

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## Mémoire de fin de cycle

Présenté par :

**FEDILA Thine-hinane et BOUCHERIT Loubna**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

**Filière :** Génie des Procédés

**Option :** Génie Alimentaire

## THEME

**Etude comparative de différentes épices commercialisées à Bejaïa par  
les techniques spectroscopiques et méthodes chimiométriques**

Soutenu le 02/07/2018

**Membres de jury :**

**Président de jury :** Pr. M. HAMACHI

**Examineur :** Dr. Mme F.OUGHLIS

**Encadreur :** Dr. A. KACHBI

**Co-encadreur :** Pr. Mme O.SENHADJI.

**Promotion 2017-2018**

## **Remerciements**

---

*Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos remerciements tout d'abord au bon Dieu le tout puissant de nous avoir accordé santé et courage pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement notre promoteur **Mr A. KACHEBI**, notre guide par excellence, qui a accepté de nous encadrer, aussi bien pour ses conseils, sa disponibilité, son soutien, son aide, son orientation et surtout pour sa patience, soyez assuré, monsieur, de notre estime et de notre profond respect.*

*Nous tenons à remercier aussi notre Co-promotrice **Mme O. SENHADJI** qui nous a bénéficié de son savoir scientifique, ses précieux conseils et encouragements durent de long mois.*

*Nos profonds remerciements s'adressent aussi aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Nous remercions également l'équipe de laboratoire LPMTRS, madame **MOKHTARI Fouzia**, ingénieur de laboratoire, et madame **BENAMOR Kahina**, technicienne de laboratoire qu'elles nous facilité la mise en œuvre.*

*Sans oublier à remercier nos enseignants qui ont assistés a notre formation et enfin pour tous ceux et celles qui nous ont aidé d'une façon ou d'une autre pour réaliser ce travaille.*



## **Dédicaces**

*Je dédie ce travail*

*Tout d'abord et spécialement à mes parents pour leurs encouragements, tendresse, disponibilité et leurs sacrifices durant toutes mes années d'étude, c'est grâce à eux que je suis arrivée à cette étape de ma vie.*

*Ma chère sœur et mes chers frères*

*A toutes ma grande famille pour leur soutien morale.*

*Ma chère amie et copine de chambre Siham que j'aime énormément.*

*Ma chère amis et binôme tinhinane qui a partagé ce travail avec moi.*

*A tous mes amis (es).*

*A tous ceux qui nous ont aidés pour réaliser ce travail de près ou de loin.*

**Loubna**

## **Dédicaces**

*Je dédie ce travail*

*Tout d'abord et spécialement à mes parents pour leurs encouragements, tendresse, disponibilité et leurs sacrifices durant toutes mes années d'étude, c'est grâce à eux que je suis arrivée à cette étape de ma vie.*

*Et mes frères*

*Et à toutes ma grande famille pour leur soutien morale.*

*A mon chère chahir qui a été à mes côtés durant se travaille et qui ma vraiment aidée avec ses conseil.*

*A ma chère sœur Mahdia que j'aime énormément.*

*A toutes mes chères amies chafiaa, Joé, mira, Tina, zouza, kafia*

*A ma chère amie et binôme Loubna qui a partagé ce travail avec moi.*

*A tous ceux qui nous ont aidés pour réaliser ce travail de près ou de loin*

***Thine-hinane***

*Liste d'abréviations, figures  
et tableaux*

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

**ACP** : Analyses en Composants Principales

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**FVT** : Flavonoïdes Totaux

**ICP** : Induction à Couplage Inductif

**IR** : Infra Rouge

**JC** : Jésus Chris

**PT** : Polyphénols Totaux

**UI** : Unité Internationale

**UV** : Ultra Violet

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 01 :</b>	Aspect de quelques épices .....	03
<b>Figure 02 :</b>	Cannelle sous forme poudre et bâton .....	05
<b>Figure 03 :</b>	Cumin sous forme grain.....	07
<b>Figure 04 :</b>	Coriandre sous forme grain.....	09
<b>Figure 05 :</b>	Le poivre noir.....	11
<b>Figure 06 :</b>	Le paprika .....	12
<b>Figure 07 :</b>	Structure du noyau phénol .....	14
<b>Figure 08 :</b>	Squelette de base des flavonoïdes.....	14
<b>Figure 09 :</b>	Les étapes de la méthode d'extraction par macération .....	16
<b>Figure 10 :</b>	Extraction par décoction .....	17
<b>Figure 11 :</b>	Extraction par infusion.....	17
<b>Figure 12 :</b>	Appareil UV visible .....	18
<b>Figure 13 :</b>	Les différents composants du spectromètre UV-visible .....	19
<b>Figure 14 :</b>	Le spectre électromagnétique .....	20
<b>Figure 15 :</b>	Schéma représentant les différents composants d'un spectromètre IR .....	22
<b>Figure 16 :</b>	Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP.....	24
<b>Figure 17 :</b>	Schéma du principe de la diffraction des rayons X .....	26
<b>Figure 18 :</b>	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X .....	27
<b>Figure 19 :</b>	Spectrophotomètre UV-visible (thermo evolution220) .....	36
<b>Figure 20 :</b>	Cinétique de la décoction.....	38
<b>Figure 21 :</b>	Spectre d'absorption UV-visible des liqueurs de la cannelle de différentes marques .....	40
<b>Figure 22 :</b>	Spectre d'absorption UV-visible des liqueurs de la coriandre de différentes marques .....	41
<b>Figure 23 :</b>	Spectre d'absorption UV- visible des liqueurs de cumin de différentes marques.....	41

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 24 :</b>	Spectre d'absorption UV- visible des liqueurs de paprika poudre de différentes marques .....	42
<b>Figure 25 :</b>	Spectre d'absorption UV-visible des liqueurs du poivre noir de différentes marques .....	42
<b>Figure 26 :</b>	Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	44
<b>Figure 27 :</b>	Teneurs en polyphénols totaux des extraits d'épices de différents marque et formes obtenu par infusion .....	45
<b>Figure 28 :</b>	Teneur en polyphénols totaux des extraits d'épices de différents marque et formes obtenu par décoction .....	46
<b>Figure 29 :</b>	la courbe d'étalonnage de la quercétine.....	47
<b>Figure 30 :</b>	Teneur en flavonoïdes des extraits d'épices de différents marque et formes obtenu par infusion .....	47
<b>Figure 31 :</b>	Teneur en flavonoïdes des extraits d'épices de différents marque et formes obtenu par décoction .....	48
<b>Figure 32 :</b>	Spectres d'absorption UV-visible des liqueurs de poivre noir obtenus par décoction pendant 4h.....	49
<b>Figure 33 :</b>	Spectres d'absorption UV-visible des liqueurs de la cannelle obtenus par décoction pendant 4h .....	50
<b>Figure 34 :</b>	Teneur en polyphénols dans la cannelle est le poivre noir .....	50
<b>Figure 35 :</b>	Teneur en flavonoïdes dans la cannelle est le poivre noir .....	51
<b>Figure 36 :</b>	Spectres IR des poudres de la cannelle de différentes marques.....	52
<b>Figure 37 :</b>	Spectres IR des poudres de cumin de différentes marques.....	52
<b>Figure 38 :</b>	Spectres IR des poudres de la coriandre de différentes marques.....	53
<b>Figure 39 :</b>	Spectres IR des poudres de poivre noir de différentes marques .....	53
<b>Figure 40 :</b>	Spectres IR des poudres de paprika de différentes marques.....	54
<b>Figure 41 :</b>	Diffractionogramme DRX de la cannelle morjan .....	55
<b>Figure 42 :</b>	Diffractionogramme DRX de cumin morjan .....	56
<b>Figure 43 :</b>	Diffractionogramme DRX de coriandre Tachefine .....	56
<b>Figure 44 :</b>	Diffractionogramme DRX de coriandre Sbaa.....	57



## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 45 :</b>	Diffractionogramme DRX de poivre noir Tachefine .....	57
<b>Figure 46 :</b>	Diffractionogramme DRX de poivre noir Sbaa .....	58
<b>Figure 47 :</b>	Diffractionogramme DRX de poivre noir Thansawt river.....	58
<b>Figure 48 :</b>	Diffractionogramme DRX de paprika Tachefine.....	59
<b>Figure 49 :</b>	Diffractionogramme DRX de paprika Sbaa.....	59
<b>Figure 50 :</b>	Coordonnées factorielles des épices sur le plan (CP1, CP2) .....	63
<b>Figure 51 :</b>	Dendrogramme d'analyse par cluster .....	64
<b>Figure 52 :</b>	Coordonnées factorielles des épices sur le plan (CP1, CP2) .....	65
<b>Figure 53 :</b>	Dendrogramme d'analyse par cluster .....	66

## LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Tableau 01 :</b>	Classification des épices .....	04
<b>Tableau 02 :</b>	Composition en minéraux de 1g de la cannelle .....	06
<b>Tableau 03 :</b>	Composition en minéraux de 100g du cumin .....	08
<b>Tableau 04 :</b>	Composition en minéraux de 100g de coriandre .....	10
<b>Tableau 05 :</b>	Composition en minéraux de 100g de Poivre noir.....	12
<b>Tableau 06 :</b>	Composition en minéraux de 1g paprika .....	13
<b>Tableau 07 :</b>	Matières végétales.....	31
<b>Tableau 08 :</b>	Réactifs utilisés .....	32
<b>Tableau 09 :</b>	Concentration des étalons de l'acide gallique .....	35
<b>Tableau 10 :</b>	Concentration des étalons de quercétine.....	37
<b>Tableau 11 :</b>	Valeurs des absorbances et longueur d'onde aux optimums.....	43
<b>Tableau 12 :</b>	Attribution des pics relevés sur les diffractogramme (DRX) des différents épices étudiées.....	60
<b>Tableau 13 :</b>	Masse des métaux (mg) par 100 g de matière sèche .....	61
<b>Tableau 14 :</b>	Corrélation entre les teneurs en métaux présents dans les épices étudiées ..	62

## Sommaire

**Remerciement**

**Dédicace**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale..... 01**

### **Chapitre I.**

#### **Synthèse bibliographique**

I.1. Généralité sur les épices..... 02

I.1.1. Historique sur les épices ..... 02

I.1.2. Définition des épices ..... 03

I.1.3. Classification des divers épices ..... 03

I.1.4. Utilisation et rôle des épices ..... 04

I.1. 4.1. Utilisation nutritionnel ..... 04

I.1.4.2. Utilisation en cosmétique..... 05

I.1.4.3. Utilisation médical ..... 05

I.1.5. Présentation des épices étudiés ..... 05

I.1.5.1. Cannelle ..... 05

I.1.5.2. Cumin..... 07

I.1.5.3. Coriandre..... 09

I.1.5.4. Poivre noir..... 11

I.1.5.5. Paprika ..... 12

I.2. Les composés phénoliques ..... 13

I.3. Les flavonoïdes ..... 14

I.4. Les méthodes d'extraction ..... 15

I.4.1. L'extraction liquide - liquide .....	15
I.4.2.L'extraction solide - liquide.....	15
I.5. Les méthodes d'analyses.....	18
I.5.1. La spectrométrie UV-visible .....	18
I.5.1.1. Définition .....	18
I.5.1.2. Domaine UV-visible .....	18
I.5.1.3. Principe .....	18
I.5.1.4. L'appareillage .....	19
I.5.2. La spectroscopie Infra- rouge .....	20
I.5.2.1. Définition .....	20
I.5.2.2. Principe de l'infrarouge .....	20
I.5.2.3. Appareillage .....	21
I.5.2.4. Applications .....	22
I.5.3. La spectrophotométrie d'émission par plasma (ICP).....	22
I.5.3.1. Définition .....	22
I.5.3.2. Principe des ICP.....	23
I.5.3.3. Composition d'un spectromètre ICP.....	23
I.5.3.4. Les avantage d'ICP.....	24
I.5.3.5. Domaine d'application.....	24
I.5.4. Diffraction des rayons-X (DRX) .....	25
I.5.4.1. Définition .....	25
I.5.4.2. Types d'application de la DRX.....	25
I.5.4.3. Domaine d'application de la DRX.....	25

I.5.4.4. Principe de DRX .....	26
I.5.4.5. Appareillage .....	27
I.6. Les méthodes chimométrie .....	27
I.6.1. Application de la chimométrie dans l'analyse des condiments .....	27
I.6.2. L'analyse en composants principales (ACP) .....	28
I.6.2.1. Définition .....	28
I.6.2.2. Principe de l'ACP .....	28
I.6.2.3. Objectifs de l'analyse en composantes principales.....	28
I.6.2.4. Classification par regroupement (cluster).....	29
I.6.2.5. Quelques exemples de la classification par teneur en métaux en utilisant l'ICP et la chimométrie.....	29

## Chapitre II.

### Matériels et méthodes

II.1 Appareillage et logiciels utilisés.....	30
II.2. Matériels et produits. ....	31
II.2.1 Matériels .....	31
II.2.2 Matière végétale .....	31
II.2.3 Réactifs utilisés.....	32
II. 3 Préparation des échantillons .....	32
II. 3.1.Séchage.....	32
II.3.2 Broyage .....	33
II.4 Préparation des solutions .....	33
II.4.1 Solution de Folin Ciocalteu diluée .....	33
II.4.2 Solution de chlorure d'aluminium hexa hydraté .....	33
II.4.3 Solution de carbonate de sodium.....	33

II.5 Extraction par infusion .....	33
II.6 Extraction par décoction .....	34
II.7 Dosage des polyphénols totaux et flavonoïdes .....	34
II.7.1 Dosage des polyphénols totaux .....	34
II.7.1.1 Courbe d'étalonnage .....	35
II.7.1.2 Teneur en polyphénols .....	35
II.7.2 Dosage des flavonoïdes .....	35
II.7.2.1 Courbe d'étalonnage .....	36
II.7.2.2 Teneur en flavonoïdes .....	37
II.8 Analyse infrarouge .....	37
II.9 Analyse des métaux dans les épices .....	37
II.10 Cinétique de la décoction .....	38
II. 11 Analyse chimiométriques .....	39
II. 11 .1 Classification et regroupements par ACP et Cluster .....	39

### **Chapitre III.**

#### **Résultats expérimentaux et discussion**

III.1. Analyse UV-visible .....	40
III.1.1 Spectre d'absorption UV– Visible des liqueurs d'épices de différentes marques et formes .....	40
III.1.2 Dosage des polyphénols totaux .....	44
III.1.2.1. Extraction par infusion .....	45
III.1.2.2 Extraction par décoction.....	46
III.1.3. Dosage des flavonoïdes .....	46
III.1.3.1. Extraction par infusion .....	47
III.1.3.2 Extraction par décoction.....	48
III. 2 Etude de la cinétique de décoction .....	49

III.2.1. Spectres UV visible .....	49
III.2.2. Dosage des polyphénols totaux .....	50
III.2.3. Dosage des flavonoïdes .....	51
III.3 Analyse infrarouge .....	51
III.4 Diffraction des rayons X (DRX) .....	55
III.5 Caractérisation par ICP .....	60
III.6 Corrélation entre les teneurs en métaux présents dans les épices étudiées .....	62
III.7 Analyse en composantes principales .....	63
III .7.1 Analyse en composante principale pour les données spectrale IR .....	63
III.7 .2 Classification des données spectrale IR par analyse Cluster.....	64
III.7 .3 Analyse en composante principale des données spectrales UV-Visible .....	65
III.7 .2 Classification des données spectrale UV-Visible par analyse Cluster.....	66
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>67</b>
<b>Références bibliographique</b>	
<b>Annexes</b>	

# *Introduction générale*



### Introduction générale

Depuis l'antiquité, les épices sont utilisées pour parfumer notre nourriture, conserver les aliments. Elles sont classées comme plantes médicinales [1]. Pour pouvoir profiter des bienfaits de ces épices, plusieurs méthodes d'extraction des composés d'épices sont utilisées (infusion, décoction, macération...).

Pour l'analyse des différentes épices, on dispose de techniques physico-chimiques divers, comme la spectroscopie infrarouge (pour la détermination des groupements fonctionnels), l'UV-visible (composé organique) et la spectroscopie ICPet DRX (pour les métaux). Les données issues d'une expérience peuvent être nombreuses, de nature différentes, corrélées ou non, faussées, incomplètes ou au contraire redondantes, tous ces cas de figures peuvent se présenter et il est parfois difficile, voire impossible, d'en extraire l'information qui nous intéresse à partir d'une simple valeur ou bien en traçant une simple courbe. La chimiométrie, ou bien analyse multivariée a pour but d'en simplifier la représentation et/ou de modéliser leur structure sous-jacente afin d'améliorer notre connaissance de l'échantillon [2].

C'est dans le cadre de l'association de la chimiométrie aux techniques spectroscopiques que nous nous sommes intéressés afin d'explorer et de comparer différentes épices de différentes marques.

Nous avons entrepris ce travail qui est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique, qui renferme deux parties. La première, aborde des généralités sur les épices, la composition en polyphénols et flavonoïdes et enfin des généralités sur les méthodes d'extraction. La deuxième partie renferme des généralités sur les méthodes d'analyse et les méthodes chimiométriques.
- Le deuxième chapitre est consacré au matériel et à la mise en œuvre expérimentale.
- Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude.

## ***Chapitre I.***

# ***Synthèse bibliographique***

## CHAPITRE I

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I.1 Généralité sur les épices

##### I.1.1 Historique sur les épices

Les épices sont originaires pour la plupart, des régions tropicales d'Asie (Inde, Indonésie, Asie du sud-est) et d'Amérique (Mexique, Pérou, Antilles) [3].

Dans l'Antiquité :

**En Mésopotamie**, les Assyriens et Babyloniens utilisaient déjà des épices dans la nourriture, en médecine et en parfumerie [3].

**En chine**, les plantes à épices étaient déjà utilisées, plusieurs millénaires avant Jésus-Christ, pour leurs vertus médicinales et culinaire. Des traités, encore présents aujourd'hui, le précisent [4].

**En inde**, les femmes ont préparé très tôt des mélanges de poivre, de rhizome de curcuma, de graine de cardamome pour fabriquer une pâte jaune destinée à aromatiser leurs plats quotidiens à base de riz. Ce mélange est encore à l'origine de la poudre, appelée 'curry', utilisée dans la cuisine d'origine indienne [4].

**En Egypte**, à l'époque des pharaons, le manuscrit EBERS nous renseigne sur l'utilisation des épices dans le traitement des maladies. Les plantes aromatiques, de par leurs molécules à propriétés antiseptiques, étaient utilisées avec le sel pour l'embaumement des morts, mais elles servaient aussi à des préparations culinaires [4].

Les Grecs et les Romains en faisaient un usage quotidien [4].

**Au moyen âge :**

En Europe, les épices deviennent une denrée précieuse et onéreuse. D'ailleurs les épices s'offraient en cadeaux de fêtes, de mariage et de nouvel an. Le tribut était souvent levé en épices : les impôts, rentes, taxes, droits de douane et rançons des soldats parfois au moyen de certaines épices [5].

### I.1.2 Définition des épices

Le mot « épice » est né vers le XII<sup>e</sup> siècle dans la langue française, de l'étymologie latine species qui signifie « espèces » [4].

Les épices sont des substances végétales aromatiques utilisées pour l'assaisonnement des mets. Généralement elles sont vendues déshydratées, entières ou en poudre. Idéales pour les régimes minceur, ces substances végétales sont acaloriques et apportent beaucoup de saveurs [3].



**Figure 01:** Aspect de quelques épices.

### I.1.3 Classification des divers épices [6]

La classification la moins critiquable est celle basée sur les caractéristiques morphologiques des plants. Elle présente cependant l'inconvénient de regrouper des plants sans aucune proximité de flaveur.

Dans le domaine des industries alimentaire et de la gastronomie, il est au contraire plus intéressant de regrouper les épices en fonction de leurs propriétés organoleptiques (couleur, odeur, arôme et saveur).

**Tableau 01** : Classification des épices.

<b>Classification</b>	<b>Exemple</b>
Epice à pouvoir piquant et brulant	Piment : <i>Capsicum sp</i> Poivre : <i>Piper nigrum L</i>
Epice à pouvoir colorant	Paprika : <i>Capsicum annuum</i>
Epices aux notes terpéniques citronnées	Coriandre (feuilles) : <i>Coriandrum sativum L</i> Citron : <i>Citrus limon L</i>
Epice à note épice chaude	Cumin : <i>Cuminum cyminum</i> Cannelle : <i>Cinnamomum zeylanicum Ness</i>

#### **I.1.4. Utilisation et rôle des épices [7,8]**

Les épices ont de nombreuses utilisations. Elles sont employées, soit sous leur forme naturelle comme condiment et en pharmacopée traditionnelle, soit par leurs extraits renfermant des principes actifs recherchés dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique et alimentaire.

##### **I.1.4.1. Utilisation nutritionnel**

Les épices apportent de la variété et du goût aux denrées de base et aux sauces, ce qui excite l'appétit. Les épices étant utilisée en petite quantité, elles ne contribuent pas, d'un point de vue nutritionnel, au régime alimentaire, mais elles contiennent souvent des composés phénols qui permettent de protéger les denrées contre la dégradation microbienne.

On utilise les épices comme aromates pour l'assaisonnement, la coloration et la conservation des aliments ou des boissons, Certaines épices sont aussi utilisées comme suppléments diététiques. L'exemple de curcuma « safran de l'Inde », riche en curcumine, qui est un colorant atoxique autorisé (E100), stable à la chaleur et peu sensible aux variations du pH permet leur large utilisation comme colorant alimentaire autorisé (E100).

Certaines épices doivent être ajoutées en début de cuisson, d'autre ne doivent pas

cuire sous peine de perdre toutes leurs qualités. En règle générale, il faut ajouter les épices aux trois quarts de la cuisson.

#### **I.1.4.2 Utilisation en cosmétique**

Un grand nombre des épices et leurs constituants sont utilisés dans l'élaboration des parfums, produits de beauté et produits de toilette. Ces essences servent à préserver ces cosmétiques grâce à leur activité antiseptique tout en leur assurant leur odeur agréable. Les huiles essentielles de la cannelle et du clou de girofle rentrent largement dans la fabrication des dentifrices.

#### **I.1.4.3 Utilisation médicinale**

La plupart des plantes aromatiques et épices possèdent des vertus médicinales, beaucoup sont riches en éléments minéraux et en vitamines, notamment en vitamine C. À l'échelle familiale, les plantes ont de tout temps joué un rôle important pour soulager les traces de la vie quotidienne : maux de tête, insomnies, rhumes, .....etc. On les utilise sous forme de tisanes qui est la préparation la plus répandue en cataplasme en inhalation... etc. Enormément d'épices ont des activités antimicrobiennes et antioxydants, et sont utilisées alors comme antiseptiques, analgésiques, anti-inflammatoires et également indiquées pour lutter contre les maladies du stress.

### **I.1.5 Présentation des épices étudiés**

#### **I.1.5.1 Cannelle**



**Figure 02** : Cannelle sous forme poudre et bâton.

### I.1.5.1.1 Description de la plante

La cannelle est la plus ancienne des épices connues, originaire du Sri-Lanka ou de Birmanie. Elle est issue du cannelier, arbre de 10 à 15m à l'état sauvage, ses feuilles sont simples et en hélice, les fleurs sont blanchâtres, régulières à six pétales et se présentent en grappes très ramifiées, les fruits se présentent en forme de baies. L'écorce intérieure du cannelier qui représente la partie consommée comme épice, se présente sous forme de petits tubes, leurs parfums est plus fort, piquant, moins sucré, brûlant et intense [9].

