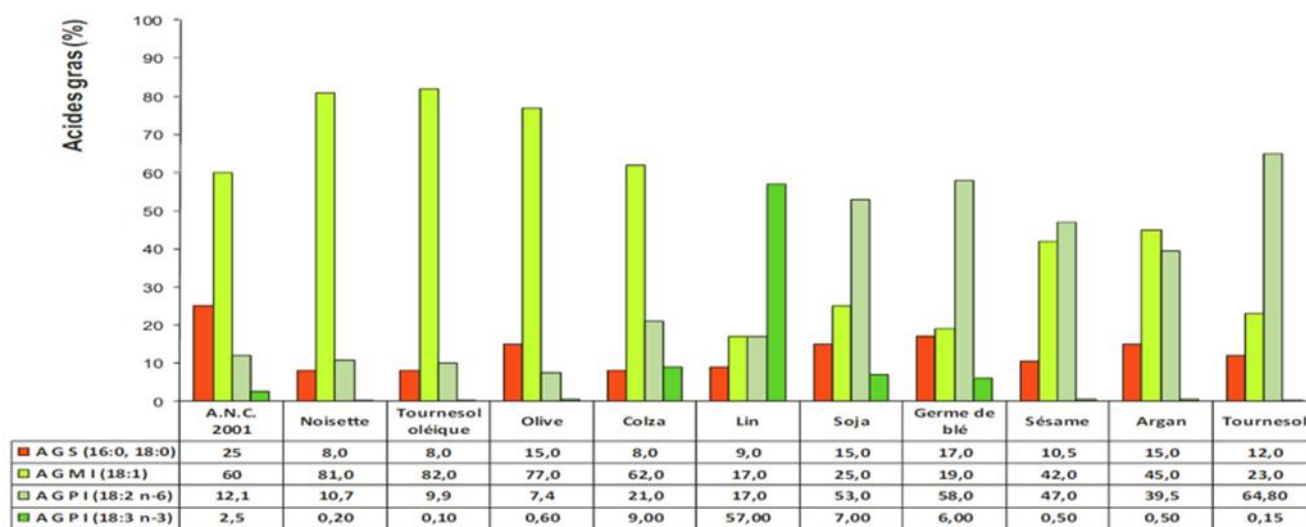
Les huiles se différencient les unes des autres par une répartition distincte entre acides gras saturés (AGS), acides gras mono-insaturés (AGMI), acides gras polyinsaturé de la famille des omega-6 (AGPI  $\omega$ -6) et acides gras polyinsaturés de la famille des omega-3 (AGPI  $\omega$ -3) (**Figure 8**). Selon leur composition en acides gras, on peut les classifier en :

Huiles riches en acide oléique (acides gras mono-insaturés (AGMI) : huiles d'olive (74 %), de noix (75%), huile de glands (65%), d'arachide (49 %) et les variétés de tournesol et de colza riches en acide oléique ;

Huiles riches en acide linoléique (acide gras (C18 : 2 oméga-6), acide gras polyinsaturé (AGPI) : huiles de soja (52%), de tournesol (54%), de maïs (54%) et de pépins de raisin (65%)

Huiles riches en acide  $\alpha$ -linoléique (acide gras (C18:3 oméga-3/AGPI) est présent en quantité significative : L'huile de lin (50%), de périlla (65%), de caméline (38%) et de noix (15%)

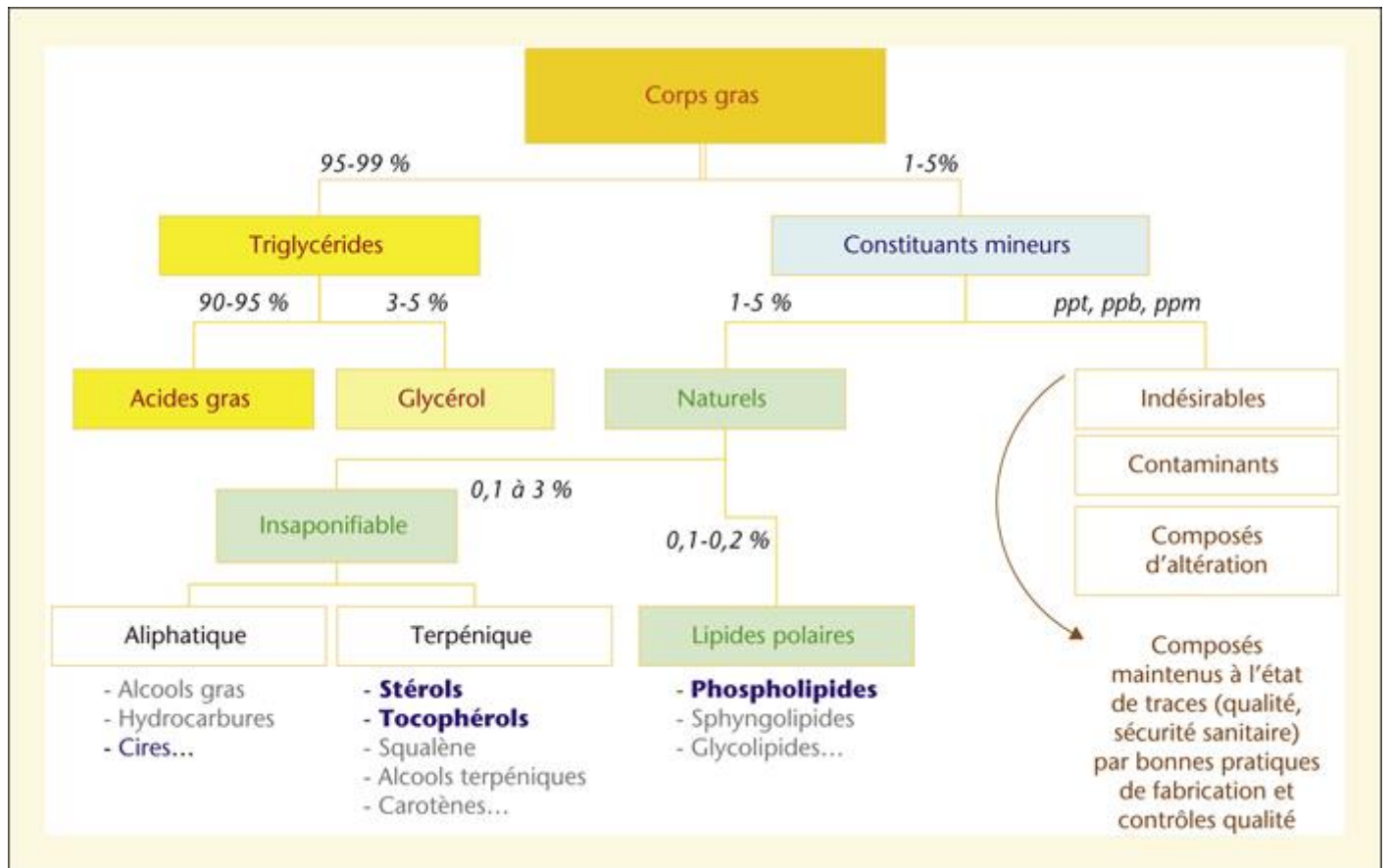
Huiles riches en acides gras saturés (AGS) : les huiles de palme (49%), Beurre de karit (47%) et de palmiste (82%).



**Figure 8** : Classement des huiles végétales en fonction de leur composition en acides gras[14]

#### 4. Composition chimique des huiles végétales

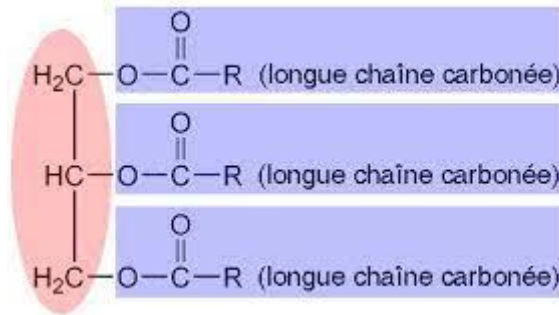
Les huiles végétales sont composées d'un ensemble hétérogène de familles chimiques (**Figure 9**) comportant des triglycérides (triacylglycérols), des diglycérides, des monoglycérides, des phospholipides, des acides gras libres, des stérols, alcools terpéniques, du squalène, des tocophérols, des pigments (caroténoïdes, chlorophylles), des composés phénoliques, et des hydrocarbures, etc..



**Figure 9:** Composition globale des huiles végétales [14]

##### 4.1. Constituants majeurs

Les acides gras sont les principaux composés des différentes classes de lipides que sont les triglycérides, les phospholipides et minoritairement les esters de cholestérol. Les triglycérides (TG) représentent 95 à 99 % des lipides. Ils sont composés d'une molécule de glycérol estérifiée par trois acides gras (**Figure 10**).



**Figure 10:** Structure d'un triglycéride

Les acides gras peuvent être classifiés de différentes manières selon leur structure :

En fonction de la longueur de la chaîne carbonée qui varie de 4 à plus de 24 carbones. Les acides gras à longue chaîne à partir de 12, et les acides gras à chaîne moyenne ou courte ont un nombre de carbones compris entre 4 et 10. La longueur de chaîne a des conséquences sur l'insolubilité dans l'eau et sur l'état physique (liquide ou solide). Il intervient également dans la digestion et l'absorption dans le tube digestif ;

En fonction de leur degré d'insaturation, c'est-à-dire du nombre de doubles liaisons carbone-carbone dans la molécule. On différencie alors les acides gras saturés, mono-insaturés (une double liaison) et polyinsaturés (plusieurs doubles liaisons).

Les huiles végétales se définissent essentiellement par leur composition en acides gras qui est très différente d'une huile à l'autre (**Tableau 5**). Elles n'ont cependant pas une composition fixe, car elles varient selon les arrivages, la génétique, la culture des plantes et les saisons [12].



Huiles/corps gras		Arachide	Cameline	Colza	Colza oléique	Germe de maïs	Lin	Noisette	
Ac. gras		Toutes origines			Variétés différentes				
<i>saturés</i>									
Ac.myristique	C14:0	-	< 0,1	< 0,2		< 0,1	-	< 0,1	
Ac.palmitique	C16:0	8-13	5-8	4-5	3	8-13	4-6	5-9	
Ac.margarique	C17:0	< 0,1	< 0,1	-	-	-	-	< 0,05	
Ac.stéarique	C18:0	1-4,5	2-3	1-2	2	1-4	2-3	1-4	
Ac.arachidique	C20:0	1-2	1,5	< 1	< 1	< 1	< 0,5	< 0,3	
Ac.béhénique	C22:0	1,5-4,5	0,5	< 0,5		< 0,5	-	-	
Ac.lignocérique	C24:0	0,5-2,5	0,2	< 0,2		-	-	-	
<i>monoinsaturés</i>									
Ac.palmitoléique	C16:1 n-7	< 0,2	0,2	< 0,6		< 1	< 0,5	< 0,3	
Ac.heptadécénoïque	C17:1	-	< 0,1	-		-	-	< 0,05	
Ac.oléique	C18:1 n-9	35-66	10-24 (14-19)	55-62 (60)	66-75	76-80,6	24-32	10-22 66-83	
Ac.gadoléique/ gondoïque	C20:1 n-11/ n-9	0,7-1,7	12-18 (12-17)	1-2		< 0,5	< 0,6	-	
Ac.érucique	C22:1 n-9	-	2-5 (1,5-4)	< 0,5 (0,2)		-	-	-	
<i>polyinsaturés</i>									
Ac.linoléique	C18:2 n-6	14-42	12-24 (18-21)	18-22 (20)	14-20	11-12,6 55-62	12-18	8-25	
Ac.alphalinoléique	C18:3 n-3	< 0,3	32-42 (27-35)	8-10 (10)	[3] 4,4-7,9	2,3-4,4 < 2	56-71	< 0,6	
Ac.gras saturés	AGS	12-27	9-13 (11)	6-8	-	-	10-18	6-9 6-13	
Ac.gras monoinsaturés	AGMI	35-68	24-48 (39)	57-65	70	80	25-33	11-23 66-83	
Ac.gras polyinsaturés	AGPI	14-42	44-66 (50)	26-32	-	-	57-64	70-80 9-26	
+ C24:1 (0,5-1)									

**Tableau 5:** Compositions en acides gras de quelques corps gras végétaux (% des acides gras totaux) (ND : < 0,05 %)[14].

Huiles/corps gras		Noix	Olive (COI/UE)	Pepins de raisin	Sesame	Soja	Tournesol	Tournesol oléique
<b>Ac. gras</b>								
<i>saturés</i>								
Ac. myristique	C14:0	-	< 0,05	< 0,3	< 0,1	< 0,2	< 0,2	-
Ac. palmitique	C16:0	6-8	7,5-20,0	7-10	8-11	8-13	5-8	3,0-4,8
Ac. margarique	C17:0	< 0,1	< 0,3	< 0,1	< 0,3	-	< 0,1	-
Ac. stéarique	C18:0	1-3	0,5-5,0	3-6	4-6	3-6	4-6	3,0-4,5
Ac. arachidique	C20:0	< 0,3	< 0,6	< 0,3	< 1	< 1	< 0,5	0,2-0,5
Ac. béhénique	C22:0	< 0,2	0,2	< 0,5	< 0,3	< 0,7	0,5-1	0,5-1,1
Ac. lignocérique	C24:0	-	0,2	-	< 0,3	< 0,4	< 0,3	< 0,5
<i>mono-insaturés</i>								
Ac. palmitoléique	C16:1 n-7	< 0,2	0,3-3,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 0,1
Ac. heptadécénoïque	C17:1	-	< 0,3	< 0,1	-	-	-	-
Ac. oléique	C18:1 n-9	14-21	55-83	14-22	36-42	17-26	15-25	75-85
Ac. gadoléique/ gondoïque	C20:1 n-11/ n-9	< 0,3	0,4	< 0,2	< 0,4	< 0,4	< 0,5	0,1-0,5
Ac. érucique	C22:1 n-9	-	-	-	-	< 0,2	< 0,2	< 0,1
<i>polyinsaturés</i>								
Ac. linoléique	C18:2 n-6	54-65	3,5-21,0	65-73	39-47	50-62	62-70	7,0-17,0
Ac. alphalinoléique	C18:3 n-3	9-15	< 0,9	< 0,5	< 0,6	4-10	< 0,2	< 0,3
Ac. gras saturés	AGS	7-11	9-26	11-17	13-19	11-21	10-16	6-10
Ac. gras mono-insaturés	AGMI	14-21	56-87	15-23	36-43	17-27	15-26	75-83
Ac. gras polyinsaturés	AGPI	63-80	4-22	65-73	40-48	54-72	62-70	10-21
								& C20:2 n-6, ND-0,3 & C20:4 n-6, ND-0,1

**Tableau 5 (suite) :** Composition en acides gras de quelques corps gras végétaux (% des acides gras totaux) (ND : < 0,05 %)[14].

#### 4.2. Constituants mineurs

La fraction mineur ou fraction insaponifiable représente en général 0,2 à 2% d'un corps gras non raffiné. Les principaux sont des hydrocarbures divers, des tocophérols, des tocotriénols, des composés terpéniques, des phytostérols, des composés phénoliques, des pigments, des vitamines liposolubles (vitamines A, D) et des constituants extrêmement divers. Ces composants, bien que mineurs quantitativement, ils jouent un rôle nutritionnel de première importance. Une grande partie des caractéristiques biologiques des huiles sont attribuées à la portion insaponifiable [12], [15]. En effet, de nombreuses études expérimentales comparant l'effet nutritionnel d'une huile d'olive raffinée et d'une huile d'olive vierge ont illustré que la différence observée était liée à l'existence de tocophérols, de phytostérols et de polyphénols [16], [17]. Les compositions moyennes en composés insaponifiables des principales huiles végétales sont présentés dans le **Tableau 6** [13].

**Tableau 6:**Teneurs en insaponifiable de quelques huiles végétales [13]

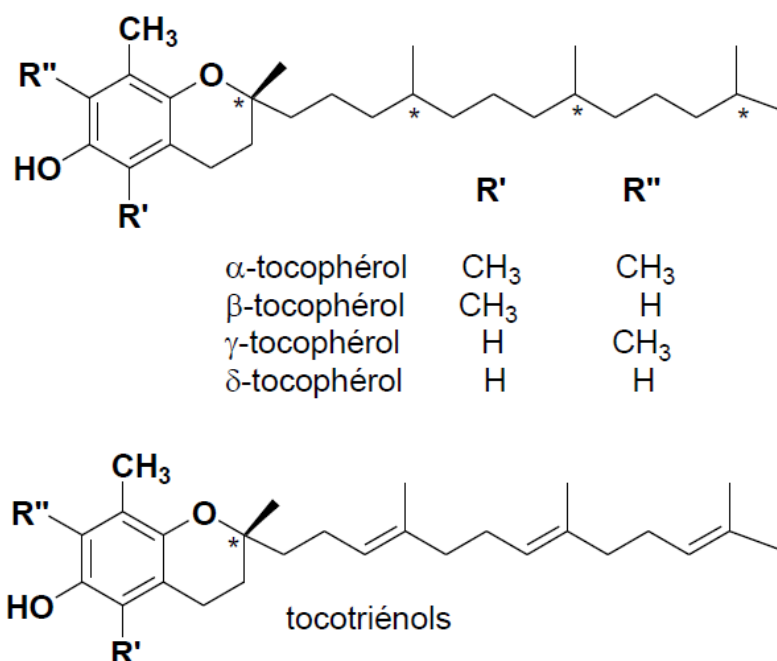
Huile	Teneur en insaponifiable (%)	Huile	Teneur en insaponifiable (%)
Tournesol	0,5-1,5	Citrouille	1,2
Colza	0,7-1,8	Courge	2,1
Soja	0,5-1,6	Melon	1,0
Maïs	0,8-2,0	Germe de blé	3,0 4,0
Pépins de raisin	0,8-1,5	Arachide Afrique	0,6- 1,0
Carthame	1,0-1,5	Arachide Amérique du sud	0,6-0,9
Sésame	0,5-1,5	Coton	0,6-1,5
Oeillette	0,5-1,3	Coprah	0,6-1,5
Lin	0,3-1,2	Palmiste	0,3-0,8
Amande	0,3-1,2	Beurre de cacao	0,3-0,5
Noisette	0,5-0,7	Olive vierge	0,4-0,8
Noix	0,5-1,0	Palme	0,5-1,2
Pépin de cassis	1,0-1,2	Avocat	1-12,0

#### 4.2.1. Les tocophérols

Les tocophérols ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) et les tocotriénols ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) sont des 8-méthylchromane-6-ol substitués par un ou plusieurs groupement méthyle et par une chaîne de type isoprénique à 16 atomes de carbones saturés (tocophérols) ou tri-insaturés (tocotriénols) (**Figure 11**). Les tocophérols, plus présents, bien que mineurs quantitativement, sont intéressants en raison de leur activité vitaminique et aussi pour leur pouvoir antioxydant (en particulier vis à vis des acides gras polyinsaturés). En effet, l'isomère  $\alpha$ -tocophérol présente l'activité vitaminique la plus importante (vitamine E), tandis que la forme  $\gamma$ -tocophérol est plus efficace comme antioxydant [17]. L'activité antioxydante des tocophérols est due à leur capacité à réduire les radicaux lipidiques et ainsi à retarder le processus d'auto-oxydation.

Les huiles végétales sont remarquablement riches en tocophérols puisqu'elles en contiennent entre 50 à 3500 mg/Kg d'huile [18]. Ces composés participent à la conservation des huiles contre l'oxydation en agissant comme des antioxydants naturels et peuvent aussi constituer un critère analytique pour le contrôle de la pureté d'une huile. Par exemple, les huiles de colza et de tournesol contiennent respectivement 566 mg/Kg et 898,8 mg/Kg de tocophérols totaux. Tandis que la plus forte concentration a été enregistrée dans l'huile de soja (1146,4 mg/Kg). D'autres huiles présentant des concentrations plus élevées ont été enregistrées dans l'huile de germe de maïs et de blé, avec des concentrations comprises entre 1100 et 1850 mg/Kg et 3000 et 3500 mg/Kg, respectivement[14]. Les tocotriénols, rarement présents dans les huiles

conventionnelles, se trouvent dans l'huile de palme à des concentrations comprises entre 300 et 1000 mg/Kg [19].



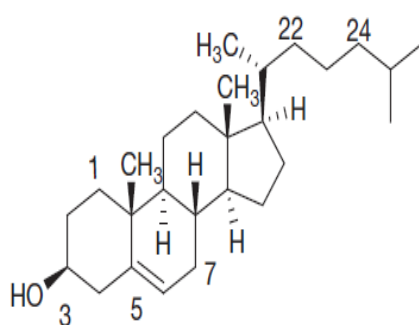
**Figure 11:** Structure des tocophérols et des tocotriénols

#### 4.2.2. Les phytostérols

Les huiles végétales contiennent un large éventail de phytostérols, composés structurellement similaires au cholestérol. La différence entre les phytostérols et le cholestérol est liée à la configuration de leur chaîne latérale et aux doubles liaisons du cycle stéroïdien (**Figure 12**). Les phytostérols peuvent être trouvés libres ou estérifiés avec d'autres molécules comme les acides gras. Différents types de phytostérols sont présents dans les huiles végétales comme le brassicastérol, le campestérol, le stigmastérol et le  $\beta$ -sitostérol (**Tableaux 7**). Le campestérol et le  $\beta$ -sitostérol sont les plus abondants et se retrouvent dans la plupart des huiles à des concentrations élevées comme dans l'huile de colza (1904,4 et 3608,7 mg/Kg), l'huile de soja (1191,40 et 2060,80 mg/Kg) et l'huile de tournesol (266,50 et 2300,10 mg/Kg)[18]. Le profil stérolique est très important pour contrôler la pureté des huiles et y détecter des adultérations par la présence d'huiles de différentes origines. Par exemple, le brassicastérol est un paramètre caractéristique de l'huile de colza avec un niveau de 14,3% des phytostérols totaux atteignant une concentration de 986,70 mg/Kg. La teneur en campestérol de l'huile d'argan est très faible (< 0,4 %) par rapport aux autres huiles de graine ou à l'huile d'olive. En effet, les huiles de tournesol et de noisette ont une composition en campestérol qui varie entre 4 % et 11 %. L'huile

de soja présente une teneur est plus élevée (entre 19 % et 23 %) [20]. Cette différence constitue l'empreinte analytique pour détecter des mélanges frauduleux avec des huiles alimentaires par dosage du campestérol.

Les phytostérols sont largement connus pour leurs nombreuses activités biologiques. Ils peuvent agir comme anti-carcinogènes, comme une protection contre les cancers du côlon, du sein et de la prostate [21]. De plus, de nombreuses études ont montré la capacité de ces composés à réduire le niveau de lipoprotéines de basse densité (LDL) sérique. Ils sont également connus pour avoir des propriétés antioxydantes, antibactériennes anti-inflammatoires, et antiulcéreuses chez l'homme[19].



**Figure 12:** Structure des phytostérols

**Tableau 7:** Structures moléculaires de divers phytostérols.

<b>Phytostérols</b>	<b>Position du groupe méthyle supplémentaire</b>	<b>Position de la double liaison dans le cycle</b>	<b>Position de la double liaison dans la chaîne latérale</b>	<b>Substituant dans la chaîne latérale</b>
<b>Cholestérol</b>	-	5	-	-
<b>Brassicastérol</b>	-	5	22	24-Méthyl
<b>Campestérol</b>	-	5	-	24-Méthyl
<b>Stigmastérol</b>	-	5	22	24-Ethyl
<b><math>\beta</math>-Sitostérol</b>	-	5	-	24-Ethyl
<b><math>\Delta</math>5-Avenasterol</b>	-	5	-	24-Ethylidène
<b><math>\Delta</math>7-Avenasterol</b>	-	7	-	24-Ethylidène

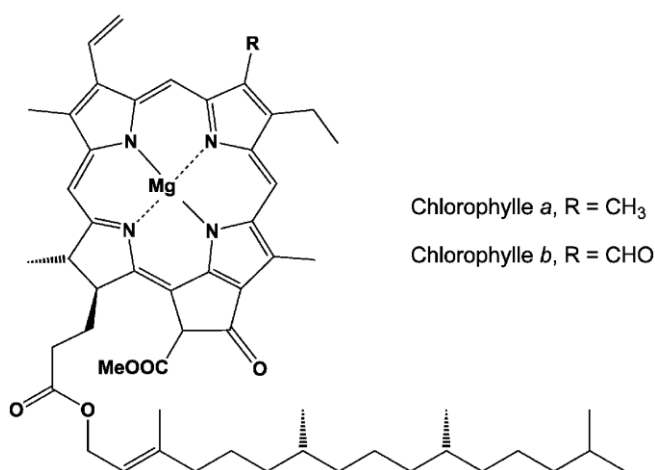
<b><math>\Delta^7</math>-Stigmasterol</b>	-	7	22	24-Ethyl
<b>Citrostadiénol</b>	-	7	-	24-Ethylidène

### 4.2.3. Les pigments

Les principaux pigments colorés présents dans l'huile végétale sont : les chlorophylles et leurs produits de dégradation, ainsi que les caroténoïdes.

#### 4.2.3.1. Les chlorophylles

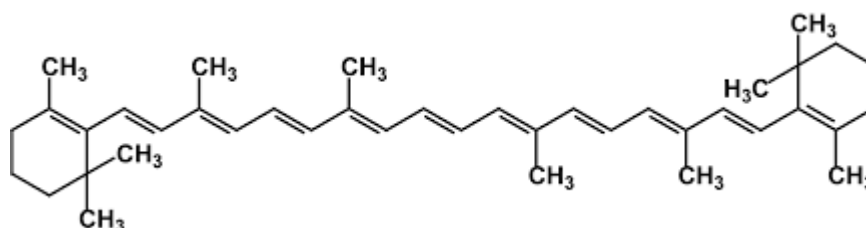
Les chlorophylles sont constituées de quatre noyaux pyrroliques formant un système cyclique plan chélatant un atome de magnésium, responsable de la couleur verte (**Figure 13**). Ces pigments se dégradent facilement sous l'action de la lumière, en phéophytines a et b de couleur marron suite à la perte de l'atome de Magnésium responsable de la couleur verte de ces composés[22]. Ces pigments doivent être éliminés en raison de leur effet négatif sur la stabilité des huiles végétales notamment à l'oxydation[23]. Plusieurs travaux de recherche ont montré en effet que ces pigments sont dotés d'un pouvoir pro oxydant lorsque l'huile est exposée à la lumière et d'une action antioxydante à l'obscurité[22],[24]. Il est donc nécessaire, lors de l'évaluation de la stabilité photo oxydative de l'huile étudiée, de tenir compte des teneurs totales en chlorophylles et en phéophytines produits de leur décomposition[25].



**Figure 13:** Structure chimique des chlorophylles

#### 4.2.3.2. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments naturels lipophiles, de formule brute  $C_{40}H_{56}$ . Ils absorbent fortement dans le domaine du visible et se présentent sous plusieurs formes ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) dont la plus abondante est le  $\beta$ -carotène (**Figure 14**). Ces composés sont considérés comme des précurseurs biochimiques de la vitamine A (rétinol).  $\beta$ -carotène est considéré parmi les inhibiteurs les plus efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens[26]. Il a été rapporté que l'effet protecteur du  $\beta$ - carotène ne se manifeste qu'à des teneurs supérieures à 1mg par Kg d'huile[26]. En absence de la lumière, les caroténoïdes et leurs produits d'oxydation, agissent comme des pro-oxydants dans les huiles végétales. En raison de leur effet négatif sur la stabilité des huiles végétales notamment à l'oxydation, ces pigments doivent partiellement être éliminés pendant l'étape de décoloration.



**Figure 14:** Structure chimique du  $\beta$ -carotène (ou provitamine A)

#### 4.2.4. Les polyphénols

Les polyphénols sont une famille des métabolites secondaires présents chez toutes les plantes vasculaires[27]. Ils sont présents dans toutes les parties des végétaux supérieurs (feuilles, racines, tiges fleurs, fruits, écorce, graines et bois) et sont impliqués dans de nombreux processus physiologiques comme la croissance cellulaire, la germination des graines ou la maturation des fruits. Les polyphénols sont des molécules très diversifiées, ils peuvent aller de molécules simples, comme les acides phénoliques, à des composés hautement polymérisés comme les tanins (**Tableau 8** ) [28], [29], [30]. De nombreuses études sont en faveur d'un impact positif de la consommation des polyphénols sur la santé. Ils apparaissent parmi les antioxydants les plus efficaces quant à leurs effets protecteurs dans l'organisme[31]. Ils exercent leur pouvoir antioxydant via plusieurs mécanismes. D'une part, ils entravent des enzymes impliqués dans des réactions enzymatiques d'oxydation (par exemple la lipoxygénase, l'oxydoréductase, et la cyclooxygénase). D'autre part, ils piègent les ions métalliques permettant de bloquer les réactions d'oxydation, les métaux étant des catalyseurs de ces

réactions enzymatiques. Enfin, ils peuvent aussi neutraliser les espèces oxygénées réactives de types radicaux libres en donnant un électron ou un atome d'hydrogène.

**Tableau 8:** Différentes classes de composés phénoliques [30]

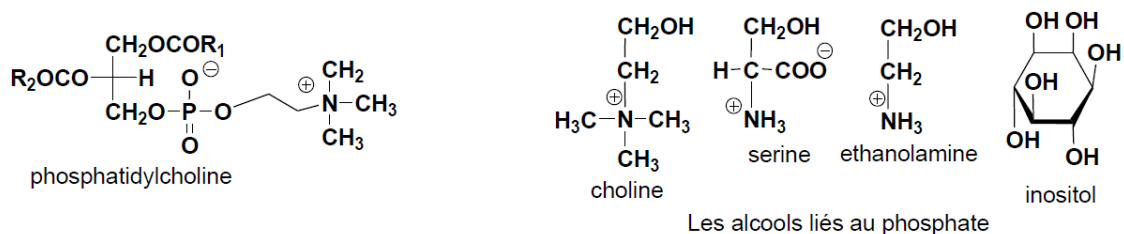
Squelette carboné	Classe	Exemple	Origine (exemple)
<b>C6</b>	Phénols simples	Catéchol	Busserole
<b>C6-C1</b>	Acides hydroxybenzoïques	<i>p-hydroxybenzoïque</i>	Epices, fraises
<b>C6-C3</b>	Acides hydroxycinnamiques Coumarines	Acide caféique Scopolétine	Pomme de terre <i>Citrus</i>
<b>C6-C4</b>	Naphtoquinones	Juglone	Noix
<b>C6-C2-C6</b>	Stilbénoides	Resvératrol	Raisin
<b>C6-C3-C6</b>	Flavonoïdes Flavonols Anthocyanes Flavanols Flavanones Isoflavonoides	Kaempférol, quercétine Cyanidine Catéchine Naringénine Daidzéine	Fruits, légumes Fruits rouges Raisin, pomme <i>Citrus</i> Soja, pois
<b>(C6-C3)2</b>	Lignanes	Entérodol	Bactéries intestinales
<b>(C6-C3)n</b>	Lignines		Bois, noyau des fruits
<b>(C6-C3-C6)n</b>	Tanins condensés	Procyanidol	Raisins, kaki

Les huiles végétales comme l'huile de colza brute contiennent une grande quantité de polyphénols (environ 130 mg d'acide gallique/kg d'huile) qui leur confèrent des propriétés antioxydantes et de stabilité [32]. Les principaux acides phénoliques identifiés dans les huiles de colza sont le vinylsyringol, l'acide sinapique et la sinapine [18]. D'autres composés phénoliques ont été également identifiés dans l'huile d'olive, notamment, tyrosol, l'hydroxytyrosol, l'acide caféique, l'oleuropéine, l'acide p-coumarique, l'acide vanillique, l'acide férulique, l'acide p-hydroxybenzoïque, l'acide protocatéchique, l'acide syringique et l'acide homovanillique [18] [33].



#### 4.2.5. Phosphatides ou Phospholipides

Les phosphatides sont présents à l'état de traces (0,1-3%) dans les huiles végétales brutes[18]. Ils sont dérivés de l'association du glycérol avec des acides gras et un ester de phosphate et sont composés principalement par la phosphatidylcholine (PC), la phosphatidyléthanolamine (PE), phosphatidylinositide (PI) et d'autres phospholipides (**Figure 15**). Les phosphatides sont utilisées comme émulsifiants dans l'industrie alimentaire sous le nom de lécithine formée uniquement de phosphatidylcholine et qui est présente en grande quantité dans l'huile de tournesol et de soja (52% et 30% des phosphatides totaux, respectivement)[34]. Les phospholipides peuvent participer à une amélioration de la stabilité oxydative des huiles et des graisses[35] puisqu'ils agissent en synergie avec d'autres antioxydants. Outre ce pouvoir antioxydant, les phospholipides possèdent des propriétés chélatrices de métaux[36]. La majorité des phosphatides naturellement présents dans les huiles sont éliminés de l'huile au cours des processus de dégommage et de raffinage. Parmi les huiles ayant un niveau important de phosphatides, on trouve l'huile de soja avec  $2,2 \pm 1,5 \%$ , suivie par l'huile de colza avec  $2,0 \pm 1,0 \%$ , l'huile de coton ( $0,8 \pm 0,1 \%$ ), l'huile de tournesol ( $0,7 \pm 0,2 \%$ ) et l'huile de carthame ( $0,5 \pm 0,1 \%$ ). 0.1%), tandis que l'huile d'olive est considérée comme la moins riche de phosphatides  $<0.1\%$ . [18].



**Figure 15:** Structures des différents types de phospholipides.

## 5. Techniques d'extraction des huiles végétales

### 5.1. Soxhlet

C'est une méthode classique pour l'extraction solide-liquide. Elle est basée sur l'échange entre la matière à extraire et le solvant pur. La matière, généralement une poudre, est placée dans une cartouche de cellulose, puis dans le corps d'extracteur, le solvant est placé dans le ballon. Lorsque le solvant est à ébullition, il s'évapore passant par le tube adducteur, se condense dans le réfrigérant et retombe dans la cartouche, faisant solubiliser la matière à extraire. Lorsque le volume du solvant dépasse le point le plus haut du siphon, le solvant retourne dans le ballon

accompagné des substances à extraire. Le solvant contenu dans le ballon s'enrichit progressivement en composés solubles. L'huile est recueillie après évaporation du solvant. Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en place, ne nécessite pas une étape de filtration, peu coûteuse, permettant l'épuisement de la matière. Néanmoins, ses inconvénients les plus significatifs sont la durée importante d'extraction et la grande quantité de solvant consommée [37].

## **5.2. L'extraction par micro-ondes**

Cette technique regroupe différents procédés parmi lesquels :

- L'extraction par solvant assistée par micro-ondes ou « MAE : microwave assisted extraction ».
- Hydrodistillation par microondes sous vide, « vacuum microwave hydrodistillation » VMHD[37].

Son principe est basé sur la diffusion des radiations électromagnétiques dans la matrice, pour atteindre les molécules polaires présentes dans la matière d'extraction. Ces molécules génèrent de la chaleur qui chauffe le matériau à cœur. Les radiations se propagent sous forme de vagues avec des fréquences allant de 0,3 à 300 GHz[38]. La pression élevée provoque la rupture des cellules, ce qui facilite la pénétration du solvant. L'extraction assistée par micro-ondes offre plusieurs avantages par rapport aux techniques plus traditionnelles, tels que la réduction du temps d'extraction et de la consommation de solvant, la possibilité d'extraire simultanément plusieurs échantillons et un coût de traitement globalement faible[38].

L'extraction assistée par microondes est influencée par plusieurs paramètres : la puissance des microondes, la fréquence, la température initiale, les propriétés diélectriques du matériau et le design de la microonde utilisé ; en effet une fréquence basse à une pénétration dans le matériel végétal meilleure à une fréquence élevée et par conséquent un rendement élevé de l'huile obtenue[39].

## **5.3. Extraction assistée par ultrasons (EAU)**

Cette technique est simple, économique, et respectueuse de l'environnement. De plus, elle présente l'intérêt de faire des extractions à température ambiante, 20-25°C et pour des durées très courtes de 3-30 min, ce qui permet de protéger les composés thermolabiles (acide gras, polyphénols), des colorants, des antioxydants, des arômes ou aussi des caroténoïdes[40].

Dans l'extraction assistée par ultrasons (UAE), l'énergie mécanique, générée par des ondes ultrasonores, est appliquée aux échantillons. Cette sonication entraîne une cavitation, c'est-à-dire la génération de petites bulles de vide ou de vides dans le liquide, qui implosent sur l'échantillon solide, provoquant des températures (environ 4500°C) et des pressions (environ 50 MPa) élevées localisées. Ces forces produisent la destruction des parois cellulaires permettant une meilleure pénétration du solvant au cœur de la matière, et par conséquent un meilleur rendement d'extraction. En général, l'extraction assistée par ultrasons (EAU) est subdivisée en EAU direct et indirect. Dans l'EAU direct, une sonotrode (outil acoustique inerte) est immergée dans le mélange échantillon-solvant, puis le rayonnement ultrasonore est appliqué directement. Dans l'EAU indirect, le rayonnement ultrasonore est appliqué au mélange échantillon-solvant via un bain à ultrasons, qui peut être utilisé simultanément pour plusieurs échantillons[41]. L'extraction assistée par ultrasons est influencée par plusieurs paramètres : la température, cycle de sonication, granulation, et le temps d'extraction.

#### **5.4. La pression mécanique à la presse hydraulique**

Il s'agit d'une méthode naturelle d'extraction de l'huile d'une matière première qui implique une extraction sous haute pression en une seule étape. Dans le cadre de ce processus, on utilise une presse à vis pour pousser la graine dans une cavité en forme de tonneau. La vis comprime la graine et l'huile sort par les ouvertures, alors que les débris (ou la poudre) restent dans le tonneau. Le pressage à froid est préférable car il nécessite moins d'énergie par rapport aux autres techniques d'extraction de l'huile, il est respectueux de l'environnement et la durée du processus est courte. De plus, l'huile extraite par pression ne contient aucune substance étrangère (résidus de solvants chimiques) ; elle est donc plus pure et propre.

#### **5.5. L'extraction des huiles par des solvants verts**

L'hexane est aujourd'hui le seul solvant employé industriellement pour l'extraction des huiles végétales. Il a été sélectionné depuis de nombreuses années pour ses propriétés apolaires qui lui confèrent une grande affinité pour les lipides. En outre, il présente l'avantage d'être très sélectif vis-à-vis des huiles et d'avoir une chaleur latente de vaporisation assez faible (330 kJ/kg) ce qui permet de l'évaporer facilement, de façon très poussée, et pour un coût énergétique limité. Pourtant, l'hexane présente plusieurs inconvénients, comme sa dangerosité pour la santé et l'environnement, sa grande inflammabilité et son origine non-renouvelable[42]. Les nouvelles voies explorées se situent notamment dans la recherche de solvants verts (non toxiques, biodégradables ou agrosourcés). Plusieurs familles de solvants sont d'ores et déjà qualifiées de « solvants verts » : les Solvants biosourcés (ex, d-limonène), les liquides ioniques (des sels

d'imidazolium ou de pyridinium), les fluides supercritiques (CO<sub>2</sub>), les polymères liquides (poly(ethylene glycol) ou poly(tetrahydrofuran))[43]. Les avantages et les inconvénients des solvants verts sont résumés dans le Tableau.

**Tableau 9:** Les avantages et les inconvénients des solvants verts [43]

Solvant	Avantages	Inconvénients
<b>Solvants biosourcés</b>	<p>Matières premières biosourcées,</p> <p>Efficace, écologique et rentable,</p> <p>Possède des propriétés dégraissantes et nettoyantes (terpènes).</p> <p>Extraction facile des lipides en raison de la faible viscosité et des pressions de vapeur,</p> <p>Faible toxicité, biodégradabilité et possibilité de renouvellement.</p>	<p>Un approvisionnement constant en matières premières</p> <p>-</p> <p>Des recherches supplémentaires sur les performances cinétiques et les études thermodynamiques sont nécessaires.</p>
<b>Liquides ioniques</b>	<p>Moins dangereux,</p> <p>Ininflammable et reste à l'état liquide pour une large gamme de températures,</p> <p>Possède les deux ions et permet de concevoir un solvant approprié</p> <p>Permet l'extraction par un seul solvant, au lieu d'un système biphasique.</p>	<p>Coût élevé,</p> <p>Des études sur le passage à l'échelle pilote sont essentielles pour explorer cette possibilité.</p>
<b>Polymères liquides</b>	<p>De nature amphiphile, soluble dans l'eau ainsi que dans de nombreux systèmes de solvants,</p> <p>Non-toxique,</p> <p>Ils sont peu coûteux et stables dans les conditions ambiantes,</p> <p>Principalement utilisés dans les industries pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques comme support ou excipient.</p>	<p>L'application dans les extractions de lipides doit encore être étudiée.</p>

Solvant	Avantages	Inconvénients
<b>Solvants eutectiques profonds</b>	Non-toxique, biodégradable, stabilise le soluté et faible coût de synthèse,	L'application des solvants eutectiques profonds des lipides doit encore être étudiée.
<b>Les solvants fluorés</b>	Les solvants perfluorés possèdent des propriétés hydrophobes et lipophobes. Inertes dans la nature, Non-toxiques, Facilite la séparation des phases, Appliqué dans l'extraction des métaux et le fractionnement des huiles.	L'application des solvants fluides dans l'extraction des lipides doit encore être étudiée.
<b>Solvant supramoléculaire</b>	Liquides amphiphiles nanostructurés, omniprésents dans la nature,	L'efficacité de l'extraction et les facteurs d'extraction des lipides restent à démontrer.
<b>Fluids super critique</b>	Sélectivité élevée grâce a la possibilité de modifier la pression et la température, Faible toxicité, L'étape de séparation n'est pas nécessaire, Le recyclage du CO2 évite l'effet de serre.	Coût d'équipement et d'exploitation élevé.

## 6. Rôle des huiles végétales

Les huiles végétales jouent un rôle primordial dans notre alimentation. Elles sont sources d'acides gras indispensables, en particulier d'acide linoléique (C18 :2, précurseur des oméga-6) et d'acide alpha-linolénique (C18 :3, précurseur des oméga-3), et les vitamines liposolubles (dont E, D et pro-A) et d'autres constituants d'intérêt nutritionnel comme des composés phénoliques et des phytostérols[44]. Ils contribuent aussi au renouvellement des membranes cellulaires et participent dans le fonctionnement de plusieurs systèmes physiologiques (cardiovasculaire, immunitaire, agrégation plaquettaire, rénal...).

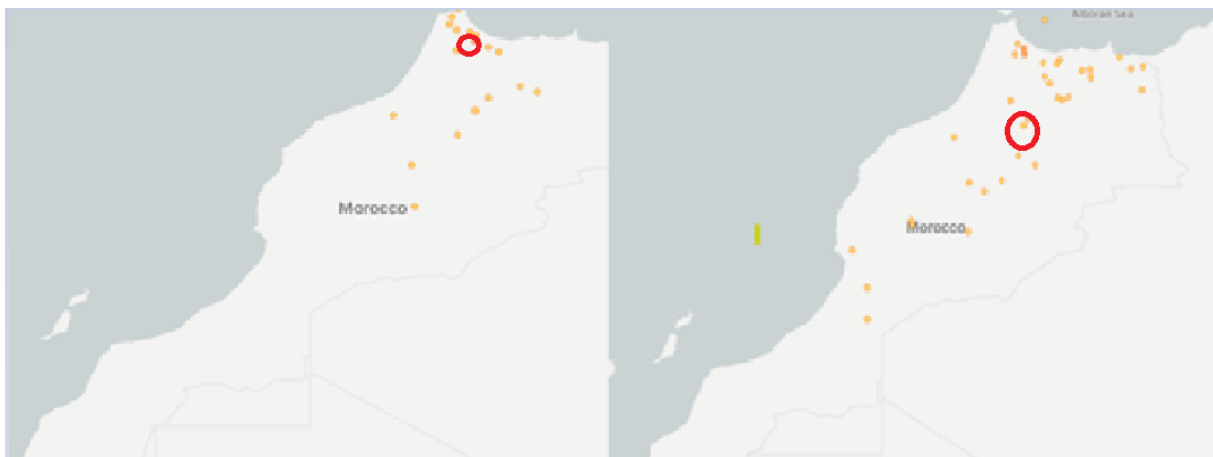
Elles contribuent à la qualité organoleptique des produits, leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une saveur spécifique. Enfin, elles assurent des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur en cuisson, agents d'enrobage et de démoulage ou comme supports d'arômes et de colorants lipophiles[44].

## 1. Matériel et Méthodes

### 1.1. Localité de collecte des échantillons

Les glands de *Quercus faginea* (le chêne zeen) ont été récoltés d'une forêt située dans la montagne AZLA dans la région Tétouan (**Figure 16**). Située à 35°34'42" latitude Nord, et à 5°22'06" de longitude Est, et elle se localise à une altitude variante entre 1800 et 2000 m. La région correspond à un étage bioclimatique semi-aride à hiver froid et pluvieux et un été chaud et sec avec une pluviométrie comprise entre 580 et 600 mm/an. Les échantillons ont été récoltés au mois de novembre de l'année 2018. Du point de vue écologique, le chêne zeen pousse dans des ambiances bioclimatiques différentes, qui révèle des étages subhumide et humide, tempérées et fraîches. Il préfère les sols acides, néanmoins être profond, fertile et frais.

Les glands de *Quercus rotundifolia* (le chêne vert) ont été récoltés d'une forêt située dans la région Boulemane (**Figure 16**). Située à : 33.366 latitude, -4.733 longitude, 33° 21' 58" Nord, 4° 43' 59" Ouest, et elle se localise à une altitude de 1690 m. La région possède un climat méditerranéen tempéré à froid avec un été sec. Sur l'année, la température moyenne à Boulemane est de 17.1°C et les précipitations sont en moyenne de 468.2 mm. Les échantillons ont été récoltés au mois de novembre de l'année 2018. Du point de vue écologique, le chêne vert est très plastique que l'on trouve depuis le bas du semi-aride moyen ou froid, jusqu'à l'étage humide en passant par le subhumide. Il est très résistant au froid et indifférent à la nature du sol.



**Figure 16:** la zone d'étude (cercle en rouge) et les points d'observation (en jaune) de *Quercus rotundifolia* (À droite) et *Quercus faginea* (À gauche) au Maroc (carte réalisée en utilisant les données d'occurrence de GBIF) [63].

## 1.2. Etude phytochimique des huiles de Quercus

Plusieurs études ont été menées sur le fruit de Quercus dans le monde ([2], [5], [45]–[47]), mais seules quelques-unes d'entre elles ont eu pour objectif d'étudier l'activité antioxydante de l'huile de gland [48], [49], et aucune étude n'a été réalisée sur la composition chimique de l'huile de gland provenant du Maroc. Les études effectuées ont montré que le gland et son huile sont des aliments nutritifs et fonctionnels. Dans cette optique, l'objectif du présent chapitre est de contribuer à la caractérisation et à la détermination des différents composés des huiles extraites à partir de glands. En outre, évaluer in vitro l'activité antioxydante de ces huiles.

### 1.2.1. Teneur en eau : Humidité

Le taux d'humidité, dans notre matériel végétal (la farine de glands), a été déterminé par le procédé de dessiccation à une température de 105° C dans une étuve isotherme jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Considérons :

**x** : Poids de l'échantillon ;

**y** : Poids de l'échantillon après séchage ;

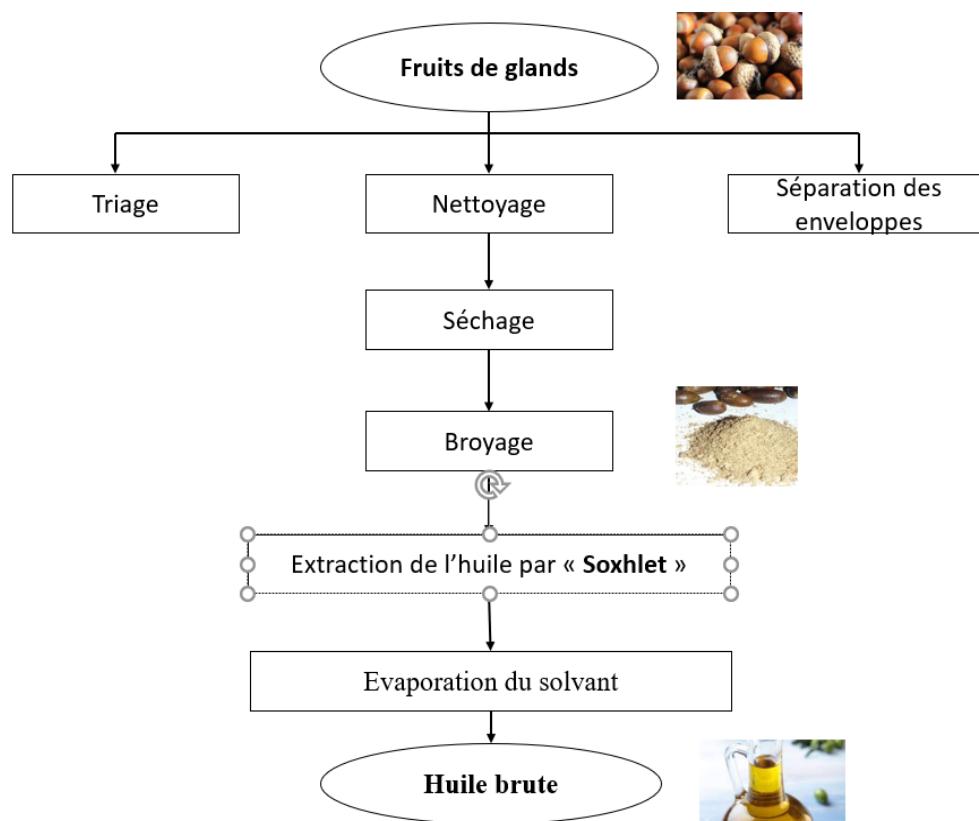
**T%** : Taux d'humidité exprimé en pourcentage ;

$T\% = [(x-y)/x] * 100$  ; le taux d'humidité a été déterminé trois fois

### 1.2.2. Extraction par Soxhlet

L'extraction de l'huile a été réalisée selon la méthode « Soxhlet » normalisée par AFNOR (NF ISO 8262-3, 2006), qui est la méthode de référence utilisée pour la détermination de la matière grasse dans les aliments solides déshydratés. Un échantillon de 100g de la Farine de glands, préalablement séchées et broyées, est introduit dans une cartouche de cellulose; celle-ci est placée dans l'extracteur Gerhardt-Soxtherm 2000. Après 4 heures d'extraction à l'hexane, l'extrait est recueilli dans un ballon rodé préalablement taré. L'hexane est éliminé par évaporation. L'huile brute a été conservée dans des bouteilles à +4°C pour des manipulations ultérieures. Pour chacune des espèces étudiées, différents temps d'extraction, de 4 heures à 8 heures, ont été testés afin de déterminer les conditions optimales d'extraction par rapport au rendement. **La Figure 17** résume les différentes étapes de de cette extraction.





**Figure 17:** Schéma du procédé d'extraction de l'huile de gland par Soxhlet

### 1.2.3. Rendement en huiles

Le rendement en huiles (RH) a été déterminé après extraction. C'est le rapport entre la masse de l'huile extraite et la masse de la poudre utilisée des glands durant l'extraction. Il est calculé par la formule suivante :

$$RH\% = \frac{M}{M_0} \times 100$$

Considérons :

M : la masse de l'huile extraite en gramme ;

M<sub>0</sub> : la masse de la poudre des glands en gramme ;

RH% : rendement en huile exprimé en pourcentage ;

### 1.3. Caractéristiques physico-chimiques

Dans l'objectif d'évaluer la qualité des huiles extraites, nous nous sommes intéressés à l'étude de leurs propriétés physicochimiques, en particulier, les indices de réfraction, de peroxyde,

d'iode, d'acide, de saponification et ainsi que leurs densités. Ces paramètres ont été mesurés en se basant aux méthodes officielles[50].

### **1.3.1. Indice de réfraction**

L'indice de réfraction des huiles varie en fonction de leur insaturation. Plus il y a de doubles liaisons, plus l'indice de réfraction de l'huile est élevé. Il est influencé aussi par plusieurs facteurs tels que l'acidité, le degré de dilution, l'oxydation, la polymérisation, l'existence de fonction secondaire sur les molécules[51]. Il est mesuré suivant la norme ISO 6320 à 20 °C pour les huiles fluides et à 40 °C pour les graisses.

### **1.3.2. Indice d'acide**

L'indice d'acide (IA) correspond au nombre de mg de l'hydroxyde de potassium KOH nécessaire pour neutraliser l'acidité contenue dans 1 g de corps gras. Il correspond à la teneur en acides gras libres contenus dans l'huile. Cet indice reflète l'état de dégradation d'une huile dans la mesure où les acides gras libres sont des produits de dégradation et plus particulièrement d'hydrolyse des triglycérides. Il est déterminé par un dosage acide/base en retour. Dans un erlenmeyer rôdé, une quantité de 1g d'huile est saponifiée à reflux par 25 ml de KOH éthanolique (0,5N) pendant une heure. L'excès du KOH est titré par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) (0,5N) en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré. Parallèlement un blanc d'essai est effectué dans les mêmes conditions sans l'huile.

L'indice d'acide est donné par la formule suivante :

$$IA \text{ (mg KOH/g d'huile)} = N \cdot (V_0 - V_1) \times 56,1/M$$

Où :

V<sub>0</sub>: volume de HCl en ml dans le test à blanc en ml

V<sub>1</sub> : volume de HCl en ml nécessaire pour neutraliser l'excès de la potasse

M : masse d'huile prise en gramme

N : normalité de la solution potassique.

56,1 : masse molaire de KOH

.

### 1.3.3. Indice de peroxyde

C'est le nombre de microgrammes d'oxygène actif contenu dans un gramme de produit capable d'oxyder l'iodure de potassium avec libération d'iode. Cet indice reflète le degré d'oxydation des acides gras insaturés de la matière grasse (rancissement), pour des huiles ou graisses alimentaires. Une augmentation significative de l'indice indique un degré d'oxydation plus élevé de l'huile.

Dans un erlenmeyer contenant une prise d'essai de 3 g d'huile, 12 mL de chloroforme et 18 mL d'acide acétique (2:3, V/V) sont introduits. A ce mélange, 1 mL d'une solution saturée de KI est ajouté. Ce mélange est agité durant 1 mn et mis à l'abri de la lumière. Puis 75 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon sont ajoutés (apparition d'une couleur violette). A la fin, un titrage est réalisé par la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à 0,01 N jusqu'à la disparition de la couleur violette. Parallèlement un blanc est effectué en remplacement l'huile par de l'eau distillée. L'indice de peroxyde est exprimé selon l'équation suivante :

$$IP \text{ (meq O}_2\text{/kg d'huile)} = 1/8 \times 8000 \times ((v - v_0) / E)$$

Où :

E : masse de la prise d'essai en gramme

v : volume de solution de thiosulfate de sodium exprimé en ml.

v<sub>0</sub> : volume de solution de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc

### 1.3.4. Indice d'iode

L'indice d'iode (II) est la masse d'halogène exprimée en grammes, calculée en  $\text{I}_2$  fixé sur les doubles liaisons de 100g de corps gras. Il est souvent utilisé pour déterminer le degré d'insaturation d'un corps gras. Ainsi, plus l'indice d'iode est élevé, plus il y a d'insaturations dans la graisse. Dans un erlenmeyer rôdé de 250 mL, une quantité de 0,2 g d'huile est solubilisée dans 20 mL du cyclohexane. Puis, 10 mL du réactif de Wijs a été ajouté. Le mélange est bouché et mis dans l'obscurité pendant 1 heure. Une fois le temps écoulé, 15mL d'une solution d'iodure de potassium 10% (KI) et 100 mL d'eau distillée sont ajoutés au mélange précédent puis, l'excès d'iode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1 N) en présence d'empois d'amidon.

L'indice d'iode est donné comme suit :

$$Ii \text{ (g d'iode fixé/g d'huile)} = (0,1296 N (V1 - V2)) / M$$

Où :

V1 : volume, en millilitres, de la solution Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé pour l'essai à blanc

V2 : volume, en millilitres, de la solution Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé pour la détermination

N : Normalité.

0,1296 : nombre de gramme d'iode correspondant à 1mL

M : masse, en gramme, de la prise d'essai

### **1.3.5. Indice de saponification**

L'indice de saponification (I<sub>s</sub>) est la masse en milligramme de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme d'huile. Cet indice est souvent utilisé pour calculer les masses moléculaires moyennes des acides gras et des triglycérides constituant l'huile. Ainsi, un indice plus élevé indique une masse moléculaire plus faible des acides gras. Dans un erlenmeyer rôdé, une quantité de 1g d'huile est saponifiée à reflux par 25 mL de KOH éthanolique (0,5N) pendant une heure. L'excès du KOH est titré par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) (0,5N) en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré. Parallèlement un blanc d'essai est effectué dans les mêmes conditions sans l'huile.

L'indice de saponification est donné par la formule suivante :

$$IS (mg KOH/g d'huile) = N. (V_0 - V_1) \times 56,1/M$$

Où :

V<sub>0</sub>: volume de HCl en ml dans le test à blanc en ml

V<sub>1</sub> : volume de HCl en mL nécessaire pour neutraliser l'excès de la potasse

M : masse d'huile prise en gramme

N : normalité de la solution potassique.

56,1 : masse molaire de KOH

### **1.3.6. La densité**

La densité est déterminée par la mesure de la masse à température ambiante, d'un volume de corps gras contenu dans le pycnomètre préalablement étalonné à la même température. Elle se

mesure en gramme par mL ou en kilogramme par litre. Elle varie en fonction de la température. Au fur et à mesure que la température augmente, l'huile se dilate et, par conséquent, sa densité diminue.

### **1.3.7. Indice de fumée**

Le point de fumée est la température à partir de laquelle les huiles commencent à dégager de la fumée en se brûlant. Dans un tube à essai muni d'un thermomètre, on introduit une prise d'essai d'huile de 2 mL. L'huile est chauffée jusqu'à ce qu'on observe le dégagement de la fumée. La température est ensuite notée.

## **1.4. Etude de la composition des huiles de Quercus**

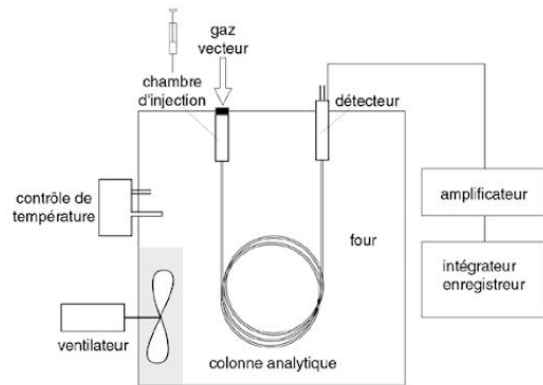
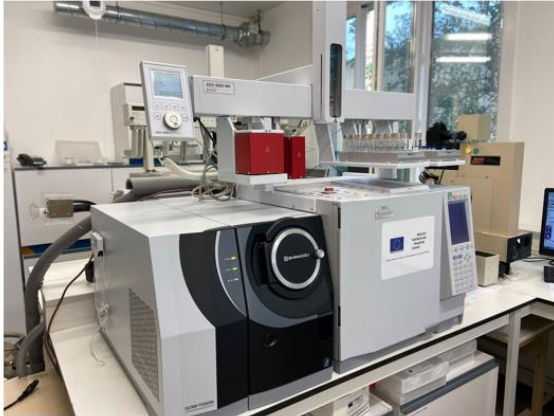
### **1.4.1. Analyse des acides gras**

Les acides gras peuvent être analysés sous forme libre, mais généralement ils sont analysés après leur transformation en esters méthyliques (EMAG). Les acides gras sont transestérifiés par une solution d'hydroxyde de potassium méthanolique suivant la méthode (BDS EN ISO 12966-2:2017). Les esters méthyliques d'acides gras des huiles de glands sont analysés par un chromatographe modèle Clarus 580 GC\_G12086 sur une colonne capillaire avec Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) (**Figure 18**).

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Colonne capillaire Clarus 580 GC\_G12086, longueur : 30 m, diamètre interne : 0,25 mm, épaisseur de film : 0,25 µm .
- Gaz vecteur : Helium, débit 1.5 ml/min
- Température de l'injecteur à 260 °C en mode split
- Température de détecteur à 280°C, température de four à 180 °C.

L'identification des esters méthyliques d'acides gras a été effectuée par comparaison des temps de rétention avec ceux d'étalons, et la teneur en un constituant donné est exprimée en % de masse des esters méthyliques suivant la méthode (BDS EN ISO 12966-4:2015).



**Figure 18:** Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

### 1.4.2. Indices de qualité nutritionnelle des lipides

La qualité nutritionnelle des lipides des huiles de glands étudiés a été évaluée par cinq indicateurs nutritionnels basés sur les compositions en acides gras. L'indice du rapport n-6/n-3 fait référence à la comparaison des AGPI n-6 par rapport aux AGPI n-3. L'indice du rapport P/S fait référence à la fraction des AGPI par rapport aux AGS. Indices de l'athérogénicité (IA) et de la thrombogénicité (IT) ont été estimés selon [52], et l'indice des acides hypocholestérolémiques/hypercholestérolémiques (HH) a été calculé selon [53] avec les formules suivantes :

$$IA = [(C12:0 + (4 \times C14:0) + C16:0)] / (AGMI + AGPI n - 6 + AGPI n - 3) [23].$$

$$IT = (C14:0 + C16:0 + C18:0) / [(0,5 \times AGMI) + (0,5 \times AGPI n - 6) + (3 \times AGPI n - 3) + (n - 3)AGPI / AGPI n - 6]$$

$$HH = (C18:1n - 9 + C18:2n - 6 + C20:4n - 6 + C18:3n - 3 + C20:5n - 3 + C22:5n - 3 + C22:6n - 3) / (C14:0 + C16:0)$$

### 1.4.3. Analyse des stérols

Les stérols ont été identifiés selon Gharby et al., (2017) [54]. Après saponification et récupération des insaponifiables par l'hexane. L'analyse des stérols est opérée par CPG à l'aide de la même colonne que celle utilisée pour l'analyse des acides gras. Les conditions de fonctionnement maximal sont les suivantes :

Gaz auxiliaires : Hydrogène, vitesse linéaire : 30-50 cm/SIT ;

- Programmation en température :

- Température de la colonne : 260±5 °C
- Température d'entrée : 280-300 °C
- Température du détecteur : 280-300 °C
- Quantité de substance injectée : 0,5 à 1 µL de solution de TMSE.

L'identification des pics individuels a été effectuée en comparant leurs temps de rétention avec ceux des TMSE des stérols standards analysés dans les mêmes conditions.

#### **1.4.4. Tocophérols**

Les quatre formes de tocophérols ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - et  $\delta$ -tocophérols) des huiles de glands ont été identifiées et quantifiées selon la méthode prescrite par la norme ISO 9936. Le principe de la manipulation consiste à dissoudre une prise d'essai de 0,2 g d'huile dans 4 ml d'hexane. La séparation des tocophérols a été effectuée par un HPLC, équipé d'un détecteur de fluorescence FLD. L'identification (des différents tocophérols) se fait en comparant les temps de rétention des molécules obtenues avec les temps de rétention des solutions standards.

- ✓ Phase stationnaire : colonne analytique Nova-Pack C18 (150 × 3 mm de diamètre intérieur) ;
- ✓ Phase mobile : acétonitrile/méthanol (1: 1 ,v/v) ;
- ✓ Débit : 1 mL min<sup>-1</sup> ;
- ✓ Volume d'injection : 20 µL ;
- ✓ Intégration se fait par le logiciel Chromeleon.

Les différents tocophérols ont été identifiés par comparaison des temps de rétention avec ceux d'étalons, et quantifiés en utilisant des courbes de calibration externes de tocophérol  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , et  $\gamma$  standards. La teneur totale en tocophérol a été calculée en faisant la somme des tocophérols identifiés et quantifiés. Elle est exprimée en mg kg<sup>-1</sup> d'huile.

