

N° D'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAAMRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHARMACEUTIQUE

THEME

**Mise au point d'une méthode d'extraction par ultrasons
des polyphénols présents dans les différents organes du
figuier de barbarie (Ecorces, raquettes, racines, graines)**

Présenté par : OUCHENE Meriem.

IKHADDALENE Lyla

Membre de jury :

Mme.AYATI Fadila

MCA

Présidente

Mme .BELMAHDI Lila

MAA

Examinatrice

Pr MAMOU Marzouk

MCA

Promoteur

Dr AKLI. K

Assistante en chimie analytique

Co-promotrice

Promotion 2021

REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr.AKLI.K pharmacienne assistante en chimie analytique**, on la remercie pour la qualité de son encadrement ,pour sa patience sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

On souhaite également remercie **Dr.MAMOU.M** pour avoir accepté de nous en encadrer dans cette étude.

On adresse nos remerciements les plus sincères à **Mm AYATI.F** qui nous a fait l'honneur de présider ce jury et toute notre gratitude à **Mm BELMAHDI.L** de nous avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Enfin, je remercie tous nos enseignants de département de chimie vous nous avez constamment guidé soutenu dans notre formation.



DEDICACE

*À
Mes parents*

Mon frère

Mon binôme Lyfa

Tous mes amis

MERTEM

Dédicace

A ma chère mère **ZEHOUR** et mon cher père **AMAR** symbole de sacrifice, de tendresse et d'amour, Vous avez comblés ma vie de tendresse d'affection et de compréhension. Rien au monde ne pourrait compenser les efforts et les sacrifices que vous avez consentis pour mon bien être, et la poursuite de mes études dans des bonnes conditions. C'est à travers vos encouragements que j'en suis arrivée là, et c'est à travers vos critiques que je me suis réalisée. J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi et réalisés aujourd'hui l'un de vos rêves. Aucune dédicace, ne saurait exprimer le profond amour que je vous porte. Puisse Dieu, vous procure santé, bonheur et longue vie.

A mon seul et unique frère **ABDNOR** qui est mon exemple dans la vie et qui n'a jamais cessé de me soutenir et encourager.

A la mémoire de mon **grand-père**, j'aurais tant aimé qu'il soit présent, que dieu l'accueille dans son vaste paradis.

A mes chères sœurs du cœur que la vie ma offrait : **SONIA, LYNDA, NADIA, NORA, NACIRA** qui ont su m'écouter me plaindre sans s'ennuyer et qui sont prêtes à m'aider dans tout ce que je fais.

A mon adorable binôme **MERIEME** avec qui j'ai partagé ce modeste travail.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis un GRAND MERCI

LYLA

Liste des abréviations

OFI : Opuntia ficus-indica.

IR : spectroscopie infrarouge.

HPLC : chromatographie liquide haute performance.

CCM : chromatographie sur couche mince.

UV-VISIBLE : spectroscopie ultraviolet-visible.

RMN : spectroscopie résonance magnétique nucléaire.

PTFE : polytétrafluoroéthylène.

EAM : extraction assistée par micro-onde

EAU : Extraction assistée par ultrasons

FC : Folin-Ciocalteu

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1: Raquettes | 18 |
| Figure 2: Graines..... | 18 |
| Figure 3: Ecorces..... | 19 |
| Figure 4: Racines..... | 19 |
| Figure 5: Dosage des polyphénols totaux selon la méthode de folin ciacalteu..... | 25 |
| Figure 6: Dosage des polyphénols totaux selon la méthode de folin ciacalteu..... | 26 |
| Figure 7: Courbe linéarité de la méthode pour les raquettes | 30 |
| Figure 8: Courbe linéarité de la méthode pour les écorces | 30 |
| Figure 9: Courbe linéarité de la méthode pour les racines | 31 |
| Figure 10: Courbe linéarité de la méthode pour les graines..... | 31 |
| Figure 11: Courbe d'étalonnage..... | 34 |
| Figure 12: Chromatogramme des racines..... | 36 |
| Figure 13: Chromatogramme des raquettes..... | 36 |
| Figure 14: Chromatogramme des écorces | 37 |
| Figure 15: Chromatogramme des graines | 37 |
| Figure 16: Chromatogramme des standards..... | 37 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I: Groupes d'acides phénoliques dérivants de l'acide hydroxy-benzoïque..... | 3 |
| Tableau II: Groupes d'acide phénoliques dérivants de l'acide hydroxy cinnamique. | 4 |
| Tableau III: Classification botanique du figuier de barbarie..... | 9 |
| Tableau IV: Composition chimique des graines | 10 |
| Tableau V : Composition chimique de la pulpe..... | 10 |
| Tableau VI: Composition chimique des écorces | 11 |
| Tableau VII: Composition chimique des cladodes..... | 11 |
| Tableau VIII: Composition chimique des fleurs. | 11 |
| Tableau IX: Période de récolte et conservation de figuier de barbarie..... | 12 |
| Tableau X: Usage du figuier de barbarie | 12 |
| Tableau XI: Plan factoriel complet pour trois facteurs..... | 17 |
| Tableau XII: Matières premières utilisées dans le travail. | 18 |
| Tableau XIII: Réactifs utilisés dans le travail | 19 |
| Tableau XIV: Appareillages et équipements utilisés dans le travail | 20 |
| Tableau XV: Verrerie utilisée dans le travail..... | 20 |
| Tableau XVI: Facteurs quantitatifs et qualitatifs | 21 |
| Tableau XVII: Matrice des effets en variables codés | 22 |
| Tableau XVIII: Matrice des effets en variables naturelles | 22 |
| Tableau XIX : Mode opératoire | 24 |
| Tableau XX: Gamme d'étalonnage | 24 |
| Tableau XXI: Méthodes de dosage qui ont été effectuées..... | 26 |
| Tableau XXII: Conditions chromatographiques..... | 27 |
| Tableau XXIII: Résultats obtenus pour les raquettes | 28 |
| Tableau XXIV: Résultats obtenus pour les écorces..... | 29 |
| Tableau XXV: Résultats obtenus pour les graines..... | 29 |
| Tableau XXVI: Résultats obtenus pour les racines | 29 |
| Tableau XXVII: Facteurs influençants et non influençants sur l'extraction des polyphénols présents dans les différents organes du figuier de barbarie..... | 32 |
| Tableau XXVIII: Résultats de l'analyse de la variance des raquettes | 33 |
| Tableau XXIX: Résultats de l'analyse de la variance des racines | 33 |
| Tableau XXX: Résultats de l'analyse de la variance des écorces | 33 |
| Tableau XXXI: Résultats de l'analyse de la variance des graines | 33 |

| | |
|--|----|
| Tableau XXXII : Les absorbances en fonction des concentrations en acide gallique..... | 34 |
| Tableau XXXIII: Données obtenus pour les solutions échantillons | 35 |

| | |
|--------------------------|----------|
| Introduction..... | 1 |
|--------------------------|----------|

Partie bibliographique

Chapitre I : Composés phénoliques

| | |
|---|----------|
| 1. Généralité..... | 2 |
| 2. Propriétés physico-chimiques des polyphénols | 2 |
| 2.1. Acidité | 2 |
| 2.2. Nucléophile..... | 2 |
| 2.3. Propriété antioxydante..... | 3 |
| 3. Classification des composés phénoliques | 3 |
| 3.1. Non flavonoïdes..... | 3 |
| 3.1.1. Acides phénoliques | 3 |
| 3.1.2. Stilbène | 4 |
| 3.1.3. Lignine | 4 |
| 3.1.4. Lignane | 4 |
| 3.1.5. Coumarine..... | 4 |
| 3.2. Flavonoïdes..... | 5 |
| 3.3. Tannins | 6 |
| 4. Biosynthèse des composés phénoliques | 7 |
| 4.1. Synthèse des polyphénols par voie d'acide shikimique | 7 |
| 4.2. Synthèse des polyphénols par voie de l'acétate..... | 7 |
| 5. Propriétés thérapeutiques | 7 |
| 6. Pharmacocinétique | 7 |

Chapitre II : Figuier de barbarie

| | |
|------------------------------------|----------|
| 1. Généralité..... | 9 |
| 2. Noms Vernaculaires | 9 |

| | |
|---|-----------|
| 3. Description botanique..... | 9 |
| 5. Propriétés thérapeutiques | 10 |
| 6. Composition Chimique | 10 |
| 6.1. Graines..... | 10 |
| 6.2. Pulpe | 10 |
| 6.3. Ecorces..... | 10 |
| 6.5. Fleurs | 11 |
| 7. Période de récolte et conservation | 12 |
| 8. Usage du figuier de barbarie | 12 |
| 9. Extraction d’huile de figuier de barbarie | 12 |
| 9.1. Extraction assistée par micro-onde..... | 12 |
| 9.2.Extraction par solvant..... | 13 |
| 9.3. Extraction par pression à froid..... | 13 |

Chapitre III : Plans d'expériences

| | |
|--|-----------|
| 1. Généralité..... | 14 |
| 2. Notions statistiques | 14 |
| 2.1. Statistique | 14 |
| 2.2. Population..... | 14 |
| 2.3. Individu Statistique..... | 15 |
| 2.4. Echantillon..... | 15 |
| 2.5. Variable | 15 |
| 3. Notion d’expérience..... | 15 |
| 4. Intérêt des plans d’expériences..... | 16 |
| 5. Notion de modélisation mathématique..... | 16 |
| 6. Type de plans d’expériences | 16 |

| | |
|--|-----------|
| 6.1. Plans factoriels complets | 16 |
| 6.2. Plans factoriels fractionnaires..... | 17 |
| 6.3. Plans non factoriels..... | 17 |
| 7. Construction d'une matrice factorielle | 17 |

Partie pratique

| | |
|--|-----------|
| 1. Matériel et méthodes | 18 |
| 1.1. Matériel..... | 18 |
| 1.1.1. Matières premières..... | 18 |
| 1.1.2. Réactifs | 19 |
| 1.1.3. Appareillage et équipements | 19 |
| 1.1.4. Verrerie et autres..... | 20 |
| 1.2. Méthodes | 20 |
| 1.2.1. Plans d'expériences..... | 20 |
| 1.2.1.1. Choix des facteurs | 21 |
| 1.2.1.2. Construction de la matrice..... | 21 |
| 1.2.2. Extraction | 22 |
| 1.2.2.1. Extraction assistée par ultrasons | 22 |
| 1.2.3. Analyse quantitative..... | 24 |
| 1.2.3.1. Préparation des solutions..... | 24 |
| 1.2.3.2. Dosage des polyphénols totaux | 25 |
| 1.2.4. Analyse qualitative..... | 27 |
| 1.2.4.1. Conditions chromatographiques..... | 27 |
| 1.2.4.2. Préparation des solutions..... | 27 |
| I. Résultats et discussion..... | 28 |
| I.1. Résultats | 28 |
| I.1.1. Plans d'expériences | 28 |

| | |
|--|-----------|
| I.1.1.1. Plan factoriel complet | 28 |
| I.1.1.2. Validation du modèle | 30 |
| I.1.1.3. Facteurs influençant | 31 |
| I.1.1.4. Analyse des variances | 33 |
| 1.1.2. Optimisation de l'extraction..... | 34 |
| 1.1.2.1. Analyse quantitative | 34 |
| 1.1.2.2. Echantillonnage | 35 |
| 1.1.3. Analyse qualitative..... | 36 |
| I.2. Discussion | 38 |
| I.2.1 Plan d'expérience..... | 38 |
| I.2.1.1. Choix du plan d'expérience | 38 |
| I.2.1.2. Validation du plan d'expérience | 38 |
| I.2.2. Analyse quantitative | 39 |
| I.2.2.1. Courbe d'étalonnage | 39 |
| I.2.2.2. Dosage des polyphénols totaux | 39 |
| I.2.2.3. Analyse qualitative | 40 |
| Conclusion générale | 41 |
| Références bibliographiques | 42 |
| Annexes | 47 |

Introduction

Opuntia ficus-indica est un cactus originaire du Mexique introduit en Afrique au 17^{ième} siècle par les espagnols. L'OFI est principalement cultivé pour prévenir l'affouillement du sol, ensuite est introduit dans l'alimentation animale en tant que substitut de fourrage et également dans des applications médicales.

Les extraits de L'OFI sont riches en principe actifs notamment les polyphénols qui ont des propriétés bénéfiques sur le taux de cholestérol et le glucose dans le sang et également des effets dermatologiques, anti-cancéreux, anti inflammatoires, anti oxydants et aussi ils apaisent le risque de développement des maladies cardiovasculaires.

Les polyphénols sont des composés organiques complexes, ils sont classés en plusieurs catégories, les acides phénoliques, coumarine, flavonoïdes, lignine, lignane, stilbène et tannin.

Ces composés attirent un intérêt croissant de la part des fabricants des produits alimentaires et aussi des fabricants des produits pharmaceutiques pour leurs vertus curatives

Les composés phénoliques sont obtenus par extraction avec différentes techniques classiques et modernes qui ont démontré leur puissance mais le rendement se révèle généralement faible.

Dans ce contexte l'objet ultime de cette étude est de développer un nouveau système d'extraction sous ultrason, cet objectif réclame l'optimisation de la méthode qui peut se faire au moyen d'un plan d'expériences factoriel complet afin de palier au faible rendement de cette extraction.

Ce manuscrit est composé de deux parties, une partie bibliographique et une partie pratique.

La partie bibliographique est morcelée en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux connaissances chimiques et pharmacologique des composés phénoliques.

Le deuxième chapitre traite les connaissances de la littérature sur le figuier de barbarie.

Le troisième chapitre présente les plans d'expériences.

La partie pratique comprend deux sections

La première section décrit le matériel et l'ensemble des méthodes utilisées dans cette étude.

La deuxième section est consacrée aux résultats obtenus et leur interprétation.

Une conclusion générale suivie des références bibliographiques sont situées en fin de manuscrit.

Partie bibliographique

Chapitre I

Composés phénoliques

1. Généralité

Les polyphénols ou composés phénoliques, sont des molécules spécifiques du règne végétal, l'élément structural fondamental est la présence d'au moins un noyau benzénique auquel est directement lié à un groupe hydroxyle libre ou engagé dans une autre fonction, ces espèces peuvent se présenter comme des monomères, polymères ou des complexes dont la masse moléculaire peut atteindre 9000 ^[1].

Ils sont divisés en plusieurs catégories : acides phénoliques, stilbène, lignine, lignane, coumarine, flavonoïdes et tannins et ils sont omniprésents dans les racines, les tiges, les fleurs, les feuilles et les fruits.

2. Propriétés physico-chimiques des polyphénols

- Le point d'ébullition des polyphénols est exceptionnellement élevé ^[2].
- Ces composés sont solides à la température ambiante ^[3].
- Ils sont légèrement solubles dans l'eau ^[4].
- Ils possèdent en général une odeur forte ^[4].

2.1. Acidité

À l'exception de la catéchine, les noyaux phénoliques des polyphénols sélectionnés sont substitués par des groupements à effet mésomère attracteur. Les groupements OH en position ortho et para du groupement à effet mésomère attracteur présentent un caractère acide renforcé^[2].

2.2. Nucléophile

La nucléophilie des composés phénoliques est portée par l'atome d'oxygène et les atomes de carbone en position ortho et para du groupement OH (suite à l'effet mésomère donneur). Cette propriété est à l'origine des réactions de substitutions électrophiles aromatiques (alkylation, acylation) régi sélective des positions ortho et para ^[5].

2.3. Propriété antioxydante

Les polyphénols peuvent réagir avec les espèces réactives de l'oxygène (anion super oxyde O_2^- , radical hydroxyde OH) pour produire des radicaux phénoxy stables. Ils peuvent aussi agir comme des antioxydants grâce à leur capacité à complexer les ions métalliques ^[6].

3. Classification des composés phénoliques

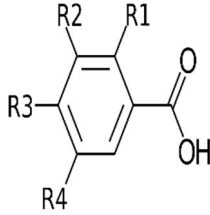
3.1. Non flavonoïdes

3.1.1. Acides phénoliques

Ce sont les dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique ^[7].

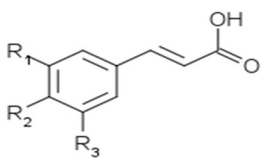
Les acides hydroxy benzoïques : Les acides hydroxy benzoïques présentent une structure en C6-C, composé d'un noyau benzénique sur lequel vient s'attacher une chaîne aliphatique à un carbone ^[8].