### I.1.5.1.2 Régions de culture :

Les principales régions de culture de la cannelle sont:

Le Sri Lanka, l'Inde du Sud, les Seychelles, Madagascar, la Martinique, la Jamaïque, le Brésil, la Chine et le Vietnam [10].

### I.1.5.1.3 Composition nutritionnelle de la Cannelle

Le tableau (02) présente la quantité moyenne en métaux (en  $\mu\text{g}$ ) qui entrent dans la composition de la cannelle.

**Tableau 02 :** Composition en minéraux de 1g de la cannelle [11].

Minéraux	Quantité ( $\mu\text{g}$ )
Cr	2.21
Cu	4.68
Fe	108
Co	0.13
Mn	264
Ni	0.72
Zn	13.0
Sr	81.3
Pb	0.31
Rb	18.8

#### I.1.5.1.4 Propriétés médicinales

On utilise principalement l'écorce (la cannelle) et l'essence obtenue par distillation à la vapeur d'eau des feuilles de l'écorce [12].

##### Usage interne :

En usage interne, la cannelle est utilisée pour:

- Traiter l'asthénie.
- Les courbatures fébriles.
- La grippe et autres inflexions dues au refroidissement.
- Infections intestinales (choléra...)
- L'atonie gastrique.
- La digestion lente.
- Les parasites intestinaux.

##### Usage externe :

En usage externe la cannelle est utilisée pour :

- Traiter la gale et la pédiculose.
- Les piqûres guêpes.
- Les morsures de serpent (traitement d'appoint).

#### I.1.5.2 Cumin



**Figure 03 :** Le cumin sous forme grain.



### I.1.5.2.1 Description de la plante :

Le cumin est une petite plante herbacée annuelle, d'une hauteur de 30 cm, à feuilles parfumées, finement divisées, ombelles de petites fleurs blanches ou roses. Le fruit est fusiforme, d'une couleur jaune clair, qui devient plus foncé au contact de l'air velu, strié variant du vert au gris-brun, d'une odeur aromatique et un goût épicé et amer [9].

### I.1.5.2.1 Régions de culture :

Les principales régions de culture de cumin sont la France méridionale, la Hollande, l'Angleterre, le suède et enfin l'Allemagne [10].

### I.1.5.2.1 Composition nutritionnelle de cumin

Le tableau (03) présente la quantité moyenne ainsi que les quantités minimales et maximales en métaux pour 100g de cumin qui entrent dans sa composition.

**Tableau 03 :** Composition en minéraux de 100g de cumin [13].

Minéraux	Quantité (mg)
Ca	931
P	499
Mg	366
K	1790
Fe	66.4
Cu	0.9
Mn	3.3
Zn	4.8

### I.5.2.3 Propriétés médicinales

#### Usage interne :

Le cumin est utilisé pour :

- Traiter les ballonnements.
- L'aérophagie.
- Les dyspepsies nerveuses.

- L'éréthisme cardio-vasculaire.
- Les règles insuffisantes, et les parasites intestinaux.

**Usage externe :**

- En cas de diminution de l'audition, vous pouvez utiliser le cumin sous forme de décoction chaude que vous verserez directement dans l'oreille (petite quantité pas trop chaude). [12]

**I.1.5.3 Coriandre**

**Figure 04 :** La coriandre sous forme grain.

**I.1.5.3.1 Description de la plante**

La coriandre est une plante herbacée annuelle, aromatique cultivée dans les zones tempérées du monde entier. Elle atteint une hauteur de 30 à 90 cm. Les feuilles sont vert clair et luisantes, les fleurs sont minuscules blanche, rose ou violette, regroupées en embellies. Les graines qui représentent la partie consommée comme épice, succédant aux fleurs, sont petites, sphériques et côtelées, parfumés avec une note poivrée. Elle est légèrement épicée, douceâtre et piquant, rappelant la cannelle et l'orange [9].

### I.1.5.3.2 Régions de culture

Les principales régions de culture de la coriandre sont la Méditerranée orientale, puis la Hollande, l'Allemagne (Thuringe, Wurtemberg, Franconie), la Hongrie, la Roumanie, l'ex URSS et l'Inde [10].

### I.1.5.3.3. La composition de la coriandre

Le tableau (04) présente la quantité moyenne ainsi que les quantités minimales et maximales en métaux pour 100 grammes de la coriandre qui entrent dans sa composition.

**Tableau 04 :** Composition en minéraux de 100g de coriandre [14].

Minéraux et oligo-éléments	Quantité (mg)	Min – Max (mg)
Ca	67	50 – 84
Cu	0,23	0,19 - 0,26
Fe	1,77	0,58 - 2,78
Mg	26	18 – 35
Mn	0,43	0,37 - 0,48
Ph	48	36 – 61
P	521	436 – 584
S	46	28 – 64
Zn	0,5	0,49 - 0,51

### I.1.5.3.4 Propriétés médicinales

On utilise principalement les fruits sous formes broyée, ou sous forme d'essences obtenues par distillation à la vapeur

#### Usage interne :

En usage interne la coriandre peut être utilisée pour traiter :

- Aérophagie
- Les digestions pénibles
- Les flatulences
- Les spasmes
- L'anorexie nerveuse ou la fatigue nerveuse

**Usage externe :**

La coriandre est utilisée pour soigner les douleurs rhumatismales, sous forme de lotion ou de pommades. [12]

**I.1.5.4 Poivre noir**

**Figure 05 :** Le poivre noir.

**I.1.5.4.1 Description de la plante**

Le poivrier (*piper nigrum*) est une liane vivace à tige ligneuse se fixant à son support par des racines adventives aérienne qui se développent au point d'insertion des feuilles sur la tige. Les inflorescences sont des épis de 7 à 10 cm de long, opposés aux feuilles.

Les fruits sont des baies rondes faiblement charnues d'abord vertes, elles jaunissent puis rougissent à maturité et deviennent noires par dessiccation. Le poivre noir a un goût Fort et piquant [15].

**I.1.5.4.2 Régions de culture**

Les principales régions de culture de poivre noire sont l'Inde, le Sri Lanka, l'Indonésie, la Thaïlande, le Vietnam, la Malaisie, le Congo, la Sierra Leone et le Brésil [10].

**I.1.5.4.3 La composition de Poivre noir**

Le tableau (05) présent la teneur en métaux pour 100g de poivre noir qui entrent dans sa composition.

**Tableau 05** : composition en minéraux de 100g de Poivre noir [16].

Minéraux	Quantité (mg)
Mg	190
P	170
K	1260
Ca	430
Mn	6.5
Cu	1.13
Fe	11.2
Zn	1.4

#### I.1.5.4.4 Propriétés médicinales

Le poivre augmente la production de salive et stimule les sécrétions de la digestion. Il fait baisser la fièvre [10].

#### I.1.5.5. Paprika

**Figure 06** : Le paprika.

#### I.1.5.5.1 Description de la plante

Le paprika, aussi connu sous le terme poivre rouge, Plante solanacée annuelle, herbacée. Le paprika est une épice en poudre de couleur rouge obtenue à partir du fruit mûr.

Le terme désigne aussi le fruit en lui-même, Il a un goût doux et fruité, douceâtre, il donne de l'appétit et facilite la digestion [10].

#### I.1.5.5.2 Régions de culture

Les principales régions de culture de poivre noire sont l'Amérique, l'Inde, la Hongrie, la Roumanie, la Bulgarie, les Balkans, la Grèce, l'Italie, la France et l'Espagne [10].

#### I.1.5.4.3 Composition de paprika

Le tableau (06) présente la quantité moyenne en métaux (en  $\mu\text{g}$ ) qui entrent dans la composition de paprika.

**Tableau 06 :** Composition en minéraux de 1g paprika [17].

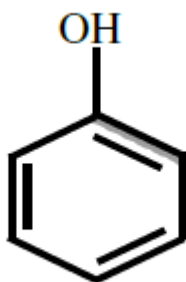
Minéraux	Quantité ( $\mu\text{g}$ )
Ni	6,08
Cr	1,56
Ba	6,05
Cu	9,54
Fe	409
Mn	21,5
Sr	8,70
Zn	25,9
Mg	1950
Ca	2510

## I.2 Composés phénoliques

### Définition

Les polyphénols sont des antioxydants très répandus dans le règne végétal, leur structure de base est constituée d'un noyau benzénique lié à une ou plusieurs fonctions hydroxyles libres, ils possèdent plusieurs fonctions biologiques telles que la protection

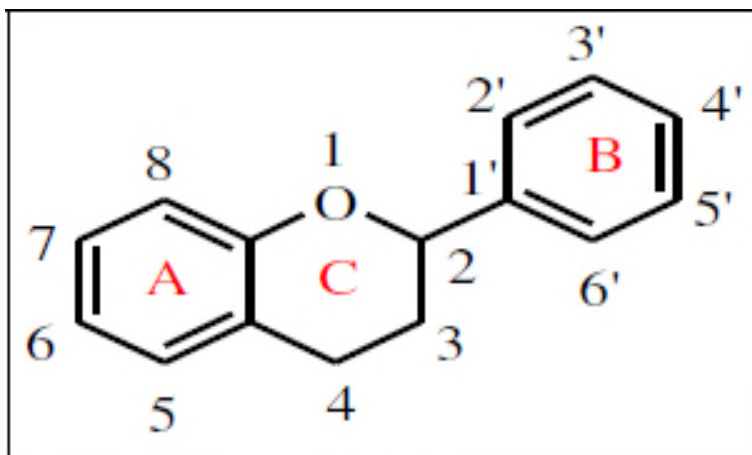
contre le stress oxydatif et les maladies dégénératives. Les polyphénols sont très nombreux, plus de 8000 structures identifiées, ils sont classés selon la complexité du squelette de base, le degré de modifications de ce squelette et les liaisons avec d'autres molécules. Suite à cette différence de structure, les polyphénols sont classés en quatre groupes voir les acides phénoliques, flavonoïdes, tannins et lignines [18,19].



**Figure 07** : Structure du noyau phénol.

### 1.3 Flavonoïdes

Les flavonoïdes constituent le principal groupe de polyphénols, avec plus de 9000 composés différents et distribués de manière générale, dans toutes les plantes vasculaires. Leur squelette chimique commun possède 15 atomes de carbones, constitué de deux noyaux benzéniques A et B reliés par un cycle puranique central C (Figure 08). Ils diffèrent les uns des autres par la position des substitutions sur les noyaux A et B, et la nature de C.



**Figure 08** : Squelette de base des flavonoïdes.

Il existe plusieurs classes de flavonoïdes, dont les principales sont les flavonols, les flavones, les flavanols, les isoflavones, les flavanones, et les anthocyanes. Ils sont localisés dans divers organe : fleurs, fruits, feuilles, tiges et racines. La couleur des fruits, des fleurs et des feuilles est une caractéristique des flavonoïdes [20].

### **I.5 Méthodes d'extraction**

L'extraction est une technique de séparation en génie chimique. Cette technique utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques ou physiques.

L'extraction consiste à transférer un composé d'une phase à une autre :

- ✓ D'une phase liquide à une autre phase liquide.
- ✓ D'une phase solide à une phase liquide.

On distingue l'extraction liquide-liquide et l'extraction solide-liquide [21].

#### **I.5.1 Extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide est l'une des techniques de préparation d'échantillons les plus anciennes. C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles, sans transfert de chaleur. Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant, à l'aide d'un autre solvant, appelé solvant d'extraction, dans lequel elle est plus soluble. Le solvant initial et le solvant d'extraction ne doivent pas être miscibles [22].

#### **2.1 Extraction solide-liquide**

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [23].

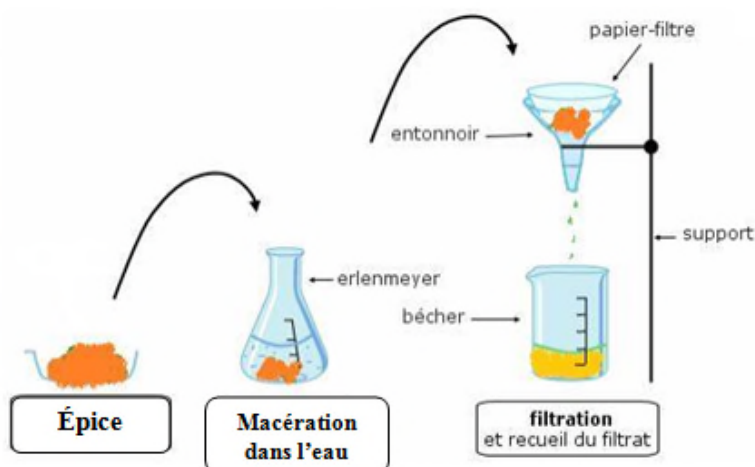
La macération, l'infusion et la décoction sont des méthodes d'extraction solide-liquide.



### ✓ **Macération**

Elle consiste à mettre une plante ou partie de plante, dans de l'eau froide (macération aqueuse) ou une huile végétale (macération huileuse), pendant plusieurs heures, voir plusieurs jours, pour permettre aux constituants actifs de bien diffuser.

Elle convient pour l'extraction de plantes contenant du mucilage, comme les graines de lin ou les graines du plantain des sables, leur forte concentration en amidon ou pectine peut causer une gélatinisation s'ils se préparent dans de l'eau bouillante. Egalement utilisée pour empêcher l'extraction de constituants indésirables qui se dissolvent dans l'eau chaude. Elle concerne aussi les plantes dont les substances actives risquent de disparaître ou de se dégrader sous l'effet de la chaleur par ébullition [24].



**Figure 09** : Les étapes de la méthode d'extraction par macération.

### ✓ **Décoction**

Elle convient pour l'extraction de matières végétales dur ou très dur : bois, écorce, racines, ou des plantes avec des constituants peu solubles (exemple : l'acide silicique). Elle consiste à faire bouillir les plantes fraîches ou séchées dans de l'eau pendant 10 à 30 min, pour bien extraire les principes médicinaux [24].



**Figure 10 :** Extraction par décoction.

✓ **Infusion**

Elle se prépare en versant de l'eau bouillante sur les parties de plantes fraîches ou séchées et les bien tremper afin d'extraire leurs principes actifs.

Elle convient pour l'extraction de parties délicates ou finement hachées des plantes : feuilles, fleurs, graines, écorces et racines, ayant des constituants volatiles ou thermolabiles comme les huiles essentielles [24].



**Figure 11 :** Extraction par infusion.

## I.6 Méthodes d'analyses

### I.6.1 Spectrométrie UV-visible

#### I.6.1.1 Définition

La spectrophotométrie UV visible est une méthode quantitative, qualitative, sensible, et permet d'analyser les échantillons à faible concentration. Les spectres sont caractéristiques aux molécules, et procurent des informations sur le squelette moléculaire et les différentes substitutions [25].



**Figure 12 :** Appareil UV visible.

#### I.6.1.2 Domaine UV-visible [25]

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm

Visible : 800 nm – 400 nm.

Proche UV : 400 nm - 200 nm.

UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

#### I.6.1.3 Principe [26, 27]

La spectrométrie d'absorption UV visible repose sur les transitions d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV visible.

Le spectre d'absorption de la matière est caractérisé par le coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$  à chaque longueur d'onde. Cette loi stipule que l'absorbance est directement proportionnelle à la longueur  $\ell$  (épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau) et la concentration  $C$ , et est décrite par l'équation suivante :

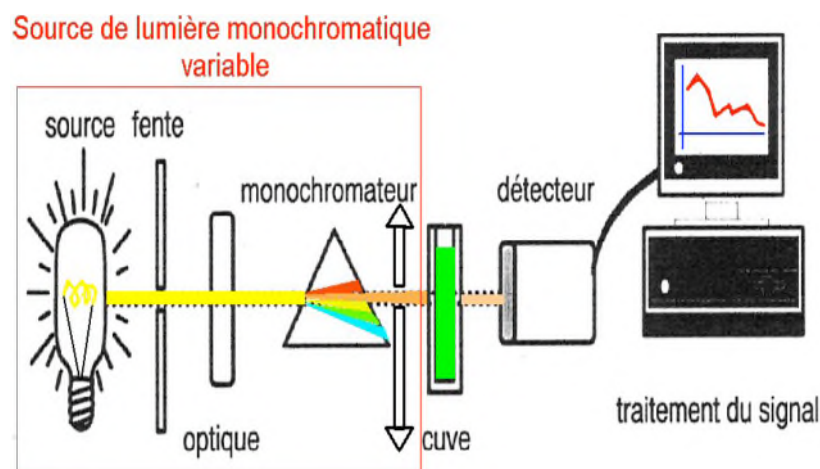
$$A_{\lambda} = -\log(I/I_0) = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C$$

- $I/I_0$  : la transmittance de la solution.
- $A$  : l'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$  en unité arbitraire.
- $\epsilon_{\lambda}$  : le coefficient d'extinction molaire. Exprimé en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
- $\ell$  : la longueur du trajet optique en cm.

#### I.6.1.5 Appareillage [28]

Les spectromètres UV-visible comportent :

- ✓ Une source de lumière.
- ✓ Un monochromateur.
- ✓ Un compartiment pour placer les échantillons.
- ✓ Un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre.



**Figure 13** : Les différents composants du spectromètre UV-visible.

## I.6.2 Spectroscopie Infrarouge

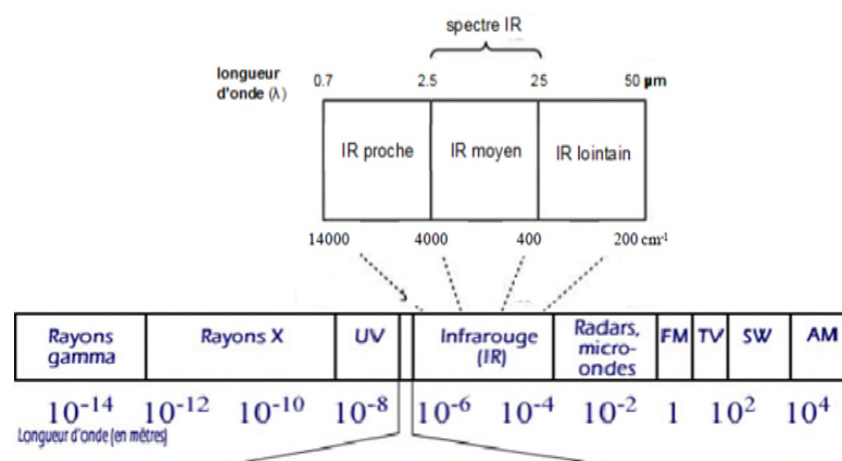
### I.6.2.1 Définition

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions.

Notons que seule une molécule ayant une variation de son moment dipolaire, peut être active en IR. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il comprend 3 zones :

- ✓ Le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- ✓ Le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- ✓ Le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure 11) [27].



**Figure 14 :** Le spectre électromagnétique.

### I.6.2.2 Principe de l'infrarouge

La plupart des substances chimiques, lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement infrarouge absorbent de manière sélective certaines longueurs d'onde du spectre. L'absorption est caractéristique des liaisons chimiques qui constituent le composé. Cette

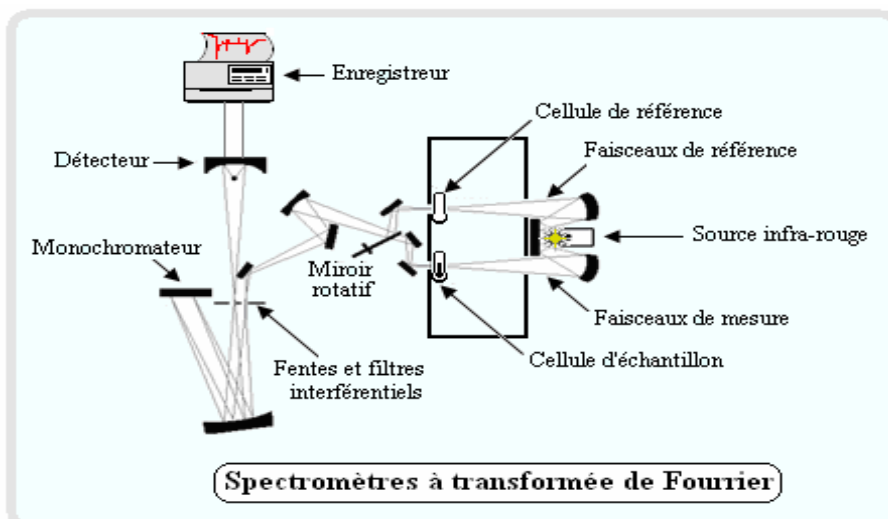
méthode d'analyse structurale révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule et correspond à des changements énergétiques affectant essentiellement les états de vibration des liaisons entre atomes.

Le résultat d'une analyse se traduit par un spectre infrarouge qui se compose de plusieurs bandes d'absorption. Dans l'infrarouge moyen ( $4000-450\text{ cm}^{-1}$ ), elles correspondent aux différents modes fondamentaux de vibrations de la molécule auxquelles s'ajoutent certaines harmoniques (absorption au nombre d'onde multiple du mode normal) et combinaisons (somme ou différence des fréquences fondamentales). Parmi les modes de vibration des molécules, il y a les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation. L'attribution de toutes les bandes n'est pas facile. Toutefois, l'identification de certaines d'entre-elles permet de reconstituer la structure de l'échantillon [29].

### I.6.2.3 Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètre IR : le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier [30].

- ✓ Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.
- ✓ Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser. Il est composé des éléments suivants :
  - Source
  - Échantillon
  - Système dispersif
  - Détecteur



**Figure 15** : Schéma représentant les différents composants d'un spectromètre IR.

#### I.6.2.4 Domaines d'application

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et dans l'industrie en tant que technique simple et sûre, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en [27] :

- Médecine légale : identification des composés.
- Industrie de la micro-électronique : pour la caractérisation des matériaux et/ou quantification du stress subi lors de leur fonctionnement.
- Environnement : pour la caractérisation de polluants ou de contaminants.
- Pharmacie : pour la caractérisation des composés et notamment la répartition du principe actif.
- Géologie : pour l'analyse de minéraux par micro-spectrométrie infrarouge.
- Agroalimentaire : pour l'identification de contaminants (champignons, bactéries, ..).

### I.6.3 Spectrophotométrie d'émission par plasma (ICP)

#### I.6.3.1 Définition

L'ICP est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Elle offre des possibilités très intéressantes, avec peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux, une grande stabilité, une bonne reproductibilité, et une très faible bruit de fond.

Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers (l'eau, les végétaux, les métaux, les roches...) [31].

### **I.6.3.2 Principe de l'ICP**

Dans une première étape, l'échantillon est minéralisé à chaud avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique. L'échantillon est filtré et le dosage est ensuite effectué avec un spectromètre à émission au plasma induit par radiofréquence, ou ICP.

Le plasma est produit par un phénomène d'induction dans une torche localisée à l'intérieur d'une bobine. Il est amorcé grâce à une décharge électrique qui produit des électrons libres et des ions d'argon. Ces espèces sont soumises au champ magnétique créé dans la bobine d'induction. Les électrons sont accélérés dans le champ magnétique et produisent un courant induit. Avec les ions, ils produisent des collisions qui créent et entretiennent le plasma, et qui produisent aussi l'atomisation, l'excitation et l'ionisation. L'échantillon est entraîné dans ce plasma. Les métaux sont atomisés à des températures pouvant atteindre 10000 K et émettent de l'énergie lumineuse à des longueurs d'onde qui leur sont spécifiques. La lumière émise est séparée par un réseau dispersif et son intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur solide à canaux multiples [32].