### **1.5. Dosage des composés phénoliques**

#### **1.5.1. Extraction des composés phénoliques**

L'extraction des polyphénols a été réalisée selon la méthode décrite par Squeo et al.[55], [56]. Une prise d'essai de 1 g d'huile a été dissoute dans 1 mL d'hexane et 5 mL de méthanol/eau (70:30, v/v). Le mélange a été vortexé pendant 10 min et centrifugé à 6000 tr/min pendant 10 min à 4 °C. La phase méthanolique a été récupérée, centrifugée à nouveau à 9000 tr/min pendant

5 min à 4 °C et finalement filtrée à travers des filtres à pores de 0,45 mm. Les extraits ont été analysés à la fois pour déterminer les teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes.

### 1.5.2. Quantification des polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols totaux extraits des huiles de glands a été effectué par la méthode de didi et al.[57]. Un volume de 0.1 mL de chaque extrait a été mélangé avec 0.1 mL du réactif de Folin-Ciocalteu 0,1N. Au bout de 6 minutes, 800 µL d'une solution de carbonate de sodium à 5 % (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ont été ajoutés. Après refroidissement pendant 15 minutes, l'absorbance a été mesurée à 750 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La teneur en composés phénoliques totaux a été exprimée en mg équivalent d'acide gallique par Kg d'huile (mg EAG/kg d'huile).

### 1.5.3. Quantification des flavonoïdes

La teneur totale en flavonoïdes a été déterminée par une méthode colorimétrique [57]. 500 µL de chaque extrait ont été mélangés à 2 mL d'eau distillée et 150 µL d'une solution de nitrite de sodium (NaNO<sub>2</sub>) à 5%. Après 6 minutes, 150 µL d'une solution à 10 % de trichlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) ont été ajoutés et laissés au repos pendant 6 autres minutes ; puis, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (2 mL, 1 M) a été ajoutée au mélange. Ensuite, l'eau distillée a été ajoutée pour porter le volume final à 5 ml et le mélange a été complètement agité afin d'homogénéiser le contenu. Après 15 minutes, l'absorbance du mélange réactionnel a été lue à 510 nm. Les résultats ont été exprimés en mg équivalents de catéchine par kg d'huile (mg EC/Kg d'huile).

## 1.6. Détermination de la teneur des chlorophylles et caroténoïdes

La détermination de la teneur en pigments chlorophylliens et caroténoïdes dans les huiles de glands a été réalisée selon les méthodes officielles [50].

La teneur en pigments chlorophylliens des huiles de glands a été évaluée en mesurant l'absorbance de chaque échantillon d'huile à 630, 670 et 710 nm. Les mesures de l'absorbance ont été réalisées dans une cuve de 1 cm d'épaisseur à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les teneurs en chlorophylles, exprimées en mg de phéophytine par kg d'huile, sont présentées par la formule suivante :

$$\text{Chlorophylle} = 345,3 \times \frac{A_{670} - (0,5 \times A_{630}) - (0,5 \times A_{710})}{L}$$

Où:

A : absorbance à la longueur d'onde respective (nm)

L : épaisseur de la cellule du spectrophotomètre (1cm).



La teneur en caroténoïdes totaux des huiles de glands a été réalisée en mesurant l'absorbance de 0,25 g d'huile dissoute dans 10 mL d'hexane à 449 nm. la teneur totale en caroténoïde a été exprimée en mg de  $\beta$ -carotène par kg d'huile.

## **1.7. Tests de l'activité antioxydante in vitro**

### **1.7.1. Test DPPH**

Les extraits phénoliques des huiles étudiées ont été analysés pour déterminer leur capacité à piéger le radical DPPH $\cdot$  selon le protocole décrit par Difonzo et al. [59]. Cette méthode est basée sur la capacité des antioxydants présents dans les extraits à piéger le radical DPPH $\cdot$ .

La réaction a été réalisée directement dans la cuve de mesure : 50  $\mu$ L de chaque échantillon ont été ajoutés à 950  $\mu$ L de solution de DPPH (0,08 mM dans de l'éthanol). Après 30 minutes dans l'obscurité, la diminution de l'absorbance a été lue à 517 nm. Les résultats ont été exprimés en  $\mu$ mol équivalents de Trolox  $g^{-1}$  d'huile ( $\mu$ mol ET/g d'huile) au moyen d'une courbe d'étalonnage réalisée dans les mêmes conditions ( $R^2 = 0,998$ ).

### **1.7.2. Test ABTS**

L'activité antioxydante des extraits phénoliques a été évaluée sur la base de l'activité de piégeage du cation radical ABTS $^{+\cdot}$  (acide 2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)) par rapport à un antioxydant de référence le Trolox, comme décrit dans Difonzo et al. [59].

Le cation radical ABTS $^{+\cdot}$  a été généré par réaction chimique avec du persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ). À cette fin, 440 ml de  $K_2S_2O_8$  (140 mM) ont été ajoutés à 25 mL d' ABTS $^+$ (7mM dans  $H_2O$ ) et laissés dans l'obscurité à température ambiante pendant 12 à 16 heures (temps nécessaire à la formation du radical). La solution de travail a été préparée en prenant un volume de la solution précédente et en le diluant dans de l'éthanol jusqu'à ce que son absorbance à 734 nm [60]. Dans les cuves pour spectrophotométrie, 50  $\mu$ L de chaque extrait ont été ajoutés à 950  $\mu$ L de solution ABTS $^+$  finale. Après 8 minutes, la diminution de l'absorbance a été mesurée à 734 nm. les résultats ont été exprimés en  $\mu$ mol d'équivalent Trolox  $g^{-1}$  d'huile ( $\mu$ mol TE/g d'huile).

## **1.8. Analyse statistique**

Toutes les analyses ont été effectuées en triple et les résultats ont été rapportés sous la forme de moyenne  $\pm$  écart-type.

Une analyse de variance à deux facteurs (ANOVA à deux facteurs) a été réalisée afin d'établir une étude comparative entre les différents échantillons et déterminer l'influence du stockage sur la stabilité à l'oxydation de l'huile de Quercus.

Dans un but de mettre en évidence les différentes corrélations existantes entre les différents paramètres entre eux, nous avons effectué une analyse de corrélations.

Ces études ont été effectuées grâce au logiciel statistique « Origin » (Addinsoft SARL, New York, NY, USA, 2009).

## 1. Résultats et discussion

Ce chapitre regroupe les résultats de l'extraction de l'huile à partir des fruits de gland, les caractéristiques physico-chimiques et la composition chimiques des huiles extraites. Il montre aussi les résultats de leur pouvoir antioxydant.

## 2. Rendement en huile

**Tableau 10:** Rendement en huile des glands des espèces analysées.

Rendement moyen (%)	<i>Q. rotundifolia</i>	<i>Q. fageina</i>
<b>Temps d'extraction</b>		
<b>4H</b>	<b>10.12</b>	<b>4.89</b>
<b>6H</b>	<b>11.95</b>	<b>5.12</b>
<b>8H</b>	<b>12.02</b>	<b>5.34</b>

D'après les résultats présentés dans **tableau 10** ci-dessus, On constate que le rendement en huile n'évolue pas ou peu entre 4 et 8 heures d'extraction. Ces résultats permettent de considérer que la totalité de l'huile est extraite pratiquement au bout de 6 heures, temps d'extraction qui a été retenu pour la suite de l'étude.

Le rendement moyen final en huile brute dans les fruits de *Quercus* varie de 11.95 % pour *Q. rotundifolia* à 5.12% pour *Q. fageinea*. Un rendement en huile inférieur a été rapporté pour des glands de *rotundifolia* collectés en Portugal (8.44-10.17%)[61]. De même, un rendement en huile faible à celle de la présente étude a été rapporté dans une étude de glands de *Q. fageiena* collectés en Espagne (2%)[62].

Il a été rapporté que la date d'échantillonnage, le lieu de collecte, l'année et le cultivar ont un impact significatif sur le rendement en huile des glands. A cela, s'ajoute aussi le facteur génotypique qui peut jouer un rôle déterminant sur le rendement en huiles. De plus, les techniques d'extractions d'huile utilisées et/ou les paramètres d'analyse tels que le type de solvant, la température, le temps, la taille des particules des glands broyés et la teneur en humidité de l'échantillon diffèrent d'une étude à l'autre. [63]. Tous les facteurs ci-dessus peuvent avoir un impact significatif sur le rendement en huile des glands obtenus.

Le rendement en huile obtenu dans les glands de *rotundifolia* était plus élevé que celui rapporté dans d'autres espèces de chêne telles que *Q. pontica* (1,6%), *Q. hartwissiana* (1,0%), *Q. frainetto* (1,2%), *Q. petraea* (2,8%), *Q. vulcanica* (0,8%), *Q. pubescens* (1. 2%), *Q. ithaburensis* (3.6%), *Q. libani*(2.8%), *Q. ilex* (0.8%), *Q. aucheri* (1.0%), *Q. coccifera* (0.8%), *Q. cerris*(2.3%)[63]. Un rendement élevé en huile a également été signalé dans les glands d'espèces de chênes telles

que *Q. wislizenii* (20,6%) [64], *Q. agrifo-lia* (18,4-22,4%), *Q. kelloggii* (19,8%) ([65], *Q. velutina* (18,1%) et *Q. phellos* (22,6%)[66]. Cependant, étant donné que dans chacun des rapports, différentes techniques d'extraction ou au moins des modifications mineures des méthodes d'extraction de l'huile ont été utilisées, et que d'autres facteurs tel que l'humidité de l'échantillon, qui peuvent affecter de manière significative le résultat final, n'ont pas été standardisés. Par conséquent, les données sur le rendement en huile des glands rapportées ci-dessus sur différentes espèces de chênes ont un but informatif plutôt qu'un but strictement comparatif.

Ces résultats ont révélé que le fruit du gland est modérément pauvre en graisse et qu'il ne peut pas être considéré comme une graine oléagineuse, qui possède une teneur en huile de 30 à 45% [48]. Néanmoins, la teneur en huile est dans la gamme d'autres sources d'huile végétale qui sont utilisées en raison de leurs avantages pour la santé ou de leurs applications industrielles et pharmaceutiques, comme l'amarante (6,34%) ou le germe de blé (8-14%)[4].

L'aspect qualitatif des huiles obtenues, tenant compte de la couleur, de l'odeur et de l'aspect (à 20 °C pendant 24 heures) est résumé dans le tableau 11.

**Tableau 11:** Aspect qualitatif des huiles extraites de *Q. rotundfolia* et *Q. fageinea*

Espèces	<i>Q. rotundfolia</i>	<i>Q. fageinea</i>
Couleur	Jaune claire	Jaune orangé
Aspect	Limpide	Limpide

### 3. Propriétés physico-chimiques des huiles de *Quercus*

Les caractéristiques physicochimiques des huiles extraites des espèces étudiées sont présentées dans le tableau 12. Le manque de normes référentielles et la rareté d'études sur l'huile de glands, sont à l'origine de notre choix pour les normes de l'huile d'olive [67].

**Tableau 12:** Caractéristiques physicochimiques des huiles extraites.

Paramètres	<i>Q. rotundifolia</i>	<i>Q. faginea</i>	Huile d'olive
IR	1.459	1.463	1,467-1,470
PF (°C)	207	198	195-198.
Densité	0.912±0.07	0.918±0.1	0.910 – 0.916
IA (g/100g)	0.91±0.2	1.22± 0.05	< 2
IP (meq O <sub>2</sub> /kg)	1.45±1.12	0.87±0.47	<15
II (g I <sub>2</sub> /g)	76.5±1.5	84.5±2.19	75-94
IS (mg KOH/g)	196.53 ±2.45	201.12±4.45	184-196

IR: indice de réfraction ; IA : indice d'acide ; IP: indice de peroxyde, II: indice d'iode, IS : indice de saponification ; PF :point de fumée

L'huile de gland a été utilisée comme huile de cuisson en Algérie et au Maroc et même dans l'États-Unis et l'Inde[1].Le point de fumée (PF) est un paramètre largement utilisé pour choisir une meilleure huile de cuisson. Il s'agit de la température à partir de laquelle on détecte de la fumée lorsque l'on chauffe une matière grasse. Lorsque cette température est atteinte ou dépassée, des produits nocifs, toxiques, voire cancérigènes apparaissent : benzopyrènes, acroléine. Il est donc préférable de choisir une huile dont le PF est supérieur à 200. Par conséquent, l'huile dont le PF est plus bas, comme l'huile des glands (198 et 207 OC), conviennent mieux aux méthodes de cuisson plus basses de températures ou aux préparations crues

En outre, les indices de réfraction (IR) des huiles de gland mesurés présentent de grandes similitudes (IR compris entre 1,449 et 1,453). De plus, il s'est avéré être très similaire aux valeurs précédemment rapportées [5] et comparable à d'autres huiles végétales telles que l'huile d'olive (1.4677-1.4705) et l'huile de palmiste qui présente un IR compris entre 1,448 et 1,452[67], [68].

Il est à noter que la densité obtenue à travers notre expérimentation (Tableaux 12 ) est à l'intérieur de l'intervalle établi par la norme marocaine dont les valeurs doivent être comprises entre 0.906-0.919[69].

L'indice d'acide est un critère de qualité qui permet de déterminer la teneur en acides gras libres provenant d'une dégradation hydrolytique, enzymatique ou chimique des chaînes d'acides gras

des triglycérides. Il renseigne sur la stabilité de l'huile ainsi que sur la qualité du fruit[70], [71]. Les résultats rapportés dans le tableau 12 dévoilent que les huiles de gland étudiées montrent des valeurs d'acidité significativement faibles et elles sont situées dans l'intervalle des caractéristiques de qualité des huiles végétales qui est au maximum de 10% [13]. Il reste aussi inférieur à la norme marocaine fixée à 2.5% d'acide oléique[69]. Cette acidité relativement faible indique que les huiles étudiées contiennent une quantité négligeable d'acides gras libres et cela pourrait être attribué au bon état des fruits de glands et aux précautions prises lors de leur transport et leur stockage. Les valeurs d'acidité des deux huiles de glands ne présentent aucune différence significative ( $p < 0,05$ ). Par contre, les valeurs observées dans cette étude sont inférieures à celles rapportées par Charef et al. [6], qui ont obtenu des valeurs d'acidité de 5,3 et 5,1 % pour les huiles de *Q. ilex* et *Q. suber* respectivement.

L'indice de peroxyde (IP) permet d'évaluer l'état d'oxydation des huiles et de contrôler les premières étapes d'une détérioration oxydative[72]. Les valeurs de l'IP obtenues des huiles de *Q. rotundifolia* et *Q. faginea* sont respectivement de l'ordre de 0.87 et 1.45 meq d'O<sub>2</sub>/Kg d'huile (Tableau 12). L'analyse de la variance a révélé une différence significative ( $p > 0,05$ ) entre les deux huiles. Cet indice dont la valeur reste inférieure ou égale à 1,5 meq d'O<sub>2</sub>/kg d'huile traduit une absence d'oxydation. Cela s'explique sans doute par la présence d'antioxydants que renferment l'huile des fruits de Quercus [5].

L'indice d'iode (II) est un critère qui donne une indication globale de l'insaturation de l'huile (présence d'acides gras insaturés). Ainsi, plus une huile est insaturée plus son indice d'iode est plus élevé [73]. L'examen de l'II des huiles analysées (**Tableau 12**) a permis de montrer qu'elles ont des valeurs comprises entre 76.5 et 84.5 g I<sub>2</sub>/g. Ces valeurs sont comparables à ceux enregistrées pour l'huile d'olive et des huiles de glands originaires de la Jordanie (75-88)[2]. De même, elles sont inférieures à celles signalées par Makhloof et al. (2018)[48] qui ont obtenu des valeurs comprises entre 103.6 et 129.6,6 g I<sub>2</sub>/g. Sur la base de l'indice d'iode, qui varie de 76 à 84, l'huile de gland pourrait être classée comme une huile non siccative[74].

D'après les résultats du **tableau 12**, l'IS varie significativement ( $p < 0,05$ ) entre les deux huiles étudiées. Les valeurs de l'IS des deux espèces sont légèrement supérieures à celle de l'huile d'olive (184-196), et en parfait accord avec ceux obtenues à partir des huiles de glands d'autres espèces[5]. Sachant que l'IS est inversement proportionnel au poids moléculaire, les résultats trouvés indiquent que l'huile de glands contient des acides gras avec moins d'atomes de carbone par rapport à ceux de l'huile d'olive.

L'examen des caractéristiques physicochimiques des huiles analysées montre une ressemblance entre l'huile de gland et l'huile d'olive dans la plupart des spécifications et elles sont aussi en harmonies avec d'autres huiles végétales alimentaires reportées dans la littérature

#### 4. Composition chimique des huiles de *Quercus*

##### 4.1. Composition en acides gras

La composition en acides gras des huiles et des graisses peut être un indicateur de leurs stabilités, de leurs propriétés physiques et de leurs valeurs nutritionnelles. **Le tableau 13** donne un aperçu de la composition en acides gras individuels et de leurs proportions dans les deux espèces de chêne étudiées.

**Tableau 13:** Composition en acides gras des huiles extraites.

Acide gras	Q.R	Q.F	Huile d'olive
Acide myristique (C14:0)	-	0.1 ±0.1	< 0,1
Acide palmitique (C 16:0)	<b>13.1 ±0.01</b>	<b>13.4 ±0.00</b>	<b>7,5-20,0</b>
Acide palmitoléique (C 16:1)	0.1 ±0.01	0.2 ±0.03	0,3-3,5
Acide margirique (C 17:0)	0.1 ±0.02	0.1 ±0.1	-
Acide heptadécéanoïque (C 17:1)	0.1 ±0.01	0.1 ±0.01	-
Acide Stéarique (C 18:0)	2.2 ±0.1	1.7 ±0.07	0,5-5,0
Acide Oléique (C 18:1)	<b>63.8 ±0.1</b>	<b>58.1 ±0.2</b>	<b>55,0-83,0</b>
Acide Linoléique (C 18:2)	<b>18.6 ±0.01</b>	<b>23.1 ±0.03</b>	<b>3,5-21,0</b>
acide linoléique (C 18:3)	1 ±0.01	2.2 ±0.02	<0,9
Acide arachidique (C 20:0)	0.3 ±0.2	0.2 ±0.09	< 0,6
acide eicosanoïque (C20:1)	0.5 ±0.01	0.5 ±0.01	<0,4
ΣAGS	15.7	15.5	
ΣAGMI	64.5	58.9	
ΣAGPI	19.6	25.3	
AGI	84.1	84.2	
AGI/AGS	5.35	5.43	
ΣAGPI/ ΣAGS	1.24	1.63	

$\Sigma$ AGPI/ ( $\Sigma$ AGS+ $\Sigma$ AGMI)	0.24	0.34
AI	0.15	0.16
TI	0.22	0.17
HH	6.36	6.17

- Non détectable ; C : nombre d'atome de carbone ; AGS : acide gras saturé ; AGMI : acide gras mono- insaturé ; AGPI : acide gras polyinsaturé ; AGI : acide gras insaturé ;  $\Sigma$ AGI /  $\Sigma$ AGS : somme des acides gras insaturés à la somme des acides gras saturés.

Comme l'indique le **tableau 13**, l'huile de gland semble être une très bonne source des acides gras insaturés avec une teneur de l'ordre de 84 %. L'acide oléique (C18 :1)  $\omega$ 9 est l'acide gras insaturé le plus prédominant avec une teneur qui varie entre 58.1 à 63.8%, suivi par l'acide linoléique (C18 :2)  $\omega$ 6 (18.6-23.1%) et de l'acide palmitique (13,1, 13,4 %). L'acide linoléique (C18 :3)  $\omega$ 3 n'a été révélé qu'en très petite quantité, ne dépassant pas 2.2% dans les deux huiles. Ces résultats permettent de classer l'huile des glands dans la catégorie des huiles riches en acide oléique. S'agissant des autres composés tels que l'acide stéarique, l'acide palmitoléique, l'acide heptadécanoïque, (17 :0), heptadécénoïque (17 :1), arachidique (C20:0) et eicosénoïque (C20:1), ils sont présents dans les huiles étudiées en faibles quantités. De mineures variations significatives ( $p < 0,05$ ) des niveaux d'acides gras ont été observées entre les deux espèces étudiées.

De manière générale, les variations mineures dans la composition en acides gras des différentes huiles de gland pourraient être expliqués par divers facteurs tels que la maturité des glands de chêne, l'origine géographique et/ou les conditions environnementales dans lequel poussent les arbres qui produisent ces huiles[5], [75]. Le facteur génotypique et les méthodes d'extraction des huiles peuvent avoir un impact sur les profils d'acides gras des huiles de glands.

Le composition en acides gras obtenus dans la présente étude est conforme aux résultats des recherches antérieures, où les acides oléique, linoléique et palmitique sont les acides gras les plus prédominants (acide oléique 63%, suivis par acide palmitique et linoléique à des concentrations similaires des acides gras totaux (12-20%)[3], [5], [62], [76].

Selon les résultats du tableau 13, nous relevons, que la composition en acides gras de l'huile de gland est semblable à celle de l'huile d'olive, en particulier, en ce qui concerne les trois acides gras abondants (acide oléique, acide linoléique et acide palmitique), qui représentent ensemble 95.5 % des acides gras totaux. La teneur en acide linoléique des échantillons de l'huile de gland (1-2.2%) est légèrement supérieure à celle de l'huile d'olive. Aussi, Charef et al.[6] ont rapporté que la composition en acide gras des huiles de gland est similaire à ceux des huiles de mastic, de tournesol, d'arachide, de coton, d'olive et d'avocat.



Le rapport AGI/AGS est relativement élevé (5,3) et cette valeur élevée confère à ces huiles une bonne prévention de l'oxydation. En outre, il a été signalé qu'un rapport AGPI/ (AGS+AGMI) proche de 1 ou inférieur indique que l'huile possède des propriétés pour la production de biodiesel [75]. D'après notre connaissance, Il existe qu'une seule étude, dans lequel l'huile de gland d'une espèce de chêne *Q. frainetto*, avec un rapport PUFA/ (SFA + MUFA) de 0,4, a été proposée comme source potentielle pour la production de biodiesel[77]. Par conséquent, les deux huiles de gland étudiées pourraient être une source potentielle pour la production de biodiesel.

#### **4.2. Indices de qualité nutritionnelle des lipides**

Le rapport AGPI/AGS est considéré comme un indicateur utile pour évaluer la qualité de la graisse. Par conséquent, plus ce rapport est élevé, meilleur est l'effet. Dans la présente étude, le rapport AGPI/AGS était compris entre 1,24 et 1,63, ce qui est conforme aux recommandations nutritionnelles qui préconisent un rapport AGPI/AGS supérieur à 0,45[78]. Outre le rapport AGPI/AGS, les indices IA, IT et HH ont également été utilisés dans cette étude pour évaluer la qualité nutritionnelle des AGS. Les indices IA et IT sont liés aux AG anti-athérogènes et pro- et anti-thrombogènes[79]. Des valeurs élevées d'IA et d'IT peuvent favoriser l'agrégation plaquettaire et, par conséquent, la formation de thrombus et d'athérome dans le système cardiovasculaire [80]. Les AG ayant un IA et un TI plus faibles offrent une meilleure qualité nutritionnelle et leur consommation peut prévenir les troubles cardiovasculaires. L'indice HH évalue l'effet de la composition des AG sur le métabolisme du cholestérol[81]. Contrairement à l'IA et à l'IT, des valeurs d'HH plus élevées sont considérées comme plus bénéfiques pour le corps humain. L'IA et l'IT des espèces de glands, dans l'étude actuelle, étaient respectivement de 0,15-0,16 et 0,17-0,22. Les ratios HH étaient compris entre 6,17 et 6,36. Ces résultats de ratios sont similaires à ceux généralement détectés dans les huiles de lin, de sésame et d'olive[82]. Par conséquent, l'huile de gland peut être considérée comme une source saine d'acides gras importants qui peuvent être utilisés pour l'alimentation humaine.

A partir des compositions en acides gras définies précédemment, plusieurs voies de valorisation des huiles de gland sont possibles :

Comme décrit précédemment, l'acide oléique est le principal acide gras monoinsaturé (AGMI) présent dans les huiles de gland. La prédominance des acides gras monoinsaturés, rend cette huile plus désirable et plus souhaitable en termes de nutrition, en offrant à celle-ci une très

grande stabilité à la cuisson, étant donné qu'elle s'oxyde moins que les autres huiles riches en acides gras polyinsaturés (soja, arachide, tournesol). Par conséquent, cette huile peut être considérée comme une alternative aux huiles végétales partiellement hydrogénées.

- Si on considère l'usage alimentaire direct, les acides gras monoinsaturés comme l'acide oléique ont des effets positifs sur la santé humaine. Plusieurs études ont clairement montré les bienfaits de l'acide oléique sur la santé humaine, notamment dans la prévention du diabète T2DM et la diminution du risque de maladies cardiovasculaires, en plus de contribuer à améliorer l'hémostase, le métabolisme du glucose et le dysfonctionnement endothélial [83]. Outre les effets potentiels de leur consommation directe, l'ajout de glands dans l'alimentation animale peut affecter positivement la valeur nutritionnelle de la viande et des produits carnés[5], [84].

Récemment, le mélange des huiles végétales est une pratique courante et acceptable dans de nombreux pays et de nombreuses études récentes ont montré un nouvel intérêt pour l'utilisation des méthodes de mélange dans l'industrie des huiles comestibles. Le mélange des huiles peut contribuer à améliorer la qualité, la durée de conservation, la stabilité, et la valeur nutritionnelle des huiles. Il existe de nombreux rapports où le mélange est utilisé dans l'industrie des huiles comestibles. Par exemple, le mélange d'huile de soja avec de l'huile de soja hydrogénée ou d'huile de maïs avec de l'huile de tournesol à haute teneur en acide oléique[85]. Récemment, il a été permis de mélanger des huiles alimentaires courantes avec des huiles non conventionnelles (telles que l'huile de son de riz) pour atteindre différents objectifs, notamment réduire le coût et de répondre aux nouvelles demandes de l'industrie [86]. Par conséquent, les glands (riche en acide oléique) peuvent être une source de matériel végétal bon marché/gratuite avec des applications potentielles dans l'industrie des huiles comestibles.

Du point de vue non-alimentaire, nombreuses valorisations peuvent être envisagées (Par exemple : savonnerie, cosmétologie, biodiésel etc.).

#### **4.3. Composition en stérols**

Les stérols, communément appelés phytostérols, constituent un groupe important de composés naturels, biologiquement actifs dans la prévention de plusieurs maladies. Le contenu et la composition en stérols fournissent un outil vigoureux pour l'identification des huiles végétales, pour le contrôle de leur qualité et pour la caractérisation des huiles adultérées [87], [88].

L'analyse des chromatogrammes des phytostérols obtenus pour les deux huiles a révélé la présence de dix composés identifiés (Tableau 14) par comparaison à des chromatogrammes de références analysés dans les mêmes conditions.

**Tableau 14:** Composition (%) en stérols des huiles de glands (g/100g).

<b>Sterol (%)</b>	<b><i>Q. rotundifolia</i></b>	<b><i>Q. Fageina</i></b>	<b><i>Huile d'olive</i></b>
<b>Cholestérol</b>	0.3± 0.02	0.19±0.1	0.29
<b>Campestérol</b>	3.2± 0.11	4.12±0.09	2.96
<b>Campestanol</b>	0.05±0.01	0.1±0.00	-
<b>Stigmastérol</b>	2.3±0.08	3.56±0.22	1.52
<b>Clérostérol</b>	0.47± 0.01	0.91±0.18	-
<b>β-sitosterol</b>	91.9±2.11	88.95± 1.45	88.54
<b>Δ5-avenastérol</b>	1.27±0.01	1.41±0.03	4.96
<b>Δ5,24-stigmastadiénol</b>	0.21±0.02	0.17±0.0	-
<b>Δ7-stigmastérol</b>	0.2±0.01	0.37±0.01	0.43
<b>Δ7-avenastérol</b>	0.1±0.01	0.22±0.01	1.09

Parmi les dix phytostérols identifiés dans les huiles de gland des deux espèces, le β-sitostérol est le stérol prédominant entre, 89.59% et 91.9 % de l'ensemble des stérols présents, suivi par le campestérol (3,2-4,12%) et le stigmastérol (2.3-3.56%). Pour le reste des composés identifiés (cholestérol, Clérostérol, stigmastérol, Δ5-avenastérol, Δ5,24-stigmastadiénol, Δ7-avenastérol et Δ7-stigmastérol), ils se présentent en faibles quantités qui ne dépassent guère les 3 % sans aucune différence significative entre les deux huiles.

Le β-sitostérol a également été signalé comme le stérol prédominant dans les huiles de glands obtenues à partir d'autre espèces de *Quercus* tels que : *Q. rotundifolia* (88,21%) *Q. suber* (83,52%)[3], *Q. ilex* et *Q. suber* (87,74-92,53%)[8] *Q. calliprinos* (78,7%) , *Q. aegilops* (84,6%), *Q. infectoria* (77,2%)[4], *Q. robur* (64,3% ) , *Q. rubra* (68,1%)[75], *Q. wislizenii* (84,9-87,3%), *Q. agrifolia* (83,8-84,5%)[89]. Ceci indique que la composition du phytostérol dépend très peu de l'origine géographique et le facteur génotypique. La teneur en β-sitostérol obtenue dans les huiles analysées est semblable à celle dans l'huile d'olive (85,9%), mais supérieure à celle des huiles végétales conventionnelles tels que l'huile de tournesol (61,9%), huile de sésame (60%), huile d'arachide (62,3%) et l'huile de soja (48,6%).

Ces résultats ont confirmé la haute valeur nutritionnelle des huiles de gland, puisque les phytostérols sont dotés de nombreuses propriétés biologiques. Dans la littérature, plusieurs études ont montré que la β-sitostérol a des effets très bénéfiques sur la santé humaine, puisqu'il réduit le taux du cholestérol et renforce l'immunité[90], [91], elle présente aussi des propriétés anti-inflammatoire, antipyrétique et anticancérigène (en particulier pour la prostate) [92], [93]. Un renforcement de l'auto-immunité a été également prouvé[21]. Les phytostérols réduisent l'absorption intestinale du cholestérol[94]. Ils sont également connus pour leur propriétés

antioxydantes, antibactériennes anti-inflammatoires, anti-athérosclérotiques et antiulcéreuses chez l'homme[19].

#### 4.4. Profils des tocophérols

Les tocophérols sont des constituants essentiels de la fraction insaponifiable en raison de leurs actions antioxydantes et vitaminiques. L'analyse chimique effectuée par HPLC, nous a permis de déterminer qualitativement les tocophérols totaux présents dans nos huiles. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15:** Composition en tocophérols (%) des huiles de glands de *Q. rotundifolia* L et *Q. fageinea*.

	Tocophérols (%)				Total tocophérols (mg/kg)
	$\alpha$ -Tocophérol	$\beta$ -Tocophérol	$\gamma$ -Tocophérol	$\delta$ -Tocophérol	
<i>Q. rotundifolia</i>	87	6.2	3.2	3.6	142
<i>Q. fageinea</i>	5.5	1.2	87.9	5.4	2693

L'analyse des huiles de glands par HPLC a donné des teneurs en tocophérols totaux comprises entre 142 et 2693 mg/kg d'huile brute. Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) ont été révélées entre les teneurs en tocophérols totaux des deux espèces de *Quercus*. Ces valeurs témoignent de la richesse des huiles étudiées en tocophérols totaux par rapport aux autres huiles végétales alimentaires telles que : l'huile de maïs raffiné (70,7 mg/100 g d'huile), de noix (63,4 mg/100 g d'huile), de l'arachide (398,6 mg/kg), de tournesol (634,4 mg/kg), de soja (1797,6 mg/kg), de l'olive (220 mg/kg) et de l'huile d'argan (850 mg/kg)[54], [95], [96].

L'analyse des tocophérols nous a permis aussi d'identifier et de quantifier quatre isomères :  $\alpha$ -tocophérols,  $\beta$ -tocophérols,  $\gamma$ -tocophérols et  $\delta$ -tocophérols. Selon les résultats du **tableau 15**, l'huile de gland de *Q. rotundifolia* est riche en  $\alpha$ -T (87 % des tocophérols totaux), tandis que les pourcentages de  $\beta$ -T,  $\gamma$ -T et  $\delta$ -T sont 6,2 %, 3,2 % et 3,6 %, respectivement. Par contre, l'huile de gland de *Q. fageinea* est riche en  $\gamma$ -T (87,9 % du total des tocophérols détectés), alors que les autres tocophérols, l' $\alpha$ -T,  $\beta$ -T et  $\delta$ -T, sont détectés en faible quantité à environ moins de 6%. A la lumière de ces résultats (**Tableau 15**), nous remarquons que les huiles de *Q. rotundifolia* et *Q. fageinea* ont présenté des profils de tocophérols différents.

À l'exception des huiles de gland de *Q. rubra* où la  $\beta$ -T comprenait 93 % des tocophérols totaux[75], la  $\gamma$ -Tocophérol a été signalée comme le tocophérol majoritaire dans les huiles de

glands obtenues à partir d'autres espèces de *Quercus* telles que : *Q. robur* (96 %)[75], *Q. faginea* (76,4-93,6 %)[97], *Q. ilex* (68,0-96,4%), *Q. suber* (67,0-96,2%)[8], [84], [97], *Q. nigra* (80,0%)[62], *Q. pyrenaica* (66,4%), *Q. coccifera* (80,1%)[97], *Q. aegilops* (84,0%), *Q. infectoria* (90,4%) et *Q. calliprinos* (91,4%)[4]. (68,0-96,4%), *Q. suber* (67,0-96,2%)[8], [84], [97], *Q. nigra* (80,0%)[62], *Q. pyrenaica* (66,4%), *Q. coccifera* (80,1%)[97], *Q. aegilops* (84,0%), *Q. infectoria* (90,4%) et *Q. calliprinos* (91,4%) [4].

Par rapport à la littérature consultée, la teneur totale en tocophérol dans l'huile de glands de *Q. faginea* (2693 mg/kg d'huile), est 20 fois supérieure à celle rapportée par Vinha et al., [62] (130 mg/kg d'huile) pour le même espèce. Cependant la teneur enregistrée chez l'huile de gland de *Q. rotundifolia* (140 mg/kg d'huile) reste faible par rapport à ceux rapportées par la littérature[3]. La différence entre la teneur en tocophérols de nos huiles et celle donnée par la littérature pourraient être attribuées à des facteurs climatiques, des propriétés du sol, des conditions physiologiques (maturation et germination), techniques d'extraction utilisées, et l'état sanitaire des glands à chaque saison (putréfaction, attaque de ravageurs...)[5], [76], [97]. D'après la bibliographie et les résultats de notre étude, ils semblent que les glands sont une excellente source de tocophérols. Ces composés sont connus pour leur capacité antioxydante, qui protège l'huile contre la détérioration oxydative.

Plusieurs études ont montré les effets positifs du  $\gamma$ -tocophérol contre les cellules cancéreuses in vitro[98]. D'autres bienfaits sont attribués à cette forme de la vitamine E comme protection contre les maladies cardiovasculaires inflammatoires, et neurodégénératives[8], [98]. D'ailleurs, l' $\alpha$ -tocophérol est absorbé plus efficacement par l'organisme que les autres formes gamma et  $\delta$ - tocophérols, et connu par son pouvoir antioxydant en protégeant ainsi les lipides contre la peroxydation et les espèces de nitrogène oxydés mutagènes. De plus, il peut aussi protéger l'organisme contre la carcinogenèse et la croissance des tumeurs à travers ses propriétés antioxydantes et sa fonction immunomodulatrice[99].

Les huiles de glands, grâce à leur teneur combinée en  $\alpha$ - et  $\gamma$ -tocophérol, peuvent être donc considérées comme une source naturelle intéressante de ces composés pour des applications dans des produits diététiques, cosmétiques et/ou pharmaceutiques.

#### **4.5. Profils des pigments**

Les teneurs moyennes en caroténoïdes (mg de  $\beta$ -carotène /kg d'huile) et en pigments chlorophylliens (mg de phéophytine a /kg d'huile) des échantillons d'huiles obtenues sont données dans le **tableau 16**.

**Tableau 16:** Teneurs moyennes en caroténoïdes et en pigments chlorophylliens des huiles de glands

Pigments (mg de /kg d'huile)	<i>Q. rotundifolia</i>	<i>Q. faginea</i>
Caroténoïdes	24.96 ± 2,16	36.78± 1,06
chlorophylles	7.47 ± 0.9	5.31 ± 0.45

Les chlorophylles et les caroténoïdes sont deux pigments qui donnent aux végétaux et plusieurs fruits leurs couleurs spécifiques. Ils jouent un rôle crucial dans le phénomène de photosynthèse. Plus récemment, Plusieurs études ont démontré que ces composés ont un effet positif sur la santé humaine [100]. Ils protègent essentiellement contre les dommages oxydatifs des radicaux libres. De même, ils assurent une prévention contre les maladies cardiovasculaires [101], et contre le cancer[102].

A la lecture du tableau 16, les teneurs en caroténoïdes (mg/kg) varient entre 24.96 et 36. 78. Pour les teneurs en chlorophylles, les valeurs varient entre 5.31 et 7.47 mg/kg. Par rapport à la littérature consultée, nous avons trouvés une seule étude qui rapporte la teneur en caroténoïdes et les pigments chlorophylliens de l'huile de glands[48]. Les résultats obtenus à travers notre expérimentation ont révélé une teneur en chlorophylle supérieur à ceux obtenus par Makhlouf et al., [48] sur les variétés algériennes dont les teneurs oscillent entre 1.10 et 2.03 mg/Kg..

La présence des constituants pigmentés dans l'huile des glands confère à celle-ci une qualité importante sur le plan pharmaco-nutritionnel. Puisque, il a été démontré que la qualité d'une huile dépend non seulement de sa composition en acides gras, mais pareillement de ses teneurs en composés mineurs appartenant à la fraction insaponifiable, tels que, les caroténoïdes, les tocophérols, les phytostérols, et les composés phénoliques[103]. De plus, la teneur élevées en caroténoïdes, bien connus comme étant des inhibiteurs efficaces de la photo-oxydation , nous ont permis de suggérer que les huiles de glands pourraient être assez stables à l'oxydation [11], [104].

#### **4.6. Profils des composés phénoliques**

Les teneurs en polyphénols totaux (mg EAG/kg d'huile) et en flavonoïdes (mg EC/kg d'huile) sont calculés à partir des équations de la régression linéaire établies. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 17**.

**Tableau 17:**Teneurs en polyphénols totaux (mg EAG/kg) et en flavonoïdes (mg EC/kg) des huiles de gland

Paramètres	<i>Q. rotundifolia</i>	<i>Q. fageina</i>
CPT (mg EAG/kg d'huile)	297.15 ± 10,12	177.8 ± 8,51
CFT (mg EC/kg d'huile)	78.5 ± 7,50	90.4 ± 2,50

**CPT** : Composés phénoliques totaux ; **CFT** : Composés Flavonoïdes totaux.

Selon les résultats du tableau, il s'avère que les huiles de gland renferment une quantité appréciable en composés phénoliques. Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) ont été constatées entre les deux espèces, avec des valeurs significativement plus élevées pour *Q. rotundifolia* (297.15mg/Kg) suivie de *Q. fageina* (177.8 mg/kg). Les quantités des polyphénols présentes dans les huiles de glands qui ont été signalées dans la littérature sont très variables. Elles varient entre 84 et 109 mg/kg dans l'étude faite par Al-Rousan *et al.*,[4]. Le résultat annoncé par Zerroug *et al.* [105] pour la variété algérienne nommée *Q. ilex* est de l'ordre de 387.47 mg /g. En outre, Makhloufi *et al.*[48] ont pu d'identifier et de quantifier les teneurs en polyphénols dans l'huile de gland à l'aide du réactif de Folin-Ciocalteu et par HPLC. Selon ces chercheurs, la teneur en polyphénols varie entre 121 et 299 mg/kg. Cette même étude a montré que les composés prédominants dans l'huile appartiennent à la classe des dérivés des tanins hydrolysables sous forme d'esters galloyliques de glucose (gallotannins), d'esters d'hexahydroxydiphényle de glucose (ellagitannins) et d'associations d'esters galloyle et d'hexahydroxydiphényle de glucose (HHDP-glucose). En effet, la concentration des polyphénols dans l'huile sont fortement influencées par plusieurs facteurs comme la variété, la zone géographique, le climat et la saison de la récolte. En outre, le degré de maturité du fruit influence fortement sur la concentration en polyphénols.[106].

Concernant les flavonoïdes totaux, leur teneur varie entre 78,5 et 90,40 mg EC/kg d'huile. Ces résultats montrent que les deux huiles analysées sont riches en flavonoïdes. De même, des différences significatives ( $p < 0,05$ ) ont été observées entre les deux espèces étudiées. Le résultat décelé par Makhlouf *et al.* [48] pour les variétés algériennes (*Q. ilex*, *Q. suber*, *Q. coccifera*) varie entre 105 et 131 mg /Kg. Plusieurs facteurs peuvent agir sur la teneur en flavonoïdes. Des recherches ont montré que les facteurs génétiques, zone géographique, le degré de maturation, le système de l'extraction et la durée de stockage ont un fort impact sur le contenu en ces composés[107].

En outre, les teneurs en flavonoïdes de ces huiles sont semblables à celles d'autres huiles végétales de bonne qualité, telle que l'huile d'olive extra vierge. Par exemple, dans les huiles

d'olive vierges, la teneur en flavonoïdes est généralement faible, allant de 50 mg/kg à quelques mg kg<sup>-1</sup> jusqu'à 170 mg kg<sup>-1</sup> d'huile[108], [109].

La présence de ces composés dans l'huile confère à celle-ci une grande stabilité contre l'oxydation. Plusieurs études ont montré qu'il existe une forte corrélation entre la teneur de l'huile en polyphénols et sa stabilité[110], [111]. Selon Oumeddoure et al. (2011), la résistance à l'oxydation est due à la protection des polyphénols qui sont par ailleurs les plus sollicités pour résister à l'oxydation et que l'indice de peroxyde (IP) diminue lorsque que les concentrations en polyphénols augmentent.

## 5. Activité antioxydante des huiles de Quercus

L'activité antioxydante de l'huile a été évaluée en utilisant deux essais complémentaires à savoir : le test du DPPH et du ABTS ce qui nous permet de mieux apprécier l'effet antioxydant. Ces tests ont été choisis parmi les tests les plus cités dans la littérature. Le tableau 18 résume les résultats obtenus de l'évaluation de l'activité antioxydante par les différents tests des huiles des espèces étudiées.

Dans un souci de comparaison, nous avons fait le choix d'exprimer les résultats découlant des différents tests de façon homogène en milligramme d'équivalent de Trolox (antioxydant de référence) par gramme de matière sèche ou tout simplement TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity). La valeur TEAC la plus élevée correspondra à l'activité la plus forte.

**Tableau 18:** les résultats de l'activité antioxydante ( $\mu\text{mol ET /g d'huile}$ ) des huiles de glands

Espèces	Extrait phénolique		Huile
	DPPH	ABTS	DPPH
<i>Q. rotundifolia</i>	1.15 ± 2.68	1.89 ± 0.98	2.89 ± 0.1
<i>Q. faginea</i>	2.65 ± 1.12	3.87 ± 3.56	5.12 ± 0.57

Comme le montre le tableau 18, l'analyse de l'activité antioxydante montre une différence significative ( $p < 0,05$ ) entre les deux espèces de *Quercus*. La capacité de balayage des radicaux DPPH<sup>•</sup> et ABTS<sup>•+</sup> est variable entre les différentes fractions phénoliques des huiles de glands. Elle est beaucoup plus importante dans la fraction *Q. faginea* par rapport à celle de *Q. rotundifolia* qui a présenté la faible activité. Cette activité antioxydante de l'huile serait due à sa richesse en antioxydants notamment en composés phénoliques. Les travaux de Makhlouf et al.[48] ont reporté que les composés phénolique plus abondants sont des dérivés de tanins



hydrolysables. Ces derniers ont déjà montré leur potentiel prometteur en tant qu'antioxydant dans les aliments gras[112], [113].

Les résultats indiquent aussi que l'huile de glands de *Q.fageinea* possède une bonne activité antioxydante. Cette activité pourrait être expliquée par la richesse naturelle de l'huile de gland en lipides bioactifs tels que les stérols, les composés phénoliques, les vitamines liposolubles notamment, les ( $\alpha$  et  $\gamma$ -tocophérols et les caroténoïdes qui réduisent et décolorent les radicaux libres DPPH<sup>\*</sup> et ABTS<sup>+</sup> en raison de leur capacité à céder l'hydrogène[114], [115]. Ce potentiel antioxydant confère à l'huile de gland un grand intérêt dans la prévention contre les maladies neurodégénératives, cardiovasculaires, les cancers, le diabète, l'inflammation et le vieillissement[116].

## Conclusion

Il ressort de l'étude de la composition chimique des huiles de glands, les conclusions suivantes : Le rendement moyen en huile obtenu varie entre 5.12 et 11.95%. Ces résultats indiquent que le fruit du gland est modérément pauvre en graisse et qu'il ne peut pas être considéré comme une graine oléagineuse, qui possède une teneur en huile de 30 à 45%. Cependant, l'huile de gland pourrait être considérée comme similaire à d'autres sources d'huiles végétales qui sont utilisées en raison de leurs avantages pour la santé ou de leurs applications industrielles et pharmaceutiques comme le germe de blé (8- 14% de matières grasses) ou l'amarante (4,9-8,1% de matières grasses).

Les propriétés physico-chimiques des huiles extraites sont majoritairement semblables avec celles de l'huile d'olive. Les indices de qualité (indices d'acide et de peroxyde assez bas témoignent de la parfaite stabilité des huiles. Les indices de structure (indices d'iode et de saponification) relativement élevées reflètent la richesse des huiles étudiées en acides gras insaturés à chaîne carbonée moyenne.

Du point de vue de la composition en acides gras, il ressort que les huiles de glands se caractérisent par la présence d'un large éventail d'acides gras caractéristiques des huiles végétales (C14 : 0 à C22 : 0). Les huiles étudiées sont relativement riches en acides gras insaturés AGI (84.2 %), constitués en grande partie d'acide oléique (60-63.2 %) et d'acide linoléique (18-23 %), ce qui montrent l'importance de ces huiles du point de vue alimentaire et cosmétique. Les acides gras saturés à faible teneur (15,5-15.7 %) sont représentés principalement par l'acide palmitique (13.1-13.7 %) et l'acide stéarique (1,7-2.2 %).

La présente étude montre aussi que les huiles de gland sont une source riche en tocophérols, principalement l'homologue  $\alpha$  (*Q. rotundifolia*) et  $\gamma$  (*Q. fageinea*). Le taux global en tocophérols est très intéressant puisqu'il atteint 2693 mg/kg d'huile. Cette richesse des huiles étudiées en tocophérols leur confère une grande stabilité contre l'oxydation et une aptitude vitaminique assurée.

Pour ce qui est de la composition en stérols, il ressort que les huiles de glands se caractérisent par des pourcentages élevés de  $\beta$ -sitostérol (82,44-88,8 %).

Une richesse des huiles étudiées en polyphénols totaux (177.85-297.15 mg EAG/kg d'huile), en flavonoïdes (78.5-90.4 mg EC/Kg) et en caroténoïdes (24.96 - 36.78 mg/kg) a été révélée.

L'étude des propriétés antioxydantes révèle que toutes ces huiles manifestent une forte activité et plus particulièrement l'huile de *Q. fageinea*.

### **Les limites et les défis de l'utilisation des huiles de glands pour les applications industrielles,**

Les conditions environnementales et la tendance à produire des fruits, et leur impact sur le rendement en huile des glands n'ont pas été pris en considération dans cette étude et il n'existe pas d'autres rapports publiés concernant ces facteurs. Le manque de cette information est un grand défi pour l'industrie dans la perspective de l'utilisation à long terme des glands comme une source d'huile, ce qui exige donc des études supplémentaires.

De plus, des recherches plus approfondies devraient se concentrer sur la production d'une huile de glands de meilleure qualité, comme l'application de techniques plus innovantes et optimisées. De plus, d'autres études doivent être menées pour déterminer la toxicité, la biodisponibilité et la bio-accessibilité de ces huiles avant d'envisager leur utilisation à des fins alimentaires.

Du point de vue composition en acides gras, en tocophérols et de l'activité antioxydante de ces deux huiles extraites des deux espèces, elles pourront être considérées pour être ingrédient afin de former une huile éuion cosmétique en particulier pour l'huile de glands de *Q. fageinea* du fait de sa richesse en tocophérols.

### Références

- [1] D. A. Bainbridge, « Acorns as food: history, use, recipes, and bibliography », *Calif USA Sierra Nat. Prints*, 2001.
- [2] W. M. Al-Rousan, R. Y. Ajo, K. M. Al-Ismail, A. Attlee, R. R. Shaker, et T. M. Osaili, « Characterization of Acorn Fruit Oils Extracted from Selected Mediterranean Quercus Species », *Grasas Aceites*, vol. 64, n° 5, p. 554-560, déc. 2013, doi: 10.3989/gya.023313.

- [3] I. M. G. Lopes et M. G. Bernardo-Gil, « Characterisation of acorn oils extracted by hexane and by supercritical carbon dioxide », *Eur. J. LIPID Sci. Technol.*, vol. 107, n° 1, p. 12-19, janv. 2005, doi: 10.1002/ejlt.200401039.
- [4] W. M. Al-Rousan, R. Y. Ajo, K. M. Al-Ismail, A. Attlee, R. R. Shaker, et T. M. Osaili, « Characterization of Acorn Fruit Oils Extracted from Selected Mediterranean Quercus Species », *Grasas Aceites*, vol. 64, n° 5, p. 554-560, déc. 2013, doi: 10.3989/gya.023313.
- [5] M. Taib, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Acorn Oil: Chemistry and Functionality », *J. Food Qual.*, vol. 2020, p. 1-11, déc. 2020, doi: 10.1155/2020/8898370.
- [6] M. Charef, M. Yousfi, M. Saidi, et P. Stocker, « Determination of the Fatty Acid Composition of Acorn (*Quercus*), *Pistacia lentiscus* Seeds Growing in Algeria », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, n° 10, p. 921-924, oct. 2008, doi: 10.1007/s11746-008-1283-1.
- [7] S. Rakić, D. Povrenović, V. Tešević, M. Simić, et R. Maletić, « Oak acorn, polyphenols and antioxidant activity in functional food », *J. Food Eng.*, vol. 74, n° 3, p. 416-423, juin 2006, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.057.
- [8] F. Rabhi, M. Narváez-Rivas, N. Tlili, S. Boukhchina, et M. León-Camacho, « Sterol, aliphatic alcohol and tocopherol contents of *Quercus ilex* and *Quercus suber* from different regions », *Ind. Crops Prod.*, vol. 83, p. 781-786, mai 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.11.020.
- [9] J. J. Salas, M. A. Bootello, E. Martínez-Force, et R. Garcés, « Tropical vegetable fats and butters: properties and new alternatives », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 16, n° 4-5-6, p. 254-258, juill. 2009, doi: 10.1051/ocl.2009.0278.
- [10] F. Shahidi, « Quality assurance of fats and oils », *Baileys Ind. Oil Fat Prod.*, 2005.
- [11] E. Choe et D. B. Min, « Mechanisms and factors for edible oil oxidation », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 5, n° 4, p. 169-186, 2006.
- [12] J. M. Lecerf, « Les huiles végétales: Particularités et utilités », *Médecine Mal. Métaboliques*, vol. 5, n° 3, p. 257-262, 2011.
- [13] A. Karleskind et J.-P. Wolff, « Oils and fats manual. A comprehensive treatise: properties, production, applications », 1996.
- [14] O. Morin et X. Pagès-Xatart-Parès, « Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, n° 2, p. 63-75, mars 2012, doi: 10.1051/ocl.2012.0446.
- [15] A. Adlouni, « L'huile d'argan, de la nutrition à la santé », *Phytothérapie*, vol. 8, n° 2, p. 89-97, avr. 2010, doi: 10.1007/s10298-010-0538-9.
- [16] M.-I. Covas *et al.*, « The Effect of Polyphenols in Olive Oil on Heart Disease Risk Factors », p. 11.
- [17] N. Combe et A. Rossignol-Castera, « Huiles végétales et friture », *Cah. Nutr. Diététique*, vol. 45, n° 6, p. S44-S51, déc. 2010, doi: 10.1016/S0007-9960(10)70007-9.
- [18] Z. Ghouila, M. Sehailia, et S. Chemat, « Vegetable Oils and Fats: Extraction, Composition and Applications », in *Plant Based "Green Chemistry 2.0"*, Y. Li et F. Chemat, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2019, p. 339-375. doi: 10.1007/978-981-13-3810-6\_12.

- [19] H. Keskin Çavdar, « Active Compounds, Health Effects, and Extraction of Unconventional Plant Seed Oils », in *Plant and Human Health, Volume 2*, M. Ozturk et K. R. Hakeem, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 245-285. doi: 10.1007/978-3-030-03344-6\_10.
- [20] M. Hilali, Z. Charrouf, A. E. A. Soulhi, L. Hachimi, et D. Guillaume, « Detection of Argan Oil Adulteration Using Quantitative Campesterol GC-Analysis », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, n° 8, p. 761-764, août 2007, doi: 10.1007/s11746-007-1084-y.
- [21] P. J. D. Bouic et J. H. Lamprecht, « Plant Sterols and Sterolins: A Review of Their Immune-Modulating Properties », *Altern. Med. Rev.*, vol. 4, n° 3, p. 9, 1999.
- [22] Y. A. Tan, K. S. Low, et C. L. Chong, « Rapid determination of chlorophylls in vegetable oils by laser-based fluorometry », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 66, n° 4, p. 479-484, 1994, doi: 10.1002/jsfa.2740660409.
- [23] B. Gandul-Rojas et M. I. Minguéz-Mosquera, « Chlorophyll and Carotenoid Composition in Virgin Olive Oils from Various Spanish Olive Varieties », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 72, n° 1, p. 31-39, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-0010(199609)72:1<31::AID-JSFA619>3.0.CO;2-5.
- [24] M. Rahmani et A. S. Csallany, « Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 75, n° 7, p. 837-843, juill. 1998, doi: 10.1007/s11746-998-0234-1.
- [25] M. Rahmani, « Mise au point sur le rôle des pigments chlorophylliens dans la photo-oxydation de l'huile d'olive vierge », *Olivae*, vol. 26, p. 30-32, 1989.
- [26] « Zitoun Terki, Seloua et Bouldjennet Safia.pdf ».
- [27] P. M. Bounkhel, D. R. Belhattab, P. H. Laouar, et D. F. Rouabah, « Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes « Phoenix dactylifera L. » », p. 110.
- [28] A. Ismail, Z. Marjan, et C. Foong, « Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables », *Food Chem.*, vol. 87, n° 4, p. 581-586, oct. 2004, doi: 10.1016/j.foodchem.2004.01.010.
- [29] K. Chira, J.-H. Suh, C. Saucier, et P.-L. Teissèdre, « Les polyphénols du raisin », *Phytothérapie*, vol. 6, n° 2, p. 75-82, avr. 2008, doi: 10.1007/s10298-008-0293-3.
- [30] J.-J. Macheix, A. Fleuriot, et C. Jay-Allemand, *Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [31] M. Mariam. Eco-extraction, étude phytochimique et activité antioxydant d'extraits bioactifs de la fleur d'Opuntia ficus-barbarica cultivée au Maroc 2021. Thèse de doctorat. Maroc.
- [32] R. Farhoosh, S. Einafshar, et P. Sharayei, « The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils », *Food Chem.*, vol. 115, n° 3, p. 933-938, août 2009, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.01.035.
- [33] E. Tripoli, M. Giammanco, G. Tabacchi, D. Di Majo, S. Giammanco, et M. La Guardia, « The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health », *Nutr. Res. Rev.*, vol. 18, n° 1, p. 98-112, juin 2005, doi: 10.1079/NRR200495.
- [34] M. F. King, L. C. Boyd, et B. W. Sheldon, « Antioxidant properties of individual phospholipids in a salmon oil model system », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 69, n° 6, p. 545-551, juin 1992, doi: 10.1007/BF02636106.
- [35] « valesco.pdf ».
- [36] R. C. Zambiasi, « Effect of endogenous minor components on the oxidative stability of vegetable oils », *Lipid Technol*, vol. 10, p. 58-62, 1998.

- [37] M.-E. Lucchesi, « Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes  
Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles », phdthesis, Université de la Réunion, 2005. Consulté le: janv. 02, 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00118895>
- [38] G. Cravotto, L. Boffa, S. Mantegna, P. Perego, M. Avogadro, et P. Cintas, « Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, n° 5, p. 898-902, juill. 2008, doi: 10.1016/j.ultsonch.2007.10.009.
- [39] B. G. Terigar, S. Balasubramanian, C. M. Sabliov, M. Lima, et D. Boldor, « Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale », *J. Food Eng.*, vol. 104, n° 2, p. 208-217, mai 2011, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.12.012.
- [40] A. M. Goula, M. Ververi, A. Adamopoulou, et K. Kaderides, « Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, p. 821-830, janv. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.07.022.
- [41] B. A. Weggler, B. Gruber, P. Teehan, R. Jaramillo, et F. L. Dorman, « Chapter 5 - Inlets and sampling », in *Separation Science and Technology*, vol. 12, N. H. Snow, Éd. Academic Press, 2020, p. 141-203. doi: 10.1016/B978-0-12-813745-1.00005-2.
- [42] F. Fine, M. A. Vian, A.-S. F. Tixier, P. Carre, X. Pages, et F. Chemat, « Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses », *OCL*, vol. 20, n° 5, Art. n° 5, sept. 2013, doi: 10.1051/ocl/2013020.
- [43] S. P. Jeevan Kumar, G. Vijay Kumar, A. Dash, P. Scholz, et R. Banerjee, « Sustainable green solvents and techniques for lipid extraction from microalgae: A review », *Algal Res.*, vol. 21, p. 138-147, janv. 2017, doi: 10.1016/j.algal.2016.11.014.
- [44] M.-E. Cuvelier et M.-N. Maillard, « Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, n° 2, p. 125-132, mars 2012, doi: 10.1051/ocl.2012.0440.
- [45] M. Taib, Y. Rezzak, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Medicinal Uses, Phytochemistry, and Pharmacological Activities of Quercus Species », *Evid. Based Complement. Alternat. Med.*, vol. 2020, p. e1920683, juill. 2020, doi: 10.1155/2020/1920683.
- [46] R. Beltrão Martins, I. Gouvinhas, M. C. Nunes, J. Alcides Peres, A. Raymundo, et A. I. R. N. A. Barros, « Acorn Flour as a Source of Bioactive Compounds in Gluten-Free Bread », *Molecules*, vol. 25, n° 16, p. 3568, août 2020, doi: 10.3390/molecules25163568.
- [47] A. F. Vinha, J. C. M. Barreira, A. S. G. Costa, et M. B. P. P. Oliveira, « A New Age for *Quercus* spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns: Phytochemistry and bioactivity of acorns... », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 15, n° 6, p. 947-981, nov. 2016, doi: 10.1111/1541-4337.12220.
- [48] F. Z. Makhlof, G. Squeo, M. Barkat, A. Trani, et F. Caponio, « Antioxidant activity, tocopherols and polyphenols of acorn oil obtained from *Quercus* species grown in Algeria », *Food Res. Int.*, vol. 114, p. 208-213, déc. 2018, doi: 10.1016/j.foodres.2018.08.010.
- [49] F. Z. Makhlof, G. Squeo, M. Barkat, A. Pasqualone, et F. Caponio, « Comparative study of total phenolic content and antioxidant properties of *Quercus* fruit: flour and oil », *North Afr. J. Food Nutr. Res.*, vol. 3, n° 1, p. 148-158, juin 2019.
- [50] A. O. C. Society, *Official methods and recommended practices of the AOCS*. American Oil Chemists' Society, 1997.
- [51] J. Loiseau, « Techniques de laboratoire », 1963.

- [52] T. L. V. Ulbricht et D. A. T. Southgate, « Coronary heart disease: seven dietary factors », *The lancet*, vol. 338, n° 8773, p. 985-992, 1991.
- [53] J. Chen et H. Liu, « Nutritional Indices for Assessing Fatty Acids: A Mini-Review », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, n° 16, p. 5695, août 2020, doi: 10.3390/ijms21165695.
- [54] S. Gharby, H. Harhar, Z. Bouzoubaa, A. Asdadi, A. El Yadini, et Z. Charrouf, « Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco », *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, vol. 16, n° 2, p. 105-111, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jssas.2015.03.004.
- [55] G. Squeo, R. Silletti, C. Summo, V. M. Paradiso, A. Pasqualone, et F. Caponio, « Influence of calcium carbonate on extraction yield and quality of extra virgin oil from olive (*Olea europaea* L. cv. Coratina) », *Food Chem.*, vol. 209, p. 65-71, oct. 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.04.028.
- [56] G. Squeo *et al.*, « Assessment of the Influence of the Decanter Set-up During Continuous Processing of Olives at Different Pigmentation Index », *Food Bioprocess Technol.*, vol. 10, n° 3, p. 592-602, mars 2017, doi: 10.1007/s11947-016-1842-7.
- [57] M. Didi, « Evaluation of the antioxidant activity of the coffee parchment », *Sci. Study Res.*, 2020.
- [58] M. F. Ramadan, « Rapid antiradical method for screening deep fried oils », *J. Für Verbraucherschutz Leb.*, vol. 5, n° 1, p. 47-50, févr. 2010, doi: 10.1007/s00003-009-0509-y.
- [59] G. Difonzo *et al.*, « Green extracts from Coratina olive cultivar leaves: Antioxidant characterization and biological activity », *J. Funct. Foods*, vol. 31, p. 63-70, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jff.2017.01.039.
- [60] A. Zulueta, M. J. Esteve, et A. Frígola, « ORAC and TEAC assays comparison to measure the antioxidant capacity of food products », *Food Chem.*, vol. 114, n° 1, p. 310-316, mai 2009, doi: 10.1016/j.foodchem.2008.09.033.
- [61] S. Silva, E. M. Costa, A. Borges, A. P. Carvalho, M. J. Monteiro, et M. M. E. Pintado, « Nutritional characterization of acorn flour (a traditional component of the Mediterranean gastronomic folklore) », *J. Food Meas. Charact.*, vol. 10, n° 3, p. 584-588, sept. 2016, doi: 10.1007/s11694-016-9340-1.
- [62] A. F. Vinha, A. S. G. Costa, J. C. M. Barreira, R. Pacheco, et M. B. P. P. Oliveira, « Chemical and antioxidant profiles of acorn tissues from *Quercus* spp.: Potential as new industrial raw materials », *Ind. Crops Prod.*, vol. 94, p. 143-151, déc. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.08.027.
- [63] P. Górnas *et al.*, « Sustainable valorization of oak acorns as a potential source of oil rich in bioactive compounds », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 128, p. 244-250, août 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.06.003.
- [64] K. A. Wagon, « Acorns as feed for range cattle », *West. Livest. J.*, vol. 25, n° 6, p. 92-94, 1946.
- [65] C. B. Wolf, « California wild tree crops. », *Calif. Wild Tree Crops*, 1945.
- [66] H. L. Short, « Composition and squirrel use of acorns of black and white oak groups », *J. Wildl. Manag.*, p. 479-483, 1976.
- [67] R. D. C. DU CODEX, « codex alimentarius commission », 1989.
- [68] R. J. Hamilton et J. B. Rossell, « Analysis of oils and fats », Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

- [69] A. Benguendouz *et al.*, « CHARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE D'ARGAN PREPAREE A PARTIR DES FRUITS D'ARGANIA SPINOSA (L.) RECOLTES DANS LA WILAYA DE MOTAGANEM (ALGERIE) », vol. 11, p. 9, 2017.
- [70] L. Abaza, M. Msallem, D. Daoud, et M. Zarrouk, « Caractérisation des huiles de sept variétés d'olivier tunisiennes », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, mars 2002, doi: 10.1051/ocl.2002.0174.
- [71] K. Tanouti, H. Serghini-Caid, M. Sindic, J.-P. Wathelet, et A. Elamrani, « Volatile Compounds, Profiles of Virgin Olive Oils Produced In the Eastern Morocco: Oxidative Stability and Sensory Defects », *J. Food Res.*, vol. 1, n° 4, oct. 2012, doi: 10.5539/jfr.v1n4p194.
- [72] S. Marmesat, A. Morales, J. Velasco, M. V. Ruiz-Méndez, et M. C. Dobarganes, « Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation », *Grasas Aceites*, vol. 60, n° 2, p. 155-160, juin 2009, doi: 10.3989/gya.096908.
- [73] J. WOLF, « Manuel chis corps gras », *KARLESKIND-Éd Lavoisier Paris*, 1992.
- [74] H. J. Duel, « The lipids: their chemistry and biochemistry », *Inter Sci. Publ.*, vol. 1, p. 53-57, 1951.
- [75] P. Górnas *et al.*, « Sustainable valorization of oak acorns as a potential source of oil rich in bioactive compounds », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 128, p. 244-250, août 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.06.003.
- [76] D. Tejerina, S. García-Torres, M. Cabeza de Vaca, F. M. Vázquez, et R. Cava, « Acorns (*Quercus rotundifolia* Lam.) and grass as natural sources of antioxidants and fatty acids in the “montanera” feeding of Iberian pig: Intra- and inter-annual variations », *Food Chem.*, vol. 124, n° 3, p. 997-1004, févr. 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.07.058.
- [77] H. Karabas, « Biodiesel production from crude acorn (*Quercus frainetto* L.) kernel oil: An optimisation process using the Taguchi method », *Renew. Energy*, vol. 53, p. 384-388, mai 2013, doi: 10.1016/j.renene.2012.12.002.
- [78] P. T. Chan et P. Matanjun, « Chemical composition and physicochemical properties of tropical red seaweed, *Gracilaria changii* », *Food Chem.*, vol. 221, p. 302-310, avr. 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.066.
- [79] X. Zhang *et al.*, « Fatty acid composition analyses of commercially important fish species from the Pearl River Estuary, China », *PLOS ONE*, vol. 15, n° 1, p. e0228276, janv. 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0228276.
- [80] B. L. Rodrigues, A. C. V. da C. S. Canto, M. P. da Costa, F. A. da Silva, E. T. Mársico, et C. A. Conte-Junior, « Fatty acid profiles of five farmed Brazilian freshwater fish species from different families », *PLOS ONE*, vol. 12, n° 6, p. e0178898, juin 2017, doi: 10.1371/journal.pone.0178898.
- [81] M. Hernández-Martínez, T. Gallardo-Velázquez, G. Osorio-Revilla, E. Castañeda-Pérez, et K. Uribe-Hernández, « Characterization of Mexican Fishes According to Fatty Acid Profile and Fat Nutritional Indices », *Int. J. Food Prop.*, vol. 19, n° 6, p. 1401-1412, juin 2016, doi: 10.1080/10942912.2015.1079787.
- [82] F. Hashempour-Baltork, M. Torbati, S. Azadmard-Damirchi, et G. Peter Savage, « Chemical, Rheological and Nutritional Characteristics of Sesame and Olive Oils Blended with Linseed Oil », *Adv. Pharm. Bull.*, vol. 8, n° 1, p. 107-113, mars 2018, doi: 10.15171/apb.2018.013.