Tableau I: Groupes d'acides phénoliques dérivants de l'acide hydroxy-benzoïque

| Structure | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | Dénomination |
|---|----|------|----|----|----|------------------------------|
|  | H | H | H | H | H | Acide benzoïque |
| | H | H | OH | H | H | Acide para-hydroxy benzoïque |
| | H | OH | OH | H | H | Acide protocatechique |
| | H | OCH3 | OH | H | H | Acide vinylique |
| | H | OH | OH | OH | H | Acide gallique |

Les acides hydroxy cinnamiques : Les acides cinnamiques présentent une structure C6-C3 leur structure de base est un noyau benzénique avec une chaîne aliphatique à 3 carbones avec un ou plusieurs groupements hydroxyles ^[8].

Tableau II: Groupes d'acide phénoliques dérivants de l'acide hydroxy cinnamique.

| Structure | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | Dénomination |
|---|----|------|----|------|----|--------------------|
|  | H | H | H | H | H | Acide cinnamique |
| | H | H | OH | H | H | Acide p-coumarique |
| | H | OH | OH | H | H | Acide caféique |
| | H | OCH3 | OH | H | H | Acide férulique |
| | H | OCH3 | OH | OCH3 | H | Acide sinapique |

3.1.2. Stilbène

Les membres de cette famille possèdent la structure C6-C2-C6 et sont des composés phénoliques contenant au minimums deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison formant un système conjugué, ces molécules existent sous leur forme aglycone comme le resvératrol (isomère trans et cis) ou encore sous forme de glycosylée ou méthylée [9].

3.1.3. Lignine

La lignine est le polymère naturel le plus abondant dans le monde après la cellulose. Sa biosynthèse au sein de la matière végétale est assurée par un couplage de trois monomères alcools, phényle, propane. L'alcool utilisé peut être l'alcool comarilique, coniferylique et sinapylique [10].

3.1.4. Lignane

Un lignane est un composé phénolique formé de deux unités monolignols et dont la formation implique la condensation d'unité phénylpropanique (C6-C3). Il existe de très nombreuses lignines qui diffèrent pour le type de liaison entre les deux unités et les modifications qui interviennent après la dimérisation [11].

3.1.5. Coumarine

La coumarine est présente dans de nombreux végétaux, elle a une structure de base (C6-C3) dérivant des acides artho-hydrocinnamique [12].

3.2. Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des composés polys phénoliques, très répandus dans le règne végétal .Ils sont responsables de la coloration des fleurs, fruits et parfois des feuilles, le plus souvent sont sous forme d'hétéroside ou de flavonoïde [13].

Les flavonoïdes sont des composés possédant un squelette de base à 15 atomes de carbone, constitués de deux noyaux aromatiques et d'un hétérocycle central de type pyranne formant une structure C6-C3-C6 [13].

La famille des flavonoïdes peut se divisée en sous classes qui diffèrent par leurs structures chimiques.

○ Les propriétés physico-chimiques des flavonoïdes

- Les flavonoïdes sont des solides cristallisés dont la teinte varie du blanc au jaune vif
- Les hétérosides sont solubles dans l'eau surtout à chaud, l'alcool, les autres solvants organiques polaires, insolubles dans les solvants organiques apolaires.
- Les génines sont peu solubles dans l'eau et solubles dans l'éther [14]

Caractérisation

Réactions colorées

Les flavonoïdes sont caractérisés par la réaction de Cyanidine

En présence de l'alcool chlorhydrique (HCL concentré à 50% éthanol) et l'alcool isoamylique et quelques morceaux de magnésium les flavones donnent une coloration rose-orange, la coloration rose violacée indique la présence des flavonones libre et l'apparition d'une coloration rouge est signe de présence des flavonone et flavonols [15].

En présence d'acide sulfurique H_2SO_4 à 10% et l'ammoniaque NH_4OH à 50% la coloration s'accroît en milieu acide et vire au bleu en milieu alcalin indique la présence des anthocyanes [15].

Les différentes méthodes qui peuvent être utilisées pour identifier les flavonoïdes dans les plantes sont : IR, HPLC, CCM, UV visible, Spectrométrie de masse, RMN

○ Biogenèse

La voie de l'acide shikimique conduit à la formation de l'acide p-coumarique ensuite la condensation de ce dernier avec trois molécules d'acétate conduira à la formation de la chalcone et ensuite est métabolisée sous l'action de la chalcone isomérase en flavanone ^[4].

3.3. Tannins

Les tannins sont des substances poly-phénoliques de structures variées, de saveur astringente, ayant en commun la propriété de tanner la peau, c'est-à-dire la rendre imputrescible et une masse moléculaire compris entre 500 et 3000 Da ^[2].

Ils sont utilisés depuis l'Antiquité par l'homme pour le traitement des peaux d'animaux, et ont une importance économique et écologique considérable et ils sont responsables de l'astringence de nombreux fruits et légumes.

Les tannins sont également considérés comme des formes phénoliques condensées capables de se lier à la protéine en solution et de les précipiter ^[2].

Ils sont dans divers organes de la plante telle que les écorces, le bois, les feuilles, les fruits, les racines et la graines et leur teneur est souvent élevée 10 à 70%.

Il est classique de distinguer trois grands groupes de tannins, différents à la fois par leur réactivité chimique et par leur composition : Tannin hydrolysable, tannin condensé, tannoïde divers.

○ Propriétés physico-chimiques

- Les tannins sont des corps généralement amorphes se dissolvent dans l'eau sous forme de solution colloïdale.
- Ils sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans les solvants organiques apolaires.
- Les tannins sont précipités par de nombreux réactifs ; ils précipitent avec les sels de métaux lourds : le fer, plomb, zinc, cuivre.
- Avec les sels ferriques on obtient des précipités colorés différemment selon la nature des tannins
- Les tannins hydrolysables et tannins condensés peuvent être distingués sur la base de leur comportement en milieu acide à chaud.

- **Biogénèse**

Après une oxydation l'acide shikimique se transforme en acide 5-dihydroshikumique ensuite une déshydratation qui conduira à l'acide gallique ^[4].

4. Biosynthèse des composés phénoliques

Il existe deux voies biogénétiques conduisant aux composés aromatiques

4.1. Synthèse des polyphénols par voie d'acide shikimique

Cette voie conduisant aux dérivés du phénylpropane.

Acide shikimique et l'acide énoypyruvique se condensent pour conduire à l'acide chorismique ce dernier se réarrange en acide préphénique, après une oxydation la formation de l'acide p-hydroxyphénylpyruvique qui conduira à l'acide cinnamique.

4.2. Synthèse des polyphénols par voie de l'acétate

La condensation de plusieurs unités de l'acétate conduit à la formation de l'acide poly B cétonique qui se cyclise

5. Propriétés thérapeutiques

Diverses études ont montré qu'il existe une corrélation inverse entre la consommation d'aliments riches en polyphénols et le risque de développement des maladies tel que le cancer, maladies cardiovasculaires et les inflammations...

6. Pharmacocinétique

Absorption

La plupart des polyphénols sont présents dans la nourriture sous forme d'ester, glycoside ou polymères qui ne peuvent pas être absorbés dans la forme native. Au cours de l'absorption ils subissent des modifications étendues : ils sont conjugués dans les cellules intestinales ^[17].

Métabolisme

Suite à leur absorption, les polyphénols vont subir trois types de conjugaison : méthylation, glucuronidation et sulfatation au niveau de l'intestin grêle puis du foie.

Au niveau des tissus (foie et rein), des enzymes de biotransformation agissent directement sur les flavonoïdes aglycones ainsi que sur des métabolites coliques absorbés ^[16].

Distribution

Les concentrations des polyphénols atteintes après leur consommation varient hautement selon la nature du polyphénol et la source de la nourriture. Les concentrations des flavonoïdes plasmatiques intactes dépassent rarement une mole et l'entretien d'une haute concentration de polyphénol dans le plasma exige l'ingestion répétée avec le temps, en fait les concentrations maximales sont atteintes plus souvent 1-2h après ingestion [17].

Les polyphénols sont capables de pénétrer dans les tissus, en particulier dans lesquels ils sont métabolisés. La détermination de la biodisponibilité des métabolites des polyphénols dans les tissus est beaucoup plus importante que la connaissance de leurs concentrations du plasma [17].

Elimination

Les polyphénols et leurs dérivés sont éliminés principalement dans l'urine et la bile. Il est plus possible que les grands métabolites conjugués sont éliminés dans la bile alors que les plus petites telles que les mono sulfates sont excrétées préférentiellement dans l'urine [17].

Chapitre II

Le figuier de barbarie

1. Généralité

Aujourd'hui on assiste à un regain d'intérêt pour le figuier de barbarie, il est devenu très répandu dans les paysages d'Algérie surtout dans le nord-est du pays au vu de son importance socio-économique et environnementale et sa lutte contre la dégradation des sols.

2. Noms Vernaculaires

Il existe plusieurs appellations selon les différentes régions, dans les régions arabophones on dit El handi, Karmous neçara et Aknari, dans les régions berbères on dit Troumoucht, Laesa, Lyiroumiyin, Afroug et Takarmouth. On note plusieurs noms communs Oponce, Fiquier d'Inde, Cactus et Nopal ^[18].

3. Description botanique

Le figuier de barbarie est une plante robuste qui peut mesurer jusqu'à 5 mètres de hauteur avec un tronc épais et ligneux. Ses articles aplatis en forme de raquettes de couleur vert mat, ayant une longueur de 30 à 50 cm et une largeur de 15 à 30 cm, sont couverts de petites aréoles qui sont espacées et porteuses de poils irritants et d'épines courtes ^[19].

Les fleurs jaunes sont composées de nombreux sépales gras et de pétales ovales pointus en quantité indéterminée et donne naissance à des fruits, La saveur de la fleur est astringente ^[26].

Le fruit à paroi extérieure épaisse, coriace, fortement garnie d'aréoles à poils irritants accrescents en fruit. Celui-ci est sucré et comestible une fois décortiqué ^[18].

4. Classification botanique du figuier de barbarie

La position systématique du figuier de barbarie est la suivante.

Tableau III: Classification botanique du figuier de barbarie ^[20]

| | |
|---------------------|----------------------|
| Règne | Plantae |
| Sous règne | Tracheobionta |
| Division | Magnoliophyta |
| Classe | Magnoliopsida |
| Sous-classe | Caryophyllidae |
| Ordre | Caryophyllales |
| Famille | Cactaceae |
| Sous-famille | Opuntioideae |
| Tribu | Opuntieae |
| Genre | Opuntia |
| Sous-genre | Platyopuntia |
| Espèce | Opuntia ficus indica |

5. Propriétés thérapeutiques

La figue du Mexique est comestible, est un anti diarrhéique, anti inflammatoire^[21].

Les extraits de la plante sont présents dans la composition de nombreux produits cosmétiques. Préparation des crèmes et des pommades ^[22],ils ont également un effet anti cancéreux,anti-Hyperlipidémique et anti-Hyperchololérolémique.

6. Composition Chimique

6.1. Graines

Les graines de la figue de barbaries sont constitués principalement des acides phénoliques mais également d'autres composés et sont représentés dans le tableau ci-dessous

Tableau IV: Composition chimique des graines ^[22]

| Les constituants | Quantité mg/100g |
|---|------------------|
| Acides phénoliques totaux | 48-89 |
| Isomère 1 de feruloyl-saccharose | 7,37-17,62 |
| Isomère 2 de feruloyl-saccharose | 2,9-17,1 |
| Sinpoyl-diglucoside | 12,6-23,4 |
| Flavonoïdes totaux | 1,5-2,6 |
| Tannins totaux | 4,1-6,6 |

6.2. Pulpe

Composition chimique de la pulpe est la suivante.

Tableau V :Composition chimique de la pulpe^[22].

| Les constituants | La masse mg/100g |
|----------------------------------|------------------|
| Acides phénoliques totaux | 218,8 |
| Quercétine | 9 |
| Isorhamnétine | 4,94 |
| Kaempférol | 0,78 |
| Lutéoline | 0,84 |
| Glycoside d'isorhamnétine | 50,6 |
| Kaempférol | 2,7 |

6.3. Ecorces

Les écorces renferment une quantité notable des polyphénols et dont la composition est résumée ci-dessous.

Tableau VI:Composition chimique des écorces^[22].

| Les constituants | Quantité mg/100g |
|---------------------------|------------------|
| Acides phénoliques totaux | 45,7 |
| Flavonoïdes totaux | 6,95 |
| Kaempférol | 0,22 |
| Quercétine | 4,32 |
| Isorhamnetine | 2,41-91 |

6.4. Cladodes

Les cladodes sont constitués principalement de Narcissine et Coumarique et la composition chimique détaillée est dans le tableau ci-dessous.

Tableau VII: Composition chimique des cladodes^[22].

| Les constituants | Quantité mg/100g |
|----------------------------|------------------|
| Acide gallique | 0,64-2,37 |
| Coumarique | 14,08-16,18 |
| 3,4-dihydroxybenzoïque | 0,06-5,02 |
| 4-hydroxybenzoïque | 0,5-4,72 |
| Acide férulique | 0,56-34,77 |
| Acide salicylique | 0,58-3,54 |
| Isoquercétine | 2,29-39,67 |
| Isorhamnetin-3-O-glucoside | 4,59-32,21 |
| Nicotiflorine | 2,89-146,5 |
| Rutine | 2,36-26,17 |
| Narcissin | 14,69-137,1 |

6.5. Fleurs

La composition chimique des fleurs est la suivante.

Tableau VIII:Composition chimique des fleurs^[22].

| Les constituants | Quantité mg/100g |
|------------------------------|------------------|
| Acide gallique | 1630-4900 |
| Quercétine-3-O-Rutnoside | 709 |
| Kaempférol-3-O-Rutinoside | 400 |
| Quercétine-3-O-Rutinoside | 447 |
| Isorhamnetin-3-O-Robinoside | 4269 |
| Isorhamnetin-3-O-Galactoside | 979 |
| Isorhamnetin 3-O-Glucoside | 724 |
| Kaempferol 3-O-Arabinoside | 324 |

7. Période de récolte et conservation

La récolte se fait manuellement ou à l'aide de roseaux fondue à l'extrémité [18].

Tableau IX:Période de récolte et conservation de figuier de barbarie.

| | Période de récolte | Conservation |
|---------------|--------------------|--------------|
| Fruits | Juillet, aout | Frais |
| Fleurs | Mai | Sèches |

8. Usage figue de barbarie

Dans le figuier de Barbarie rien n'est à jeter que ce soient les résidus des raquettes ou des fruits, chaque partie de la plante constitue un excellent fertilisant [23].

Tableau X:Usage du figuier de barbarie

| Aires commerciales | Usages spécifiques |
|-------------------------------|--|
| Production alimentaire | Fruits, jus de fruits, extraction d'huile des graines |
| Production d'énergie | Alcool, biomasse fraîche |
| Aliment de bétail | Fourrage, déchets des fruits |
| Usage médical | Fleurs pour les diurétiques, cladodes pour les diabètes |
| Usage agronomique | Fixation du sol, source d'eau complémentaire, brise-vent |
| Colorants | Betalaines dans les fruits, acide carminique |

9. Extraction d'huile de figuier de barbarie

Il existe plusieurs techniques d'extraction d'huile de figuier de barbarie et elles peuvent être conventionnelles ou nouvelles et parmi les méthodes déjà effectuées sur cette plante on peut citer l'extraction assistée par micro-ondes, extraction par solvant et extraction par pression à froid.

9.1. Extraction assistée par micro-ondes.

Le processus d'extraction assistée par micro-ondes est comme suit :

10 g des fruits de figuier de barbarie ont été extraites dans l'eau déminéralisée dans un rapport fruit/eau de 1 :10 , puis placés dans un récipient d'extraction en PTFE. L'EAM a été réalisée à l'aide d'un appareil à micro-ondes.

Enfin, le récipient a été refroidi à température ambiante, filtré et lyophilisé [24].

9.2. Extraction par solvant

Les graines ont été mixés dans un moulin à céréales. L'huile a été extraite de la poudre dans un Soxhlet pendant 7 h à l'hexane ; après élimination du solvant au rotavapor, l'huile a été récupérée, pesée et conservée à une température de -20°C [25].

Le rendement issu de cette méthode d'extraction est **11,86%**.

9.3. Extraction par pression à froid

Les graines ont été passées dans une presse à huile à vis sans fin IBG Monforts Oekotec qui provoque une pression croissante à environ 60°C ; l'huile a été récupérée, décantée, pesée puis conservée à une température de -20°C [25].

Le rendement issu de cette méthode d'extraction est **8.08%**.

Chapitre III

Plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt y , et des variables x [26].

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse.