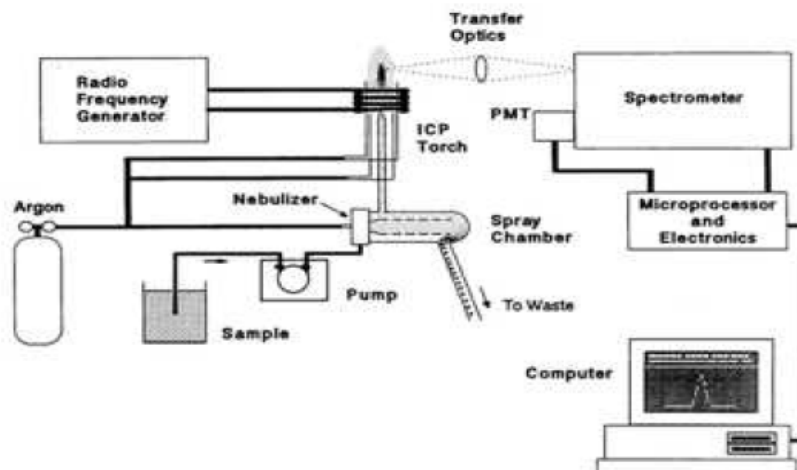
### **I.6.3.3 Composition d'un spectromètre ICP [33]**

Un spectromètre ICP peut être divisé en quatre parties :

- ✓ le système d'introduction de l'échantillon.
- ✓ le système d'atomisation et d'excitation.
- ✓ le système optique.
- ✓ le système de détection.

L'ensemble de la composition d'un spectromètre ICP- est visible sur la figure 13.





**Figure 16** : Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP.

#### I.6.3.4 Avantages de l'ICP [34]

La méthode ICP permet :

- ✓ Une analyse rapide et éventuellement simultanée permettant avec un seul instrument de réaliser plusieurs milliers de déterminations élémentaires par jour.
- ✓ Très grande sensibilité. Pour la majorité des métaux, les limites de détection sont inférieures à 10 µg/L.
- ✓ Absence quasi totale de l'influence de la liaison chimique.
- ✓ Relative facilité d'utilisation et d'étalonnage.

#### I.6.3.5 Domaine d'application

La spectrométrie d'émission par ICP est une technique qui s'est progressivement implantée et imposée dans les différents laboratoires d'analyse de contrôle industriel ou de recherche.

A l'heure actuelle, la méthode ICP analyse des échantillons aussi divers que l'eau, l'huile, le sang, les sols, les métaux, les ciments, les roches, les minerais, les céramiques, les engrais, les aliments, les végétaux, les poussières, .... [34].

## I.6.4 Diffraction des rayons-X (DRX)

### I.6.4.1 Définition

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive et idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (Diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases [35].

### I.6.4.2 Types d'application de la DRX

Il existe trois grands types d'application [35] :

- ✓ détermination très précise de structures cristallines à partir des diffractogramme : les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de  $10^{-3}$  nm.
- ✓ détermination des constituants cristallisés d'un mélange : le diffractogramme d'un mélange est le résultat de la superposition des diffractogramme de chacune des phases en présence ; la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange.
- ✓ suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique,...), lorsque ces traitements influent sur la structure.

### I.6.4.3. Domaines d'application de la DRX

L'analyse non destructive par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins. En effet les domaines d'application sont très variés : chimie, physique, métallurgie, géologie,... Elle peut être utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée (polymorphisme) ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (isomérisme) [35].

### I.6.4.4 Principe

C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly cristallins. Cette technique est basée sur l'irradiation d'un faisceau monochromatique de rayons X avec un angle d'incidence ( $\theta$ ) sur la surface du matériau cristallin à étudier.

Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [36] :

$$2 d \sin (\theta) = n \lambda$$

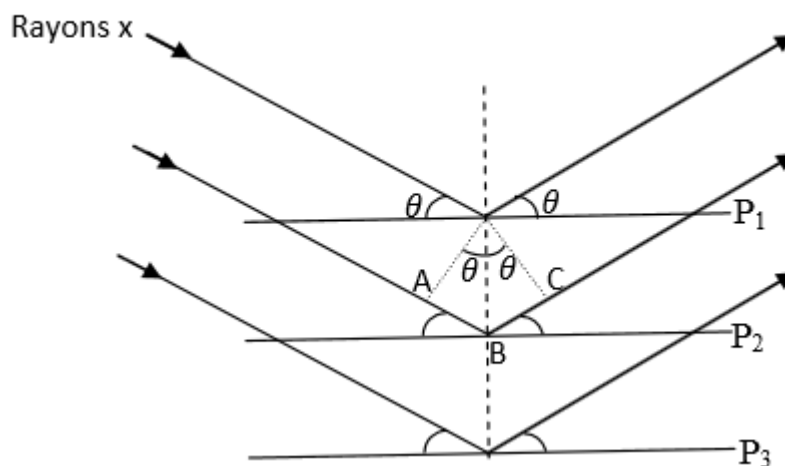
Avec :

$n$  : ordre de la réflexion.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$d$  : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance deux plans consécutifs d'indices.

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.



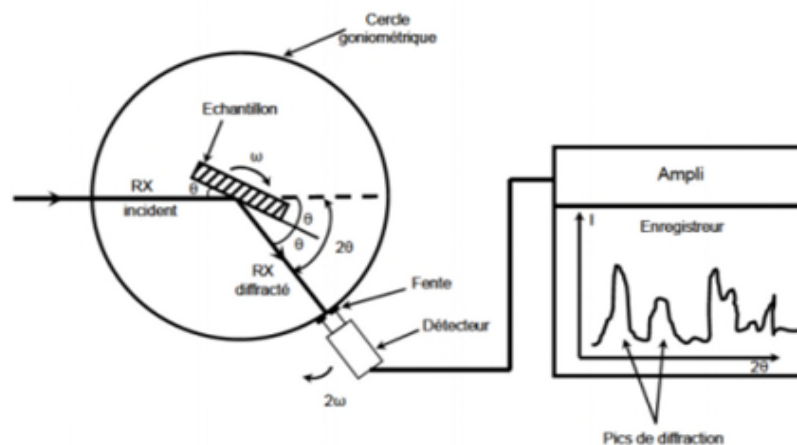
**Figure 17** : Schéma du principe de la diffraction des rayons X

par les plans réticulaires.

### I.6.4.5 Appareillage

Le dispositif expérimental de la DRX est représenté sur la figure (14). Il comprend :

- ✓ Un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des photons X.
- ✓ Un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection [36].



**Figure 18** : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

## I.7 Méthodes chimiométriques

Le terme chimiométrie a été proposé il y a déjà plus de 30 ans pour décrire les opérations mathématiques associées à l'interprétation des données chimiques. La chimiométrie est basée sur le calcul statistique, aussi bien pour les traitements les plus simples, dits uni-variés car mettant en jeu une seule variable, que pour les traitements multi-variés qui, eux, mettent en jeu plusieurs variables et qui nécessitent des moyens de calcul adaptés.

Elle est devenue aujourd'hui une branche à part entière de la chimie. Appliquée surtout à la spectroscopie, elle permet d'établir une relation entre la concentration du composé à analyser d'une part et les valeurs d'intensité de quelques raies spectrales préalablement sélectionnées [37].

### I.7.1 Application de la chimiométrie dans l'analyse des condiments

L'approche correspondante de la discipline de la chimiométrie est basée sur l'application des mathématiques, statistiques dans l'ordre d'obtenir une évaluation

objectives des résultats pour acquérir des informations essentielles, c'est-à-dire significatives, à partir des résultats connexes et non connexes des données chimiques basées sur l'analyse multi-variée.

Plusieurs méthodes de chimiométrie trouvent des applications sur les mesures quantitatives ou qualitatives des données chimiques. La chimiométrie montre des avantages estimables dans :

- L'analyse d'étalonnage de donnée spectrométrique / spectroscopique.
- Fraude des épices ou authentification de leur origine géographique et biologique [38].

## **I.7.2 Analyse en composantes principales (ACP)**

### **I.7.2.1 Définition**

L'analyse en composantes principales (ACP ou PCA en anglais) est une méthode statistique qui permet de réduire la dimension d'une matrice de données. En effet, elle transforme un premier jeu de données en un second jeu de plus petite dimension composé de nouvelles variables qui sont des combinaisons linéaires des variables originelles. L'ACP a été utilisé dans un premier temps de manière graphique pour synthétiser l'information des jeux de données de grandes dimensions [39].

### **I.7.2.2 Principe de l'ACP**

L'ACP est la technique d'analyse multi-variée la plus utilisée en science et ingénierie. C'est une méthode qui permet de transformer les variables de mesures d'origine en nouvelles variables appelées composantes principales, variables latentes, facteur ou vecteurs propres. Chaque composante principale est une combinaison linéaire de la variable de mesure originale. Souvent, seulement deux ou trois composantes principales sont nécessaires pour expliquer toute les informations présentes dans les données. En traçant les données dans un système de coordonnées défini par les deux ou trois composantes principales, il est possible d'identifier les relations clés dans les données, c'est-à-dire trouver des similitudes différentes entre les objets (tels que les chromatogrammes ou spectres) dans un ensemble de données [40].

### **I.7.2.3 Objectifs de l'analyse en composantes principales**

- ✓ Résumer un tableau (individus \* variables) à l'aide d'un petit nombre de facteurs.

- ✓ Visualiser le positionnement des individus les uns par rapport aux autres.
- ✓ Visualiser les corrélations entre les variables.
- ✓ Interpréter les facteurs. [41]

#### **I.7.2.4 Classification par regroupement (cluster)**

La classification (clustering) est une méthode mathématique d'analyse de données : pour faciliter l'étude d'une population d'effectif important (animaux, plantes, malades, gènes, etc...), on les regroupe en plusieurs classes de telle sorte que les individus d'une même classe soient le plus semblables possible et que les classes soient le plus distinctes possibles. Pour cela il y a diverses façons de procéder (qui peuvent conduire à des résultats différents...) [42].

#### **I.7.2.5 Quelques exemples de la classification par teneur en métaux en utilisant l'ICP et la chimométrie [11,43 et 44]**

- ✓ L'analyse de la composition minérale du safran italien par ICP-MS et la classification par origine géographique : 27 épices de safran produites dans trois régions italiennes, les Abruzzes (l'aquila), l'Ombrie et la Sardaigne ont été analysées par ICP-MS pour évaluer la potentialité de la composition minérale pour la traçabilité géographique.
- ✓ Détermination des éléments en trace dans des plantes médicinales en utilisant un ICP-MS : Les concentrations de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr et Pb dans trois échantillons d'herbes médicinales largement consommées dans le Kayseri, Turquie et l'analyse en composante principale pour évalué les résultats .
- ✓ Approche chimométriques pour évaluer les concentrations de traces de métaux dans certaines épices et herbes : Les herbes (menthe, thym et romarin) et les épices (poivre noir, poivre chili, cannelle, cumin, poivron rouge sucré et curcuma) ont été analysés à l'aide de la spectrométrie atomique(SAA) puis soumis à une évaluation chimométriques pour tenter de les classer en utilisant leurs concentrations d'analyses métriques (As, Ba, Ca, Cd, Cc, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr, et Zn). Les métaux traces dans les digestions acides de ces matériaux ont été déterminés en utilisant à la fois ICP-AES et ICP-MS. Les techniques chimométriques de l'analyse en composante principale (ACP) et la classification par regroupement ont été utilisés pour les études de classification.

## ***Chapitre II.***

### ***Matériel et méthodes***

**Chapitre II****Matériel et méthodes**

Dans cette partie expérimentale, 3 axes seront envisagés :

Le premier axe concerne l'extraction des composés phénoliques suivis par la quantification des teneurs de ces composés. Les dosages obtenus sont déterminés en utilisant les réactifs suivants Le Folin-Ciocalteu pour les polyphénols, le trichlorure d'alumine pour les flavonoïdes

Dans le deuxième axe, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la matière(épices) par les techniques d'analyse UV-visible et IR et on dernier nous allons focaliser à la quantification des métaux dans les épices en utilisant les méthodes d'analyse (DRX et ICP) et la classification en utilisant les méthodes chimiométriques (analyse en composantes principales, et la classification linéaire chimique par regroupement (cluster) sur les données obtenues par les analyses UV-visible, IR et ICP.

**II.1 Appareillage et logiciels utilisés**

Les appareils utilisés sont :

- ✓ Une plaque chauffante (kika, werke).
- ✓ Un PH-mètre pour la mesure du pH (HANNA).
- ✓ Conductimètre.
- ✓ Thermomètre.
- ✓ Un agitateur électrique (SELECTA Vibromatic, ICAP7000series).
- ✓ Une balance électronique(OHAUS).
- ✓ Un spectrophotomètre UV-Visible (thermo, Évolution 220) pour l'obtention des spectres d'absorption des différents échantillons.
- ✓ Un spectrophotomètre IR (IRAffinity-1 SHIMADZU).
- ✓ Un broyeur (Retsch ZM 200)
- ✓ Étuve

Les logiciels utilisés : Excel 2007, Origin 6 et SOLO 8.3... pour la chimiométrie et le traitement des résultats.



## II.2 Matériel et produits

### II.2.1 Matériel

- ✓ Boite de pétri.
- ✓ Spatule et micro- spatule.
- ✓ Fioles jugées de 25 ml, 50 ml, 200 ml, 250 ml.
- ✓ Becher de 50ml, 100ml et 200 ml.
- ✓ Entonnoir.
- ✓ Pipette.
- ✓ Papier filtre.
- ✓ Papier absorbant.
- ✓ Papier aluminium.
- ✓ Para film.
- ✓ Pissette d'eau distillée.
- ✓ Creusets en céramique
- ✓ Verre de montre.
- ✓ Dessiccateur.
- ✓ Tubes à essai

### II.2.2 Matière végétale

Nous avons utilisé cinq épices (poivre noir, cumin, cannelle, coriandre et paprika) sous différentes formes poudre, grain(ou Bâton) et broyée au labo. On les trouve sur le marché local algérien (ville de Bejaia) dans des sachets portant les noms : TACHFINE, SBAA, MORDJAN et TANSAWTH RIVER.

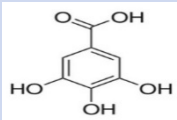
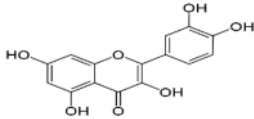
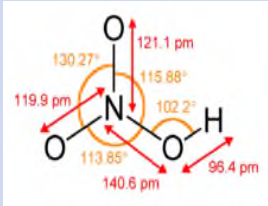
**Tableau 07** : Matières végétales.

Les épices	La forme	La marque
<b>Poivre noir</b>	Grain, poudre et broyer	TACHFINE, SBAA et TANSAWTH RIVER.
<b>Cannelle</b>	Bâton, poudre et broyée	TACHFINE, SBAA, MORDJAN et TANSAWTH RIVER.
<b>Cumin</b>	Broyée, grains et poudre	TACHFINE, SBAA, MORDJAN et TANSAWTH RIVER.
<b>Coriandre</b>	Poudre, grains et broyée	TACHFINE et SBAA.
<b>Paprika</b>	Poudre	TACHFINE, SBAA et TANSAWTH RIVER.

II.2.3 Réactifs utilisés

L'ensemble des réactifs utilisés lors des expériences sont rassemblés dans le tableau 08

Tableau 08 : Réactifs utilisés.

Réactif	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Formule chimique
Folin Ciocalteu	/	/	/
Chlorure d'Aluminium hexa hydraté	241,34	100	ALCL <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O
Méthanol	32,04	99	CH <sub>4</sub> O
Carbonate de sodium	105,99	99,8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
L'acide gallique 	188,12	/	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O
Quercitrine 	302,24	95	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>
Acide nitrique 	63,01		HNO <sub>3</sub>
Acide chlorhydrique	36,46	38	HCl

II. 3 Préparation des échantillons

II. 3.1.Séchage

Dans le but d'éliminer l'eau contenue dans les différentes épices. Une masse de 10g de chaque épice a été pesée dans des boites de pétri, ensuite ces dernières ont été placées à

l'étuve à 50 °C, cette masse a été mesurée chaque 24h jusqu'à avoir une masse relativement constante. L'ensemble des épices est mis dans un dessiccateur.

### **II.3.2 Broyage**

Les épices sous forme grains et bâtons ont été broyés à l'aide d'un broyeur (Retsch ZM 200) muni d'un tamis de diamètre de 0,8mm.

## **II.4 préparation des solutions**

Pour le dosage des polyphénols totaux et flavonoïdes, nous avons préparé les différentes solutions ci dessous

### **II.4.1 Solution de Folin Ciocalteu diluée :**

Un volume de 1ml de FC a été additionné avec 9ml d'eau distillée. Stocké à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur.

### **II.4.2 Solution de chlorure d'aluminium hexa hydraté ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ à 2%) :**

Pour préparer la solution de chlorure d'Aluminium hexa hydraté  $AlCl_3$

Une masse de 3,62g de chlorure d'aluminium est introduite dans une fiole de 100ml, sous la hotte on a ajouté une quantité de méthanol et on a agité jusqu'à sa dissolution totale, puis on a rempli jusqu'au trait de jauge.

### **II.4.3 Solution de carbonate de sodium (à 7,5 %) :**

Une masse de 7,5g (pesée à l'aide d'une balance précise à 1 mg près) de carbonate de sodium est versée dans une fiole de 100 ml, et un volume d'eau distillée est ajouté puis on a agité jusqu'à sa dissolution totale, enfin on a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

## **II.5 Extraction par infusion**

Un volume de 200ml d'eau distillée est chauffée jusqu'à ébullition ( $T=95^\circ C$ ) contrôlée à l'aide d'un thermomètre, puis une masse de 0,1g d'épice est ajoutée au volume d'eau distillée chauffée et laissée infuser pendant une durée de 10 min à l'abri de la lumière ( en utilisant le papier aluminium) et sous agitation à l'aide d'un agitateur électrique. La liqueur de l'épice est enfin filtrée avec un filtre à café.

Une fois la liqueur d'épice est refroidie complètement, elle sera analysée par UV-visible.

Les spectres des liqueurs sont obtenus dans l'intervalle 200-500nm.

## II.6 Extraction par décoction

Un volume de 200 ml d'eau distillée est chauffé jusqu'à ébullition, puis une masse de 0,1g d'épice est introduite dans cette eau et maintenue à température d'ébullition pendant une durée de 10min. Les solutions d'épices sont ensuite filtrées afin d'en extraire les polyphénols, les flavonoïdes, les métaux et autres composés dissous dans le liquide.

Une fois la liqueur d'épice est refroidie complètement, elle sera analysée par UV-visible.

Les spectres des liqueurs sont obtenus dans l'intervalle 200 – 500nm.

On refait les essais 3 fois

## II.7 Dosage des polyphénols totaux et flavonoïdes

### II.7.1 Dosage des polyphénols totaux

La teneur en phénols totaux des extraits d'épices est déterminée par la méthode de **Singleton et Rossi (1965)** utilisant le réactif de Folin Ciocalteu. Le réactif utilisé est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) et d'acide phosphomolybdique (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) de couleur jaune. Le principe de la méthode est basé sur l'oxydation des composés phénoliques par ce réactif, qui entraîne la formation d'un nouveau complexe d'oxydes métalliques de tungstène et de molybdène de couleur bleu. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans les extraits végétaux [20].

Le protocole du dosage est effectué comme suit : À l'aide d'une micropipette, 200ml de chaque liqueur est introduite dans des tubes à essais, suivi de l'addition de 1ml du réactif de Folin-Ciocalteu (10 fois dilué dans l'eau), après 2 minutes, un volume de 0,8 ml de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 20% (m/v) est ajouté. Les solutions obtenues sont maintenues à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. La lecture de l'absorbance de chaque

solution est effectuée à l'aide du spectrophotomètre UV-visible (thermo Évolution 220) à une longueur d'onde de 760 nm contre un blanc [45].

Le blanc est préparé dans les mêmes conditions opératoires, la liqueur est remplacée par l'eau distillée.

### II.7.1.1 Courbe d'étalonnage

À partir d'une solution mère aqueuse préparée de l'acide gallique de concentration massique  $2 \cdot 10^{-3}$  g/ml, des solutions filles sont préparées de concentration allant de 0,0025mg/ml jusqu'à 0,1mg/ml.

Le même protocole de dosage des polyphénols a été effectué les concentrations et les volumes pour l'établissement de la courbe d'étalonnage sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 09** : Concentration des étalons de l'acide gallique.

<b>C (mg/ml)</b>	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
<b>V (ml)</b>	0,31	0,625	1,25	2,5	3,75	5,5	6,25	7,5	8,75	10	11,25	12,5

### II.7.1.2 Teneur en polyphénols

La teneur en polyphénols totaux est calculée d'après l'équation de la droite d'étalonnage (1)

$$Y = 9,74 X - 0,0029 \dots \dots \dots (1)$$

Avec

**X** : la concentration en acide gallique et **Y** : l'absorbance lue à 760 nm.

Les teneurs en phénols totaux dans les extraits sont exprimées en milligramme (mg) équivalent d'acide gallique par gramme (g) du poids de la matière sèche (mg EAG/ g MS).

### II.7.2 Dosage des flavonoïdes

La méthode du trichlorure d'aluminium est utilisée pour quantifier les flavonoïdes dans les différents extraits d'épices [20].

À l'aide d'une micropipette, 1ml de chaque épice est ajouté à 1ml de la solution d' $\text{AlCl}_3$  (2% dans le méthanol). Après 15 min d'incubation, l'absorbance est lue à 430 nm par le spectrophotomètre UV-visible (thermo évolution 220) présenté dans la figure 19.

Le blanc est préparé dans les mêmes conditions, l'extrait est remplacé par le méthanol.



**Figure 19 :** Spectrophotomètre UV-visible (thermo evolution220).

### II.7.2.1 Courbe d'étalonnage

Les concentrations des flavonoïdes des différents extraits d'épices sont déduites à partir de la gamme d'étalonnage (0,0025 –0,08mg/ml), établie avec la quercétine, et le protocole est comme suit :

Une masse de 0,01 g du standard (la quercétine) est introduite dans une fiole de 100ml, un volume de méthanol est versé dedans, avec agitation jusqu'à dissolution totale, ensuite la fiole est complétée jusqu'au trait de jauge.

À partir de cette solution mère de la quercétine, on prépare des solutions filles de concentrations allant de 0,0025mg/ml à 0,08 mg/ml.

Le même protocole de dosage des flavonoïdes a été effectué les concentrations et les volumes pour l'établissement de la courbe d'étalonnage sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 10** : Concentration des étalons de quercétine.

<b>C (mg/ml)</b>	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08
<b>V(ml)</b>	0,625	1,25	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20

### II.7.2.2 Teneur en flavonoïdes

D'après l'équation de la droite d'étalonnage, la teneur en flavonoïdes est calculée d'après l'équation d'étalonnage (2)

$$Y = 37,75 X + 0,041 \dots \dots (2)$$

Avec

**X** : la concentration en quercétine

**Y** : l'absorbance à la longueur d'onde 430nm

Les concentrations des flavonoïdes des différents extraits d'épices sont exprimées en milligrammes équivalents de quercétine par gramme d'extrait (mg EQ/g d'extrait).