- [83] M. Granado-Casas et D. Mauricio, « Oleic Acid in the Diet and What It Does: Implications for Diabetes and Its Complications », in *Bioactive Food as Dietary Interventions for Diabetes*, Elsevier, 2019, p. 211-229. doi: 10.1016/B978-0-12-813822-9.00014-X.
- [84] E. Cantos, J. C. Espín, C. López-Bote, L. de la Hoz, J. A. Ordóñez, et F. A. Tomás-Barberán, « Phenolic Compounds and Fatty Acids from Acorns (*Quercus* spp.), the Main Dietary Constituent of Free-Ranged Iberian Pigs », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 21, p. 6248-6255, oct. 2003, doi: 10.1021/jf030216v.
- [85] F. Hashempour-Baltork, M. Torbati, S. Azadmard-Damirchi, et G. P. Savage, « Vegetable oil blending: A review of physicochemical, nutritional and health effects », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 57, p. 52-58, nov. 2016, doi: 10.1016/j.tifs.2016.09.007.
- [86] M. Choudhary, K. Grover, et G. Kaur, « Development of rice bran oil blends for quality improvement », *Food Chem.*, vol. 173, p. 770-777, avr. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2014.10.051.
- [87] M. Ramadan et J.-T. Mörsel, « Oil composition of coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruit-seeds », *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 215, n° 3, p. 204-209, sept. 2002, doi: 10.1007/s00217-002-0537-7.
- [88] S. Crane, G. Aurore, H. Joseph, Z. Mouloungui, et P. Bourgeois, « Composition of fatty acids triacylglycerols and unsaponifiable matter in *Calophyllum calaba* L. oil from Guadeloupe », *Phytochemistry*, vol. 66, n° 15, p. 1825-1831, août 2005, doi: 10.1016/j.phytochem.2005.06.009.
- [89] R. S. Dodd, Z. A. Rafii, et S. Bojovic, « Chemosystematic study of hybridization in californian live oak: Acorn steroids », *Biochem. Syst. Ecol.*, vol. 21, n° 4, p. 467-473, juin 1993, doi: 10.1016/0305-1978(93)90106-2.
- [90] K. H. Pegel, « The importance of sitosterol and sitosterolin in human and animal nutrition », vol. 93, p. 6, 1997.
- [91] D. C. Nieman, « Exercise, Infection, and Immunity », *Int. J. Sports Med.*, vol. 15, n° S 3, p. S131-S141, oct. 1994, doi: 10.1055/s-2007-1021128.
- [92] K. F. Klippel, D. M. Hiltl, B. Schipp, et for the German BPH-Phyto study group, « A multicentric, placebo-controlled, double-blind clinical trial of  $\beta$ -sitosterol (phytosterol) for the treatment of benign prostatic hyperplasia », *BJU Int.*, vol. 80, n° 3, p. 427-432, sept. 1997, doi: 10.1046/j.1464-410X.1997.t01-1-00362.x.
- [93] D. Kritchevsky et S. C. Chen, « Phytosterols—health benefits and potential concerns: a review », *Nutr. Res.*, vol. 25, n° 5, p. 413-428, mai 2005, doi: 10.1016/j.nutres.2005.02.003.
- [94] J. Plat, J. A. Nichols, et R. P. Mensink, « Plant sterols and stanols: effects on mixed micellar composition and LXR (target gene) activation », *J. Lipid Res.*, vol. 46, n° 11, p. 2468-2476, nov. 2005, doi: 10.1194/jlr.M500272-JLR200.
- [95] S. C. Chew, « Cold-pressed rapeseed (*Brassica napus*) oil: Chemistry and functionality », *Food Res. Int.*, vol. 131, p. 108997, mai 2020, doi: 10.1016/j.foodres.2020.108997.
- [96] C. I. G. Tuberoso, A. Kowalczyk, E. Sarritzu, et P. Cabras, « Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use », *Food Chem.*, vol. 103, n° 4, p. 1494-1501, janv. 2007, doi: 10.1016/j.foodchem.2006.08.014.
- [97] T. Akcan, R. Gökçe, M. Asensio, M. Estévez, et D. Morcuende, « Acorn (*Quercus* spp.) as a novel source of oleic acid and tocopherols for livestock and humans: discrimination of selected species from Mediterranean forest », *J. Food Sci. Technol.*, vol. 54, n° 10, p. 3050-3057, sept. 2017, doi: 10.1007/s13197-017-2740-3.



- [98] J. Ju *et al.*, « Cancer-preventive activities of tocopherols and tocotrienols », *Carcinogenesis*, vol. 31, n° 4, p. 533-542, avr. 2010, doi: 10.1093/carcin/bgp205.
- [99] M. L. Sofiane, « Extraction et caractérisation physico- chimique de l'huile de graines de *Moringa oleifera* », p. 115.
- [100] S. T. Mayne, « Beta-carotene, carotenoids, and disease prevention in humans », *FASEB J.*, vol. 10, n° 7, p. 690-701, mai 1996, doi: 10.1096/fasebj.10.7.8635686.
- [101] J. T. Landrum et R. A. Bone, « Lutein, Zeaxanthin, and the Macular Pigment », *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 385, n° 1, p. 28-40, janv. 2001, doi: 10.1006/abbi.2000.2171.
- [102] M. G. Ferruzzi et J. Blakeslee, « Digestion, absorption, and cancer preventative activity of dietary chlorophyll derivatives », *Nutr. Res.*, vol. 27, n° 1, p. 1-12, janv. 2007, doi: 10.1016/j.nutres.2006.12.003.
- [103] M. Mezghache, C. Henchiri, L. Martine, O. Berdeaux, N. Aouf, et P. Juaneda, « Contribution à l'étude de la fraction insaponifiable de trois huiles d'olive issues des variétés Guasto, Rougette et Blanquette plantés dans l'est algérien », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 17, n° 5, Art. n° 5, sept. 2010, doi: 10.1051/ocl.2010.0330.
- [104] E. Psomiadou et M. Tsimidou, « Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, n° 4, p. 716-721, févr. 2002, doi: 10.1021/jf0108462.
- [105] Y. Zarroug, J. Sriti, M. Boulares, J. Mejri, D. Sfayhi, G. Hamdaoui, ... & M. Kharrat (2021). Chemical composition and sterol profile of Tunisian *Quercus ilex* oil. *RIVISTA ITALIANA DELLE SOSTANZE GRASSE*, 98(2), 145-153..
- [107] K. Pedneault, A. Leonharts, A. Gosselin, A. Ramputh, et J. T. Arnason, « Influence de la culture hydroponique de quelques plantes médicinales sur la croissance et la concentration en composés secondaires des organes végétaux », in *Texte de conférence. Canada*, 2001, p. 1-5.
- [108] A. Tamborrino *et al.*, « Industrial trials on coadjuvants in olive oil extraction process: Effect on rheological properties, energy consumption, oil yield and olive oil characteristics », *J. Food Eng.*, vol. 205, p. 34-46, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2017.02.019.
- [109] A. de Torres, F. Espínola, M. Moya, S. Alcalá, A. M. Vidal, et E. Castro, « Assessment of phenolic compounds in virgin olive oil by response surface methodology with particular focus on flavonoids and lignans », *LWT*, vol. 90, p. 22-30, avr. 2018, doi: 10.1016/j.lwt.2017.12.003.
- [110] M. Baldioli, M. Servili, G. Perretti, et G. F. Montedoro, « Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, n° 11, p. 1589-1593, nov. 1996, doi: 10.1007/BF02523530.
- [111] R. Aparicio, L. Roda, M. A. Albi, et F. Gutiérrez, « Effect of Various Compounds on Virgin Olive Oil Stability Measured by Rancimat », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 47, n° 10, p. 4150-4155, oct. 1999, doi: 10.1021/jf9812230.
- [112] F. Medini, H. Fellah, R. Ksouri, et C. Abdelly, « Total phenolic, flavonoid and tannin contents and antioxidant and antimicrobial activities of organic extracts of shoots of the plant *Limonium delicatulum* », *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 8, n° 3, p. 216-224, juill. 2014, doi: 10.1016/j.jtusci.2014.01.003.
- [113] İ. Gülçin, Z. Huyut, M. Elmastaş, et H. Y. Aboul-Enein, « Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid », *Arab. J. Chem.*, vol. 3, n° 1, p. 43-53, janv. 2010, doi: 10.1016/j.arabjc.2009.12.008.

- [114] N. Turkmen, Y. S. Velioglu, F. Sari, et G. Polat, « Effect of Extraction Conditions on Measured Total Polyphenol Contents and Antioxidant and Antibacterial Activities of Black Tea », *Molecules*, vol. 12, n° 3, Art. n° 3, mars 2007, doi: 10.3390/12030484.
- [115] M. Servili *et al.*, « Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure », *Inflammopharmacology*, vol. 17, n° 2, p. 76-84, avr. 2009, doi: 10.1007/s10787-008-8014-y.
- [116] M. Benlemlih et J. Ghanam, « Polyphénols d'huile d'olive », *Trésor Sante*, 2012.
- [117] D. A. Bainbridge, « Use of Acorns for Food in California: Past, Present, Future », p. 10.

---

*Chapitre III : Composition nutritionnelle et  
Caractérisation des amidons de glands*

---

## **1. Introduction**

En tant que source énergétique et protéique, les aliments à base de blé demeurent la principale nourriture des humains. Actuellement, la préparation des produits céréaliers à base de blé tendre (*Triticum aestivum L*) est très répandue dans l'industrie agroalimentaire. L'amélioration de la qualité nutritionnelle des pains par l'utilisation des ingrédients fonctionnels est un objectif recherché par les boulangers. Les glands 'super-aliments' apparaissent couramment comme ingrédients fonctionnels [1]–[3].

En général, les glands sont décrits comme un nouvel "aliment sain", contenant environ 48% à 50% d'amidon, 2% à 5% de protéines, et généralement une faible teneur en lipides, présentant une valeur nutritionnelle plus élevée que les céréales [4], [5], [3], [6]. Leur teneur en amidon et autres glucides, ainsi que des fibres, des protéines et des vitamines (principalement A et E), les rend aptes à être utilisés comme une source importante d'énergie alimentaire [3], [7]. En raison de l'absence de gluten, la farine de gland a été proposée comme un nouvel ingrédient pour la production d'aliments sans gluten, tels que le pain et les biscuits [8]–[10]. L'utilisation de la farine de gland a également été proposée dans la production de pain à base de blé et d'orge [11]. L'amidon est le principal biopolymère dans les glands. De nombreux travaux ont montré l'influence du génotype, des conditions agropédoclimatiques, et des méthodes d'isolement sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons disponibles sur les marchés [12] [13],[14], [15],[16],[17],[18]. Cependant, ces propriétés sont moins étudiées chez les amidons des glands[19]. L'absence de connaissances systématiques sur l'amidon des glands entrave considérablement le développement des glands en tant qu'une source prometteuse et potentielle de l'amidon. En conséquence, un intérêt grandissant est porté actuellement à la caractérisation des divers amidons en vue de rechercher des propriétés particulières (sous leur forme native ou modifiée) qui pourront concurrencer les amidons disponibles sur les marchés.

Ainsi, La présente étude a pour objectif d'évaluer d'une part la valeur nutritionnelle et la composition chimique de la farine de gland ainsi que leur activité antioxydante et d'autres part d'étudier les principales caractéristiques et propriétés de l'amidon des glands dans le but de les valoriser en technologie alimentaire et en nutrition.

## **2. Composition de la farine de glands et valeur nutritionnelle par rapport aux farines de céréales conventionnelles**

Le contenu en éléments nutritifs des farines de gland varie considérablement d'une espèce à l'autre. Cette variation pourrait être expliquée par des aspects génétiques et physiologiques (tels que le degré de maturation), mais aussi par plusieurs facteurs extrinsèques, tels que la

composition du sol, le climat et l'origine géographique. Le tableau 19 résume la composition de farines de céréales conventionnelles en comparaison avec la farine de gland.

La composition chimique de la farine de gland se distingue principalement aux farines de céréales par une teneur élevée en lipide, fibres et des cendres et une faible teneur en protéines. La teneur en protéines de la farine de gland est de deux à trois fois inférieure à celle de la farine entière de seigle, de sarrasin blé ou d'avoine (Tableau 19). L'allergie au gluten ou maladie coeliaque semble être induite par une réaction auto-immune lors de la digestion du gluten, protéine présente notamment dans le blé [20]. Il est impliqué dans la rhéologie boulangère conférant à la mie un aspect alvéolé de par les gaz qui ont été emprisonnés dans la pâte par son réseau lors de la cuisson. La farine de glands est sans gluten, et peut être utilisée dans diverses techniques de transformation habituellement appliquées au blé. Il a été estimé que trois millions d'États-Uniens souffrent de la maladie cœliaque et qu'environ 40 millions de personnes souffrent d'intolérance ou de sensibilité au gluten[21]. Il y a un besoin important d'aliments sans gluten ; une alternative qui peut être un marché idéal pour les farines de gland.

La teneur en acides aminés dans les glands[7] est comparable à la teneur de ceux du grain de maïs et elle est environ deux fois plus faible que celle du grain de blé et de grain de seigle [22]. Özcan (2006) [4] a identifié les huit acides aminés essentiels, y compris la leucine (245 mg/100 g) et la lysine (208 mg/100 g) en plus grande quantité. Parmi les acides aminés non essentiels identifiés (asparagine, histidine, alanine, glycine, sérine, glutamine), les quantités les plus élevées ont été trouvées pour l'asparagine (696 mg/100 g) et la glutamine (518 mg/100 g). Compte tenu de la demande en acides aminés recommandée pour les adultes (niveaux développés par la FAO/OMS/UNU (2007) [23], et l'apport de la farine de glands dans les aliments (jusqu'à 60% ; 25% pour obtenir les caractéristiques les plus favorables du produit ; [8], [11], [24]–[28], les teneurs présentées en acides aminés sont insuffisantes et n'ont pas une part significative dans l'alimentation humaine.

Les teneurs en fibres alimentaires chez les glands sont de 10 à 17,9 %, [3]. Elles sont plus élevées que dans le sorgho, le blé et le riz. Ces différences dans la composition des fibres peuvent avoir un impact significatif lorsque le gland est utilisé dans les produits à forte valeur ajoutée dans l'agro-industrie.

La farine de gland se caractérise par une teneur élevée en matières grasses par rapport aux farines couramment utilisées (tableau 19). Comme indiqué précédemment, les acides oléique, palmitique et linoléique sont les principaux acides gras des glands [5], [29]. La présence de pourcentages élevés d'acides oléique et linoléique est toujours digne d'intérêt, compte tenu des avantages thérapeutiques potentiels des acides gras polyinsaturés n-3 et n-6 pour la santé

humaine. Certains de leurs principaux effets sont associés à la modulation du système immunitaire, en particulier notamment en réduisant l'action des composés inflammatoires [30] et à la diminution du risque de maladie cardiovasculaires, tout en contribuant à réduire les niveaux de glucose, de lipoprotéines de basse densité, de fibrinogène et de protéine C-réactive [31].

Les vitamines B hydrosolubles, dont vitamine B1, la vitamine B2 et la vitamine B6, peuvent être aussi trouvées dans la farine de glands. La teneur en vitamines B1 et B6 est négligeable et ne dépasse pas 0,05 mg/100 g, ce qui est beaucoup plus faible que dans les farines de céréales conventionnelles (tableau 19). Les teneurs en vitamine B2 et en folates sont bénéfiques en termes de valeur nutritionnelle. La farine de gland contient 0,13 mg/100 g de vitamine B2 et de 114 µg/100 g de folate [32]. Étant donné que la matière première des farines et des produits céréaliers est caractérisée par une teneur relativement faible en vitamine B2 et, par conséquent, est souvent enrichie en vitamine B2, la farine de glands pourrait être utilisée comme un additif naturel enrichissant en vitamines, notamment dans les produits à base de riz.

D'autres composés lipophiles importants sont détectés dans les glands sont la vitamine E et la provitamine A. La présence de la vitamine E (principalement sous la forme de  $\gamma$ -tocophérol, comme déjà décrit) est une caractéristique avantageuse, car elle a plusieurs effets biologiques importants. Des études épidémiologiques récentes ont révélé que la vitamine E prévient les troubles neurodégénératifs associés à la peroxydation des PUFA et à l'oxydation des protéines, ainsi qu'à d'autres marqueurs, tous causés par le stress oxydatif [33], [34]. En fait, la vitamine E est un puissant antioxydant et un piègeur de radicaux hydroxylés, et exerce d'importantes propriétés anti-inflammatoires dans différents tissus [35], en plus de prévenir les pathologies du vieillissement [36].

Les glands sont également une excellente source de provitamine A [5], puisqu'il a été rapporté qu'une petite quantité de glands garantirait les besoins journaliers recommandés en vitamine A, ce qui pourrait constituer un grand avantage dans les régions (notamment dans certains pays à faible revenu d'Afrique et d'Asie du Sud-Est) où la carence en vitamine A est un problème courant [37]. Cette vitamine est essentielle à la croissance et au développement de l'être humain, en plus de sa contribution au bon fonctionnement du système immunitaire (notamment dans la défense contre les infections) et son action vitale pour préserver l'acuité visuelle. D'autre part, une carence en vitamine A peut conduire à plusieurs troubles tels que la xérophtalmie, la susceptibilité aux infections, l'anémie et la cécité nocturne dans l'enfance, ainsi qu'une faible résistance aux infections [38].

Plusieurs études ont rapporté que la farine de glands est riche en minéraux (tels que P, K, Ca et Mg), qui ne sont pas disponibles dans la farine de blé. [39]–[41]. Raki'c et autres (2006) [39], par exemple, ont décrit des quantités considérables de quantités considérables de Fe, Cu, Zn, et Mn, en plus de Ca, Mg, P, et K dans des niveaux plus faibles, dans les échantillons de glands de *Q. robur*. En outre, la farine de gland est caractérisée par une teneur élevée en Ca et en Fe, qui dépasse la teneur de ces minéraux dans les farines de céréales (en moyenne : quatre et cinq fois plus élevées, respectivement). Outre le Ca et le Fe, la farine de glands contient des quantités importantes de Cu et de Mg. Cent grammes de farine de glands peuvent considérablement couvrir la dose de Cu recommandée (1,3 mg/jour pour les femmes et de 1,6 mg/jour pour les hommes) (EFSA, 2015)[42] et couvrir suffisamment la demande recommandée en Mn de 3 mg/jour).

Les glucides totaux, composés principalement d'amidon, sont les composants chimiques les plus importants dans les farines de gland (30-55g/100g)[19], ce qui constitue une alternative potentielle aux matières premières amyloacées traditionnelles. L'amidon est la principale forme de stockage des hydrates de carbone dans le gland. La teneur en amidon du gland s'échelonne entre 35 et 60 %. L'amidon de gland est constitué de 70 à 80 % d'amylopectine et 30 à 20 % d'amylose. Il est riche en fraction d'amidon résistant (RS) (30,8-41,4%)[19]. Ces dernières années, l'amidon résistant a fait l'objet d'une grande attention pour ses avantages potentiels pour la santé et ses propriétés fonctionnelles [18]. L'amidon de glands en particulier, présente une consistance pâteuse élevée, permettant son utilisation comme ingrédient alimentaire, notamment comme agent épaississant et stabilisant. En fait, l'intérêt pour les nouvelles sources d'amidon s'est accru pour renforcer les applications industrielles. Pour cette raison, les glands pourraient être un ingrédient prometteur pour l'industrie alimentaire, avec un fort potentiel d'utilisation commerciale[43].

### **3. Les applications de la farine de gland**

Plusieurs ont rapporté que les produits à base de farine de glands, sont caractérisés par une teneur plus élevée en fibres alimentaires et en composés minéraux, ainsi que par la teneur en composés phénoliques totaux[8], [28], [44]–[46].

Plusieurs chercheurs ont rapporté que la farine de glands pourrait être une matière première alternative dans la production de pain. Cependant, une évaluation fiable doit être faite pour déterminer l'effet de la farine de glands sur le processus de cuisson et ses propriétés. Comme la farine de glands ne contient pas de gluten, on s'attend à une détérioration des caractéristiques physiques du produit, notamment de ses propriétés texturales. Pour expliquer cela, de

nombreuses études ont été entreprises [7], [26] [27], [43] –[45], dans lesquelles la farine de glands est introduite dans le pain traditionnel dans des proportions variables par rapport à la farine de base.

Il a été rapporté que l'introduction de la farine de glands dans le pain sans gluten a amélioré ses propriétés sensorielles[8], [27], ainsi qu'elle a un effet positif sur l'acceptation du produit[8].

Gondek et al. (2016)[47] ont montré que le pain extrudé fabriqué avec un ajout de 10% de farine de glands était caractérisé par une densité géométrique et un facteur de croustillance plus élevés, avec une plus faible porosité par rapport à l'échantillon de contrôle. Plusieurs études ont rapporté l'incorporation de farine de glands jusqu'à 15% améliore substantiellement les qualités nutritionnelles des produits de boulangerie sans affecter de manière significative leurs propriétés sensorielles et qualitatives[25]–[27], [45].

Des tentatives ont également été faites pour introduire la farine de glands dans des produits de pâtisserie [9], [10], [41], [48]–[50], particulièrement les biscuits, dont la matière doit répondre à des exigences moins que les génoises ou les génoises à structure spongieuse.

Amina et al (2018) [48] et Pasqualone et al. (2019)[49] ont mené des recherches plus approfondies sur l'effet de la farine de glands sur les propriétés du biscuit telles que le diamètre, la surface, l'épaisseur, et l'augmentation du volume pendant le processus de cuisson ainsi que sur le facteur d'étalement. Les résultats obtenus dans les études analysées ne sont pas cohérents. Pasqualone et al. (2019)[49] ont montré un effet limitant de la farine de glands, introduite dans les biscuits de blé, sur l'augmentation de l'épaisseur au cours de la cuisson et un effet positif sur l'augmentation du diamètre, de la surface et du volume au cours de la cuisson ainsi que sur le facteur d'étalement. Dans les recherches menées par Amina et al (2018) [48], l'ajout de farine de glands a augmenté l'épaisseur et le volume des biscuits, mais la perte de poids, le diamètre, le ratio d'étalement et la densité ont été réduits.

L'ajout de la farine de glands a un effet positif sur la valeur nutritionnelle des biscuits. Dans les biscuits sans gluten avec un ajout de glands, un contenu accru de fibres et de minéraux (cendres) a été déterminée par rapport aux échantillons de contrôle[9], [50]. Un avantage important était l'augmentation de l'activité antioxydante et la réduction de l'indice de peroxyde dans les biscuits avec l'ajout de farine de glands par rapport aux échantillons témoins, indépendamment du le type de farine de base [9], [49]–[51]. Ceci est principalement dû à la teneur élevée en composés antioxydants de la farine de glands[9], [49]–[51].

Une revue de la littérature a également montré que l'ajout de farine de glands a des effets sur la saveur des produits de pâtisserie. Il a été rapporté que l'ajout de la farine de gland peut avoir un effet négatif sur le goût et l'arôme des produits finaux [9], [10], [48], [50], [52], ainsi que ses



caractéristiques texturales, ce qui est particulièrement important dans le cas des gâteaux à une structure spongieuse[10], [52].

En fonction du type de produits pâtisseries, un compromis entre la valeur nutritionnelle la plus élevée et le plus faible l'impact sur les propriétés sensorielles et qualitatives peut être atteint à différents niveaux de substitution des farines conventionnelles par de la farine de glands. Dans le cas des biscuits, les chercheurs suggèrent l'ajout de farine de glands à partir de 20% [50] à même 60 % [49]. Toutefois, un ajout nettement inférieur de farine de glands (10 à 15 %) est conseillé pour les gâteaux à structure spongieuse.[10], [41].

**Tableau 19:** Composition chimique de la farine de glands et des farines de céréales conventionnelles

	Farine de blé		Farine de seigle		Farine de sarrasin	Farine d'avoine	Farine de maïs	
	Farine de gland	Complet	Raffinée	Complet				Raffiné
<b>Humidité</b>	5.4-22.05	6.55 -11.7	13.7- 14.5	11.5- 14.5	11.1- 14.5	4.65- 11.7	5.03-10.52	10.9-11.4
<b>Glucides (%)</b>	75.22-84.09	69.5- 73.03	71- 71.3	74-77	76.68-77.4	66- 73.52	61- 61.51	71.14- 76.9
<b>Sucres</b>	n.d.	2.1	1.7	2.31	0.93	n.d.	n.d.	0.6
<b>Protéines</b>	4.32 - 5	9.5 - 13.9	7.8 - 12.6	7.31 - 9.6	5.9 - 6.28	8.73 - 17.4	6.91 - 21.5	5.5 - 6.9
<b>Lipides</b>	8.44 - 13.86	1.3 - 3.6	1.33 - 1.8	1.28 - 2.3	1.7 - 1.9	1.81 - 3.04	4.42 - 6.1	1.22 - 3.9
<b>Principaux acides gras (% de -us les acides gras)</b>								
<b>Acide palmitique</b>	14.09 - 14.98	14.2 - 27.5	18.17 - 19.74	15.95 - 19.41	15.43 - 15.99	14.3 - 15.78	16.5 - 20.62	12.62 - 14.4
<b>Acide stéarique</b>	2.33 - 3.27	0.75 - 2.3	1.04 - 10.41	0.52 - 0.56	0.56 - 0.58	1.7 - 2.08	1.71 - 2	2.07 - 3.2
<b>Acide oléique</b>	59.85 - 60.92	12.73 - 24	15.5 - 31.14	16.39 - 17.34	16.48 - 18.05	34.9 - 36.53	39.2 - 41.85	26.08 - 34.4
<b>Acide linoléique</b>	15.34 - 15.91	49.1 - 61.36	23.74 - 61	54.58 - 56.22	56.09 - 56.17	33.01 - 38.6	26.56 - 38.5	45.2 - 54.73
<b>Acide linoléique</b>	0.63 - 0.84	3.94 - 5.04	1.74 - 3.71	7.15 - 9.19	7.93 - 9.3	2.5 - 3.78	0.71 - 1.4	0.9 - 2.08
<b>Fibres (%)</b>	10.89 - 17.9	4.5 - 12.82	2.9 - 3.9	16.71 - 12.8	6.40 - 8	0.7 - 2.18	4.05 - 6.16	2.62 - 7.3
<b>Cendres</b>	1.81 - 2.04	1.32 - 1.9	0.49 - 0.92	1.2 - 1.91	0.5 - 0.69	1.42 - 2.83	0.82 - 1.93	0.28 - 1.5
<b>Tanins</b>	7.76 - 10.9	n.d	n.d.	n.d.	n.d...	0.38 - 0.42	n.d	n.d
<b>Principales vitamines (/100 g de farine)</b>								
<b>B1</b>	0.02	0.445 - 0.661	0.12 - 0.25	0.235 - 0.42	0.183 - 0.331	0.13-0.37	0.25 - 0.435	0.11 - 0.25
<b>B2</b>	0.13	0.095 - 0.324	0.04 - 0.062	0.128 - 0.251	0.1 - 0.09	0.06-0.22	0.04 - 0.6	0.06 - 0.15
<b>B3</b>	n.d.	5.809 - 6.54	1.250 - 2.29	1.03 - 4.27	0.66 - 0.8	3.16-4.88	0.72	1.43 - 1.9
<b>B6</b>	0.03	0.31 - 0.754	0.044 - 0.17	0.3 - 0.443	0.14 - 0.234	0.15-0.416	0.1 - 0.243	0.11 - 0.37
<b>B9 (total) (µg)</b>	114	27 - 109	18 - 64	44 - 82	23 - 49	54 - 132	30 - 32	25 - 37
<b>Principaux composants minéraux (mg/100 g de farine)</b>								
<b>Calcium</b>	164	30.77 - 35.1	16.9 - 179.77	33 - 37	21 - 26.1	3.2 - 19.77	22.43 - 40.3	3.32 - 7
<b>Cuivre</b>	1.04	0.4 - 2.4	0.12 - 0.15	0.32 - 0.35	0.17 - 0.24	0.3 - 0.57	0.27 - 0.44	0.04 - 0.2
<b>Fer</b>	18.61	2.69 - 3.5	0.63 - 1.6	2.07 - 3.4	1.4 - 1.8	1.79 - 8.24	1.64 - 5.49	0.91 - 2.4
<b>Magnésium</b>	54.2	78.27 - 126	18.69 - 31	89 - 90	29.00 - 53.1	89.8 - 218.87	39.27 - 130.21	31.57 - 93
<b>Manganèse</b>	3.65	2.34 - 3.33	0.38 - 0.83	2.16 - 4.24	1.24 - 1.98	0.27 - 2.11	0.61 - 3.72	0.15 - 0.5
<b>Potassium</b>	379	324 - 399.77	89.89 - 165	396 - 420	190 - 252	156 - 373.44	174.37 - 351	148.7 - 315
<b>Zinc</b>	0.83	1.75 - 3.51	0.66 - 1.36	2.7 - 3.84	1.50 - 1.89	1.15 - 3.09	1.13 - 3.03	0.51 - 1.7

## 4. L'amidon natif et ses propriétés

### 4.1. Généralités sur l'amidon

L'amidon est un sucre polysaccharide de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , composé de deux polymères principales : l'amylose et l'amylopectine. La répartition de ces deux constituants principaux dépend de l'origine botanique[13]. L'amidon contient aussi des composés en quantités

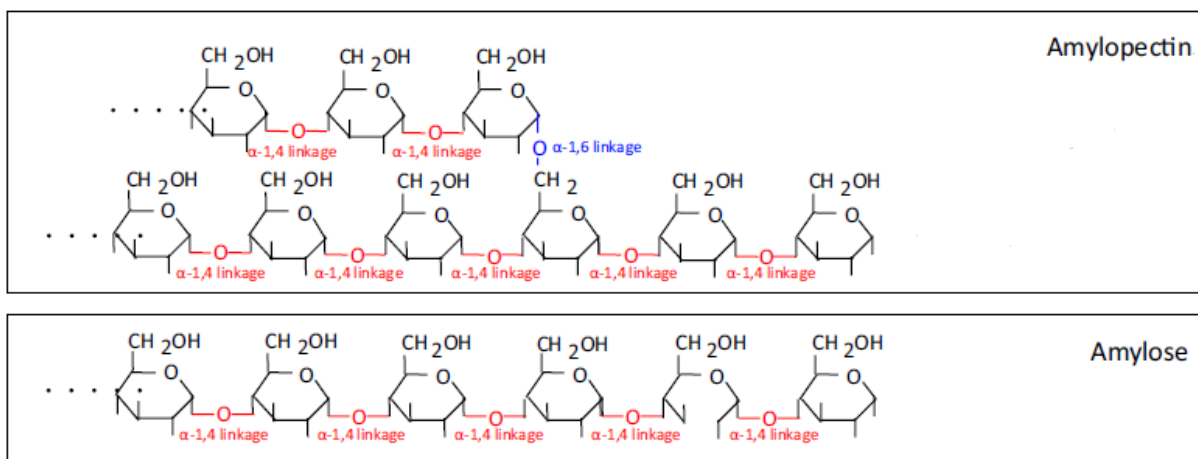
minoritaires comme les protéines, les lipides, et des matières minérales dont les proportions dépendent de l'origine botanique. Les principales sources d'amidon sont les tubercules (pomme de terre, manioc), les céréales (maïs, blé ou riz) et les légumineuses (pois). Après l'extraction L'amidon sera valorisé en tant qu'amidon natif ou bien sera modifié afin d'améliorer ses performances (amidons modifiés) ou sera utilisé pour la production des sirops de glucose. L'amidon trouve essentiellement son utilisation dans le domaine alimentaire (51%),(en tant que épaississant, gélifiant, liant ) mais d'autres domaines d'applications (49%) existent également comme dans l'industrie textile, pharmaceutique ou de la colle.

Les glands peuvent constituer une source non négligeable d'amidon ayant des propriétés intéressantes et qui restent, à l'heure actuelle, inexploitable.

## 4.2. Composition de l'amidon

### 4.2.1. Amylose et amylopectine

L'amidon est composé d'un mélange de deux homopolymères de l' $\alpha$ -D-glucopyrannose: l'amylose, polymère linéaire formé d'unités glucose liées par des liaisons  $\alpha$ -(1-4) et l'amylopectine, polymère fortement ramifié, d'unités glucose avec des liaisons  $\alpha$ -(1,6). Ces deux composés représentent approximativement 98 à 99% du poids sec de l'amidon.



**Figure 19 :** Structure de l'amylose et l'amylopectine.

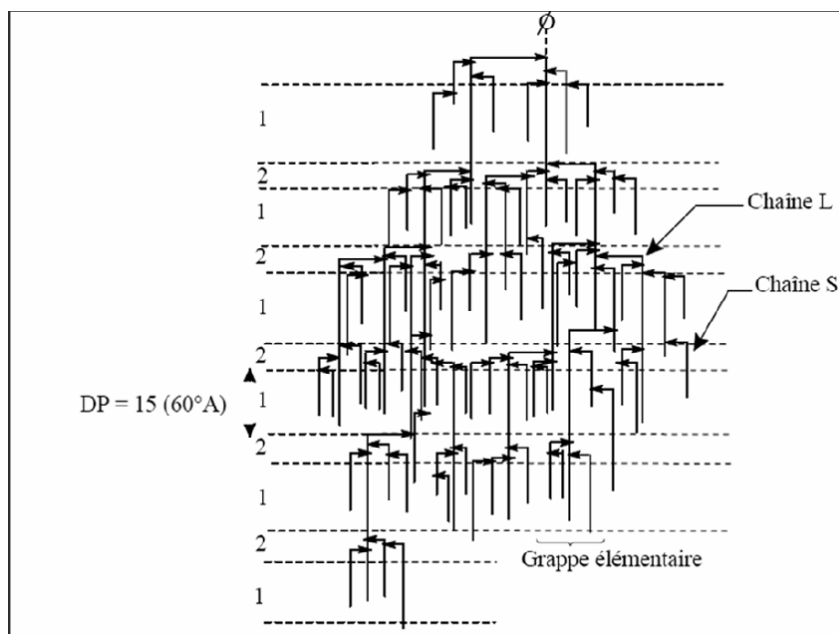
#### 4.2.1.1. Amylose

L'amylose est un polymère essentiellement constitué d'unités de D-glucose liées par des liaisons de types  $\alpha$  : (1 $\rightarrow$ 4). Il contient en moyenne 500 à 6000 unités glycosylé en plusieurs chaînes (1 à 20), avec un degré de polymérisation (DP) moyen qui varie entre 1500 et 6000 [53], [54]. Son poids moléculaire varie entre  $10^5$  et  $10^6$  Daltons (Tableau 20). Du fait de son caractère essentiellement linéaire, l'amylose est susceptible de complexer les molécules

hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). Cette complexation est fondée sur une conformation hélicoïdale (6 glucoses/tour) dans laquelle tous groupements hydrophiles (OH) de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes (H, CH<sub>2</sub>OH) vers l'intérieur conduisant à la formation d'une cavité hydrophobe ( $\varnothing \approx 4,5\text{\AA}$ ). Cette cavité va être le siège d'un phénomène de complexation de l'amylose avec de nombreux composés tels que l'iode moléculaire, certains alcools, les lipides et les agents tensioactifs. L'amylose peut présenter plusieurs formes cristallines avec différentes configurations d'assemblage des hélices. La teneur en amylose des amidons de diverses origines botaniques est généralement comprise entre 20 et 35%, bien que de grandes variations au sein d'une même variété soient possibles. L'amylose a une grande capacité de former des complexes avec les lipides en raison de sa structure hélicoïdale. Il est caractérisé par une aptitude de fixation à l'iode de l'ordre de 20mg pour 100mg d'amylose et d'un maximum d'absorption compris entre 620 et 640nm[53]. Cette complexation avec l'iode est à la base de sa caractérisation analytique[55].

#### **4.2.1.2. Amylopectine**

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon (70-80%). Il s'agit d'une molécule ramifiée où les unités de D- glucose sont principalement liées par des liaisons de types  $\alpha$  : (1→4) et quelques liaisons de types  $\alpha$  : (1→6) (figure 20). Il est caractérisé par des masses moléculaires très élevées ( $10^7$  à  $10^8$  Daltons)[54] qui dépendent de l'origine botanique, du cultivar et des conditions physiologiques. L'amylopectine présente une structure sous forme de grappes et elle est composée de 3 types de chaînes (figure 20) :



**Figure 20:** Chaîne ramifiée d'amylopectine

Du fait de l'encombrement stérique, l'amylopectine n'a pas tendance à recristalliser, et possède de ce fait un pouvoir élevé de rétention d'eau, contrairement à celles d'amylose. Cependant, l'amylose a tendance à former des agrégats semi cristallins insolubles en raison du faible degré de ramification. Les deux biopolymères ont des structures très différentes, l'amylose étant linéaire et l'amylopectine très ramifiée et chacun joue un rôle important dans la fonctionnalité de l'amidon : texture, solubilité, pouvoir adhésif, stabilité du gel, viscosité, résistance au cisaillement, gélatinisation, gonflement au froid et rétrogradation, tout dépend du ratio amylose/amylopectine[53].

**Tableau 20:** les caractéristiques physico-chimiques de l'amylose et l'amylopectine

Les caractéristiques	Amylose	Amylopectine
Masse moléculaire	$10^5$ - $10^6$	$10^7$ - $10^8$
Degré de polymérisation	1500-6000	$3 \times 10^5$ vers $3 \times 10^6$
Solubilité	Variable	Soluble
Formation de complexe	Favorable	Défavorable
Couleur de l'iode après réaction	Bleu	Rouge –violet
Affinité avec l'iode	19%-20%	1%
Diffraction	Crystalline	Amorphe
Digestibilité ( $\beta$ -amylase)	100%	60%

Les teneurs en amylose et en amylopectine varient selon l'origine botanique (Tableau 21). Avec les progrès réalisés dans la biologie moléculaire et la génétique, de nouveaux amidons modifiés peuvent être obtenus avec l'introduction des gènes waxy (cireux), wx (récessif) et Wx

(dominant), et de gènes (à haute teneur en amylose) dans la plante. De nombreuses plantes présentent des amidons conventionnels, mais aussi des amidons cireux (plus de 85 % d'amylopectine) et une teneur élevée en amylose (plus de 40 %) [54].

**Tableau 21:** Teneur en amylose et amylopectine des amidons [54]

<b>Amidon</b>	<b>Amylose</b>	<b>Amylopectine</b>	<b>Exemple</b>
<b>Normale</b>	20-35	70-80	Céréales
	18-25	75-82	Tubercule
<b>Waxy (cireux)</b>	<8%	92-100	Maïs cireux, pomme de terre cireuse, l'orge, riz cireux
<b>Haute teneur en amylose</b>	≥ 50	<50%	Haute teneur en amylose Maïs (amidon résistant)

#### **4.3. Les constituants mineurs des granules d'amidon**

L'amidon contient aussi des composés en quantités minoritaires (1 à 2 % du poids total des amidons) comme les protéines, les cendres, les composés phosphorés et des lipides dont les proportions dépendent de l'origine botanique.

Les lipides présents dans les granules d'amidon de céréales peuvent être internes, comme les lysophospholipides et les acides gras libres (AGL), et externes, comme les triglycérides, qui peuvent provenir de la membrane de l'amyloplaste. Dans d'autres amidons comme l'amidon d'avoine, les lipides peuvent être complexés avec l'amylose[56]. Il a été rapporté que la teneur en lipides des amidons natifs est fortement corrélée à la teneur en amylose : plus l'amidon est riche en amylose, plus la teneur en lipides est élevée. Plusieurs études ont montré que cette fraction lipidique affecte les propriétés fonctionnelles de l'amidon. Laouini et al., [57] ont montré que les lipides affectent sensiblement le pouvoir de gonflement de l'amidon de blé. De plus, Laouini et al., [57], ont rapporté que les acides gras libres dans les amidons de riz et de maïs ont la capacité à former des complexes avec l'amylose ce qui contribue à des températures de transitions (T<sub>0</sub> : température initiale de gélatinisation, T<sub>P</sub> : température de pic de gélatinisation et T<sub>f</sub> : température final) élevée et une rétrogradation faible. En revanche, les amidons de céréales sont caractérisés par une quantité de lipides généralement supérieure à 0,5 %. Ils sont de l'ordre de 0,8 à 1,2 % (lysophospholipides mono acylés) dans l'amidon de blé et de 0,6 à 0,8 % (acides gras libres) dans l'amidon de maïs normal[53].

Les amidons commerciaux fournis à l'industrie alimentaire, contiennent généralement moins de 1 % de matières grasses. Les teneurs supérieures sont éliminées, généralement par extraction ou par hydrolyse.

La teneur en protéines varie en fonction de la source de l'amidon. Toutes les analyses de protéines sont rapportées en pourcentage d'azote. Pour les amidons isolés à partir de farines à haute teneur en protéines (blé, orge, etc.), la phase amidonnée est isolée de la protéine. Les autres amidons vendus dans l'industrie alimentaire contiennent moins de 1 % de protéines. Il a été signalé que la présence de protéines affecte principalement les propriétés rhéologiques et l'aptitude des grains d'amidon à l'hydrolyse enzymatique.

Les sels minéraux sont principalement représentés par le phosphore, qui peut être constitué de phospholipides, de monoesters et de phosphate inorganique. Les amidons natifs contiennent généralement de faibles teneurs en phosphore (0.1%). A titre d'exemple, la quantité de groupes phosphate dans l'amidon de pomme de terre est de l'ordre de 1 groupe phosphate pour 200 à 400 unités de glucose, alors que les autres amidons ont des valeurs plus faibles[57]. La présence des phospholipides dans l'amidon a tendance de former un complexe avec l'amylose et les longues chaînes ramifiées d'amylopectine, ce qui entraîne un gonflement limité de l'amidon. Ainsi, il a été rapporté qu'une teneur importante en phosphore réduit la température d'empattage et augmente le pic de viscosité lors de la gélatinisation. Ces phosphates confèrent aussi à l'amylopectine des propriétés polyélectrolytes (échangeur de cations)[53], [54], [57].

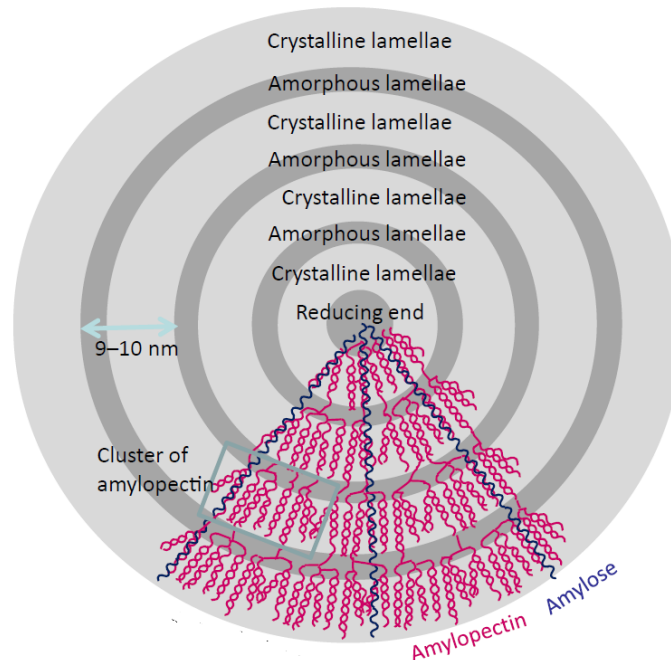
**Tableau 22:** Proportion des composants minoritaires en fonction de l'origine botanique de l'amidon.

<b>Amidon</b>	<b>Lipide</b>	<b>Protéine</b>	<b>Cendre</b>	<b>Phosphore</b>
<b>Maïs</b>				
<b>Régulier</b>	0.6	0.35	0.1	0.0015
<b>Cireux</b>	0.2	0.2	0.07	0.007
<b>Haute teneur en amylose</b>	0.4-1.10	-	0.2	0.070
<b>Blé</b>	0.8	0.4	0.2	0.060
<b>Riz</b>	0.8	0.4	0.5	0.010
<b>Pomme de terre</b>	0.05	0.06	0.4	0.08
<b>Manioc</b>	0.1	0.1	0.2	0.04

#### 4.4. Structure du granule d'amidon

Le grain d'amidon possède une structure qui présente une alternance de zones cristallines et amorphes autour d'une position appelée le hile (Figure 21). La zone cristalline est

essentiellement composée de double hélices de chaînes externes d'amylopectine, alors que la zone amorphe est formée en majorité d'amylose et d'une fraction d'amylopectine avec des chaînes longues et branchées [53], [54], [57].



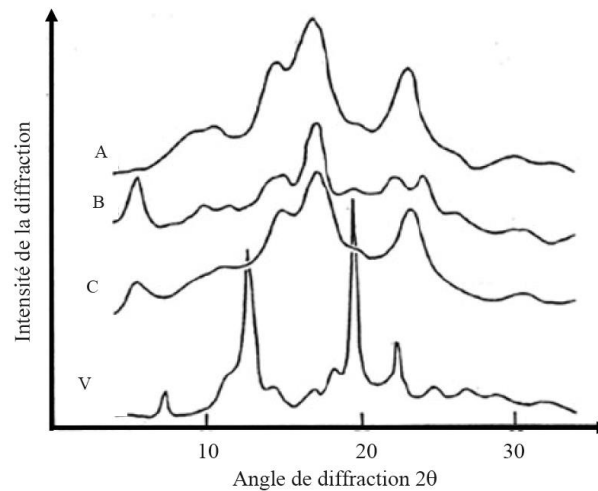
**Figure 21:** Représentation schématique des différents niveaux de structure du granule d'amidon

La diffraction rayon x (DRX) est une technique largement utilisée pour caractériser la structure et permet aussi d'avoir des mesures de cristallinité des matériaux. Le grain d'amidon natif présente quatre principaux types de diagramme de diffraction [53], [58] comme le montre la figure 22.

Le type A est essentiellement attribué aux amidons de céréales et le type B aux amidons de tubercules et aux amidons riches en amylose. Le diagramme de diffraction de type C est un mélange du diagramme de type A et de type B, caractéristique des amidons de légumineuses mais aussi d'un certain nombre de céréales cultivées dans des conditions d'humidités et de températures particulières [58].

La cristallinité de type Vh est due à la complexation de l'amylose avec des acides gras et des mono-glycérides. Ce phénomène apparaît lors de la gélatinisation de l'amidon. Il est observé par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide la formation de complexes amylose-lipides amorphes dans l'amidon natif de riz, de maïs et d'avoine [53], [57], [58].

Le degré de cristallinité des granules dépend de leur hydratation et varie en général entre 20 et 45% [54], [59].



**Figure 22:** Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V

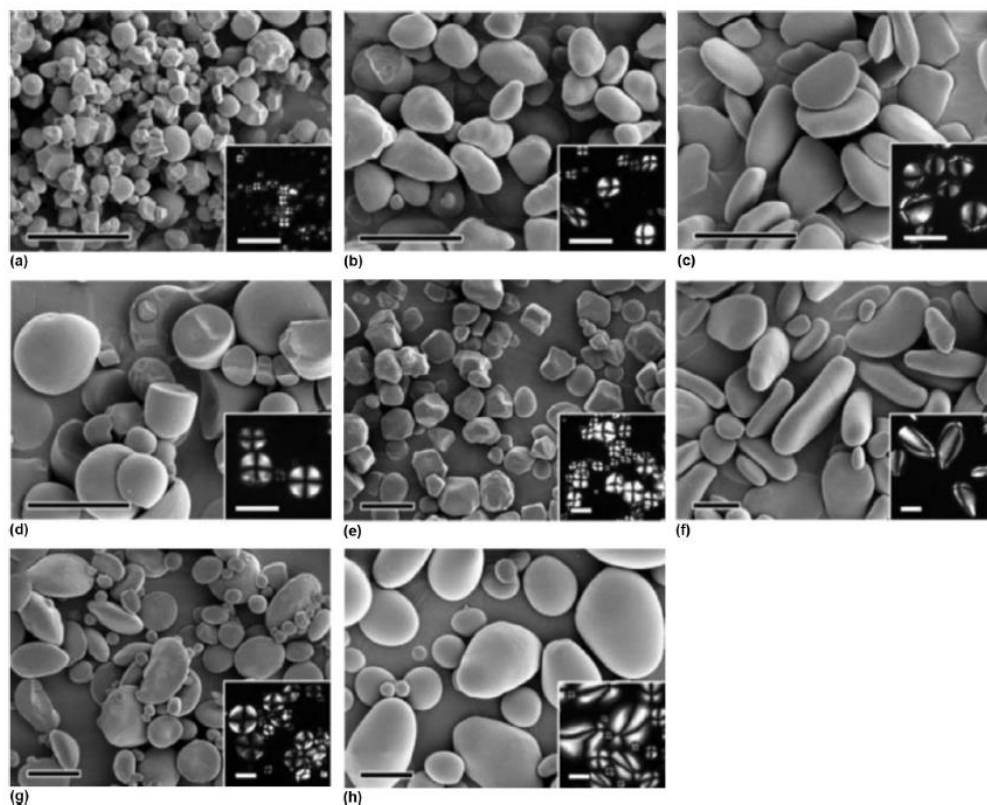
**Tableau 23 :** Les différents types de Diffraction Rayon X en fonction de l'origine botanique de l'amidon[54]

Amidons	X-ray diffraction pattern	Characteristics
<b>Blé</b>	A	Blé panifiable
<b>Seigle</b>	A	Population type
<b>L'orge</b>	A	Normal amylose Haute amylopectine, Haute amylose
<b>Maïs cireux</b>	A	Haute amylopectine
<b>Pomme de terre</b>	B	Amidon de pomme de terre Haute teneur en amylopectine
<b>Pois</b>	C	Smooth yellow pea

Les caractéristiques morphologiques (taille et forme) des granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques varient avec le génotype, les pratiques culturelles, la biochimie du chloroplaste ou amyloplast, ainsi que la physiologie de la plante (tableau 24 ; Figure 23). De plus, la distribution granulométrique de l'amidon en volume dépend du type des farines et de la technique mise en oeuvre pour la mesurer[53], [57]. La distribution granulométrique dépend aussi de l'âge physiologique de la plante. D'un point de vue microscopique l'amidon se présente sous la forme de grains dont la taille peut varier en fonction de la source botanique (entre 2 et 100  $\mu\text{m}$ ). Au microscope, l'amidon apparaît sous forme de granule de morphologie



variables selon l'origine botanique. Le Tableau 24 montre les caractéristiques des granules de quelques amidons[60].



**Figure 23 :** Images de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie à lumière polarisée (encarts) de granules d'amidon natif provenant de diverses sources botaniques: (a) taro ; (b) châtaigne ; (c) gingembre ; (d) manioc ; (e) maïs (f) banane verte ; (g) blé ; (h) pomme de terre. Barres d'échelle dans toutes les images : 20  $\mu$ m. [60]

**Tableau 24:** les caractéristiques des granules de quelques amidons

<b>Amidon</b>	<b>Origine</b>	<b>Taille (<math>\mu</math>m)</b>	<b>Morphologie</b>
<b>Maïs</b>	Céréale	5-30	Sphérique/polyédrique avec surface poreuse
<b>Blé</b>	Céréale	20-35 (A) 2-10 (B)	Lenticulaire (type A), Sphérique (type B)
<b>Riz</b>	Céréale	3-8	Polyédrique
<b>Pomme de terre</b>	Tubercules	5-100	Lenticulaire
<b>Manioc</b>	Racine	4-35	Sphérique/lenticulaire
<b>Orge</b>	Céréale	2.3 (A) 7.5 (B)	Sphérique/lenticulaire

		20 (C)	
<b>Orge cirseuse</b>	Céréale	10.2-13.6 (A) 2.1-3.1 (B)	Sphérique/lenticulaire
<b>Durum</b>	Céréale	13.9 (A) 4.06 (B)	Sphérique/lenticulaire
<b>« Canna »</b>	Racine	5 – 44	Ovale, polyédrique
<b>Arrowroot</b>	Racine	5 – 70	Irrégulière, polygonale

#### 4.5. Digestibilité de l'amidon

Après ingestion, l'amidon serait très rapidement dégradé par les amylases humaines. Les produits de l'hydrolyse, des petites molécules de sucre, constituent une importante source d'énergie. Cependant, il est clair qu'une partie de l'amidon ne sera pas facilement digérée. En fonction de la vitesse de digestion de l'amidon, on distingue l'amidon rapidement digestible (RDS), l'amidon lentement digestible (SDS) et l'amidon résistant (RS).

L'amidon à digestion rapide est facilement digéré car les chaînes de polysaccharides sont accessibles aux enzymes hydrolysant l'amidon. Cet amidon est généralement amorphe ou dispersé et peut être trouvé en grande quantité dans les aliments amylics fraîchement cuits. Ce type d'amidon est complètement converti en glucose en 20 minutes environ de digestion enzymatique. À l'inverse, l'amidon à digestion lente est également digéré complètement dans l'intestin grêle, mais beaucoup plus lentement. Cet amidon est défini comme l'amidon qui est transformé dans les 100 minutes suivant la digestion enzymatique[61].

L'amidon résistant, n'étant pas digéré dans les parties supérieures du tractus intestinal humain, est supposé avoir des effets physiologiques bénéfiques pour la santé humaine similaires à ceux attribués aux fibres alimentaires. Les amidons résistants ont été subdivisés en différentes catégories en fonction de la raison moléculaire sous-jacente à leur résistance à la digestion :

L'amidon résistant de **catégorie I** résiste à la digestion car il est physiquement piégé dans les structures cellulaires, ce qui le rend moins sensible aux enzymes hydrolytiques.

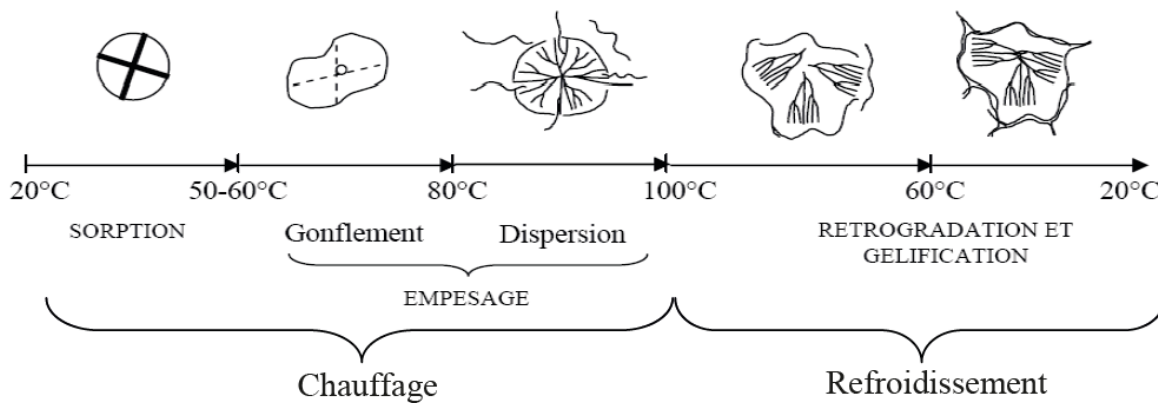
L'amidon résistant de **catégorie II** est un amidon natif cristallin, donc non gélatinisé. L'amidon natif est très mal digéré par les enzymes amylolytiques humaines en raison de sa structure semi-cristalline et compacte.

L'amidon résistant de **catégorie III** est un amidon rétrogradé. La recristallisation de l'amylopectine et la cristallisation de l'amylose réduisent la sensibilité de l'amidon à l'hydrolyse.

L'amidon résistant de **catégorie IV** est résistant car il a été modifié chimiquement ou thermiquement pour réduire sa digestibilité. Au cours de ces traitements, d'autres liaisons glycosidiques peuvent être formées en plus des liaisons  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 qui sont résistantes aux enzymes amylolytiques.

#### 4.6. Transformations hydrothermiques de l'amidon

A température ambiante, les grains d'amidon sont insolubles dans l'eau (dans la gamme de pH compris entre 3 et 10) et ne présentent par leurs propriétés qu'un faible intérêt technologique. Cependant, en présence d'un excès d'eau, à une température supérieure à 60°C, le grain l'amidon passe successivement par trois états : gonflé, gélatinisé et solubilisé (ou empesé). Lors du refroidissement l'amidon va donner un gel (Figure 24).



**Figure 24:** Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau et soumis au chauffage-refroidissement [53]

##### 4.6.1. Gélatinisation

La gélatinisation correspond au phénomène de gonflement irréversible et solubilisation observés lorsque les grains d'amidon sont en présence d'un excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Elle est également définie comme la perte de la structure semi-cristalline du granule d'amidon à la suite d'un traitement hydrothermique. La gélatinisation s'accompagne d'un gonflement de la granule d'amidon ainsi que de l'augmentation de la viscosité de la suspension d'amidon[62]. Cette augmentation de la viscosité après la gélatinisation est appelée "pâte d'amidon".

De nombreuses méthodes sont actuellement disponibles pour la détermination de la gélatinisation de l'amidon, telles que la microscopie Kofler à platine chauffante, la DRX, la DSC, la résonance paramagnétique électronique et la digestibilité enzymatique[57]. Cependant,

seulement la microscopie Kofler et la DSC sont largement utilisées pour étudier les températures de gélatinisation des amidons.

Les amidons sont classés en quatre types selon le profil de la viscosité de leur pâte lors de la gélatinisation[57].

**Le type A :** est le groupe d'amidons à capacité de gonflement importante (par exemple : la pomme de terre, manioc, céréales cireux), qui sont caractérisés par un pic de viscosité élevé suivi d'amincissement rapide pendant la cuisson.

**Le type B :** amidons à capacité de gonflement modérée, qui montrent un pic de viscosité plus faible et qui s'amaigrissent beaucoup plus pendant la cuisson (par exemple : les amidons de céréales normaux).

**Type C :** amidons à capacité de gonflement limitée (par exemple : les amidons chimiquement réticulés), qui montrent un pic de viscosité relativement moins prononcé, cette viscosité augmente ou reste constante en cours de cuisson.

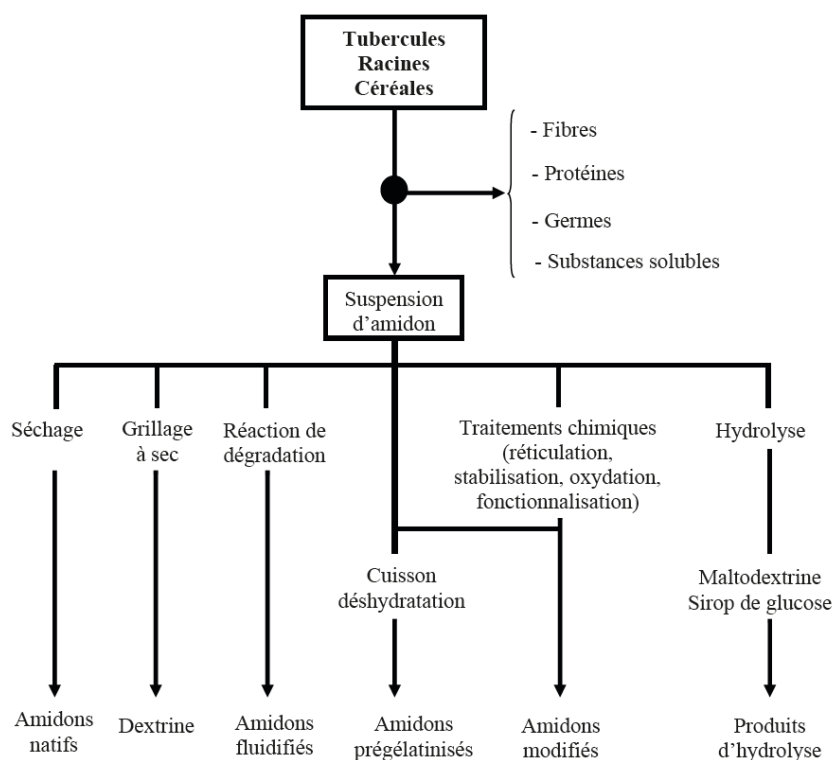
**Type D :** amidons qui ont une capacité de gonflement très faible (par exemple : les amidons de maïs riche en amylose), qui ne gonflent pas suffisamment pour donner une solution visqueuse.

#### **4.6.2. Rétrogradation**

La rétrogradation désigne la réassociation ou la recristallisation qui s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré lorsque la température de traitement est supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Ces solutions d'amidon obtenues à la suite d'un traitement thermique aux environs de 100°C en présence d'un excès d'eau sont instables à la température ambiante. Au cours du refroidissement, les macromolécules (essentiellement d'amylose) se réorganisent formant un gel, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation. Contrairement à l'épaississement observé au chauffage, la rétrogradation est totalement indésirable.

#### **4.7. Les différents types d'amidons et leurs utilisations.**

Après extraction, la suspension d'amidon peut être séchée, précuite ou soumise à des traitements chimiques, ce qui aboutit à différents types d'amidons (Figure 25). Ces amidons ont des utilisations multiples. Leur choix prend en compte la compatibilité avec le milieu, les traitements thermiques et mécaniques, les propriétés recherchées, mais aussi la législation en vigueur[53].



**Figure 25:** Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements

Chaque année, dans le monde entier, 14,5 millions de tonnes (Mt) d'amidon sont produites à partir du maïs, 7,6 Mt à partir du tapioca, 1,6 Mt à partir de la pomme de terre et 1,28 Mt à partir du blé., auxquels s'ajoutent 7,65 Mt d'amidon modifié (valeurs 2010). L'amidon remplit de nombreuses fonctions dans l'alimentation, notamment comme épaississant, gélifiant, texturant, émulsifiant, agents gonflants, adhésifs, la fixation de l'eau et les substituts de graisse. D'autre part, Les matériaux à base d'amidon sont devenus des matériaux de choix pour la fabrication de films. L'amidon est considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs en raison de sa biodégradabilité, son faible prix, son abondance et son comportement thermoplastique[54]. Le tableau 25 montre quelques applications de l'amidon.