1. Généralité

Le plan d'expérience constitue selon le mot de R. FISHER un essai technologique d'utilisation maximal des données depuis son invention vers 1935, le domaine a connu un développement considérable surtout dans les 30 années qui ont suivies. Les premiers scientifiques qui ont posés le problème d'organisation des essais sont des agronomes [27].

2. Notions statistiques

2.1. Statistique

La statistique est un ensemble de méthodes permettant de dégager les caractéristiques ou la répartition des objets en fonction de critères d'étude déterminés, ces méthodes tirent leurs justifications théoriques de certaines constructions mathématiques [28].

2.2. Population

La population est la collection d'objets ou de personnes étudiées [28].

- **Statistique d'une population :**

Erreur

L'erreur est la différence entre une valeur approximative et une valeur réelle.

Moyenne

Elle est donnée par la relation suivante :

$$moy = \bar{y} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{n}$$

Variance

Elle est donnée par la relation suivante :

—

$$\text{var } y = \sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \bar{y})^2}{n-1}$$

Ecart type

Il est donné par la relation suivante :

$$\text{Ecart type} = \sigma = \sqrt{\text{var } y}$$

2.3. Individu Statistique

L'individu statistique c'est tout objet ou personnes sur lesquels porte l'étude [28].

2.4. Echantillon

Echantillonnage consiste à choisir des individus de la population générale suivant certaines contraintes [28].

2.5. Variable

La variable est un paramètre étudié sur un individu, une ou plusieurs variables peuvent être associées sur un individu. Les variables peuvent être de nature variée :

- Variables qualitatives et quantitatives.
- Variables indépendantes et variable dépendantes.
- Variables contrôlées et non contrôlées.

Variable qualitative est la variable statistique dont les valeurs s'expriment de façon littérale, sur lesquelles les opérations arithmétiques comme le calcul de la moyenne n'ont pas de sens.

Variable quantitative est la variable statistique dont les valeurs s'expriment par des nombres, sur lequel les opérations arithmétiques comme le calcul de moyenne ont un sens.

3. Notion d'expérience

L'expérience et sa planification jouent un rôle important dans la démarche statistique et est l'une des façons de construire le savoir car elle a permis à l'homme de progresser et de répondre à des questions qu'il se posait.

Dans le langage scientifique l'expérience fait provoquée ou attendu pour vérifier une hypothèse, loi et arriver ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se passent les choses.

Dans le langage classique l'expérience : épreuve, essais effectués pour étudier un phénomène [29].

4. Intérêt des plans d'expériences

L'objectif majeur des plans d'expériences est d'établir des relations de dépendance entre certains facteurs et certaines réponses et de les modéliser et on distingue divers types d'objectifs qui peuvent impliquer différentes familles de plans tels que [30].

- Dégrossir un problème
- Recherche d'un optimum
- Modélisation d'un système

5. Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus au moins élevé [26].

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij} \dots z X_i X_j \dots X_z + e$$

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

X_i : représente le niveau attribué au facteur *i* par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue.

a₀ a_i a_j : sont les coefficients du modèle mathématique adopté à priori.

e : c'est le manque d'ajustement et l'erreur expérimentale.

6. Type de plans d'expériences

6.1. Plans factoriels complets

Le plan factoriel est obtenu lorsqu'au moins un essai pour chaque combinaison de facteur est réalisé.

Il est parfois nécessaire d'augmenter le nombre de niveaux d'un facteur afin de mieux maîtriser l'action de ce facteur. Dans ce cas il faut être prudent, car le nombre d'expériences augmente rapidement [31].

Le nombre d'expériences = n^p (**n** : nombre de niveaux , **p** : N-1 , **N** : nombre d'expérience)

6.2. Plans factoriels fractionnaires

Les plans fractionnaires sont très utiles et mettent en évidence l'intérêt primordial de la méthode des plans d'expériences et permet également de diminuer le nombre d'expériences nécessaires à la construction d'un modèle. Mais cependant, il est prudent de garder un certain esprit critique face aux résultats que fournissent les plans fractionnaires [31].

Le nombre d'expériences = n^{p-k} (**k** : nombre de facteurs)

6.3. Plans non factoriels

Les plans non factoriels sont fréquemment utilisés en vue de répondre à certains objectifs particuliers [29].

7. Construction d'une matrice factorielle

Dans ces plans, les facteurs ne peuvent prendre que deux niveaux distincts correspondants à (-1) et (+1) en variables codées. Le nombre d'expériences à réaliser est $N = 2^k$.

L'algorithme de Yates permet de construire ces matrices d'expériences

- Toutes les colonnes commencent par (-1).
- On alterne les (-1) et les (+1) toutes 2^{j-1} lignes pour la j colonnes.

On ajoute ensuite une colonne ou plusieurs colonnes pour reporter les résultats expérimentaux (réponses notées Y_i) [32] (A,B,C sont des facteurs).

Tableau XI: Plan factoriel complet pour trois facteurs.

| | A | B | C | Réponse |
|---|---|---|---|---------|
| 1 | - | - | - | Y_1 |
| 2 | + | - | - | Y_2 |
| 3 | - | + | - | Y_3 |
| 4 | + | + | - | Y_4 |
| 5 | - | - | + | Y_5 |
| 6 | + | - | + | Y_6 |
| 7 | - | + | + | Y_7 |
| 8 | + | + | + | Y_8 |

Partie pratique

L'étude pratique a été réalisée au laboratoire de chimie analytique du département de pharmacie de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et ce dans le but d'optimiser une méthode d'extraction des polyphénols dans les différents organes du figuier de barbarie.

1. Matériel et méthodes

1.1. Matériel

1.1.1. Matières premières

Les matières premières utilisées dans ce travail sont classés dans le tableau ci-dessous.

Tableau XII: Matières première utilisées dans le travail.

| Matière première | | Usage |
|------------------|---------------|--------------|
| Matériel végétal | Les racines | L'extraction |
| | Les raquettes | |
| | Les écorces | |
| | Les graines | |



Figure 1: Raquettes



Figure 2: Graines



Figure 3: Ecorces



Figure 4: Racine

1.1.2. Réactifs

Les réactifs utilisés dans cette étude sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau XIII: Réactifs utilisés dans le travail

| Réactifs | Masse molaire (g /mol) | Pureté (%) | Fournisseur |
|-----------------------|------------------------|------------|--------------------------|
| Ethanol | 46,07 | 100 | HONEYXELL/RIEDEL-DE HAEN |
| Eau distillée | 18,01528 | | |
| Acétonitrile | 41,05 | 99,5 | SIGMA-ALDRICH |
| Folin ciacalteu | 344,3203 | 2M | SIGMA-ALDRICH |
| Bicarbonate de sodium | 84,007 | 99 | FLUKA |

1.1.3. Appareillage et équipements

Cette étude a exigé l'utilisation de certains équipements et appareils et sont classés dans le tableau ci-dessous.

Tableau XIV: Appareillages et équipements

| Equipements | | Références | Usage |
|----------------------------|--------------|---|----------------------|
| HPLC SHIMADZU LC 20 | La pompe | LC 20 AT | Dosage qualitatif |
| | L'injecteur | SIL 20 A | |
| | La colonne | C 18 | |
| | Le détecteur | Détecteur spectrophotométrique UV-visible | |
| | L'ordinateur | | |
| Spectrophomètre UV visible | | PerkinElmer | Mesurer l'absorbance |
| Balance analytique | | KERN ALT 220-5DAM | Peser |
| Agitateur magnétique | | STUART | Homogénéiser |
| Bain ultrasons sonicateur | | Advantage-LAB | Dissolution |
| Distillateur | | | |
| Etuve | | MEMMERT | Séchage |

1.1.4. Verrerie et autres

Dans ce travail nous avons utilisé la verrerie ci-dessous.

Tableau XV: Verrerie utilisée dans le travail

| Verrerie | Autres |
|--------------------|--------------------|
| Béchers | Micropipette |
| Tubes à essai | Pissettes |
| Erlenmeyer | Spatule |
| Fioles jaugées | Papier aluminium |
| Pipettes jaugées | Papier filtre |
| Viale | Porte-tubes |
| Eprouvette graduée | Embouts |
| Verre de montre | Barreau magnétique |

1.2. Méthodes

1.2.1. Plans d'expériences

Cette étude a exigé une étude statistique pour déterminer des conditions optimales pour la réalisation de notre travail, comme il est nécessaire de développer des feuilles de calcul où nous avons opté pour un plan factoriel complet. Pour cela nous avons fixé trois facteurs Soupçonnés influents sur le rendement de l'extraction ; température, temps d'extraction et solvants et nous avons attribué deux niveaux à chaque facteurs (niveau haut, niveau bas).

Le nombre d'expériences qui a été réalisé est $2^3=8$ (3 nombre de facteur).

Cette méthodologie permet d'obtenir le maximum d'information tout en rassurant à l'expérimentateur plus de sûreté et de précision sur les résultats attendus. Elle a pour objectif d'optimiser les niveaux de facteurs étudiés pouvant influencer le rendement d'extraction.

La génération de la matrice d'expérience ainsi que l'analyse statistique des résultats ont été faites à l'aide du logiciel JMP.

1.2.1.1. Choix des facteurs

Le rendement d'extraction dépend de plusieurs paramètres tel que la température, la durée de mise sous ultrasons et le solvant d'extraction.

Le solvant est le facteur le plus influent sur le rendement d'extraction sur les différents organes et cela s'explique par le fait que la composition en polyphénols est variable d'un organe à un autre.

La température est un paramètre qui favorise l'extraction.

La durée d'extraction est variable en fonction de l'organe.

La réponse correspond à l'absorbance des polyphénols contenus dans les différents organes du figuier de barbarie.

Les facteurs ainsi que leurs niveaux ; bas et haut sont donnés par le tableau suivant.

Tableau XVI: Facteurs quantitatifs et qualitatifs

| | Facteurs | Niveau bas (-1) | Niveau haut (+1) |
|-----------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| X1 | Solvants | Eau distillée | Acétonitrile |
| X2 | Température C° | 25°C | 40°C |
| X3 | Durée (min) | 30min | 60 min |

1.2.1.2. Construction de la matrice

Nous avons réalisé le plan factoriel suivant 2^3

Tableau XVII: Matrice des effets en variables codés

| Nombre d'expérience | Configuration | Durée d'extraction | Type de solvant | Température |
|---------------------|---------------|--------------------|-----------------|-------------|
| 1 | --- | -1 | -1 | -1 |
| 2 | --+ | -1 | -1 | 1 |
| 3 | -+- | -1 | 1 | -1 |
| 4 | -++ | -1 | 1 | 1 |
| 5 | +-- | 1 | -1 | -1 |
| 6 | + - + | 1 | -1 | 1 |
| 7 | ++- | 1 | 1 | -1 |
| 8 | +++ | 1 | 1 | 1 |

Tableau XVIII: Matrice des effets en variables naturelles

| Nombre d'expérience | Configuration | Durée d'extraction | Type de solvant | Température |
|---------------------|---------------|--------------------|-----------------|-------------|
| 1 | --- | 30 min | Eau | 25°C |
| 2 | --+ | 30 min | Eau | 40°C |
| 3 | -+- | 30 min | Acétonitrile | 25°C |
| 4 | -++ | 30 min | Acétonitrile | 40°C |
| 5 | +-- | 60 min | Eau | 25°C |
| 6 | + - + | 60 min | Eau | 40°C |
| 7 | ++- | 60 min | Acétonitrile | 25°C |
| 8 | +++ | 60 min | Acétonitrile | 40°C |

1.2.2. Extraction

1.2.2.1. Extraction assistée par ultrasons

a. Principe de l'extraction assistée par ultrasons

La technologie des bains à ultrasons est basée sur des ondes mécaniques à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (>16 kHz). Ces ondes se propagent soit dans la masse d'un matériau ou sur sa surface à une vitesse caractéristique de la nature de l'onde et du matériau dans lequel elle se propage. Les effets des ultrasons sur les systèmes liquides sont principalement liés au phénomène de cavitation. Les ultrasons sont propagés par l'intermédiaire d'une série d'ondes de compression et de raréfaction induites sur les molécules du milieu traversé.

A une puissance suffisamment élevée, le cycle de raréfaction peut dépasser les forces d'attraction des molécules du liquide et la cavité peut se former à partir des noyaux de gaz

existant dans le fluide. Ces bulles, réparties dans tout le liquide, croissent au cours de quelques cycles jusqu'à atteindre une taille critique et deviennent instables et s'effondrent violemment. L'implosion des bulles de cavitation provoquent des impacts de micro-jets et des dommages induits par l'onde de choc sur la paroi cellulaire de la plante et libèrent son contenu dans le solvant.

De plus, cette implosion conduit à des accumulations d'énergie dans des points chauds qui produisent, à leur tour, des ondes d'énergie de cisaillement très élevées et des turbulences dans la zone de cavitation.

Un autre phénomène résultant de la variation de la taille des bulles et de l'effondrement ultérieur est le développement de micro-courants, associés à des gradients de vitesse élevés et à des contraintes de cisaillement qui modifient les caractéristiques du milieu.

Ce large éventail de mécanismes impliqués dans le traitement par ultrasons peut induire des effets physiques et chimiques avec plusieurs applications potentielles dans différents domaines.

Les principaux avantages de l'ultrason sont son efficacité, simplicité et son faible coût (coût de l'instrument et de l'opération). Elle peut également fonctionner à température modérée, ce qui convient aux composés thermosensibles.

Dans ce présent travail l'extraction des polyphénols dans les différents organes du figuier de barbarie est assistée aux ultrasons (EAU) consiste à une extraction solide-liquide dans un bain à ultrasons ou dans un récipient dans lequel une sonde est immergée. Les ondes utilisées pour l'UAE ont une fréquence qui varie de 20kHz à 100MHz.

Les ultrasons permettent de diminuer significativement le temps d'extraction en permettant une meilleure diffusion du solvant dans la matière végétale tout en augmentant le rendement par rapport aux méthodes conventionnelles.

b. Traitement de la matière végétale

Les raquettes et les racines ont été récoltées mai 2021 de la région Yakouren et le fruit a été récolté aout 2021.

- **Séchage**

Le séchage de la plante a été effectué naturellement à l'air libre durant 15 jours.

- **Obtention de la poudre**

Les différents organes du figuier de barbarie sont broyés finement à l'aide d'un moulin à café puis tamisés.

- **Conservation de la poudre**

La poudre a été conservée dans des flacons en verre à l'abri de la lumière et l'humidité.

c. Préparation des échantillons

Pour extraire les polyphénols des différentes parties de figuier de barbarie par ultrasons nous avons opté pour le protocole suivant.

Tableau XIX : Mode opératoire

| Organes | Graines | | Raquettes | | Racines | | Ecorces | |
|-------------------|---|--------------|------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| Masse (mg) | 20 mg | | 20 mg | | 20 mg | | 20 mg | |
| Solutions | S2 | S3 | S1 | S2 | S1 | S2 | S1 | S2 |
| Solvants | Eau distillée | Acétonitrile | Eau distillée | Acétonitrile | Eau distillée | Acétonitrile | Eau distillée | Acétonitrile |
| Protocol | Peser 20 mg de la poudre broyé de chaque organe, ajouter le solvant d'extraction (eau distillée, acétonitril) Procéder à l'extraction dans un bain a ultrason tout en variant de la durée d'extraction et la température | | | | | | | |

1.2.3. Analyse quantitative

1.2.3.1. Préparation des solutions

a. Préparation du standard d'étalonnage

Dans une fiole de 50 ml, peser 250 mg d'acide gallique et les faire dissoudre dans 20 ml d'éthanol puis compléter jusqu'au trait de jauge : S0

La gamme d'étalonnage est obtenue selon le tableau ci-dessous :

Tableau XX: Gamme d'étalonnage

| Solutions étalons | S1 | S2 | S3 | S4 |
|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Dilution | Dilution 1/5 de la solution S0 | Dilution 1/10 de la solution S0 | Dilution 1/25 de la solution S0 | Dilution 1/50 de la solution S0 |

| | |
|------------------|--|
| Protocole | A l'aide d'une pipette jaugée, prélever respectivement un volume V de la solution S0 dans une fiole de 50 ml, compléter au trait de jauge avec l'eau distillée |
|------------------|--|

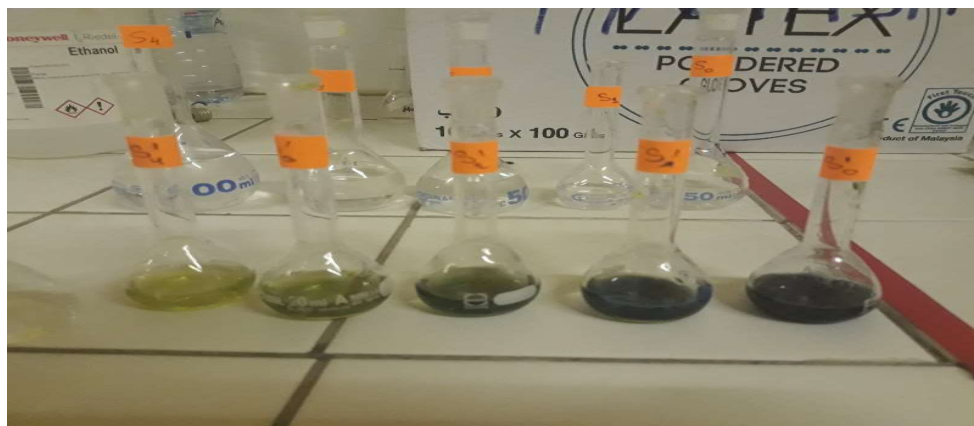


Figure 5 : Solutions étalons

b. Préparation de la solution sodique

Dans une fiole jaugée de 100 ml faire dissoudre 10 g de Na_2CO_3 dans l'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée

c. Préparation du blanc

- Prélever à l'aide d'une pipette jaugée 1ml d'eau distillée
- Ajouter 1ml d'éthanol
- Ajouter 1ml du folin, laisser agir pendant 3 mins
- Ajouter 1ml de la solution carbonate disodique Na_2CO_3 (aq)

1.2.3.2. Dosage des polyphénols totaux

L'étude bibliographique nous indique que le dosage des polyphénols totaux a été effectué selon plusieurs méthodes et elles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Toutes les méthodes ont été essayées, le choix de la méthode de dosage été établie selon la courbe d'étalonnage de l'acide gallique ayant un coefficient de détermination proche de 1.