## II.8 Analyse infrarouge

La poudre d'épices sèche est analysée par un spectrophotomètre IR (IRAffinity-1 SHIMADZU).

## II.9 Analyse des métaux dans les épices

Pour déterminer le taux des métaux dans les épices, on a effectué deux analyses principales

La DRX et l'ICP.

Dans des creusé en céramique on pèse une masse  $m_1=1g$  de l'épice, ce dernier été calciner dans un four a moufle à 500°C pendant 3h. Une fois la calcination est effectuer les creuses été place dans un dessiccateur pour le refroidissement jusqu'à une température ambiante, et on note la masse  $m_2$ . La poudre des épices calciner été ensuite analyser par DRX

Enfin, le calcina obtenu de l'incinération de la poudre d'épice été minéralise à avec de l'eau régale (3volume de HCL + 1 volume de HNO<sub>3</sub>).

Ce volume obtenu est mis dans des fioles volumétriques de 50 ml est ajuster jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

L'échantillon est enfin filtre et le dosage été ensuite effectué avec un spectromètre à émission a plasma induit par radiofréquence, ou ICP (thermo scientifique i CAP 7000 séries)

### II.10 Cinétique de la décoction

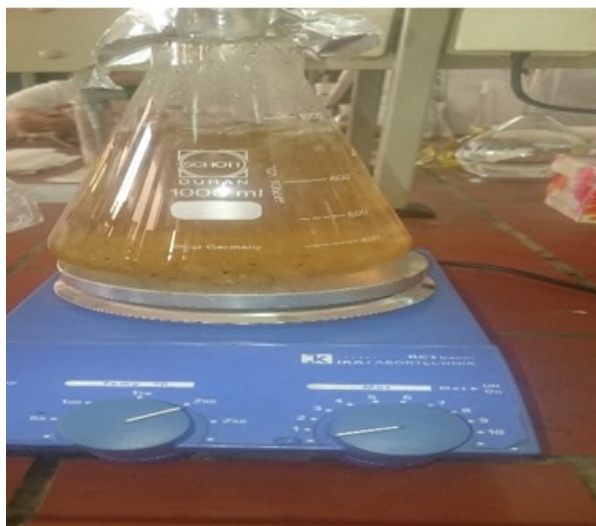
Un volume de 1000 ml d'eau distillée est chauffé jusqu' au début d'ébullition( $T=95^{\circ}\text{C}$ ), puis une masse de 0,5g d'épice est introduite dans cette eau et maintenue à température d'ébullition pendant quatre heures. Les prélèvements sont effectués à des temps variables allant de 5 min à 240min.

Une fois la liqueur d'épice est refroidie complètement, elle sera analysée par UV-visible.

Les spectres des liqueurs sont obtenus dans l'intervalle 200-500nm.

Et le protocole de dosage des polyphénols est effectué selon **Singleton et Ross (1965)** utilisant le réactif de Folin.

Le protocole de dosage des flavonoïdes est effectué selon la méthode du trichlorure d'aluminium.



**Figure 20** : Cinétique de la décoction.



## II. 11 Analyse chimiométriques

### II. 11 .1 Classification et regroupements par ACP et Cluster

Pour mieux visualiser les échantillons et déterminer les similitudes et les différences entre ces derniers nous avons utilisé deux analyses ACP et Cluster sur les données spectrales UV-visible et IR de 16 échantillons d'épices

- Analyses ACP et Cluster sur les données spectrales IR :  
Nous avons représenté les données spectrales de 976 variables d'origine qui sont les transmittance en fonction de nombre d'onde (1/cm) en utilisant le logiciel SOLO.8.1 avec deux variables latents.
- Analyses ACP et Cluster sur les données spectrales UV-visible  
Nous avons représenté les données spectrales de 601 variables d'origine qui sont l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm) par deux composantes principales en utilisant le logiciel SOLO.

***Chapitre III.***  
***Résultats et discussions***

## Chapitre III.

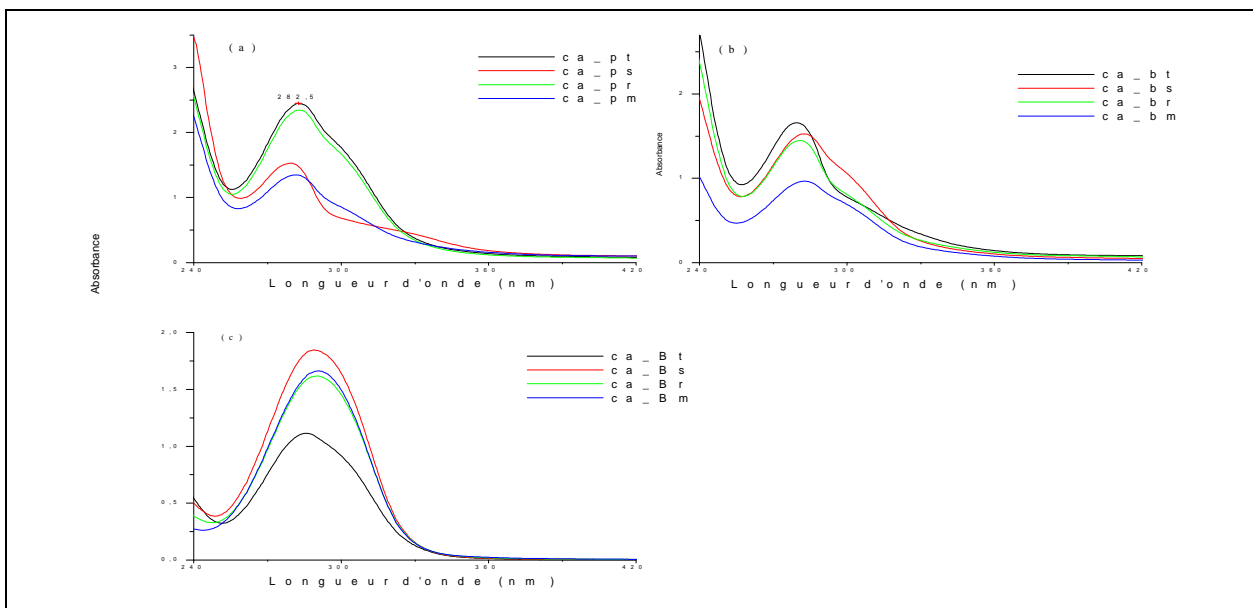
## Résultats et discussions

**Notation:** Nous avons nommé les échantillons par 4 lettres, les deux premières lettres concernent le nom de l'épice (ca: Cannelle, co: Coriandre, cu: Cumin, pa: Paprika et p: Poivre noir), suivit d'un tiret de 8 ( \_ ), la troisième lettre indique la forme (B:bâtonnet, g: grain, p: poudre et b: broyée au labo) et la quatrième lettre indique la marque (t: Tachefine, s: Sbaa, r: Thansawt River et m: Morjan).

## III.1 Analyse UV-visible

## III.1.1 Spectre d'absorption UV– Visible des liqueurs d'épices de différentes marques et formes

## a) Cannelle



**Figure 21 :** Spectres d'absorption UV- Visible des liqueurs de cannelle de différentes marques et formes (a) poudre, (b) broyée (c) bâtonnet.

b) Coriandre

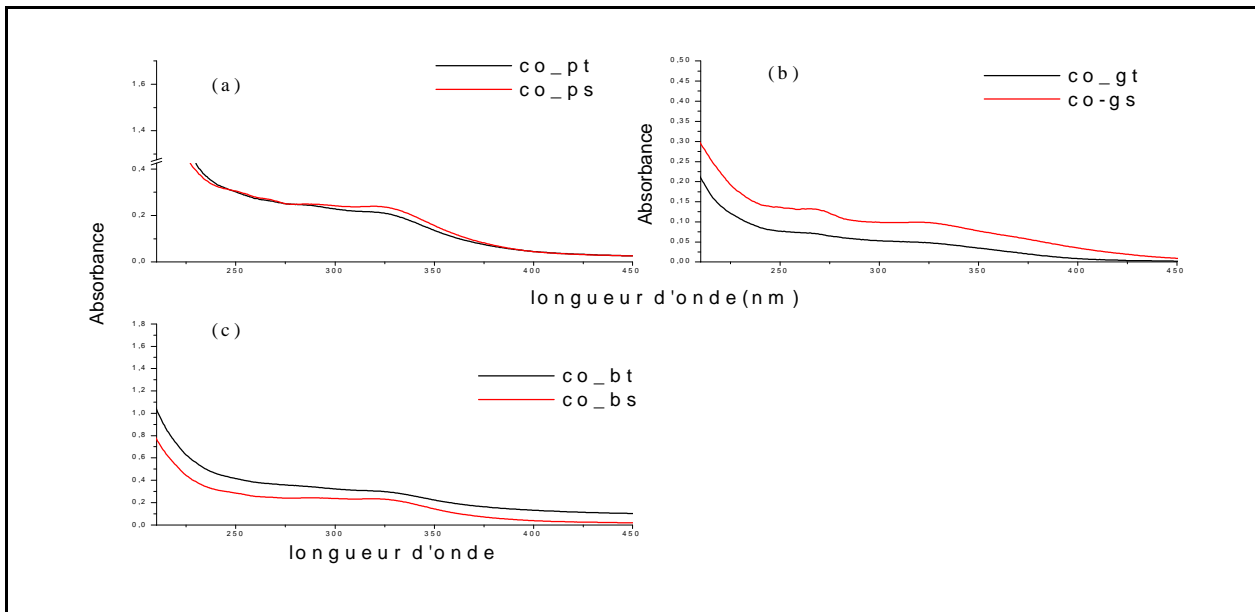


Figure 22 : Spectres d'absorption UV-Visible des liqueurs de coriandre de différentes marques et formes (a) poudre, (b) grains, (c) broyée.

c) Cumin

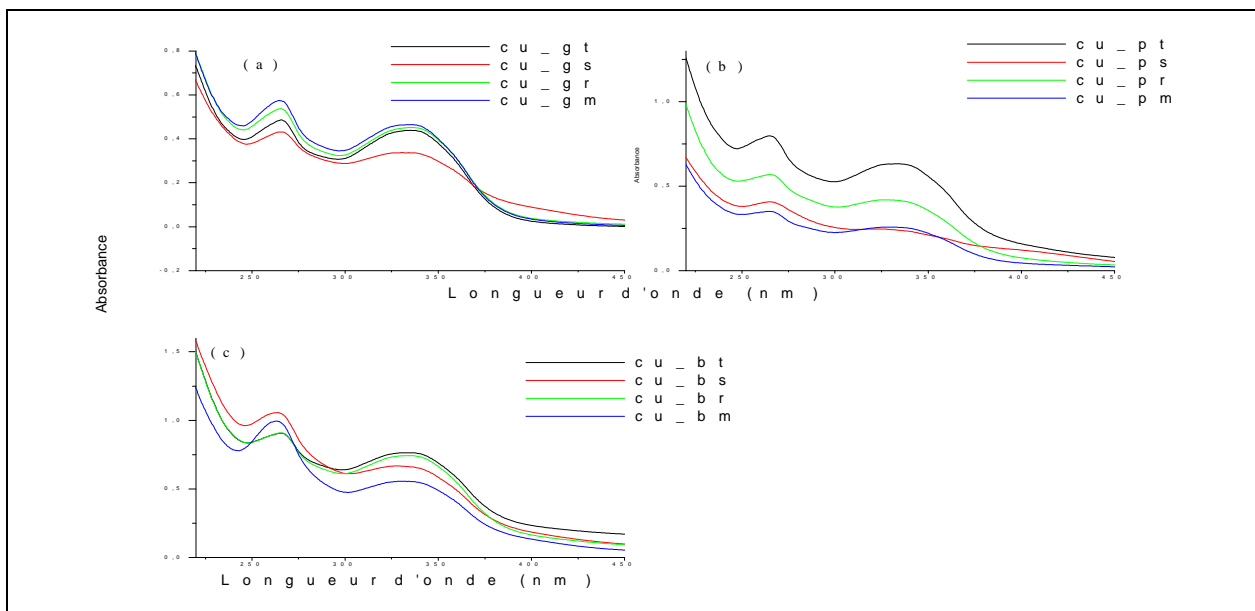


Figure 23 : Spectres d'absorption UV- visible des liqueurs de cumin de différentes marques et formes (a) grain, (b) poudre, (c) broyée

d) Paprika

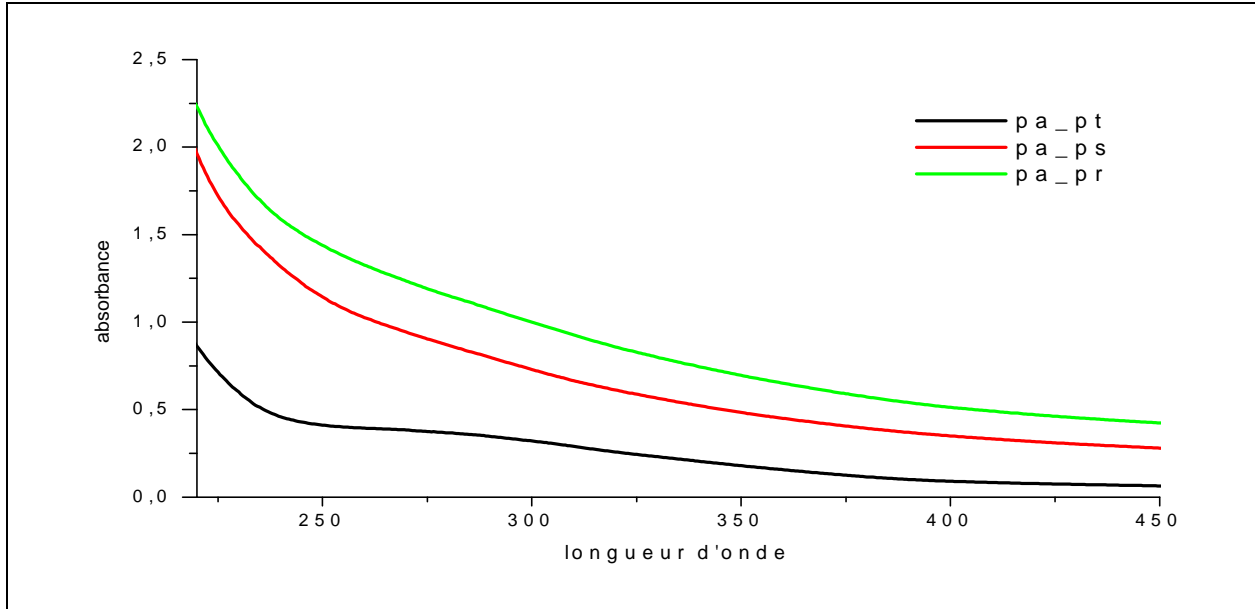


Figure 24: Spectres d'absorption UV-visible des liqueurs du paprika poudre de différentes marques.

e) Poivre noir

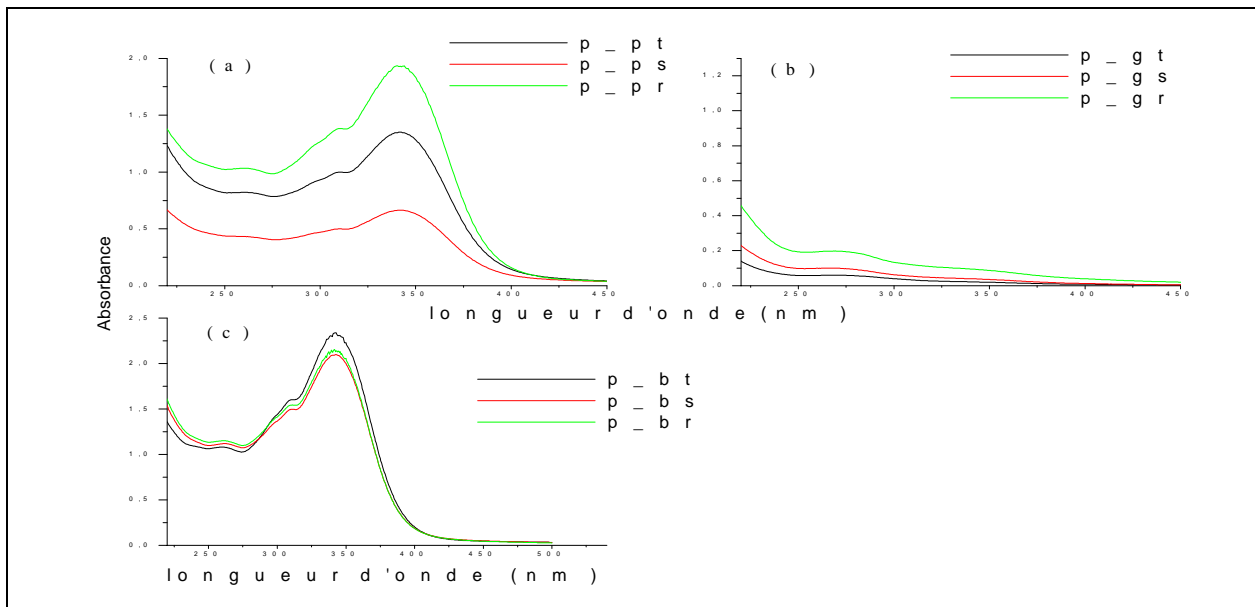


Figure 25: Spectres d'absorption UV-Visible des liqueurs de poivre noir de différentes marques et formes (a) broyée, (b) grains, (c) poudre.

D’après les figures 21-25 les longueurs d’ondes correspondantes aux maximums d’absorption des spectres UV- visible des extraits d’épices ne dépendent pas de la forme ou de la marque. Les valeurs des maximums d’absorption et des longueurs d’onde correspondantes, sont présentées dans le tableau 11

**Tableau 11:** Valeurs des absorbances et longueurs d'onde aux optimums.

$\lambda$ (max)	ca_Bt	ca_Bs	ca_Br	ca_Bm	ca_pt	ca-ps	ca_pr	ca_pm	ca_bt	ca_bs	ca_br	ca_bm
282,5 nm	1,41	1,74	1,51	1,78	2,53	1,48	2,34	1,41	1,62	1,53	1,44	0,96
$\lambda$ (max)	cu_gt	cu_gs	cu_gr	cu_gm	cu_pt	cu_ps	cu_pr	cu_pm	cu_bt	cu_bs	cu_br	cu_bm
255 nm	0,50	0,50	0,39	0,47	0,77	0,13	0,54	0,34	0,86	1,00	0,86	0,88
335 nm	0,46	0,46	0,31	0,43	0,61	0,08	0,41	0,23	0,76	0,63	0,74	0,48
$\lambda$ (max)	p_gt	p_gs	p_gr	/	p_pt	p_ps	p_pr	/	p_bt	p_bs	p_br	/
261,5 nm	0,06	0,10	0,20	/	0,82	0,43	1,03	/	1,08	1,12	1,15	/
311 nm	0,03	0,05	0,12	/	1,00	0,50	1,38	/	1,60	1,50	1,54	/
348 nm	0,02	0,04	0,089	/	1,31	0,64	1,87	/	2,29	2,04	2,07	/
$\lambda$ (max)	co_gt	co_gs	/	/	co_pt	co_ps	/	/	co_bt	co_bs	/	/
275 nm	0,06	0,12	/	/	0,25	0,25	/	/	0,36	0,24	/	/
325 nm	0,05	0,10	/	/	0,21	0,24	/	/	0,30	0,23	/	/

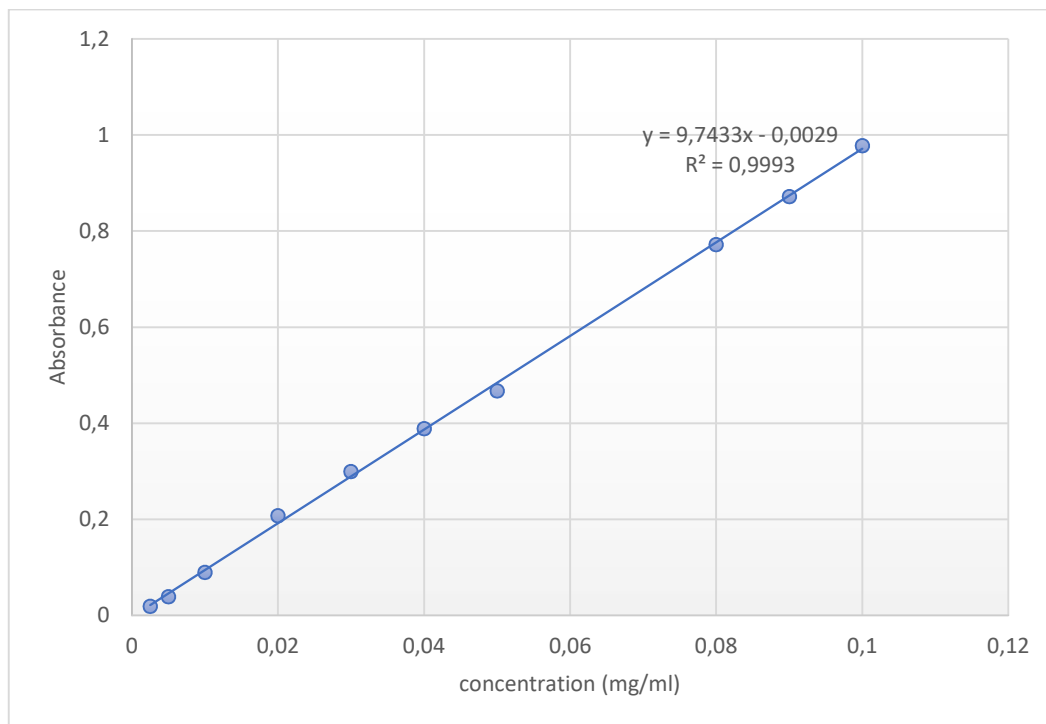
D'après le tableau 11:

- La cannelle: la forme poudre de Tachefine présente une absorbance maximale la plus élevée, et la forme broyée au labo de Morjan, l'intensité la plus petite.
- Le cumin: la forme broyée de Tachefine présente des intensités plus élevées et la forme poudre Sbaa, les intensités les plus faibles.
- Le poivre noir présente des intensités d'absorbance plus élevées dans le cas de la forme broyée de Tachefine, et les intensités les plus faibles dans le cas de la forme grain de Tachefine.
- La coriandre: la forme broyée Tachefine donne des absorbances plus élevées, et la forme grain Tachefine les absorbances les plus faibles.

La différence pour une même épice des résultats obtenus est peut-être dus à la provenance des épices, au conditionnement, au rendement de l'extraction, ou à la puissance du broyeur qui serait responsable de la dégradation de certains composés.