**Tableau 25:** Application de l'amidon dans les aliments et les emballages alimentaires[54]

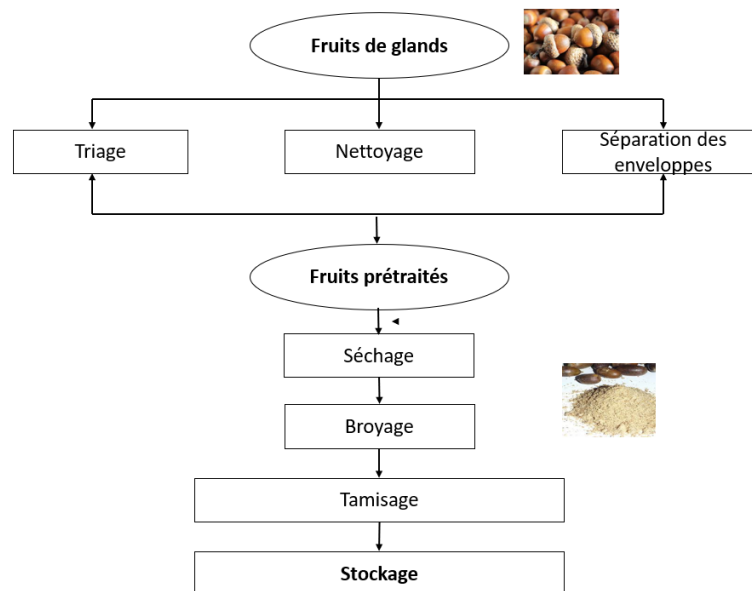
Produit	Fonction de l'amidon
Mayonnaise	Émulsifiant/épaississant
Sauce salade	Stabilisateur, substitut de graisse
Sauces blanches	Stabilité thermique et à la congélation

	Sans gluten
<b>Produits laitiers</b>	Stabilisateur
<b>Crème glacée</b>	Substitut de graisse et de sucre Stabilité à la congélation-décongélation
<b>Bonbons à base de framboises noires</b>	Libération contrôlée de substances phytochimiques
<b>Produits de boulangerie</b>	Remplacement des graisses dans les muffins et les biscuits Substitut de graisse dans les gâteaux et les biscuits
<b>Pain</b>	Substitut de graisse
<b>Produits de boulangerie sans gluten</b>	Substitut de gluten
<b>Yogourts, fromage frais</b>	Épaississant
<b>Package</b>	Biocomposite, emballages durables
<b>Films</b>	Biodégradable, comestible

## 1. Matériel et méthodes

### 1.1. Production des poudres de glands étudiés

Les glands de différentes espèces ont été triés en éliminant les glands percés et débarrassés de toutes les impuretés (**Figure 26**). Les graines ont été séparées manuellement et visuellement des coques. Le séchage s'est effectué dans une étuve électrique ventilée à 50 °C pendant 24 heures. Elles ont été ensuite broyées en poudre fine en utilisant un broyeur électrique et passées à travers un tamis de 400 µm, et convenablement lyophilisées. La poudre ainsi produite a été conservée à l'abri de l'air, de l'humidité, de la lumière et à basse température afin d'inhiber les processus enzymatiques et les phénomènes d'oxydation. Les farines obtenues ont été utilisées pour les différentes analyses.



**Figure 26:** Procédé récapitulatif des différentes étapes de production de la poudre des glands.

### 1.2. Caractérisation biochimique des poudres de glands du quercus

#### 1.2.1. Teneur en eau

La teneur en eau des farines de glands a été déterminée par la méthode AOAC 925.10 (AOAC, 1990).

**Principe :** Le principe consiste à éliminer la teneur en eau des farines de gland par dessiccation à 105°C à l'étuve.

**Mode opératoire :** Pour ce faire, la coupelle à vide a été d'abord nettoyée, séchée et pesée (M0). Une quantité de farine (5 g) a été introduite dans la coupelle (M1=M0+5 g) et l'ensemble a été placé à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après séchage, la coupelle a été sortie de

l'étuve, refroidie dans un dessiccateur et pesée (M2) à nouveau. La teneur en eau (%) a été déterminée par la formule suivante :

$$TE = 100 * \frac{M1 - M2}{M1 - M0}$$

### 1.2.2. Teneur en cendres totales

La teneur en cendres totales des farines de gland a été déterminée par la méthode AOAC 920.87 (AOAC, 1990).

**Principe** : Le principe de la méthode consiste en une incinération de 5 g de poudre (contenus dans des creusets en porcelaine préalablement séchés) dans un four à moufle à 550°C.

**Mode opératoire** : Le creuset de minéralisation à vide a été d'abord nettoyé, séché et pesé (M0). Le creuset contenant le produit humide (5 g) a été de nouveau pesé (M1) et placé à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après séchage, la coupelle a été sortie de l'étuve, puis refroidie dans un dessiccateur avant d'être pesée (M2). Une fois pesés, les creusets ont été introduits dans le four à 550 °C, incinérés pendant environ 6 heures, refroidis dans le dessiccateur et pesés à nouveau. La teneur en cendres est la masse de produit restant dans le creuset après minéralisation rapportée à la masse sèche totale du produit.

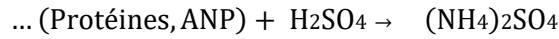
### 1.2.3. Teneur en protéines totales

La détermination de la teneur en protéines totales a été effectuée selon la méthode de Kjeldahl AOAC (1999).

**Principe** : Cette méthode est basée sur la transformation de l'azote organique en azote minéral sous forme ammoniacale  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  par l'action oxydative de l'acide sulfurique bouillant sur la matière organique en présence d'un catalyseur.

**Mode opératoire** : 0,1 g de farine de glands ont été introduit dans des matras (tubes de minéralisation) puis 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1mL de peroxyde d'hydrogène et une pincée de catalyseur ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{Se}$ ) y ont été ajoutés. Ensuite, le tout a été minéralisé sur une rampe (Kjeldatherm, Gerhardt, Les Essarts le Roi, France) à 400°C pendant 2 heures. Le sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  est le produit essentiel de la minéralisation, obtenu par l'ajout d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ensuite une base forte a été ajoutée (NaOH) en volume égal au volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à l'aide d'un système de type microanalyse (Vapodest 50, Gerhardt, Les Essarts le Roi, France) selon la réaction suivante :





où ANP = azote non protéique.

L'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) formé au cours de la distillation est entraîné par la vapeur d'eau et récupéré dans une solution d'acide borique. La formation du borate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$ ) fait augmenter le pH de la solution. La solution est ensuite titrée par l'acide sulfurique. Le volume d'acide sulfurique ajouté correspond à l'ammonium contenu dans l'échantillon de départ. La teneur en azote total (Nt) est alors calculée pour 100 g d'échantillon sec selon la formule suivante :

$$NT(\%) = \frac{(V1 - V2) * MN2 * N * 100}{1000 * Ms}$$

Avec Nt: azote total pour 100 g d'échantillon, V1 : Volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en mL nécessaire à la titration de l'échantillon, V0 : Volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en mL nécessaire à la titration du blanc, MN2 : Masse moléculaire atomique de l'azote soit 14 g/mole, N: Normalité de l'acide sulfurique, Ms: Matière sèche de la prise d'essai en g.

#### 1.2.4. Teneur en lipides totaux

La teneur en lipides (TL) a été réalisée selon la méthode « Soxhlet » normalisée par AFNOR (NF ISO 8262-3, 2006), en utilisant l'éther diéthylique comme solvant. Le dosage des lipides est réalisé en suivant le même protocole décrit précédemment.

#### 1.2.5. Dosage des minéraux

La teneur en minéraux (K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu et Zn) a été déterminée par la méthode [64].

**Principe :** Le principe de la méthode consiste à déterminer la teneur en minéraux par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (PCI) après solubilisation des cendres de farine en milieu acide.

**Mode opératoire :** Les cendres (1 g) ont été dissoutes dans 10 mL de l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique (1/3 v/v) puis complétées avec 50 mL d'eau distillée. Courbes standards de Cu (324.754 nm), Zn (202.548 nm), Fe (259.94 nm), Mn (257.610 nm), Ca (422.673 nm), Ni (231.604 nm), Pb (220.353 nm), Se (196.090 nm), Al (309.271 nm), As (189.042 nm), Cd

(226,502 nm) et Mg (280,270 nm) ont été générés avec différentes concentrations de chaque élément (0-10 mg). La courbe standard de K (766,5 nm) a été générée avec 0-40 mg K/L. Les coefficients de corrélation étaient de 0,999.

### 1.3. Granulométrie de la poudre des glands

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'une farine. Elle représente le principal facteur influençant les propriétés rhéologiques des farines. De façon générale, les propriétés d'usage (rhéologie, capacité d'absorption d'eau...) des poudres dépendent fortement de la taille, de la distribution de taille et de la forme des particules qui les composent[65].

La granulométrie des différentes farines est estimée par fractionnement d'une prise d'essai de 100 g à travers une tamiseuse selon le diamètre des pores du haut vers le bas comme suit : 450, 300, 200, 150 et <100  $\mu\text{m}$  ; une fois le tamisage est terminé, desserrer le couvercle et peser l'extraction ( $m_1$ ) de chaque tamis.

Les résultats obtenus pour la granulométrie sont calculés selon la formule suivante :

$$\text{Granulométrie} = m_1/m_0 \times 100$$

$m_1$  : Masse retenue des tamis après tamisage en (g).

$m_0$  : Masse de la prise d'essai.

### 1.4. Les glucides totaux

La teneur totale en glucides a été calculée à l'aide de l'équation suivante [66].

$$\text{GT} = 100 - \%( \text{proteines} + \text{cendres} + \text{lipides} )$$

La valeur énergétique a été calculée selon les facteurs généraux d'Atwater [66]:

$$\text{Énergie (kcal)} = 4 \times (\text{g de protéines}) + 3,75 \times (\text{g de glucides}) + 9 \times (\text{g de lipides})$$

### 1.5. Quantification des chlorophylles et des caroténoïdes

Les chlorophylles (a et b), le  $\beta$ -carotène et le lycopène ont été déterminés selon la méthodologie proposée par Vinha et al. (2016) [66]. Brièvement,  $\sim 0,5$  g d'échantillons de glands ont été extraits avec 10 mL d'acétone/hexane (4:6, v/v) et centrifugés à 5000 tr/min, pendant 30 min. Ensuite, l'absorbance des surnageants a été mesurée à 453, 505, 645 et 663 nm

Les teneurs en chlorophylle et en caroténoïdes ont été calculées selon les équations suivantes :

$$\text{Chlorophylle a (mg/100 mL)} = 0,999 * A_{663} - 0,0989 * A_{645}$$

$$\text{Chlorophylle b} \left( \frac{\text{mg}}{100} \text{ mL} \right) = -0,328 * A663 + 1,77 * A645$$

$$\beta - \text{carotène} \left( \frac{\text{mg}}{100} \text{ mL} \right) = 0,216 * A663 - 1,22A645 - 0,304 * A505 + 0,452 * A453$$

$$\text{Lycopène (mg/100 mL)} = -0,0458A663 + 0,204A645 + 0,372A505 - 0,0806A453$$

**Détermination des teneurs en vitamines A :** Les teneurs en vitamines A des farines, ont été déterminées en divisant les teneurs en  $\beta$ -carotène(déterminées) par 12 (Borel et al., 2005).

## 2. Propriétés antioxydantes des poudres

### 2.1.1. Détermination des composés phénoliques

#### 2.1.1.1. Extraction des composés phénoliques

L'extraction des polyphénols à partir des farines des glands a été réalisée selon la méthode décrite par Difonzo *et al.* (2017)[67] avec quelques modifications. Approximativement, 5 g d'échantillon ont été ajoutés à 50 mL d'éthanol/eau (20 : 80, v/v). Les extraits obtenus ont été filtrés sur du papier filtre Whatman, et utilisés pour la caractérisation chimique. Les extraits ont été analysés pour déterminer les teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes.

#### 2.1.1.2. Dosage des polyphénols totaux

La teneur en polyphénols totaux a été déterminée selon le protocole cité par Singleton et Rossi (1965) avec les modifications rapportées par Squeo *et al.* [68] [69]. Le dosage des polyphénols totaux de la farine de gland a été effectué selon les mêmes étapes opératoires citées auparavant (Chapitre 2), en utilisant le réactif du Folin-Ciocalteu et une courbe d'étalonnage de l'acide gallique ( $R^2 = 0,9979$ ). La teneur en composés phénoliques totaux a été exprimée en mg équivalents d'acide gallique par 100 g de matière sèche (mg GAE/100g).

#### 2.1.1.3. Dosage des flavonoïdes

La teneur totale en flavonoïdes a été déterminée par une méthode colorimétrique selon Didi *et al.* (2020)[67] en utilisant le réactif de trichlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ) et la catéchine comme standard ( $R^2 = 0,999$ ) comme cité précédemment (chapitre 2). Les résultats ont été exprimés en mg de catéchine équivalent par 100 g de matière sèche (mg EC/100g).

### 2.1.2. Détermination de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante des extraits phénoliques de la farine de gland a été évaluée sur la base de leur capacité à piéger les radicaux  $ABTS^{+}$  et  $DPPH^{\cdot}$  selon la méthode citée par Difonzo *et*

al. (2017[67]) et en suivant le même protocole décrit précédemment (Chapitre 2). Les résultats ont été exprimés en  $\mu\text{mol ET g}^{-1}$  de matière sèche.

### 3. Extraction et obtention d'amidons natifs

L'extraction des différents amidons a été faite suivant le protocole décrit par Li et al., 2015 [64]. Une masse de 20g de la poudre des glands a été mélangée à différentes solutions d'hydroxyde de sodium (0.1%, 0.3% et 0.5% (1/5, p/p)), sous agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique pendant différentes durées 2h ou 4h et à des températures différentes 25°C, 35°C ou 45°C (tableau 26) (le nombre d'essais a été réduit en appliquant un plan d'expérience fractionnaire). Les suspensions ont été passées ensuite à travers un tamis de 160  $\mu\text{m}$ , laissées se déposer et les surnageant ont ensuite été décantés et jetés. Le précipité (contenant l'amidon) a été rincé plusieurs fois à l'eau distillée, séché dans l'étuve à température autour de 55°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) et stocké dans des conteneurs.

**Tableau 26:** les résultats des essais réalisés pour isoler l'amidon de gland

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[NaOH] (mol/L)	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
Température (°C)	25	35	45	25	35	45	25	35	45
Temps (H)	2	4	2	4	2	2	2	2	4

Le rendement en amidon a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$R(\%) = 100 * \left( \frac{S}{P_i} \right)$$

Où R est le pourcentage de rendement de l'amidon extrait, S est la quantité en grammes d'amidon extrait et  $P_i$  est la quantité de poudre de gland initiale.

### 4. Composition physico-chimique des amidons

#### 4.1. Teneur en lipide

Une masse de poudre d'amidon  $M_0=3\text{g}$  a été mélangée avec 30mL d'hexane, mis sous agitation constante pendant 24h. la suspension a été passée ensuite à travers un papier filtre, évaporée à l'aide d'un rotavapeur puis la masse restante a été calculée  $M_1$ . La teneur en lipides a été calculée par la relation suivante :

$$TL(\%) = \frac{M_1}{M_0} * 100$$

## 4.2. Teneur en amylose

La teneur en amylose a été mesurée par une méthode colorimétrique à affinité iodée dont le principe consiste en solution aqueuse iodo-iodurée (I<sub>2</sub>-IK) diluée de complexer l'amylose native avec l'iode. La réaction correspond à une inclusion d'iode sous la forme (I<sub>2</sub>)nI<sup>-</sup> dans le canal de l'hélice de l'amylose. L'iodure est indispensable pour la stabilisation des séquences d'iode (I<sub>2</sub>). L'intensité de la couleur du complexe est en fonction de la teneur en amylose. Environ 0,1 g d'échantillon d'amidon, 1 mL d'éthanol pur et 9 mL d'hydroxyde de sodium (1 N) ont été mélangés dans une fiole volumétrique de 100 mL et portés à ébullition pendant 10 min au bain-marie, puis laissés refroidir et ensuite, de l'eau distillée a été ajoutée au mélange jusqu'à la marque de la fiole jaugée. 1 mL de solution d'acide acétique (1 N), 2 mL de solution d'iode ont été ajoutés à une partie (5 mL) du mélange dans une autre fiole volumétrique de 100 mL puis l'eau distillée a été ajoutée jusqu'à la marque du fiole et l'absorbance (A) a été lue à 620 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La teneur en amylose a été calculée par la relation suivante :

Le teneur en amylose (%) =  $3.06 \times A$  (la valeur d'absorbance)  $\times 20$  [70]

## 4.3. Calcul de pH

Le pH a été mesuré selon la méthode décrite par (Himeda,2012) [71]. Pour cela, une suspension aqueuse à 10% (m/v) d'amidon est agitée à température ambiante (20°C) pendant 30 min. puis centrifugée à 4500tr/min. pendant 15 min. Dans le surnageant, le pH est mesuré à l'aide d'une électrode Bioblock Scientific N° 90437.

## 4.4. Calcul de l'acidité titrable

L'acidité totale titrable a été évaluée par une méthode de titrage, selon la méthode de l'AACC (1995).

## 5. Structure et morphologie du grain d'amidon

### 5.1. Analyse Spectroscopique de l'amidon par infrarouge (IR)

Les mesures de spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier ont été effectuées avec un spectromètre Perkin-Elmer Paragon 1000 (Beaconsfield, Royaume-Uni) avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et un nombre total de balayages égal à 16. Cette technique d'analyse moléculaire est basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infrarouges. Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux analysés en détectant la présence de groupes fonctionnels par le mode vibratoire de leurs liens.

## 5.2. Morphologie des granules d'amidon

La morphologie des granules a été déterminée par microscopie électronique à balayage au Centre Régional d'Analyses et de Caractérisation de la FST Settat

**Principe :** Un faisceau très fin d'électrons accélérés à une tension de 10 à 30 kV, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie et de la nature des atomes présents. On distingue les contrastes suivants : Le contraste topographique qui est lié aux taux d'électrons secondaires et à leur accès aux détecteurs, en fonction de la topographie. On parle de « contraste d'angle » pour distinguer par exemple les bords d'une sphère où les pointes apparaissent plus brillantes et où les trous apparaissent sombres. Le contraste chimique est lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique. Plus l'atome est lourd, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente et plus la zone correspondante sera brillante.

**Mode opératoire :** Les poudres à analyser sont fixées sur un ruban adhésif double face monté sur un support. Une couche de carbone de 10 nm suivie d'un mélange or/palladium est déposée à la surface des particules de poudre pour les rendre conducteurs. L'observation microscopique des poudres est réalisée sous vide secondaire (environ  $10^{-5}$  tr) par rétro diffusion des électrons secondaires au moyen d'un microscope électronique à balayage *Hitachi S2500 (Japon)* opérant à une accélération de 17 KV.

## 5.3. Cristallinité des amidons

La cristallinité des amidons a été réalisée par diffraction des Rayons X pour déterminer le type d'amidon et le degré de cristallinité.

**Principe :** La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins, c'est-à-dire présentant un arrangement périodique, ordonné. Les atomes s'organisent ainsi en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses (certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres). Ces plans réticulaires sont séparés par des distances ( $D_{hkl}$ ) caractéristiques de la nature du réseau cristallin. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargée électriquement par les électrons principalement. Lorsque les objets diffusant sont disposés de manière périodique, la quantité de rayonnement diffusée

n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase: c'est le phénomène de diffraction. Les conditions relatives à l'existence d'interférences constructives peuvent être exprimées par la loi de Bragg.  $2d_{hkl} \cdot \sin q = n \cdot \lambda$  (équation de Bragg) Avec  $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident ;  $q$  : angle entre le vecteur d'onde et le plan  $hkl$  ;  $d_{hkl}$  : distance entre deux plans  $hkl$  ;  $n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la réflexion. D'un point de vue technologique, l'angle  $q$  est mesuré afin de connaître les différences entre les plans réticulaires.

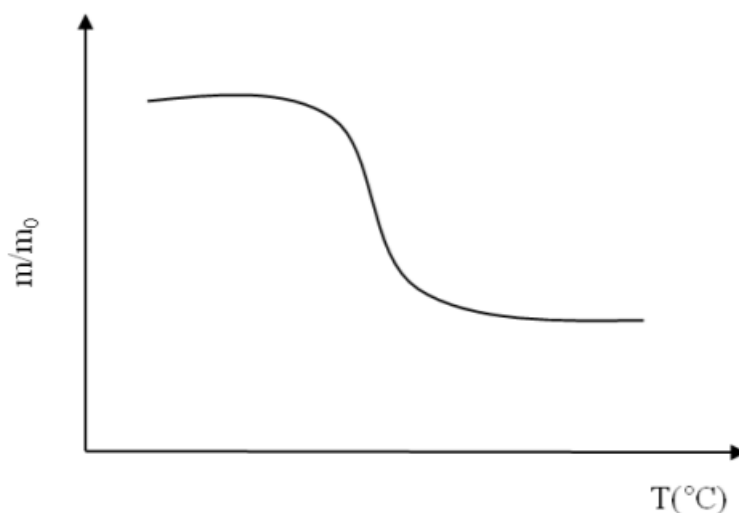
**Mode opératoire :** Les diffractogrammes des amidons ont été réalisés sur un diffractomètre *Jobin Yvon Sigma 2080* opérant en réflexion. Il utilise un rayonnement  $68 \text{ Ka1}$  du cuivre dont la longueur d'onde est  $1,5406 \text{ \AA}$ . L'échantillon est testé sous une forme désorientée, c'est-à-dire que les particules qui le composent ne sont pas organisées. Les mesures de diffraction sont effectuées sur  $50 \text{ g}$  de poudre déposés sur un porte-échantillon vertical.

**Degré de cristallinité :** La méthode décrite par Nara et Komiy, (1983) a été utilisée pour évaluer le degré de cristallinité des granules d'amidon. Avec  $DC$  le degré de cristallinité,  $A_c$  la surface totale des pics de cristallinité et  $A_a$  la surface totale au niveau de la ligne de base.

$$DC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100$$

#### 5.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de suivre la dégradation thermique d'un produit en fonction de la température dans une atmosphère donnée. L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer au cours du temps la masse d'un échantillon soumis à une variation de température. Une nacelle contenant l'échantillon est placée dans un four qui peut être maintenu sous vide ou être balayé par un gaz vecteur de composition et de débit total contrôlé. A partir des mesures de poids de l'échantillon à chaque instant, les thermogrammes sont tracés. L'allure générale d'un thermogramme est schématisée sur la figure 27. En effet, avant le début de la dégradation, la masse de l'échantillon est constante. Puis, lorsque le produit se dégrade, la masse diminue. Enfin, cette dernière se stabilise vers la valeur zéro ou non selon s'il reste un résidu du produit analysé ou non.



**Figure 27:** Allure général d'un thermogramme obtenu en ATG

## 6. Propriétés fonctionnelles des amidons obtenus

### 6.1. Capacité d'absorption d'eau et Indice de solubilité

La capacité d'absorption d'eau (CAE) des amidons de gland a été déterminée par la méthode de Boukhelkhal et al., 2017 [70].

**Principe :** Le principe de la méthode est de mettre en évidence la quantité d'eau en grammes retenue par 100 g d'amidon après saturation et centrifugation.

**Mode opératoire :** Une masse d'amidon  $M_0$  égale à 1 g a été mélangée à 10 mL d'eau distillée et l'ensemble a été agité pendant 30 min à l'aide d'un agitateur de type Bioblock compsas et centrifugé à 5600 trs/min pendant 30 minutes dans une centrifugeuse de marque SIGMA type Bioblock Compas. Le culot ( $M_2$ ) a été récupéré, pesé et porté à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Le poids du culot sec ( $M_1$ ) a été déterminé.

La capacité d'absorption d'eau (CAE) a été calculée ainsi :

$$CAE = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1}$$

L'indice de solubilité a été calculé par la formule suivant :

$$IS(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_1}$$



## 6.2. Détermination de la clarté des solutions d'amidon

La clarté des solutions (1 % ms, P/P) d'amidon a été déterminée selon la méthode décrite par Correia et al. (2013)[43]. Environ 0,2 g d'amidon sont pesés dans un tube à vis en quartz. La masse est complétée à 20 g avec de l'eau distillée. Le tube fermé et le contenu bien homogénéisé sont portés au bain-marie bouillant (100 °C) pendant 30 min avec agitation maximum chaque 5 min. La solution ainsi préparée est refroidie et la clarté ou pourcentage de transmittance (% T) est déterminée au spectrophotomètre à 650 nm contre un blanc contenant de l'eau distillée.

### Gonflement :

Le gonflement a été effectué par la méthode d'Okezie et Bello (1988)[71].

**Principe :** le principe de la méthode consiste à déterminer le volume occupé par l'amidon après un temps bien précis.

**Mode opératoire :** Un volume bien déterminé (10 mL) de chaque échantillon d'amidon a été introduit dans une éprouvette graduée (volume initial). 50 mL d'eau distillée ont été introduits dans l'éprouvette. Le volume occupé par l'amidon gonflé (volume final) a été lu après 30 min. Le taux de gonflement est donné par la formule suivante :

$V_i$  : volume initial

$V_f$  : volume finale

Tg : taux de gonflement

$$Tg = \frac{V_f}{V_i} * 100$$

## 6.3. Étude de la rétrogradation des amidons

L'étude de la rétrogradation des amidons a été faite suivant la méthode décrite par Deng et al (2020)[72]. Pour la préparation du gel, une suspension d'amidon, à 2% (p/v) dans de l'eau distillée est introduite dans un tube à essais, chauffée à 85°C pendant 30min. au bain marie et agitée toutes les 5min. La synérèse ou rétrogradation est exprimée par la proportion (%) d'eau surnageant après centrifugation à 3200trs/min pendant 10min selon la formule suivante :

$$\text{synérèse} = \frac{\text{Liquide séparé}(g)}{\text{Liquide de gel}(g)} * 100$$

## 1. Résultats et discussion

### 1.1. Composition biochimique des poudres de glands

#### 1.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des poudres de glands

Nous rappelons que l'objectif de cette évaluation est de caractériser les farines issues de deux espèces de *Quercus* en mettant en valeur la farine la plus appropriée, du point de vue nutritionnel. La granulométrie est une caractérisation fondamentale des farines. Elle permet d'avoir une idée sur la finesse des particules et permet de prévoir son comportement lors de l'hydratation [73]. Les résultats de la classification granulométrique ont permis de séparer cinq fractions caractéristiques des farines exprimées en pourcentage massique (Tableau 27).

**Tableau 27:** Granulométrie des farines de gland (en % de la masse)

Type de farines	Taille des particules (%)					Total
	450 µm	300µm	200 µm	150 µm	<100 µm	
<i>Q. rotundifolia</i>	2,23	13,04	12,44	60,70	9,25	97,66
<i>Q. fageinea</i>	1,11	10,17	15,74	67,10	3,41	97,53

Les différentes farines étudiées sont principalement constituées de particules de diamètre inférieur à 200 µm. Ces résultats coïncident avec la norme Codex Stan pour la farine de blé établie par Codex Alimentarius (1995), selon laquelle l'appellation « farine » désigne tout broyat de granulométrie inférieur à 212 µm. Les deux classes granulométriques 200 µm et 150 µm constituent pour les deux échantillons des glands la grande proportion de farine.

La composition chimique est un paramètre important dans la détermination de la valeur nutritive de farine des glands. Elle permet l'interprétation de certaines caractéristiques fonctionnelles et rhéologiques et possède une influence indéniable sur la qualité des textures et par conséquent sur les procédés de transformation.

Les teneurs des farines de glands en humidité, cendres, composition minéral, sucres totaux, protéines, et lipides ont été déterminées. Les résultats sont récapitulés dans les **tableaux 28 et 29**.

**Tableau 28 :** Composition chimique des farines de gland en % de matière sèche

Espèces	<i>Q. rotundifolia</i>	<i>Q. fageina</i>
<b>Humidité</b>	11.18 ± 0.15	12.95 ± 0.27
<b>Cendres</b>	2.139 ± 0.8	2.471 ± 0.7
<b>Protéines</b>	3.124 ± 0.95	3.56 ± 0.65

<b>Lipides</b>	11.22 ± 1.58	5.89 ± 0.85
<b>Sucres totaux</b>	83.517± 2.14	88.07 ± 1.45
<b>Vitamin A (mg RE/100 g)</b>	4.43±0.01	6.55±0.01
<b>Energie (Kcal/100g)</b>	425.11 ± 4.25	394.81 ±3.75

La teneur en eau des farines de gland est comprise entre 11.18 et 12,95%. Cette teneur est suffisante pour couvrir une période de conservation de plus de six mois[71] . Ces valeurs sont faibles par rapport aux autres cultivés dans d'autres régions (11-12 %) [66]. Ceci peut être la conséquence de l'effet des conditions hyperarides des régions de culture. Les résultats enregistrés sont supérieurs à ceux trouvés par Silva et al, [74] pour *Q. rotundifolia* et *Q. ilex* (5.4-7.46 %). Un taux faible d'humidité influe positivement sur la durée de conservation des farines. En effet, Hosney (1986)[75] estime qu'à des taux d'humidité faibles, il n'y a pas de développement de champignons microscopiques. La valeur recommandée comme critère de qualité spécifique par la norme Codex doit atteindre 13 % au maximum. Des teneurs plus élevées engendrent une altération plus rapide des grains stockés et réduisent le rendement de mouture sèche.

Les cendres peuvent constituer une bonne source d'oligoéléments. Chez les farines de glands, en se référant au tableau 1, le taux de cendres varie entre 2,1 à 2,5 %. Il est légèrement plus élevé à celle rapportés par Silva et al.,[74] pour *Q. rotundifolia* (2%) et *Q. ilex* (1.8 %). La composition du sol et sa nature sont les principaux facteurs qui déterminent la teneur de la graine en sels minéraux (FAO, 1995). Les teneurs en cendres rapportées dans cette étude sont inférieures à celles rapportées pour des variétés de Jordanie[76]. La variété, les conditions de traitement et les conditions écologiques de la culture pourraient être à l'origine de ces différences.

La teneur en protéines est l'un des paramètres importants dans l'évaluation de la qualité nutritionnelle. Ils affectent aussi les propriétés des farines et créent la structure des aliments [77]. A la lumière des résultats répertoriés dans le tableau, les teneurs en protéines obtenues sont généralement faibles, comprises entre 3,1 et 3,5 %. Les teneurs en protéines des Farines des glands ne diffèrent pas de façon significative ( $p > 0,05$ ) les unes des autres. On en conclut que les teneurs en protéines des farines étudiées ne dépendent pas de l'origine botanique. Plusieurs auteurs ont montré que dans le cas d'une farine biscuitière le taux des protéines ne doit pas dépasser les 12 %. Comparativement à ces résultats on peut dire que la farine de glands étudiée a une teneur en protéines acceptable et peut être utilisée en biscuiterie. Cependant, cette teneur en protéine (3,1-3.5%) reste inférieure au minimum (7 %) fixé par le Codex Alimentarius

(1995). Les teneurs en protéines observées sont semblables à celles rapportées par Silva et al. [74] (2006), mais légèrement inférieures à celles rapportées par [66], [78]. L'allergie au gluten ou maladie coeliaque semble être induite par une réaction auto-immune lors de la digestion du gluten, protéine présente notamment dans le blé [3]. Il est impliqué dans la rhéologie boulangère conférant à la mie un aspect alvéolé de par les gaz qui ont été emprisonnés dans la pâte par son réseau lors de la cuisson. La farine de glands est sans gluten, et peut être utilisée dans diverses techniques de transformation habituellement appliquées au blé. Il a été estimé que 1133 personnes aux Etats-Unis puissent avoir des allergies au gluten [79]. Il y a un besoin important d'aliments sans gluten ; une alternative qui peut être un marché idéal pour les farines de glands [3].

La teneur en lipides des farines de glands varie entre 5,89 et 11,22 %. Il faut tenir compte du fait que la graisse de gland a un profil d'acide gras nutritionnellement intéressant, comme indiqué précédemment. De même, des différences significatives ont été observées entre les deux espèces de glands retenues. Il convient de noter que la teneur en lipides de la farine de glands est beaucoup plus élevée que celle de la farine complète de seigle, de sarrasin, de blé, et d'avoine [3]. Les teneurs en lipides rapportées dans cette étude sont proches à celles rapportées pour des variétés Portugaise de *Quercus* [74], mais plus élevées que celles des variétés de l'Espagne [66]. Comme la fraction principale des lipides est constituée d'acides gras insaturés (61-63 % d'AGMI et 16-17 % d'AGPI), les farines semblent posséder un profil lipidique intéressant [5], [29].

A la lecture du tableau 28, les teneurs en vitamines A varient de  $4.43 \pm 0.01$  à  $6.55 \pm 0.01$  mg/100g. Ces valeurs sont supérieures à celle indiquée par Li et al. 2015 [64] pour *Q. glandulifera* Bl. (1.4 mg/100g MS) et celle rapportée pour *Q. phellos* [37]. A la lumière des résultats trouvés, il ressort que les farines de glands sont une excellente source de vitamine A. De plus, il a été rapporté qu'une petite quantité de glands pourrait garantir les besoins journaliers recommandés en vitamine A, ce qui pourrait constituer un grand avantage dans les régions (notamment dans certains pays à faible revenu d'Afrique et d'Asie du Sud-Est) où la carence en vitamine A est un problème courant.

En outre, les farines de glands semblent être riches en carbohydrates (composés principalement d'amidon) (83-88 %). La farine de glands (Q.R), peut-être en raison de sa teneur plus élevée en lipides, a présenté la valeur énergétique la plus élevée ( $425 \pm 15$  kcal/100 g), tandis que la farine de glands (Q.F) a présenté 394 kcal/100g. Les glands sont source de calories en raison de la teneur élevée en matières grasses, en général, ils sont plus caloriques que les grains de céréales.

Par conséquent, les farines de glands ont révélé une composition nutritionnelle importante en raison de leur teneur élevée en glucides, en cendres et en lipides, et peuvent donc être considérées comme une source de biomolécules à fort potentiel pharmacologique et bénéfiques pour la santé.

### 1.1.2. Teneur en minéraux

Les teneurs moyennes en minéraux des farines de glands sont récapitulés dans le tableau 29. La teneur en minéraux a été calculée par rapport à la matière sèche (mg par 100g de matière sèche). A la lumière des résultats, Il en ressort que les minéraux tels que K, P, Ca et Mg sont présents en grande quantité, avec des valeurs comprises entre 673 -930, 90,1-125, 48,4-60,2 et 76,5-90,2 (mg/100g) respectivement, alors que le Mn, Zn, Cu sont à de très petites quantités. De même, des différences significatives ont été observées entre les deux espèces de glands. Les teneurs en Ca et Fe sont proches de celles indiquées dans la littérature pour *Q.glandulifera* Bl [78], Cependant, les teneurs en K(2088mg/100g) et Mg(102,9mg/100g) obtenus par les mêmes auteurs est largement supérieure à celles des farines analysés dans notre étude. Toutefois, ces valeurs sont significativement supérieures à celles rapportées par Rababah et al, 2008 [76] sur quatre variétés de chêne mais légèrement proches à celles présentées par Sekeroglu et al., 2017[80] sur *Q. coccifera* L du Turquie. Comparativement aux farines conventionnelles, les farines de glands contiennent une quantité considérable de fer, de Mg et de Cu (0,63-8,24 mg 100g ) [3].

Le potassium est le troisième minéral le plus abondant dans le corps humain, et il joue un rôle essentiel dans le maintien des fonctions cellulaires normales. Il régule le rythme cardiaque, assure le bon fonctionnement des muscles et des nerfs, et est nécessaire à la synthèse des protéines et au métabolisme des glucides. La deuxième concentration d'éléments trouvée dans les farines de glands est le phosphore. Cet élément intervient aussi dans de nombreux systèmes enzymatiques. Il joue également un rôle essentiel dans les phénomènes énergétiques cellulaires puisque ceux-ci sont dépendants de réactions de phosphorylation-déphosphorylation. Le magnésium joue également un rôle clé dans de nombreux processus biochimiques. Il a un rôle fondamental en participant aux échanges ioniques, aux réactions d'oxydo-réduction comme catalyseur. Il intervient dans toutes les chaînes métaboliques, tels que le métabolisme des protéines et des acides nucléiques, le métabolisme énergétique, la régulation de la pression artérielle, et en tant que cofacteur dans de nombreuses réactions enzymatiques[81]. Les déficits en magnésium sont souvent évoqués dans les syndrômes comme la spasmophilie, hypersensibilité neuromusculaire, et les troubles immunologiques. Le fer entre dans la

composition de l'hémoglobine, de la myoglobine et de nombreux systèmes enzymatiques. Le zinc joue aussi un rôle important dans les phénomènes enzymatiques et principalement dans ceux procédant de la synthèse protéique. Il a donc un rôle essentiel dans la croissance, mais également dans la cicatrisation, l'immunité cellulaire et le fonctionnement hormonal : insuline, somatomedine, superoxyde dismutase[82].

Compte tenu de l'apport minéral recommandé de K, Fe, Mn et Cu par (USDA, 2013)[83], les teneurs en K (673-930 mg/100g), Fe (14,30-20,75 mg/100 g), Mn (2,61-7,86 mg/100 g), et Cu (0,27-0,81mg/100 g) sont appréciables pour les hommes et les femmes adultes. Par conséquent, l'utilisation des farines de glands dans les produits alimentaires pourrait contribuer de manière significative à la satisfaction de ces besoins diététiques.

**Tableau 29** : la teneur en minéraux des farines de glands de Quercus

<b>Teneurs minéraux (mg/100g)</b>	<b>en <i>Q. rotundifolia</i></b>	<b><i>Q. fageinea</i></b>	<b>Apports journaliers recommandés (AJR) (homme, femme)</b>
<b>K</b>	930 ± 43	673 ± 28	(4.7,4.7) g/day
<b>P</b>	125.03± 12	90.12 ±23	(500,700) mg/day
<b>Ca</b>	60.21 ± 8	48.45 ±15	(1.0,1.0) g/day
<b>Mg</b>	76.51 ± 3	90.23 ± 7	(420.320)mg/day
<b>Fe</b>	14.30 ± 1.25	20.57 ±4.58	(8,18) mg/day
<b>Zn</b>	1.38 ± 0.6	3.51 ± 1.54	(7.0,4.9) mg/day
<b>Mn</b>	2.61 ± 0.45	7.86 ± 1.28	(2.3.1.8)mg/day
<b>Cu</b>	0.81 ±0.1	0.27 ± 0.74	(900.900)ug /day
<b>As</b>	-	-	
<b>Se</b>	-	-	
<b>Pb</b>	-	-	

Les apports journaliers recommandés (AJR) représentent les quantités de minéraux nécessaires à un homme adulte moyen et contenues dans 100 grammes de farine de glands.

## Valeurs nutritives

Taille d'une portion

Teneur pour 100 g de Farine de *Q. rotundifolia*

Calories 425,11

% Apport journalier \*

Matières grasses 11,52 g 17

Glucides 83,51g 31,28

Protéines 3,12 g 6

**Minéraux**

K 19,78

P 25

Ca 6

Mg 18,21

Fe 174,81

Zn 39,31

Mn 113,47

Cu 90

\* Le pourcentage des valeurs quotidiennes est basé sur un régime à 2000 calories. Vos valeurs quotidiennes peuvent être plus ou moins élevées selon vos besoins en calories.

## Valeurs nutritives

Taille d'une portion

Teneur pour 100 g de Farine de *Q. fageina*

Calories 394,81

% Apport journalier \*

Matières grasses 5,39g 8

Glucides 88,07g 33,30

Protéines 3,56 g 7

**Minéraux**

K 14,31

P 18,02

Ca 4,8

Mg 21,48

Fe 251,46

Zn 50,14

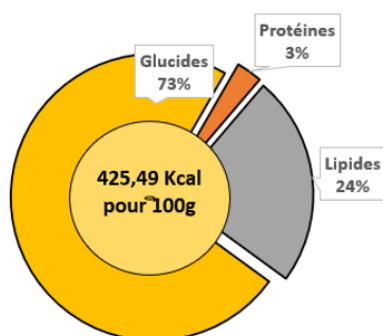
Mn 341,73

Cu 30

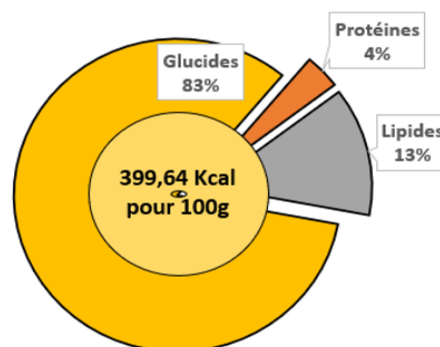
\* Le pourcentage des valeurs quotidiennes est basé sur un régime à 2000 calories. Vos valeurs quotidiennes peuvent être plus ou moins élevées selon vos besoins en calories.

Le camembert ci-dessous permet de connaître la répartition calorique du produit en fonction du type de nutriment.

Répartition des calories du gland de *Q. rotundifolia*



Répartition des calories du gland de *Q. faginea*



**Figure 28:** les valeurs nutritives et caloriques des farines de glands

D'après la figure 28, il ressort que 100gr de Farine du glands couvrent 20-22 % des apports caloriques journalier (base 2000 Kcal). En plus, la valeur énergétique est élevée, elle est de 425.29 Kcal pour 100g de matière sèche pour les glands de *Q. rotundifolia* et de 399.64 Kcal pour 100g de matière sèche pour les glands de *Q. faginea*. On remarque que cet apport énergétique, est surtout dû aux glucides et que la différence entre les deux espèces est due à la richesse de *Q. rotundifolia* en lipides.

## 1.2. La composition chimique et l'activité antioxydante des farines de Quercus

### 1.2.1. La composition en polyphénols, flavonoïdes et en pigments

Les teneurs moyennes en polyphénols totaux (mg EAG/ g) de matière sèche MS), et en flavonoïdes (mg EC/g MS), et Les teneurs moyennes en caroténoïdes et en pigments chlorophylliens des échantillons, ainsi que les résultats de l'activité antioxydante ( $\mu\text{mol ET/g MS}$ ) évaluée par les tests DPPH et ABTS sont récapitulés dans le tableau 30.

**Tableau 30** : Teneurs moyennes en polyphénols totaux (mg EAG/g), en flavonoïdes (mg EC/g), en pigments et activité antioxydante ( $\mu\text{mol ET/g}$ ) des huiles de Quercus

Paramètres	<i>Q. rotundifolia</i>	<i>Q. faginea</i>
CPT	212.5 $\pm$ 2.15	98.3 $\pm$ 1.15



<b>CFT</b>	10.3 ± 0.25	6.2 ± 0.86
<b>Chl a (mg/g)</b>	0.057 ± 3.45	0.121 ± 2.01
<b>Chl b (mg/g)</b>	0.014± 0.58	0.010 ±1.02
<b>Lycopène (mg/g)</b>	0.068 ± 2.14	0.091± 1.17
<b>B-carotène(mg/g)</b>	0.532 ± 0.78	0.786 ± 0.95
<b>IC50 DPPH µmol ET/g</b>	30,53 ± 0,55	22,06 ± 1.12
<b>IC50 ABTS µmol TE/g</b>	25,20 ± 0,15	18,96 ± 0,84

Le contenu phénolique total (98-212 mg EAG/g MS) est appréciable dans les deux farines de *Quercus* étudiées (Tableau 30). Des différences significatives ont été observées entre les deux espèces de glands retenues. L'extrait de *Q. rotundifolia* a enregistré la teneur en polyphénols totaux la plus élevée. Par rapport à la littérature consultée, ces valeurs sont supérieures à celles rapportées pour les glands de *Q. faginea*[66] et pour les glands de *Q. rotundifolia* [84]. De manière générale, les résultats obtenus ont révélé que la farine de glands est une bonne source en composés phénoliques totaux, ce qui est en accord avec les études rapportées par d'autres auteurs[85], [86].

Les teneurs en flavonoïdes totaux montrent également des différences significatives ( $p < 0,05$ ) entre les deux espèces étudiées. Comme le montre le tableau 33, les teneurs en flavonoïdes varient entre  $6.2 \pm 0.86$  et  $10.3 \pm 0.25$  mg EC/ g MS. La teneur en flavonoïdes significativement élevée a été également obtenue chez *Q. rotundifolia*. De façon comparative, les valeurs de flavonoïdes totaux obtenues sont considérablement supérieures a ceux rapportés pour des autres espèces de glands provenant d'une forêt de l'est de l'Algérie (*Q. ilex* (102,5 mg EAG-100 g<sup>-1</sup>), *Q. suber* (63,3 mg EAG-100 g<sup>-1</sup>), et *Q. coccifera* (119,4 mg EAG-100 g<sup>-1</sup>)[49] mais inférieurs à ceux rapportés par Rtibi et al., [87]pour l'extrait aqueux de *Q. ilex* récolté à Fernena (Tunisie) qui contient 18,54 mg EAG /g d'extrait.

Les teneurs en chlorophylle a, chlorophylle b, lycopène et β-carotène ont également été évaluées. Comme le montre le tableau 30 ; les teneurs en Chla varient de 0,057 à 0,121 mg/g ; celles des Chlb varient de 0,010 à 0,014 mg/g. Les teneurs en β-carotène sont comprises entre 0,542 et 0,786 mg/g. les teneurs en lycopène varient de 0,068 à 0,098 mg/g. Les teneurs en

chlorophylle a de (Q.F) et (Q.R) sont plus élevée que la chlorophylle b, ce qui est en accord avec l'étude réalisée par [66], [88] qui ont rapporté que les teneurs en chlorophylle a et b varient de 0,016 à 5 mg g<sup>-1</sup> et de 0,003 à 0,0017 mg g<sup>-1</sup>, respectivement. Les teneurs en lycopène de (Q.F) sont inférieure à celles rapportées précédemment par[66].

### **1.2.2. Activité antioxydante**

Les résultats obtenus de l'activité antioxydante des farines de glands sont présentés dans le tableau 30. A la lecture de ces résultats, la capacité antioxydante s'est révélée remarquablement élevée pour les deux espèces de *Quercus*, en raison de la teneur élevée en composés phénoliques totaux et en flavonoïdes totaux.

L'analyse de l'activité antioxydante reflète une variation significative ( $p < 0,05$ ) entre les deux extraits. L'extrait de la farine de *Q. rotundifolia* a présenté la plus grande capacité de piégeage du radical DPPH<sup>\*</sup> (30,53 TE/g MS) et la plus importante capacité de balayage du radical ABTS<sup>•+</sup> par rapport à l'extrait de la farine *Q. faginea*, cela est directement lié à leur teneur significativement importante en composés antioxydants.

A la lumière des résultats obtenus (Tableau 30), les farines de glands ont montré un bon pouvoir antioxydant et peuvent être considérées comme une excellente source en composés bioactifs en particulier les composés phénoliques.

## **2. Isolement et propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons de glands**

### **2.1. Optimisation du procédé d'extraction de l'amidon par la méthode des plans d'expériences**

#### **2.1.1. Planification des expériences**

La méthodologie expérimentale choisie pour organiser et rationaliser les essais, s'appuie sur les techniques des plans d'expériences, le recours à cette méthode permet d'obtenir des modèles prévisionnels des réponses étudiées, ainsi que les conditions optimales et ce avec un minimum d'essais avec un maximum de crédibilité. Compte tenu de l'objectif visé par cette étude, à savoir la détermination des effets des trois paramètres de l'extraction (concentration de NaOH, température, temps de trempage), la stratégie de planification expérimentale la plus adéquate repose sur une modélisation en surface de réponse, par un modèle tenant compte de toutes les interactions doubles entre les facteurs donnés.

La matrice d'expérience est donnée par le logiciel ELLISTAT utilisant les trois facteurs de l'extraction et leurs niveaux :

La température varie entre 25 et 45°C.

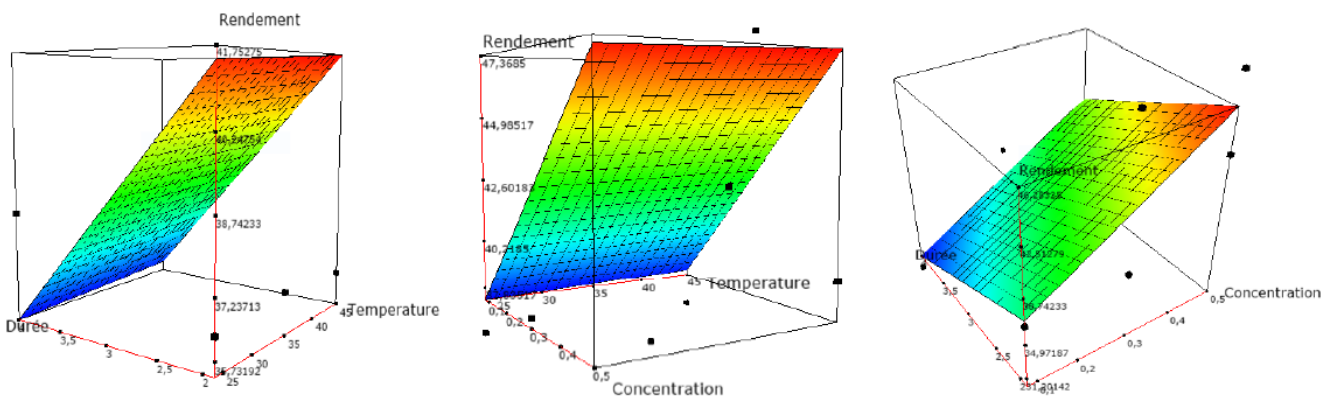
Le temps de trempage des fécules de pomme de terre dans les solutions de NaOH varie entre 2h et 4h.

La concentration de NaOH varie entre 0.1 et 0.5 %.

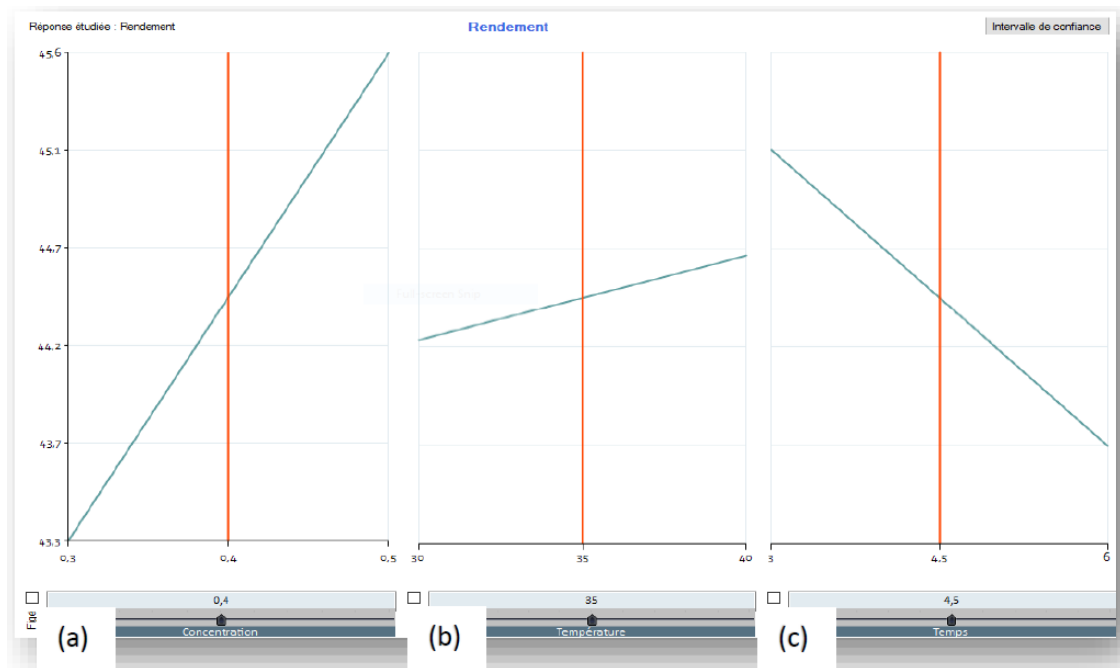
La matrice centrée réduite proposée par le plan d'expérience, et les valeurs expérimentales du rendement de l'extraction pour chaque essai, sont évoquées dans le tableau 31.

**Tableau 31:** Matrices d'expériences

Essais	Concentration de solution de NaOH (%) (p/v)	Température (°C)	Temps (H)	Rendement (%)
1	0,1	25	2	36,5165
2	0,1	35	4	30,0665
3	0,1	45	2	36,514
4	0,3	25	4	38,1855
5	0,3	35	2	36,6785
6	0,3	45	2	48,4085
7	0,5	25	2	48,81
8	0,5	35	2	42,8805
9	0,5	45	4	39,298



**Figure 29:** Courbes de surface de réponse (a) Effet du rapport solide/liquide et de la température sur le rendement en amidon ; (b) Effet du rapport solide/liquide et du temps sur le rendement en amidon ; (c) Effet du temps et de la température sur le rendement en amidon ; (c) Effet du temps et de la température sur le rendement en amidon.



**Figure 30:** variation du rendement de l'amidon de glands en fonction de la concentration des solutions de NaOH (a), de température (b) et du temps d'agitation des solutions (c).

## 2.2. Effet des facteurs sur le rendement de l'extraction

La figure 29 schématise les variations du rendement en fonction de la température et du temps de trempage de l'amidon de glands dans les solutions de NaOH à différentes concentrations. Nous observons que la température a un effet positif sur le rendement d'extraction. Cette tendance est en accord avec les rapports d'autres auteurs sur l'extraction des polysaccharides [89]. En outre, Il a été rapporté qu'une température d'extraction élevée permet de briser suffisamment la structure de la paroi cellulaire et de libérer les amidons des cellules. Cependant, une augmentation de la température pourrait entraîner le phénomène de gonflement et de l'hydratation des grains d'amidon, ce qui provoque l'augmentation de la viscosité du milieu et rend la récupération et la filtration des grains plus difficile, en diminuant le rendement d'extraction[90].

Les figures 29 et 30 schématisent les variations du rendement en fonction du temps de trempage et de la concentration de NaOH aux températures 25 et 45°C respectivement L'analyse des figures 29 et 30, montre en général que le trempage des amidons de glands pour une durée prolongée provoque une chute du rendement. En effet, un temps d'extraction long induit la dégradation des polysaccharides, ce qui diminue le rendement.

La concentration de solvant est également un facteur important pour le rendement de l'extraction. Les figures 29 et 30 schématisent les variations du rendement d'extraction en fonction de la concentration de NaOH pour différents temps de trempage aux températures 25 et 45°C respectivement. D'après les résultats, on observe clairement que le rendement de l'amidon augmente significativement avec la concentration du NaOH. Une concentration élevée du solvant permet une pénétration efficace dans la matrice, ce qui se traduit par un taux de transfert de masse important et donc un rendement important.

Les résultats de la méthode des plans d'expériences conduisent au choix des conditions d'extraction et de purification optimales suivantes :

Les résultats ont montré que les conditions optimales d'isolation de l'amidon de glands sont une solution de NaOH à 0,5 % , une température de chauffage à 25 °C et une durée de trempage de 2h. Dans ces conditions le rendement est de 48,81% en matière fraîche. Ainsi, ces conditions ont été appliquées pour extraire l'amidon de *Q.faginea*.

### 2.3. Caractérisation de l'amidon extrait dans les conditions optimales

#### 2.3.1. Composition chimique des amidons natifs

L'amidon contient des constituants mineurs tels que les protéines, les lipides et les minéraux. Ces constituants, bien que présents en faibles quantités (<2%), sont susceptibles de modifier le comportement général de l'amidon sans toutefois en changer les bases physicochimiques [19]. La composition globale exprimée en pourcentages de Matière Sèche (%MS) des amidons natifs produits est résumée dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 32** : Composition chimique des amidons (en %MS)

<b>Amidons</b>	<b>Amidon (QR)</b>	<b>Amidon (QF)</b>
<b>Humidité</b>	14.45± 0.07	15.60± 0.1
<b>Cendres</b>	0.217± 0.28	0.387± 0.45
<b>Protéines</b>	1.05 ± 0.24	1.11± 0.53
<b>Lipides</b>	0.41± 0.17	0.39 ± 0.08
<b>Sucres totaux</b>	98.23± 0.65	98.21± 0.77
<b>PH</b>	6.29± 0.01	5.60± 0.01
<b>Acidité titrable (AT)</b>	0.26± 0.02	0.44± 0.01
<b>Amylose (%)</b>	27.9 ± 1.45	30.5 ± 0.87
<b>Phosphore*</b>	146.72±1.33	120.08 ±2.02

\* en mg/100g

L'humidité joue un rôle important dans l'écoulement et d'autres propriétés mécaniques des amidons[53]. L'humidité des différents amidons étudiés varie de 14,45± 0.07 à 15,60±0,1%.

Les teneurs en eau des amidons étudiés se trouvent dans l'intervalle recommandée pour les amidons natifs (<20%)[70]. Ces teneurs en eau diffèrent significativement ( $p < 0,05$ ) les unes des autres aussi bien entre les amidons des pommes de terre et de manioc[53]. Les différences des teneurs en eau des amidons peuvent être attribuées à leurs dissemblances physico-chimiques [91]. Les valeurs de la teneur en eau obtenues pour les amidons de *Q. rotundifolia* et *Q. fageinea* sont légèrement supérieures à celles enregistrées pour l'amidon de *Q. ilex subsp* (2.2-15.91 %) et *Quercus acutissima* C(12.61%) et inférieures à celle rapporté pour *Q. palustris Muenchh* (37.9%)[19], [70]. Ceci peut s'expliquer par la différence de composition physico-chimique des amidons, mais aussi de l'humidité de l'atmosphère dans lequel ils ont été conservés.

**Les teneurs en lipides** des amidons varient de  $0.39 \pm 0,08$  à  $0,41 \pm 0,17\%$ . Ces résultats varient de façon significative ( $P < 0,05$ ) entre les amidons étudiés. Ces teneurs en lipides sont inférieures à celles trouvées dans les amidons de *Q. leucotrichophora* et *Q. ilex* ( $2.64 \pm 0,16\%$ )[19]. Cependant, elles sont proches des résultats de Boukhelkhal et al 2017 qui ont obtenu 0,23 ; 0,34 ; 0,41 ; 0,63 et % pour les amidons *Q. ilex subsp. ballota*[70]. Les lipides comme les protéines sont des éléments de trace, dans les amidons. Leurs teneurs sont généralement inférieures à 1,5% [53]. Les teneurs élevées en lipides dans les amidons peuvent provoquer dans les aliments où ils ont incorporé une turbidité élevée, une mauvaise flaveur, une faible viscosité, et une température de gélatinisation élevée[92].

**Les protéines brutes (N x 6,25)** dans les différents amidons varient de  $1.05 \pm 0,24$  à  $1.11 \pm 0,53\%$  pour les amidons analysés. Les teneurs en protéines des amidons des cultivars de pomme de terre ne diffèrent pas de façon significative ( $p > 0,05$ ). Les teneurs en protéines de l'amidon sont proches de celle indiquée par Boukhelkhal et al.,[70] pour les amidons *Q. ilex subsp. Ballota* (0,01-1.05%) et inférieurs à celle obtenu pour *Q. palustris Muenchh* (6.7%)[19]. Cependant, la teneur en protéines brutes obtenue est largement supérieure à celles des amidons de pomme de terre (0,56%) et des châtaignes dont la teneur se situe entre 0,13 et 0,20% [53], [70]. Ces observations permettent de penser que la teneur en protéines brutes des amidons dépend fortement de l'origine botanique de l'amidon.

**Les teneurs en sucres totaux** représentent non seulement les sucres libres contenus dans l'amidon mais aussi les sucres issus de l'hydrolyse de l'amylose et de l'amylopectine. Les teneurs en sucres totaux varient de  $98.21 \pm 0.77$  à  $98.23 \pm 0.65$ . La teneur en sucres totaux de l'amidon ne diffère pas de façon significative ( $p > 0,05$ ) entre les deux espèces. Les teneurs en sucres totaux des autres amidons sont proches de celles indiquées dans la littérature, soit 98.34%, pour l'amidon de *Quercus glandulifera* Bl[64].

### La teneur en amylose

L'amylose possède une grande influence sur la structure du granule et sur son comportement thermique et rhéologique. Son taux est influencé à la fois par les facteurs génétiques et environnementaux[13], [93]. Les amidons natifs, selon leur origine botanique, possèdent des teneurs en amylose très variables. Ils ont typiquement des valeurs moyennes de 17 % d'amylose pour l'amidon de tapioca et 28 % d'amylose pour l'amidon de maïs et de blé[93]. Il existe également des amidons qui contiennent presque exclusivement de l'amylose (amylo) ou encore exclusivement de l'amylopectine (waxy). L'amylose joue un rôle dans les propriétés de gonflement, de gélatinisation et de fermeté des gels d'amidon [77] et dans la texture des pâtes cuites élaborés avec la farine.

Du tableau 32, on note que les teneurs en amylose dans les amidons varient entre  $27.9 \pm 1.45$  et  $30.5 \pm 0.87$ . En effet, Beta et al.,[94] estiment que les variétés qui ont des teneurs en amylose entre 21 et 34 % sont considérées comme variétés normales (non waxy). Comparativement aux amidons d'autres sources botaniques (tableau 33), les amidons de gland présentent une composition en amylose relativement supérieure à celles rapportés pour d'autres sources d'amidon telles que la patate douce (18%), la pomme de terre (20%), le sagou (26%), le manioc (17%), le blé (26%) et le maïs (28%)[19], [70]. Au vu des résultats obtenus, les teneurs en amylose des amidons étudiés présentent de différence significative ( $p < 0,05$ ). En général, la différence dans la teneur en amylose est attribuée aux facteurs génétiques et environnementaux tels que l'origine botanique, les conditions climatiques, les types de sol, le moment de la récolte et même aux méthodes d'extraction de l'amidon[13], [19], [72].

**Tableau 33:** Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques[59]

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de Terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux	0	100

<b>Riz</b>	17	83
<b>Amylomaïs</b>	50-80	50-20
<b>Pois</b>	35	65
<b>Manioc</b>	17	83

### 2.3.2. PH et l'acidité titrable.

Le pH a une influence sur les propriétés fonctionnelles des amidons, notamment leur capacité de rétention d'eau, gélifiante et leur vitesse de rétrogradation. Le pH est également un paramètre important dans la production des gels d'amidon de viscosité élevée. Le pH optimum pour une bonne gélatinisation est de l'ordre de 7 à 7,5[95]. Le tableau 32 montre que les valeurs de pH des amidons de gland varient entre  $5.60 \pm 0.01$  et  $6.29 \pm 0.01$ . Ces valeurs sont significativement différentes ( $p < 0.05$ ) et coïncident bien avec la gamme de pH recommandée qui se situe entre 4,5 et 7,0. Les pH des amidons étudiés varient indépendamment de leur origine botanique. Les pH des amidons étudiés sont assez proches de celle (5.83-6,43) indiquée par Boukhelkhal et al.,[70] pour l'amidon de *Q. ilex subsp. Ballota*. Cette différence pourrait être attribuée à la l'origine botanique, nature du sol ou à la méthode d'extraction de l'amidon. Comparativement aux amidons d'autres sources botaniques, les valeurs de pH enregistrées sont légèrement inférieures à celles des amidons des pomme de terre (7-7.11) et supérieures de manioc ( $4,80 \pm 0,03$ )[93].