Tableau XXI: Méthodes de dosage qui ont été effectuées

| | V volume de l'extrait | Volume de FC | Temps | Température | Volume de bicarbonate de sodium |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------|-------|-------------|---------------------------------|
| 1^{ère} méthode | 200µL à 0,2 ml H ₂ O | 1ml | 2h | T ambiante | 0,8 ml 7,5% |
| 2^{ème} méthode | 1g/l | 5ml | 30min | T ambiante | 4 ml 75g/l |
| 3^{ème} méthode | 1ml | 5ml | 2h | 23 C° | 15ml 20% |
| 4^{ème} méthode | 1µl | 5ml | 30min | T ambiante | 10ml |
| 5^{ème} méthode | 200µl | 1ml | 30min | T ambiante | 800µl 7,5% |
| 6^{ème} méthode | 0 à 300µg/l | 100µl | | 37 C° | 80µl |
| 7^{ème} méthode | 30µl | 2.5ml | 15min | 50 C° | 2 ml 75g/l |
| 8^{ème} méthode | 1ml | 100µl | 30min | T ambiante | 2ml 2% |
| 9^{ème} méthode | 0.2ml | 1ml | 20min | 70 C° | 18.8ml |

La méthode de dosage choisie est présentée dans le schéma ci-dessous :

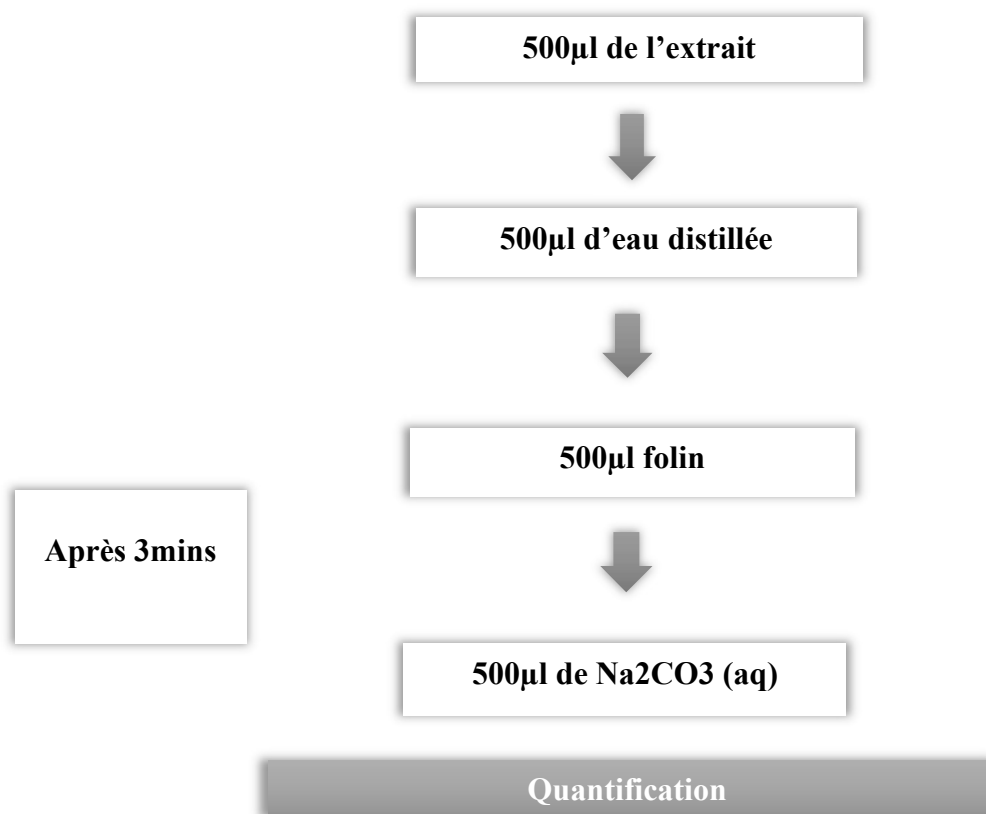


Figure 5: Dosage des polyphénols totaux selon la méthode de folin ciacalteu

1.2.4. Analyse qualitative

1.2.4.1. Conditions chromatographiques

Les conditions chromatographiques issue de la mise au point de la méthode sont présentées

Dans le tableau XXII.

Tableau XXII: Conditions chromatographiques

| | | |
|-----------------------|---|--------------------------------------|
| Colonne | Longueur | 25 cm |
| | Diamètre | 4,6 mm |
| | Taille des particules | 5 µm |
| | Phase stationnaire | Gel de silice octadecylesilyle (C18) |
| Détection | Spectrophotomètre UV-visible 280nm et 230nm | |
| Volume injecté | 10 µl | |
| Débit | 1,2 ml/min | |
| Phase mobile | Phase A : Solution d'acide formique à 0,1% Phase B : Acétonitrile | |
| Mode d'élution | Mode gradient : 0-3,2min : Phase B : 4% 3,2-32min: Phase B :4 → 100% 32-34,4min: Phase B :100% 34,4-36min: Phase B :100 → 4% 40-46min: Phase B :4% | |
| Température | Ambiante | |

1.5.1.2. Préparation des solutions

a. Solutions standards

Pour la préparation des solutions standards nous avons suivi le mode opératoire suivant :

Dans des fioles de 25 ml peser 25 mg de chaque standards (Acide gallique, acide cinnamique, acide caféique et acide p-coumarique)

Ajouter de l'eau distillée, agiter afin de les faire dissoudre puis compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- **Dilution**

A l'aide d'une pipette jaugée prélever un volume de 5 ml de chaque solution, dans des fioles de 25 ml puis compléter jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

b. Solutions échantillon

Pour la préparation des solutions échantillon nous avons opté pour le protocole suivant :

Dans des fioles de 50 ml peser 50 mg de chaque organe du figuier de barbarie (Raquettes, écorces, racines, graines).

Ajouter de l'eau distillée, agiter pendant 15 mins à l'aide d'un agitateur puis compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et filtrer.

- **Dilution**

A l'aide d'une pipette jaugée prélever 5 ml de chaque solution (solution raquettes, racine, écorces et graines) dans des fioles de 25 ml puis compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

I. Résultats et discussion

I.1. Résultats

I.1.1. Plans d'expériences

I.1.1.1. Plan factoriel complet

Les données obtenues ainsi que la réponse analytique pour chaque organe sont résumées dans les tableaux suivants :

- **Raquettes**

Tableau XXIII: Résultats obtenus pour les raquettes

| N° de l'expérience | Durée d'extraction | Solvant | Température | Rendement |
|--------------------|--------------------|---------|-------------|-----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 12,25% |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 14,54% |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 8,62% |
| 4 | -1 | 1 | 1 | 17,11% |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 12,3% |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 15,70% |
| 7 | 1 | 1 | -1 | 9,15% |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 18,03% |

- Ecorces

Tableau XXIV: Résultats obtenus pour les écorces

| N° de l'expérience | Durée d'extraction | Solvant | Température | Rendement |
|--------------------|--------------------|---------|-------------|-----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 5,87 |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 11,17 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 8,89 |
| 4 | -1 | 1 | 1 | 17,11 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 7 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 11,68 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | 10,97 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 18,49 |

- Graines

Tableau XXV: Résultats obtenus pour les graines

| N° de l'expérience | Durée d'extraction | Solvant | Température | Rendement |
|--------------------|--------------------|---------|-------------|-----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 20,91 |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 27,39 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 14,07 |
| 4 | -1 | 1 | 1 | 15,15 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 31,51 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 33,67 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | 19,07 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 19,78 |

- Racines

Tableau XXVI: Résultats obtenus pour les racines

| N° de l'expérience | Durée d'extraction | Solvant | Température | Rendement |
|--------------------|--------------------|---------|-------------|-----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 3,87 |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 4,65 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 10,40 |
| 4 | -1 | 1 | 1 | 12,64 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 4,40 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 5,20 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | 11,68 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 13,63 |

I.1.1.2. Validation du modèle

Afin de valider le modèle obtenu, il faut d'abord procéder à la vérification de l'adéquation du modèle mathématique et la détermination des paramètres significatifs ainsi que l'analyse des variances.

Les figures ci-dessous correspondantes aux différents organes du figuier de barbarie donnent une première évaluation du modèle établie, une dispersion homogène est constatée rapprochée de la droite de régression. Ceci est traduit par le coefficient de détermination proche de 0,99 qui représente la capacité du modèle à prédire les résultats.

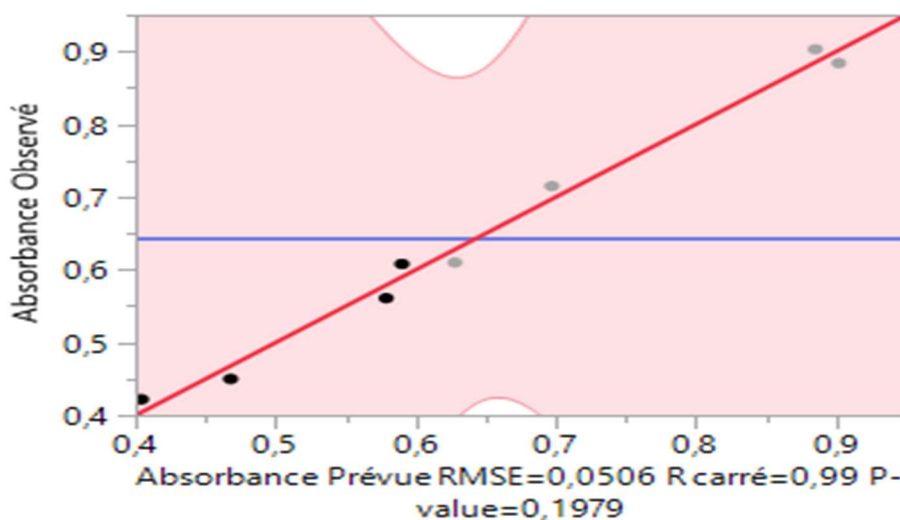


Figure 6: Courbe linéarité de la méthode pour les raquettes

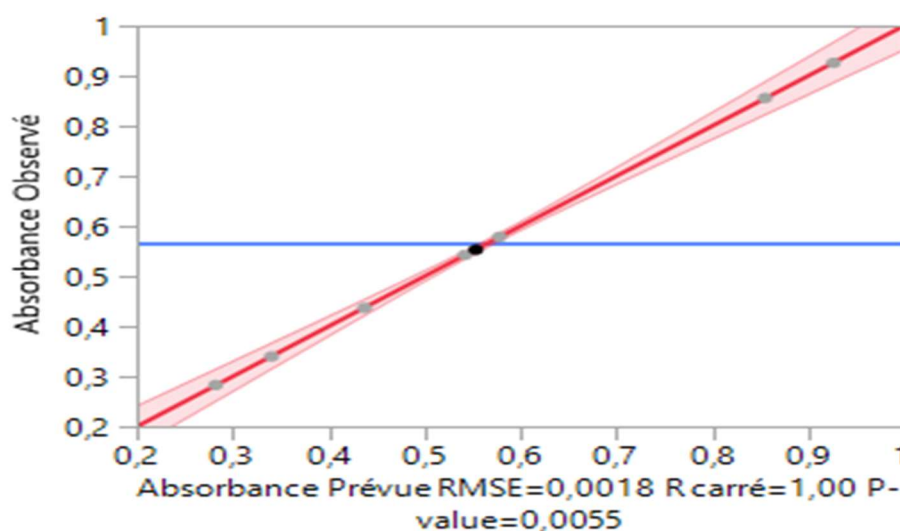


Figure 7: Courbe linéarité de la méthode pour les écorces

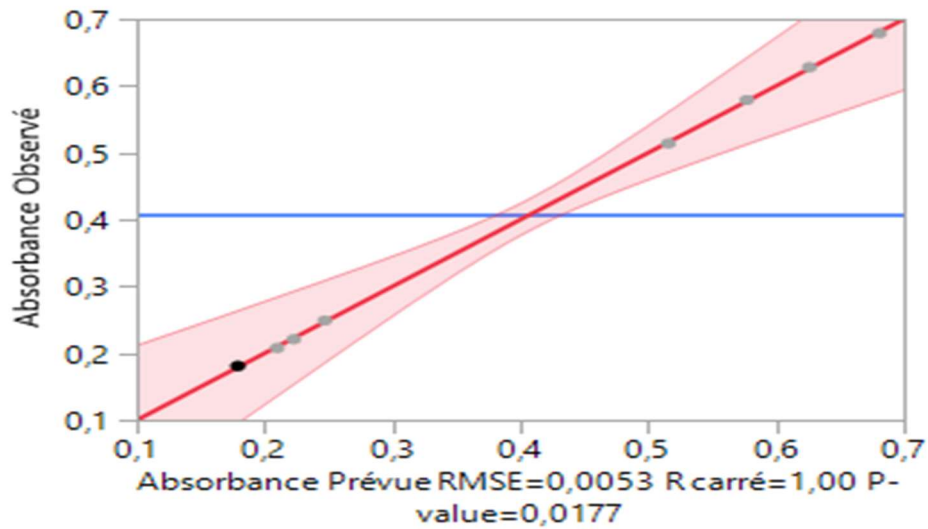


Figure 8: Courbe linéarité de la méthode pour les racines

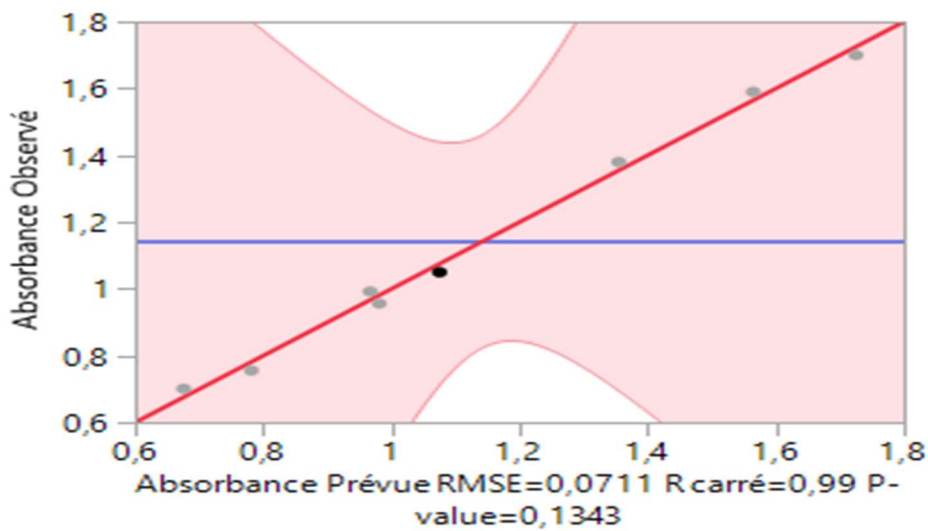


Figure 9: Courbe linéarité de la méthode pour les graines

I.1.1.3. Facteurs influençant

Facteurs influençants et non influençants sur l'extraction des polyphénols présents dans les différents organes du figuier de barbarie sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

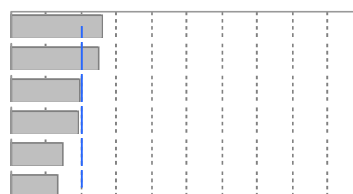
Tableau XXVII: Facteurs influençant et non influençant sur l'extraction des polyphénols présents dans les différents organes du figuier de barbarie

Raquettes

| Source | Log Worth |
|--------------------------------|-----------|
| Température | 1,073 |
| Température*Solvant | 0,926 |
| Solvant | 0,342 |
| Température*Durée d'extraction | 0,335 |
| Durée d'extraction*Solvant | 0,224 |
| Durée d'extraction | 0,022 |

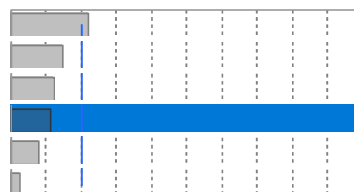
Ecorce

| Source |
|------------------------------------|
| Température |
| solvant d'extraction |
| solvant d'extraction*température |
| Durée d'extraction |
| Durée d'extraction*solvant d'extra |
| Durée d'extraction*température |



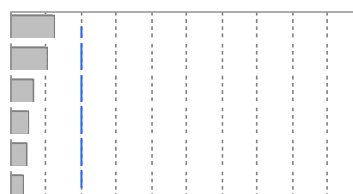
Racine

| Source |
|---------------------------------|
| solvant |
| température |
| durée d'extraction |
| solvant *température |
| durée d'extraction *solvant |
| durée d'extraction *température |



Graines

| Source |
|--------------------------------|
| Solvant |
| Durée d'extraction |
| Température |
| Durée d'extraction*solvant |
| solvant*température |
| Durée d'extraction*température |



Au seuil de 5% les facteurs significatifs pour les différents organes du figuier de barbarie sont la durée d'extraction la température et solvant d'extraction.