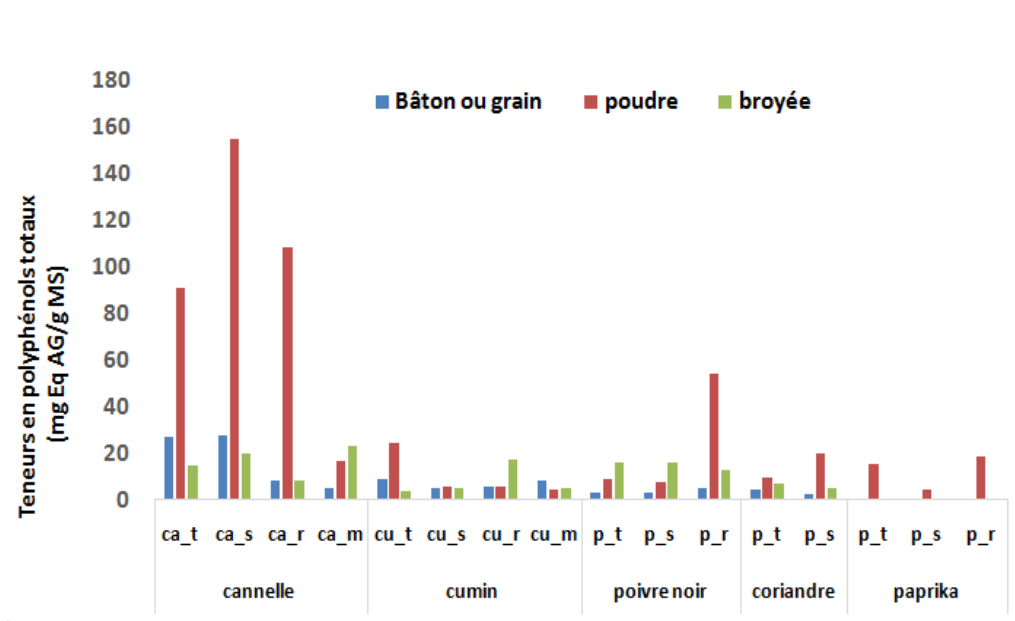
### III.1.2 Dosage des polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols totaux a été effectué par la méthode spectrophotométrique adaptée, les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par gramme de matière séchée (mg EAG/g MS), en utilisant l'équation de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage tracée de l'acide gallique (figure 26)



**Figure 26 :** Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

III.1.2.1. Extraction par infusion

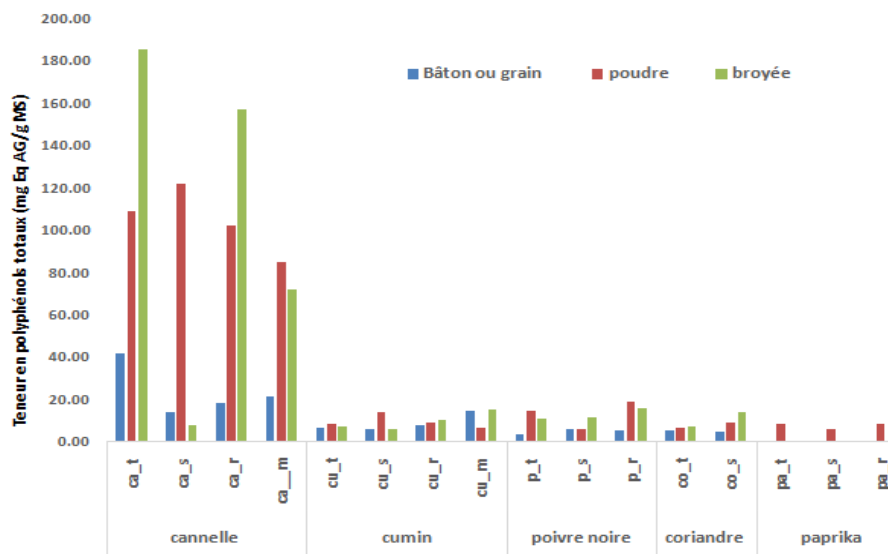


**Figure 27** : Teneurs en polyphénols totaux des extraits d'épices de différentes marques et formes obtenu par infusion.

D'après la figure 27, nous remarquons des quantités relativement élevée en polyphénols des poudres de: cannelle (Tachefine, Sbaa et Thansawt river), cumin (Tachefine), poivre noir (Thansawt river), coriandre (Sbaa) et Paprika (Thansawt river). Ces quantités sont faibles dans les épices sous forme grain et broyée.



### III.1.2.2 Extraction par décoction



**Figure 28** : Teneur en polyphénols totaux des extraits d'épices de différentes marques et formes obtenus par décoction.

D'après la figure 28, la forme broyée de la cannelle possède des teneurs très élevées en polyphénols pour toutes les marques étudiées, alors que la forme grain possède les teneurs les plus faibles. Le cumin, poivre noir, coriandre et paprika possèdent de faibles quantités en polyphénols. Le diamètre des particules broyées dans notre laboratoire est de 80 $\mu$ m, la surface de contact est plus élevée que celle des épices achetées sous formes de grain ou poudre, et le rendement de l'extraction de ces polyphénols est plus élevé.

### III.1.3. Dosage des flavonoïdes

Le dosage des polyphénols totaux a été effectué par la méthode spectrophotométrique adaptée, les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent de quercétine par gramme de matière sèche (mg EQ/g MS), en utilisant l'équation de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage tracée de la quercétine (figure 29).

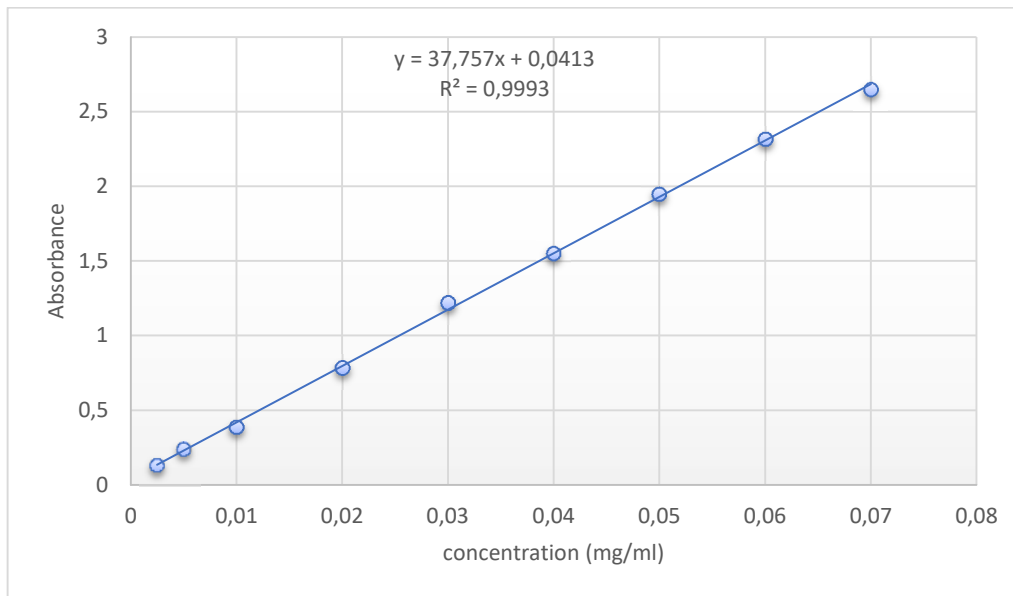


Figure 29 : La courbe d'étalonnage de la quercétine.

### III.1.3.1. Extraction par infusion

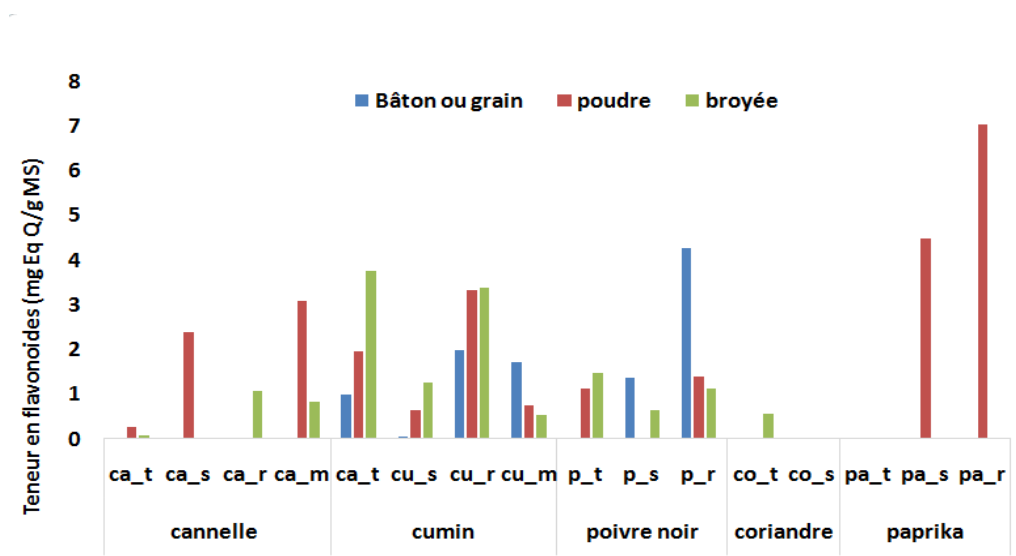
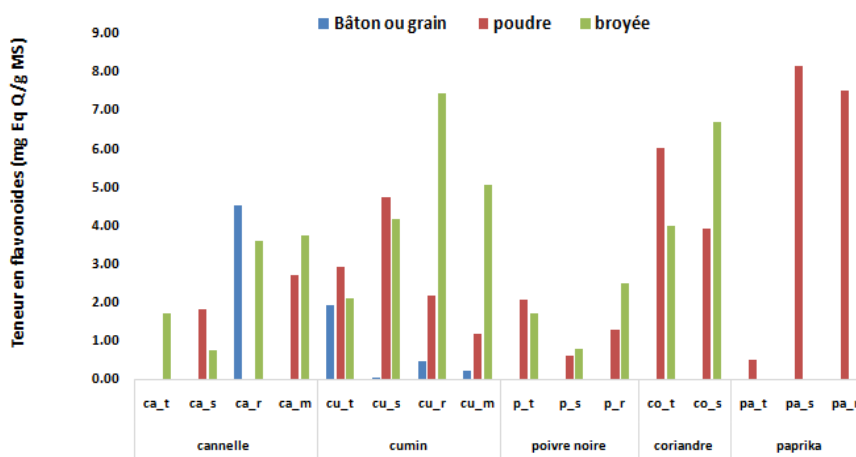


Figure 30 : Teneur en flavonoïdes des extraits d'épices de différentes marques et formes obtenu par infusion.

L'histogramme de la figure 31 montre des teneurs élevées en flavonoïdes des poudres: paprika (Sbaa et Morjan), cumin (Thansawt river et Tachefine) et cannelle (Sbaa et Morjan). Pour la forme grain nous remarquons que le poivre noir (Thansawt river et Sbaa) et cumin (Morjan, Thansawt river et Tachefine) contiennent des teneurs considérables en flavonoïdes.

Le cumin, poivre noir, cannelle Tachefine et coriandre Tachefine de forme broyée possèdent aussi des quantités en flavonoïdes avec des teneurs différentes.

### III.1.3.2 Extraction par décoction



**Figure 31** : Teneur en flavonoïdes des extraits d'épices de différentes marques et formes obtenu par décoction.

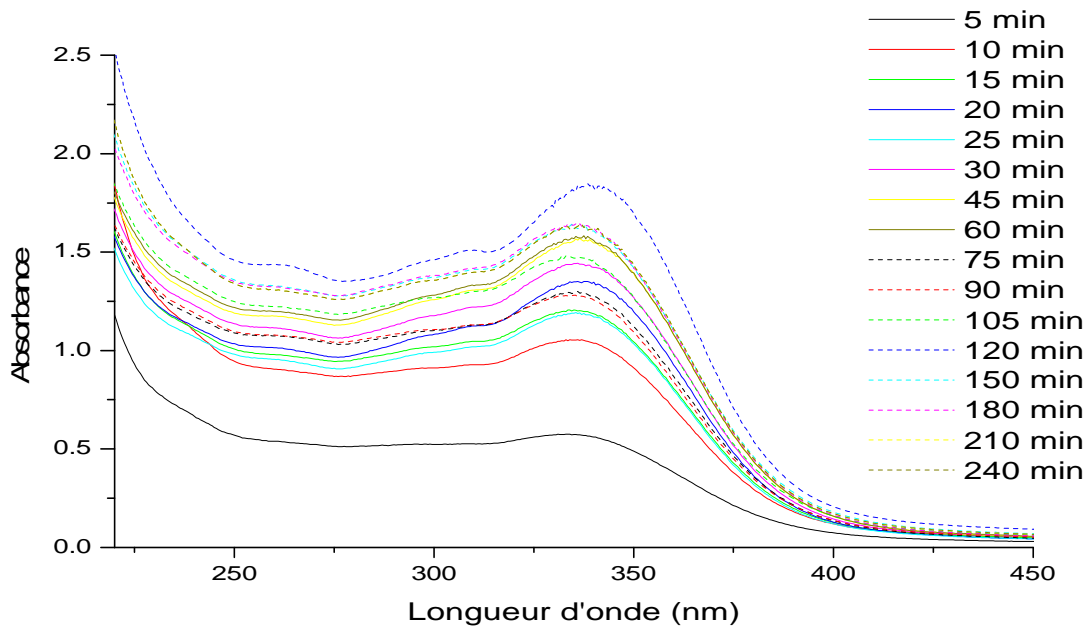
D'après l'histogramme de la figure 31 nous remarquons que la forme poudre et broyée de tous les échantillons d'épices contiennent considérablement des quantités de flavonoïdes avec des teneurs différentes. Pour la forme grain, la cannelle Thansawt river et cumin Tachefine possèdent une teneur élevée en flavonoïdes, par contre le cumin Sbaa, Thansawt river et Morjan possèdent des teneurs faibles.

## III. 2 Etude de la cinétique de décoction des épices

Dans le but d'étudier l'influence de la température et du temps sur le rendement de la décoction, nous avons tracé les spectres UV-Visible des extraits obtenus et effectué les dosages des polyphénols totaux et des flavonoïdes.

### III.2.1 Spectres UV visible

#### ➤ Des extraits de poivre noir

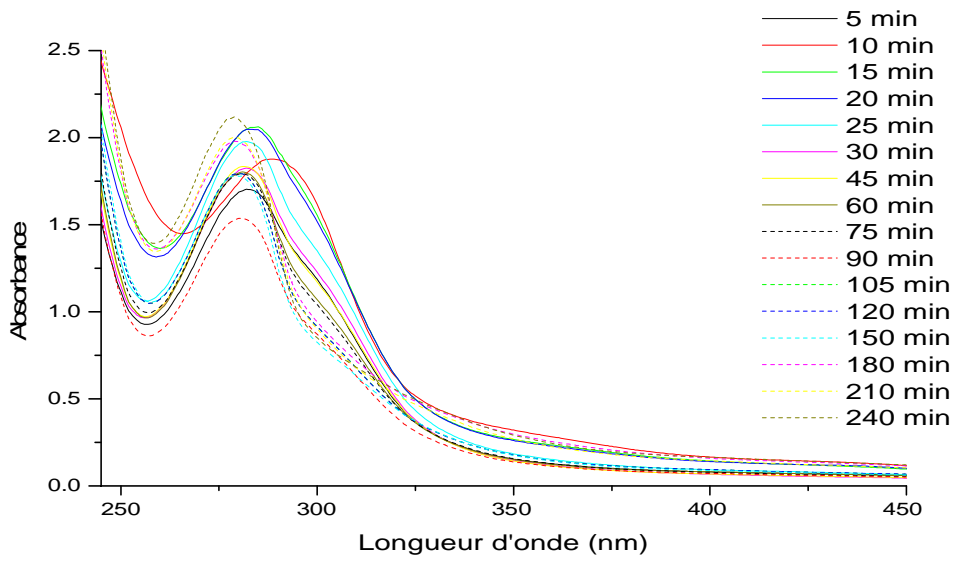


**Figure 32** :Spectres d'absorption UV-visible des liqueurs de poivre noir obtenues par décoction à différents temps.

D'après la figure 32, le spectre des liqueurs de la cannelle à différents temps de la décoction présentent un maximum d'absorption à la longueur d'onde 345nm.

Nous remarquons une variation de l'intensité d'absorbance en fonction du temps, elle atteint le maximum à  $t=120$ mn.

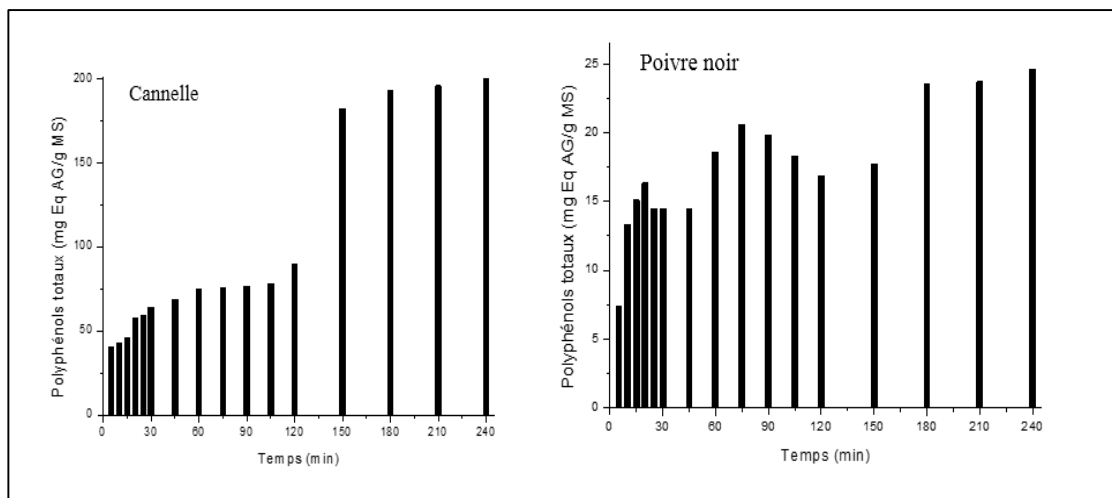
➤ **Des extraits de cannelle**



**Figure 33 :** Spectres d’absorption UV-visible des liqueurs de cannelle obtenues par décoction à différents temps.

D’après la figure 33, les spectres des liqueurs de cannelle présentent une seule bande caractéristique d’absorption à une longueur d’onde dans l’intervalle [270nm, 303nm]. D’après les résultats obtenus, l’intensité d’absorbance augmente avec le temps, elle est maximale à  $t=240mn$

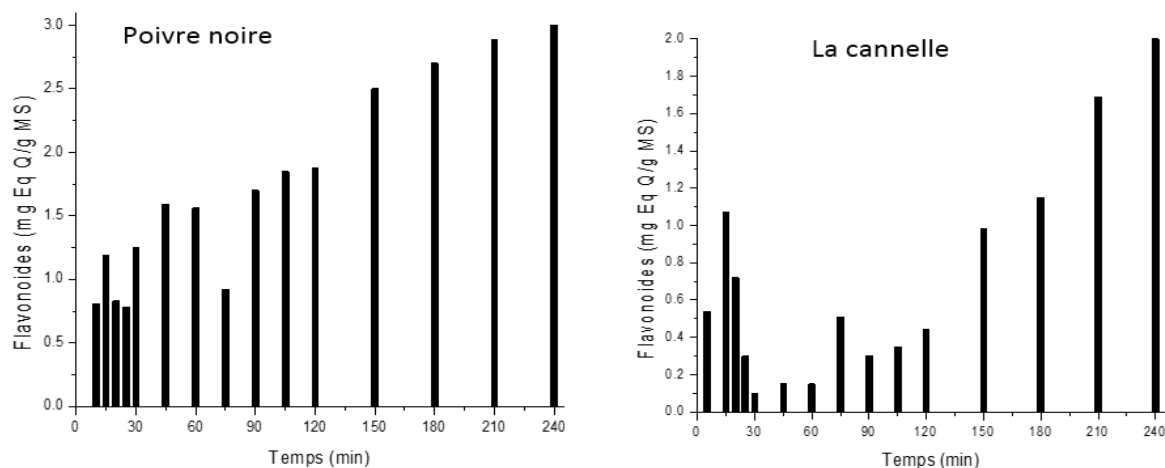
**III.2.2. Dosage des polyphénols totaux**



**Figure 34 :** Teneur en polyphénols totaux de la cannelle et poivre noir.

D'après la figure 34, la teneur en polyphénols totaux augmente avec le temps de décoction. Cette augmentation de la teneur très importante aux temps 150 min et 180 min pour la cannelle et le poivre noir respectivement.

### III.2.3. Dosage des flavonoïdes



**Figure 35 :** Teneur en flavonoïdes de la cannelle et poivre noir.

D'après la figure 35, la teneur en flavonoïdes augmente avec le temps. Nous pouvons expliquer cette augmentation de teneur en polyphénols et flavonoïdes par la destruction du tissu végétal qui conduit ensuite à la libération des différents composés de la plante. Nous pouvons aussi conclure que ces composés phénoliques ne se dégradent pas lors de la décoction.

### III.3 Analyse infrarouge

Pour rendre en compte de la présence ou l'absence de certaines familles chimiques de composés, l'analyse par spectroscopie IR est un outil incontournable. Dans ce travail nous avons analysé les poudres des épices étudiées par la technique FTIR.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 36-40

➤ Cannelle

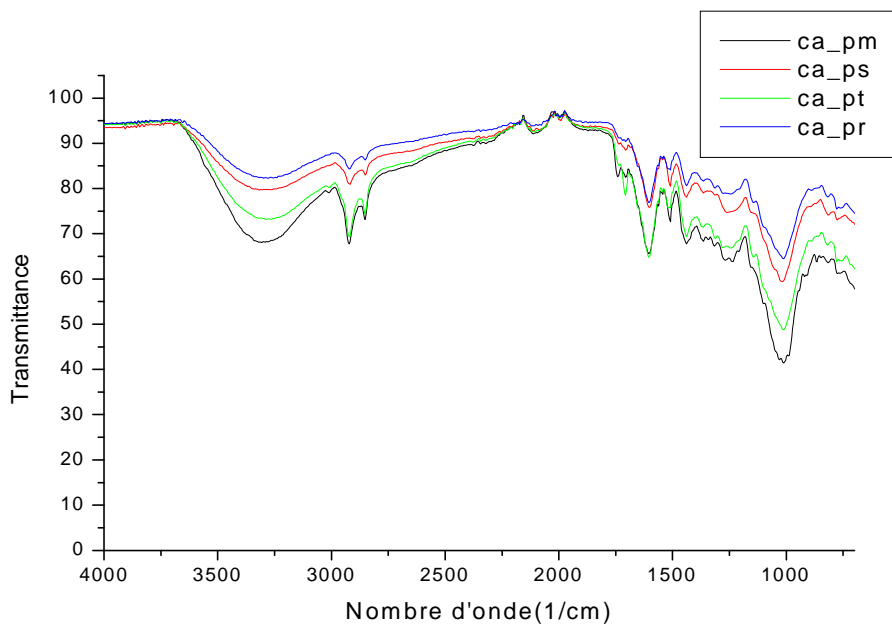


Figure 36 : Spectres IR des poudres de la cannelle de différentes marques.