### 2.3.3. Les teneurs en cendres et phosphore

Les teneurs en cendres des différents amidons sont également données dans le tableau 32. Celles-ci sont représentatives des teneurs en minéraux. Elles varient de  $0.217 \pm 0.28$  à  $0.387 \pm 0.450$ . L'analyse statistique montre que la teneur en cendres varie ente les amidons évalués. L'origine botanique, la nature du sol et les conditions environnementales pourraient être à l'origine de ces différences. Les teneurs en cendres des amidons sont légèrement proches à celles rapportés dans la littérature pour les amidons de glands des autres espèces[19]. Les teneurs en phosphore des amidons étudiés varient de  $120.08 \pm 2.02$  à  $146.72 \pm 1.33$  pour l'amidon



QF et l'amidon QR respectivement. Par ailleurs, on note une corrélation significative négative entre la teneur en phosphore et celle en amylose ( $r = -0,95$ ). Il a été rapporté que les amidons de tubercules ayant une teneur en amylose faible, présentent des valeurs élevées en phosphore, puisque les groupes phosphates sont liés de façon covalente aux molécules d'amylopectine[96]. Il a été rapporté qu'une teneur élevée en phosphore permet l'amélioration de la force du gel de l'amidon et l'obtention d'une grande viscosité. Les amidons possédant une teneur élevée en phosphore peuvent être employés dans des applications alimentaires exigeant une haute résistance de gel[97]. Les teneurs en phosphore des amidons étudiés sont largement supérieures à celle indiquée par Singh et al.[98] pour l'amidon de pomme de terre (4,8mg/100g MS) et assez proche pour celle rapportés pour des amidons de taro Rosso (113,99 à 154,64 mg/100 g)[71]. Cette différence pourrait être le fait non seulement de l'origine botanique ou la nature du sol mais aussi de degré de maturité. Liu et al., [99] ont montré que le degré de maturité de la pomme de terre est corrélé à une augmentation de la teneur en phosphore.

#### **2.4. La composition chimique des amidons de glands reportée dans la littérature.**

La différence au niveau de la composition chimique des amidons de glands a été observée (**Tableau 34**). La teneur en amylose des amidons de glands varie dans la gamme de 20 à 39% (Tableau 1). La variation dans la teneur en amylose des amidons de glands pourrait être attribuée aux différences dans la génotype, les conditions de croissance, et les méthodes d'estimation[19], [70]. La teneur en eau des amidons de glands a été rapportée dans la gamme de 7,22 à 15,91 [70], [100], [101]. La teneur en eau est similaire à celle des amidons de céréales (10-12%) et de certaines racines et tubercules (14-18%). Des composants mineurs de l'amidon tels que les lipides, les protéines et les cendres ont également été rapportés (tableau 1). La teneur en protéine varie de 0,01 à 6,7% [19], [70], [102], en lipide de 0,23 à 2,64%, en cendre [70], [101]de 0,01 à 1,41 % [19]. Les composés phosphorés ont été trouvés en faible quantité de 0,01 % [101]. Ainsi, la teneur en lipides résiduels est généralement très faible dans les amidons de glands et peut avoir un effet négligeable sur les propriétés fonctionnelles de l'amidon de glands.

**Tableau 34:** Rendement et composition chimique de l'amidon de gland reportés dans la littérature.

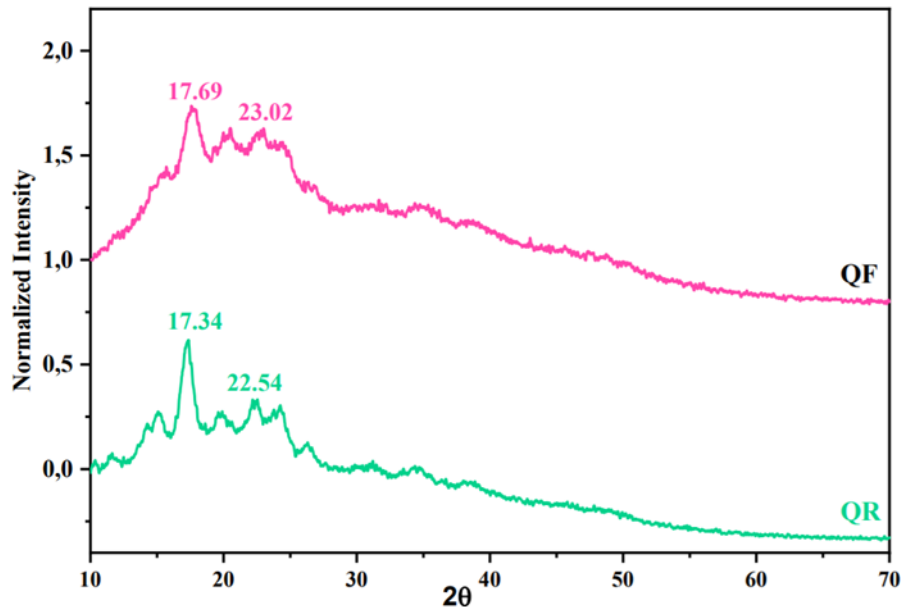
<b>Amidons</b>	<b>Rendement (%)</b>	<b>Amylose (%)</b>	<b>Protéines (%)</b>	<b>Humidité (%)</b>	<b>Cendres (%)</b>	<b>Lipides (%)</b>	<b>Fibres (%)</b>
<b>Amidon (Quercus suber)</b>	88.5	nd	Nd	nd	Nd	Nd	nd
	86.9						
<b>Quercus ilex subsp. Ballota (four varieties)</b>		39	1.05	2.20	0.14	0.63	0.17
		20.16	0.91	15.90	0.18	0.31	0.29
	-	21	0.01	10.2	0.10	0.23	0.01
		20	0.61	12.44	0.12	0.41	0.64
<b>Quercus ilex</b>	34.5	nd	0.92	10.17	2.66	0.51	nd
<b>Quercus suber</b>	Nd	24.44	Nd	7.22	0.13	Nd	nd
<b>Quercus leucotrichophora</b>	54.7	15.6	Nd	15.5	1.41	2.64	nd
<b>Quercus acutissima C</b>	Nd	28.56	0.12	12.61	0.05	0.08	nd
<b>Quercus branti</b>	Nd	21.15	Nd	nd	Nd	Nd	nd

-	Nd	nd	Nd	13.40	Nd	Nd	nd
-	Nd	19	Nd	nd	Nd	Nd	nd
<b>Quercus palustris Muenchh.</b>	17.3	31.4.	6.7	37.9	Nd	4.2	nd

### 3. Structure et morphologie du grain d'amidon

#### 3.1. Structure cristalline des amidons isolés

Les diffractogrammes aux rayons X des amidons de glands analysés sont illustrés dans la figure 31.



**Figure 31:** Diffractogrammes aux rayons X des amidons de glands analysés

Les chaînes externes de l'amylopectine interagissent entre elles et avec l'eau pour former une structure cristalline. L'arrangement des cristaux des granules donne lieu à 3 types de polymorphes dont les types A-, B-, et C-types[19]. Le type C est un mélange des types A et B. Le diagramme de diffraction des rayons X des amidons de gland sont de type C (Figure 31), avec des pics de diffraction intenses à environ 17,34°, 17,69°, 22,54° et 23,04° ( $2\theta$ ) et quelques petits pics à environ 15°  $2\theta$  [72]. D'après la figure, on note que les amidons analysés présentent le même profil (l'aire sous l'angle de diffraction  $2\theta$  dans l'intervalle compris entre 13 et 25° indique la cristallinité des amidons) et un faible pic à  $2\theta=20^\circ$ , indiquant une petite quantité de complexes amylose-lipide. Correia et al.[43] ont également rapporté le type C pour l'amidon des glands de *Q. rotundifolia* et *Q. suber*. Il a été rapporté que le polymorphe de type C est la forme prédominante dans les amidons de légumineuses[93]. Des études sur les amidons de glands ont rapporté aussi une cristallinité de type C [19], [43], [103], mais certains auteurs ont signalé le type A et B [19]. La structure cristalline de type "A" est généralement trouvée dans les amidons de céréales et sa présence dans les amidons de légumineuses est inhabituelle.

La différence dans le motif cristallin des amidons de glands pourrait être expliqué par plusieurs facteurs tel que la dissemblance dans les conditions et les lieux de croissance, ainsi que des

différences génétiques inhérentes entre les espèces de chêne[12],[13], [19]. Par exemple, l'augmentation de la température de croissance modifie le type de polymorphe de l'amidon de type B ou C vers le type A dans les plants de soja et la patate douce[13]. En outre, Gunaratne et al.,[13] ont constaté que le pic à 5 ( $2\theta$ ) peut être observé uniquement au-dessus de 16% de teneur en eau. Ainsi, les différences de teneur en eau de l'amidon peuvent également influencer le diagramme de diffraction de l'amidon.

Les valeurs du degré de cristallinité de l'amidon varient de 15 à 45 % selon la source d'amidon [59]. Le degré de cristallinité des amidons de glands varie de 28.03% à 30.88% , qui sont beaucoup plus élevés que ceux de l'amidon de glands de *Q. glandulifera* Bl (23,5 %) [64] et inférieurs à ceux des amidons de gland de *Q. rotundifolia* et *Q. suber* (43,1-46,6 %) [43]. Le degré de cristallinité d'amidon est principalement influencé par les conditions agronomiques, le génotype et les conditions de culture[19]. La différence dans le pourcentage de cristallinité peut être expliquée par la dissemblance dans la solubilité et l'absorption de l'eau[104]. Elle pourrait être attribuée aussi à la procédure d'analyse et les dommages apportés à l'amidon au cours de son extraction[105]. Il a été reporté que cet indice est un des paramètres les plus importants qui détermine la digestibilité des amidons[59].

### 3.2. Spectre FTIR des amidons des glands.

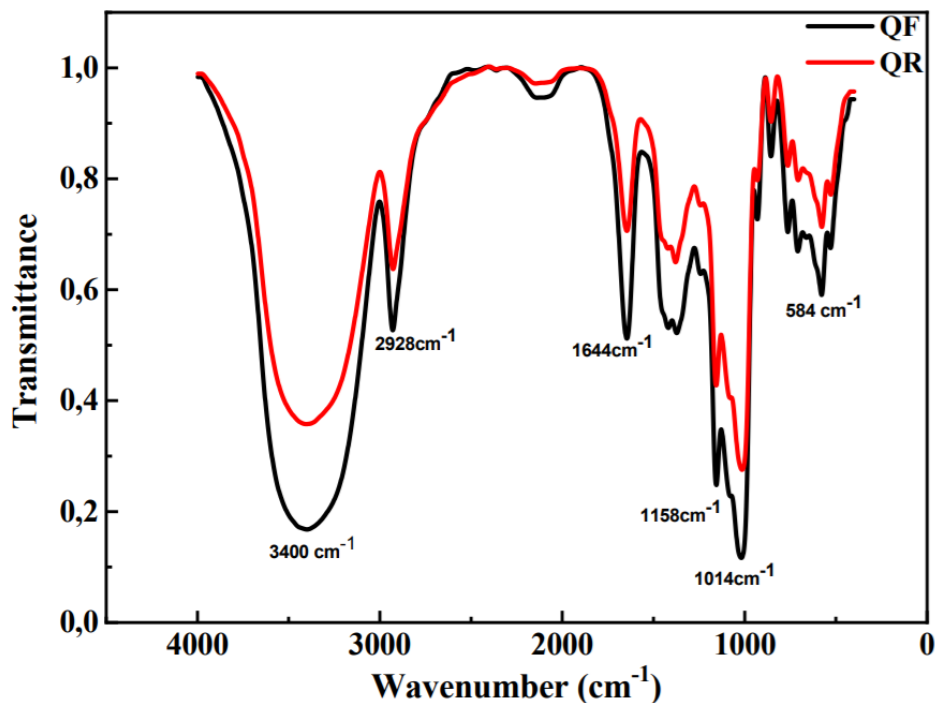
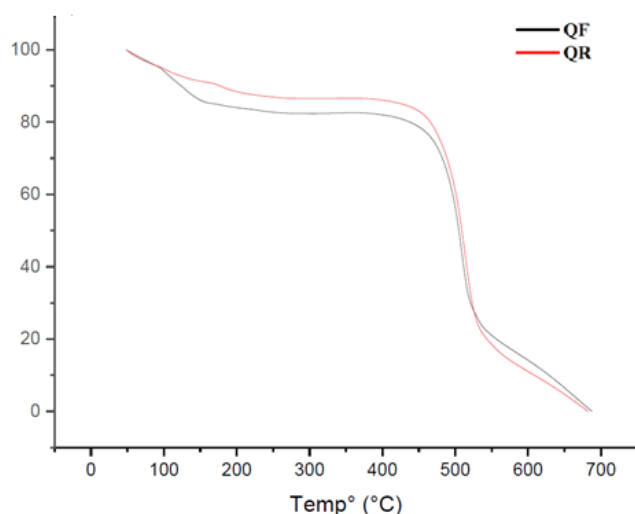


Figure 32: Spectre FTIR des amidons de glands.

La spectroscopie **FTIR** a été réalisée pour identifier les principaux groupes fonctionnels de l'amidon extrait des glands. Les spectres **FTIR** des amidons de gland sont représentés dans la Figure 32. Les spectres FT-IR des échantillons d'amidon ont présenté des pics à environ 3400, 2928, 1644, 1426, 1331, 1158, 1064, 1014, 923, 915-757  $\text{cm}^{-1}$ , confirmant la nature polysaccharide des amidons. Un large pic est apparu à environ 3400-3412  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant le mode de vibration d'étirement des groupes OH. Le pic autour de 2928  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à l'étirement de -CH ; le pic observé à 1645  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de flexion H-O-H des molécules d'eau [65]. En outre, les pics observés autour de 1426  $\text{cm}^{-1}$  et 1331  $\text{cm}^{-1}$ , représentent la torsion angulaire de C\H, et CH<sub>2</sub>, respectivement. Les pics aigus proches de 1156  $\text{cm}^{-1}$  et 1079  $\text{cm}^{-1}$  indiquent le couplage de l'étirement de C=O, de C=C, et de la flexion de C-O-H, respectivement. Les pics proches de 925  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribués au mode de vibration de la liaison  $\alpha$ -1,4 glycosidique[72]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour le chêne vert (*Quercus ilex* subsp. *ballota* (Desf.) Samp.) cultivé en Algérie[70] et les amidons chinois[72].

### 3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique fournit des informations essentielles sur la stabilité thermique des amidons pour leurs applications industrielles. Les thermogrammes (ATG) des amidons de glands sont représentés sur la figure 33:



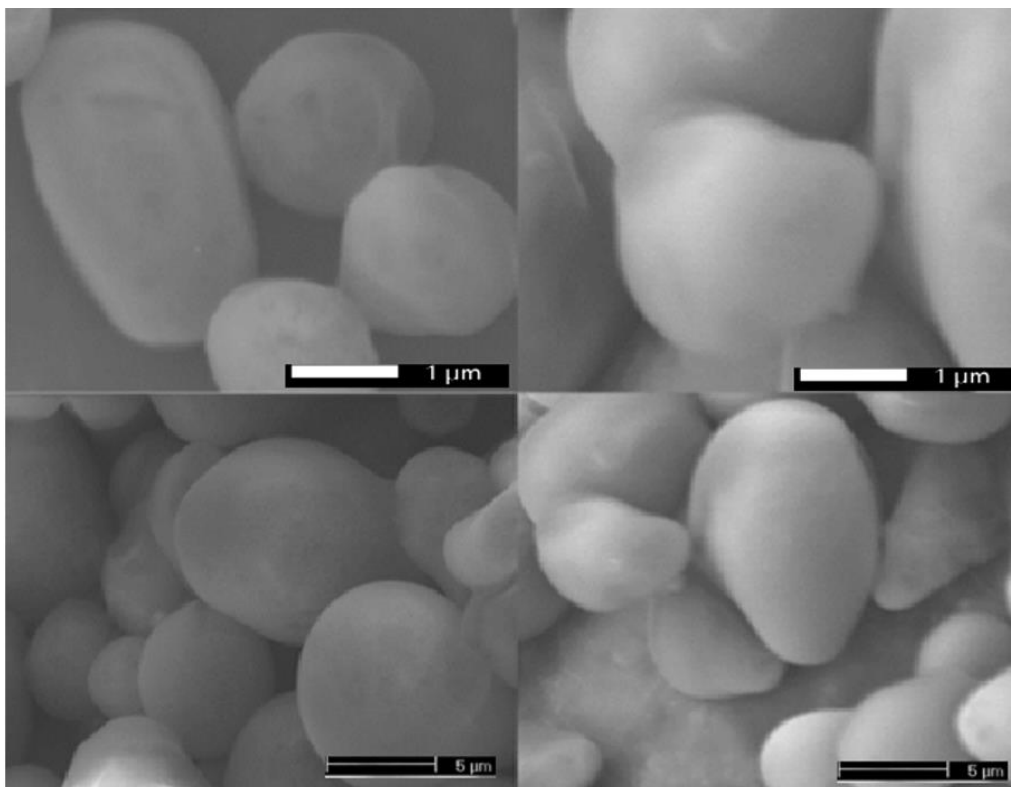
**Figure 33:** l'analyse thermogravimétrique des amidons de glands analysés.

D'après les courbes, On voit évidemment que les thermographies des amidons de glands sont vraiment similaires, ce qui indique qu'ils sont identiques et ont des propriétés thermiques similaires. On peut distinguer trois décompositions sur les différents thermogrammes : La

première phase est la déshydratation, qui commence instantanément lorsque la température vient d'augmenter et se termine à environ 150 °C. Le pourcentage de perte de masse dans cette étape dépend de la teneur en eau. La deuxième phase est la phase de dégradation principale, qui se termine à environ 520 °C. Dans cette phase, la dégradation principale de la matière organique (amylose et amylopectine) et d'autres composants organiques mineurs se produit. La troisième phase de décomposition thermique qui dépasse 520 °C conduit à la formation de cendres comme résidus finaux.

### **3.4. Forme, taille et surface des granules d'amidon par microscopie électronique à balayage**

L'examen de la structure et des propriétés morphologiques des granules d'amidon est réalisé à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Cet examen a permis, grâce au système de camera et de logiciel de traitement de l'image, de caractériser l'amidon et d'obtenir des informations très intéressantes inhérentes à la forme, à la taille, à l'aspect de la surface des granules.



**Figure 34:**Micrographies de granules d'amidon : QR ( gauche), *Quercus. rotundifolia* ; Q.F (Droit) ; *Quercus. Fageinea*

Les images MEB ont montré que les granules d'amidon sont le plus souvent ovoïdes, irréguliers, et parfois sphériques et hémisphériques (Figure 34). Leur surface est lisse, sans aucune rupture, et la présence de pores n'a pas été observée.

La taille du granule est une caractéristique de l'amidon. Elle joue un rôle important dans les propriétés organoleptiques des aliments riches en amidon[106]. D'autre part, la taille et la forme des granules d'amidon sont significativement corrélées aux propriétés physicochimiques de l'amidon telles que le pouvoir gonflant, rétrogradation, la solubilité, la cristallinité et la digestibilité[19], [59], [72]. La taille des granules d'amidon de *Q. rotundifolia* varie entre 3.1 et 25  $\mu\text{m}$ , celle de l'amidon *Q. Fageinea* varie de 3.7 à 19  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont plus élevées que celles de l'amidon de riz qui varient de 3,3 à 8,8  $\mu\text{m}$ [107] , de l'amidon de châtaignier qui varient de 1 à 16  $\mu\text{m}$ [108] et de l'amidon de chêne des pins qui sont d'environ 17  $\mu\text{m}$  [102] et inférieure à celle des amidons de blé (1-45  $\mu\text{m}$ ), de maïs (2-30  $\mu\text{m}$ ), et de pomme de terre (5-100  $\mu\text{m}$ )[109]. Les intervalles de diamètre de granules d'amidon de glands de différentes espèces de chêne rapportés dans la littérature sont dans la gamme de 2,5-126,2  $\mu\text{m}$  [19]. La différence observée dans la forme et la taille des granules d'amidon pourrait être due à l'origine botanique, et aux différences dans les méthodologies d'extraction de l'amidon et les techniques de mesure de la taille. Elle est aussi influencée par les différences dans les conditions de croissance (agronomiques et climatiques) et de physiologie végétale[19], [70], [72].

Se basant sur la taille des granules, les amidons de glands peuvent, par conséquent, remplacer les amidons de maïs, de blé et de manioc dans les procédés dans le cas où l'influence des autres caractéristiques physicochimiques n'est pas prise en compte.

Dans la fabrication de films plastiques biodégradables, des chercheurs ont dévoilé une corrélation linéaire entre l'épaisseur du film et la taille du granule ainsi qu'une corrélation linéaire inverse entre la résistance du film et la taille du granule[106]. Ce domaine d'application pourrait être envisagé pour les amidons des glands.

#### **4. Propriétés fonctionnelles des amidons**

##### **4.1. Le pouvoir de gonflement et indice de solubilité des amidons**

Lors de la cuisson des aliments, les ingrédients qu'ils contiennent sont soumis à des températures croissantes qui peuvent atteindre plus de 100°C en fonction du mode de cuisson. L'amidon au cours du chauffage passe par différentes phases (gonflement, gélatinisation et solubilisation) y compris sa destruction aux températures élevées. Du comportement de l'amidon lors de ces traitements dépend la qualité du produit fini. Le pouvoir de gonflement des différents amidons entre 60 et 90°C par paliers de 10°C et exprimée en g/g d'amidon est représentée dans le tableau 35.

Le pouvoir de gonflement qui traduit le comportement thermique des différents amidons de glands est relativement différent selon l'origine botanique, comme le montre le tableau 35.



Le pouvoir gonflant augmente avec la température pour atteindre un maximum de 12.54g/g pour *Q. Fageinea* et 19.25 g/g pour *Q. rotundifolia* à 90 °C. L'augmentation de pouvoir gonflant avec la température a été observée chez d'autres espèces de *Quercus* par d'autres auteurs[70], [110]. Les mêmes observations ont été faites par Gunaratne et al.,[111] pour les amidons d'igname, de taro, de macabo, de manioc et de pomme de terre.

La capacité d'absorption d'eau est liée aussi au caractère amorphe de l'amidon et donc à sa teneur en amylopectine. L'augmentation de l'aptitude à absorber de l'eau se justifie bien par celle de la teneur en amylopectine tel qu'observée précédemment. La quantité d'eau absorbée augmente suite à la multiplication de liaisons hydrogène qui se forment entre l'eau et les molécules d'amidon. A ce titre, l'élévation de la température qui se traduit par celle de la rupture des liaisons hydrogène entraîne une augmentation de l'hydratation de la granule [71]. Les facteurs tels que le rapport amylose-amylopectine, la longueur de la chaîne, la distribution de poids moléculaire et la conformation déterminent le pouvoir de gonflement [112]. La variation de pouvoir de gonflement de l'amidon peut être due à la différence du degré d'engagement des groupes hydroxyles pour former l'hydrogène et les liaisons covalentes entre les chaînes d'amidon. L'augmentation de pouvoir de gonflement en fonction du degré de maturité couplée à l'influence de la saison a été démontrée sur quatre variétés de manioc récoltées pendant deux saisons différentes[113]. Une teneur en amylose élevée et une présence massive du nombre des liaisons intermoléculaires réduisent globalement le pouvoir de gonflement [114].

Pour le pouvoir de gonflement des amidons de glands, une différence importante est notée entre 60 et 90°C. la différence observée pourraient être attribuées aux différents paramètres mentionnés plus haut (Granulométrie, teneur en amylose, cristallinité...).

Les indices de solubilité dans l'eau pour les amidons de glands sont représentés au tableau 35. Les mêmes observations sont notées, à savoir une augmentation de l'indice de solubilité avec la température pour atteindre des maximas de 4 % pour *Q. Fageinea* et 7 % pour *Q. rotundifolia* à 90 °C. En chauffant, les granules absorbent l'eau qui solubilise les petites chaînes de polysaccharides et autres composés.

Des études antérieures ont rapporté que le pouvoir gonflant de deux espèces d'amidon de glands (*Q. suber* et *Q. rotundifolia*) varie entre 13 et 14 g/g à 90 C respectivement[43]. Les valeurs de PG sont faibles par rapport à d'autres sources d'amidon comme l'amidon de patate douce (35-40,41 g/g)[93] , mais similaires aux amidons de châtaigne (13,6-17,3 g/g)(Correia et al., 2012). Le gonflement limité de l'amidon (12,5-19,2 g/g) peut être attribué à l'existence de fortes forces de liaison dans les granules d'amidon ou à un impact soit par des niveaux élevés de réticulation[43]. Adebowale et al.,[115] a attribué le gonflement limité aux amidons de type C

qui est typique des amidons de légumineuses. En outre, le faible pouvoir gonflant pourrait être en partie attribué à des concentrations plus élevées de composés phénoliques. Li et Zhu ont expliqué que ces composants pourraient interagir avec la structure de l'amidon, provoquant une augmentation de la température de gélatinisation et par conséquent un pouvoir de gonflement plus faible[116]. Les études de Singh et al.[93] ont montré aussi que l'amidon de pomme de terre présente un pouvoir de gonflement et une solubilité plus importante que celles de l'amidon de blé, de riz et de maïs et que ces propriétés sont attribuées à la présence des groupements phosphates chargés négativement, et qui sont responsable du gonflement des granules d'amidon. Les mêmes auteurs ont aussi montré que dans l'amidon de pomme de terre, la teneur importante en phosphore contribue d'une façon significative au gonflement de ces granules. Selon Delpeuch et al.[114], le gonflement est restreint là où les liaisons intermoléculaires sont les plus fortes ou les plus nombreuses. Plusieurs chercheurs ont également montré que la présence de lipides dans l'amidon tend à réduire le gonflement et la solubilité et, du fait qu'ils mettent des liaisons avec l'amylose. Ceci emmène un accroissement de la masse moléculaire de l'amylose et le blocage de la fixation des molécules d'eau, empêchant ainsi le gonflement du grain et la diffusion de l'amylose hors de celui-ci[13], [19], [71], [117].

Une étude comparative a montré que le pouvoir de gonflement et la solubilité des amidons de glands à 90°C sont plus élevés que ceux du blé noir, du sarrasin, du coix, et de l'avoine nue et inférieures à celles des amidons de maïs, de jiaoyu, kuzhu et de l'amidon de lys longya[72] [26]. Des facteurs tels que la teneur en amylose, la taille des granules, et la présence des composés non glucidique (par exemple, des lipides et des protéines) ont contribué à leurs différences[19], [72].

**Tableau 35:** le pouvoir de gonflement et de solubilité des amidons de gland analysées.

	Le pouvoir de gonflement g/g				Solubilité %			
	Température °C				Température °C			
	60	70	80	90	60	70	80	90
<b>QR</b>	8,59 ± 0.05	11,43± 0.12	12.83± 0.35	19.25±0 .45	1.02± 0.1	2.45±0.2	4.17±0.25	7.66± 0.24
<b>QF</b>	5.69± 0.12	7.76±0. 55	10.73±0.7	12.54± 0.81	0.78± 0.08	2.18± 0.08	2.77± 0.49	4.85± 0.63

#### 4.2. Capacité de rétention d'huile, Gonflement, et Rétrogradation des amidons

Les amidons natifs ne contenant pas des groupements apolaires, leur Capacité de Rétention d'Huile (CRH) est essentiellement due à l'emprisonnement des molécules d'huile dans leur structure [53]. La CRH des amidons varie de 1.26g/g à 1,55g/g. Le test de comparaison multiple de Tukey laisse apparaître que les CRH des amidons de glands ne diffèrent pas significativement ( $P>0,05$ ) les uns des autres. La CRH des amidons de glands est significativement supérieure ( $P>0,05$ ) à celle des amidons de pomme de terre et de manioc (0.54-0.69g/g)[93]. Les valeurs de la CRH enregistrées pour les amidons étudiés sont légèrement inférieures à celle trouvée par Adebowale et al.[118] pour l'amidon d'arachide Bambarra (*Voandzeia subterranean*) (1,76g/g). Cette propriété est d'une grande utilité pour les aliments pour minimiser certains problèmes techniques comme l'amélioration de la stabilité de l'émulsion dans les produits gras. La CRH élevé des amidons étudiés indique qu'ils peuvent être utilisés comme ingrédient dans les produits alimentaires nécessitant une rétention d'huile.

Le tableau 36 montre aussi le gonflement des amidons de glands. Il ressort que le gonflement des amidons varie entre  $154\pm 1.32\%$  à  $176,12\pm 0,96\%$ . Le gonflement de l'amidon reflète son aptitude à absorber de l'eau et justifie la variation observée. Comme expliquée plus haut pour la capacité à absorber de l'eau, cette propriété est liée au caractère hydrophile de l'amidon et donc à sa teneur en amylopectine responsable du réseau amorphe. Les facteurs tels que le rapport amylose-amylopectine, la longueur de la chaîne et la distribution de poids moléculaire déterminent le taux de gonflement[112]. Le gonflement est resté faible probablement à cause de leur caractère natif. En général lorsqu'il est chauffé, l'amidon absorbe plus d'eau que l'amidon natif[71], [119]. Quand l'amidon est gélatinisé, l'organisation moléculaire est perturbée dans le granule, et les interactions eau-amidon augmentent, ayant pour résultat une augmentation substantielle du gonflement.

**Tableau 36:** Capacité de rétention de l'huile et de gonflement des amidons de gland analysés.

Amidons	CG (%)	CRH (g/g)
QR	$176,12\pm 0,9$	$1.26 \pm 0.17$
QF	$154\pm 1.3$	$1.55\pm 0.25$

La rétrogradation des amidons natifs a été évaluée en mesurant leur synérèse (%) (Tableau 37). La synérèse est une séparation de phase de type polymère-eau aboutissant à l'écoulement de l'eau du gel d'amidon. La synérèse des gels fabriqués à partir des amidons étudiés est mesuré

comme la quantité d'eau libérée par des gels après 24 heures de stockage à 4 °C. Contrairement à l'épaississement observé au chauffage, la rétrogradation est totalement indésirable.

Les résultats ont montré que la synérèse des amidons de glands augmente avec l'augmentation du temps de stockage. Selon la littérature, les amidons à haute teneur en amylose tels que la pomme de terre (20,1-31,0%), le maïs (22,4-32,5%), le taro (28,7-29,9%) et le manioc (18,6-23,6%) présentent une synérèse élevée, due à la grande quantité d'eau expulsée pendant le processus de rétrogradation. Les résultats de Zarroug et al.,[120] confirment les nôtres dans la mesure où il note que le taux de synérèse des amidons de *Quercus ilex* augmente avec le temps de stockage. La variation observée entre les valeurs de synérèse des amidons étudiés pourrait être due à la différence de teneur en amylose des amidons isolés. Des études précédentes ont rapporté que la propriété de synergie des gels d'amidon peut être attribuée à la réorganisation d'amylose, mais également à la réversible cristallisation des chaînes externes courtes de l'amylopectine sur le long terme[13], [121]. De même, la différence de synérèse des gels d'amidon pourrait être attribuée à leur composition chimique (ex, teneur en lipides) et aussi la longueur des chaînes d'amylose et d'amylopectine.

**Tableau 37:** rétrogradation des amidons de glands étudiés

Temps(H)	Synérèse (%)	
	Amidon (QR)	Amidon (QF)
24	32 ± 0.22	43 ± 0.02
48	38± 0.03	48± 0.09
72	45± 0.54	52± 0.10
96	49± 0.58	57± 0.14

#### 4.3. Détermination de la clarté des solutions d'amidon

Les valeurs de turbidité des échantillons d'amidon de gland isolés sont présentées dans le tableau 38. La transmittance de la lumière des échantillons d'amidon de gland diminue au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à 120 H. La réduction de la transmittance de la lumière de l'amidon peut être partiellement attribuée au vieillissement de la pâte d'amidon de gland, au réarrangement des molécules d'amidon et à la formation de cristaux pendant le stockage. Le degré de vieillissement de l'amidon a augmenté rapidement au cours de la phase initiale du temps de stockage, mais au fur et à mesure que le temps augmente, le taux de vieillissement devient lent.

La clarté de la pâte d'amidon de *Q. rotundifolia* est significativement plus élevée que celle de l'amidon *Q. Faginea* au cours de 48 premières heures de stockage, ce qui indique que l'amidon de *Q. rotundifolia* est plus résistant au vieillissement, ce qui est cohérent avec les résultats de la solubilité et du pouvoir gonflant.

Les résultats de clarté des solutions d'amidon étudiées sont similaires à ceux obtenus par correia et al.[43] et zhang et al. [110]. Singh et al.[98] ont rapporté que les granules d'amidon se désintègrent moins en présence d'une teneur plus élevée en amylose, et cela semble être le cas pour les amidons de glands. La haute transmittance des amidons de glands s'explique par leur pouvoir gonflant limité et leur faible solubilité. À cet égard, ces amidons ressemblent à l'amidon réticulé, dans lequel l'identité de ses granules est conservée après chauffage[43].

**Tableau 38** : la clarté des solutions d'amidon analysées

Amidons	Transparence de la pâte (%T650)					
	0H	24H	48H	72H	92H	120H
<b>QF</b>	1.86 ±0.08	1.55 ±0.10	1.45 ±0.05	1.37 ±0.01	1.22 ±0.12	0.85 ±0.17
<b>QR</b>	2.51 ±0.09	2.10 ±0.02	1.98 ±0.04	1.62 ±0.0	1.34 ±0.08	1.02 ±0.22

## Conclusion

D'après les résultats obtenus, il ressort les conclusions suivantes :

La composition chimique des farines de glands ressemble à celle des autres variétés de *Quercus* déjà étudiées par d'autres auteurs. Les teneurs des différents constituants sont comprises dans les intervalles établis par les organismes spécialisés (FAO, ICRISAT) et publiés par de nombreux chercheurs.

En général, Ce sont des aliments très énergiques, riches en glucides, lipides, vitamine A, polyphénols totaux, flavonoïdes, supérieurs à ceux des autres céréales et se caractérisent par des teneurs relativement faibles en protéines. Les minéraux les plus abondants sont le potassium, le calcium, le fer, le magnésium, et le calcium.

L'évaluation des propriétés antioxydantes révèle que les deux farines sont dotées d'une forte activité. La farine de *Q. rotundifolia* a montré la teneur la plus importante en composés phénoliques et le pouvoir antioxydant le plus important.

Les composés phénoliques peuvent jouer un rôle dans la réduction des risques de maladie cardiovasculaire (MCV), le cancer, le VIH, l'infection microbienne, le diabète, et les maladies inflammatoires.

Au regard des résultats enregistrés, il ressort que la farine de glands présente un intérêt technologique et nutritionnel important grâce à la quantité importante en composés bioactifs qui possèdent. Il est possible de produire des pains et des biscuits à base de glands avec de bonnes propriétés nutritionnelles et technologiques (aspect, couleur et texture). Plusieurs études ont rapporté l'incorporation de farine de glands jusqu'à 15% améliore substantiellement les qualités nutritionnelles des produits (biscuits, pains, et gâteaux) sans affecter de manière significative leurs propriétés sensorielles et qualitatives. L'élaboration donc de nouveaux produits à base de farine de glands, permet de les désigner comme aliments fonctionnels, puisqu'ils peuvent être considérés comme une bonne source de composés biologiquement actifs

Les résultats obtenus sur la composition chimique des farines de glands ont permis de constituer une base de données et viennent combler le manque d'informations sur les farines de glands marocains.

En perspective, il serait intéressant d'effectuer des analyses complémentaires à celles réalisées au cours de cette étude :

Des études complémentaires seraient nécessaires pour évaluer la toxicité des glands. Des investigations toxicologiques supplémentaires doivent être menées pour garantir l'utilisation potentielle des extraits de *Quercus* comme agents antioxydants naturels.

L'amidon étant la substance de réserve de ce fruit et le nutriment majeur pour le consommateur, nous avons mis l'accent sur sa teneur et ses propriétés. Les résultats obtenus sur l'amidon extrait des différentes espèces étudiées ont permis de tirer quelques conclusions :

L'amidon a été isolé avec un rendement qui varie entre 48 et 50 % pour *Q. rotundifolia* et *Q. faginea*, respectivement (en améliorant le procédé d'isolement proposé par Li et al.[64]). Les résultats ont montré que les conditions optimales d'extraction de l'amidon de glands sont une solution de NaOH de 0,5 % à 25 °C, pendant 2h.

L'analyse par spectroscopie I.R a montré les principaux groupements fonctionnels de l'amidon

La taille des granules d'amidon de *Q. rotundifolia* varie entre 3 et 25 µm. Celle des amidons de *Q.faginea* varie de 3 à 19 µm. De tels amidons peuvent trouver des applications dans la fabrication d'emballages biodégradables, films plastiques et aérosols et sont très recherchés par l'industrie cosmétique, pharmaceutique et de textiles.

Les taux en amylose varient entre 27 et 30,5 %, valeurs se situant dans la « normale ». La disposition de l'amylose et l'amylopectine est de type C (similaires à celles trouvées par les précédentes études), caractéristique des légumineuses. Les indices de cristallinité obtenus sont très variables (28-30%) et supérieurs à ceux de la pomme de terre (21 %) et du blé (10-15 %).

De plus, les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons de glands sont très intéressantes qui permettent d'envisager certaines applications spécifiques (alimentaire, cosmétique, biofilms, etc..). Enfin, l'exploitation de ces différentes propriétés fonctionnelles pourrait permettre aux industries agroalimentaires d'utiliser ces amidons natifs en remplacement des amidons conventionnelles. Cependant, des tests d'application sont indispensables pour confirmer ces susceptibilités.

Suite à ce premier travail et sur la base des résultats obtenus, notre équipe oriente actuellement ses recherches vers réaliser des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage, afin de mettre en évidence les propriétés thermiques de ces amidons. Il conviendrait également d'affiner l'analyse rhéologique (viscosimétrie) par des analyses rhéologiques en mode dynamique, de déterminer les indices glycémiques, pour caractériser la valeur nutritionnelle des produits obtenus. Il serait donc, intéressant de formuler des produits alimentaires à base de ces

amidons (natifs ou modifiés) et notamment des produits sans gluten (gluten free products). Il serait intéressant de faire des essais d'incorporation d'autres sources d'amidon. Il serait aussi intéressant d'étudier l'aptitude de ces amidons aux hydrolyses enzymatiques.

## Références

- [1] Y. Zarroug-Wederni, J. Mejri, H. Bouanzi, et M. E. Felah, « Caractérisation biochimique et valorisation de la farine du gland de chêne vert en panification », p. 10, 2015.
- [2] A. F. Vinha, J. C. M. Barreira, A. S. G. Costa, et M. B. P. P. Oliveira, « A New Age for *Quercus* spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns: Phytochemistry and bioactivity of acorns... », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 15, n° 6, p. 947-981, nov. 2016, doi: 10.1111/1541-4337.12220.
- [3] E. Szablowska et M. Tańska, « Acorn flour properties depending on the production method and laboratory baking test results: A review », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 20, n° 1, p. 980-1008, janv. 2021, doi: 10.1111/1541-4337.12683.
- [4] T. Özcan, « Total Protein and Amino acid Compositions in the Acorns of Turkish *Quercus L.* Taxa », *Genet. Resour. Crop Evol.*, vol. 53, n° 2, p. 419-429, mars 2006, doi: 10.1007/s10722-004-1337-7.
- [5] A. F. Vinha, J. C. M. Barreira, A. S. G. Costa, et M. B. P. P. Oliveira, « A New Age for *Quercus* spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns: Phytochemistry and bioactivity of acorns... », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 15, n° 6, p. 947-981, nov. 2016, doi: 10.1111/1541-4337.12220.
- [6] M. Taib, Y. Rezzak, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Medicinal Uses, Phytochemistry, and Pharmacological Activities of *Quercus* Species », *Evid. Based Complement. Alternat. Med.*, vol. 2020, p. e1920683, juill. 2020, doi: 10.1155/2020/1920683.
- [7] A. Saffarzadeh, L. Vincze, et J. Csapó, « Determination of the chemical composition of acorn (*Quercus branti*), *Pistacia atlantica* and *Pistacia khinjuk* seeds as non-conventional feedstuffs », *Acta Agrar. Kaposváriensis*, vol. 3, n° 3, p. 59-69, 1999.
- [8] J. Korus, M. Witzak, R. Ziobro, et L. Juszczak, « The influence of acorn flour on rheological properties of gluten-free dough and physical characteristics of the bread », *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 240, n° 6, p. 1135-1143, juin 2015, doi: 10.1007/s00217-015-2417-y.
- [9] A. Korus, D. Gumul, M. Krystyjan, L. Juszczak, et J. Korus, « Evaluation of the quality, nutritional value and antioxidant activity of gluten-free biscuits made from corn-acorn flour or corn-hemp flour composites », *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 243, n° 8, p. 1429-1438, 2017.
- [10] H. Molavi, J. Keramat, et B. Raisee, « Evaluation of the cake quality made from acorn-wheat flour blends as a functional food », 2015.
- [11] I. ŠVEC, M. HRUŠKOVÁ, et I. KADLČÍKOVÁ, « Features of flour composites based on the wheat or wheat-barley flour combined with acorn and chestnut », *Croat. J. Food Sci. Technol.*, vol. 10, n° 1, p. 89-97, 2018.
- [12] S. Punia, « Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 144, p. 578-585, févr. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.088.



- [13] R. Hoover, T. Hughes, H. J. Chung, et Q. Liu, « Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review », *Food Res. Int.*, vol. 43, n° 2, p. 399-413, mars 2010, doi: 10.1016/j.foodres.2009.09.001.
- [14] L. Amagliani, J. O'Regan, A. L. Kelly, et J. A. O'Mahony, « Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch », *J. Cereal Sci.*, vol. 70, p. 291-300, juill. 2016, doi: 10.1016/j.jcs.2016.06.014.
- [15] E. Šárka et V. Dvořáček, « Waxy starch as a perspective raw material (a review) », *Food Hydrocoll.*, vol. 69, p. 402-409, août 2017, doi: 10.1016/j.foodhyd.2017.03.001.
- [16] J. Chen, Y. Wang, J. Liu, et X. Xu, « Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of porous starch: A review », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 148, p. 1169-1181, avr. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.055.
- [17] J. H. Dupuis et Q. Liu, « Potato Starch: a Review of Physicochemical, Functional and Nutritional Properties », *Am. J. Potato Res.*, vol. 96, n° 2, p. 127-138, avr. 2019, doi: 10.1007/s12230-018-09696-2.
- [18] S. Punia, S. B. Dhull, K. S. Sandhu, et M. Kaur, « Faba bean ( *Vicia faba* ) starch: Structure, properties, and in vitro digestibility—A review », *Legume Sci.*, vol. 1, n° 1, déc. 2019, doi: 10.1002/leg3.18.
- [19] M. Taib et L. Bouyazza, « Composition, Physicochemical Properties, and Uses of Acorn Starch », *J. Chem.*, vol. 2021, p. 1-9, juin 2021, doi: 10.1155/2021/9988570.
- [20] K. A. Scherf, « Immunoreactive cereal proteins in wheat allergy, non-celiac gluten/wheat sensitivity (NCGS) and celiac disease », *Curr. Opin. Food Sci.*, vol. 25, p. 35-41, févr. 2019, doi: 10.1016/j.cofs.2019.02.003.
- [21] « sansgluten.pdf ». Consulté le: 4 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.groupexport.ca/uploads/contribute/fr/bulletins/2013-02/documents/sansgluten.pdf>
- [22] K. Iwanow, H. Kunachowicz, I. Nadolna, et B. Przygoda, *Tabele składu i wartości odżywczej żywności*. Wydawnictwo lekarskie PZWL, 2017.
- [23] J. WHO, « Protein and amino acid requirements in human nutrition », *World Health Organ. Tech. Rep. Ser.*, n° 935, p. 1, 2007.
- [24] R. Y. Ajo, « EFFECT OF ACORN FLOUR SUBSTITUTION ON ARABIC BREAD PROPERTIES », p. 7.
- [25] M. Gonzaga, M. Batista, R. Guiné, et P. Correia, « Development and characterization of wheat breads with acorn flour », 2015.
- [26] J.-Y. Park, J. I. Joo, et J.-M. Kim, « Changes in the quality changes of bread added with acorn flour during the storage periods », *J. East Asian Soc. Diet. Life*, vol. 27, n° 5, p. 529-539, 2017.
- [27] A. Skendi, P. Mouselemidou, M. Papageorgiou, et E. Papastergiadis, « Effect of acorn meal-water combinations on technological properties and fine structure of gluten-free bread », *Food Chem.*, vol. 253, p. 119-126, 2018.
- [28] H. Purabdolah, A. Sadeghi, M. Ebrahimi, M. Kashaninejad, H. Shahiri Tabarestani, et J. Mohamadzadeh, « Techno-functional properties of the selected antifungal predominant LAB isolated from fermented acorn (*Quercus persica*) », *J. Food Meas. Charact.*, vol. 14, n° 3, p. 1754-1764, 2020.

- [29] M. Taib, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Acorn Oil: Chemistry and Functionality », *J. Food Qual.*, vol. 2020, p. 1-11, déc. 2020, doi: 10.1155/2020/8898370.
- [30] L. G. Darlington et T. W. Stone, « Antioxidants and fatty acids in the amelioration of rheumatoid arthritis and related disorders », *Br. J. Nutr.*, vol. 85, n° 3, p. 251-269, 2001.
- [31] K. M. Livingstone, D. I. Givens, J. R. Cockcroft, J. E. Pickering, et J. A. Lovegrove, « Is fatty acid intake a predictor of arterial stiffness and blood pressure in men? Evidence from the Caerphilly Prospective Study », *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.*, vol. 23, n° 11, p. 1079-1085, 2013.
- [32] U. USDA, « National nutrient database for standard reference legacy release ». United States Department of Agriculture–Agricultural Research Service, 2018.
- [33] D. Allan Butterfield, A. Castegna, J. Drake, G. Scapagnini, et V. Calabrese, « Vitamin E and neurodegenerative disorders associated with oxidative stress », *Nutr. Neurosci.*, vol. 5, n° 4, p. 229-239, 2002.
- [34] M. C. Morris, D. A. Evans, C. C. Tangney, J. L. Bienias, R. S. Wilson, N. T. Aggarwal, & P. A. Scherr. (2005)., « Relation of the tocopherol forms to incident Alzheimer disease and to cognitive change », *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 81, n° 2, p. 508-514, 2005.
- [35] G. Tahan, E. Aytac, E. Aytakin, H. Gunduz, F. Dogusoy, G. Aydin, & H. Uzun « Vitamin E has a dual effect of anti-inflammatory and antioxidant activities in acetic acid–induced ulcerative colitis in rats », *Can. J. Surg.*, vol. 54, n° 5, p. 333, 2011.
- [36] E. Mocchegiani *et al.*, « Vitamin E–gene interactions in aging and inflammatory age-related diseases: Implications for treatment. A systematic review », *Ageing Res. Rev.*, vol. 14, p. 81-101, 2014.
- [37] D. A. Bainbridge, « Acorns as food: history, use, recipes, and bibliography », *Calif USA Sierra Nat. Prints*, 2001.
- [38] E. C. Grilo, M. S. Lima, L. R. Cunha, C. S. Gurgel, H. A. Clemente, et R. Dimenstein, « Effect of maternal vitamin A supplementation on retinol concentration in colostrum », *J. Pediatr. (Rio J.)*, vol. 91, p. 81-86, 2015.
- [39] S. Rakić, D. Povrenović, V. Tešević, M. Simić, et R. Maletić, « Oak acorn, polyphenols and antioxidant activity in functional food », *J. Food Eng.*, vol. 74, n° 3, p. 416-423, juin 2006, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.057.
- [40] M. S. Jawarneh, M. H. Brake, R. Muhaidat, H. M. Migdadi, J. N. Lahham, et A. A. El-Oqlah, « Characterization of Quercus species distributed in Jordan using morphological and molecular markers », *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 12, n° 12, 2013.
- [41] R. M. S. Rashid, D. A. Sabir, et O. K. Hawramee, « Effect of sweet acorn flour of common oak (*Quercus aegilops* L.) on locally Iraqi pastry (kulicha) products », *J Zankoy Sulaimani*, vol. 16, p. 244-249, 2014.
- [42] E. S. P. NDA, « Scientific opinion on dietary reference values for copper », *EFSA J.*, vol. 13, n° 10, p. 4253, 2015.
- [43] P. R. Correia, M. C. Nunes, et M. L. Beirão-da-Costa, « The effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nut starches. II. *Q. rotundifolia* Lam. and *Q. suber* Lam. acorns starches », *Food Hydrocoll.*, vol. 30, n° 1, p. 448-455, janv. 2013, doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.06.014.
- [44] M. Hrusková, I. Svec, et I. Kadlcíková, « Effect of chestnut and acorn flour on wheat/wheat-barley flour properties and bread quality », *Int. J. Food Stud.*, vol. 8, n° 1, 2019.

- [45] R. Y. Ajo, « Effect of acorn flour substitution on arabic bread properties. », *Pak. J. Agric. Sci.*, vol. 55, n° 4, 2018.
- [46] R. Beltrão Martins, I. Gouvinhas, M. C. Nunes, J. Alcides Peres, A. Raymundo, et A. I. R. N. A. Barros, « Acorn Flour as a Source of Bioactive Compounds in Gluten-Free Bread », *Molecules*, vol. 25, n° 16, p. 3568, août 2020, doi: 10.3390/molecules25163568.
- [47] E. Gondek et D. Nowak, « Wybrane właściwości fizyczne ekstrudowanego pieczywa bezglutenowego wzbogaconego dodatkiem mąki z żołądździ », *Zesz. Nauk. Państw. Wyższej Szkoły Zawodowej Im Witelona W Legn.*, n° 3 (20), 2016.
- [48] M. Amina, F. Djamel, et H. Djamel, « Influence of fermentation and germination treatments on physicochemical and functional properties of acorn flour », *Bulg. J. Agric. Sci.*, vol. 24, n° 4, p. 719-726, 2018.
- [49] A. Pasqualone, « Effect of acorn flour on the physico-chemical and sensory properties of biscuits », *Heliyon*, vol. 5, n° 8, p. e02242, août 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02242.
- [50] S. Torabi, F. Mohtarami, et M. R. Dabbagh Mazhary, « The influence of acorn flour on physico-chemical and sensory properties of gluten free biscuits », *Food Sci. Technol.*, vol. 16, n° 97, p. 171-181, 2020.
- [51] M. Parsaei, M. Goli, et H. Abbasi, « Oak flour as a replacement of wheat and corn flour to improve biscuit antioxidant activity », *Food Sci. Nutr.*, vol. 6, n° 2, p. 253-258, 2018.
- [52] F. Noci, « Acorn: Staple Food From the Past or Novel Food for the Future? An Investigation into the Desirability and Acceptability of Flour Products. », 2014.
- [53] P. D. Mbougoung, « Influence des amidons natifs ou acétylés de manioc et de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du pâté de Boeuf (*Bos indicus*) », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [54] M. Schmiele, U. M. Sampaio, et M. T. Pedrosa Silva Clerici, « Basic Principles », in *Starches for Food Application*, Elsevier, 2019, p. 1-22. doi: 10.1016/B978-0-12-809440-2.00001-0.
- [55] M. John, J. Schmidt, et H. Kneifel, « Iodine—maltosaccharide complexes: relation between chain-length and colour », *Carbohydr. Res.*, vol. 119, p. 254-257, 1983.
- [56] R. F. Tester, J. Karkalas, et X. Qi, « Starch—composition, fine structure and architecture », *J. Cereal Sci.*, vol. 39, n° 2, p. 151-165, 2004.
- [57] W. Laouini, « Propriétés fonctionnelles de l'amidon irradié », *Carthage Univ. Du*, vol. 7, 2011.
- [58] A. Bendaoud, « Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés: application à l'amidon et à l'acétate de cellulose », PhD Thesis, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2014.
- [59] N. Boudries, « Caractérisation des amidons de sorgho et de mil perlé cultivés dans le Sahara algérien », PhD Thesis, Université de Liège, Liège, Belgique, 2017.
- [60] S. Pérez et E. Bertoft, « The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review », *Starch - Stärke*, vol. 62, n° 8, p. 389-420, 2010, doi: 10.1002/star.201000013.
- [61] M. G. Sajilata, R. S. Singhal, et P. R. Kulkarni, « Resistant starch—a review », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 5, n° 1, p. 1-17, 2006.

- [62] J. Adrian, J. Potus, et R. FRAGNE, « La Science alimentaire de A à Z. Technique & Documentation », *Lavoisier Paris*, 1995.
- [63] « *Quercus rotundifolia* Lam. » <https://www.gbif.org/fr/species/2881550/metrics> (consulté le 30 septembre 2021).
- [64] S. Li, Y. Zhou, M. Liu, Y. Zhang, et S. Cao, « Nutrient composition and starch characteristics of *Quercus glandulifera* Bl. seeds from China », *Food Chem.*, vol. 185, p. 371-376, 2015.
- [65] J. Scher, J. M. C. Da Costa, et J. Hardy, « Influence de la granulométrie sur les propriétés d'écoulement de la farine de blé », in *Deuxième colloque solide divisé*, Lyon, 1998, p. 291-298.
- [66] A. F. Vinha, A. S. G. Costa, J. C. M. Barreira, R. Pacheco, et M. B. P. P. Oliveira, « Chemical and antioxidant profiles of acorn tissues from *Quercus* spp.: Potential as new industrial raw materials », *Ind. Crops Prod.*, vol. 94, p. 143-151, déc. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.08.027.
- [67] G. Difonzo *et al.*, « Green extracts from Coratina olive cultivar leaves: Antioxidant characterization and biological activity », *J. Funct. Foods*, vol. 31, p. 63-70, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jff.2017.01.039.
- [68] G. Squeo, R. Silletti, C. Summo, V. M. Paradiso, A. Pasqualone, et F. Caponio, « Influence of calcium carbonate on extraction yield and quality of extra virgin oil from olive (*Olea europaea* L. cv. Coratina) », *Food Chem.*, vol. 209, p. 65-71, oct. 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.04.028.
- [69] G. Squeo, A., Pasqualone, A., Leone, A., Paradiso, V. M. Summo, C., & Caponio, F., « Assessment of the Influence of the Decanter Set-up During Continuous Processing of Olives at Different Pigmentation Index », *Food Bioprocess Technol.*, vol. 10, n° 3, p. 592-602, mars 2017, doi: 10.1007/s11947-016-1842-7.
- [70] M. Boukhelkhal et N. Moulai-Mostefa, « Physicochemical characterization of starch isolated from soft acorns of holm oak (*Quercus ilex* subsp. *ballota* (Desf.) Samp.) grown in Algeria », *J. Food Meas. Charact.*, vol. 11, n° 4, p. 1995-2005, déc. 2017, doi: 10.1007/s11694-017-9582-6.
- [71] M. Himeda, « Propriétés physico-chimiques et rhéologiques de la farine et de l'amidon de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) variété Sosso du Tchad en fonction de la maturité et du mode de séchage », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [72] M. Deng, C. K. Reddy, et B. Xu, « Morphological, physico-chemical and functional properties of underutilized starches in China », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 158, p. 648-655, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.031.
- [73] B. Godon et W. Loisel, « Guide pratique d'analyses dans les industries des cereales », 1984.
- [74] S. Silva, E. M. Costa, A. Borges, A. P. Carvalho, M. J. Monteiro, et M. M. E. Pintado, « Nutritional characterization of acorn flour (a traditional component of the Mediterranean gastronomic folklore) », *J. Food Meas. Charact.*, vol. 10, n° 3, p. 584-588, sept. 2016, doi: 10.1007/s11694-016-9340-1.
- [75] R. C. Hosney, « Principles of cereal science and technology », 1986.
- [76] T. M. Rababah, K. I. Ereifej, M. A. Al-Mahasneh, M. N. Alhamad, M. A. Alrababah, et A. H. Muhammad, « The Physicochemical Composition of Acorns for Two Mediterranean *Quercus* Species », *Jordan J. Agric. Sci.*, vol. 4, p. 8, 2008.
- [77] H. Chanapamokkhot et M. Thongngam, « The chemical and physico-chemical properties of sorghum starch and flour », *Agric. Nat. Resour.*, vol. 41, n° 5, p. 343-349, 2007.

- [78] S. Li, Y. Zhou, M. Liu, Y. Zhang, et S. Cao, « Nutrient composition and starch characteristics of *Quercus glandulifera* Bl. seeds from China », *Food Chem.*, vol. 185, p. 371-376, oct. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.03.147.
- [79] J. Nacitas, « Composition du fruit à pain récolté sur un territoire contrasté: structure, propriétés et aptitudes technologiques de son amidon », PhD Thesis, Université des Antilles et de la Guyane, 2012.
- [80] N. Sekeroglu, F. Ozkutlu, et E. Kilic, « Acorn Coffee, Functional Food, Herbal Coffee, Minerals, *Quercus Coccifera* L. », *Indian J. Pharm. Educ. Res.*, vol. 51, n° 3s2, p. s504-s507, sept. 2017, doi: 10.5530/ijper.51.3s.75.
- [81] G. K. Schwalfenberg et S. J. Genus, « The Importance of Magnesium in Clinical Healthcare », *Scientifica*, vol. 2017, p. 1-14, 2017, doi: 10.1155/2017/4179326.
- [82] F. Reymond, « La supplémentation des aliments par des minéraux: intérêt nutritionnel », p. 134.
- [83] J. J. Otten, J. P. Hellwig, L. D. Meyers, et Institute of Medicine, Éd., *Dietary reference intakes: DRI; the essential guide to nutrient requirements*. Washington, DC: National Academies Press, 2006.
- [84] E. Cantos, J. C. Espín, C. López-Bote, L. de la Hoz, J. A. Ordóñez, et F. A. Tomás-Barberán, « Phenolic Compounds and Fatty Acids from Acorns (*Quercus* spp.), the Main Dietary Constituent of Free-Ranged Iberian Pigs », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 21, p. 6248-6255, oct. 2003, doi: 10.1021/jf030216v.
- [85] D. Tejerina, S. García-Torres, M. Cabeza de Vaca, F. M. Vázquez, et R. Cava, « Acorns (*Quercus rotundifolia* Lam.) and grass as natural sources of antioxidants and fatty acids in the “montanera” feeding of Iberian pig: Intra- and inter-annual variations », *Food Chem.*, vol. 124, n° 3, p. 997-1004, févr. 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.07.058.
- [86] E. Burlacu, A. Nisca, et C. Tanase, « A Comprehensive Review of Phytochemistry and Biological Activities of *Quercus* Species », *Forests*, vol. 11, n° 9, p. 904, août 2020, doi: 10.3390/f11090904.
- [87] K. Rtibi *et al.*, « Phytochemical properties and pharmacological effects of *Quercus ilex* L. aqueous extract on gastrointestinal physiological parameters in vitro and in vivo », *Biomed. Pharmacother.*, vol. 94, p. 787-793, oct. 2017, doi: 10.1016/j.biopha.2017.08.008.
- [88] B. M. Popović, D. Štajner, R. Ždero, S. Orlović, et Z. Galić, « Antioxidant Characterization of Oak Extracts Combining Spectrophotometric Assays and Chemometrics », *Sci. World J.*, vol. 2013, p. 1-8, 2013, doi: 10.1155/2013/134656.
- [89] V. N. Chandrasekaran, « Development and characterisation of starch and polyphenols for functional enhancement in high value food products from lontan vegetables », p. 130.
- [90] A. H. Mistry, S. J. Schmidt, S. R. Eckhoff, et J. W. Sutherland, « Alkali extraction of starch from corn flour », *Starch-Stärke*, vol. 44, n° 8, p. 284-288, 1992.
- [91] Z. Gonzalez et E. Pérez, « Effect of acetylation on some properties of rice starch », *Starch-Stärke*, vol. 54, n° 3-4, p. 148-154, 2002.
- [92] S. Roller, « Starch-derived fat mimetics: maltodextrins », *Handb. Fat Replace.*, p. 99-118, 1996.
- [93] P. D. Mbougoung, « Influence des amidons natifs ou acétylés de manioc et de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du pâté de Boeuf (*Bos indicus*) », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.

- [94] T. Beta, H. Corke, et J. R. Taylor, « Starch properties of Barnard red, a South African red sorghum variety of significance in traditional African brewing », *Starch-Stärke*, vol. 52, n° 12, p. 467-470, 2000.
- [95] G. Tabilo-Munizaga et G. V. Barbosa-Cánovas, « Color and textural parameters of pressurized and heat-treated surimi gels as affected by potato starch and egg white », *Food Res. Int.*, vol. 37, n° 8, p. 767-775, 2004.
- [96] I. S. M. Zaidul *et al.*, « DSC study of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, cassava, and yam starches », *J. Food Eng.*, vol. 86, n° 1, p. 68-73, 2008.
- [97] S. N. Moorthy, P. T. Pillai, et M. Unnikrishnan, « Variability in starch extracted from taro », *Carbohydr. Polym.*, vol. 20, n° 3, p. 169-173, 1993.
- [98] N. Singh, Y. Nakaura, N. Inouchi, et K. Nishinari, « Structure and viscoelastic properties of starches separated from different legumes », *Starch-Stärke*, vol. 60, n° 7, p. 349-357, 2008.
- [99] Q. Liu, G. Charlet, S. Yelle, et J. Arul, « Phase transition in potato starch–water system I. Starch gelatinization at high moisture level », *Food Res. Int.*, vol. 35, n° 4, p. 397-407, 2002.
- [100] H. Irinislimane et N. Belhaneche-Bensemra, « Extraction and characterization of starch from oak acorn, sorghum, and potato and adsorption application for removal of maxilon red GRL from wastewater », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 204, n° 8, p. 897-906, 2017.
- [101] P. L. Soni, H. Sharma, D. Dun, et M. M. Gharia, « Physicochemical Properties of Quercus leucotrichophora (Oak) Starch », *Starch - Stärke*, vol. 45, n° 4, p. 127-130, 1993, doi: 10.1002/star.19930450403.
- [102] D. G. Stevenson, J. Jane, et G. E. Inglett, « Physicochemical properties of pin oak (*Quercus palustris* Muenchh.) acorn starch », *Starch-Stärke*, vol. 58, n° 11, p. 553-560, 2006.
- [103] Z. Ning., « Ethanol production from acorn starch by tannin tolerance mutant *Pachysolen tannophilus* », *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 40, n° 5, p. 572-578, 2018.
- [104] J. A. Radley, « Starch and its derivatives », 1968.
- [105] P. Sriburi et S. E. Hill, « Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH », *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 35, n° 2, p. 141-154, 2000.
- [106] J. Jane, L. Shen, L. Wang, et C. C. Maningat, « Preparation and properties of small-particle corn starch », *Cereal Chem.*, vol. 69, n° 3, p. 280-283, 1992.
- [107] A. Ali, T. A. Wani, I. A. Wani, et F. A. Masoodi, « Comparative study of the physico-chemical properties of rice and corn starches grown in Indian temperate climate », *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, vol. 15, n° 1, p. 75-82, 2016.
- [108] C. Liu, S. Wang, X. Chang, et S. Wang, « Structural and functional properties of starches from Chinese chestnuts », *Food Hydrocoll.*, vol. 43, p. 568-576, 2015.
- [109] K. Zhou, M. Slavin, H. Lutterodt, M. Whent, N. A. M. Eskin, et L. Yu, « Chapter 1 - Cereals and Legumes », in *Biochemistry of Foods (Third Edition)*, N. A. M. Eskin et F. Shahidi, Éd. San Diego: Academic Press, 2013, p. 3-48. doi: 10.1016/B978-0-08-091809-9.00001-7.
- [110] Z. Zhang, A. S., Saleh, M., Gou, Y, Liu,., et L. Jing, « Effect of starch isolation method on structural and physicochemical properties of acorn kernel starch », *Starch-Stärke*, vol. 72, n° 1-2, p. 1900122, 2020.

- [111] A. Gunaratne et R. Hoover, « Effect of heat–moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches », *Carbohydr. Polym.*, vol. 49, n° 4, p. 425-437, 2002.
- [112] S. J. Tian, J. E. Rickard, et J. M. V. Blanshard, « Physicochemical properties of sweet potato starch », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 57, n° 4, p. 459-491, 1991.
- [113] M. Asaoka, J. M. V. Blanshard, et J. E. Rickard, « Effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 59, n° 1, p. 53-58, 1992.
- [114] F. Delpuech et J. C. Favier, « Characteristics of starches from tropical food plants: alpha-amylase hydrolysis, swelling and solubility patterns », *Ann Technol AgricFrance*, vol. 29, n° 1, 1980.
- [115] K. O. Adebawale, T. A. Afolabi, et B. I. Olu-Owolabi, « Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches », *Carbohydr. Polym.*, vol. 65, n° 1, p. 93-101, juill. 2006, doi: 10.1016/j.carbpol.2005.12.032.
- [116] G. Li et F. Zhu, « Physicochemical properties of quinoa flour as affected by starch interactions », *Food Chem.*, vol. 221, p. 1560-1568, avr. 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.137.
- [117] S. Punia *et al.*, « Oat starch: Physico-chemical, morphological, rheological characteristics and its applications - A review », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 154, p. 493-498, juill. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.083.
- [118] K. O. Adebawale, T. Adeniyi Afolabi, et O. S. Lawal, « Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour », *Food Chem.*, vol. 78, n° 3, p. 305-311, août 2002, doi: 10.1016/S0308-8146(02)00100-0.
- [119] Y. N. Njintang et C. M. Mbofung, « Kinetics of starch gelatinisation and mass transfer during cooking of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) slices », *Starch-Stärke*, vol. 55, n° 3-4, p. 170-176, 2003.
- [120] Y. Zarroug *et al.*, « Extraction and Characterization of Tunisian *Quercus ilex* Starch and Its Effect on Fermented Dairy Product Quality », *Int. J. Anal. Chem.*, vol. 2020, p. e8868673, août 2020, doi: 10.1155/2020/8868673.
- [121] F. H. Ehui, C. Djedji, et A. Sako, « PROPRIETES FONCTIONNELLES DES AMIDONS DE SIX VARIETES SELECTIONNEES DE MANIOC », *Agron. Afr.*, p. 10, 2009.