I.1.1.4. Analyse des variances

L'analyse de la variance nous permet de voir si les variables retenues pour la modélisation ont dans leur ensemble un effet significatif sur la réponse. Les modèles avec des valeurs p-value proches de zéros sont statistiquement significatifs et considéré comme étant appropriés pour décrire la réponse étudiée correspondante. Si le F de Fisher expérimental est supérieur au F_0 de la table le modèle est jugé valide. Les résultats de l'analyse de la variance sont les suivants :

Tableau XXVIII: Résultats de l'analyse de la variance des raquettes

| Variation due à | DDL | F_C | F_0 | Somme des carrés | Carré moyen | p-Value |
|-----------------|-----|----------|-------|------------------|-------------|---------|
| Régressions | 6 | 254,9516 | 2,57 | 0,22104300 | 0,036841 | 0,04 |
| Résidus | 1 | | | 0,00014450 | 0,000144 | |
| Total | 7 | | | 0,22118750 | 0,97773388 | |

Tableau XXIX: Résultats de l'analyse de la variance des racines

| Variation due à | DDL | F_C | F_0 | Somme des carrés | Carré moyen | p-Value |
|-----------------|-----|-------|-------|------------------|-------------|---------|
| régression | 6 | 1861 | 2,57 | 0,31406575 | 0,052344 | 0,001 |
| Résidus | 1 | | | 0,00002813 | 0,000028 | |
| Total | 7 | | | 0,31409388 | 0,97773388 | |

Tableau XXX: Résultats de l'analyse de la variance des écorces

| Variation due à | DDL | F_C | F_0 | Somme des carrés | Carré moyen | p-Value |
|-----------------|-----|-------|-------|------------------|------------------------|---------|
| régression | 6 | 1932 | 2,57 | 0,36235475 | 0,060392 | 0,0055 |
| Résidus | 1 | | | 0,00000313 | $3,125 \times 10^{-6}$ | |
| Total | 7 | | | 0,36235788 | | |

Tableau XXXI: Résultats de l'analyse de la variance des graines

| Variation due à | DDL | F_C | F_0 | Somme des carrés | Carré moyen | p-Value |
|-----------------|-----|---------|-------|------------------|-------------|---------|
| régression | 6 | 32,1010 | 2,57 | 0,97268375 | 0,162114 | 0,0055 |
| Résidus | 1 | | | 0,00505012 | 0,505012 | |
| Total | 7 | | | 0,97773388 | 0,97773388 | |

1.1.2. Optimisation de l'extraction

1.1.2.1. Analyse quantitative

a. Courbe d'étalonnage

Les résultats de l'étalonnage sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau XXXII : Les absorbances en fonction des concentrations en acide gallique

| Concentration en acide gallique (mg/ml) | L'absorbance |
|---|--------------|
| 0,05 | 0,0174 |
| 0,1 | 0,023 |
| 0,2 | 0,1 |
| 0,5 | 0,2214 |
| 1 | 0,57 |

La courbe d'étalonnage est présentée dans la figure ci-dessous :

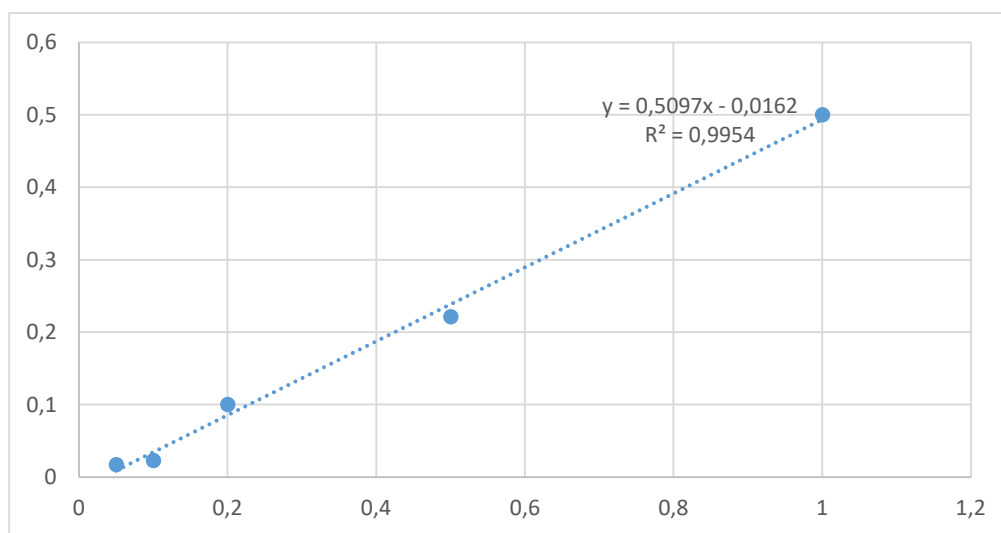


Figure 10: Courbe d'étalonnage

Comparaison de l'ordonnée à l'origine avec zéro selon le test de student est présenté dans le tableau ci-dessous :

| | |
|--------------------------------|--------------|
| T calculé | 2,52 |
| T₀ (0,05 ;4) | 2,776 |
| Ddl | 4 |

1.1.2. 2.. Echantillonnage

Tableau XXXIII: Données obtenus pour les solutions échantillons

| Organe | Type de solvant | température | durée | Masse | Absorbance | Rendement |
|-----------|-----------------|-------------|-------|---------|------------|-----------|
| Raquettes | Eau distillée | 40°C | 60min | 3,14 mg | 0,782 | 15,70% |
| | | | 30min | 2,9mg | 0,725 | 14,54% |
| | | 25°C | 60min | 2,46mg | 0,611 | 12,3% |
| | | | 30min | 2,45mg | 0,608 | 12,25% |
| | Acétonitrile | 40°C | 60min | 3,61mg | 0,903 | 18,03% |
| | | | 30min | 3,42mg | 0,856 | 17,11% |
| | | 25°C | 60min | 1,83mg | 0,450 | 9,15% |
| | | | 30min | 1,72mg | 0,423 | 8,62% |
| Ecorces | Eau distillée | 40°C | 60min | 2,34mg | 0,579 | 11,68% |
| | | | 30min | 2,23mg | 0,553 | 11,17% |
| | | 25°C | 60min | 1,40mg | 0,340 | 7% |
| | | | 30min | 1,17mg | 0,283 | 5,87% |
| | Acétonitrile | 40°C | 60min | 3,70mg | 0,926 | 18,49% |
| | | | 30min | 3,42mg | 0,856 | 17,11% |
| | | 25°C | 60min | 2,19mg | 0,543 | 10,97% |
| | | | 30min | 1,78mg | 0,437 | 8,89% |
| Racines | Eau distillée | 40°C | 60min | 1,05mg | 0,249 | 5,20% |
| | | | 30min | 0,93mg | 0,221 | 4,65% |
| | | 25°C | 60min | 0,88mg | 0,208 | 4,40% |
| | | | 30min | 0,77mg | 0,181 | 3,87% |
| | Acétonitrile | 40°C | 60min | 2,73mg | 0,679 | 13,63% |
| | | | 30min | 2,53mg | 0,628 | 12,64% |
| | | 25°C | 60min | 2,34mg | 0,579 | 11,68% |
| | | | 30min | 2,08mg | 0,514 | 10,40% |
| Graines | Eau distillée | 40°C | 60min | 6,73mg | 1,70 | 33,67% |
| | | | 30min | 5,48mg | 1,38 | 27,39% |
| | | 25°C | 60min | 6,30mg | 1,59 | 31,51% |
| | | | 30min | 4,18mg | 1,05 | 20,91% |
| | Acétonitrile | 40°C | 60min | 3,96mg | 0,992 | 19,78% |
| | | | 30min | 3,03mg | 0,756 | 15,15% |
| | | 25°C | 60min | 3,81mg | 0,956 | 19,07% |
| | | | 30min | 2,81mg | 0,701 | 14,07% |

Plusieurs méthodes d'extraction ont été déjà effectuées sur le figuier de barbarie et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau XXXIV: Comparaison entre les rendements des extractions déjà effectuées et le rendement de la méthode choisie

| Méthodes d'extraction effectuées sur les graines | Le rendement |
|--|--------------|
| Extraction par solvant | 11,86% |
| Extraction par pression à froid | 8,08% |
| Extraction assistée par ultrasons | 33,67% |

De cette étude il ressort que l'extraction aqueuse assistée par ultrasons est la meilleure technique d'extraction des polyphénols totaux.

1.1.3. Analyse qualitative

Les chromatogrammes obtenus pour les quatre organes du figuier de barbarie sont illustrés dans les figures ci-dessous :