➤ Cumin

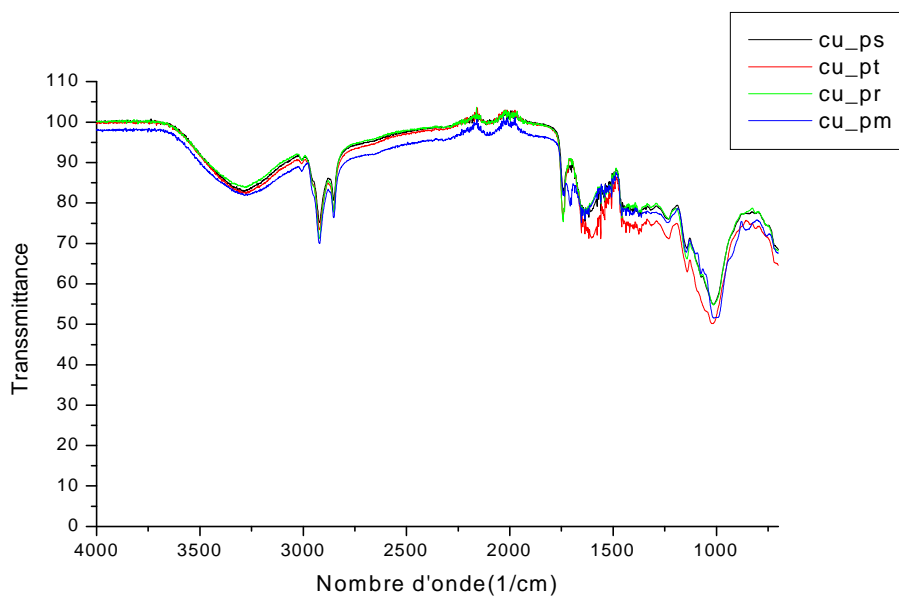


Figure 37 : Spectres IR des poudres de cumin de différentes marques.

➤ Coriandre

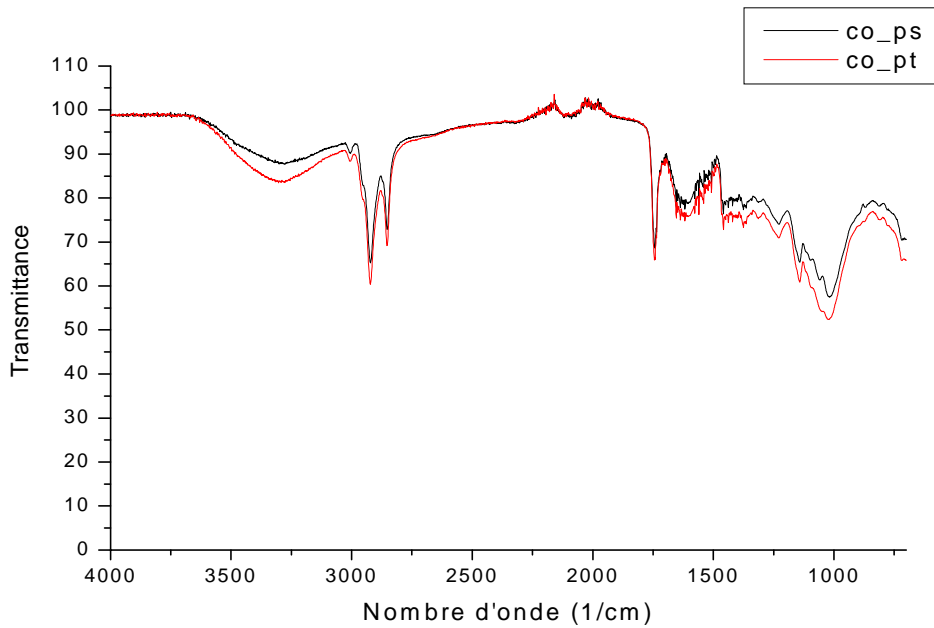


Figure 38 : Spectres IR des poudres de la coriandre de différentes marques.

➤ Poivre noir

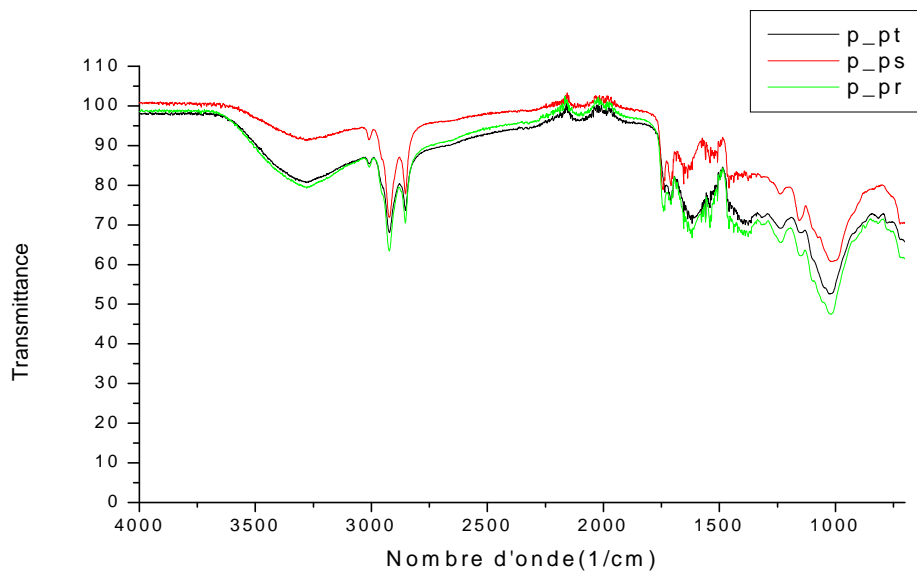
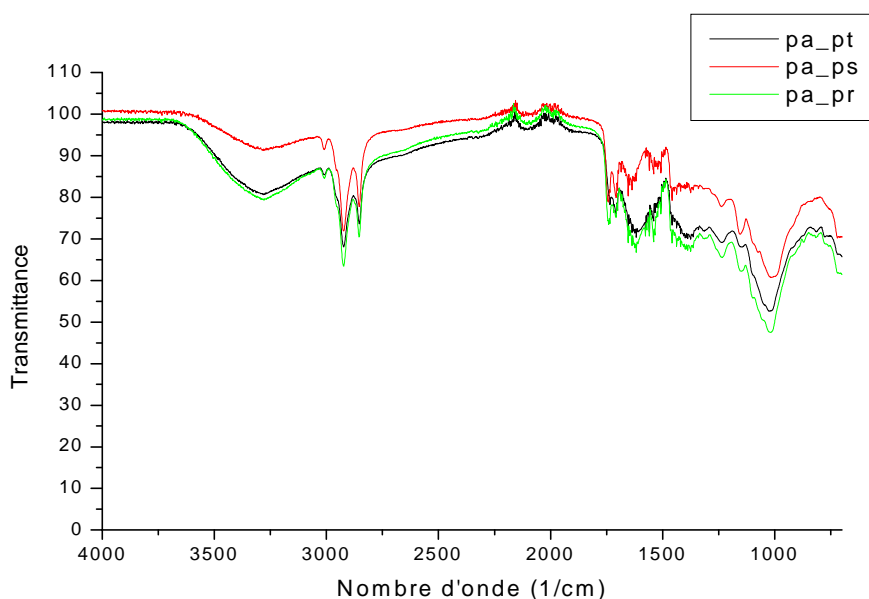


Figure 39 : Spectres IR des poudres de poivre noir de différentes marques.



## ➤ Paprika



**Figure 40** : Spectres IR des poudres de paprika de différentes marques.

Les figures 36-40 représente les spectres infrarouges de la poudre des épices étudiées de différentes marques.

L'étude des spectres IR des épices étudiées révèle une ressemblance dans leur allure générale.

Nous pouvons signaler, en particulier, les bandes d'absorption caractéristiques suivantes :

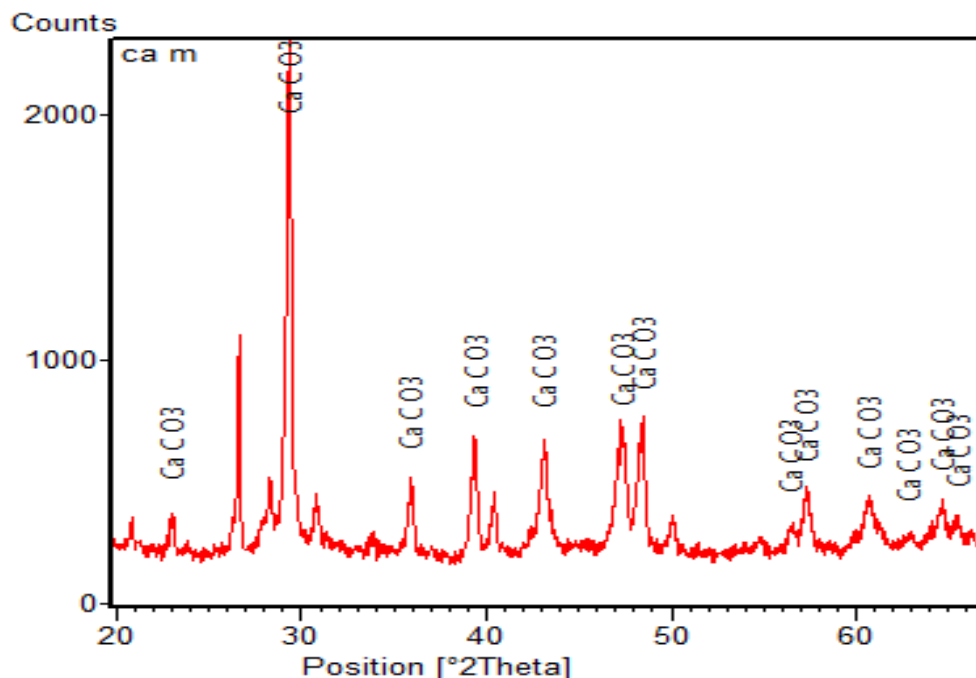
- ✓ Bande large et intense située vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H phénols.
- ✓ La bande sous forme d'un massif (plusieurs pics) située vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H.
- ✓ La bande intense située vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O de la famille des carbonyles (cétones, acides carboxyliques, esters...).
- ✓ Les pics d'intensité moyenne à faible située entre  $1700$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux vibrations d'élongation de la liaison C=C.
- ✓ les bandes situées entre  $1000$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-O.

Nous pouvons conclure que les principaux composés qui donnent lieu à des absorptions dans le domaine Infrarouge sont presque les mêmes dans les différentes épices étudiées. Les bandes d'absorption relevées indiquent la présence de composés phénoliques. Carbonylés et insaturés. Ce qui est en accord avec la littérature concernant les polyphénols. Les tannins, les flavonoïdes... qu'on retrouve pratiquement dans toutes les épices aromatiques.

#### III.4 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX permet de détecter les éléments métalliques traces que contiennent les matrices alimentaires. Dans cette étude nous avons effectué des analyses par la méthode DRX, sur les résidus de calcination obtenus pour chacune des épices étudiées.

Les figures 41-49 représentent les résultats de l'analyse DRX des épices : cannelle de marque morjan (ca-m), cumin morjan (cu-m), coriandre tachefine (co-t), coriandre sbaa (co-s), poivre noir tachefine (pn-s), poivre noir sbaa (pn-s), poivre noir thansawt river (pn-r), paprika tachefine (pa-t) paprika sbaa (pa-s), respectivement.



**Figure 41** : diffractogramme DRX de la cannelle morjan.

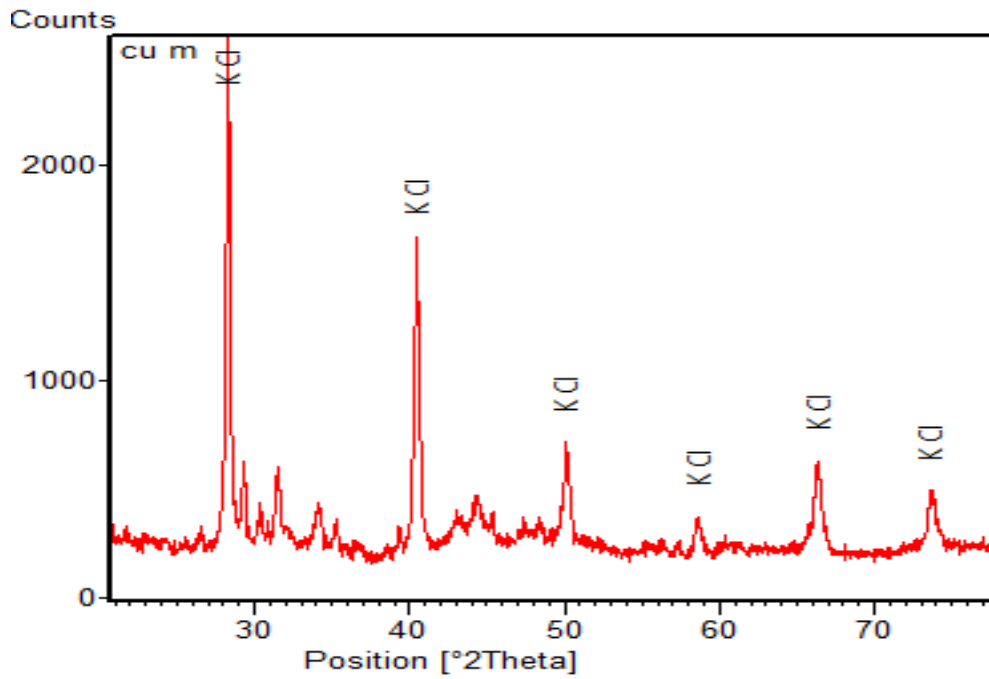


Figure 42 : Diffractogramme DRX de cummin morjan.

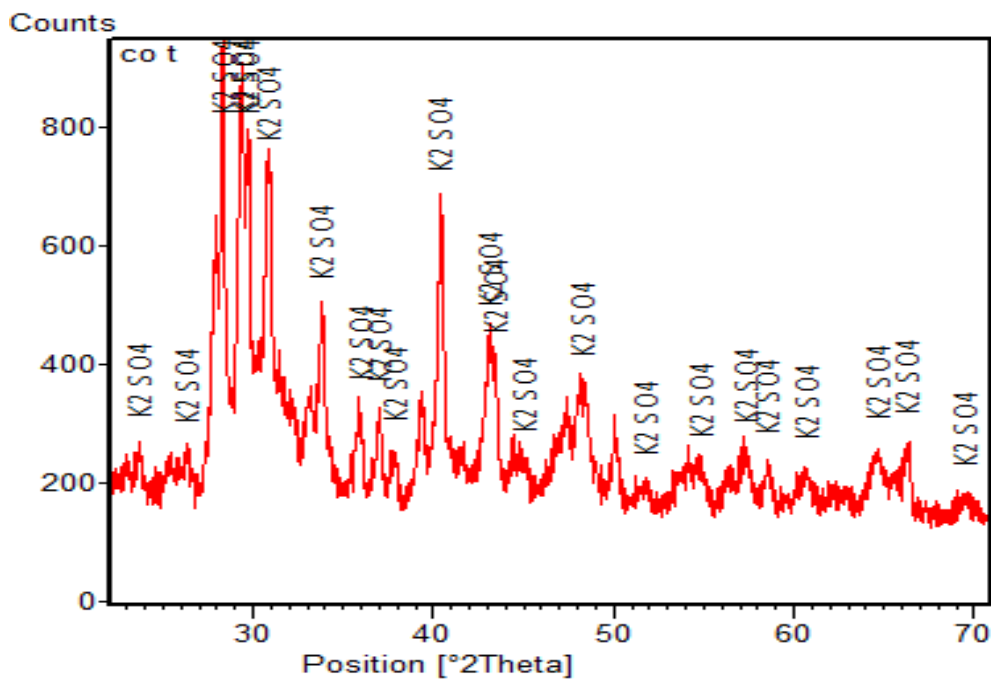


Figure 43 : Diffractogramme DRX de coriandre Tachefine.

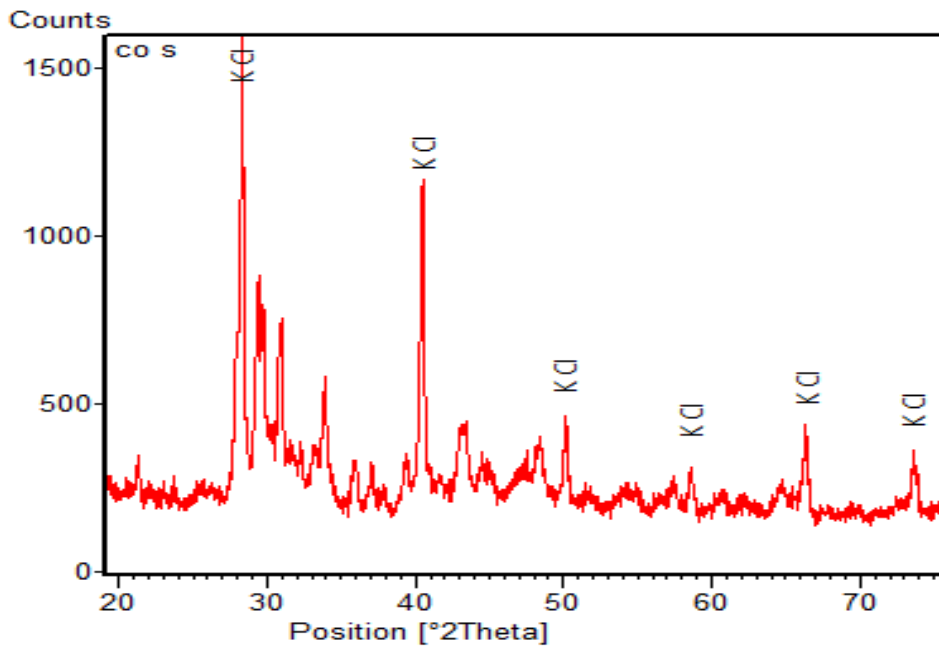


Figure 44 : Diffractogramme DRX de coriandre Sbaa.

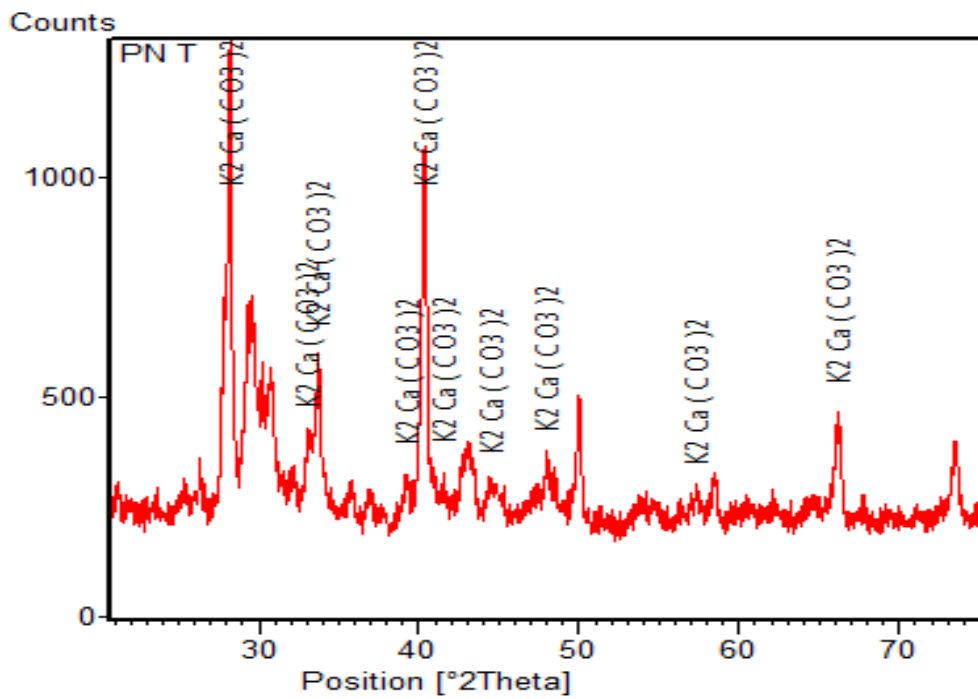


Figure 45 : Diffractogramme DRX de poivre noir Tachefine.

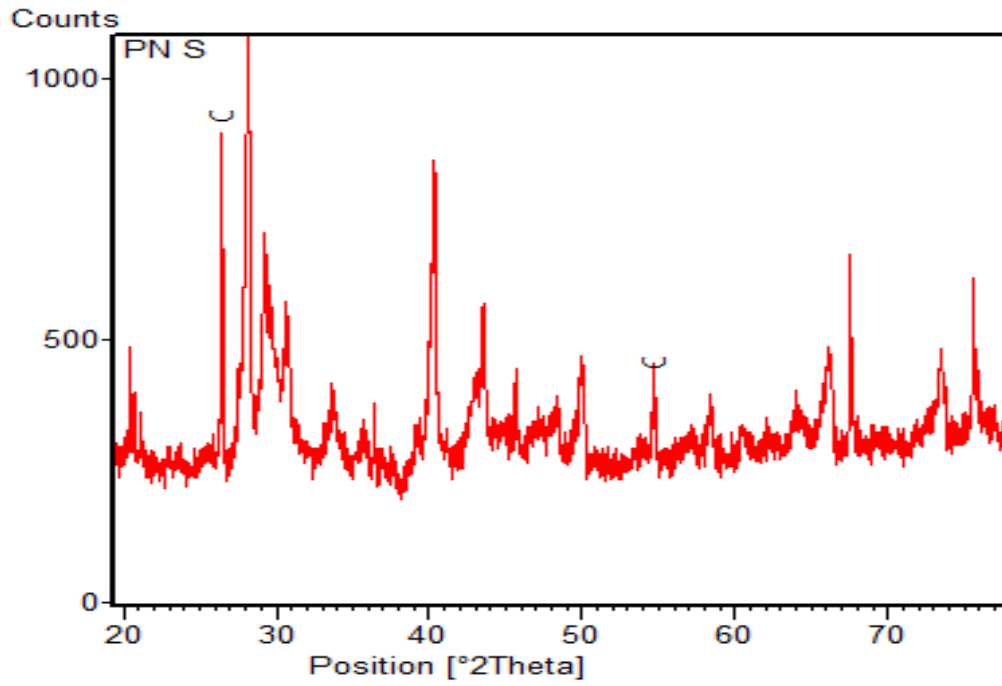


Figure 46 : Diffractogramme DRX de poivre noir Sbaa.