---

*Chapitre IV : Optimisation des conditions de  
la méthode d'extraction sur la teneur en  
polyphénols et en flavonoïdes*

---



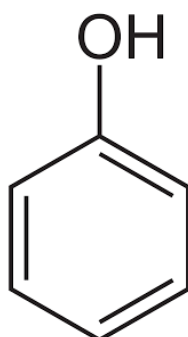
## 1. Introduction

Actuellement les agents dérivés des plantes sont de précieux principes actifs intégrant la composition de plusieurs médicaments, ce qui justifie un accroissement au recours à la médication à base de plantes. Effectivement, Dans son communiqué, l'organisation mondial de santé (OMS) souligne que, 80% de la population de globe dépend de la médecine traditionnelle pour les soins de santé primaires ». Plusieurs études ont montré que la valeur thérapeutique de ces plantes est attribuable à leurs métabolites secondaires, notamment les polyphénols et les flavonoïdes.

Notre étude s'inscrit dans le contexte de la valorisation des extraits du fruit des espèces de *Quercus* choisies, en mettant l'accent sur ses caractéristiques phénoliques bioactives en vue d'une éventuelle transposition dans le domaine Cosmétique, nutraceutique, et/ou thérapeutique.

## 2. Vue d'ensemble sur les polyphénols

Les composés phénoliques sont des molécules bioactives issues du métabolisme secondaire des plantes. Ils participent dans différents aspects physiologiques de la plante telles que la régulation de la croissance, la germination des graines, la maturation des fruits, ainsi que la lignification et les interactions moléculaires avec certains microorganismes symbiotiques ou parasites. Ces composés attribuent aux fruits leurs couleurs et d'autres caractéristiques spécifiques (amertume, astringence). En plus, ils jouent un rôle dans les interactions des plantes avec leur environnement biologique et physique (relations avec les bactéries, les champignons, résistance aux UV)[1]. De point de vue structural, ils sont caractérisés par la présence d'au moins un noyau phénolique à 6 carbones, auquel est directement lié au moins un groupement hydroxyle (OH) libre (Figure 35). Leur structure peut varier de celle d'une molécule phénolique simple à celle d'un polymère complexe de masse moléculaire élevée.



**Figure 35:** Structure du noyau phénol

## 2.1. Classification des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont scindés en deux classes majeures : les flavonoïdes et les non-flavonoïdes.

### 2.1.1. Les non-flavonoïdes

Ce groupe comprend plusieurs composés parmi lesquels on distingue les acides phénoliques, les stilbènes, les lignanes, les coumarines et les xanthones.

- **Les acides phénoliques**

Ce terme peut s'appliquer à tous les composés organiques ayant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. On distingue deux principales classes d'acides phénoliques ; les dérivés de l'acide cinnamique et les dérivés de l'acide benzoïque (Tableau 39). Les composés les plus fréquents sont l'acide p-coumarique, l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide sinapique qui ont montrés une activité antioxydante importante **Tableau 39** [2], [3].

**Tableau 39:** Quelques dérivés de l'acide cinnamique et quelques dérivés de l'acide benzoïque.

Composés	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Ac. benzoïque	H	H	H	H
Ac. salicylique	OH	H	H	H
Ac. p-hydroxy-benzoïque	H	H	OH	H
Ac. gallique	H	OH	OH	OH
Ac. protocatéchuique	H	OH	OH	H

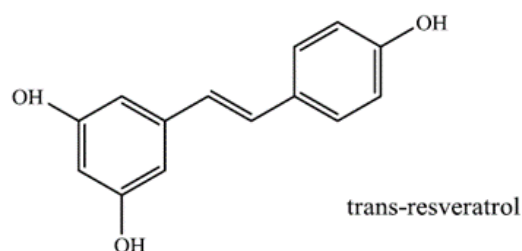
Dérivés de l'acide benzoïque formule générale

Composés	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Ac. cinnamique	H	H	H	H
Ac. o-coumarique	OH	H	H	H
Ac. m-coumarique	H	OH	H	H
Ac. p-coumarique	H	H	OH	H
Ac. caféique	H	OH	OH	H

Dérivés de l'acide cinnamique formule générale

- **Les stilbènes**

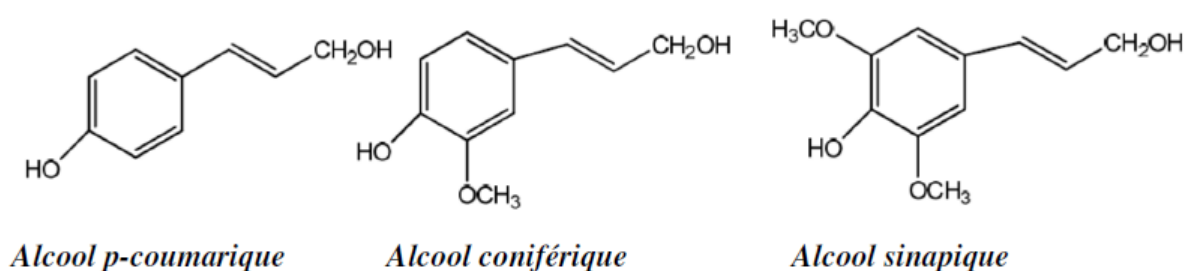
Les stilbènes sont des composés phénoliques contenant au minimum deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison, formant un système conjugué. Ils se trouvent en faibles quantités dans l'alimentation humaine, parmi ces composés on trouve le resvératrol qui est un anticancéreux présent dans certaines plantes médicinales comme le trans-resvératrol (**Figure 36**). Ce composé intervient également dans différents mécanismes biologiques (inhibition de l'agrégation des plaquettes, antagonisme aux récepteurs à œstrogènes, propriétés antiinflammatoires, etc...)[3].



**Figure 36** : structure chimique de trans-resvératrol

- **Les lignanes et les lignines**

Les lignanes sont des composés de deux unités de phénylpropane ( $C_6-C_3$ ). Ils sont formés par dimérisation de trois types d'alcools : l'alcool p-coumarique, l'alcool coniférique et l'alcool sinapique (**Figure 37**), par des réactions de couplage radicalaire[1]–[3]. La lignine est le résultat de polymérisation d'unités en  $C_6-C_3$  des lignanes, plus ou moins réticulé et d'une grande complexité structurale. La lignine est considérée comme le biopolymère plus abondant sur la terre après la cellulose. Elle joue un rôle structural en conférant au bois sa rigidité[2], [3].

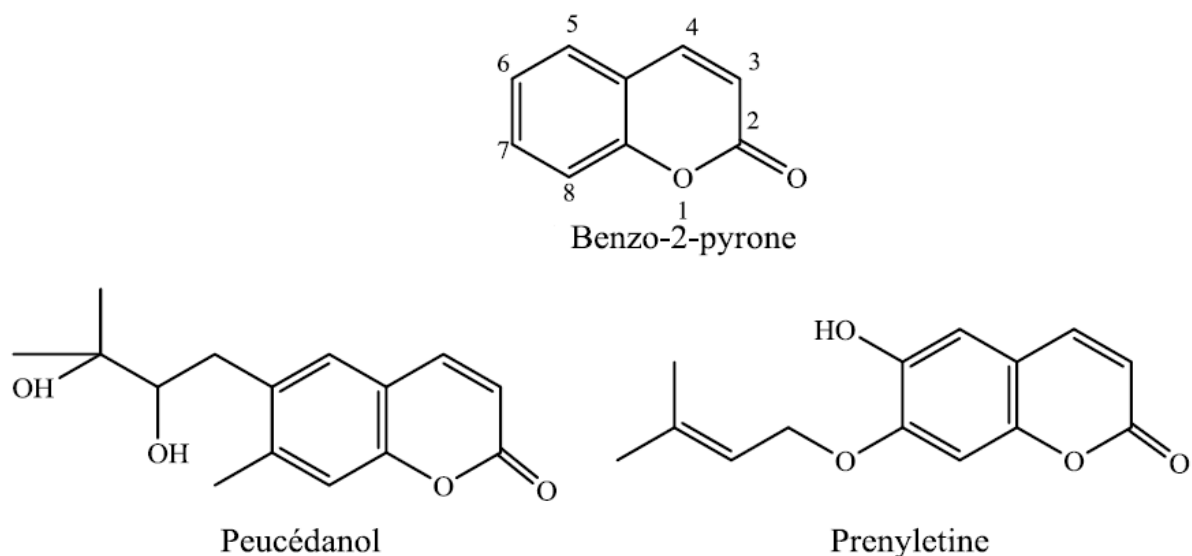


**Figure 37**: Structure des alcools formant la lignane et la lignine

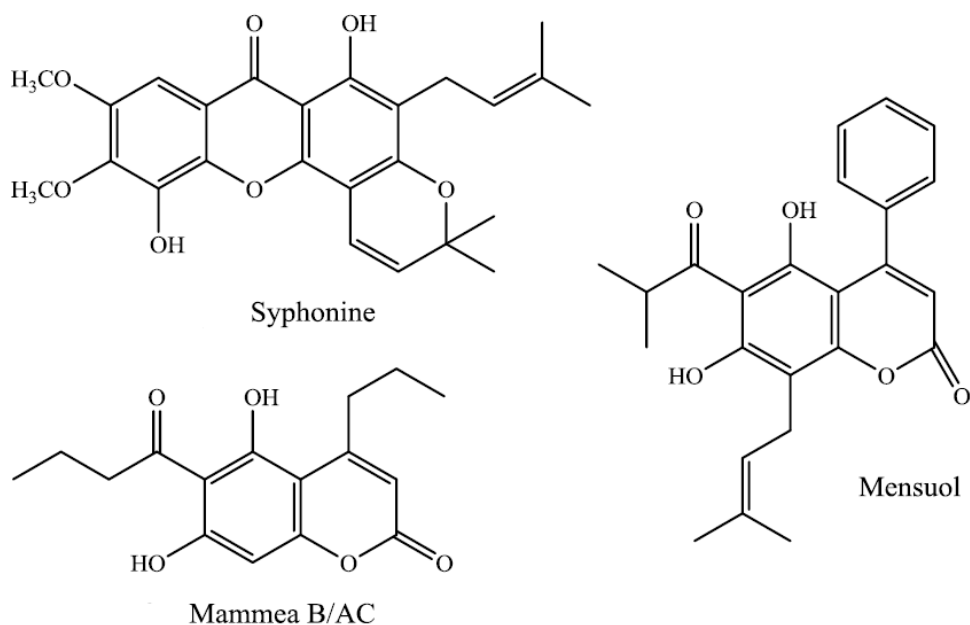
- **Les coumarines**

La coumarine (1,2-Benzopyrone ou 2H-1-benzopyran-2-one, ou phénylpropanoïdes, 1) et ses dérivés (coumarines) sont largement répandus dans la nature et beaucoup présentent des

activités biologiques utiles et diverses. Ils sont présents comme métabolites secondaires dans



les graines, les racines et les feuilles de nombreuses espèces végétales, notamment en forte concentration dans la fève tonka. Du point de vue structural, ils sont classés en coumarines simples avec des substituants sur le cycle benzénique, les furanocoumarines, les pyranocoumarines et les coumarines substitués en position 3 et/ou 4. Le dernier groupe serait celui des dimères[3].



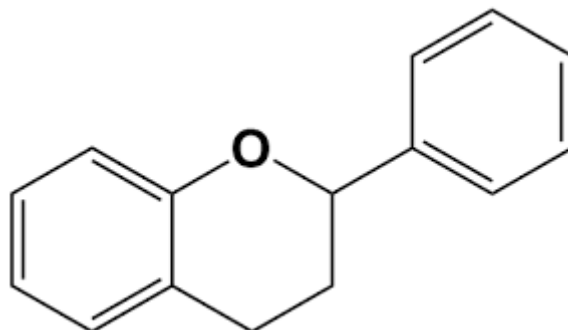
**Figure 38:** Structure chimique de dérivés coumarines

- **Les xanthones**

Ce sont des composés polyphénoliques généralement trouvées dans les plantes supérieures, les champignons et les lichens, répondant à une structure de base (C6-C1- C6). Leurs propriétés biologiques ont suscité un grand intérêt. Quelques exemples de ces composés sont: le globuliférine, le xanthène-9-one, et le gaboxanthone [2], [3].

### 2.1.2. Les flavonoïdes

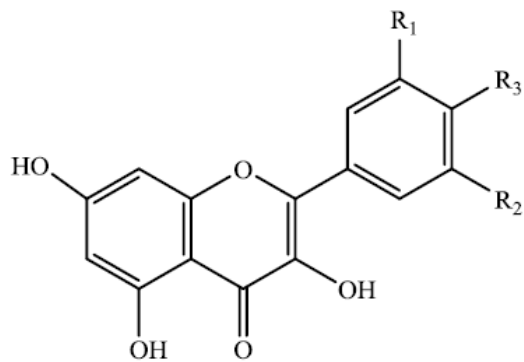
Ils sont une classe de métabolites secondaires omniprésente dans le règne végétal, presque tous les tissus végétaux sont capables d'en synthétiser. Ils constituent des pigments responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. On les trouve dissous dans la vacuole des cellules à l'état d'hétérosides ou comme constituants de plastes particuliers, les chromoplastes. Ils sont des composés qui ont en commun la structure du diphenylpropane (C6-C3-C6); les trois carbones servant de jonction entre les deux noyaux benzéniques notés A et B forment généralement un hétérocycle oxygéné C (**Figure 39**). On distingue différentes structures des flavonoïdes parmi lesquels se trouvent : les flavones, les flavonols, les flavanones, les flavanonols, les flavanes, les flavan-3-oles, les flavyliums, les chalcones, les aurones, les isoflavones, les isoflavonols, les isoflavanes, les ptérocarpanes, les coumaronochromones, les 3-arylcoumarines, les coumestanes, les roténoïdes.[2]–[4].



**Figure 39:** Structure de base des flavonoïdes.

- **Flavones et flavonols**

Les flavonols se différencient des flavones par l'existence d'un OH en position 3 qui peut être glycosylé (**Figure 40**) : Ce sont les flavonoïdes les plus répandus ; les trois principales structures sont le kaempferol, la quercétine et la myricétine[3].

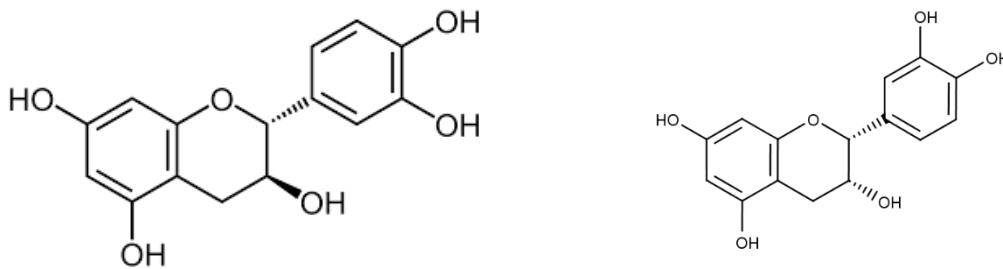


$R_1 = R_2 = H ; R_3 = OH$  : kaempferol  
 $R_1 = OH ; R_2 = H ; R_3 = OH$  : Quercetrine  
 $R_1 = OH ; R_2 = OH ; R_3 = OH$  : Myricetine

**Figure 40:** structure chimique de kaempferol, de quercétine et de myricétine.

- **Flavanols**

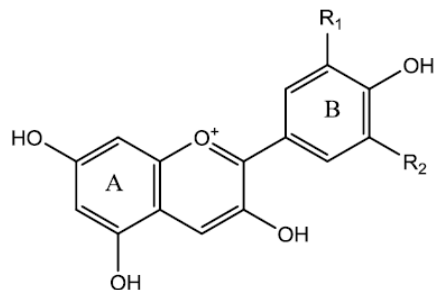
Ils sont également appelés flavan-3-ols, car le groupe hydroxyle est presque toujours lié à la position 3 du cycle C (Figure 41); on les appelle aussi catéchines. La (+) - catéchine et la (-) - épicatechine sont les deux isomères les plus souvent présents dans les plantes comestibles.



**Figure 41 :**structure chimique de catéchine

- **Anthocyanes**

Ce sont des composés responsables de la plus grande partie des couleurs rouge, violette et bleue observées dans la nature. Ils sont principalement présents dans le raisin (jus de raisin rouge), les fruits rouges et certains légumes (choux, oignons, haricots, radis)[2]. De point de vue structural, les anthocyanines sont caractérisées par un noyau "flavon" généralement glucosylé en position C3. Les composés les plus rencontrés sont la pélagonidine, la cyanidine et la malvidine (**Tableau 40**).



Anthocyanidine	R1	R2
Malvidine	O-CH <sub>3</sub>	O-CH <sub>3</sub>
Péonidine	O-CH <sub>3</sub>	H
Delphinidine	OH	OH
Pétunidine	O-CH <sub>3</sub>	OH
Cyanidine	OH	H

**Tableau 40 :** structure chimique des anthocyanines les plus rencontrés

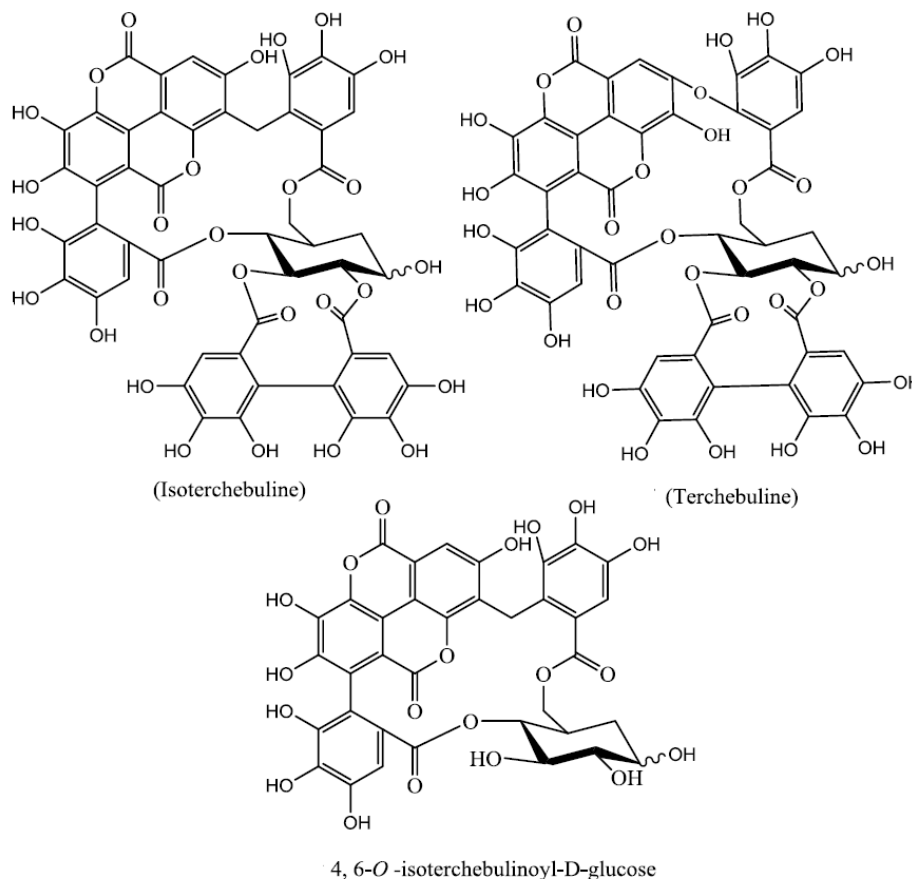
- **Tanins**

Selon la structure, on distingue deux types de tanins : les tanins hydrolysables et les tanins condensés, dits aussi proanthocyanidines [2]–[4].

➤ **Les tanins hydrolysables**

Ils sont des dimères d'acide gallique condensés sur un dérivé glycosyle, Ils comprennent l'acide gallique et les produits de condensation de son dimère, l'acide hexahydroxydiphénique.

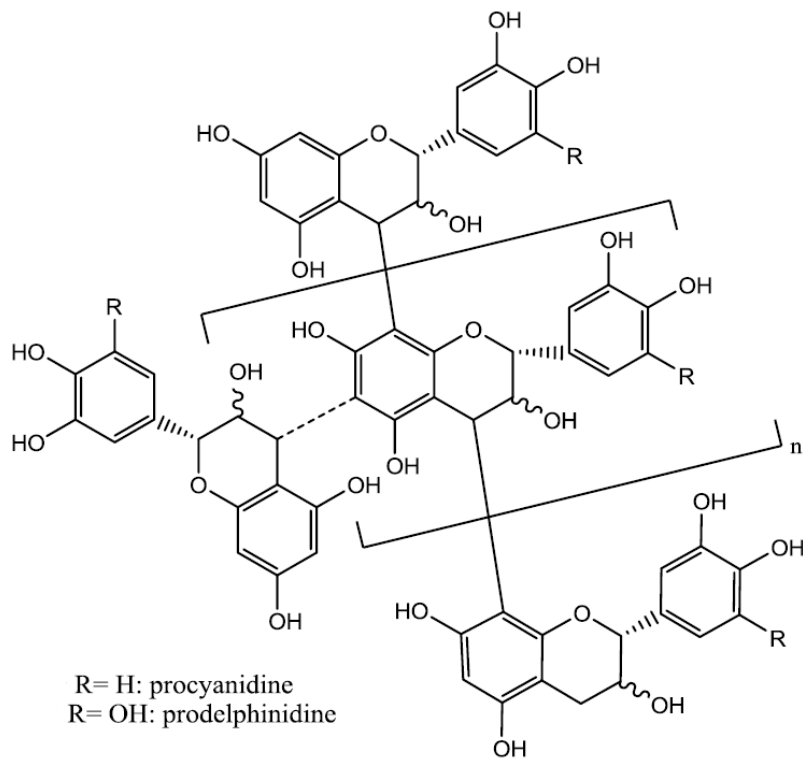
Comme leur nom l'indique, ils subissent facilement une hydrolyse acide et basique, ils s'hydrolysent sous l'action enzymatique et de l'eau chaude



**Figure 42:** structure chimique des tanins hydrolysables

➤ **Les tanins condensés**

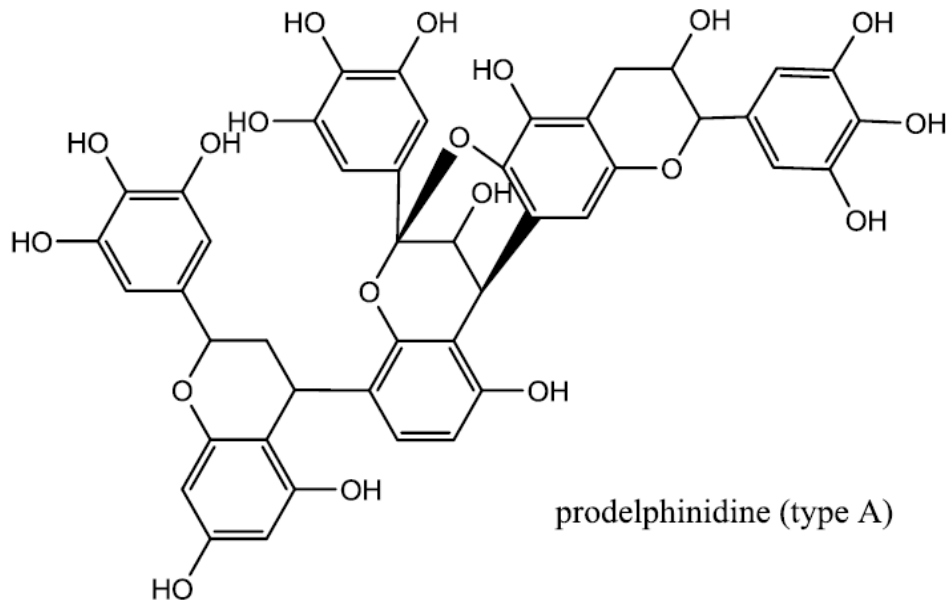
Nommés aussi proanthocyanidines ou procyanidines, ils sont des polyphénols de masse molaire élevées. Les tanins condensés sont responsables du caractère astringent des fruits et des boissons Ils résultent de la polymérisation autooxydative ou enzymatique des unités de flavan-3,4-diol liées majoritairement par les liaisons C4-C8 (parfois C4-C6) des unités adjacentes, et se nomment ainsi proanthocyanidines de type B. Lorsque la condensation se produit entre les unités adjacentes par la liaison C4-C8 et par une liaison d'éther additionnelle entre C2 et C7, les proanthocyanidines sont dits de types A. Ci-dessus est représenté le modèle de structure d'un tanin de type B (**Figure 43**).



**Figure 43:**structure d'un tanin de type B

Si R = H ou OH, la structure représente respectivement un procyanidine ou un prodelphinidine. La liaison 4-6 en pointillés est une alternative de liaison interflavanique. On note la présence d'unité terminale dans une telle structure.





**Figure 44:** structure chimique d'un tanin type A

### 3. Biosynthèses des produits phénoliques

La biosynthèse des polyphénols se fait par des voies principales qui sont :

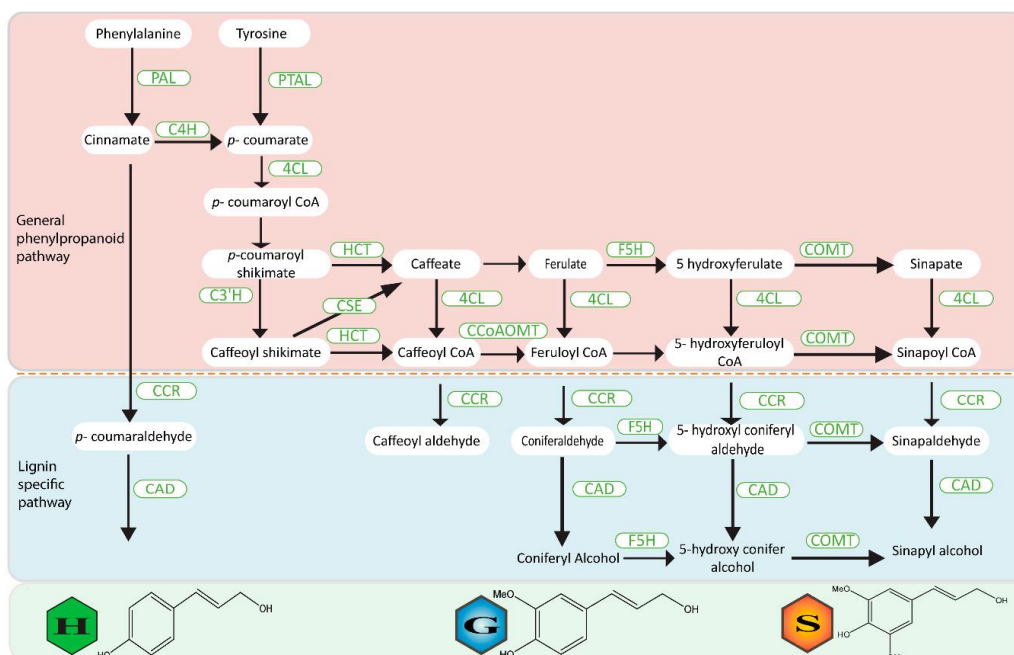
#### 3.1. La voie de Shikimate

La voie de biosynthèse du shikimate fournit les précurseurs des molécules aromatiques chez les bactéries, les champignons, les apicomplexes et les plantes, mais pas chez les animaux[5], [6]. L'acide shikimique doit son nom à la fleur japonaise shikimi (*Illicium anisatum*), hautement toxique, dont il a été isolé pour la première fois. Cette voie biochimique est un lien majeur entre le métabolisme primaire et secondaire des plantes supérieures. Chez les micro-organismes, la voie du shikimate produit des acides aminés aromatiques, la L-phénylalanine (L-Phe), la L-tyrosine (L-Tyr) et le L-tryptophane (L-Trp), qui sont les éléments constitutifs de la biosynthèse des protéines. Mais chez les plantes, ces acides aminés aromatiques ne sont pas seulement des composants cruciaux de la biosynthèse des protéines ; ils servent également de précurseurs pour divers métabolites secondaires qui sont importants pour la croissance des plantes. Ces métabolites secondaires sont appelés composés phénoliques et sont synthétisés lorsque la plante en a besoin. Ces molécules jouent un rôle important dans l'adaptation des plantes à leur écosystème, et leur étude fait progresser les techniques biochimiques et la biologie moléculaire. Les principaux composés phénoliques aromatiques synthétisés à partir de L-Phe et L-Tyr sont les acides et esters cinnamiques, les coumarines, les phénylpropènes, les chromones (C6-C3), les stilbènes, les anthraquinones (C6-C2-C6), les chalcones, les flavonoïdes, isoflavonoïdes,

néoflavonoïdes (C6-C3-C6), et leurs dimères et trimères, respectivement (C6-C3-C6), lignanes, néolignanes (C6-C3)<sub>2</sub>, lignanes (C6-C3)<sub>n</sub>, polycétides aromatiques ou diphenylheptanoïdes (C6-C7-C6) [12]. La L-Trp est un précurseur des alcaloïdes dans le métabolisme secondaire. En outre, divers acides hydroxybenzoïques et aldéhydes aromatiques (C6-C1) sont biosynthétisés via des embranchements de la voie du shikimate. [3], [5], [6].

### **3.2. La voie des phénylpropanoïdes**

La voie des phénylpropanoïdes a été constamment redessinée au cours des dernières décennies, mais elle semble maintenant bien établie (**Figure 45**). La voie de la biosynthèse de la lignine peut être divisée en deux groupes principaux : (1) la voie générale des phénylpropanoïdes, comprenant plusieurs étapes de conversion du phénylamine à la feruloyl-CoA et (2) la voie spécifique au monolignol qui comprend la conversion du feruloyl-CoA en différents monolignols. La phénylalanine (Phe) sert de substrat initial chez presque toutes les espèces, à l'exception des graminées. Cette voie est une combinaison de désamination, méthylation, hydroxylation, et de deux réductions consécutives de la chaîne latérale du monolignol. Ces réactions sont médiées par au moins 11 enzymes, dont la phénylalanine ammoniac lyase (PAL), la cinnamate 4-hydroxylase (C4H), l'alcool (hydroxy)cinnamylique déshydrogénase (CAD), l'acide caféique (5-hydroxyconiferaldehyde) O-méthyltransférase (COMT), caféoyl CoA O-méthyltransférase (CCoAOMT), (hydroxy)cinnamoyl CoA réductase (CCR), 4-coumarate : CoA ligase (4CL), hydroxycinnamoyl-CoA shikimate/quinate hydroxycinnamoyl[7].



**Figure 45:** Voie de biosynthèse des phénylpropanoïdes et des monolignols chez les plantes supérieures [7]

### 3.3. La voie de l'acide malonique

Ces dernières années, l'acide malonique a fait l'objet d'une attention considérable suite aux rapports indiquant qu'il peut être métabolisé en acétyl coenzyme A (AcCoA) et qu'il est impliqué dans la synthèse des acides gras, la synthèse aromatique (21) la synthèse du mévalonate, et la synthèse du mévalonate. Ces rapports soutiennent l'affirmation selon laquelle que le malonate est un métabolite important et essentiel[8] [9] [10].

### 4. Activités biologiques des composés phénoliques

Le rôle des composés phénoliques est largement montré dans la protection contre certaines maladies en raison de leur interaction possible avec de nombreuses enzymes et de leurs propriétés antioxydantes [131]. Ces composés possèdent des propriétés biologiques variées : anti-radicalaire antitumorale veinotonique, anti-inflammatoire, antibactérienne, hépatoprotectrice, analgésique, antiallergique, antispasmodique, estrogénique et/ ou anti-estrogénique. Ils sont pareillement connus pour moduler l'activité de plusieurs enzymes ou de récepteurs cellulaires. Ils limitent l'oxydation des lipides sanguins et contribuent à la lutte contre les plaques d'athérome. Ils sont aussi anxiolytiques et protèges nos artères contre l'athérosclérose et réduit la thrombose (caillots dans les artères). Les exemples de quelques composés phénoliques et de leurs activités biologiques sont résumés dans le tableau 40.

**Tableau 41:** Propriétés biologiques des quelques polyphénols dans l'organisme

<b>Polyphénols</b>	<b>Activités biologiques</b>
Acides phénols (cinnamiques et benzoïques)	Antibactériennes, antiulcéreuses, antiparasitaires antifongiques, antioxydantes
Coumarines	Protectrices vasculaires, anti-inflammatoires, anti parasitaires analgésiques et anti œdémateuses
Flavonoïdes	Antitumorales, antiparasitaires, vaso-dilatatoires, antibactériennes, anti carcinogènes, anti-inflammatoires, analgésiques, hypotenseurs, antivirales, diurétiques, ostéogène, antioxydantes, anti-atherogéniques, antithrombotique, anti-allergique
Anthocyanes	Protectrices capillaro-veineux, anti oxydant
Proanthocyanidines	Effets stabilisants sur le collagène, antioxydantes, antitumorales, antifongiques et anti-inflammatoires
Tannins galliques et catéchiques	Antioxydantes
Lignanes	Anti-inflammatoires, analgésiques
Saponines	Antitumorale, anticancérigène...

## **1. Matériel et méthodes**

### **2. Méthodes d'extraction**

#### **2.1.1. Macération**

Cette technique est généralement utilisée pour l'extraction de certaines molécules actives comme les polyphénols, flavonoïdes et tanins ; elle consiste à placer dans un extracteur un solvant organique et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules actives. 100g du matériel végétal sec (sous forme de poudre) ont été pesés puis mélangés avec un volume de 500 mL du solvan. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 48 heures à température ambiante. Le mélange obtenu est ensuite filtré. Le filtrat est ensuite évaporé. L'extrait obtenue est ensuite pesé, étiqueté et conservé à + 4 °C jusqu'à utilisation.

#### **2.1.2. Soxhlet**

C'est est un appareil couramment utilisé pour l'extraction des polyphénols. Ce type d'extraction permet le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants chauds en phase liquide. Le principe consiste à introduire la poudre de la plante (100g) dans la cartouche d'extraction Whatman, ensuite cette dernière est placée dans le soxhlet surmonté d'un réfrigérant. En premier lieu, on verse 600 ml de solvant dans le ballon et on le porte à ébullition. Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant. Il tombe alors dans le réservoir contenant la cartouche et solubilise la substance à extraire. Après plusieurs cycles, le solvant s'enrichit en substances solubles. Ensuite, la solution obtenue est filtrée puis évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif.

## **3. Modélisation du plan d'expériences**

Dans le présent travail, nous avons étudié les effets des paramètres suivants : Température d'extraction (40-80 °C), proportion de l'éthanol dans l'eau (40-80%) et le temps d'extraction (30-90 min).

Méthodologie de surface de réponse (RSM, Response Surface Methodology) a été appliquée pour optimiser les conditions d'extraction. En outre, la conception Box-Behnken (BBD) a été utilisée pour déterminer les conditions optimales pour l'extraction hydroéthanolique. La matrice de conception complète de BBD, composée de 17 combinaisons d'expériences différentes, comprenant cinq répétitions de points centraux, a été analysée à l'aide du Logiciel Design expert 12 pour l'analyse statistique (variance, régression coefficients et équation de régression). Enfin, sur la base de l'analyse des surfaces de réponse et précisément des ellipses

généérées par la représentation 3D en contour plot, les optima des facteurs analysés ont été déduits, en utilisant la fonction d'optimisation.

Les données expérimentales de chaque réponse ont été intégrées dans un modèle polynomial du second ordre, comme illustré dans l'équation (1) :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (1)$$

Où Y est la variable de réponse prévue ;  $\beta_0$  est l'interception ;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  sont les coefficients linéaires de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  et  $\beta_{33}$  sont les coefficients carrés de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ , et  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  et  $\beta_{23}$  sont les coefficients d'interaction de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ . Toutes les mesures ont été répliquées trois fois et les résultats expérimentaux ont été exprimés en tant que moyennes. Le schéma général du protocole d'optimisation du rendement et des polyphénols est présenté dans la figure 46.

*Etape N° 1: Sélection des facteurs significatifs*

- 03 facteurs testés ( concentration d'éthanol, temps et température d'extraction

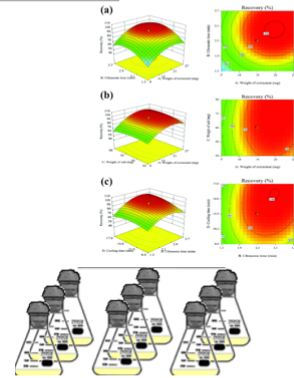


*Réponse Y1 = Rendement (%)*  
*Réponse Y2 = CPT (mg/g)*  
*Réponse Y3 = CFT (mg/g)*

*Détermination des facteurs significatifs*

*Etape N° 2 : Optimisation des facteurs significatifs Méthodologie des surfaces de réponse Plan Box Behnken*

- *Matrice d'expérience : 17 milieux à tester.*
- *Mesure des réponses (réponse Y1, Y2, Y3).*
- *Interprétation des contours 2D, 3D.*



*Détermination des concentrations optimales des facteurs significatifs*

*Formulation d'un milieu optimisé*

*Etape N° 3 : Validation des modèles*

- *Extraction dans les conditions opératoires optimisés.*
- *Mesure des réponses (réponse Y1, Y2, Y3).*
- *Comparaison des résultats.*



*Milieu Optimisé*

*Validation des modèles prédits*

**Figure 46:** Schéma général du protocole d'optimisation du rendement et des polyphénols.

### 3.1. Evaluation du modèle.

L'analyse de la variance (ANOVA) a pour objectif de comparer la variation due au changement induit par la combinaison des niveaux des paramètres avec la variation due aux erreurs inhérentes à la mesure des réponses obtenues. Au premier plan de l'analyse ANOVA, la valeur de la probabilité  $p$  qui doit être inférieure à la valeur de  $\alpha$  qui est de 0,05, valeur agréée en recherche alimentaire. La valeur  $F$  est un autre moyen d'évaluer le modèle, c'est un rapport entre la moyenne des carrés du modèle et l'erreur résiduelle, plus la valeur de  $F$  est élevée, plus le modèle est significatif. Par ailleurs, par l'utilisation du coefficient de détermination  $R^2$ , nous

pouvons vérifier la concordance des valeurs observées avec les valeurs prévues, plus la valeur de  $R^2$  est proche de 1, plus le modèle est fiable. Dans le cas où le nombre d'expériences n'est pas important, la correction se fait par le  $R^2$  ajusté, une différence moins importante confirme la fiabilité du modèle[11].

### **3.2. Validation des modèles expérimentaux**

Les valeurs des optima ayant été déterminées, une confirmation pratique du modèle est nécessaire afin de le valider, ou au contraire le rejeter. Des conditions opératoires ont été entreprises aux concentrations optimales des trois facteurs sélectionnés. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles prédites par le logiciel Design expert 12.

### **3.3. Réseau de neurones d'Intelligence artificielle (IA)**

Le réseau de neurones d'intelligence artificielle est basé sur le même modèle que le réseau de neurones biologique. Bien que le concept sous-jacent soit le même que celui des réseaux biologiques, le réseau de neurones de l'IA est un groupe d'algorithmes mathématiques produisant une donnée de sortie (output) à partir des données d'entrée (input). Ces algorithmes peuvent être groupés pour produire les résultats souhaités. Dans un réseau de neurones d'IA, plusieurs algorithmes travaillent ensemble pour effectuer des calculs sur les données d'entrée afin de produire une donnée de sortie. Ces données de sortie peuvent également aider le réseau de neurones à apprendre et à améliorer leur précision. Les réseaux de neurones sont entraînés avec une multitude de données d'entrées couplée à leurs données de sortie respectives. Ils calculent ensuite la donnée de sortie, ils la comparent à la donnée de sortie réelle connue et se mettent à jour en permanence pour améliorer les résultats (si nécessaire).

L'ANN (Artificial neural network), en tant que nouvelle approche et technologie largement acceptée offrent des avantages par rapport à la modélisation mathématique, qui pourraient être mis en œuvre dans la résolution de problèmes d'ingénierie dans des conditions réelles avec une réduction significative des coûts et temps [12]–[14]. La modélisation ANN a le potentiel de modéliser des processus complexes non linéaires associés à l'ingénierie qui sont difficiles à résoudre par la mise en œuvre des approches traditionnelles. En plus, l'ANN s'est avéré être une autre méthode de modélisation très performante, une capacité de prédiction plus excellente et la possibilité de modéliser des problèmes non linéaires [15]–[17].

Pour la prédiction d'une relation non-linéaire entre les paramètres d'entrée ( $X_1$ ,  $X_2$ , et  $X_3$ ) et les variables de réponse ( $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$ ), un réseau de neurones artificiel a été utilisé. L'ensemble de données expérimentales utilisé pour développer le modèle RSM a été également utilisé pour construire un modèle ANN : 70% (13 points) pour la formation du réseau, 15 % (2 points) pour la validation, et les 15 % restants (2 points) pour le test du réseau. Le signal de



sortie a été générée en transmettant la somme pondérée des variables d'entrée à chaque neurone par le biais d'une fonction d'activation généralement non linéaire, représentée par la couche non linéaire, représentée par la couche cachée dans l'architecture ANN. Plusieurs bibliothèques python ont été utilisées pour construire notre ANN, notamment pandas, numpy, keras, scikit-learn et MLlib. Le réseau ayant le MSE le plus faible et le R<sup>2</sup> le plus élevé a été sélectionné comme modèle ANN à exécuter. La valeur MSE est généralement calculée comme indiqué dans l'équation (3) ci-dessous :

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_{ANN} - Y_{Exp})^2$$

#### **4. Présentation des techniques utilisées : HPLC-UV et HPLC-MS/MS**

##### **4.1. HPLC-UV**

La détection UV-vis est le mode de détection couplé à la chromatographie liquide qui est le plus utilisé pour détecter et identifier des produits naturels qui possédant un ou plusieurs chromophores. Les détecteurs UV-vis les plus couramment utilisés sont des détecteurs à barrette de diodes (DAD, Diode Array Detector), qui permettent de suivre une analyse à une large gamme de longueurs d'ondes en même temps, et d'enregistrer les spectres d'absorption de chaque composé élué par la phase mobile. Cette méthode de détection est rapide, sensible, reproductible et non destructive. Les composés phénoliques possédant au moins un chromophore, donc l'analyse par HPLC-DAD permet d'obtenir des informations structurales et ainsi de réaliser un premier criblage photochimique de l'extrait[18]. Les flavonoïdes ont un spectre d'absorption spécifique avec deux bandes caractéristiques dans l'UV-Vis, une bande I qui absorbe entre 300 et 550 nm (noyau B) et une bande II qui absorbe entre 240 et 285 nm (noyau A) [19]. Les différentes classes de flavonoïdes sont reconnaissables à leur spectre UV. Les bandes seront plus ou moins intenses selon le nombre de doubles liaisons conjuguées sur la structure des flavonoïdes.

##### **4.2. HPLC-MS**

La spectrométrie de masse est une technique de caractérisation chimique qui consiste à mesurer les rapports masse/charge (m/z) des molécules présents dans un échantillon donné afin d'identifier leur structure chimique [20].

Le spectromètre de masse se décompose en quatre parties :

- L'analyseur qui consiste à séparer les ions formés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

- une source d'ionisation qui consiste à vaporiser les molécules et les ioniser. Elle peut être utilisée soit en mode positif pour étudier les ions positifs, soit en mode négatif pour étudier les ions négatifs.
- un détecteur qui détecte un courant électrique relatif à la masse d'ions reçus aux différentes valeurs de m/z.
- un système de traitement de données qui transforme le courant électrique en un signal chromatographique

Le type de source d'ionisation par électrospray (ESI, Electrospray Ionisation) est généralement le plus utilisé pour l'analyse des composés phénoliques par HPLC-MS[21], [22].

L'ESI est la méthode d'ionisation la plus douce, où elle maintient les interactions non covalentes d'une macromolécule dans leur phase gazeuse. Il est également appelé pulvérisation ionique, pulvérisation sonore ou nanospray. L'échantillon est passé à travers un capillaire électrique étroit à potentiel élevé résultant en une pulvérisation électrostatique composée de plusieurs gouttelettes chargées (positif ou négatif). De plus, ces gouttelettes passent sous un capillaire chauffé où le solvant s'évapore et explose en microgouttelettes, où les analytes ionisés chargés sont séparés des microgouttes qui s'échappent vers l'analyseur. L'avantage majeur des techniques d'ESI est que les ions acquièrent de multiples charges en fonction de leur masse moléculaire et donc les molécules sont successivement protonées résultant en de multiples spectres de pic en raison de différents rapports m/z. Il est utile pour déterminer la masse moléculaire dans des spectromètres à basse résolution. La sensibilité à l'ESI est appauvrie par des sources ESI miniaturisées, ce qui permet de réduire la taille de l'ouverture capillaire et de minimiser le débit[23].

## **5. Identification et quantification des molécules présentes dans l'extrait**

### **5.1. Conditions opératoires des paramètres d'ionisation**

#### **5.1.1. Conditions chromatographiques**

Les extraits ont été re-dissous dans du méthanol à 5 mg / mL et filtré à travers un filtre à membrane de 0,45 µm (Macherey-Nagel, Chromafil RC-45/25, Allemagne) pour l'injection.

La solution d'extrait d'échantillon a été analysée par le système UHPLC Dionex Ultimate 3000 UHPLC (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) équipé d'une détection à barrette de diodes (DAD), d'un détecteur (Ultimate 3000 RS à longueur d'onde variable) et d'une source d'ionisation par électrospray (ESI) (Thermo Scientific Orbitrap ID-X Tribrid Mass Spectrometer System). La séparation des composés phénoliques a été réalisée en utilisant la

colonne Acclaim Polar Advantage (phase inverse C18, diamètre interne 4,6, longueur 250 mm, granulométrie 5 µm). Le volume d'injection était de 10 µL et la température de la colonne était réglée à 25 ° C. Le DAD a été réalisé en ligne dans les spectres UV-Vis dans la gamme de 220-380 nm. L'ionisation par électrospray (ESI-MS) a été effectuée à une tension de fragmentation de 100 V, à un débit de 1 mL/min. L'analyse a été réalisée en utilisant des modes d'ions négatifs avec des spectres acquis dans la plage de m/z 100-1000. La phase mobile était une solution aqueuse d'acide acétique à 2,5% (solvant A) et d'acétonitrile pur (solvant B) (**Tableau 42**). La séparation a été effectuée en utilisant le gradient en plusieurs étapes suivant : 0-5 min, 9% B ; 5-15 min 16% B ; 15-45 min 50% B et enfin un cycle de conditionnement de 5 min est effectué avant la prochaine analyse. Les données UV et MS ont été acquises et traitées à l'aide du logiciel thermo Xcalibre (version 4.0.27.42, Thermo Fisher Scientific Inc). Les composés identifiés ont été caractérisés en interprétant leur ordre d'élution dans les chromatogrammes HPLC, leurs spectres UV-vis, leurs spectres de masse et ont été comparés avec les standards correspondants en tenant compte des informations disponibles dans la littérature.

**Tableau 42:** Conditions du gradient d'analyse HPLC

<b>Temps (min)</b>	<b>% solvant A</b>	<b>% Solvant B</b>
	H <sub>2</sub> O 2,5% CH <sub>3</sub> COOH	Acétonitrile pur
<b>0</b>	91	9
<b>5</b>	91	9
<b>6</b>	84	16
<b>15</b>	84	16
<b>16</b>	50	50
<b>45</b>	50	50
<b>55</b>	50	50

## **6. Tests microbiologiques**

### **6.1. Matériels biologiques**

#### **6.1.1. Activité anti-microbienne**

L'activité antibactérienne de l'extrait de *Q.rotundifolia* a été évalué par la méthode de diffusion sur disque qui repose sur le principe de l'antibiogramme.

#### **6.1.2. Les souches bactériennes testées**

L'activité antibactérienne a été testée vis-à-vis d'un panel de bactéries (Gram+ et Gram-) à caractère pathogène. Ces souches pathogènes employées sont parmi celles qui provoquent les

maladies les plus courantes, causant ainsi des infections importantes. Nous avons utilisé dans cette étude des souches isolés (cliniquement), à partir des volailles, dont les caractéristiques sont mentionnées dans le tableau 43.

**Tableau 43:** Caractéristiques et pouvoirs pathogènes des souches bactériennes testées

<i>Espèces</i>	<i>Caractères Bactériologiques</i>	<i>Caractéristiques / Pouvoir Pathogène</i>
<i>Escherichia coli</i>	Bacille aérobie Gram négatif.	Septicémie méningite du nourrisson, de plaies opératoires et gastroentérites. Douleurs abdominales et des diarrhées sanglantes.
<i>Staphylococcus aureus</i>	Cocci, Gram positif.	Responsable d'infections nosocomiales, d'intoxications alimentaires et sa résistance aux antibiotiques est parfois un grand problème pour le traitement des patients.
<i>Enterococcus sp.</i>	Cocci, Gram positif.	provoquent toute une gamme d'infections, dont des endocardites, des infections urinaires, des prostatites, des infections intra-abdominales, une cellulite et des infections de plaies, ainsi que des bactériémies concomitantes.
<i>Salmonella Senftenberg</i>	Gram négatif,	Responsable gastro-entérite d'origine alimentaire et d'infections intestinales invasives chez l'homme
<i>Salmonella Enteritidis</i>	Bacille Gram négatif,	Responsable a gastro-entérite, la bactériémie, la fièvre entérique et l'état de porteur asymptomatique
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bacille aérobie Gram négatif.	Responsable d'infections nosocomiales. Infections urinaires, oculaires et pulmonaires. C'est l'une des bactéries les plus difficiles à traiter cliniquement.

### 6.1.3. Mode opératoire

Les colonies bien isolées ont été transférées dans des tubes contenant de l'eau distillée stérile afin d'avoir des suspensions microbiennes ayant une turbidité voisine à celle de McFarland 0.5 (106 UFC/mL). Ensuite des boîtes de pétrie stériles préalablement coulées, sontensemencées

par étalement à l'aide d'un râteau stérile, l'ensemencement s'effectue de telle sorte à assurer une distribution homogène des microorganismes. Puis on dépose un disque stérile de papier Wattman de 6mm, à l'aide d'une pince stérile, sur les germes au tout début de leur croissance. Pour déterminer la CMI, comme étant la concentration la plus faible d'un agent antimicrobien qui inhibe la croissance visible d'un micro-organisme après incubation. Des dilutions successives au demi ont permis de préparer une gamme de dilution allant de 12.5 mg/mL à 100mg/mL pour les extraits, en effet de chaque dilution on prélève 50 µL et on la met dans les disques qui sont déjà dans les boîtes de pétri et incubées 24h à 37°C.

L'inhibition de la croissance bactérienne a été indiquée par l'obtention d'un halo clair autour des disques, elle a été mesurée en mm incluant le diamètre du disque.

La sensibilité est classée selon Ponce et al. [24] comme suit :

- Non sensible : Diamètre d'inhibition inférieur à 8 mm
- Sensible : Diamètre d'inhibition de 9-14 mm
- Très sensible : Diamètre d'inhibition de 15-19 mm
- Extrêmement sensible : Diamètre d'inhibition supérieur à 20 mm.

## **6.2. Activité antioxydante**

L'activité antioxydante de l'extrait de *Q.rotundifolia* a été évaluée sur la base de leur capacité à piéger les radicaux ABTS<sup>•+</sup> et DPPH<sup>•</sup> selon la méthode citée par Difonzo *et al.* (2017)[67]) et en suivant le même protocole décrit précédemment. Les résultats ont été exprimés en µmol d'équivalent Trolox par g d'extrait sec (µmol ET/g d'extrait).

## 1. Résultats et discussion

### 2. Teneurs en polyphénols et en flavonoïdes

Les teneurs en polyphénols et en flavonoïdes sont évaluées à partir des courbes d'étalonnage établies avec l'acide gallique et la catéchine. Les résultats obtenus par les deux méthodes d'extraction (soxhlet et macération), sont exposées dans le (tableau 44).

**Tableau 44:** Teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes des extraits éthanolique de *Q. Rotundifolia* et *Q. faginea* obtenus par macération et par soxhlet

Type d'extraction	Solvant	<i>Q. Rotundifolia</i>			<i>Q. faginea</i>		
		R(%)	CPT (mg EAG/g)	CFT(mg EC/g)	R(%)	CPT (mg EAG/g)	CFT(mgEC/g)
Macération	Acétate d'éthyle	5.74	70.45±0.88	3.71±1.56	4.54	45.78±3.22	2.85±0.36
	Ethanol	8.45	148.05±1.95	10.12±0.77	10.45	60.53±4.25	7.58±0.98
	Ethanol- Eau(80/20)	18.85	210.07±2.25	9.8 ± 0.25	15.22	90.3 ± 1.15	7.98 ± 0.86
Soxhlet	Acétate d'éthyle	6.12	68.25±0.66	2.59±0.47	5.02	44.25±2.47	1.66±0.88
	Ethanol	10.22	167.21±3.17	6,23±0.54	10.60	88.12±2.27	5.32±1.25
	Ethanol- Eau(80/20)	21.45	273.5±0.98	7.40±0.24	19.85	119.13±1.87	6.02±2.45

Les résultats relatifs aux variations des teneurs en CPT et en CFT ainsi que le rendement sont indiqués dans le tableau 44. D'après les résultats obtenus on remarque une amélioration du rendement par extraction par Soxhlet (5.02-6.12% pour acétate d'éthyle, 10.22-10.66% et 19.85-21.45% pour l'éthanol-eau (80/20%)) alors qu'on assiste à une baisse des rendements lors de l'utilisation de la macération (4-5.74% pour l-acétate d'éthyle, 8-10.45% pour l'éthanol et 15-18.85% pour l'éthanol-eau (80/20%)). La macération et le soxhlet sont connues comme étant des méthodes conventionnelles d'extraction des composés phénoliques accordées par divers auteurs pour leurs efficacités [25], [26].

Par ailleurs mis à part l'extrait à l'acétate d'éthyle, les résultats ont montré que les extraits éthanoliques et hydroéthanoliques à 80% obtenus par les deux méthodes d'extraction utilisées (soxhlet et macération) sont riches en polyphénols. La plus forte teneur étant enregistrée dans l'éthanol-eau (80/20%) obtenue par soxhlet pour *Q. rotundifolia* (273.5±0.98 mg EAG/g).

L'éthanol et l'eau sont meilleurs car ils ont l'avantage d'être non polluants, non toxiques et moins chers par rapport à d'autres solvants comme le méthanol et l'acétate d'éthyle. Il a été rapporté que l'ajout de l'eau aux solvants organiques augmente la solubilité des polyphénols par modulation de la polarité du solvant organique, et qui peut être attribuable au relâchement des liaisons d'hydrogène dans les solutions aqueuses[25]. Il contribue aussi au gonflement de la matière végétale, tandis que l'éthanol est responsable de la rupture de la liaison entre les solutés et la matrice végétale, et permet un meilleur transfert de masse des composés[27].

D'après les résultats obtenus, la technique du soxhlet semble être la meilleure méthode d'extraction des polyphénols totaux de deux espèces étudiées *Q. rotundifolia* et *Q. faginea*. Cela pourrait être expliqué par la capacité d'extraction exhaustive du soxhlet[28]. Ce qui concerne les résultats obtenus par la macération la teneur en polyphénols est pourrait être affecté par le degré d'agitation mécanique des particules dans le solvant, du fait que la vitesse d'agitation peut influencer la mise en suspension des particules solides .si elle est gardée durant une longue période ,elle favorise des chocs entre les différentes particules et permettre ainsi l'éclatement de certains cellules qui vont libérer leur contenu cellulaire dans le milieu[29].

D'après l'étude réalisée par vinha et al, 2016 sur *Q. faginea*, il a rapporté pour des teneurs en composés phénoliques d'un extrait éthanolique (50%) obtenu par macération de 31 (mg EAG / g) qui est une teneur faible à celle retrouvée dans la présente étude [30]. L'étude de Cantos, sur l'extrait méthanolique (80%) de *Q. rotundifolia*, enregistre une teneur en polyphénols de  $1.488 \pm 1.07$  (mg EAG /mg extrait sec) qui est un taux plus faible par rapport aux résultats trouvé dans le présent travail. Ce qui peut être attribuable à une courte durée d'extraction [31].

Les résultats de la teneur en flavonoïdes obtenus par macération et par soxhlet (tableau 45 ) montrent que la macération a donné les meilleurs teneurs en flavonoïdes pour les deux espèces étudiés . En ce qui concerne le solvant d'extraction, quel que soit le mode d'extraction, l'éthanol et l'éthanol (80%) restent les meilleurs extracteurs des flavonoïdes.

La faible teneur en flavonoïdes observé en utilisant la technique du soxhlet, pourrait être expliqué par l'effet de la température. Il a été rapporté que le principal problème de la technique du soxhlet est son application aux composés thermolabiles, en raison qu'elle nécessite des températures relativement élevées, les échantillons sont généralement extraits au point d'ébullition du solvant pendant une longue période, ce qui augmente le risque de dégradation des composés ciblés[32], y compris les flavonoïdes, qui sont sensibles à la dégradation à haute température.

De façon comparative, les valeurs de flavonoïdes totaux obtenues sont considérablement supérieures à ceux rapportés pour des autres espèces de glands provenant d'une forêt de l'est de l'Algérie (*Q. ilex* (102,5 mg EAG-100 g<sup>-1</sup>), *Q. suber* (63,3 mg EAG-100 g<sup>-1</sup>), et *Q. coccifera*(119,4 mg EAG-100.g<sup>-1</sup> ) [33], [34] mais inférieurs à ceux rapportés par Rtibi et al., [35] pour l'extrait aqueux de *Q. ilex* récolté à Fernena (Tunisie) qui contient 18,54 mg EAG /g d'extrait. Les différences observées pourraient être expliqués par plusieurs facteurs tels que la méthode d'extraction, l'origine géographique ainsi que le degré de maturité des produits utilisés [36].

### 3. Évaluation de l'activité antioxydante

**Tableau 45** : Résultats des activités antioxydantes

Type d'extraction	Solvant	<i>Q. rotundifolia</i>		<i>Q. faginea</i>	
		DPPH (µmol ET/g d'extrait)	ABTS (µmol ET/g d'extrait)	DPPH (µmol ET/g d'extrait)	ABTS (µmol ET/g d'extrait)
Macération	Acétate d'éthyle	7.31±0.55	6.12±0.77	8.13±1.25	7.22±0.75
	Ethanol	20.87±2.14	18.56±1.17	18.47±3.35	16.78±1.45
	Ethanol-Eau(80/20)	33.45 ± 0.98	29.11±0.89	24.35±2.3	21.95±2.14

Comme il a été signalé précédemment, la teneur en polyphénols totaux et des flavonoïdes des extraits des fruits de *Q. rotundifolia* et *Q. faginea* dépend fortement de la nature de solvant et la méthode d'extraction utilisée. Ces paramètres peuvent influencer l'activité antioxydante des différents extraits. Pour évaluer ces effets, l'activité antioxydante a été évaluée dans notre étude par les tests DPPH et ABTS. Les résultats sont exprimés en équivalents trolox.

Les résultats obtenus montrent que l'activité antioxydante des différents extraits de fruits de *Q. rotundifolia* et *Q. faginea* dépend de la nature du solvant d'extraction. D'après les résultats obtenus (Tableau 45), on constate que les extraits hydroéthanoliques (80%) des fruits de *Q. rotundifolia* et de *Q. faginea* ont montré les activités antioxydantes les plus importantes avec des moyennes respectives de DPPH (33.45 ± 0.98 µmol ET.g<sup>-1</sup>; 29.11±0.89 µmol ET.g<sup>-1</sup> et ABTS(24.35±2.3 µmol TE/g ; 21.95±2.14 µmol TE/g. Ces résultats confirment que l'extrait hydroéthanolique (80%) est le plus actif et qu'il est capable d'agir à faible dose.

Les résultats obtenus sont homogènes avec l'évolution des teneurs en flavonoïdes et des polyphénols des extraits des deux espèces étudiés en fonction de la nature du solvant. Cela s'explique par le fait que la composition phénolique varie en fonction du solvant d'extraction.



Par conséquent, l'activité antioxydante de l'extrait peut être changée dès que la composition de l'extrait est modifiée.

#### **4. Optimisation des conditions d'extraction d'antioxydants à partir des fruits par la méthode des surfaces de réponses**

La méthode des plans d'expériences permet d'obtenir le maximum d'informations sur les paramètres opératoires qui influencent sur un processus ou un système, avec une optimisation des résultats. Les objectifs des plans d'expériences sont de diminuer le nombre d'essais, de connaître les effets des paramètres, de déduire les paramètres influents, d'évaluer les interactions entre les paramètres, d'avoir une meilleure précision sur les résultats et d'établir une modélisation empirique de la réponse. La méthodologie de surface de réponse est une collection de stratégies expérimentales de méthodes mathématiques et statistiques, qui permet à un expérimentateur de choisir la meilleure des combinaisons des niveaux des paramètres qui optimise un processus.

**Tableau 46 :** Les données d'expérience pour R , CPT, et CFT d'extraits de Q. rotudofolia préparés en utilisant Box Behnken Design.

Numéro de experimentation	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Réponse 1			Réponse 2			Réponse 3		
	A : Temps d'extraction	B : Concentration d'éthanol	C° : Température d'extraction	Rendement	Pré-RSM	Pré-ANN	TPC	Pré-TPC-RSM	Pr-TPC-ANN	TFC	Pré-TFC-RSM	Pré-TFC-ANN
	Min	V/V	C	%			mg/g			mg/g		
1	30	80	60	21,3598	21,42	21.398407	182,51	204,66	182.51	10,6417	10,06	10.56
2	60	60	60	30,6339	30,33	30.25	269,605	248,37	249.41	10,0939	10,86	10.92
3	60	40	80	28,2256	28,18	28.22	225,25	247,20	225.26	10,2565	10,21	10.24
4	60	80	80	25,5487	25,85	25.56	274,734	258,79	274.69	10,9648	11,11	10.96
5	60	60	60	30,4192	30,33	30.25	258,066	248,37	249.40	10,9813	10,86	10.92
6	60	60	60	30,7228	30,33	30.258	230,313	248,37	249.41	10,8012	10,86	10.92
7	30	60	80	27,9876	27,63	27.97	136,433	130,23	136.43	9,53749	9,98	9.55
8	90	40	60	24,1599	24,10	24.15	299,357	277,21	299.30	4,95519	5,54	4.95
9	60	60	60	30,0278	30,33	30.25	226,689	248,37	249.40	11,0041	10,86	10.92
10	60	80	40	24,9005	24,95	24.91	250,271	228,32	250.27	10,6681	10,72	10.64
11	30	60	40	27,4091	27,30	27.29	146,933	146,73	147.84	8,32999	8,87	8.42
12	60	40	40	30,8291	30,53	30.73	143,723	159,67	145.56	11,3977	11,25	11.40
13	90	80	60	24,7076	24,30	24.61	325,051	340,79	326.49	6,09356	6,49	6.15
14	60	60	60	29,8406	30,33	30.25	257,168	248,37	249.41	11,4355	10,86	10.92
15	30	40	60	29,1297	29,54	29.04	203,749	188,01	204.62	11,0263	10,63	11.05
16	90	60	40	26,7269	27,08	26.61	177,687	183,89	179.23	6,41601	5,97	6.45
17	90	60	80	25,1874	25,30	25.11	318,195	318,40	319.60	4,73992	4,20	4.77

Pré ; Prédiction ; ANN : Artificial neural network ; RSM : response surface methodology

**Tableau 47:** Paramètres statistiques après analyse des données et ajustement des modèles obtenus pour les différentes réponses.