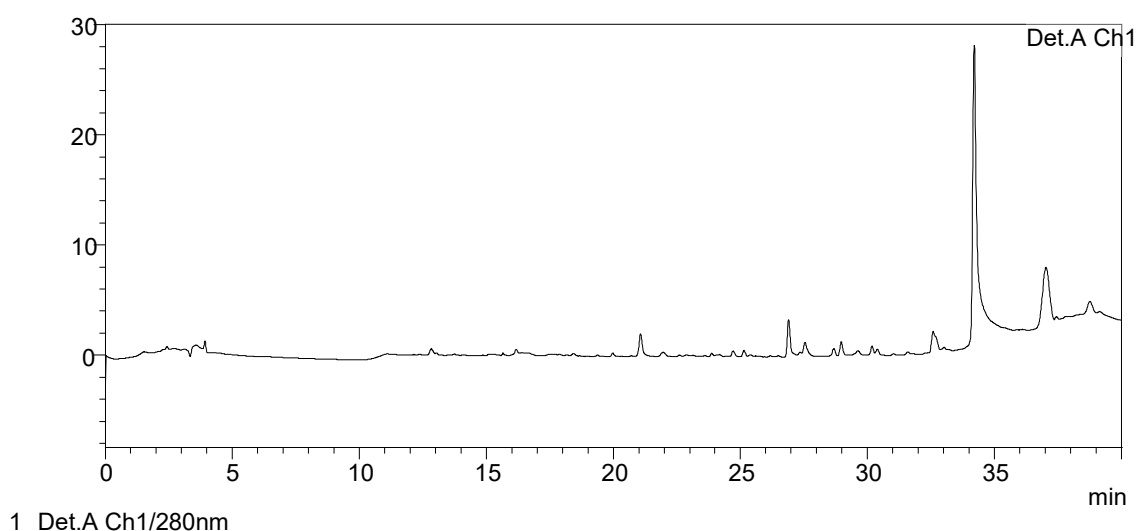


Figure 11: Chromatogramme des racines

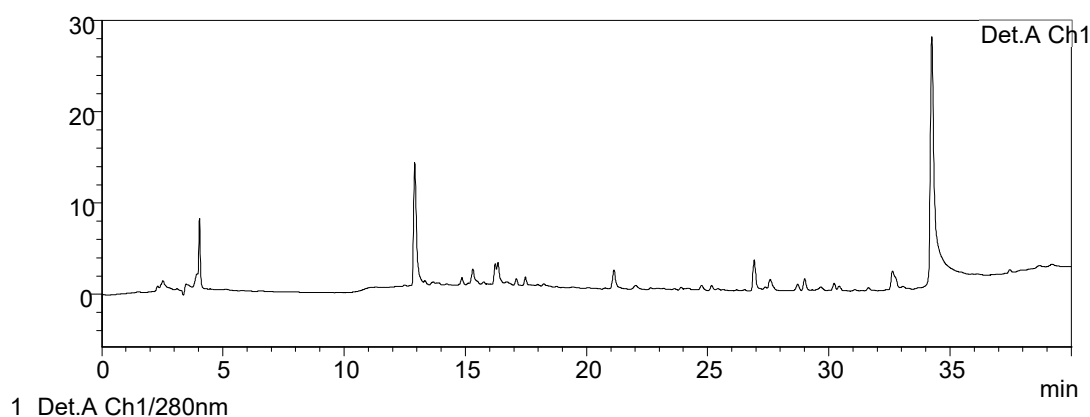


Figure 12: Chromatogramme des raquettes

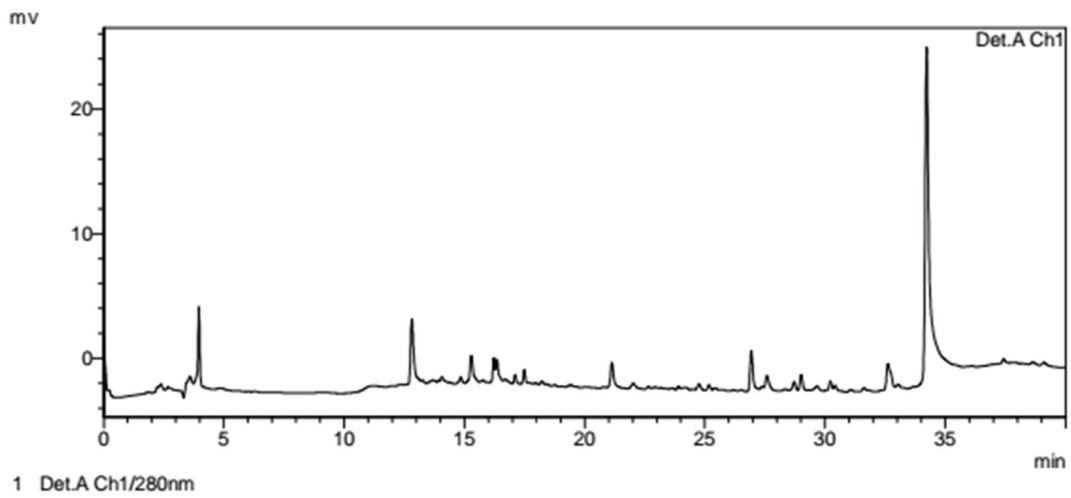


Figure 13: Chromatogramme obtenu à partir des écorces

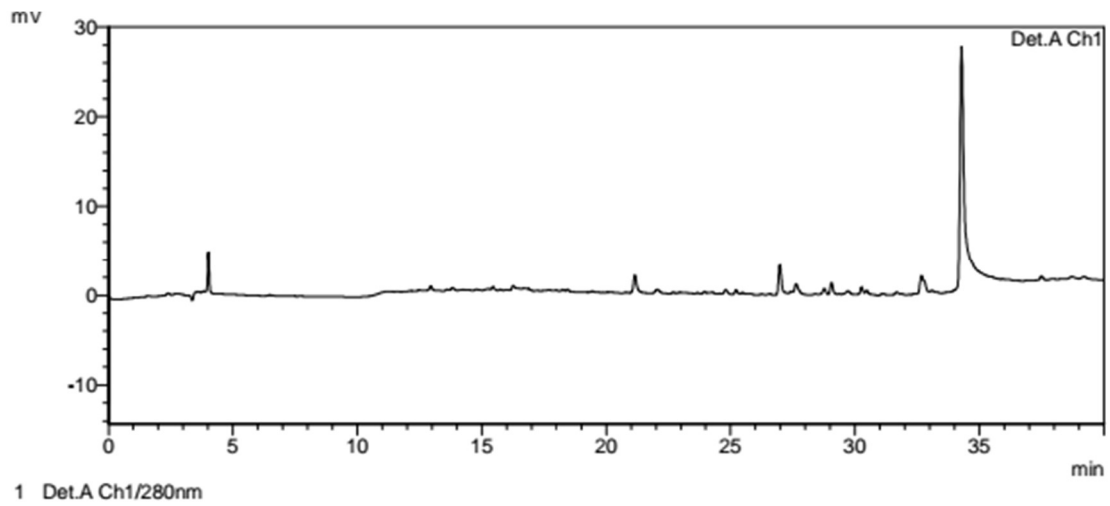


Figure 14: Chromatogramme des graines

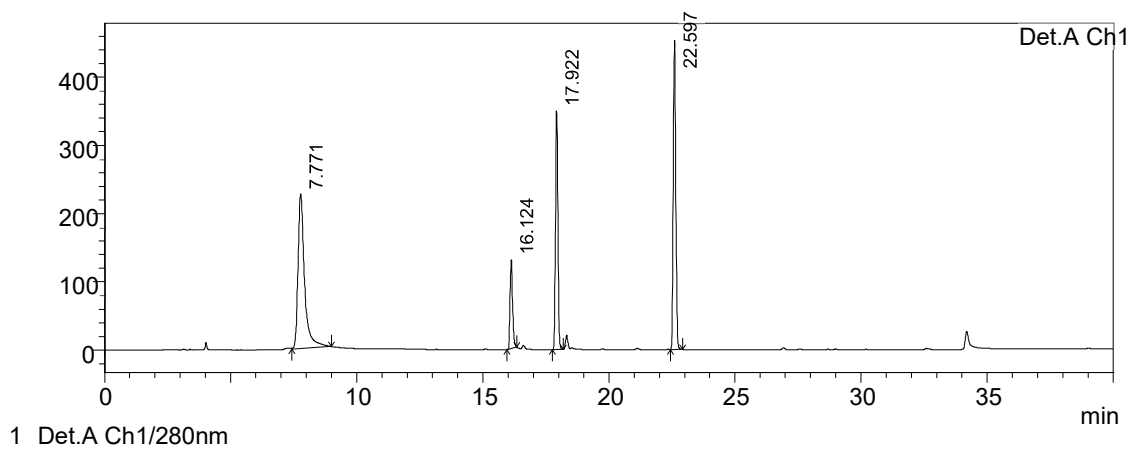


Figure 15: Chromatogramme des standards

I.2. Discussion

I.2.1 Plan d'expérience

I.2.1.1. Choix du plan d'expérience

Le plan d'expérience choisi est un plan factoriel complet à trois facteurs (Durée d'extraction, le solvant d'extraction et la température) à raison de deux niveaux par facteur : un niveau inférieur symbolisé par -1 et un niveau supérieur nommé +1

I.2.1.2. Validation du plan d'expérience

a. Adéquation du modèle

Selon les différentes représentations graphiques obtenues avec les quatre organes du figuier de barbarie qui sont les racines, les raquettes, les graines ainsi que les écorces ; une distribution homogène est constatée, cela s'explique par le coefficient de détermination qui est supérieur ou égale à 0,99 pour toutes les représentations graphiques des valeurs observées en fonction des valeurs estimées pour les 4 organes ; on conclue que le modèle est adéquat

b. Facteurs signifiants

Selon les différents histogrammes obtenus des quatre composants racines, graines et écorces, pour un seuil de 5% les facteurs significatifs pour l'absorbance des polyphénols sont la durée de l'extraction, le solvant d'extraction et la température.

Pour les raquettes les facteurs significatifs sont la température et le solvant d'extraction, par contre la durée est un paramètre non significatif, ce qui traduit la faible teneur des raquettes en polyphénols

c. Analyse des variances et des résidus

Selon l'analyse des variances effectuée sur les différents organes on constate p-value inférieur à 0,05

Test de Fisher :

F calculé supérieur à F_0 : Effet significatif pour un seuil de $\alpha = 0,05$

On constate également que la valeur des résidus qui est originaire des erreurs aléatoires est faible selon ces résultats obtenus :

Le coefficient de détermination est supérieur ou égale à 0,99, le facteur de Fisher calculé est supérieur au facteur de Fisher de la table au risque de 5%, les p-value inférieures à 0,05

On conclue que le modèle est jugé valide.

I.2.2. Analyse quantitative

I.2.2.1.Courbe d'étalonnage

Pente= 0,5097

Ordonnée à l'origine= -0,0162

Le Coefficient de détermination = 0,99

Comparaison de l'ordonnée avec zéro selon le test de student :

T calculé est inférieur à T0 donc la différence est non significative, ce qui explique que l'ordonnée à l'origine est comparable avec zéro, ce qui confirme l'absence d'erreur systématique.

I.2.2.2.Dosage des polyphénols totaux

a. Raquette

Le rendement maximal obtenu est de 18,03% dans les conditions suivantes : Acétonitrile comme solvant pour une durée d'extraction de 60min sous une température de 40°C.

b. Ecorce

L'extraction optimale se fait avec l'acétonitrile pendant 60 min sous un chauffage à 40°C. Le rendement d'extraction des polyphénols obtenue dans l'écorce est de 18,49%

c Racine

Un rendement de 13,63% est obtenu à l'aide de l'acétonitrile durant 60 min sous un chauffage à 40°C.

d. Graine

Un maximum d'extraction de 33,67% des polyphénols a été obtenu dans les graines dans les conditions suivantes :

Solvant : Eau distillée

Durée d'extraction : 60 min

Température d'extraction : 40°C

I.2.2.3. Analyse qualitative

a. Standard

Ordre d'élution des standards sont comme suit :

Acide gallique : 7,71min

Acide caféique : 16,12 min

Acide coumarique : 17,92min

Acide cinnamique 22,69min

b. Echantillons

Différentes substances ont été enregistrées mais le manque de standards empêche l'identification de ces derniers ; les acides caféique, cinnamique et coumarique ont été identifiés dans les différents organes du figuier de barbarie.

Conclusion générale

Le figuier de barbarie « l'Opuntia ficus-indica » est une plante de la famille des cactaceae, il est largement connu dans le monde, il constitue un remède naturel qui s'avère efficace contre diverses maladies grâce aux substances antioxydantes qu'il renferme. De ce fait, ces substances sont un sujet d'intérêt de nombreuses recherches scientifiques en raison de leurs effets positifs sur la santé humaine, et de leurs potentialités intéressantes dans plusieurs Domaines.

Lors de cette étude on s'est intéressés aux graines, raquettes, racines et écorces du figuier de barbarie qui constituent une excellente source des composés phénoliques.

Premièrement, on a choisi un plan d'expérience factoriel complet à trois facteurs ensuite la construction d'une matrice des effets après cela on a procédé à l'extraction assistée par ultrasons des composés phénoliques .

Deuxièmement, on a effectué un dosage quantitatif des polyphénols totaux en se référant à la méthode de Folin Ciocalteu ensuite, un dosage qualitatif par HPLC.

Des résultats encourageants sont observés et selon les aboutissements des plans d'expérience utilisés le meilleur rendement est signalé pour les graines avec 33.67% à une température de 40°C et une durée d'extraction de 60min en utilisant l'eau distillée comme solvant d'extraction ce qui est intéressant sur le plan technologique et la méthode de dosage choisie a permis de montrer la présence des polyphénols totaux dans les différents organes du figuier de barbarie.

A cette fin, il faut penser également à élargir et consolider les travaux de recherches sur cette plante.

Références bibliographiques

[1] : BENHMOU.N.2011.Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'ouest et sud-ouest d'ALGERIE. Thèse doctorat. Biologie. Université Aboubaker belkaid-Tlemcen.

[2] : MCMURY.J. 2003. Chimie organique les grands principes. 1^{ère}ed. PARIS.DUNOD. ISBN: 210.007.2335.

[3]: ARNAUD.P.2009. Chimie organique. 18^{ème}ed. PARIS. DUNOD. ISBN: 978-2-10-052647-5.

[4]: [hup://univ.ency-education.com](http://univ.ency-education.com)

[5] : LAOUNIS.E.2014. Etude phytochimiques et activité biologique d'extrait des feuilles de phoenix d'actylifera.L dans la région du sud d'ALGERIE. Thèse de doctorat université Mohamed khider. Biskra.

[6] : CHALMEAU.Céline.2010. Développement d'outils chimiques pour l'élucidation de la biosynthèse des flavonoïdes du raisin : Anthocyanes versus pro anthocyanidines. Thèse de doctorat. Université Science Technologie BORDEAUX1.

[7] :DONATTEN.KONE.2009.Enquête ethnobotanique de six plantes médicinales maliennes. Extraction identification d'alcaloïdes,caractérisation,quantification de polyphénols. Etude de leur activité antioxydantes. Thèse doctorat. Chimie organique. Université Paul Verlaine de METZ.UPVM.Paris.

[8] :CHIRA.K., SUH.J.H., SAUCIER.C., TEISSEDRE.P.L.2008. Les polyphénols du raisin. Springee.6.75-82.

[9] : KHIGR.F.2011. Identification et validation fonctionnelle de nouveaux gènes potentiellement impliqués dans la biosynthèse des composés phénoliques. Thèse de doctorat. Centre international d'études supérieures en science agronomiques Sup AGRO. Montpellier.

[10] : DALMES.G.H.2011. Structure et application d'élaboration des résines époxy. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

[11] : CLAUS.M.Lignane- pflanzliche sekundarstoff mit grobem potenzial (Teil 2).pharmazeutique wissenschaft.8-12.

[12] : COLLIN.S,CROUZET.J.2011.Polyphénols et procédés.1ère édition.TEC&DOC.ISBN:

978-2-7430-1338-7.Paris. .

[13]: ACHAT.S, 2013.polyphénols de l'alimentation extraction, pouvoir antioxydant et interaction avec des ions métalliques. Thèse de doctorat .Université de Bejaia, université d'Avignon et des pays Vaucluse.

[14]: BENKERIEF.RBRUN-BOUSQUET.M.TILLEQUIN.F.KOCH.M.1990.Alcaloïdes et flavonoïdes des parties aériennes de Hamada actticulata,SSP.Ann pharmaceutique française,48(4) :219-224.

[15]: OULD ABDELLAHI.L,KERROURI.S,BOUABID.B,EL YAHYAOUI.O,SOMMAMA.A ,OULD AHMED.B.M.L,OULD HABIBOULAH.H ,MBAREK.I ,BENGUEDDOUR.R.2017.Phytochimie screening and caractérisation of the substances présent in the extrants of two marine algas :Sargassum muticum (yendo) fensholt,1995 and cystoseira tamariscifolia (Hudson) harvested from the bay of the star in Mauritania.Journal of pharmacognosy and phytochemistry.6,5.1510-1514.

[16]: ZEGHAD.N.2009.Etude du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (Thymus vulgaris Rosmarinus officinalis.L) et évaluation de leur activité antibacterienne.Mémoir magister. Université Mentouri Constantine.

[17]: ARCHIVO.M, FILESI.C, DIBENDETTO.R, GARGUILO.R, GIOVANNINI.G, MASEILA. R. 2007. Polyphénol dietary sources and isoavailability annist super samita.43.348-361.

[18]: DELILLR.L-A.2013.Les Plantes médicinales d'ALGERIE.3nded. ALGER. Edition BERTI.ISBN :978-9961-69-202-8.

[19]: Youssef HABIBI.2004. Contribution à l'étude morphologique, ultra structurale et chimique de la figue de barbarie: Les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique. Thèse de doctorat en chimie organique. UNIVERSITE JOSEPH FOURIER faculté SCIENCES & GEOGRAPHIE France.

[20]: HALMI Sihem. 2015.Etude botanique et phytochimique : approche biologique et pharmacologique d'opuntia ficus indica .Thèse de doctorat en biotechnologie végétal. Université Mentouri de Constantine.

- [21] : Oumnaya BHIRA.2012.Potentialités thérapeutiques d'opuntia Ficus Indica au MAROC et en TUNISIE. Thèse de doctorat en pharmacie. Université MOHAMED V faculté de médecine et de pharmacie. RABAT.
- [22] : Lotfi MSADDAK.2018. Propriétés techno-fonctionnelles et substances bioactives de deux ingrédients alimentaires : cladodes du figuier de barbarie et feuilles de vigne. Thèse de doctorat en Biologie. Université de Gabès Faculté des Sciences de Gabès.
- [23] : BENATTIA FARAH KENZA. 2017. Analyse et application des extraits de pépins de figue de barbarie. Thèse de doctorat en chimie bio-organique et thérapeutique UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN Faculté des sciences Département de Chimie.
- [24]: SALHI.E., EMAM-DJOMEH.Z., ASKARI.G., FATHI.M. Opuntia ficus indiça fruit gum : extraction, characterization, antioxydant activity and functional proprerties. Journal of carbohydrate polymers 206(2019)565-572.
- [25] : MOUDEN.M, BOUJNAH.M, MBARKI.M, RAKIB.EL.BADOC.A, DOUIRA.A.2012. Effet de deux méthodes d'extraction et de la période de récolte sur le rendement en huile des graines de figue de barbarie.Bull.Soc.Pharm.151. (1-4) ,7-14.
- [26] : GROUPY.J.2006.Les plans d'expériences.Revue MODULAD.74-116.
- [27] : COHEN.V.1989.Introduction aux plans d'expériences.Rev statistique appliquée.2.17-46.
- [28] : ROUX.E.Quelques notions de base de statistique appliquée à la biologie.
- [29] : DROESBEKE.J.J., FINE.J. , SAPORTA.G.2002. Plans d'expériences.1^{ere}ed.PARIS. Edition TECHNIP. ISBN : 2-7108-0733-5.
- [30] : LINDER.R.2005.Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur.1st éd.LCPC édition.PARIS.ISBN : 2-85978-402-0.
- [31] : Frédéric GILLON.1997.Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur A commutation. Thèse de doctorat en génie électrique université de Lille.
- [32] : IBOUKHOULEF Hamida Ep BEKDA.2014. Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H2O2/Cu).Thèse de doctorat en Chimie des matériaux. UNIVERSITE MOULOU MAMMERI, TIZI-OUZOU FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE.

- [33]: QING-WEN.Z, LI-GEN.L, WEN.CAL.Y.2018.Technique for extraction and isolation of Natural products.Chines medicine.13.20-26.
- [34] :FERNANDEZ.X, CHEMAT.2012.La chimie des huiles essentielles.1st éd. PARIS.Vuibert édition. ISBN : 978-2-311-01028-2.
- [35] : CHENNI.Mohammed.2016.Etude comparative du composite chimique et de l'activité biologique de l'huile essentielle des feuilles du basilic « ocinumbasilicum .L » extraite par micro-onde .Thèse doctorat. Chimie moléculaire, analyse, modélisation synthèse. Université d'Oran Ahmed Ben Bella.
- [36] : BENETEAUD.E.2011.Les techniques d'extraction. Comité français du parfum.
- [37] : BOUSBIA.N.2013.Extraction des huiles essentielles riches en antioxydant à partir des produits naturels et de coproduits agroalimentaires. Thèse doctorat.agroalimentaire.Université d'Avignon et des pays de Vaucluse et école nationale supérieure agronomique d'Alger.
- [38] : BOURGUET.E, AUGÉ.C.2008.Les techniques de laboratoire.1st éd. Ellipses édition.PARIS.ISBN :978-2-7298-3871-3.
- [39] MAHUZIER.G, HAMON.M.1994.Abrégé de chimie analytique méthode de séparation.2nd éd. Masson édition. PARIS.
- [40] : BURGOT.G, BURGOT.J.L.2017.Chimie analytique .1st éd. Lavoisier TEC&TOC édition.PARIS.ISBN :978-2-7430-2039-2.
- [41] : GOUPY Jacques «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
- [42] : FARHAT.A.2010.Vapo-diffusion assisté par micro-onde : conception, optimisation et application. Thèse doctorat. Science des procédés, sciences des aliments. Université de Gabes école nationale d'ingénieurs de Gabes.
- [43] : LANEZ.T.HADJ SEYD.A.2013.Simulation du rendement dans une extraction liquide-liquide, principe et application.1st Ed. Edition : Universités européennes Allemagne. ISBN : 978-613-1-59059-7.
- [44] : François RABIER.2007. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de doctorat en génie Mécanique. Institut nationale polytechnique de Toulouse.