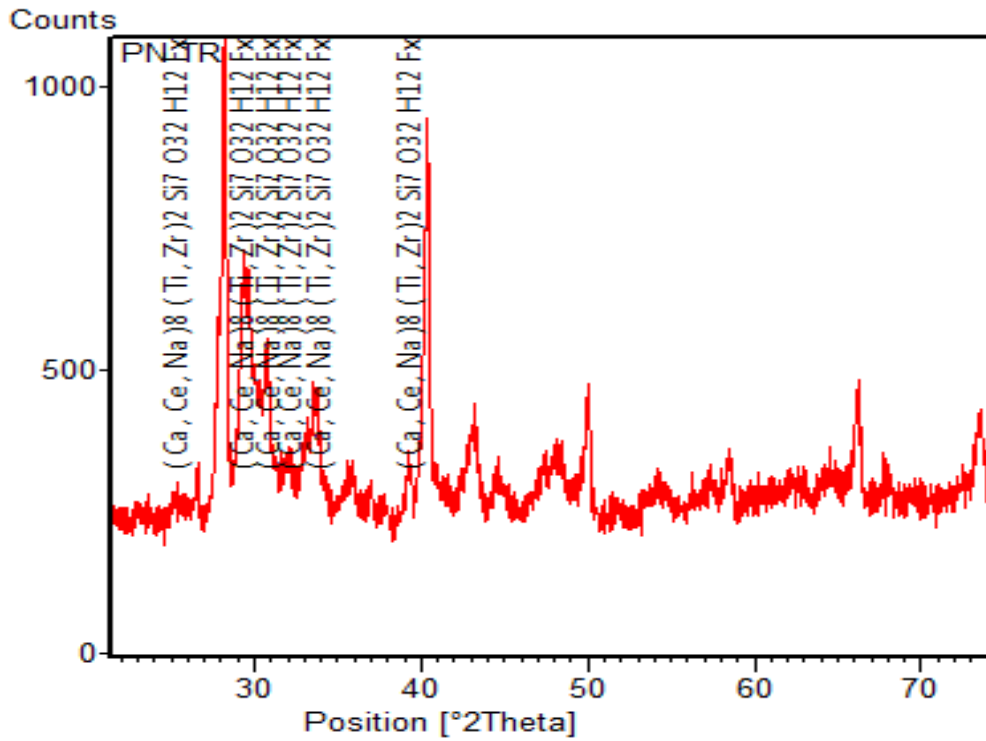


Figure 47 : Diffractogramme DRX de poivre noir Thansawt river.

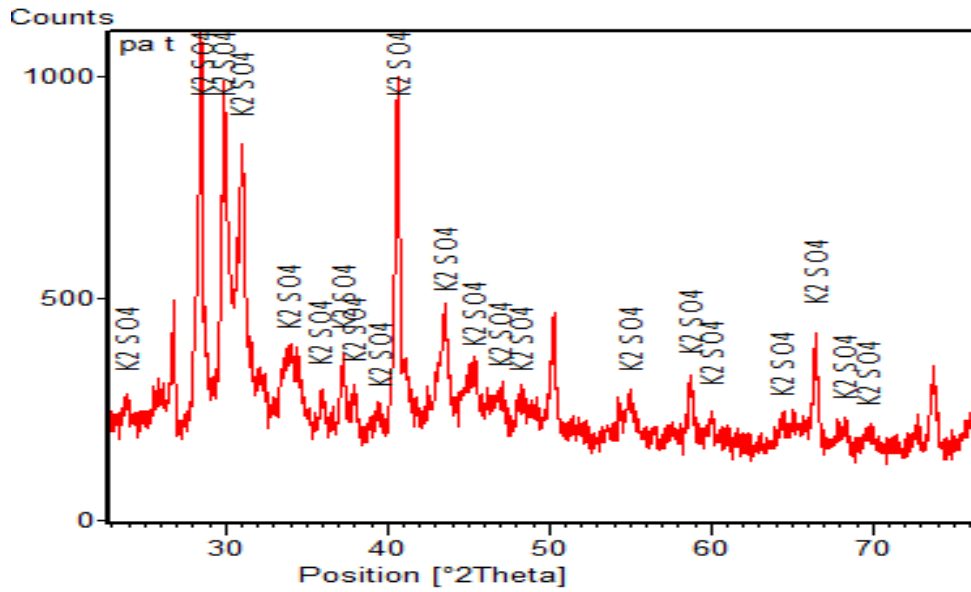


Figure 48 :Diffractogramme DRX de paprika Tachefine.

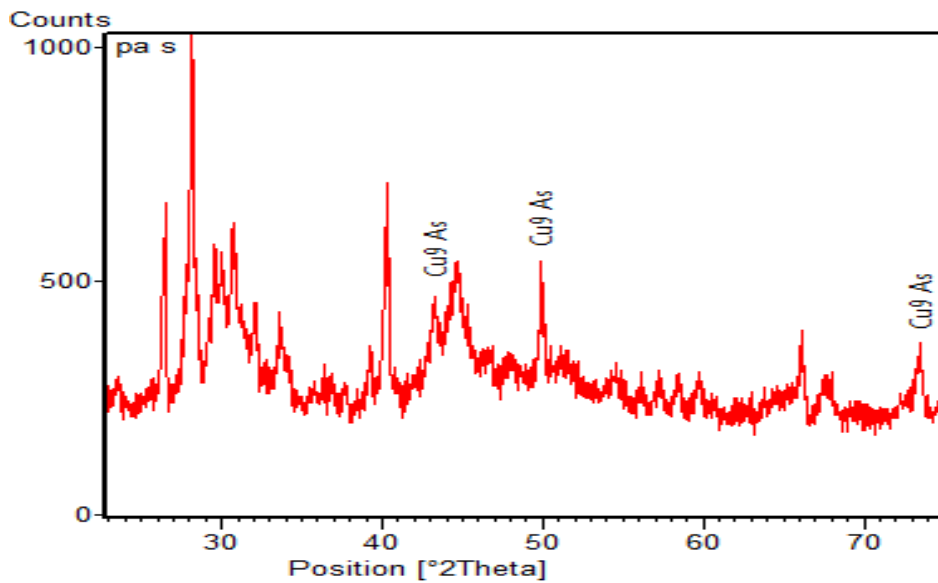


Figure 49 : Diffractogramme DRX de paprika Sbaa.

L'identification des pics, qui semblent être les plus intéressants, permet la détermination des formes minérales suivantes : calcites, chlorure de potassium et oxyde de magnésium en majorité.

Nous avons rassemblé les résultats les plus significatifs dans le tableau 12.

**Tableau 12** : Attributions des pics relèves sur les diffractogramme (DRX) des différentes épices étudiées.

épices	Forme	Pic (DRX)	Attribution
Cannelle	Morjan	29.385° ; 36.005° ; 48.582° ; 31.371° ; 39.48° ; 43.121°.	CaCo <sub>3</sub>
	Morjan	28.467° ; 40.624° ; 50.425° ; 58.871° ; 66.472° ; 73.735°.	KCL
Poivre noir	Tachefine	28.271° ; 34.178° ; 40.576° ; 48.123°.	K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Sbaa	26.739°	C
	Thansawt river	29.519° ; 30.633°.	(Ca, Ce, Na) <sub>8</sub> (T <sub>11</sub> , T <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
Coriandre	Tachefine	21.414° ; 23.854° ; 26.44° ; 29.80° ; 30.71° ; 30.86° ; 32.85° ; 37.120° ; 35.900° 40.780° ; 40.62° ; 43.44° ; 48.55°.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Sbaa	28.392° ; 40.639° ; 50.403° ; 58.678° ; 66.787° ; 73.903°.	KCL
paprika	Tachefine	23.743° ; 29.865° ; 37.45° ; 43.851°.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Sbaa	43.285° ; 50.333° ; 73.669°	Cu <sub>9</sub> AS

### III.5Caractérisation par ICP

Pour l'identification des différents métaux présents dans les épices étudiées, nous avons calciné nos échantillons dans un four à moufle à une température de 500°C pendant trois heures, les résultats de calcination sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau 13** : Masse des métaux (mg) par 100 g de matière sèche.

	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Pb	Mn	Ni	As	Ba	Li	Se	Sr	Zn	Ti
p_ps	0,31	0,04	0,985	0,31	100,485	0,045	4,8	0,18	0,005	1,96	0,035	0,005	2,405	1,38	0,045
p_pt	0,635	0,11	2,015	0,635	242,885	0,155	25,805	0,655	0,015	1,96	0,045	0,00	5,205	1,495	0,09
p_pr	1,165	0,055	1,735	1,165	106,005	0,065	17,355	0,725	0,015	5,8	0,05	0,025	4,35	1,78	0,07
cu_pt	0,08	0,015	1,375	0,08	17,995	0,06	3,39	0,085	0,015	0,65	0,125	0,015	9,02	3,73	0,055
cu_pm	0,4	0,01	1,415	0,4	17,995	0,08	2,315	0,07	0,02	0,56	0,265	0,00	4,2	2,535	0,055
cu_ps	0,56	0,015	1,33	0,56	25,46	0,05	4,71	0,27	0,015	0,835	0,05	0,005	6,455	4,055	0,055
cu_pr	0,11	0,02	1,475	0,11	28,51	0,035	4,085	0,11	0,015	0,82	0,065	0,01	7,68	3,795	0,05
co_ps	0,07	0,01	1,42	0,07	9,61	0,08	1,68	0,09	0,02	0,685	0,31	0,02	2,105	4,29	0,05
co_pt	0,125	0,01	1,35	0,125	7,885	0,055	1,5	0,135	0,015	0,585	0,325	0,015	2,935	4,105	0,045
ca_pm	0,105	0,02	0,47	0,105	48,00	0,19	4,94	0,08	0,025	1,545	0,215	0,01	3,235	1,595	0,055
ca_pr	0,045	0,01	0,5	0,045	8,845	0,05	13,795	0,03	0,01	4,47	0,04	0,015	8,885	1,55	0,075
ca_ps	0,145	0,025	0,355	0,145	91,74	0,105	1,885	0,135	0,03	0,785	0,355	0,00	2,485	1,095	0,045
ca_pt	0,055	0,01	0,39	0,055	11,58	0,03	15,04	0,045	0,015	4,685	0,23	0,02	7,74	1,44	0,08
pa_ps	0,105	0,015	0,87	0,105	24,535	0,07	4,00	0,045	0,02	0,64	0,165	0,01	1,705	3,105	0,055
pa_pt	0,105	0,025	0,895	0,15	31,905	0,065	1,6	0,08	0,02	0,4	0,355	0,015	3,025	1,625	0,04
pa_pr	0,135	0,025	0,595	0,135	15,94	0,06	0,91	0,07	0,015	0,36	0,355	0,015	1,435	1,38	0,04
Moyenne	0,26	0,02	1,07	0,26	49,34	0,07	6,74	0,18	0,02	1,67	0,19	0,01	4,55	2,43	0,06

Les résultats du tableau 11 montrent que le Fer est présent en grandes quantités dans toutes les plantes (8,84 à 242,88 mg/100 g MS) avec une moyenne de 49,34 mg/100 g MS, D'autres métaux sont aussi présents avec des quantités moyenne : Mn (6,74 mg/100 g MS), Sr (4,55 mg/100 g MS), Zn (2,43 mg/100 g MS), Ba (1,67 mg/100 g MS), Cu (1,07 mg/100 g MS) et des métaux de concentrations presque négligeables comme : Co, Pb, As, Se et Ti.

En comparant nos résultats aux résultats théorique, une légère différence a été constaté est-celà est peut-être dû, a des facteurs génétique, variété des zones de cultures et les différentes maladies qui peuvent affecter la plante.



III.6 Corrélation entre les teneurs en métaux présents dans les épices étudiées

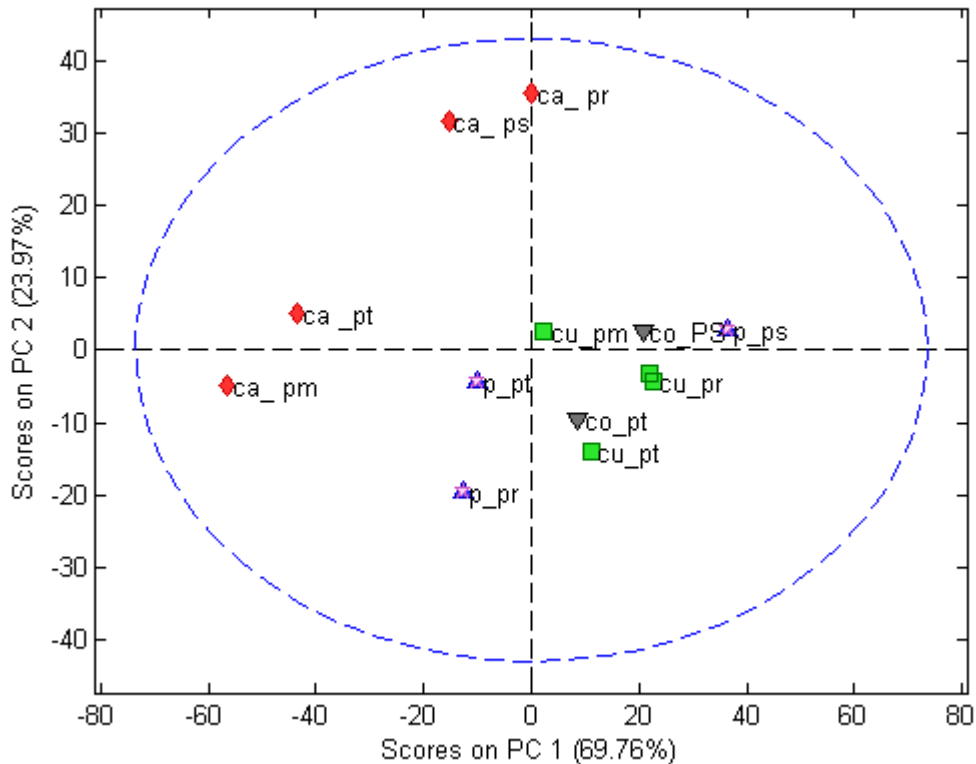
Tableau 14 : Corrélation entre les teneurs en métaux présents dans les épices étudiées.

	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Fe	Mn	Ni	As	Ba	Li	Sr	V	Zn	Tl
Cd	1														
Co	-0.007	1													
Cu	-0.239	0.258	1												
Cr	0.064	0.581	-0.281	1											
Pb	-0.184	-0.148	-0.135	-0.016	1										
Fe	-0.117	<b>0.617</b>	0.021	<b>0.683</b>	0.272	1									
Mn	0.218	0.311	-0.313	0.582	-0.048	0.486	1								
Ni	-0.091	-0.129	-0.098	-0.014	0.491	-0.079	0.028	1							
As	-0.148	-0.361	-0.382	-0.189	0.087	-0.242	0.076	0.306	1						
Ba	-0.069	-0.163	-0.073	-0.060	0.544	-0.059	0.004	<b>0.989</b>	0.325	1					
Li	-0.119	0.042	-0.116	0.095	<b>0.639</b>	0.122	0.058	0.953	0.274	<b>0.952</b>	1				
Sr	0.212	-0.226	-0.333	-0.026	0.307	0.094	-0.026	0.473	0.115	0.494	0.479	1			
V	-0.177	-0.183	-0.114	-0.197	0.335	0.112	-0.295	-0.127	0.289	-0.114	-0.012	-0.068	1		
Zn	-0.093	0.168	0.345	0.033	-0.025	-0.112	-0.026	0.406	-0.150	0.350	0.356	-0.093	-0.023	1	
Tl	-0.311	0.167	-0.049	0.049	0.209	0.202	0.394	0.251	0.333	0.206	0.298	-0.089	0.223	-0.040	1

D’après le tableau 14 il y a des corrélations positives fortes entre les teneurs des métaux donnée par ordre décroissant du coefficient de corrélation comme suit : (Cd, Cr), (Co, Fe), (Cd, Ni), (Cr, Ni), (Co, Ni), (Mn, Ba), (Fe, Ni), (Co, Mn), (Mn, Ni), (Ba, Ti). Des corrélations négatives entre des métaux comme : (Mn, Ni), (Li, Sr) et (Li, Ti). Des corrélations faibles et des métaux non corrélés entre eux comme : (Cd, Se), (Cd, Sr), (Cr, Se), (Ni, Se), (Ni, Sr).

### III.7 Analyse en composantes principales

#### III .7.1 Analyse en composante principale sur les données spectralesIR

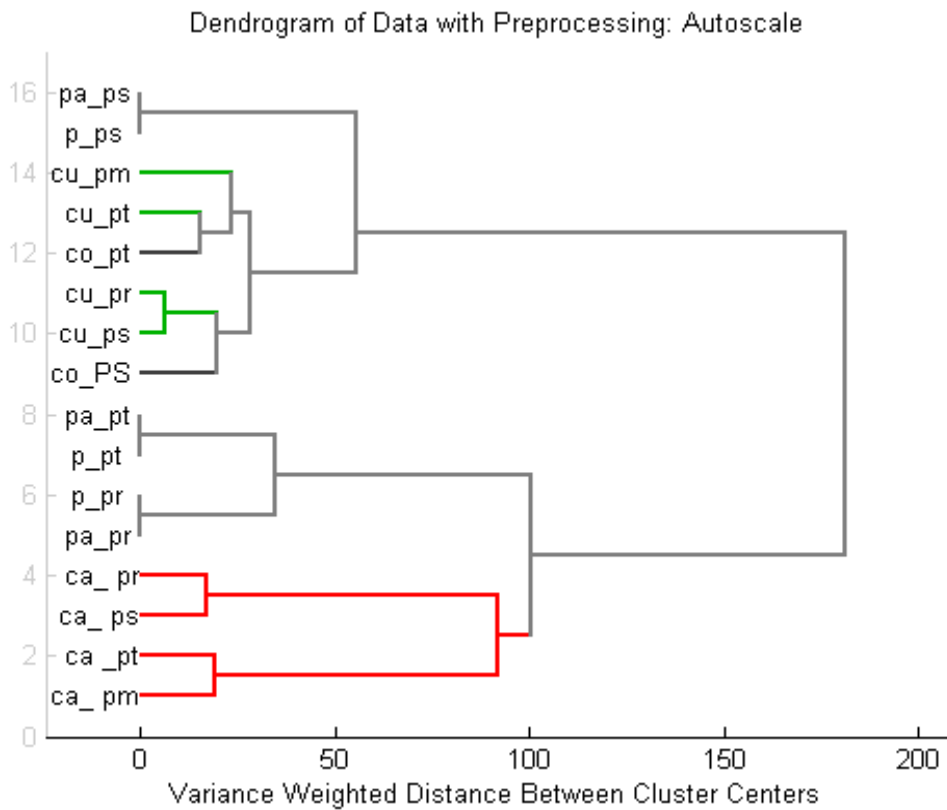


**Figure 50:** coordonnées factorielles des épicés sur le plan (CP1, CP2).

Après avoir rassemblé les données spectrales IR, nous avons utilisé une ACP pour mieux visualiser les échantillons et déterminer les similitudes et les différences pour comparer entre ces différentes épicés. A l'aide du logiciel SOLO nous avons projeté 976 variables d'origine sur de nouveaux facteurs. Nous avons remarqué que le premier axe factoriel horizontal comporte 69,76 % de l'information et le deuxième axe vertical comporte 23,97 % de l'information.

D'après la figure 50 on remarque que les échantillons ca\_ps et ca\_pt sont regroupés ensemble et ca\_ps et ca\_pr sont regroupés ensemble. On peut dire qu'il existe une similitude entre ces épicés (présentent les mêmes groupements fonctionnels)

III.7 .2 Classification des données spectrale IR par l’analyse cluster



**Figure 51** : Dendrogramme de l’analyse par cluster.

L’analyse cluster permet de former des groupes d’échantillons similaire. D’après la figure 51, il faut couper le dendrogramme par une perpendiculaire a l’axe horizontale au point de variance égale à 50%de la variance maximale nous obtiendrons trois groupes :

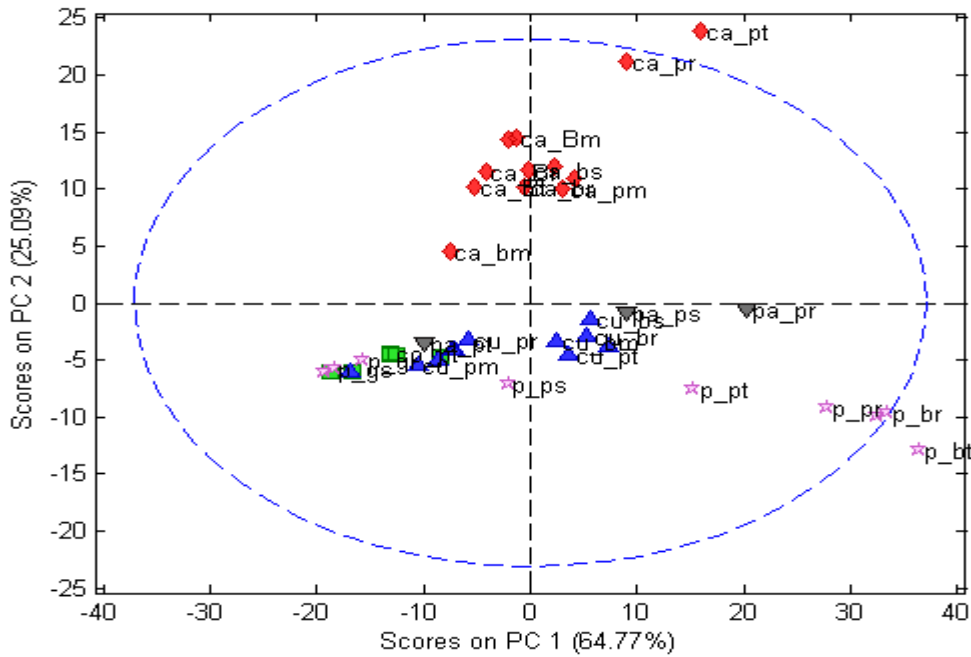
Groupe I :ca\_pr, ca\_pt, ca\_ps, ca\_pm.

Groupe II : pa\_pr, p\_ pr, p\_pt, pa\_pt.

Groupe III :cu\_ps,cu\_pr,cu\_pt,cu\_pm et co\_ps,co\_ pt, pa\_ps, p\_ps

Les échantillons de chaque groupe sont similaires, cela veut dire que ces échantillons ont les mêmes groupements fonctionnels.

III.7 .3 Analyse en composantes principales sur les données spectrales UV- Visible

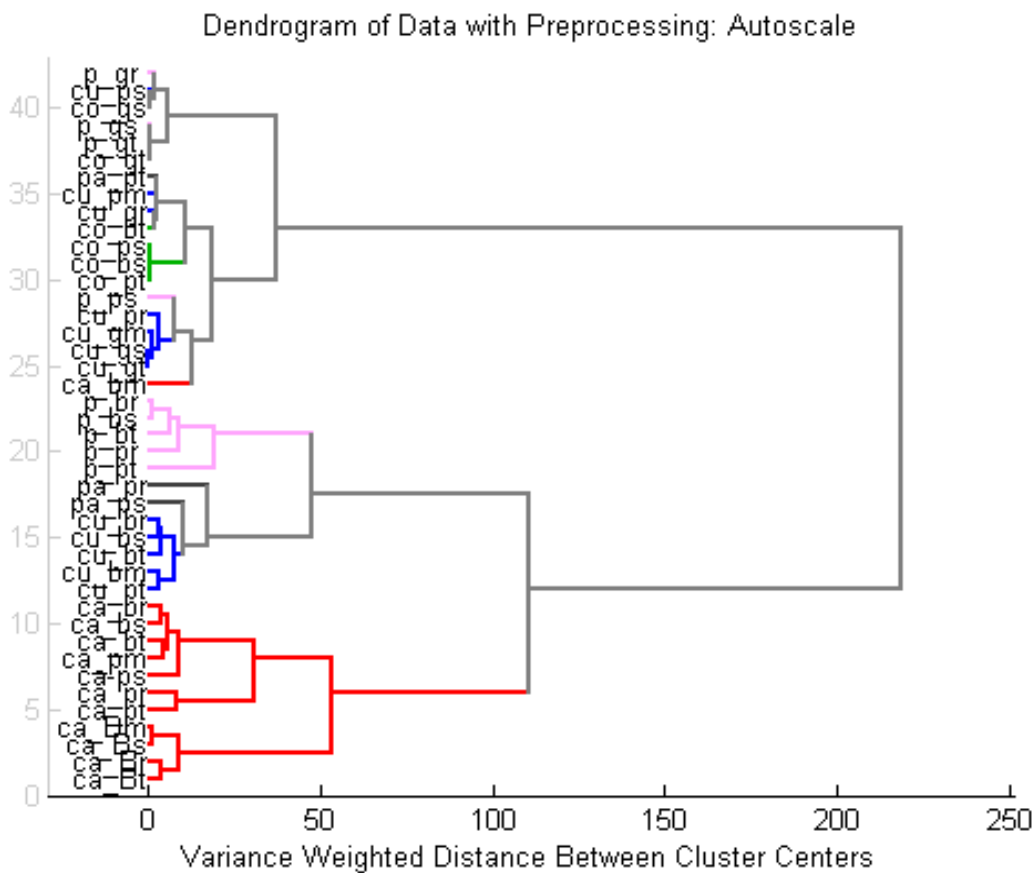


**Figure 52:**Coordonnées factorielles des épices sur le plan (CP1, CP2).

Nous avons utilisé l’ACP sur les données spectrales UV-visible des extraits d’épices obtenu par infusion, cette ACP nous a permis de projeter les échantillons dans un espace à deux dimensions (plan à deux axes). D’après la figure 52 le premier axe capture 64,77% d’information et le deuxième capture 25,09% de l’information totale. Les extraits de la cannelle de différentes marques et formes sont regroupés ensemble et éloignés des autres, ceci signifie que la cannelle ne dépend pas des formes et des marques.