Réponse	Analyse du modèle				Manque d'ajustement	
	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajusté	Valeur-F de Modél	Valeur-P de Modél	Valeur-F de Manque d'ajustement	Valeur-P de Manque d'ajustement
<b>R</b>	0,9892	0,9754	71,47	< 0.0001	1.81	0.2848
<b>CPT :</b>	0,9205	0,8184	9,01	0,0042	2,84	0,1692
<b>CFT:</b>	0,9660	0,9223	22,12	0,0002	2,79	0,1735

Les résultats obtenus à partir du BBD sont ensuite interprétés par l'analyse de la variance (ANOVA). Les résultats sont réunis dans le Tableau 47. L'ANOVA a démontré que les trois modèles (2, 3 et 4) étaient très significatifs, du fait de la très faible valeur de la probabilité p-value (<0,0001) et du test F de Fisher (modèle F = 71.47 ; 9.01 et 22.12 pour R, CPT et CFT respectivement). Les trois modèles étaient également statistiquement non significatifs par rapport aux valeurs de F de manque d'ajustement, ce qui suggère que les valeurs expérimentales obtenues étaient donc bien ajustées par rapport aux modèles proposés. Le coefficient de détermination (R<sup>2</sup>) doit être toujours compris entre 0 et 1. Sa détermination permet de juger la qualité d'une régression linéaire simple de même qu'il rend compte de l'adéquation entre le modèle proposé et les données observées ou encore à quel point l'équation de régression est adaptée pour décrire la distribution des points. Pour un bon ajustement, R<sup>2</sup> doit être d'au moins 80 % [11]. Dans toutes nos analyses, les valeurs R<sup>2</sup> étaient supérieures à 0,89 (Tableau 47), ce qui suggère que les modèles décrivaient bien le comportement de ces réponses. De plus, pour tous ces modèles, les R<sup>2</sup> adj étaient supérieures à 0,71, ce qui indique un bon pouvoir prédictif, puisque dans un bon modèle statistique R<sup>2</sup> adj devrait être comparable et similaire à R<sup>2</sup>, avec des écarts inférieurs à 0,2-0,3. En outre, les valeurs de manque d'ajustement n'étaient pas significatives dans une certaine mesure avec l'erreur pure (p>0,05, pour toutes). Un modèle s'adapte aux données expérimentales lorsqu'une régression significative et un manque

d'ajustement non significatif sont trouvées [11]. Par conséquent, compte tenu de ces résultats, ainsi que de la valeur p (toutes p <0,05) (tableau 47), les modèles se sont avérés appropriés et adéquats pour bien décrire la relation entre les réponses (R, CPT, et CFT) et les variables indépendantes (X<sub>1</sub> X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub>).

#### 4.1. Effets des différents paramètres sur le rendement

L'équation ci-dessous montre la relation entre le rendement d'extraction de *Q. rotundifolia* et les différents facteurs d'extraction :

$$Y_{1R}(\%) = 30.33-0.63*X_1-1.98*X_2-0.36*X_3 +2.08X_1X_2-0.52X_1X_3+0.81X_2X_3-3.02X_1^2-2.47X_2^2-0.48X_3^2. \text{ eq (1).}$$

Où Y est le rendement de *Q. rotundifolia* (%) et X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> sont les facteurs codés représentant la température d'extraction, la concentration en éthanol, et le temps d'extraction respectivement. La signification de chaque coefficient a été déterminée. On a observé à partir de l'équation (01) et les valeurs P (tableau10), que le rendement d'extraction est affecté par les termes linéaires (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>), les carrés (X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>), ainsi que par les facteurs d'interaction.

L'équation retenu :

$$Y_{1R}(\%) = 30.33-0.63*X_1-1.98*X_2 +2.08X_1X_2-0.52X_1X_3+0.81X_2X_3-3.02X_1^2-2.47X_2^2. \text{ eq (1).}$$

Les coefficients de régression estimés du modèle de régression multiple, la probabilité (valeurs p) du modèle, le manque d'ajustement et le R<sup>2</sup> de Rendement (R) analysées sont présentés dans le tableau 48.

L'analyse de la variance de rendement a montré la signification et l'ajustement correct des modèles prédits, dans lesquels les valeurs p étaient de 0,0001 (p <0,05). Pour le défaut d'ajustement, le valeur p étaient de 0,28 (p > 0,05). Le coefficient de détermination (R<sup>2</sup> = 0,980) indique une corrélation positive et forte entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

**Tableau 48:** Estimation des coefficients de régression pour le modèle polynomial quadratique et l'analyse de la variance pour le R

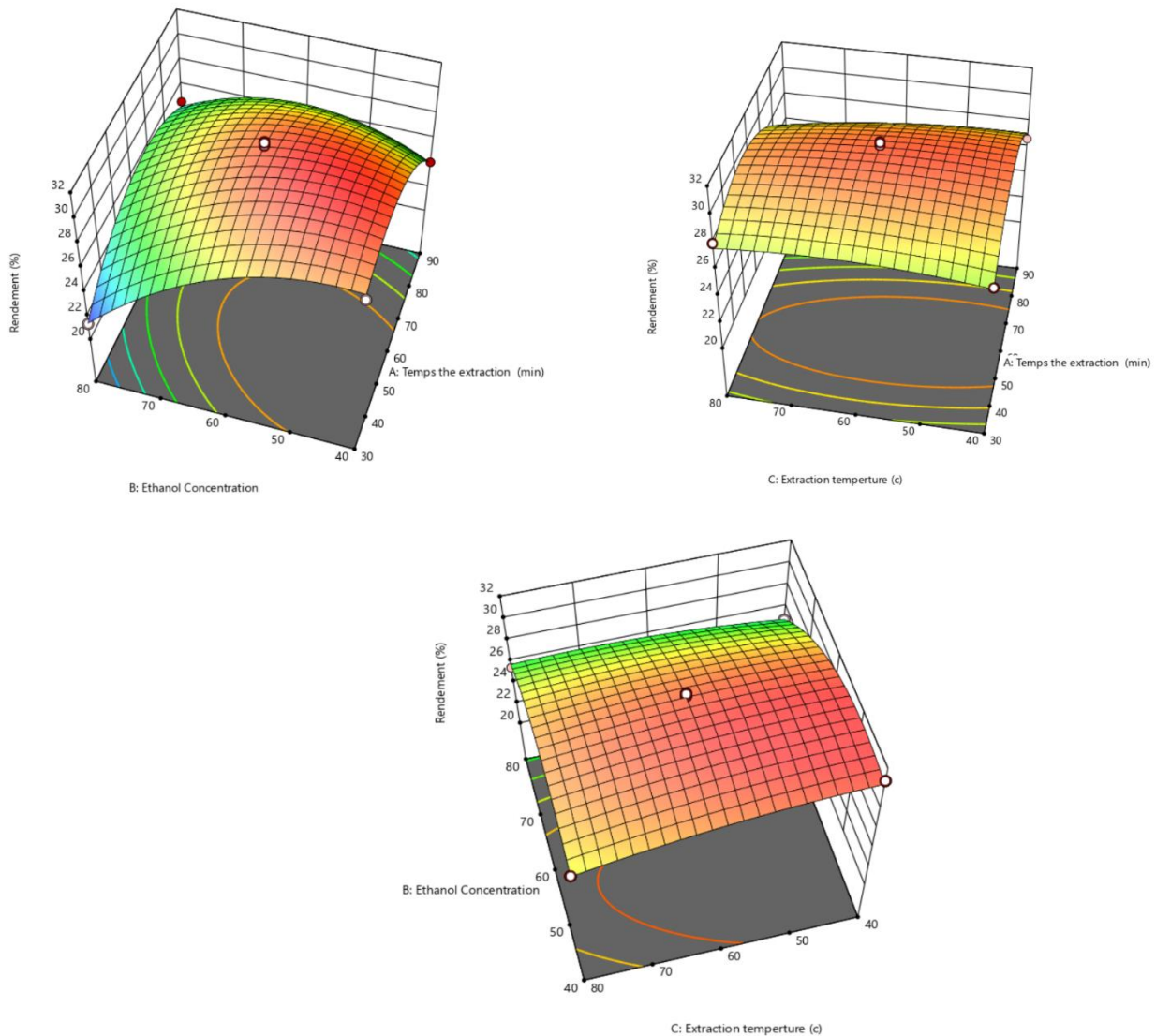
Source	La somme des carrés	Moyenne des carrés	F-value	p-value	
<b>Modèle</b>	126,89	14,10	71,47	< 0.0001	Significant
<b>X<sub>1</sub>-Temps d'extraction</b>	3,26	3,26	16,51	<b>0,0048</b>	
<b>X<sub>2</sub>-Ethanol Concentration</b>	31,31	31,31	158,75	<b>&lt; 0.0001</b>	
<b>X<sub>3</sub>-Extraction temperture</b>	1,06	1,06	5,39	0,0533	

<b>X<sub>1</sub>X<sub>2</sub></b>	17,30	17,30	87,68	<b>&lt; 0.0001</b>	
<b>X<sub>1</sub>X<sub>3</sub></b>	1,12	1,12	5,69	<b>0,0486</b>	
<b>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub></b>	2,64	2,64	13,40	<b>0,0081</b>	
<b>X<sup>2</sup><sub>1</sub></b>	38,37	38,37	194,53	<b>&lt; 0.0001</b>	
<b>X<sup>2</sup><sub>2</sub></b>	25,70	25,70	130,30	<b>&lt; 0.0001</b>	
<b>X<sup>2</sup><sub>3</sub></b>	0,9790	0,9790	4,96	0,0612	
<b>Résiduelle</b>	1,38	0,1973			
<b>Manque d'ajustement</b>	0,7954	0,2651	1,81	0,2848	<b>Non signifiant</b>
<b>L'erreur pure</b>	0,5854	0,1464			

**Ecart-type. 0,4441 R<sup>2</sup> 0,9892**

**Moyenne 27,52 R<sup>2</sup> ajusté 0,9754**

**C.V. % 1,61**



**Figure 47:** Surface de réponse montrant l'effet du pourcentage d'éthanol (%), temps d'extraction (min), et la température d'extraction (°C) sur le rendement d'extrait de *Q. rotundifolia*.

Le Rendement (R) d'extrait de *Q. rotundifolia* préparé dans différentes conditions des extractions est indiqué dans le tableau 46. Le R le plus élevé (30,8291%) a été obtenu dans la condition numéro 12 avec une concentration d'éthanol de 40% (v/v) et un temps d'extraction de 60 min. En revanche, le R la plus faible (21,3598%) a été observée dans l'essai expérimental numéro 1 avec une concentration d'éthanol de 80% (v/v), température d'extraction (60 °C) et un temps d'extraction de 30 min.

D'après le graphique de la surface en réponse illustré dans la (figure 47), on peut constater qu'à des températures inférieures à 60°C, le rendement s'améliore avec diminution du pourcentage d'éthanol de 80% à 40%. En plus, à des températures supérieures à 60°C on observe une

diminution du rendement d'extraction avec l'augmentation du temps d'extraction. D'après ces résultats, il ressort que le rendement d'extraction le plus grand a été obtenu à des pourcentages élevés d'eau dans le mélange, ce qui pourrait être attribuable à la meilleure diffusivité de l'eau ou à une solubilité plus élevée des composés chimiques dans l'eau[37].

#### **4.2. Effets des différents paramètres sur la teneur en polyphénols**

Le contenu phénolique total (CPT) d'extrait de gland de *Q. rotundifolia* préparé dans différentes conditions est indiqué dans le tableau 46. Le CPT le plus élevé (325.05 mg EAG/g d'extrait) a été obtenu dans la condition numéro 13 avec une température d'extraction 60 °C, concentration d'éthanol de 80% (v/v) et un temps d'extraction de 90min. En revanche, la teneur en polyphénols totaux la plus faible (136,433 mg EAG/g d'extrait) a été observée dans l'essai expérimental numéro 7 avec une température d'extraction 80 °C, concentration d'éthanol de 60% (v/v) pendant 30 min d'extraction.

Les données expérimentales ont été affichées à l'aide d'un modèle polynomial de second ordre donné par l'équation suivante :

$$Y_{\text{CPT}} = 248.37 + 56.03X_1 + 26.03X_2 + 29.50X_3 + 11.73 * X_1X_2 + 37.75X_1X_3 - 14.27 X_1X_3 - 12.19 X_1^2 + 16.49 X_2^2 - 41.36 X_3^2$$

On a observé à partir de cette équation (04) et les valeurs P (tableau 49), que la teneur en polyphénols est affectée par le terme linéaire étudié, ainsi le terme quadratique  $X_3^2$  et l'interaction entre le facteur  $X_1 * X_3$ .

**Tableau 49:** Estimation des coefficients de régression pour le modèle polynomial quadratique et l'analyse de la variance pour les polyphénols.

Source	La somme des carrés	Le moyen de carré	F-value	p-value	
<b>Model</b>	51483,79	5720,42	9,01	0,0042	Signifiante
<b>X<sub>1</sub>-Temps the extraction</b>	25387,41	25387,41	39,98	<b>0,0004</b>	
<b>X<sub>2</sub>-Ethanol Concentration</b>	3219,48	3219,48	5,07	0,0590	
<b>X<sub>3</sub>-Extraction temperture</b>	6961,85	6961,85	10,96	<b>0,0129</b>	
<b>X<sub>1</sub>X<sub>2</sub></b>	550,68	550,68	0,8673	0,3827	
<b>X<sub>1</sub>X<sub>3</sub></b>	5700,83	5700,83	8,98	<b>0,0200</b>	
<b>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub></b>	814,07	814,07	1,28	0,2948	
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	625,87	625,87	0,9857	0,3539	
<b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	1144,99	1144,99	1,80	0,2212	
<b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	7204,10	7204,10	11,35	<b>0,0119</b>	
<b>Résiduelle</b>	4444,71	634,96			
<b>Manque d' ajustement</b>	3026,24	1008,75	2,84	0,1692	non signifiant
<b>L'erreur pure</b>	1418,47	354,62			
<b>Cor Total</b>	55928,51				

<b>Ecart-type</b>	25,20	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9205
<b>Moyenne</b>	230,93	<b>R<sup>2</sup> ajusté</b>	0,8184
<b>C.V. %</b>	10,91		

L'ANOVA de CPT analysée par la BBD et les coefficients de régression estimés sont représentés dans le tableau 48 . Un modèle de régression quadratique significatif a été obtenu ( $p < 0,001$ ), alors qu'aucun manque d'ajustement significatif n'a été détecté ( $p > 0,05$ ). En conséquence, le modèle choisi était en bon accord avec CPT. Le coefficient de régression ( $R^2 = 0,9205$ ) indique un bon ajustement entre les résultats expérimentaux et théoriques du CPT. La concentration d'éthanol ( $X_2$ ) et le temps d'extraction, en tant que variables individuelles, affectent le CPT ( $p < 0,05$ ). Tous les termes quadratiques et tous les coefficients d'interaction ont également une influence très significative ( $p < 0,05$ ).

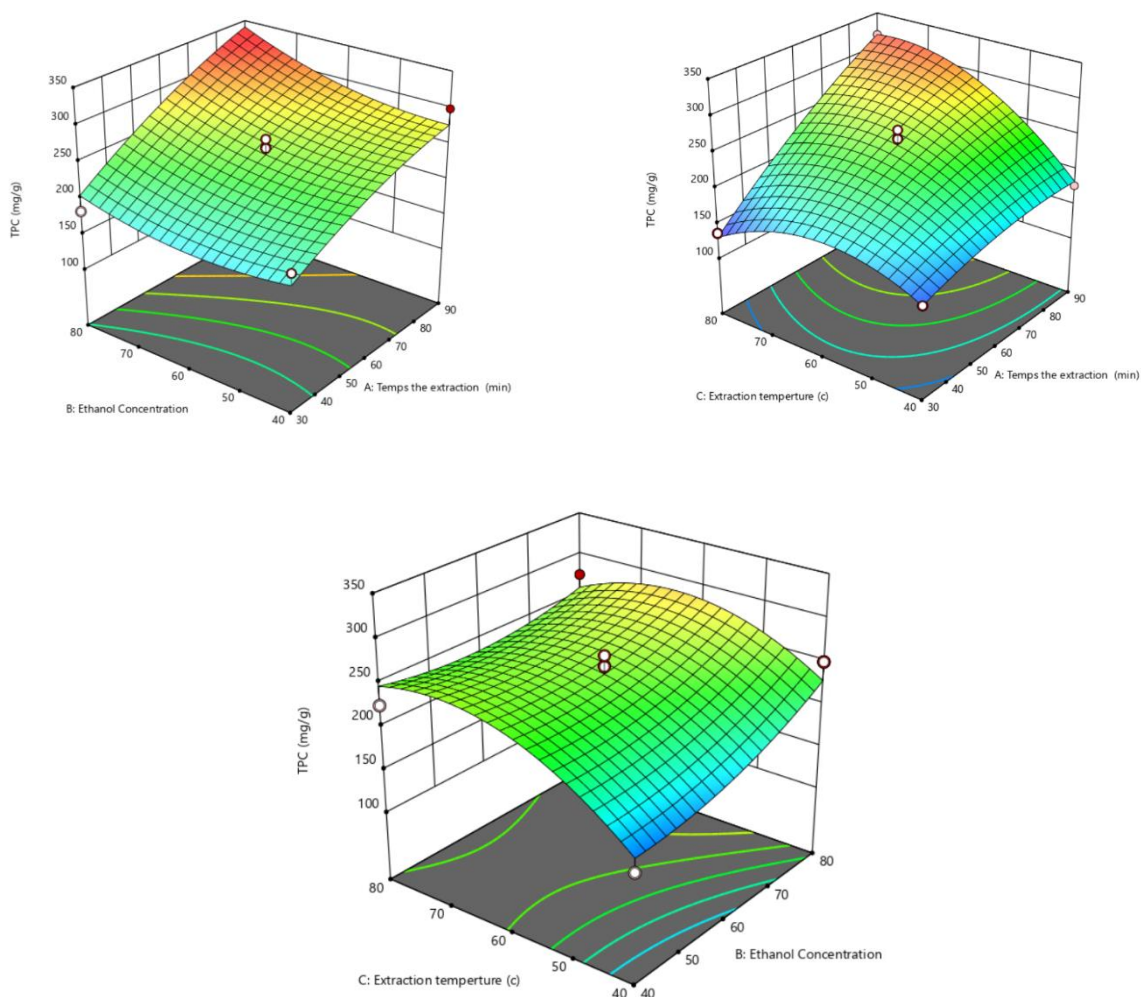
L'équation retenu :

$$Y_{\text{CPT}} = 248.37 + 56.03X_1 + 29.50X_3 + 37.75X_1X_3 - 41.36 X_3^2 .$$



Les valeurs de surface tridimensionnelles tracées représentent l'effet des variables indépendantes sur CPT (Figure 48). Comme le montre la figure 48, le CPT augmente lorsque la concentration d'éthanol et le temps d'extraction augmentent (effet synergique). Le CPT augmente également avec la température d'extraction. Il a été rapporté par plusieurs auteurs qu'une température élevée pourrait accroître la teneur en CPT vu qu'elle améliore l'accessibilité du solvant aux polyphénols en réduisant sa viscosité, ce qui engendre une solubilité plus élevée de ces derniers[28].

La présente étude confirme aussi que l'utilisation du mélange éthanol-eau a des hautes températures permet d'améliorer la teneur en CPT avec un pourcentage un peu élevé d'éthanol (80%). En effet, les solvants organiques sont connus d'avoir le pouvoir de déstabiliser les membranes cellulaires, ce qui permet de solubiliser les polyphénols non- polaires, tandis que l'utilisation de l'eau permet a la fois la solubilisation des polyphénols polaires ainsi que le gonflement de la matrice végétale ce qui laisse au solvant de pénétrer plus facilement dans la matrice, en améliorant donc l'extraction des polyphénols [38].



**Figure 48:** Surface de réponse montrant l'effet du pourcentage d'éthanol (%), temps d'extraction (min), et la température d'extraction (°C) sur la teneur en polyphénols d'extrait de *Q. rotundifolia*.

### 4.3. Effets des différents paramètres sur la teneur en flavonoïdes

Les données expérimentales moyennes de CFT d'extraits de *Q. rotundifolia* préparés dans diverses conditions sont résumées dans le tableau 46. Le CFT le plus élevé a été observé dans l'essai expérimental numéro 14 (11,4355 mg EC/g d'extrait) avec une température d'extraction de 60 °C, 60% de concentration d'éthanol et un temps d'extraction de 60 min. La teneur la plus faible a été détectée dans l'essai numéro 17 (4,73992 mg ER/g d'extrait) avec une température d'extraction de 90 de concentration d'éthanol (60%) et un temps d'extraction de 80 min. Le CFT, obtenu dans cette expérience, était plus élevé que celui précédemment rapporté. Ces résultats confirment que la teneur des composés polyphénoliques dans les extraits est plus élevée.

Le tableau 50 ci-dessous montre les valeurs-P de la teneur en flavonoïdes des trois paramètres étudiés.

$$Y_{\text{CFT}} = 10.86 - 2.17X_1 + 0.09X_2 - 0.16X_3 + 0.38X_1X_2 - 0.72X_1X_3 + 0.35X_2X_3 - 3.12X_1^2 + 0.44X_2^2 - 0.48X_3^2$$

Le tableau 49 résume les coefficients de régression estimés pour le modèle choisi et l'analyse de variance (ANOVA) du CFT. La valeur  $R^2$  de 0,96, confirme que le modèle statistique BBD proposé décrit très bien la variation des propriétés étudiées en fonction des facteurs expérimentaux et confirme également la forte corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites. De plus, les p-values obtenues ( $p > 0,05$  pour défaut d'ajustement et  $p = 0,0002$  pour le modèle) confirment la fiabilité du modèle statistique établi. De plus, on a observé à partir de l'équation (03) et les valeurs P (tableau10), que le CFT est affecté par le terme linéaire d'un seul paramètre étudié (le temps d'extraction  $X_1$ ), ainsi le carré  $X_1 * X_1$ . Cependant tous les facteurs d'interaction sont non significatifs.

L'équation retenu :

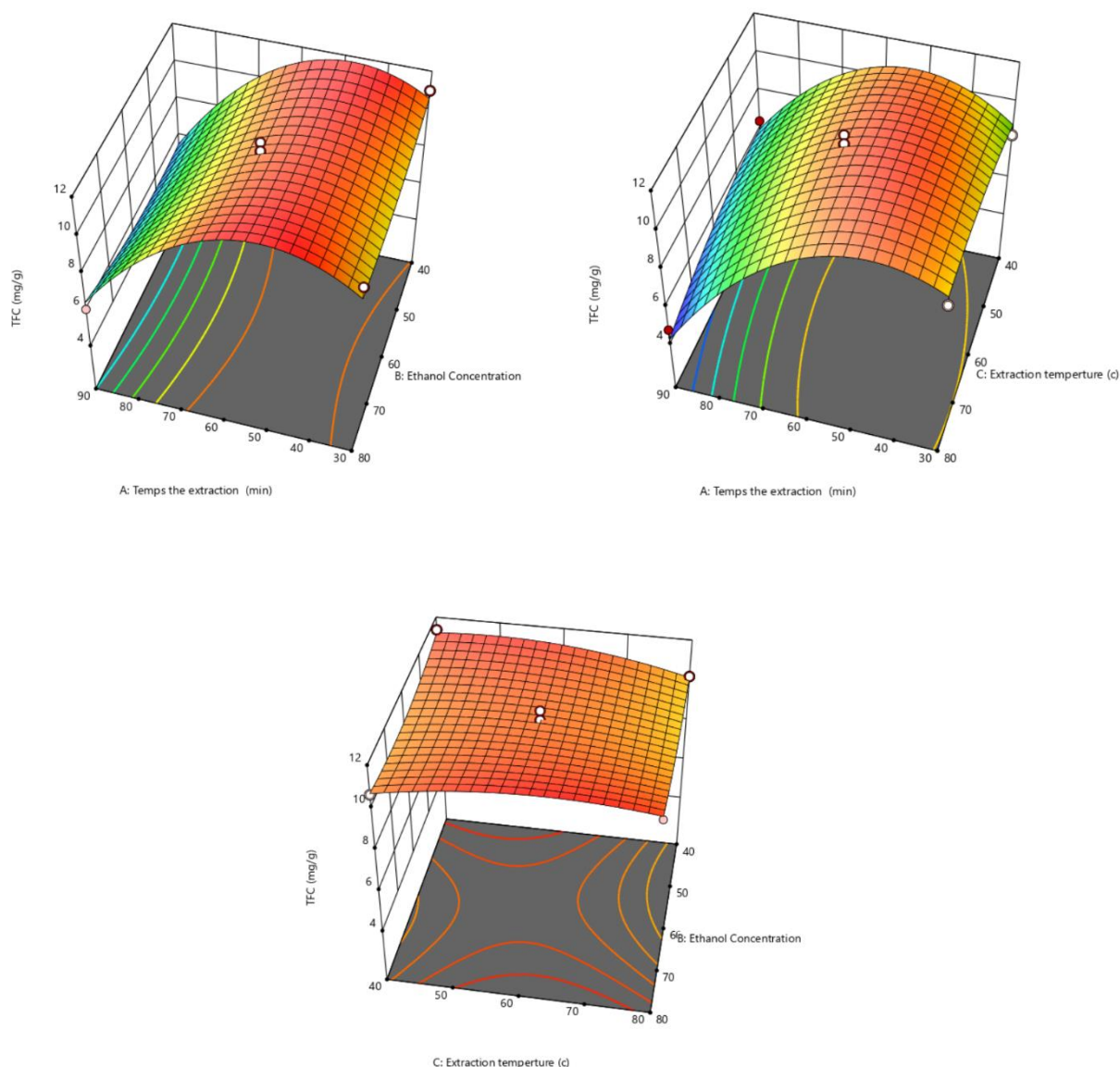
$$Y_{\text{CFT}} = 10.86 - 2.17X_1 + -3.12X_1^2$$

L'interaction des trois variables indépendantes ; la température d'extraction, la concentration d'éthanol et le temps d'extraction ont été utilisés pour tracer les courbes de réponse de surface du CFT en utilisant l'équation tridimensionnelle (4) comme le montre la figure 49. Augmenter la concentration d'éthanol de 40 à 80% et le temps d'extraction de 40 à 80 min améliore le rendement de CFT (figure 49). Cependant, pour une extraction prolongée (à partir de 60min),

une forte diminution du CFT a été observée (effet antagoniste). Plusieurs études ont montrés que des températures surélevées pourrait dégrader les composés phénoliques, entraînant une réduction des antioxydants[28]. En outre, le CFT obtenu en utilisant une concentration d'éthanol élevée pendant un temps d'extraction court était supérieur aux extraits préparés en utilisant une faible concentration en éthanol et une durée plus élevée. Le temps d'extraction est un facteur important pour l'élaboration des procédés industriels. Réduire le temps d'extraction, tout en conservant une plus grande quantité de composés phénoliques sera économique pour une bonne efficacité d'extraction industrielle[39], [40].

**Tableau 50:** Estimation des coefficients de régression pour le modèle polynomial quadratique et l'analyse de la variance pour les flavonoïdes

Source	La somme des carrés	Le moyen de carré	F-value	p-value	
<b>Model</b>	84,13	9,35	22,12	0,0002	Signifiant
<b>X<sub>1</sub>-Temps d'extraction</b>	37,54	37,54	88,83	< <b>0.0001</b>	
<b>X<sub>2</sub>- Concentration de l' Ethanol</b>	0,0671	0,0671	0,1587	0,7022	
<b>X<sub>3</sub>- Température d'extraction</b>	0,2155	0,2155	0,5099	0,4983	
<b>X<sub>1</sub>X<sub>2</sub></b>	0,5799	0,5799	1,37	0,2798	
<b>X<sub>1</sub> X<sub>3</sub></b>	2,08	2,08	4,92	0,0621	
<b>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub></b>	0,5169	0,5169	1,22	0,3053	
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	41,12	41,12	97,28	< <b>0.0001</b>	
<b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	0,8187	0,8187	1,94	0,2066	
<b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	0,9798	0,9798	2,32	0,1717	
<b>Résiduelle</b>	2,96	0,4227			
<b>Manque d'ajustement</b>	2,00	0,6672	2,79	0,1735	Non signifiant
<b>L'erreur pure</b>	0,9570	0,2392			
<b>Cor Total</b>	87,09				
<b>Ecart-type 0,6501</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,9660</b>			
<b>Le moyen 9,37</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,9224</b>			
	<b>ajusté</b>				
<b>C.V. % 6,94</b>					



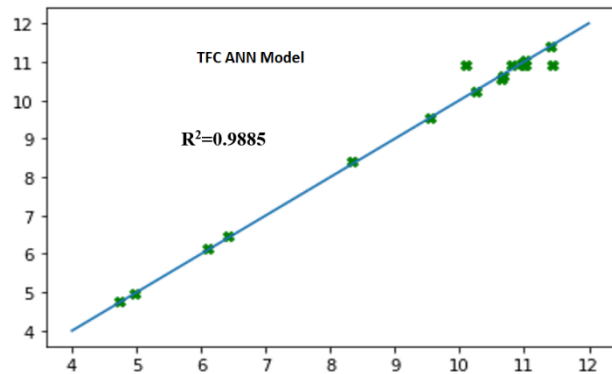
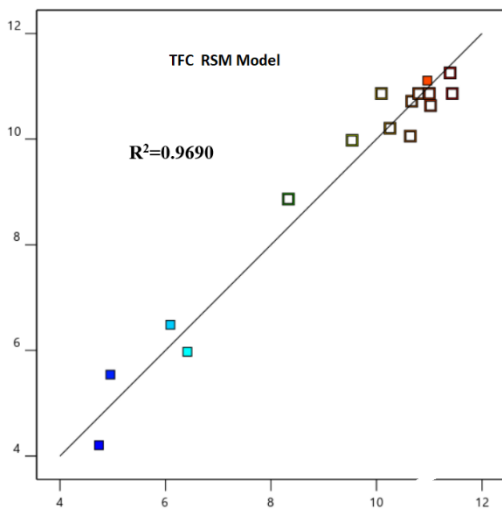
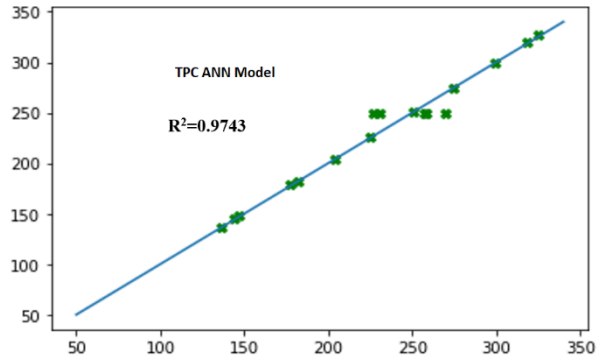
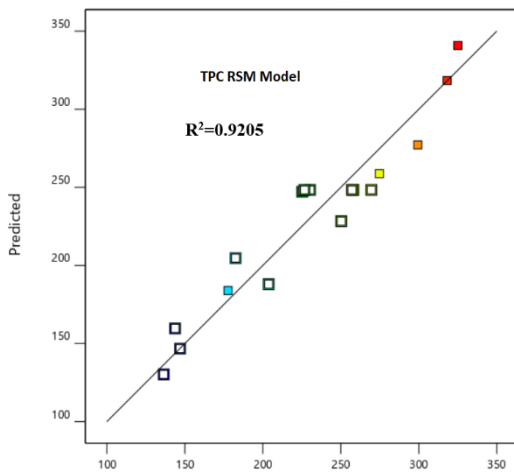
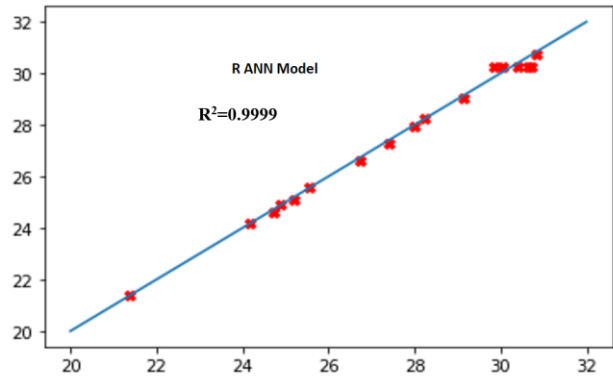
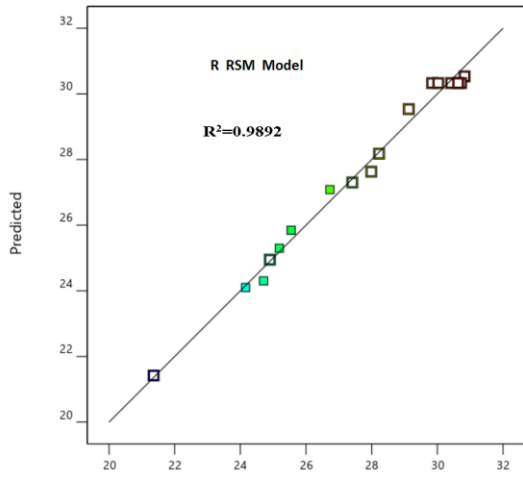
**Figure 49:** Surface de réponse montrant l'effet du pourcentage d'éthanol (%), temps d'extraction (min), et la température d'extraction (°C) sur la teneur en Flavonoïdes d'extrait de *Q. rotundifolia*.

## 5. Comparaison entre les modèles RSM et ANN.

Les modèles RSM et ANN sont comparés quant à leur performance prédictive et leurs capacités d'estimation. Les valeurs prédites des réponses cibles fournies par les modèles ANN sont présentées dans le Tableau 51. Une évaluation statistique des valeurs prédites par les modèles ANN pour les trois réponses cibles ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ) a été réalisée. Les résultats démontrent que le modèle ANN était plus exact avec une meilleure précision et de meilleures capacités d'estimation en termes d'ajustement des données expérimentales pour toutes les réponses de la

cible, en comparaison avec le modèle RSM. Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et l'erreur quadratique moyenne ont également été utilisés pour comparer les modèles RSM et ANN (**Tableau 51 ; Figure 50**). Les résultats montrent que le modèle ANN a une capacité prédictive significativement meilleure que le modèle RSM, ce qui est lié à sa capacité universelle d'approximation de l'information des systèmes non linéaires, alors que le RSM est efficace tant que la nature du système est limitée à un polynôme du second ordre. L'ANN est également indépendant du plan d'expérience et permet de mieux calculer des réponses multiples en une seule fois que la RSM, qui nécessite plusieurs cycles pour l'optimisation de plusieurs réponses[41].

D'autre part, le modèle RSM, qui est une équation quadratique, est limité uniquement aux approches polynomiales et à la description de l'effet d'interaction entre les facteurs. Cette supériorité des ANN dans la prédiction des modèles non linéaires est en bon accord avec les travaux de recherche effectués [13], [41]. Par conséquent, le modèle ANN est plus fiable et précise en termes de capacité de prédiction et d'ajustement aux réponses mesurées ( $Y_1, Y_2, Y_3$ ), pour l'optimisation du processus d'extraction, en comparaison avec le modèle RSM. En outre, divers rapports publiés ont suggéré que les ANN sont plus performantes que les RSM en termes de capacités de prédiction.[13], [41].



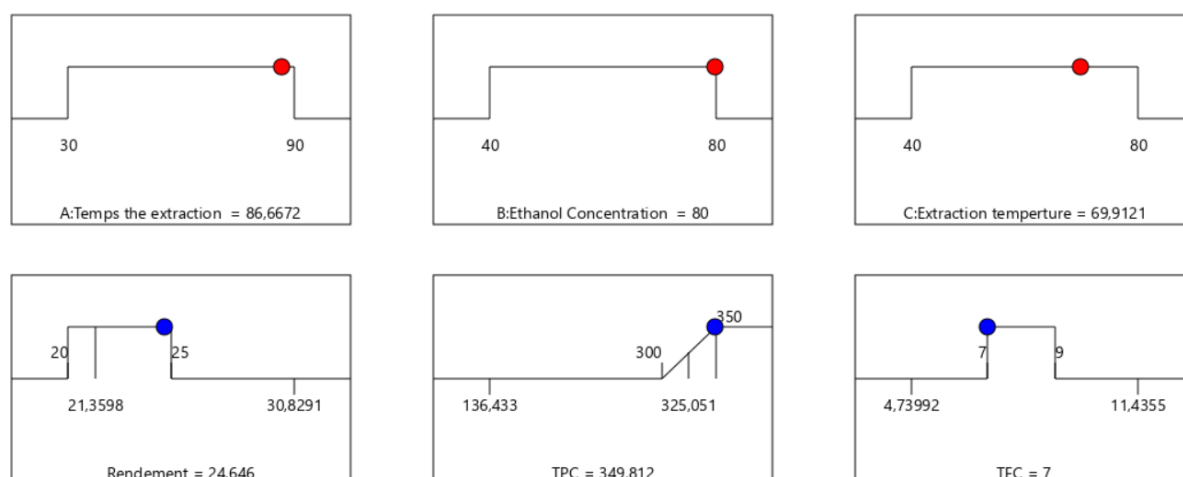
**Figure 50:** Comparaison des performances des modèles ANN et RSM pour a) le R, b) le CPT et c) le CFT.

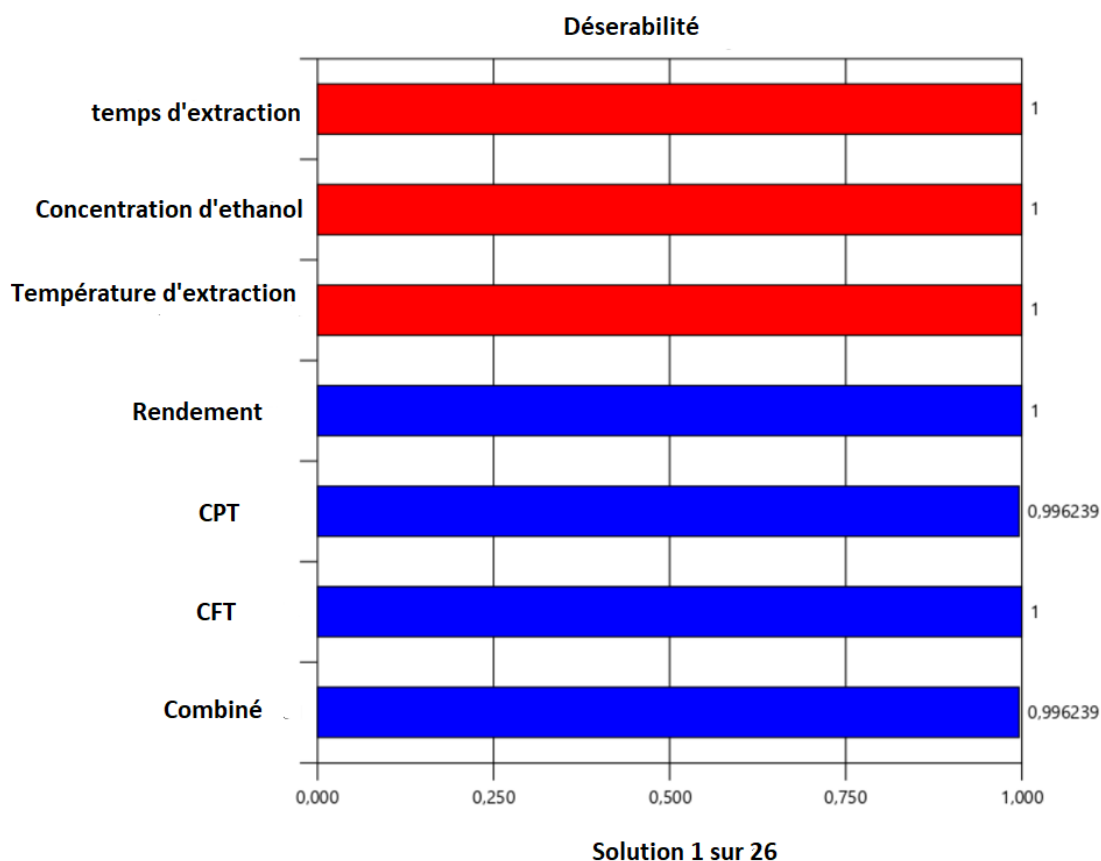
**Tableau 51:** Comparaison des performances des modèles ANN et RSM pour a) le R, b) le CPT et c) le CFT.

Modèle	RSM			ANN		
	R	CPT	CFT	R	CPT	CFT
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9892	0.9205	0.9660	0.9999	0.9743	0.9885
<b>L'erreur du modèle</b>	0.2858	16.168	0.33445	0.1982	9.188	0.2423

## 6. Validation expérimentale du modèle

Les conditions optimales obtenues en utilisant le modèle étaient les suivantes : Température d'extraction 69.90 °C, concentration d'éthanol 80 v/v et temps d'extraction 86.66 min (**Tableau 52 ; Figure 51**). Dans des conditions optimales, les valeurs de réponse maximale de rendement (24.64%), de CPT (349,18 mg EAG/g d'extrait) et des flavonoïdes (7 mg EC/g d'extrait) ont été prédites par le modèle. Des expériences de vérification ont été effectuées dans les conditions prévues. Le résultat obtenu a montré que les valeurs expérimentales étaient cohérentes avec les valeurs prédictives (Tableau 52). Le rendement obtenu était de 24,52% ± 1,41, le CPT obtenu était de 350.09 ± 2,79 mg EAG/g d'extrait et les flavonoïdes étaient de 6.84 ± 0,19 mg EC/g d'extrait. La bonne corrélation entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales a démontré que la méthodologie de surface de réponse est précise et fiable pour trouver les conditions optimales d'extraction des polyphénols de *Q. rotundifolia*.





**Figure 51:** Résultats de l'optimisation numérique multi-réponse obtenus pour obtenir des valeurs de réponse maximales

**Tableau 52:** Données expérimentales de validation des valeurs prédites dans des conditions d'extraction optimales.

Les variables	RSM Prédictif	RSM Expérimenta l	Désirabilité	Erreur relative (%)
<b>Temps d'extraction (min)</b>	86.66	87		<b>0.39</b>
<b>Entrée (paramètres du processus)</b>				
Température d'extraction (°C)	69.90	70		<b>0.14</b>
La concentration d'éthanol (v/v)	80	80		<b>0</b>
	<b>Pred</b>	<b>Exp</b>		
<b>Sortie (réponses)</b>				
R (%)	24.64	24.52	1	<b>-0.48%</b>
CPT (mg/g)	349.81	350.09	0.996	<b>0.25</b>
CFT (mg/g)	7	6.84	1	<b>-2.33%</b>



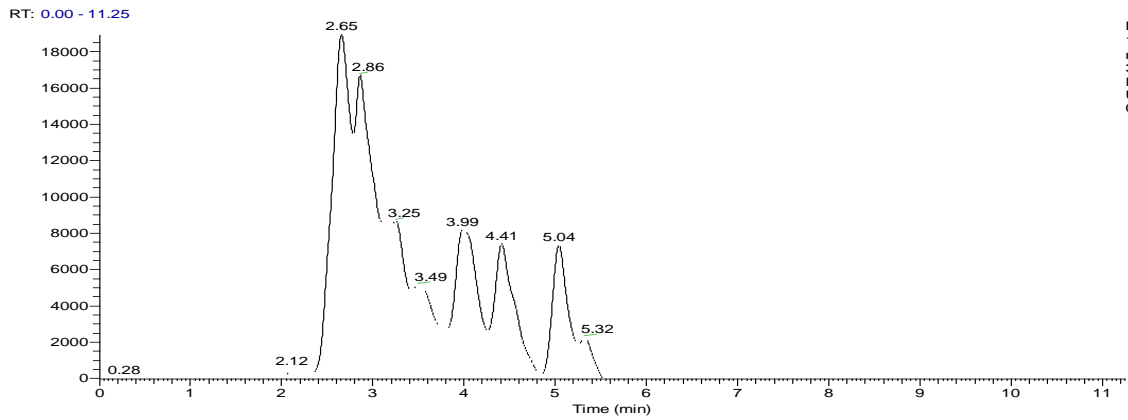
## **7. Identification des molécules actives de l'extrait optimisé par LC-DAD-ESI-MS**

L'extrait de *Q. rotundifolia* le plus riche en polyphénols a été identifié en effectuant une analyse LC-DAD-MS. L'identification de chaque composé individuel a été effectuée en comparant son temps de rétention, l'ordre d'élution, le spectre UV-Visible (UV  $\lambda_{\text{max}}$  à 250–280, 320–360 nm) et les données spectrométriques ESI-MS (fragments MS et MS/MS) avec des standards authentiques et les données de la littérature. Comme le montre le tableau 53 et les figures 52 et 53 composés polyphénols antioxydants ont été identifiés dans l'extrait.

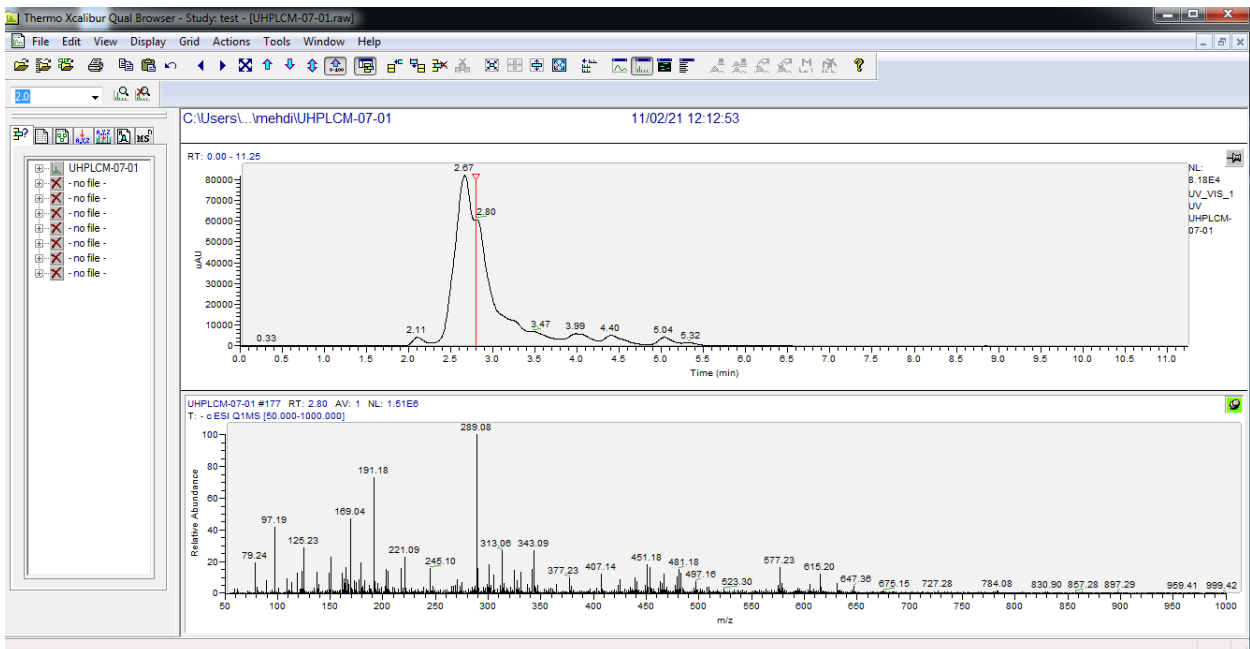
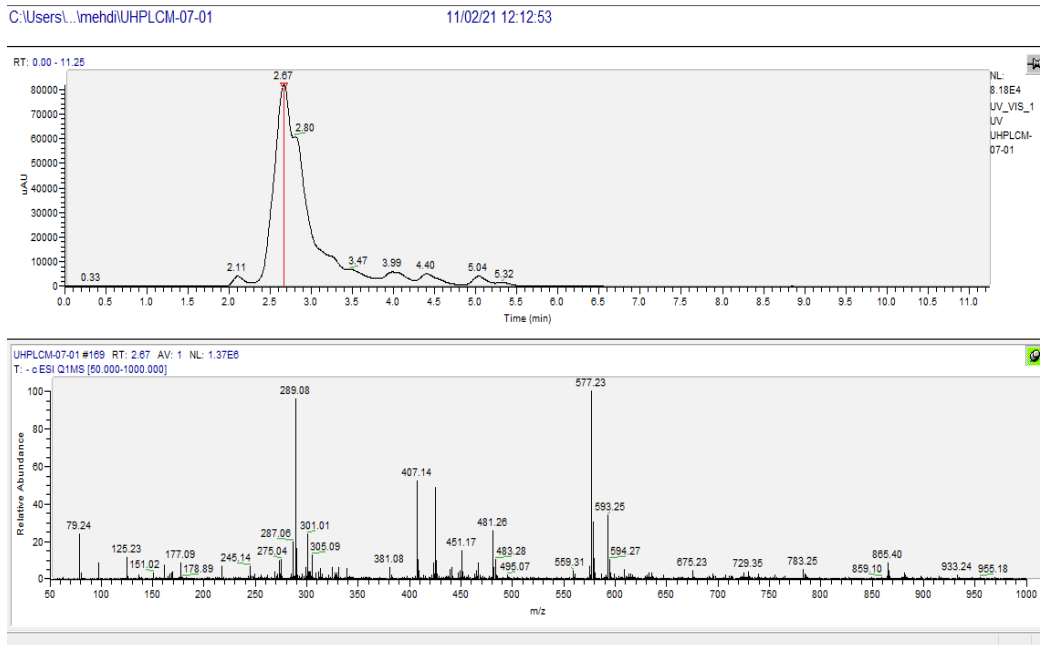
**Tableau 53:** Caractérisation des composés trouvés dans l'extrait analysé de *Q. rotundifolia*

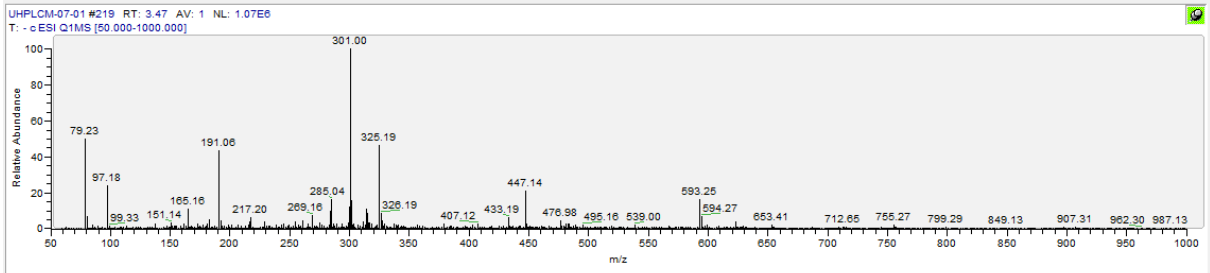
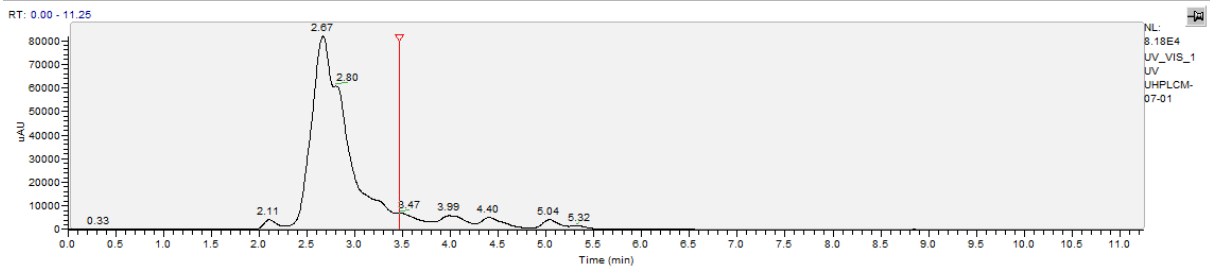
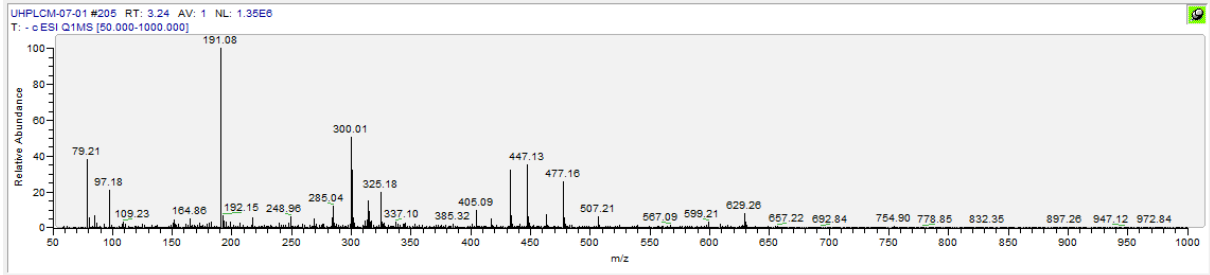
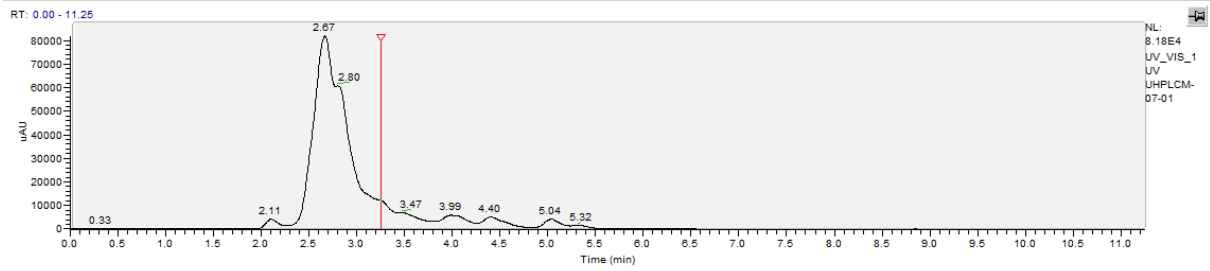
Nombre de pics	Tr (min)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Ion moléculaire [M-H] <sup>-</sup> (m/z)	Fragments de MS/MS (m/z)	Tentative d'identification
1	2.11	280	933	301, 451, 631	<i>Castalagine /vescalagine</i>
2	2.67	278	631	289, 451	<i>tergallagque O-glucoside</i>
3	2.80	368	579	245, 289, 577	<i>Procyanidine dimer B1</i>
4	3.24	380	629	79, 97, 191, 300, 325, 405, 447, 477	<i>Trihydroxymethylenedioxyflavone dihydrogalloyl hexoside</i>
5	3.47	355	593	301, 447	<i>Quercétine O-dirhamnoside</i>
6	3.99	368	739	79, 97, 165, 191, 217, 269, 285, 301, 325, 453, 575	<i>Kaempferol coumaroyl rutinoside</i>
7	4.40	368	839	79, 97, 285, 301, 325, 495, 635, 781	<i>NI</i>
8	5.04	368	823	79, 97, 113, 183, 217, 269, 285, 301, 325, 537	<i>NI</i>
9	5.32	320	823	79, 97, 113, 175, 229, 261, 285, 293, 325	<i>NI</i>

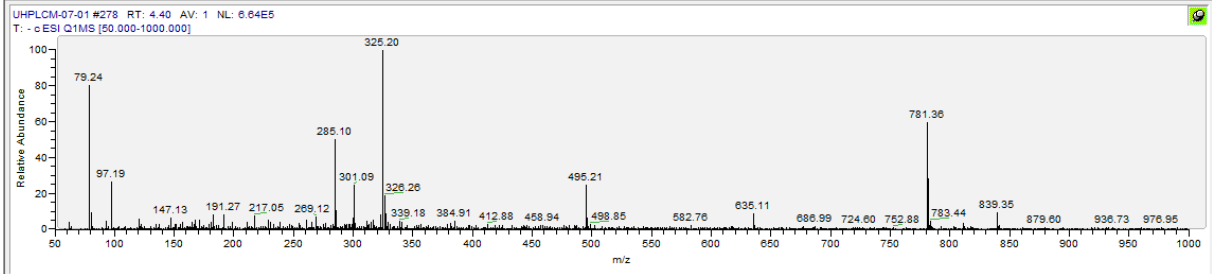
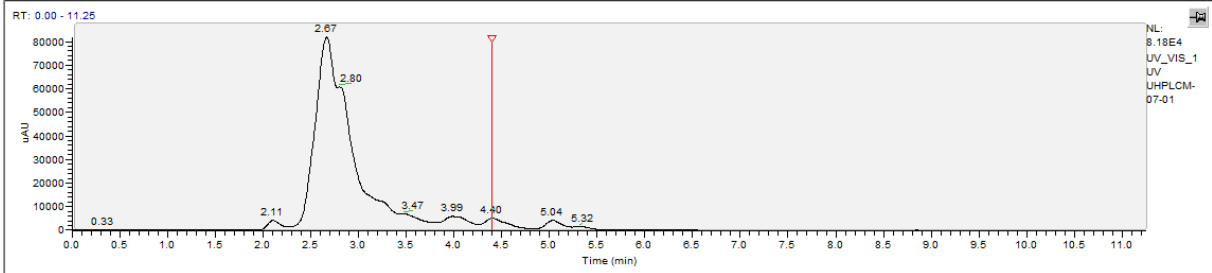
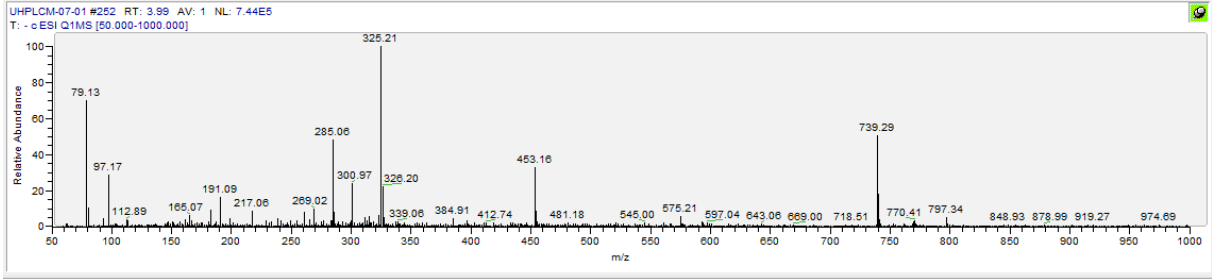
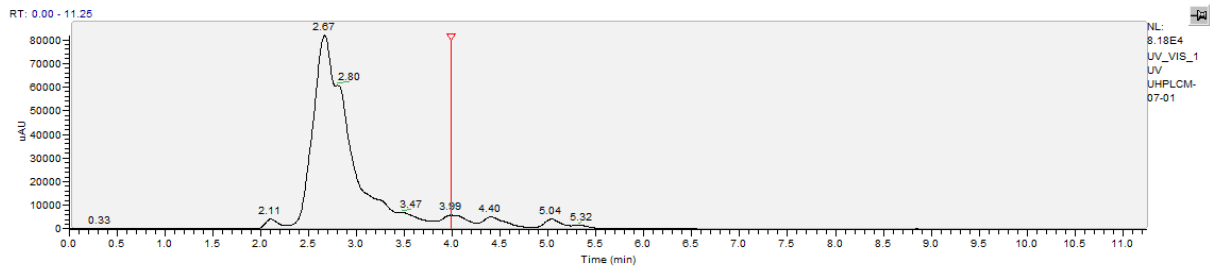
TR : Temps de rétention ; [M-H]<sup>-</sup> (m/z) : ion moléculaire ; NI : Non identifié,

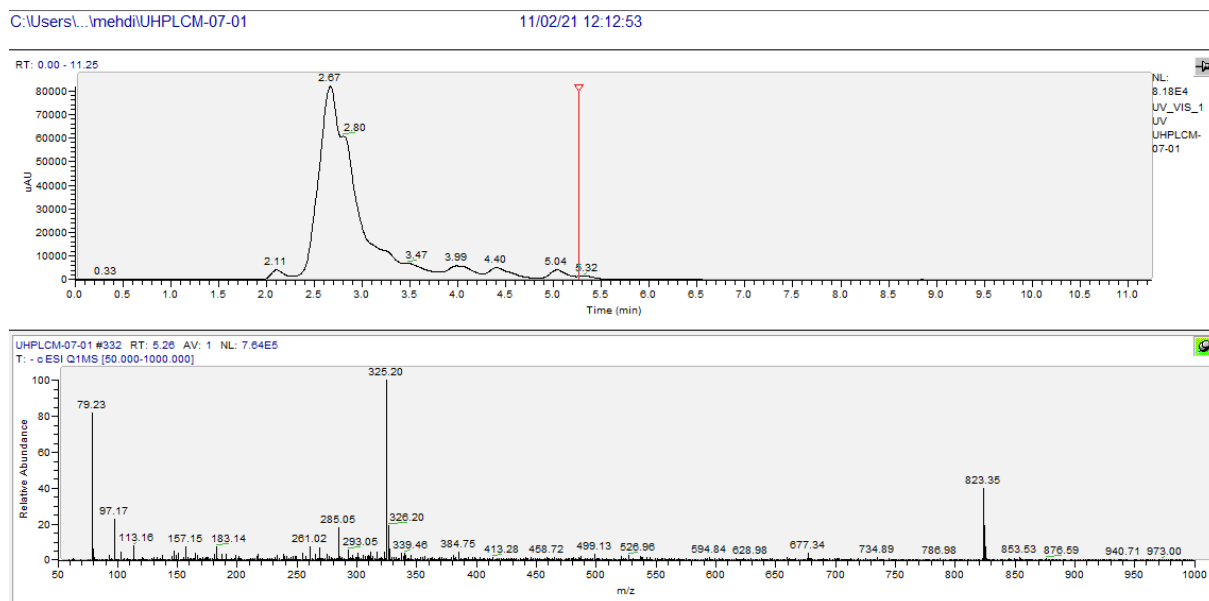


NL:  
1.89E4  
nm=311.9-  
312.9  
PDA  
UHPLCM-  
07-01









**Figure 52:** Chromatogrammes de l'extrait *Q. rotundifolia* obtenus par HPLC-DAD/ EIS-MS, (A). Les composés sont indiqués dans le tableau 53.

Le pic **1** a été attribué à la *castalagine (1)* et à son isomère, la vescalagine, avec un ion  $[M-H]^-$  à  $m/z$  933 et un ion  $MS^2$  à  $m/z$  631 (perte de Hexahydroxydiphenoyl (HHDP)), l'ion à  $m/z$  451 (perte de la fraction glucosyle) et l'ion à 301 (perte de la fraction galloyl-glucosyle de l'ion  $MS^2$  parent à  $m/z$  631).[42] De même, les composés **2** ( $[M-H]^-$  à  $m/z$  631) avec un ion fragment  $MS^2$  à  $m/z$  451a été identifié comme la *tergallagique O-glucoside (2)*. Ces composés ont été déjà isolés à partir des fruits de *Quercus spp*[43], [44].