[45]: MOUHCINE.F., ABDLLAH.F., BOUCHAIB.I., HALOUI.T., RACHIQ.S.2014. Application de plan de Plackett Et Bruman dans le criblage des paramètres agissants sur le processus d'hydro distillation de Thym du Maroc (*Thymus vulgaris* L.). International Journal of Innovation and Applied Studies, 6(2028-9324) pp. 530-540

[46]: Yacine AIT BAHCINE. 2018. Application de la méthodologie des plans d'expériences à la robustesse des méthodes analytiques. Thèse de doctorat en pharmacie. Université MOUHAMMED V RABAT. Faculté de médecine et de pharmacie.

[47]: Sandrine KARAM. 2004. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de doctorat en Electronique des hautes fréquences et optoélectroniques. UNIVERSITE DE LIMOGES ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé FACULTE de des Sciences et Techniques.

Annexe I : Extraction

1. Généralité :

L'extraction est la première étape pour séparer les produits naturels désirés des matières premières, elle est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques ^[33].

Depuis la haute Antiquité l'homme utilise des parfums, des arômes, des extraits de produits naturels par des techniques classiques tel que : La filtration, le pressage, l'enfleurage, la décoction, la macération et la percolation.

2. Définition

L'extraction consiste à transférer un composé d'une phase à une autre, d'une phase liquide à une autre phase liquide ou bien d'une phase solide à une phase liquide.

Elle s'effectue à l'aide des solvants volatils (benzène, hexane, éther de pétrole) mais aussi à l'aide d'autres solvants (alcool éthylique, chlorure de méthylène, butane etc.) et le choix du solvant se fait selon la difficulté d'extraction et selon la sensibilité des substances à traiter ^[34].

3. Intérêt de l'extraction

L'objectif majeur de l'extraction est de séparer une ou plusieurs substances d'un ensemble ou d'un organisme.

4. Type d'extraction

4.1. Enfleurage

L'enfleurage est l'un des procédés classiques et antiques, il se fonde sur l'affinité des parfums pour les graisses et on distingue deux méthodes selon la résistance de la plante à la chaleur, il s'effectue donc à froid et à chaud ^[35].

Principe

- Etaler les fleurs sur des châssis enduit de graisses inodores
- Les graisses absorbent le parfum jusqu'à saturation.
- Renouveler régulièrement les fleurs

- Arrêter l'opération une fois 1kg de la graisse est saturé par 2 à 3kg de fleurs.
- Faire fondre la pommade qui sera décantée, ensuite la traiter avec de l'alcool à froid pour qu'il entraîne le parfum seul ^[36].

4.2. Extraction par solvant

L'extraction par solvant repose sur utilisation des solvants qui ont un très grand pouvoir de solubilisation afin de solubiliser et emprisonner la substance à extraire et qui seront aisément éliminés, elle permet de réaliser la migration d'un soluté initialement contenu dans une phase solide, liquide vers un solvant non miscible au premier milieu ^[37].

Principe

- Placer la plante dans l'extracteur
- Epuiser la plante par lavage successif par un solvant approprié ensuite passer à une décantation ^[37].

Dans la méthode précédente on peut rencontrer deux types d'extraction ;

Extraction solide/liquide : elle repose sur le transfert de la matière d'une phase solide à une phase liquide.

Extraction liquide/liquide : elle repose sur la migration de la matière de la solution au solvant en fonction de sa solubilité dans chacun d'entre eux ^[38].

L'extraction liquide/liquide fait intervenir trois étapes.

La première est la mise en contact des deux phases pour augmenter la surface d'échange, mélanger la phase à extraire et la phase d'extraction.

La seconde étape consiste à obtenir l'équilibre du système (saturation de la phase d'extraction) qui est régi par les lois de la diffusion et de la solubilité.

La dernière étape est la séparation des phases par décantation.

On distingue deux méthodes d'extraction liquide/liquide ; l'extraction liquide/liquide discontinue et l'extraction liquide/liquide continue.

- **Extraction liquide/liquide discontinue**

Elle consiste à extraire dans une seule opération (non répétée) le maximum de soluté par un solvant, elle s'effectue par une agitation vigoureuse du solvant et de soluté suivie d'une séparation par décantation ^[39].

- **Extraction liquide/liquide continue**

Le rendement de l'extraction discontinue se révèle généralement faible et insuffisant pour cela il convient de réaliser l'extraction continue qui consiste à alimenter la solution à extraire par un nouveau volume de solvant extractif recyclé en continu par distillation ^[40].

4.3. L'Hydro distillation ou entrainement à la vapeur

L'hydro distillation est la distillation d'un mélange hétérogène d'eau et d'un liquide organique, son principe est basé sur celui de la distillation des mélanges binaires ou partiellement miscibles et quel que soit la nature du liquide organique, le mélange a une température d'ébullition inférieure à 100°C. Les hydro distillations sont souvent utilisées pour récupérer des huiles essentielles. L'essence est entraînée par la vapeur sous la forme d'un hétéro azéotrope ^[38].

L'hydro distillation est une méthode simple et accessible et la plus courante, elle consiste à émerger la Drug directement dans l'eau ensuite portée à l'ébullition et les vapeurs formées sont condensées par un système de réfrigérateur par courant d'eau. L'opération est généralement conduite à pression atmosphérique ^[35].

Principe

- Mettre la masse végétale dans l'eau
- Chauffer le mélange jusqu'à ébullition
- Les vapeurs d'eau et les huiles essentielles se condensent et sont recueillies dans un vase et la séparation se fait par la différence de densité ^[36].

4.4. L'entrainement à la vapeur sèche

L'entrainement à la vapeur est un procédé mis au point par les techniciens pour éviter les réactions non désirées qui peuvent altérer les résultats ^[36].

Principe

- Dans la cuve, la masse végétale repose sur une grille vers laquelle la vapeur sèche est pulsée.
- Les particules d'essence se libèrent et se condensent dans le serpentin réfrigéré.
- Les vapeurs sont recueillies dans un vase puis séparées.
-

4.5. L'extraction au CO₂ supercritique

L'extraction au CO₂ supercritique consiste à traiter une matière première aromatique végétale et naturelle avec du CO₂ à l'état supercritique. Dans cet état le CO₂ a la viscosité d'un gaz et la densité d'un liquide, ce qui fait de lui un bon solvant. L'extraction au CO₂ supercritique consiste à faire passer un courant de CO₂ à haute pression qui fait éclater les poches à essence et entraîne la substance désirée [36].

4.6. Extraction assistée par micro-onde

L'extraction assistée par micro-ondes (MAE) est l'une des méthodes avantageuses d'extraction verte basée sur des radiations électromagnétiques d'une fréquence de 0,3 à 300 GHz, sous l'influence du courant alternatif, les molécules possédant un moment dipolaire vont changer d'orientation $4,9 \cdot 10^9$ fois par seconde. Le transfert d'énergie au mélange se fait grâce à la rotation des dipôles et à la conduction ionique. La MAE permet ainsi d'augmenter la pénétration du solvant dans la matrice, dans le cas de matériel végétal frais, l'eau intrinsèque au végétal possède un moment dipolaire (1,85 D) et peut jouer aussi un rôle de solvant. On peut citer comme avantages majeures de cette technique, son fort rendement d'extraction, sa rapidité d'exécution ainsi que son coût réduit [41].

Dans cette méthode, la plante est chauffée par un rayonnement micro-ondes dans une enceinte dont la pression est réduite de façon séquentielle, les molécules volatiles sont entraînées dans le mélange azéotrope formé avec la vapeur d'eau propre à la plante traitée les parois végétales se brisent et libèrent le contenu en huile [35]

5.1 Temps d'extraction

La rapidité d'extraction est le principal atout dans l'extraction des huiles essentielles par micro-onde, elle permet une réduction significative du temps d'extraction [42].

5.2. Effet thermique des micro-ondes

Une température élevée augmente la solubilité, la perméabilité des parois cellulaires et favorise l'éclatement des cellules et entraîne l'extraction des huiles essentielles [42].

5.3. Solide végétal

Le matériel végétal a une double influence sur le transfert de la matière

L'une par sa taille et l'autre par sa structure, l'accroissement de la chaîne augmente le coefficient de partage. Plus la molécule est volumineuse plus le coefficient de partage est élevé [42].

5.4. Puissance micro-ondes

La puissance doit être correctement choisie pour éviter une température excessive qui pourrait mener à la dégradation des huiles essentielles [42].

6. Coefficient de partage

En raisonnant à partir de l'énergie libre nécessaire pour transporter une mole de soluté S d'une phase dans l'autre, il est possible de déterminer un coefficient de partage thermodynamique qui est le rapport des fractions molaires, N_a et N_b du soluté dans les deux phases à l'équilibre [39].

$$K_b = \frac{N_b}{N_a}$$

K : coefficient de partage.

L'indice a est réservé au solvant contenant initialement le soluté.

L'indice b est réservé au solvant extractif.

Ce rapport est une constante à température donnée dans les conditions idéales où ne se produit aucune interaction entre soluté et solvant.

On peut également définir le coefficient de partage K par la relation entre les concentrations des deux phases [38].

$$K = \frac{C_b}{C_a}$$

Le coefficient de partage varie considérablement avec les substances à répartir et avec le couple de solvants considérés en fonction des valeurs des coefficients de solubilité, mais il est caractérisé d'une substance donnée et d'un couple de solvant donné [39].

7. Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction est le rapport de la quantité extraite de composé A présente dans la phase organique à la quantité totale d'A en solution.

Cette grandeur dépend du rapport du volume des phases et pour une extraction effectuée avec un volume V_s de phase organique et V_e de phase aqueuse le rendement s'écrit [43].

$$R = \frac{\text{Quantité de A dans la phase organique}}{\text{Quantité totale de A}} \times 100$$

$$R = \frac{[A]_s V_s}{[A]_s V_s + [A]_e V_e} \times 100 = \frac{[A]_s}{[A]_s + [A]_e \frac{V_e}{V_s}} \times 100$$

Annexe II : plans d'expériences

1. Outils d'aide à l'interprétation

Lorsque le nombre d'expérience à réaliser est élevé, la variance expérimentale n'est pas connue et on ne peut pas faire des essais au centre du domaine à cause de la présence d'un facteur qualitatif, on fait appel aux outils d'aide à l'interprétation. Dans ces outils l'erreur expérimentale est une variable aléatoire distribuée selon une loi normal ^[44].

1.1. Méthode de Lenth

Lenth a mis au point une méthode qui consiste à estimer un pseudo erreur-type, pour mettre en œuvre un test statistique dont le résultat se traduit sous forme graphique semblable à une carte de contrôle. La première étape de l'application de cette méthode consiste à classer les valeurs absolues des coefficients a_j du modèle obtenu dans l'ordre croissant. On définit ensuite la grandeur s_0 à partir de la médiane de ces valeurs absolues ^[44].

$$S_0 = 1.5 * \text{médiane } |b_j|$$

On élimine les coefficients dont la valeur absolue est supérieure à $2,5 s_0$. En appliquant la même démarche aux coefficients restants, on estime à nouveau s_0 . Il n'y a plus de coefficients à éliminer. On a atteint ainsi la valeur d'un pseudo erreur-type, désignant l'écart-type sur l'estimation d'un coefficient ^[4].

$$\text{PSE} = 1.5 * \text{médiane}$$

Ce dernier résultat est utilisé de façon classique pour construire un intervalle bilatéral de confiance associé aux coefficients dont les limites sont définies par

$$\text{Limites} = \pm t_{\alpha d} * \text{PSE}$$

α : seuil de signification qui est généralement égal à 5%.

d : nombre d'effets restants / 3.

1.2. Méthode de Daniel

Le graphe de Daniel permet de tester graphiquement la normalité de la répartition des valeurs des effets. Cette méthode d'analyse repose sur la construction d'un graphe. On ordonne dans un premier temps la valeur absolue des effets moyens dans un ordre croissant, ce qui permet

d'obtenir le rang i de chacune de ces valeurs absolues ($i=1, \dots, k$). La valeur des effets moyens constitue l'axe des abscisses du graphe de Daniel. On calcul alors la fréquence correspondante à partir de la relation suivante ^[44].

$$p = \frac{j - 05}{k}$$

Si tous les effets moyens étaient nuls, le nuage de point s'alignerait alors sur une droite passant par l'origine du graphique, la dispersion des points autour de cette droite étant due à la Variabilité naturelle des résultats d'essais. Dès qu'il n'y a plus alignement, les points qui se détachent de la droite traduisent des facteurs aux effets moyens probablement actifs ^[44]

2. Construction d'une matrice d'Hadamard

Les matrices d'expériences de criblage les plus connues sont les matrices d'Hadamard ou matrices de Plackett et Burman pour lesquelles le nombre de simulations est proche du nombre de facteurs étudiés. Ces plans sont des matrices composées uniquement des valeurs +1 ou -1 en variables codées. Elles permettent d'estimer le "poids" de chaque facteur. L'objectif de ces plans est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée ^[45].

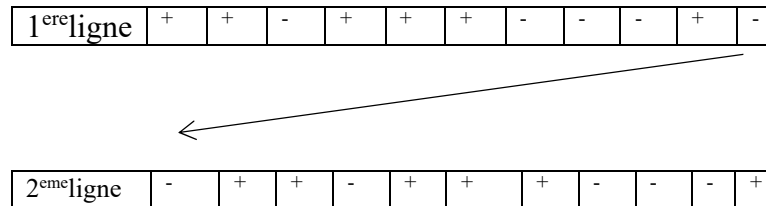
Dans les plans de Plackett-Burman on s'intéresse uniquement aux effets principaux des facteurs et donc les interactions d'ordre deux ou plus peuvent être négligeables. Ce qui fait de ces plans les plus utilisés dans les tests de robustesse. Le tableau suivant décrit le nombre d'expériences recommandées en fonction du nombre de facteurs à examiner ^[46].

Tableau : première ligne d'une matrice d'Hadamard.

| Plan(N) | La première ligne |
|---------|--|
| 8 | +++ - - - |
| 12 | ++ - + + + - - - + - |
| 16 | ++++ - + + - - + - - - |
| 20 | ++ - - + + + + - + - + - - - - + + - |
| 24 | ++++ + - + - + + - - + + - - + - + - - - - |

La matrice d'expérience est construite comme suit ^[47].

- Il faut repérer la ligne génératrice correspondante aux nombre N à réaliser
- Il faut transposer cette ligne dans la première ligne ou colonne d'une matrice de rang N-1 puis par permutation circulaire, il existe 4 permutations possibles sont permutation par la gauche, par le bas, par le haut et par la droite.



- Il faut permuter le dernier signe de la ligne et le reporter sur la dernière colonne de la ligne suivante. on continue les autres lignes de la même manière.
- On s'arrête à la (N-1)^{ième} ligne c'est à dire si N= 12 on s'arrête à N=11.
- La dernière ligne ne comporte que des -1

Il faut supprimer les colonnes superflues et garder le nombre de lignes

Table de Student

LOI DE STUDENT AVEC k DEGRÉS DE LIBERTÉ
 QUANTILES D'ORDRE $1 - \gamma$

| k | γ | | | | | | | | | | |
|----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 0.25 | 0.20 | 0.15 | 0.10 | 0.05 | 0.025 | 0.010 | 0.005 | 0.0025 | 0.0010 | 0.0005 |
| 1 | 1.000 | 1.376 | 1.963 | 3.078 | 6.314 | 12.71 | 31.82 | 63.66 | 127.3 | 318.3 | 636.6 |
| 2 | 0.816 | 1.061 | 1.386 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 14.09 | 22.33 | 31.60 |
| 3 | 0.765 | 0.978 | 1.250 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 10.21 | 12.92 |
| 4 | 0.741 | 0.941 | 1.190 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 7.173 | 8.610 |
| 5 | 0.727 | 0.920 | 1.156 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 5.893 | 6.869 |
| 6 | 0.718 | 0.906 | 1.134 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 4.317 | 5.208 | 5.959 |
| 7 | 0.711 | 0.896 | 1.119 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 4.029 | 4.785 | 5.408 |
| 8 | 0.706 | 0.889 | 1.108 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 3.833 | 4.501 | 5.041 |
| 9 | 0.703 | 0.883 | 1.100 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 3.690 | 4.297 | 4.781 |
| 10 | 0.700 | 0.879 | 1.093 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 3.581 | 4.144 | 4.587 |
| 11 | 0.697 | 0.876 | 1.088 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 3.497 | 4.025 | 4.437 |
| 12 | 0.695 | 0.873 | 1.083 | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 3.428 | 3.930 | 4.318 |
| 13 | 0.694 | 0.870 | 1.079 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 3.372 | 3.852 | 4.221 |
| 14 | 0.692 | 0.868 | 1.076 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 3.326 | 3.787 | 4.140 |
| 15 | 0.691 | 0.866 | 1.074 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.286 | 3.733 | 4.073 |
| 16 | 0.690 | 0.865 | 1.071 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 3.252 | 3.686 | 4.015 |
| 17 | 0.689 | 0.863 | 1.069 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.222 | 3.646 | 3.965 |
| 18 | 0.688 | 0.862 | 1.067 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.197 | 3.610 | 3.922 |
| 19 | 0.688 | 0.861 | 1.066 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.174 | 3.579 | 3.883 |
| 20 | 0.687 | 0.860 | 1.064 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.153 | 3.552 | 3.850 |
| 21 | 0.686 | 0.859 | 1.063 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.135 | 3.527 | 3.819 |
| 22 | 0.686 | 0.858 | 1.061 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.119 | 3.505 | 3.792 |
| 23 | 0.685 | 0.858 | 1.060 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.104 | 3.485 | 3.767 |
| 24 | 0.685 | 0.857 | 1.059 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.091 | 3.467 | 3.745 |
| 25 | 0.684 | 0.856 | 1.058 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.078 | 3.450 | 3.725 |
| 26 | 0.684 | 0.856 | 1.058 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.067 | 3.435 | 3.707 |
| 27 | 0.684 | 0.855 | 1.057 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.057 | 3.421 | 3.690 |
| 28 | 0.683 | 0.855 | 1.056 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.047 | 3.408 | 3.674 |
| 29 | 0.683 | 0.854 | 1.055 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.038 | 3.396 | 3.659 |
| 30 | 0.683 | 0.854 | 1.055 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.030 | 3.385 | 3.646 |
| 40 | 0.681 | 0.851 | 1.050 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 2.971 | 3.307 | 3.551 |
| 50 | 0.679 | 0.849 | 1.047 | 1.299 | 1.676 | 2.009 | 2.403 | 2.678 | 2.937 | 3.261 | 3.496 |
| 60 | 0.679 | 0.848 | 1.045 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 2.915 | 3.232 | 3.460 |
| 80 | 0.678 | 0.846 | 1.043 | 1.292 | 1.664 | 1.990 | 2.374 | 2.639 | 2.887 | 3.195 | 3.416 |
| 100 | 0.677 | 0.845 | 1.042 | 1.290 | 1.660 | 1.984 | 2.364 | 2.626 | 2.871 | 3.174 | 3.390 |
| 120 | 0.677 | 0.845 | 1.041 | 1.289 | 1.658 | 1.980 | 2.358 | 2.617 | 2.860 | 3.160 | 3.373 |
| ∞ | 0.674 | 0.842 | 1.036 | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 2.807 | 3.090 | 3.291 |

Table de Fisher-Snedecor

| num | den 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----|----------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 161.4476 | 18.5128 | 10.1280 | 7.7086 | 6.6079 | 5.9874 | 5.5914 | 5.3177 | 5.1174 | 4.9646 |
| 2 | 199.5000 | 19.0000 | 9.5521 | 6.9443 | 5.7861 | 5.1433 | 4.7374 | 4.4590 | 4.2565 | 4.1028 |
| 3 | 215.7073 | 19.1643 | 9.2766 | 6.5914 | 5.4095 | 4.7571 | 4.3468 | 4.0662 | 3.8625 | 3.7083 |
| 4 | 224.5832 | 19.2468 | 9.1172 | 6.3882 | 5.1922 | 4.5337 | 4.1203 | 3.8379 | 3.6331 | 3.4780 |
| 5 | 230.1619 | 19.2964 | 9.0135 | 6.2561 | 5.0503 | 4.3874 | 3.9715 | 3.6875 | 3.4817 | 3.3258 |
| 6 | 233.9860 | 19.3295 | 8.9406 | 6.1631 | 4.9503 | 4.2839 | 3.8660 | 3.5806 | 3.3738 | 3.2172 |
| 7 | 236.7684 | 19.3532 | 8.8867 | 6.0942 | 4.8759 | 4.2067 | 3.7870 | 3.5005 | 3.2927 | 3.1355 |
| 8 | 238.8827 | 19.3710 | 8.8452 | 6.0410 | 4.8183 | 4.1468 | 3.7257 | 3.4381 | 3.2296 | 3.0717 |
| 9 | 240.5433 | 19.3848 | 8.8123 | 5.9988 | 4.7725 | 4.0990 | 3.6767 | 3.3881 | 3.1789 | 3.0204 |
| 10 | 241.8817 | 19.3959 | 8.7855 | 5.9644 | 4.7351 | 4.0600 | 3.6365 | 3.3472 | 3.1373 | 2.9782 |
| 11 | 242.9835 | 19.4050 | 8.7633 | 5.9358 | 4.7040 | 4.0274 | 3.6030 | 3.3130 | 3.1025 | 2.9430 |
| 12 | 243.9060 | 19.4125 | 8.7446 | 5.9117 | 4.6777 | 3.9999 | 3.5747 | 3.2839 | 3.0729 | 2.9130 |
| 13 | 244.6898 | 19.4189 | 8.7287 | 5.8911 | 4.6552 | 3.9764 | 3.5503 | 3.2590 | 3.0475 | 2.8872 |
| 14 | 245.3640 | 19.4244 | 8.7149 | 5.8733 | 4.6358 | 3.9559 | 3.5292 | 3.2374 | 3.0255 | 2.8647 |
| 15 | 245.9499 | 19.4291 | 8.7029 | 5.8578 | 4.6188 | 3.9381 | 3.5107 | 3.2184 | 3.0061 | 2.8450 |
| 16 | 246.4639 | 19.4333 | 8.6923 | 5.8441 | 4.6038 | 3.9223 | 3.4944 | 3.2016 | 2.9890 | 2.8276 |
| 17 | 246.9184 | 19.4370 | 8.6829 | 5.8320 | 4.5904 | 3.9083 | 3.4799 | 3.1867 | 2.9737 | 2.8120 |
| 18 | 247.3232 | 19.4402 | 8.6745 | 5.8211 | 4.5785 | 3.8957 | 3.4669 | 3.1733 | 2.9600 | 2.7980 |
| 19 | 247.6861 | 19.4431 | 8.6670 | 5.8114 | 4.5678 | 3.8844 | 3.4551 | 3.1613 | 2.9477 | 2.7854 |
| 20 | 248.0131 | 19.4458 | 8.6602 | 5.8025 | 4.5581 | 3.8742 | 3.4445 | 3.1503 | 2.9365 | 2.7740 |
| 21 | 248.3094 | 19.4481 | 8.6540 | 5.7945 | 4.5493 | 3.8649 | 3.4349 | 3.1404 | 2.9263 | 2.7636 |
| 22 | 248.5791 | 19.4503 | 8.6484 | 5.7872 | 4.5413 | 3.8564 | 3.4260 | 3.1313 | 2.9169 | 2.7541 |
| 23 | 248.8256 | 19.4523 | 8.6432 | 5.7805 | 4.5339 | 3.8486 | 3.4179 | 3.1229 | 2.9084 | 2.7453 |
| 24 | 249.0518 | 19.4541 | 8.6385 | 5.7744 | 4.5272 | 3.8415 | 3.4105 | 3.1152 | 2.9005 | 2.7372 |
| 25 | 249.2601 | 19.4558 | 8.6341 | 5.7687 | 4.5209 | 3.8348 | 3.4036 | 3.1081 | 2.8932 | 2.7298 |
| 26 | 249.4525 | 19.4573 | 8.6301 | 5.7635 | 4.5151 | 3.8287 | 3.3972 | 3.1015 | 2.8864 | 2.7229 |
| 27 | 249.6309 | 19.4587 | 8.6263 | 5.7586 | 4.5097 | 3.8230 | 3.3913 | 3.0954 | 2.8801 | 2.7164 |
| 28 | 249.7966 | 19.4600 | 8.6229 | 5.7541 | 4.5047 | 3.8177 | 3.3858 | 3.0897 | 2.8743 | 2.7104 |
| 29 | 249.9510 | 19.4613 | 8.6196 | 5.7498 | 4.5001 | 3.8128 | 3.3806 | 3.0844 | 2.8688 | 2.7048 |
| 30 | 250.0951 | 19.4624 | 8.6166 | 5.7459 | 4.4957 | 3.8082 | 3.3758 | 3.0794 | 2.8637 | 2.6996 |

| num | den 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 4.8443 | 4.7472 | 4.6672 | 4.6001 | 4.5431 | 4.4940 | 4.4513 | 4.4139 | 4.3807 | 4.3512 |
| 2 | 3.9823 | 3.8853 | 3.8056 | 3.7389 | 3.6823 | 3.6337 | 3.5915 | 3.5546 | 3.5219 | 3.4928 |
| 3 | 3.5874 | 3.4903 | 3.4105 | 3.3439 | 3.2874 | 3.2389 | 3.1968 | 3.1599 | 3.1274 | 3.0984 |
| 4 | 3.3567 | 3.2592 | 3.1791 | 3.1122 | 3.0556 | 3.0069 | 2.9647 | 2.9277 | 2.8951 | 2.8661 |
| 5 | 3.2039 | 3.1059 | 3.0254 | 2.9582 | 2.9013 | 2.8524 | 2.8100 | 2.7729 | 2.7401 | 2.7109 |
| 6 | 3.0946 | 2.9961 | 2.9153 | 2.8477 | 2.7905 | 2.7413 | 2.6987 | 2.6613 | 2.6283 | 2.5990 |
| 7 | 3.0123 | 2.9134 | 2.8321 | 2.7642 | 2.7066 | 2.6572 | 2.6143 | 2.5767 | 2.5435 | 2.5140 |
| 8 | 2.9480 | 2.8486 | 2.7669 | 2.6987 | 2.6408 | 2.5911 | 2.5480 | 2.5102 | 2.4768 | 2.4471 |
| 9 | 2.8962 | 2.7964 | 2.7144 | 2.6458 | 2.5876 | 2.5377 | 2.4943 | 2.4563 | 2.4227 | 2.3928 |
| 10 | 2.8536 | 2.7534 | 2.6710 | 2.6022 | 2.5437 | 2.4935 | 2.4499 | 2.4117 | 2.3779 | 2.3479 |
| 11 | 2.8179 | 2.7173 | 2.6347 | 2.5655 | 2.5068 | 2.4564 | 2.4126 | 2.3742 | 2.3402 | 2.3100 |
| 12 | 2.7876 | 2.6866 | 2.6037 | 2.5342 | 2.4753 | 2.4247 | 2.3807 | 2.3421 | 2.3080 | 2.2776 |
| 13 | 2.7614 | 2.6602 | 2.5769 | 2.5073 | 2.4481 | 2.3973 | 2.3531 | 2.3143 | 2.2800 | 2.2495 |
| 14 | 2.7386 | 2.6371 | 2.5536 | 2.4837 | 2.4244 | 2.3733 | 2.3290 | 2.2900 | 2.2556 | 2.2250 |
| 15 | 2.7186 | 2.6169 | 2.5331 | 2.4630 | 2.4034 | 2.3522 | 2.3077 | 2.2686 | 2.2341 | 2.2033 |
| 16 | 2.7009 | 2.5989 | 2.5149 | 2.4446 | 2.3849 | 2.3335 | 2.2888 | 2.2496 | 2.2149 | 2.1840 |
| 17 | 2.6851 | 2.5828 | 2.4987 | 2.4282 | 2.3683 | 2.3167 | 2.2719 | 2.2325 | 2.1977 | 2.1667 |
| 18 | 2.6709 | 2.5684 | 2.4841 | 2.4134 | 2.3533 | 2.3016 | 2.2567 | 2.2172 | 2.1823 | 2.1511 |
| 19 | 2.6581 | 2.5554 | 2.4709 | 2.4000 | 2.3398 | 2.2880 | 2.2429 | 2.2033 | 2.1683 | 2.1370 |
| 20 | 2.6464 | 2.5436 | 2.4589 | 2.3879 | 2.3275 | 2.2756 | 2.2304 | 2.1906 | 2.1555 | 2.1242 |
| 21 | 2.6358 | 2.5328 | 2.4479 | 2.3768 | 2.3163 | 2.2642 | 2.2189 | 2.1791 | 2.1438 | 2.1124 |
| 22 | 2.6261 | 2.5229 | 2.4379 | 2.3667 | 2.3060 | 2.2538 | 2.2084 | 2.1685 | 2.1331 | 2.1016 |
| 23 | 2.6172 | 2.5139 | 2.4287 | 2.3573 | 2.2966 | 2.2443 | 2.1987 | 2.1587 | 2.1233 | 2.0917 |
| 24 | 2.6090 | 2.5055 | 2.4202 | 2.3487 | 2.2878 | 2.2354 | 2.1898 | 2.1497 | 2.1141 | 2.0825 |
| 25 | 2.6014 | 2.4977 | 2.4123 | 2.3407 | 2.2797 | 2.2272 | 2.1815 | 2.1413 | 2.1057 | 2.0739 |
| 26 | 2.5943 | 2.4905 | 2.4050 | 2.3333 | 2.2722 | 2.2196 | 2.1738 | 2.1335 | 2.0978 | 2.0660 |

| | | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 27 | 2.5877 | 2.4838 | 2.3982 | 2.3264 | 2.2652 | 2.2125 | 2.1666 | 2.1262 | 2.0905 | 2.0586 |
| 28 | 2.5816 | 2.4776 | 2.3918 | 2.3199 | 2.2587 | 2.2059 | 2.1599 | 2.1195 | 2.0836 | 2.0517 |
| 29 | 2.5759 | 2.4718 | 2.3859 | 2.3139 | 2.2525 | 2.1997 | 2.1536 | 2.1131 | 2.0772 | 2.0452 |
| 30 | 2.5705 | 2.4663 | 2.3803 | 2.3082 | 2.2468 | 2.1938 | 2.1477 | 2.1071 | 2.0712 | 2.0391 |

Résumé

Le figuier de barbarie est largement utilisé en médecine traditionnelle pour ses propriétés biologiques attribuées essentiellement aux polyphénols.

L'objectif de ce travail a consisté à optimiser une méthode d'extraction assistée par ultrasons des polyphénols présents dans les différents organes du figuier de barbarie (Raquettes, écorce, racine, graines) afin d'améliorer le faible rendement de cette extraction.

La première partie concerne la construction d'une matrice des effets, un plan factoriel complet à 3 facteurs à savoir la température, le type de solvant, la durée de l'extraction.

La seconde partie a été consacrée pour l'extraction assistée par ultrasons où différents facteurs ont été étudiés, la troisième partie pour le dosage des polyphénols totaux selon la méthode de folin ciacaltea et l'analyse qualitative par HPLC.

Les résultats montrent que le modèle choisit est adéquat et que les 3 facteurs température, solvant et durée d'extraction sont révélés significatifs pour les racines, écorces et graines et deux seulement pour la raquette et qu'un meilleur rendement a été observé dans les graines avec 33,67% à une température de 40C° et une durée d'agitation de 60 mins.

Mots clés: Folin ciacaltea, extraction assistée par ultrasons, optimisation.

Abstract

The prickly pear is widely used in traditional medicine for its biological properties attributed mainly to polyphenols.

The objective of this work was to optimize a method of ultrasound assisted extraction of polyphenols present in the various organs of the prickly pear (raquettes, bark, root, seeds) to improve the low yield of this extraction.

The first part concerns the construction of a matrix of effects, a complete factorial plan with 3 factors namely the temperature, the type of solvent, the duration of the extraction.

The second part was devoted to the extraction assisted by ultrasound where different factors were studied, the third part for the determination of total polyphenols according to the method of folin ciacalteu and the qualitative analysis by HPLC.

The results show that the chosen model is adequate and that the 3 factors temperature, solvent and extraction time were found to be significant for roots, barks and seeds and only two for the racket and that a better yield was observed in seeds with 33.67% at a temperature of 40C° and a stirring time of 60 min.

Keywords: Folin ciacalteu, ultrasound assisted extraction, optimization.