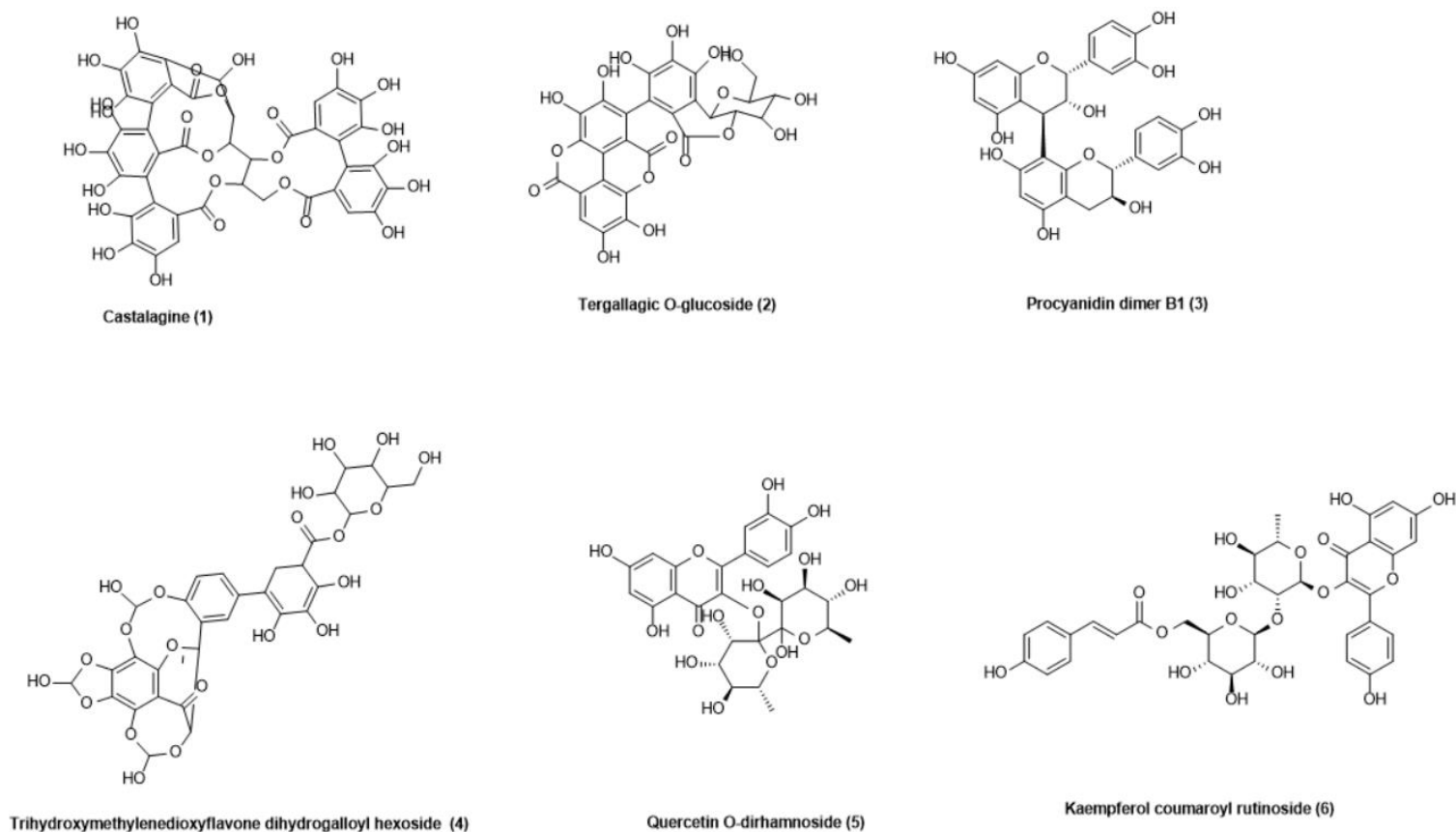
Le composé **3** a été attribué à la *Procyanidine dimer B1 (3)*, avec des fragments principaux à  $m/z$  577 et 289, produits par la perte d'une et deux unités de (-)-épicatéchine/(+)-catéchine. Des fragments supplémentaires ont été trouvés à  $m/z$  863 et 575, similaires à ceux rapportés dans d'autres travaux [45], [46]

Le composé 4, avec un ion pseudo-moléculaire  $[M-H]^-$  à  $m/z$  62, libérant des fragments à  $m/z$  593 et 315, pourrait être attribué à **Trihydroxymethylenedioxyflavone dihydrogalloyl hexoside (4)**[47].

Le composé 5, avec un ion pseudo-moléculaire  $[M-H]^-$  à  $m/z$  593, libérant des fragments à  $m/z$  447 (perte d'un fragment de rhamnose) et 301, pourrait être attribué à *Quercétine O-dirhamnoside (5)*. Des fragments supplémentaires ont été trouvés à  $m/z$  863 et 575, similaires à ceux rapportés dans d'autres travaux [48].

Le composé 6 a présenté un ion moléculaire déprotoné [M-H]<sup>-</sup> à m/z 739,. Dans l'analyse MS<sup>2</sup>, le pic principal à m/z 285 a été détecté, indiquant la présence d'une unité coumaroyl liée à la rutinose. Ce composé a été identifié comme étant le **kaempferol coumaroyl rutinoside (6)**, respectivement. Des fragments supplémentaires ont été rapportés par d'autres auteurs[49].

Les composés (7 8 9), n'ont pas été identifiés car ils présentent un schéma de fragmentation qui ne correspond à aucune substance connue dans la littérature.



**Figure 53:** structure chimique des composés isolés à partir de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia*.

Sur la base de la littérature, plusieurs propriétés pharmacologiques ont été démontrées par des composés phytochimiques extraits de *Q. rotundifolia*, comme antioxydant, anti-inflammatoire, anticancéreuse, et des effets antibactériens et cicatrisants [50]–[53]. Par conséquent, les antioxydants naturels de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia* sont fortement recommandés à des fins pharmacologiques et nutraceutiques.

## 8. Etudes de l'activité biologique de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia*

### 8.1. Etude de l'activité antibactérienne de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia*

L'émergence de la résistance microbienne aux antibiotiques disponibles, ainsi que les effets secondaires négatifs des médicaments modernes et le nombre limité d'antibiotiques en développement, ont rendu plus que nécessaire la découverte de nouveaux agents antibactériens, ce qui a incité les chercheurs à étudier l'activité antimicrobienne des plantes médicinales[54]. Dans ce contexte et afin de valoriser nos extraits, l'étude de l'activité antibactérienne a été réalisée par la technique de diffusion sur milieu solide.

**Tableau 54:** Effet de l'extrait de *Q. rotundifolia* sur la croissance bactérienne exprimé par le diamètre de la zone d'inhibition en mm.

Extrait	Concentration (mg/mL)	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Enterococcus sp.</i>	<i>Salmonella Senftenberg</i>	<i>Salmonella Enteritidis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Extrait optimisé de Q. rotundifolia</i>	100	15	10	8	14	-	-
	50	9	-	7	13	-	-
	25	11	-	-	12	-	-
	12.5	-	-	-	8	-	-
<i>Enrofloxacin</i>	10ug/ml	12	28	9	14	29	30
<i>DMSO</i>		-	-	-	-	-	-

Les résultats des tests menés sur l'extrait de *Q. rotundifolia* est présenté dans les tableaux 54. Ils présentent une grande hétérogénéité du comportement des souches bactériennes qui, en effet réagissent différemment vis-à-vis de l'extrait testé, ce qui rend l'interprétation difficile. Cependant, toutes les souches ont montré une certaine sensibilité aux extraits avec des diamètres compris entre 07 et 15 mm. Concernant le DMSO, on remarque que ce dernier n'a aucun effet vis-à-vis des souches bactériennes testées. Par conséquent, toute action inhibitrice observée est donc attribuable aux composés actives contenu dans l'extrait.

D'après ces résultats on constate que l'extrait de *Q. rotundifolia* ne présente aucun effet inhibiteur envers la croissance *Salmonella Enteritidis* (Gram négative) et *Pseudomonas aeruginosa* (Gram négative). Cependant, l'extrait de *Q. rotundifolia* a présenté une activité inhibitrice intéressante contre *l'Escherichia coli* (15mm), dépassant même le diamètre d'inhibition de l'antibiotique standard. Pour les grams positives, *Enterococcus sp* est sensible avec un diamètre de 8 mm (presque égale l'action de l'antibiotique standard 9 mm), alors que



la souche *Staphylococcus aureus* est inhibée avec 10 mm de diamètre. Nos résultats sont cohérents avec les conclusions de plusieurs études antérieures sur l'activité antibactérienne des extraits de plantes, dans lesquelles les auteurs confirment que les bactéries Gram-positives sont plus sensibles aux extraits de plantes que les bactéries Gram-négatives[55]. La grande résistance des bactéries *Gram négatif* est liée en partie à la complexité de leur paroi cellulaire qui contient une double membrane. Cependant, celle des bactéries *Gram positif* est relativement simple[56].

À l'exception de *Salmonella Senftenber*, nos résultats indiquent que l'extrait de *Q. rotundifolia* est inactive sur toutes les souches bactériennes à une concentration de 12.5 mg/mL. *Escherichia coli* est sensible à 25 mg/mL, alors que *Enterococcus sp* n'est inhibée qu'à une forte concentration de 50 mg/mL. On constate que l'extrait de *Q. rotundifolia* présente des CMI relativement élevées, comparées à celles obtenues par d'autres études sur les plantes de la même famille (fagacées).

Pourtant, l'antibiotique de référence utilisé (*Enrofloxacin*) a montré une activité antibactérienne plus significative que celle de l'extrait du *Q. rotundifolia* testé (Tableau 54), avec des diamètres de zone d'inhibition importants (12-30mm). Ce résultat s'explique en partie par le fait que les antibiotiques de référence sont des molécules isolées, pures et de concentration connue, alors que les extraits testés sont des mélanges non purifiés de substances actives. De plus, la taille des zones d'inhibition obtenue par la méthode de diffusion ne reflète pas toujours l'efficacité antibactérienne de l'extrait testé et la sensibilité de la souche bactérienne, d'autres facteurs pourraient l'influencer comme la solubilité de l'extrait ainsi que la diffusion de ce dernier dans la gélose.

À notre connaissance, il n'existe pas encore de travaux sur l'activité antibactérienne de *Q. rotundifolia*, ce qui nous mène à comparer nos résultats avec ceux des études portant sur des plantes de la même famille (fagacées).

De nombreuses études ont mis en évidence les activités antibactériennes et antifongiques de certains extraits de *Quercus spp.* Dans l'étude de Bahador et al. [57], l'activité antibactérienne d'extrait aqueux obtenu à partir du fruit de *Q. castaneifolia* a été déterminée contre *E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *Shigella dysenteriae*, et *Yersinia enterocolitica*. D'après leurs résultats, *S. dysenteriae* était plus sensible avec une zone d'inhibition de 18 mm et une valeur CMI de  $2,5 \times 10^{-4}$ , alors que *E. coli* était moins sensible avec une zone d'inhibition de 12 mm et une valeur CMI de  $1 \times 10^{-2}$ . *S. typhimurium* et *Y. enterocolitica* ont montré une sensibilité

relativement intermédiaire à l'extrait avec une zone d'inhibition de 14 mm et une valeur CMI de  $5 \times 10^{-3}$ . Hobby et al. [58] ont testé la capacité d'inhiber le biofilm de *Staphylococcus aureus* en utilisant la feuille, la tige et le fruit de *Quercus cerris*. L'activité a été mesurée à l'aide de méthode de coloration statique et la microscopie confocale à balayage laser. L'étude a révélé que les extraits butanolique étaient plus actifs à une dose de 200 µg/mL. En utilisant la méthode de diffusion sur gélose, Patel et al., [59] ont testé l'extrait méthanolique et d'acétone de la galle de *Q. infectoria* contre des pathogènes oraux tels que *Streptococcus mutans* (ATCC 25175), *Porphyromonas gingivalis* (ATCC 33277), *Streptococcus salivarius* (ATCC 13419), et *Fusobacterium nucleatum* (ATCC 25586). D'après leur étude, Les CMI variaient de 0,16 à 0,63 mg/mL, et la bactérie la plus sensible était *S. salivarius*, mettent en évidence que l'extrait de *Quercus* étudié pourrait être utilisé contre les caries dentaires et les agents étiologiques de la parodontite.

À la lumière de ces résultats, il ressort que l'activité antibactérienne des extraits est variable d'une étude à une autre, remettant la comparaison des résultats difficile. Ceci peut être justifié par l'influence de plusieurs paramètres tel que : La méthode utilisée pour l'évaluation de l'activité antibactérienne ; La charge du disque ; La concentration des extraits ; La sensibilité des souches testées ; La présence des composés phénoliques, aussi de la présence de divers métabolites secondaires à effet antibactérien. De plus, L'efficacité antibactérienne des extraits de plantes pourrait être influencé par le solvant d'extraction, la structure chimique des composés bioactifs et ainsi que l'origine géographique de la plante

L'activité antibactérienne mise en évidence contre toutes les souches microbiennes testées pourrait être due à la présence des polyphénols et des flavonoïdes dans les différents extraits de *Quercus* spp. Plusieurs chercheurs ont suggéré que ces composés peuvent interagir avec les enzymes et les protéines de la membrane cellulaire microbienne provoquant sa perturbation pour disperser un flux de protons vers l'extérieur cellulaire, ce qui induit la mort cellulaire ou l'inhibition des enzymes nécessaires pour la biosynthèse des acides aminés [56], [60]. D'autres chercheurs attribuent l'effet inhibiteur de ces extraits de plantes aux caractères hydrophobes de ces derniers qui leur permettent de réagir avec les protéines de la membrane cellulaire microbienne et des mitochondries, ce qui perturbent leurs structures et changent leur perméabilité [61].

Enfin, les résultats obtenus ont montré les propriétés antibactériennes de l'extrait de *Q. rotundifolia*. Ces derniers révèlent la présence de composés antibactériens dans les glands ce qui justifie leurs utilisations en médecine traditionnelle. Ces résultats primaires permettent de

recommander leurs usages comme traitement anti-infectieux, dans la mesure où des études supplémentaire (ex. toxicité...) sont entreprises afin de déterminer leurs doses thérapeutiques et létales ainsi que d'éventuels effets secondaires.

## 8.2. Etude de l'activité antioxydante de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia*

**Tableau 55:** les résultats de l'activité antioxydante de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia*

<i>Extrait optimisé</i>	DPPH ( $\mu\text{mol ET/g}$ extrait)	ABTS ( $\mu\text{mol ET/g}$ extrait)
<i>Q. rotundifolia</i>	78.32 $\pm$ 1.17	69.58 $\pm$ 2.25

Les résultats obtenus de l'activité antioxydante de l'extrait *Q. rotundifolia* sont présentés dans le tableau 55. A la lecture de ces résultats, la capacité antioxydante s'est révélée remarquablement élevée, en raison de la teneur élevée en composés phénoliques totaux et en flavonoïdes totaux. De plus, L'analyse de l'activité antioxydante reflète une variation significative ( $p < 0,05$ ) entre les deux tests.

Nos résultats ne concordent pas avec ceux de Cantos et al. [44], sur les extraits méthanoliques du fruit de *Q. rotundifolia*, citant une valeur inférieure à celle trouvée avec nos extraits (DPPH= 1.96 ; ABTS ; 1.27).

Une comparaison stricte de nos résultats avec ceux de la bibliographie ne peut-être représentative car plusieurs facteurs peuvent influencer l'activité antioxydante. En effet, il existe une diversité des variétés, des stades de maturité, des conditions climatiques d'une part et une assez grande variation dans les procédés d'extraction (ex type de solvants (eau, éthanol, méthanol...), température et temps d'extraction) [43], [62]

Plusieurs études ont montré que l'importance de l'activité antioxydante des extraits végétaux se lie sur leur richesse en composés à haut potentiel antioxydant tel que les acides phénoliques et les flavonoïdes. En effet, d'après les résultats obtenus, le pouvoir antioxydant important de l'extrait *Q. rotundifolia*, pourrait s'expliquer par sa richesse en polyphénols et plus particulièrement la nature de ces composés qui contribue à leur capacité de transfert d'électrons / donc d'hydrogène (Tableau 53). Les flavonoïdes particulièrement, possèdent généralement une activité antioxydante plus élevée en raison des doubles liaisons existant dans le cycle C. Généralement, l'activité de piégeage des radicaux des flavonoïdes dépend de leur structure et de l'arrangement des groupes hydroxyles.

Enfin, nos résultats suggèrent l'importance des composés phénoliques sur l'activité antioxydante (CAT) des extraits végétaux. Toutefois, nous ne pouvons pas ignorer l'impact des

autres composés pourront être englobées dans l'extrait (comme les polysaccharides, les tocophérols,...).

Sur la base des données obtenues par cette étude, il ressort que l'extrait de *Q. rotundifolia* est un bon antioxydant inhibiteur ou piègeur de radicaux libres, qui peut être bénéfique dans la prévention des maladies dues aux stress oxydatifs.

## **9. Applications**

Les extraits végétaux, en tant qu'ingrédient actif, sont utilisés/exploités dans les secteurs productifs de l'industries agro-alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques et thérapeutiques pour la résolution de plusieurs problématiques liées à l'amélioration de la qualité de vie (santé et hygiène, compliment alimentaires, ...) et offrent de nombreux bienfaits pour la santé. Elles peuvent être une des voies possibles pour élargir le marché des ingrédients actifs à base des produits de terroir.

### **9.1. Application de l'extrait de la fleur d'*Opuntia ficus-barbarica***

D'après des recherches réalisées sur la base de données des brevets (google patent, Espacenet,), les extraits végétaux, en tant qu'ingrédients actifs, pourraient bien être utilisée dans les formulations des produits alimentaires et cosmétiques pour améliorer la qualité thérapeutique et organoleptique.

### **9.2. Potentiel d'application de l'extrait de *Q. rotundifolia* en agroalimentaire**

Les aliments fonctionnels (AF) ont été définis pour la première fois dans les années 1980, lorsque le ministère de la Santé et des Affaires sociales du Japon a mis en place un système de réglementation pour les aliments pouvant avoir des effets bénéfiques sur la santé. Un aliment peut être considéré comme "fonctionnel" s'il possède des effets constructifs sur des fonctions cibles de l'organisme humain, au-delà des effets nutritionnels, dans le but de promouvoir la santé et le bien-être et/ou de réduire les maladies chroniques[63]. Les composés bioactifs sont présents en petites quantités dans les aliments et leur effet sur la santé humaine est constamment étudié. Les données épidémiologiques confirment qu'une consommation élevée d'aliments naturels fonctionnels, tels que certains fruits et légumes, qui sont riches en composés bioactifs (polyphénols, flavonoïdes,..etc) , est associée à une diminution du risque de maladies chroniques, telles que les maladies cardiovasculaires, le cancer, le syndrome métabolique, le diabète de type II et l'obésité[64].

En outre, face à l'accroissement de la demande du consommateur pour des produits naturels sans conservateurs, des importants travaux de recherche sur l'utilisation des antioxydants naturels en agroalimentaire ont poussé l'industrie alimentaire à envisager l'incorporation des ingrédients naturels dans leur préparation[65]. L'inclusion d'antioxydants est considérée comme une méthode efficace pour inhiber ou retarder l'oxydation des lipides ainsi que pour minimiser la formation de composés toxiques tels que les produits d'oxydation du cholestérol, améliorant ainsi la durée de conservation des produits. Les antioxydants synthétiques tels que l'hydroxytoluène butylé, le gallate de propyle, la tertibutyl hydroquinone et l'hydroxyanisole butylé ont été largement utilisés dans l'industrie de la viande, mais les préoccupations des consommateurs concernant la sécurité et la toxicité ont renouvelé l'intérêt de l'industrie alimentaire pour l'ajout d'antioxydants naturels. À cet égard, l'utilisation d'additifs naturels, en particulier ceux obtenus à partir de plantes, a notamment augmenté en raison de leur sécurité et de leurs effets positifs sur la santé[66]. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur l'effet antioxydant des extraits des plantes, et ils ont rapporté qu'ils peuvent jouer un rôle essentiel pour limiter l'oxydation des lipides, en particulier dans la viande et dans autres produits gras. : romarin, le thé vert, les pépins de raisin, la fleur de Moringa oleifera, la poudre de brocoli, la graine de cumin, l'écorce de grenade, la peau d'arachide. De plus, ces ingrédients fonctionnels influencent non seulement les caractéristiques physico-chimiques des produits mais enrichissent également leur valeur nutritive et fonctionnelle[66].

Par conséquent, la composition chimique de l'extrait de *Q. rotundifolia* conviendrait parfaitement pour améliorer la stabilité et la valeur nutritive d'une préparation alimentaire. De plus, cet extrait pourrait être utilisé comme additif antioxydant et antimicrobienne pour augmenter la stabilité des produits alimentaire. Par ailleurs, il peut améliorer le goût et la qualité et influencer les caractéristiques physiques et organoleptiques des aliments.

### **9.3. Potentiel d'application de l'extrait *Q. rotundifolia* en cosmétologie**

En cosmétique, un antioxydant peut être utilisé pour deux raisons principales, l'un pour protéger la formule du produit de l'oxydation et l'autre pour leur propriété thérapeutique. Les plantes sont bien connues pour produire des composés antioxydants naturels qui peuvent réduire le stress oxydatif causé par la lumière du soleil et l'oxygène. Le thé vert, le romarin, les pépins de raisin, le basilic, la myrtille, la tomate, les graines d'acérola, l'écorce de pin et le chardon marie sont quelques-uns des extraits couramment utilisés dans les formulations cosmétiques.

L'extrait *Q. rotundifolia* est très riche en antioxydants naturels, il peut améliorer la qualité d'une formulation cosmétique. Les antioxydants de l'extrait agissent pour la beauté de la peau. Ils l'aident à neutraliser les radicaux libres, pour lutter contre le stress oxydatif, celui-ci provoquant le vieillissement cutané prématuré. Par exemple, avant une exposition solaire, l'antioxydant est bien utile dans la composition de soin solaire, pour booster son efficacité et limiter les effets nocifs sur la peau causés par les rayons UV.

## Conclusion

Il ressort de l'étude de la composition chimique, les conclusions suivantes :

L'étude quantitative a montré que la composition en polyphénols, et en flavonoïdes varie significativement en fonction de la méthode d'extraction et la nature du solvant. Les composés phénoliques présentent une teneur plus élevée en extrait hydroalcoolique. De plus, l'activité antioxydante des extraits a montré que les extraits hydroalcooliques présentent les activités les plus élevées.

Dans cette étude, deux approches de modélisation RSM et ANN, ont été utilisées pour optimiser l'extraction des polyphénols et celle des flavonoïdes à partir de fruit de *Q. rotundifolia* . Après avoir effectué des tests d'entraînement et de validation, le modèle ANN a montré des valeurs  $R^2$  plus élevé et des valeurs MSE plus faibles, par rapport au modèle RSM. Par conséquent, le modèle ANN s'est avérée supérieur en termes d'estimation et de prédiction, même avec un nombre limité d'essais expérimentaux. L'extraction est réalisée sans solvant organique toxique pour la santé et l'environnement et avec une quantité d'eau optimale pour la matrice végétale, ce processus s'inscrit dans la démarche de l'éco-extraction. Concernant l'optimisation des polyphénols et des flavonoïdes de *Q. rotundifolia*. Les résultats ont indiqué que les conditions optimales d'extraction ont été obtenues en utilisant les valeurs critiques suivantes : un pourcentage d'éthanol à 80%, température à 70 °C, et un temps d'extraction à 87 min pour. Les rendements d'extraction obtenus pour le R, le CTP et le CTF étaient 24.52 %, 350.09 mg EAG/g , 6.84 mg EC/g, respectivement . De plus, l'analyse ESI-DAD-MS de l'extrait optimisé a permis l'identification de 6 composés : Castalagine /vescalagine ; tergalagique-O-glucoside ; Procyanidine dimer B1 ; Trihydroxyméthylènedioxyflavone dihydrogalloyl hexoside ; Quercetine O-dirhamnoside ; Kaempferol coumaroyl rutinoside.

Enfin, les résultats obtenus ont montré les propriétés antibactériennes de l'extrait optimisé de *Q. rotundifolia*. Les meilleures sensibilités ont été constatées contre les souches *Escherichia coli* et *Salmonella Senftenberg*

En perspectives, il serait important d'envisager les études suivantes : - D'isoler les molécules contenues dans la fraction hydroalcoolique; de tester ces composés isolés sur des modèles biologiques, *in vivo*, afin de confirmer leur usage thérapeutique et/ou industriel ; D'étudier la toxicité de ces composés afin de déterminer leurs doses thérapeutiques et létales ainsi que d'éventuels effets secondaires.

En outre, la conception des modèles hybrides (ex, RSM-ANN-AG...) est fortement recommandée afin de comparer leur résultat d'optimisation avec celle présentée par RSM seul. Ce travail avait comme objectif l'évaluation de l'activité antioxydante *in vitro* et l'évaluation du pouvoir antibactérien d'un extrait riche en polyphénols et en flavonoïdes afin de contribuer à la valorisation de la poudre des glands d'un produit de terroir Marocain le *Q. rotundifolia* et *Q. faginea*.

## Références

- [1] S. E. Kantar, « Valorisation des coproduits issus des industries d'agrumes: extraction des molécules bioactives par des technologies innovantes », p. 227.
- [2] S. Achat, « Polyphénols de l'alimentation: extraction, pouvoir antioxydant et interactions avec des ions métalliques », p. 261.
- [3] F. M. Nsemi, « Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques », p. 296.
- [4] M. Guéroux, « La Maladie d'Alzheimer et la place des polyphénols au sein des nouvelles stratégies thérapeutiques: analyse multi-techniques des interactions “« polyphénols-peptides Tau »” », p. 223.
- [5] R. Yokoyama, M. V. V. de Oliveira, B. Kleven, et H. A. Maeda, « The entry reaction of the plant shikimate pathway is subjected to highly complex metabolite-mediated regulation », *Plant Cell*, vol. 33, n° 3, p. 671-696, mai 2021, doi: 10.1093/plcell/koaa042.
- [6] N. Francenia Santos-Sánchez, R. Salas-Coronado, B. Hernández-Carlos, et C. Villanueva-Cañongo, « Shikimic Acid Pathway in Biosynthesis of Phenolic Compounds », in *Plant Physiological Aspects of Phenolic Compounds*, M. Soto-Hernández, R. García-Mateos, et M. Palma-Tenango, Éd. IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.83815.
- [7] V. Yadav *et al.*, « Phenylpropanoid Pathway Engineering: An Emerging Approach towards Plant Defense », *Pathogens*, vol. 9, n° 4, p. 312, avr. 2020, doi: 10.3390/pathogens9040312.
- [8] A. N. Meldrum, « LIV.—A  $\beta$ -lactonic acid from acetone and malonic acid », *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 93, n° 0, p. 598-601, janv. 1908, doi: 10.1039/CT9089300598.
- [9] T. Kita, S. Imai, H. Sawada, H. Kumagai, et H. Seto, « The Biosynthetic Pathway of Curcuminoid in Turmeric (*Curcuma longa*) as Revealed by <sup>13</sup>C-Labeled Precursors », *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol. 72, n° 7, p. 1789-1798, 2008, doi: 10.1271/bbb.80075.
- [10] J. de Vellis, L. M. Shannon, et J. Y. Lew, « Malonic Acid Biosynthesis in Bush Bean Roots. I. Evidence for Oxaloacetate as Immediate Precursor », *Plant Physiol.*, vol. 38, n° 6, p. 686-690, nov. 1963, doi: 10.1104/pp.38.6.686.
- [11] C. Detti, L. B. dos Santos Nascimento, C. Brunetti, F. Ferrini, et A. Gori, « Optimization of a Green Ultrasound-Assisted Extraction of Different Polyphenols from Pistacia lentiscus L. Leaves Using a Response Surface Methodology », *Plants*, vol. 9, n° 11, p. 1482, nov. 2020, doi: 10.3390/plants9111482.

- [12] J. Xi, B. Xiang, et Y. Deng, « Comparison of batch and circulating processes for polyphenols extraction from pomelo peels by liquid-phase pulsed discharge », *Food Chem.*, vol. 340, p. 127918, mars 2021, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127918.
- [13] M. Chouaibi, K. Rigane, et G. Ferrari, « Extraction of Citrullus colocynthis L. seed oil by supercritical carbon dioxide process using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) approaches », *Ind. Crops Prod.*, vol. 158, p. 113002, déc. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.113002.
- [14] N. Vural, Ö. Algan Cavuldak, et M. A. Akay, « D-Optimal design and multi-objective optimization for green extraction conditions developed with ultrasonic probe for oleuropein », *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants*, vol. 20, p. 100279, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jarmap.2020.100279.
- [15] H. Xue, J. Tan, Q. Li, J. Tang, et X. Cai, « Optimization Ultrasound-Assisted Deep Eutectic Solvent Extraction of Anthocyanins from Raspberry Using Response Surface Methodology Coupled with Genetic Algorithm », *Foods*, vol. 9, n° 10, p. 1409, oct. 2020, doi: 10.3390/foods9101409.
- [16] K. M. Rajković *et al.*, « Optimization of extraction yield and chemical characterization of optimal extract from Juglans nigra L. leaves », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 157, p. 25-33, mai 2020, doi: 10.1016/j.cherd.2020.03.002.
- [17] A. Ciric, B. Krajnc, D. Heath, et N. Ogrinc, « Response surface methodology and artificial neural network approach for the optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from garlic », *Food Chem. Toxicol.*, vol. 135, p. 110976, janv. 2020, doi: 10.1016/j.fct.2019.110976.
- [18] E. de Rijke, P. Out, W. M. Niessen, F. Ariese, C. Gooijer, et A. T. Udo, « Analytical separation and detection methods for flavonoids », *J. Chromatogr. A*, vol. 1112, n° 1-2, p. 31-63, 2006.
- [19] S. Kumar et A. K. Pandey, « Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview », *Sci. World J.*, vol. 2013, 2013.
- [20] E. De Hoffmann, J. Charette, et V. Stroobant, « Spectrométrie de masse », 1994.
- [21] S. Kumar, A. Singh, et B. Kumar, « Identification and characterization of phenolics and terpenoids from ethanolic extracts of Phyllanthus species by HPLC-ESI-QTOF-MS/MS », *J. Pharm. Anal.*, vol. 7, n° 4, p. 214-222, 2017.
- [22] R. Cherfia *et al.*, « New approach in the characterization of bioactive compounds isolated from Calycotome spinosa (L.) Link leaves by the use of negative electrospray ionization LITMSn, LC-ESI-MS/MS, as well as NMR analysis », *Bioorganic Chem.*, vol. 96, p. 103535, 2020.
- [23] G. Misra, *Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources*. Academic Press, 2019.
- [24] A. G. Ponce, R. Fritz, C. Del Valle, et S. I. Roura, « Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard », *LWT-Food Sci. Technol.*, vol. 36, n° 7, p. 679-684, 2003.
- [25] S. Mahmoudi, M. Khali, et N. Mahmoudi, « Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (Cynara scolymus L.) », *Rev. Nat. Technol.*, vol. 5, n° 2, p. 35-40, juin 2013.
- [26] M. Souhila et K. Mustapha, « Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (Cynara scolymus L.) », . *B*, p. 6, 2013.
- [27] « Optimisation des conditions d'extraction des composés phénoliques d'une plante médicinale de la région sud du Sahara Algérien - Sécheresse info ». <http://www.secheresse.info/spip.php?article57038> (consulté le 6 avril 2022).



- [28] M. Chen, Y. Zhao, et S. Yu, « Optimisation of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from sugar beet molasses », *Food Chem.*, vol. 172, p. 543-550, 2015.
- [29] B. B. Amor, « Maîtrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs : texturation par détente instantanée contrôlée (DIC) », phdthesis, Université de La Rochelle, 2008. Consulté le: 6 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00399131>
- [30] A. F. Vinha, A. S. G. Costa, J. C. M. Barreira, R. Pacheco, et M. B. P. P. Oliveira, « Chemical and antioxidant profiles of acorn tissues from *Quercus* spp.: Potential as new industrial raw materials », *Ind. Crops Prod.*, vol. 94, p. 143-151, déc. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.08.027.
- [31] I. A. Jahan *et al.*, « Antioxidant activity of *Stevia rebaudiana* Bert. leaves from Bangladesh », *Bangladesh Pharm J*, vol. 13, n° 2, p. 67-75, 2010.
- [32] M. L. De Castro et L. E. Garcia-Ayuso, « Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future », *Anal. Chim. Acta*, vol. 369, n° 1-2, p. 1-10, 1998.
- [33] R. Lassoued, M. Abderrabba, et J. Mejri, « Comparative chemical composition of two *Quercus* species seeds growing in Tunisia », *South Afr. J. Bot.*, vol. 146, p. 71-76, mai 2022, doi: 10.1016/j.sajb.2021.10.003.
- [34] A. Pasqualone *et al.*, « Effect of acorn flour on the physico-chemical and sensory properties of biscuits », *Heliyon*, vol. 5, n° 8, p. e02242, août 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02242.
- [35] K. Rtibi *et al.*, « Phytochemical properties and pharmacological effects of *Quercus ilex* L. aqueous extract on gastrointestinal physiological parameters in vitro and in vivo », *Biomed. Pharmacother.*, vol. 94, p. 787-793, oct. 2017, doi: 10.1016/j.biopha.2017.08.008.
- [36] P. Górnas *et al.*, « Sustainable valorization of oak acorns as a potential source of oil rich in bioactive compounds », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 128, p. 244-250, août 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.06.003.
- [37] J. Vial et A. Jardy, « Utilisation des plans d'expériences pour évaluer la robustesse d'une méthode d'analyse quantitative par Chromatographie en Phase Liquide », *Analisis*, vol. 26, n° 1, p. 15-24, janv. 1998, doi: 10.1051/analisis:1998104.
- [38] D. Pradal, « Eco-procédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit agro-alimentaire », These de doctorat, Lille 1, 2016. Consulté le: 7 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2016LIL10190>
- [39] T. Belwal *et al.*, « A critical analysis of extraction techniques used for botanicals: Trends, priorities, industrial uses and optimization strategies », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 100, p. 82-102, 2018.
- [40] M. Rouhani, « Modeling and optimization of ultrasound-assisted green extraction and rapid HPTLC analysis of stevioside from *Stevia Rebaudiana* », *Ind. Crops Prod.*, vol. 132, p. 226-235, 2019.
- [41] T. Aung, S.-J. Kim, et J.-B. Eun, « A hybrid RSM-ANN-GA approach on optimisation of extraction conditions for bioactive component-rich laver (*Porphyra dentata*) extract », *Food Chem.*, vol. 366, p. 130689, janv. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130689.
- [42] I. Dincheva, I. Badjakov, V. Kondakova, P. Dobson, G. Mcdougall, et D. Stewart, « IDENTIFICATION OF THE PHENOLIC COMPONENTS IN BULGARIAN RASPBERRY CULTIVARS BY LC-ESI-MSn », p. 12.
- [43] M. Taib, Y. Rezzak, L. Bouyazza, et B. Lyoussi, « Medicinal Uses, Phytochemistry, and Pharmacological Activities of *Quercus* Species », *Evid. Based Complement. Alternat. Med.*, vol. 2020, p. e1920683, juill. 2020, doi: 10.1155/2020/1920683.

- [44] E. Cantos, J. C. Espín, C. López-Bote, L. de la Hoz, J. A. Ordóñez, et F. A. Tomás-Barberán, « Phenolic Compounds and Fatty Acids from Acorns (*Quercus* spp.), the Main Dietary Constituent of Free-Ranged Iberian Pigs », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 21, p. 6248-6255, oct. 2003, doi: 10.1021/jf030216v.
- [45] J. Hellström, J. Sinkkonen, M. Karonen, et P. Mattila, « Isolation and Structure Elucidation of Procyanidin Oligomers from Saskatoon Berries (*Amelanchier alnifolia*) », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, n° 1, p. 157-164, janv. 2007, doi: 10.1021/jf062441t.
- [46] F. J. Carmelo Luna, A. M. Mendoza Wilson, et R. R. Balandrán-Quintana, « Antiradical and chelating ability of (+)-catechin, procyanidin B1, and a procyanidin-rich fraction isolated from brown sorghum bran », *Nova Sci.*, vol. 12, n° 24, mars 2020, doi: 10.21640/ns.v12i24.2006.
- [47] M. V. Faustino, M. A. F. Faustino, H. Silva, Â. Cunha, A. M. S. Silva, et C. G. A. Pinto, « Puccinellia maritima, Spartina maritima and Spartina patens halophytic grasses: characterization of polyphenolic and chlorophyll profiles and evaluation of their biological activities », p. 19.
- [48] L. Barros, M. Dueñas, I. Ferreira, P. Baptista, et C. Santos-Buelga, « Phenolic compounds profile in wild edible greens from Portugal obtained by HPLC-DAD-ESI/MS », *Food Chem.*, vol. 127, n° 1, p. 169-173, 2011.
- [49] M. Karapandzova *et al.*, « Chemical Characterization and Antioxidant Activity of Mountain Pine (*Pinus mugo* Turra, Pinaceae) from Republic of Macedonia », *Rec. Nat. Prod.*, vol. 13, n° 1, p. 50-63, oct. 2018, doi: 10.25135/rnp.73.18.02.233.
- [50] M. Iwatake, K. Okamoto, T. Tanaka, et T. Tsukuba, « Castalagin Exerts Inhibitory Effects on Osteoclastogenesis Through Blocking a Broad Range of Signaling Pathways with Low Cytotoxicity », *Phytother. Res.*, vol. 29, n° 6, p. 917-924, 2015, doi: 10.1002/ptr.5333.
- [51] M. Messaoudene *et al.*, « A Natural Polyphenol Exerts Antitumor Activity and Circumvents Anti-PD-1 Resistance through Effects on the Gut Microbiota », *Cancer Discov.*, vol. 12, n° 4, p. 1070-1087, avr. 2022, doi: 10.1158/2159-8290.CD-21-0808.
- [52] J. L. Donovan *et al.*, « Procyanidins are not bioavailable in rats fed a single meal containing a grapeseed extract or the procyanidin dimer B3 », *Br. J. Nutr.*, vol. 87, n° 4, p. 299-306, avr. 2002, doi: 10.1079/BJN2001517.
- [53] T. Matsui, « Condensed catechins and their potential health-benefits », *Eur. J. Pharmacol.*, vol. 765, p. 495-502, oct. 2015, doi: 10.1016/j.ejphar.2015.09.017.
- [54] « Résistance aux antibiotiques ». <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance> (consulté le 7 avril 2022).
- [55] A. B. HSOUNA, A. S. Alayed, et E. M. Abdallah, « Evaluation of antimicrobial activities of crude methanolic extract of pods of *Ceratonia siliqua* L. against some pathogens and spoilage bacteria », *Afr. J. Microbiol. Res.*, vol. 6, n° 14, p. 3480-3484, 2012.
- [56] S. Burt, « Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review », *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 94, n° 3, p. 223-253, 2004.
- [57] N. Bahador et M. Baserisalehi, « The effect of *Quercus castaneifolia* extract on pathogenic enteric bacteria », *Anaerobe*, vol. 17, n° 6, p. 358-360, 2011.
- [58] G. H. Hobby, C. L. Quave, K. Nelson, C. M. Compadre, K. E. Beenken, et M. S. Smeltzer, « *Quercus cerris* extracts limit *Staphylococcus aureus* biofilm formation », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 144, n° 3, p. 812-815, 2012.
- [59] S. Patel, A. Rauf, et H. Khan, « The relevance of folkloric usage of plant galls as medicines: Finding the scientific rationale », *Biomed. Pharmacother.*, vol. 97, p. 240-247, 2018.

- [60] A. O. Gill et R. A. Holley, « Disruption of *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* and *Lactobacillus sakei* cellular membranes by plant oil aromatics », *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 108, n° 1, p. 1-9, 2006.
- [61] B. K. Tiwari, V. P. Valdramidis, C. P. O'Donnell, K. Muthukumarappan, P. Bourke, et P. J. Cullen, « Application of natural antimicrobials for food preservation », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, n° 14, p. 5987-6000, 2009.
- [62] A. F. Vinha, J. C. M. Barreira, A. S. G. Costa, et M. B. P. P. Oliveira, « A New Age for *Quercus* spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns: Phytochemistry and bioactivity of acorns... », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 15, n° 6, p. 947-981, nov. 2016, doi: 10.1111/1541-4337.12220.
- [63] M. Konstantinidi et A. E. Koutelidakis, « Functional Foods and Bioactive Compounds: A Review of Its Possible Role on Weight Management and Obesity's Metabolic Consequences », *Medicines*, vol. 6, n° 3, p. 94, sept. 2019, doi: 10.3390/medicines6030094.
- [64] M. M. G. Karasawa et C. Mohan, « Fruits as prospective reserves of bioactive compounds: a review », *Nat. Prod. Bioprospecting*, vol. 8, n° 5, p. 335-346, 2018.
- [65] V. Velasco et P. Williams, « Improving meat quality through natural antioxidants », *Chil. J. Agric. Res.*, vol. 71, n° 2, p. 313, 2011.
- [66] G. Manassis, A. I. Kalogianni, T. Lazou, M. Moschovas, I. Bossis, et A. I. Gelasakis, « Plant-Derived Natural Antioxidants in Meat and Meat Products », *Antioxidants*, vol. 9, n° 12, p. 1215, déc. 2020, doi: 10.3390/antiox9121215.

---

*Chapitre V : Analyses des couts de production*

---

## **1. Analyses des couts de production de la poudre de Quercus**

Dans le cadre de la valorisation des ressources naturelles végétales, nous avons choisis comme matériel végétal le gland du Quercus de deux espèces du Maroc *Quercus faginea lam* du Rif et *Quercus rotundifolia* du moyen atlas..

Le fruit de ces deux espèces de Quercus à notre connaissance reste non exploité par la population marocaine, mais il est utilisé comme aliment en particulier pour les troupeaux de moutons et de chèvres d'une manière naturelle.

Les recherches bibliographiques que nous avons entamées sur le Quercus, nous a montré que le fruit de quercus pourra être intégré dans l'alimentation humaine et animale et ou dans le cosmétique. Au Maroc le fruit du Quercus Siber Ilex de la forêt Maamoura se vent pendant le moi novembre et décembre pour le consommer cru, cuit dans l'eau ou grillé.

Après la récolte des glands de ces espèces de Quercus, nous les avons enlevés les enveloppes, puis nous les avons séchés dans un four électrique à une température de 55 °C pendant une nuit, puis le fruit sec est broyé. La farine obtenue a servi de matière première pour notre projet de recherche de thèse de doctorat.

### **1.1. Valeur nutritionnelle de la farine**

Les résultats d'étude sur la valeur nutritionnelle des farines de glands de deux espèces de Quercus abondantes au Maroc (*Quercus faginea lam* et *Quercus rotundifolia*), ont montré que toutes les farines possédaient des propriétés nutritionnelles bénéfiques (riches en minéraux essentiels, l'absence de gluten, protéine, lipides, carbohydrates, vitamine en particulier A et E et contenant des composés phénoliques comme antioxydant) (**Tableau 56**). Pour ces raisons, la farine de glands constitue un intérêt, en particulier pour les personnes intolérantes au gluten. Les glands ont longtemps été reconnus pour leur grande importance dans l'économie rurale en tant que composants de l'alimentation animale. Pourtant, leur valeur nutritive et leur

richesse en antioxydants ont poussé de nombreux chercheurs de les intégrer dans l'alimentation humaine. En somme, un accroissement de leur consommation pourrait avoir un effet bénéfique sur les plans économiques et sociaux. La rentabilité de la farine de gland au niveau industriel sera étudiée donc par rapport au gain économique (Tableau 58).

**Tableau 56** : valeur nutritive des farines de glands analysée

Espèces	<i>Q. rotundifolia</i>	<i>Q. fageina</i>
<b>Protéine</b>	3.124 ± 0.95	3.56 ± 0.65
<b>Lipides</b>	11.22 ± 1.58	5.89 ± 0.85
<b>Sucres totaux</b>	83.217± 2.14	88.599 ± 1.45
<b>Vitamine A (mg RE/100 g)</b>	4.43±0.01	6.55±0.01
<b>Energie (Kcal/100g)</b>	425.11 ± 4.25	394.81 ±3.75
<b>Teneur en minéraux (mg/100g)</b>		
<b>K</b>	930 ± 43	673 ± 28
<b>P</b>	125.03± 12	90.12 ±23
<b>Ca</b>	60.21 ± 8	48.45 ±15
<b>Mg</b>	76.51 ± 3	90.23 ± 7
<b>Fe</b>	14.30 ± 1.25	20.57 ±4.58
<b>Zn</b>	1.38 ± 0.6	3.51 ± 1.54
<b>Mn</b>	2.61 ± 0.45	7.86 ± 1.28
<b>Cu</b>	0.81 ±0.1	0.27 ± 0.74
<b>Teneurs moyennes en polyphénols totaux (mg GAE/100g), en flavonoïdes (mg CE/100g) , et en pigments.</b>		
<b>CPT</b>	212.5 ± 2.15	98.3 ± 1.15
<b>CFT</b>	10.3 ± 0.25	6.2 ± 0.86

<b>Chl a (mg/g)</b>	0.057 ± 3.45	0.121 ± 2.01
<b>Chl b (mg/g)</b>	0.014± 0.58	0.010 ±1.02
<b>Lycopène (mg/g)</b>	0.068 ± 2.14	0.091± 1.17
<b>β-carotène(mg/g)</b>	0.532 ± 0.78	0.786 ± 0.95

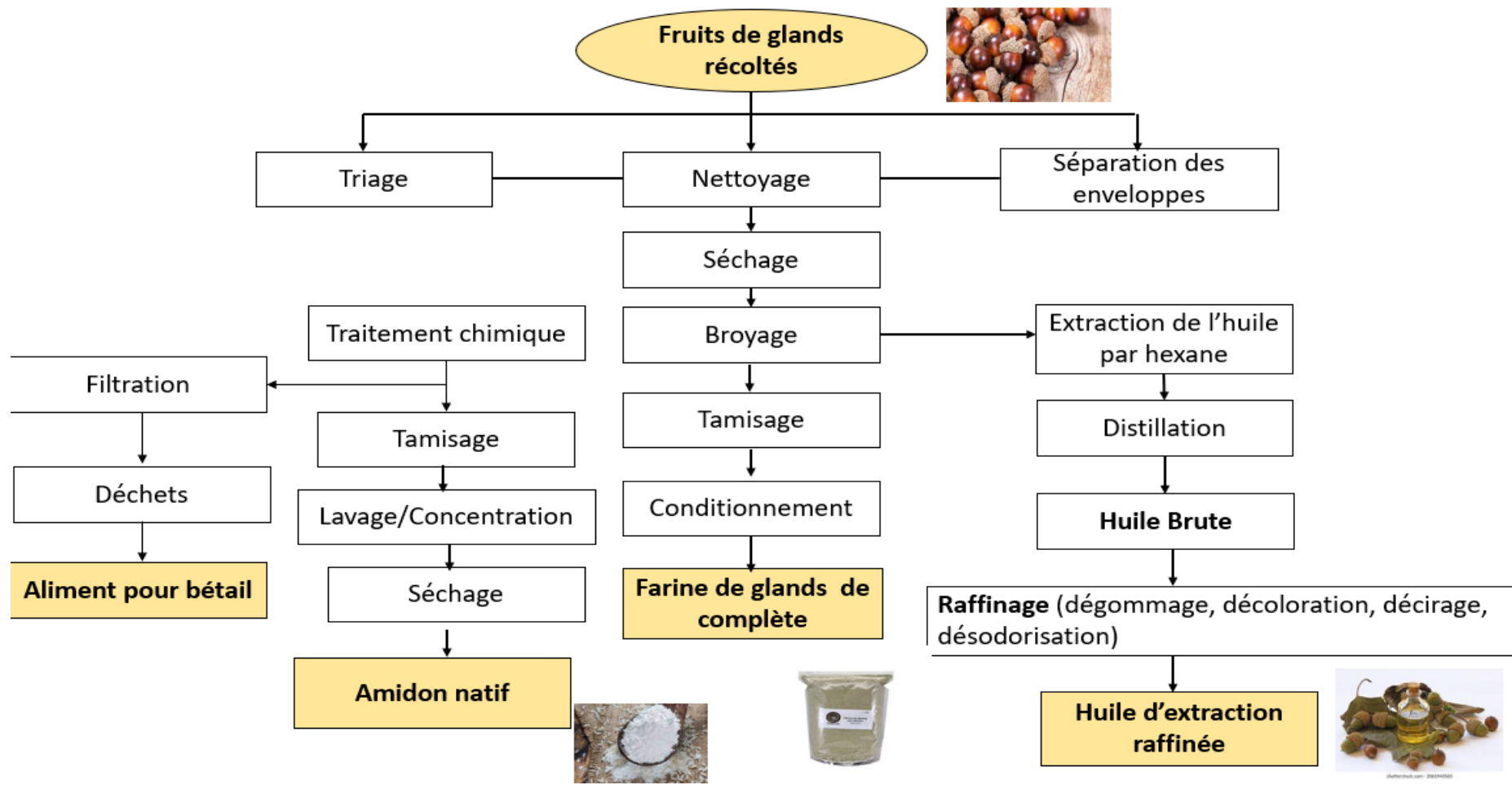
### 1.2. Huile végétale extraite de la poudre de Quercus

Sur la base des résultats obtenus dans le chapitre II (Page 95-96), il ressort que l'huile des glands se différencie par une composition chimique spécifique lui confère des propriétés importantes sur le plan nutritionnel et technologique. La faisabilité d'extraction de l'huile de gland au niveau industriel sera étudiée afin d'améliorer le rendement pour augmenter la rentabilité pour gain économique correct (Tableau 58).

### Amidon

Les résultats obtenus sur l'amidon extrait des deux espèces de chêne ont montré des propriétés physicochimiques et fonctionnelles très intéressantes qui permettent d'envisager certaines applications spécifiques. Par conséquent, la rentabilité de production de l'amidon de gland au niveau industriel va être étudiée afin d'améliorer le gain économique (Tableau 59).

Schéma général de production des produits du fruit des glands du Quercus



**Figure 54** : le schéma général de production des produits issue des fruits de glands de Quercus



### 1.3. Calcul du coût de revient

Le coût de revient (ou coût unitaire) correspond à la somme de l'ensemble des charges directes et indirectes, supportées par l'entreprise pour produire un bien ou offrir un service, rapportée à la quantité de biens produits ou de services rendu. On admet l'hypothèse que les locaux qui abritent le réacteur sont utilisés gratuitement

$$\text{Coût de revient} = \frac{\text{Somme des charges directes et indirectes}}{\text{Quantités produites ou prestations}}$$

La rentabilité économique de farine de gland est calculée, en prenant en compte les hypothèses exposées au Tableau 57.

**Tableau 57:** Hypothèses pour le calcul du prix de revient de la farine

<b>Evaluation du cout de revient par Kg de de farine de gland</b>		
	<b>Coût</b>	<b>Coût annuel (DH/an)</b>
Broyeur		6000
Transport		10000
<b>Main d'ouvre (collecte production)</b>		
Collecte de la matière (DH/kg)	5Dh/Kg	40000
Quantité de farine produite	4000	
Production (DH/mois)	2500	2500
Maintenance (DH)		1000
Energie électrique (DH/kwh)	0.901	200
Emballage (DH/kg)		10000
Frais divers d'usinage (DH/kg)	0,017	206,04
<b>Charges diverses de fonctionnement et imprévus</b>		
Charges divers		400
Imprévus		5000
Amortissement		600
<b>Coût annuel de production</b>		<b>75906,04</b>

**Prix de revient (1Kg)**

**Prix de vente avec une marge de 30%  
(HT)**

**18,97 DH/Kg**

**24.69**

Lors de la transformation du gland en farine, on tire 0.50 kg de farine sèche d'un kilogramme de glands frais de, ce qui représente 50 %. Ainsi pour produire 4000kg de farine de gland nécessite la collecte de 8000 kg de gland de chêne. Le prix de farine de gland commercialisé actuellement à l'échelle international est de 20,00 € /Kg, la production des farines à partir du gland tel que proposée pourrait être compétitive (25 Dh/Kg).



**20,00 € /Kg**

**<https://shopmyseke.com/fr/conserves-de-legumes/368-farine-de-glands-peles-terrius-1-kg.html>**

La rentabilité économique de l'huile de gland est calculée, en prenant en compte les hypothèses exposées au Tableau 58.

**Tableau 58 :** Hypothèses pour le calcul du prix de revient de l'huile

Evaluation du cout de revient par Kg de l'huile de gland		
	Coût	Coût annuel (DH/an)
Matériel d'extraction		70000
Solvant	100DH/l	30000
Main d'ouvre (collecte production)		
Collecte de la matière (DH/kg)	5 Dh/Kg	40000
Production (DH/mois) (6 mois)	2500	15000
Quantité d'huile produite	1000L	
Rendement de l'huile	12%	
Durée de fonctionnement (6 mois)	1152H/an	
Maintenance (DH)		1000
Consomation électrique	20000kwh	
Energie électrique (DH/kwh)	0.901 Dh/kwh	20000
Emballage (DH/kg)		10000
Charges diverses de fonctionnement et imprévus		
Charges divers		400

<b>Amortissement</b>		<b>7000</b>
<b>Imprévus</b>		<b>5000</b>
<b>Coût annuel de production</b>		<b>198400</b>
<b>Prix de revient (1Kg)</b>		<b>396.8</b>
<b>Prix de vente avec une marge de 30 % (HT)</b>		<b>515.84</b>

L'huile nécessite la collecte de 4166 kg de farine de gland. En rappelant, que le fruit du gland est modérément pauvre en graisse et qu'il ne peut pas être considéré comme une graine oléagineuse, qui possède une teneur en huile de 30 à 45%. Néanmoins, la teneur en huile est dans la gamme d'autres sources d'huile végétale qui sont utilisées en raison de leurs avantages pour la santé ou de leurs applications industrielles et pharmaceutiques, comme l'amarante (6,34%) ou le germe de blé (8-14%) En comparant ce prix (515.84Dh/L) avec les prix de vente des huiles de gland à l'échelle internationale (108 dollar/L) , nous pouvons conclure que notre huile est économique



## WCS™ Acorn Oil

Product Code: EO0001

\$54.40

### SELECT SIZE

16 oz. \$54.40

<https://www.wildlifecontrolsupplies.com/animal/EO0001.html>

La rentabilité économique de l'amidon de gland est calculée, en prenant en compte les Hypothèses exposées au **Tableau 59**.

**Tableau 59:** Hypothèses pour le calcul du prix de revient de l'amidon.

<b>Evaluation du cout de revient par Kg de de l'amidon de gland</b>		
	<b>Coût</b>	<b>Coût annuel (DH/an)</b>
<b>NaOH 99 %</b>		1000
<b>Main d'ouvre (collecte production)</b>		
<b>Maintenance (DH)</b>		1000
<b>Production (DH/mois)</b>	2500	7500
<b>Quantité de l'amidon produite</b>	8333 kg	
<b>Energie électrique (DH/kwh)</b>	0.901	200
<b>Emballage (DH/kg)</b>		500
<b>Charges diverses de fonctionnement et imprévus</b>		
<b>Charges divers</b>		400
<b>Imprévus</b>		5000
<b>Coût annuel de production</b>		15600
<b>Prix de revient (1Kg)</b>		1,87 DH/Kg
<b>Prix de vente avec une marge de 15 % (HT)</b>		2.15 DH/Kg

Lors de l'étape d'extraction de l'amidon, la farine déshuilée pourrait être utilisée dans cette étape pour produire l'amidon. En reprenant la même base de prix pour la matière première, et sachant qu'il faut 16666 kg de Farine de gland pour produire 8333 kg d'amidon (hypothèse teneur en amidon = 50%). L'amidon serait produit à un coût de 1.87 Dh/Kg.



Amidon De Maïs Sans Gluten 1KG

22,00 MAD<sub>HT</sub>

<https://carrefourdietetique.com/fr/ingredients-pour-pains-gateaux/185-amidon-de-mais-sans-gluten-1kg.h>

L'étude économique montre que ce projet est rentable.



## Conclusion générale et perspectives

Les glands de chêne sont utilisés dans l'alimentation humaine depuis des milliers d'années dans plusieurs pays à travers le monde, y compris sur le continent africain. Malheureusement, à l'heure actuelle, ils sont presque disparus en tant que produit alimentaire indépendant ou même en tant qu'ingrédient, et sont surtout associés à l'alimentation animale. L'exploitation limitée des glands pourrait s'expliquer par certaines tendances actuelles des consommateurs, mais aussi par le manque d'un nombre des études de caractérisation chimique suffisantes pour valider leur véritable potentiel.

Récemment, les études réalisées sur ces fruits de *Quercus* ont montré qu'ils possèdent des propriétés nutritionnelles et fonctionnelles intéressantes. Par conséquent, le présent travail présente d'une part un état de l'art sur les espèces de chênes, cette étape consiste à proposer de nouvelles pistes de recherche pour la communauté scientifique et d'autre part, il vise à étudier la composition chimique et l'aptitude technologique de deux produits de glands (huile et farine) des espèces de chêne marocains (*Q. rotundifolia* et *Q. faginea*) en vue de valoriser cette ressource naturelle mal exploitée.

L'étude bibliographique a permis de montrer que le chêne (*Quercus*) était une plante riche en molécules très diverses et qui présentait de nombreuses propriétés pharmacologiques. Les études phytochimiques actuelles sur les espèces du genre *Quercus* ont montré qu'ils contiennent les acides phénoliques, (notamment l'acide gallique et l'acide ellagique ainsi que leurs dérivés), les flavonoïdes (en particulier le flavan-3-ol) et les tanins sont en quelque sorte omniprésents dans toutes les espèces de *Quercus*. D'après ces recherches, les composés phénoliques, les triterpènes et les flavonoïdes ont un effet bénéfique sur la santé humaine par leurs effets anti-inflammatoires, antidiabétiques et anticancéreux qui peuvent être considérés comme des candidats prometteurs pour le développement de nouveaux agents pharmaceutiques. Pour cela, des recherches supplémentaires sur d'autres espèces de chêne nécessitent une attention particulière de la part des biochimistes pour étudier leur profil chimique détaillé.

En plus, d'autres études sont également nécessaires pour évaluer les effets secondaires et l'efficacité des extraits actifs de cette plante afin de confirmer l'usage traditionnel à la lumière d'une phytothérapie rationnelle.

Une étude détaillée sur l'extraction, la composition chimique les propriétés physico-chimiques et le pouvoir antioxydant des huiles extraites à partir de la farine des glands de ces deux espèces de *Quercus* a été réalisée. La détermination des paramètres physicochimiques des deux huiles

extraites par l'hexane, en particulier l'indice d'acide, l'indice de peroxydes, l'indice d'iode et l'indice de saponification, nous permet de conclure que ces paramètres sont dans les normes, et que les huiles obtenues sont non-siccatives. Les caractères organoleptiques montrent que ces huiles sont de bonne qualité. La composition chimique en acides gras de ces deux huiles révèle la présence des acides gras insaturés, l'acide oléique  $\omega$ -9 (58-63.8%), l'acide linoléique  $\omega$ -6 (18.6- 23%) et l'acide linoléique  $\omega$ -3 (1à 2.2%), avec une proportion totale de 84%, ce qui nous permet de les classer parmi les huiles de type oléique/linoléique.

Par comparaison de la composition chimique de ces huiles avec d'autres huiles végétales utilisées en cosmétique et/ou en alimentaire, il apparaît que ces deux huiles peuvent être utilisées comme additif alimentaire ou comme matière principale pour la formulation des crèmes hydratantes ou comme huile de massage.

La teneur en phytostérols des deux huiles enregistre la présence du  $\beta$ -sitostérol en plus grande proportion (88-91%). Une richesse des huiles analysées en tocophérols (142-2693 mg/kg), en composés phénoliques (177-297 mg EAG/kg), en flavonoïdes (78-90 mg EC/kg) et en caroténoïdes (24-36 mg de  $\beta$ -carotène /kg d'huile) ce qui attribue à ces huiles végétales une forte activité antioxydante. Celle-ci a été prouvée par les deux tests ABTS<sup>++</sup> et DPPH<sup>\*</sup> que nous avons réalisés.

D'après ces résultats il apparaît que ces huiles possèdent un pouvoir antioxydant important, une composition en acides gras semblable à plusieurs huiles végétales cosmétiques et une teneur importante en tocophérols en particulier pour l'huile de l'espèce *Q. faginea*.

L'analyse par ICP de la farine a révélé la présence de proportions acceptables en potassium, en phosphore, en fer, en magnésium et en calcium. L'évaluation de la teneur en protéines, en vitamine A, en polyphénols totaux, en flavonoïdes totaux, et en amidon montre bien que ces farines possèdent des propriétés nutritionnelles et fonctionnelles importantes ce qui pourrait les intégrer dans le domaine alimentaire comme additif.

L'amidon a été obtenu avec un meilleur rendement d'extraction en utilisant comme conditions : (0,5 % de NaOH, température 25 C° pour une durée de 2h). Sa caractérisation par RDX, MEB, ATG et FTIR permet de conclure que l'amidon est de type C à très haute cristallinité, similaires à celles rapportées par les précédentes études sur le fruit de gland. De plus, les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons de glands sont très intéressantes qui permettent d'envisager certaines applications industrielles alimentaires, cosmétiques, textile, pharmaceutique et bioplastiques.

L'étude quantitative a montré que la composition en polyphénols, et en flavonoïdes varie significativement en fonction de la méthode d'extraction et la nature du solvant. Les composés phénoliques présentent une teneur plus élevée en extrait hydroalcoolique (CPT : 119-273.mg EAG/g ; CFT : 7-9.8 mg EC/g). De plus, l'activité antioxydante des extraits a montré que les extraits hydroalcooliques présentent les activités les plus élevées. Dans cette étude, deux approches de modélisation RSM et ANN, ont été utilisées pour optimiser le rendement de l'extraction des polyphénols et des flavonoïdes à partir de de la farine de *Q. rotundifolia* (la plus riches en antioxydants). Après avoir effectué des tests d'entraînement et de validation, le modèle ANN a montré des valeurs  $R^2$  plus élevé et des valeurs MSE plus faibles, par rapport au modèle RSM. Par conséquent, le modèle ANN s'est avérée supérieur en termes d'estimation et de prédiction, même avec un nombre limité d'essais expérimentaux. L'extraction est réalisée sans solvant organique toxique pour la santé et l'environnement et avec une quantité d'eau optimale pour la matrice végétale, ce processus s'inscrit dans la démarche de l'éco-extraction. Concernant l'optimisation des polyphénols et des flavonoïdes de *Q. rotundifolia*, les résultats ont indiqué que les conditions optimales d'extraction ont été obtenues en utilisant les valeurs critiques suivantes : un pourcentage d'éthanol à 80%, température à 70 °C, et un temps d'extraction à 87 minr. Les rendements d'extraction obtenus pour les Rendement, les CPT et les CFT étaient 24.52 %, 350.09 mg EAG/g, 6.84 mg EC/g, respectivement. De plus, l'analyse ESI-DAD-MS de l'extrait optimisée a permis l'identification de 6 composés : Castalagine /vescalagine, tergalagique-O-glucoside, Procyanidine dimer B1, Trihydroxyméthylènedioxy - flavone, dihydrogalloyl hexoside, Quercetine O-dirhamnoside, Kaempferol coumaroyl rutinoside. Le même extrait a montré une meilleure activité antioxydante, ce qui nous permet de conclure que la concordance de cette propriété biologique est le résultat de la richesse en composés bioactifs.

L'évaluation de l'activité antibactérienne de l'extrait optimisé révèle une meilleure sensibilité contre les souches *Escherichia coli* et *Salmonella Senftenberg*.

Bien que ce travail a permis de mettre en évidence l'importance des fruits de *Q. rotundifolia* et de *Q. faginea*, plusieurs autres travaux de recherche restent à développer afin de maîtriser tous les aspects chimiques et biologiques, permettant de mieux exploiter des propriétés de ces espèces ainsi que les formulations qui pourront être préparées à base de deux produits de gland « huile » et/ou « farine ».

Parmi ces travaux il y aura lieu de mentionner :

La recherche devrait se concentrer davantage sur la production d'une huile de gland extraite d'une manière biologique avec une meilleure qualité, notamment par l'application de techniques

plus innovantes et optimisées qui peuvent accroître le rendement. De même, l'évaluation de la toxicité en déterminant la LD<sub>50</sub> de l'huile et de la farine.

Vue la composition phytochimique en polyphénols obtenue de l'extrait hydroalcoolique, une évaluation de l'activité anti-inflammatoire, anticancéreuse, et antibactérienne est fortement recommandé.

Le raffinage de la farine des glands de *Quercus* sans gluten pourra être entrepris pour l'intégrer dans l'alimentation pour les personnes ayant la maladie cœliaque.

Concernant les amidons extraits, suite au travail que nous avons réalisé et sur la base des résultats obtenus, notre équipe oriente ses recherches vers l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage, afin de mettre en évidence les propriétés thermiques de ces amidons. Il conviendrait également d'affiner l'analyse rhéologique (viscosimétrie) par des analyses rhéologiques en mode dynamique, de déterminer les indices glycémiques, pour caractériser la valeur nutritionnelle des produits obtenus.

Il serait donc, intéressant de formuler des produits alimentaires à base de ces amidons (natifs ou modifiés) et notamment des produits sans gluten.

Il serait aussi intéressant d'étudier l'aptitude de ces amidons aux hydrolyse enzymatiques.

En enfin, la préparation des nanoparticules à partir de ces amidons en vue d'explorer d'autres applications qui pourront être une autre piste importante de la valorisation de la farine des glands du *Quercus* du Maroc.