Par contre les autres épices ne sont pas loin les unes des autres, ceci signifie que les spectres UV-Visible sont semblables, d’une autre manière elles ont les mêmes composés qui absorbent dans l’intervalle des longueurs d’onde étudiées.

### III.7 .4 Classification des données spectrale IR par l'analyse cluster



**Figure 53 :** Dendrogramme de l'analyse cluster.

L'analyse cluster permet de former des groupes d'échantillon similaire. D'après la figure 53, en coupant le dendrogramme par une perpendiculaire à l'axe horizontale au point de variance égale à 50% de la variance maximale, nous obtiendrons trois groupes :

Groupe1 : comporte tous les échantillons de cannelle à l'exception de la forme broyée de marque Morjan

Groupe2 : comporte tous les échantillons du paprika et quelques échantillons du poivre noir.

Groupe 3 : comporte tous les échantillons de la coriandre, et quelques échantillons de poivre noir et cumin.

En conclusion, à part le groupe (1) qui rassemble tous les échantillons de la cannelle, les deux autres groupes comportant différents épices, les échantillons ne sont pas bien séparés selon leurs spectres UV- Visible. Ils partagent les mêmes composés qui absorbent dans cet intervalle étudié.

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

Durant notre travail, nous avons fait une étude comparative entre les méthodes d'extraction solide-liquide des composés phénoliques d'épices (décoction et infusion). Nous avons étudié le comportement des polyphénols et des flavonoïdes en fonction de temps du temps de décoction, et nous avons quantifié les métaux qui se trouvent dans les épices étudiées. Nous avons étudié les similitudes et les différences entre ces épices de différentes formes et marques. Nous avons utilisé pour cela, les méthodes de caractérisation UV-Visible, IR, ICP et DRX et des méthodes chimiométriques ACP et Cluster.

D'après les résultats obtenus

- Les spectres UV visible des liqueurs d'épices présentent tous des bandes d'absorption caractéristiques avec des maximums d'absorption sauf pour le paprika, son spectre ne présente aucun maximum d'absorption ce qui peut s'expliquer par l'absence de composés de coefficients d'extinction molaires élevés.
- Le dosage quantitatif des polyphénols et des flavonoïdes a révélé que la cannelle est l'épice la plus riche en polyphénols totaux.
- Le suivi de la stabilité des composés phénoliques (flavonoïdes et polyphénols) en fonction de temps a montré une augmentation de ces derniers avec l'augmentation du temps de décoction.
- Une analyse comparative des spectres IR d'épices, nous a montré qu'ils ont tous les mêmes groupements fonctionnels mais à différentes intensités de transmittance, donc des composés de même famille chimique.
- L'analyse par spectrophotométrie d'émission par plasma à couplage inductif a révélé la présence de 15 métaux dans les épices avec une présence de fer à des teneurs élevées dans toutes les épices.
- La chimiométrie nous a permis une meilleure visualisation des résultats, de minimiser les erreurs et de classer les épices selon leurs similarités.

# *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [1]: **D. cassaro**, « les épices, les symposiarques »,2012.
- [2]: **N. Bounab**, « synthèse de nouveaux complexes de bases de schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique electopolymérisable », mémoire de magister, université farhat Abbas Sétif,2011.
- [3]: **Patricia Bargis Avec la collaboration du Dr Laurence Lévy-Dutel**, Épices, aromates, condiments et herbes aromatiques, édition Groupe Ayrolle, 2015.
- [4]: **Marie-Pierre Arvy, Francois Gallouin**, Epices, aromates et condiments, édition belin, 1777.
- [5]: **L. GUYOT**, « les épices », presse universitaire de France, paris 1972, édition 2.
- [6]: **H. RICHARD**, thèse « épices et herbe aromatiques », avenue des olympiades – 91744 MASSY cedex.
- [7]: **N.BOUKRI**, « Contribution à l'étude phytochimique des extraits bruts des épices contenus dans le mélange Ras-el-hanout », 2013/2014.
- [8]: **W.BENSAHA, R.GUITOUN**, « Effet synergique des épices constitutives de mélange ras el hanout » sur les activités anti-inflammatoire et antioxydant, 2015/2016)
- [9]: **G. ANNOU**, Thèse doctorat « activités biologiques des épices constitutives d'un mélange ras el hanout » utilise par les habitants de Ouargla »,2017/2018.
- [10]: **H. Kurt**, «épices herbes graines», *pistor*11-1999, Novembre 1999.
- [11]: **S.Tokalioglu**, article «determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis », *food chemistry* 134 (2012)2504-2508.
- [12]: **MORIGANE**, « grimoire des plantes », p (40, 60 et 61).
- [13]: Les fruits et légumes frais, Aprifel « Calories graine de cumin ».
- [14]: Les fruits et légumes frais, Aprifel « composition nutritionnelle coriandre ».
- [15]: **J. GRIMALDI, F.S.SADOUX**, article « le poivrier »18/04/1985.
- [16]: Table de composition nutritionnelle des aliments Ciqual « Herbes, épices et assaisonnements, composition nutritionnelle- poivre noir moulu », 2013]
- [17]: **K. Cennet, K. Derya**, article « Chemometric approach to evaluate trace metal concentrations in some spices and herbs», *Food Chemistry* 130 (2012) 196–202.

- [18]: **J. Hadj-Salem**, Thèse « Extraction, identification, caractérisation des activités biologiques de flavonoïdes de *Nitraria retusa* et synthèse de dérivés acyles de ces molécules par voie enzymatique », Institut national polytechnique de lorraine, (2009).
- [19]: **X. Han, T. Shen ET H. Lou**, article « Dietary polyphénols and their biological significance », *International journal of molecular science*, (2007). [Int J Mol Sci](#). (Sep2007): 950–988, Published online 12 Sep2007.
- [20]: **K.SAFFIDINE**, Thèse « Etude analytique et biologique des flavonoïdes extraits de *Carthamus caeruleus L.* et de *Plantago major L.* », 10/12/2015.
- [21]: **A. KALLA**, THESE doctorat « Etude et valorisation des principes actifs de quelques plantes du sud algérien : *Pituranthos scoparius*, *Rantherium adpressum* et *Traganum nudatum* » 04 /10 / 2012.
- [22]: **H. BENABDALLAH**, Polycopié du Cours « Techniques d'extraction, de purification et de conservation Master I: Analyses biochimiques » Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie.
- [23]: **R. POIROT**, thèse « méthodologie pour le passage en continu d'extraction de solute a partir de matière végétale », 13 décembre 2007.
- [24]: **N. Benzeggouta**, thèse « Evaluation des Effets Biologiques des Extraits Aqueux de Plantes Médicinales Seules et Combinées », 2014-2015.
- [25]: **A. Madi**, mémoire de magister « caractérisation et comparaison du contenu poly phénolique de deux plantes médicinales (thym et sauge) et la mise en évidence de leurs activités biologiques », université mentouri Constantine, 2009-2019.
- [26]: **A.GRATIEN**, thèse « spectroscopie ultra violet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques », 06/11/2008.
- [27]: **I. TALEB**, Thèse « Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose », Le 18 Décembre 2013.
- [28]: **N, Pr Jean-François**, « PRINCIPES DE SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE », Faculté de Chimie Université de Strasbourg.
- [29]: **Ch. Wojciechowski**, thèse « apports de la chimométrie a l'interprétation des données de la spectroscopie infrarouge: caractérisation des matières premiers et matériaux d'emballage en agro- alimentaire », 27 mai 1998.
- [30]: **L. Mouni**, « cours de spectroscopie infrarouge ».

[31]: **J.Carlos DIAZ ROSAD**, thèse « étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application en ligne de métaux dans les liquides », Université paris-sud,2012/2013.

[32]: **Centre d'expertis en analyse environnementale du Québec « Méthode d'analyse Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide » MA. 205 – Mét/P 1.0** Édition : 2003-12-11

[33]: **F. Denis**, « Mise en application de processus analytique complexe : Analyse de métaux par ICP-AES », 2010/2011.

[34]: **Ecole des Mines de Saint-Etienne**, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation Axe « génie des procédés »centre SPIN ».

[35]: **Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Unité Mixte de Recherche 6619, CNRS Université d'Orléans, 1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, www.crmd.cnrs-orleans.fr**

[36]: **S. Chelouche**, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Université Ferhat Abbas –Sétif – ,2012.

[37]: **J, EL HADDAD**, thèse doctorat « Chimiométrie appliquée à la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) et à la spectroscopie terahertz » L'université bordeaux 1,13Décembre 2013.

[38]: **Ingars Reinholds and al**, Journal of food composition and analyses, «analytical techniques combined with chemiometrics for authentication and determination of contaminants in condiments», 2015, A review.

[39]: **Y.THARRAULT**, thèse doctorat « Diagnostic de fonctionnement par analyse en composantes principales : Application à une station de traitement des eaux usées ».11 décembre 2008.

[40]: **K. Barry Lavine**, article «Clustering and classification of Analytical Data. Clarkson University. Potsdant.usa.

[41]: **M. Tenenhaus**, la régression PLS, théorie et pratique, édition TECHNIP, paris, France, 1998.

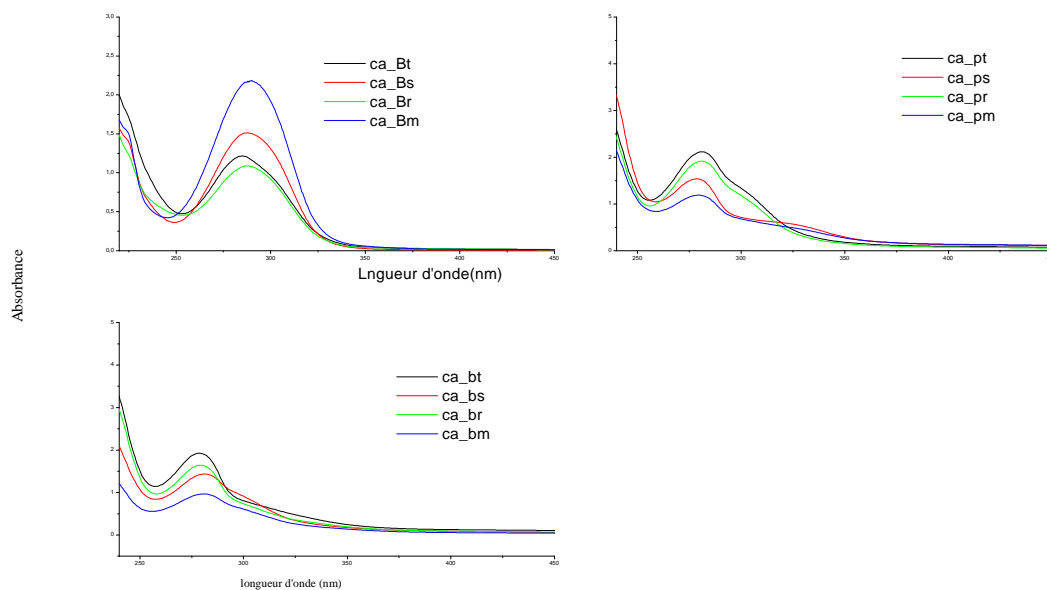
[42]: **G. Celeux, et al**, «classification automatique»,1989.

[43]: **A.A. D'archivio et al**, article « analysis of the mineral composition of Italian saffron by ICP-MS and classification of geographical origin », food chemistry 157(2014)485-489.

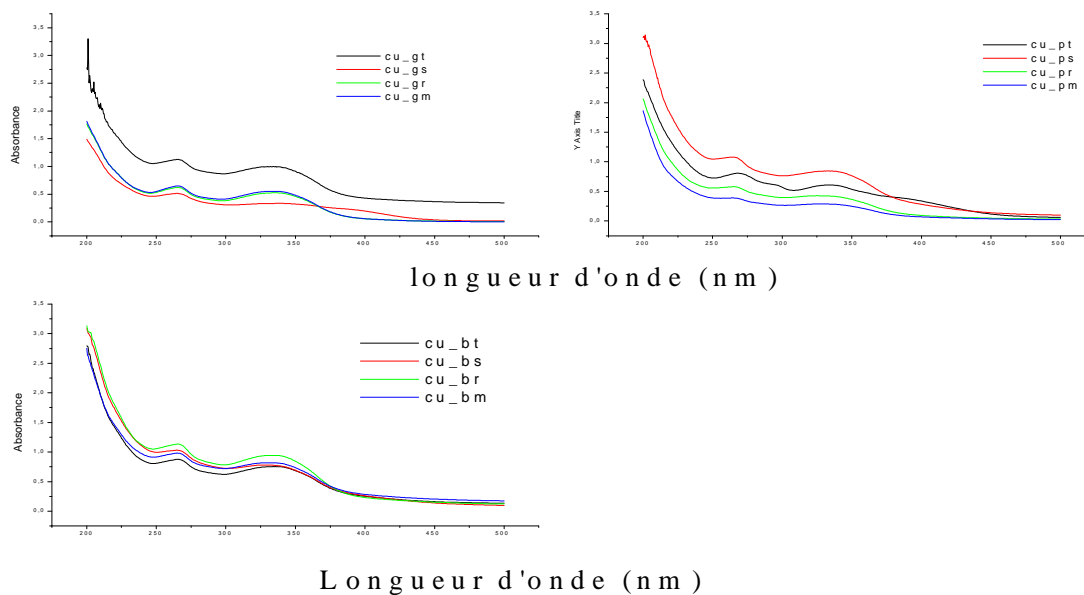
[44]: **C. Karadas**, D. Kara, «Chemometric approach to evaluate trace metal concentrations in some spices and herbs», food chemistry 130(2012)196-202).

[45]: **N. BELYAGOUBI Née BENHAMMOU**, thèse « Activité antioxydant des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-ouest algérien ».

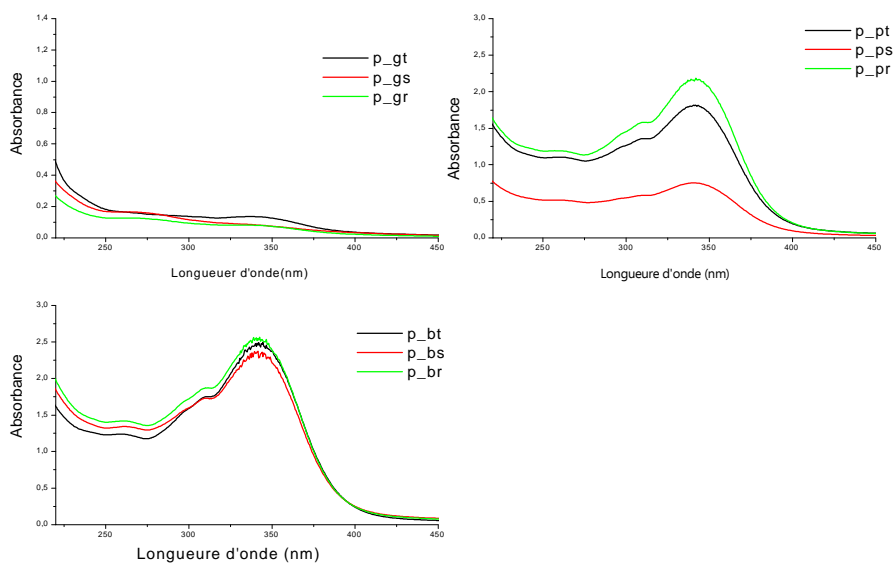
*Annex*



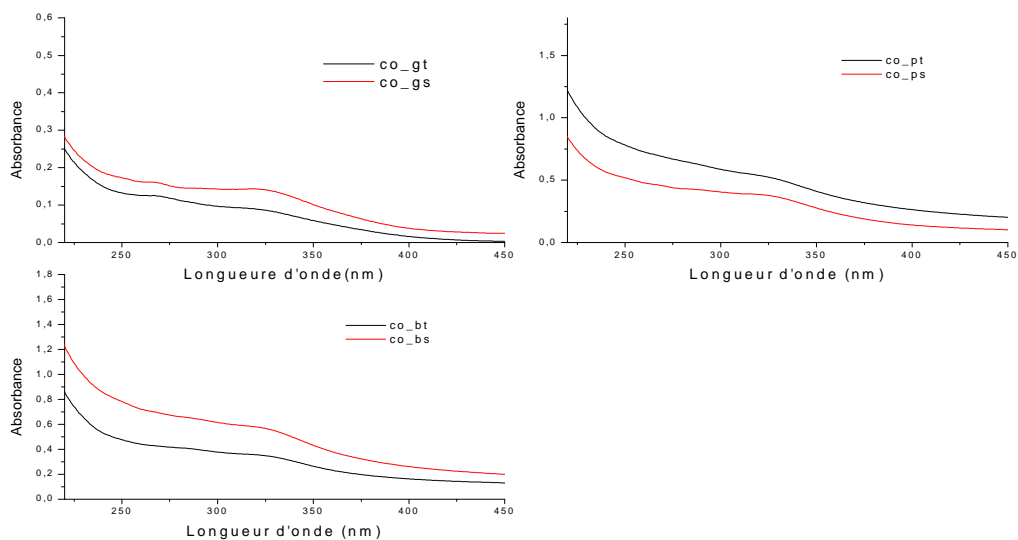
**Annexe 1 :** spectres d'absorption UV-visible des liqueurs obtenu par décoction de la cannelle des différentes marques (a) : cannelle poudre(b) : cannelle broyer (c) : cannelle bâtonnet.



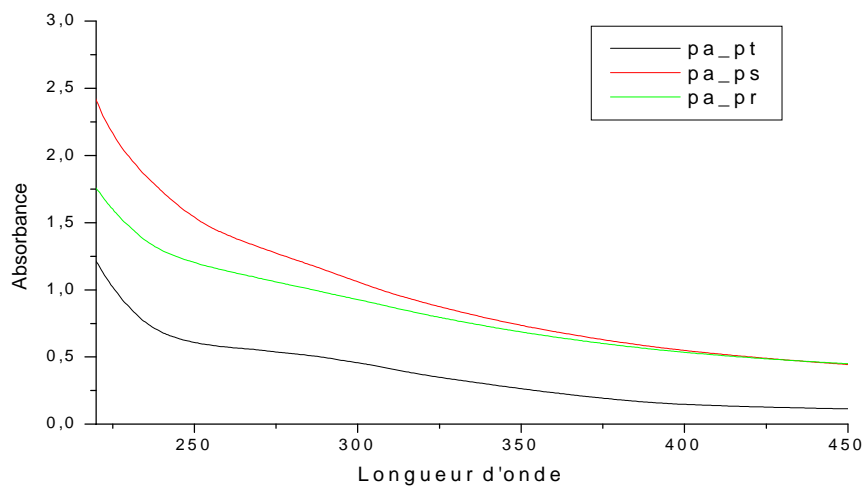
**Annexe 2:** spectres d'absorption UV-visible des liqueurs obtenues par décoction de cumin des différentes marques (a) : cumin poudre(b) : cumin broyer (c) : cumin grain.



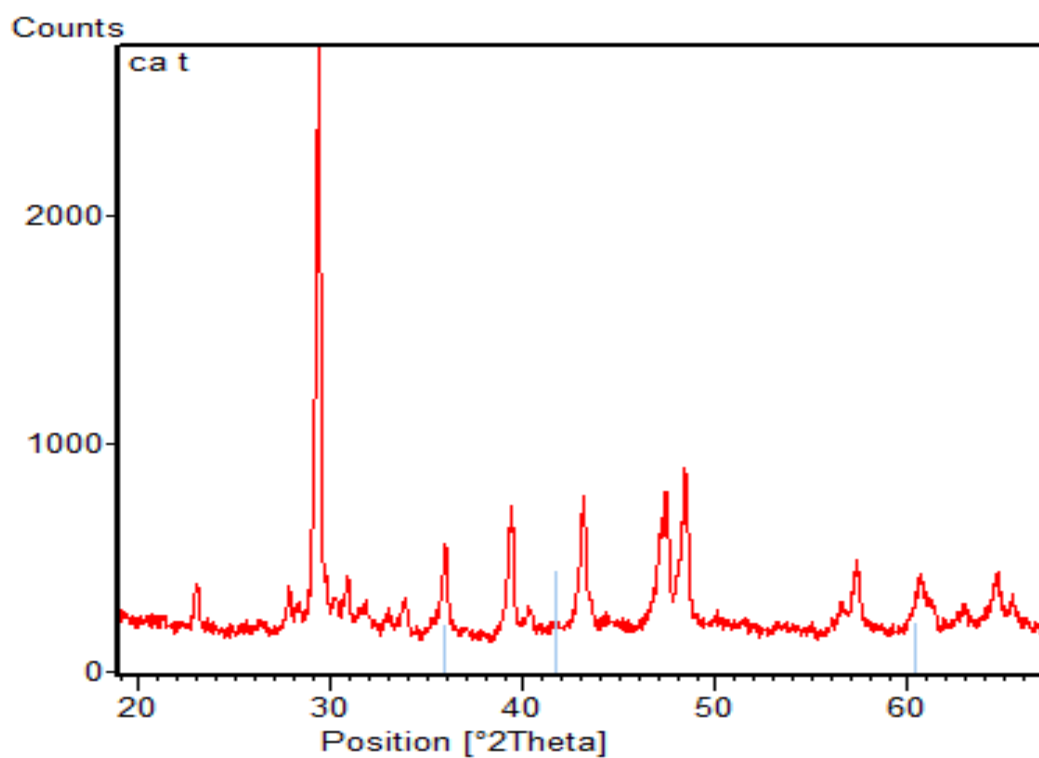
**Annexe 3 :** spectres d'absorption UV-visible des liqueurs obtenues par décoction de poivre noir des différentes marques (a) : poivre noir poudre (b) : poivre noir broyer (c) : poivre noir grain.



**Annexe 4 :** spectres d'absorption UV-visible des liqueurs obtenues par décoction de coriandre des différentes marques (a) : coriandre poudre (b) : coriandre broyer (c) : coriandre grain.

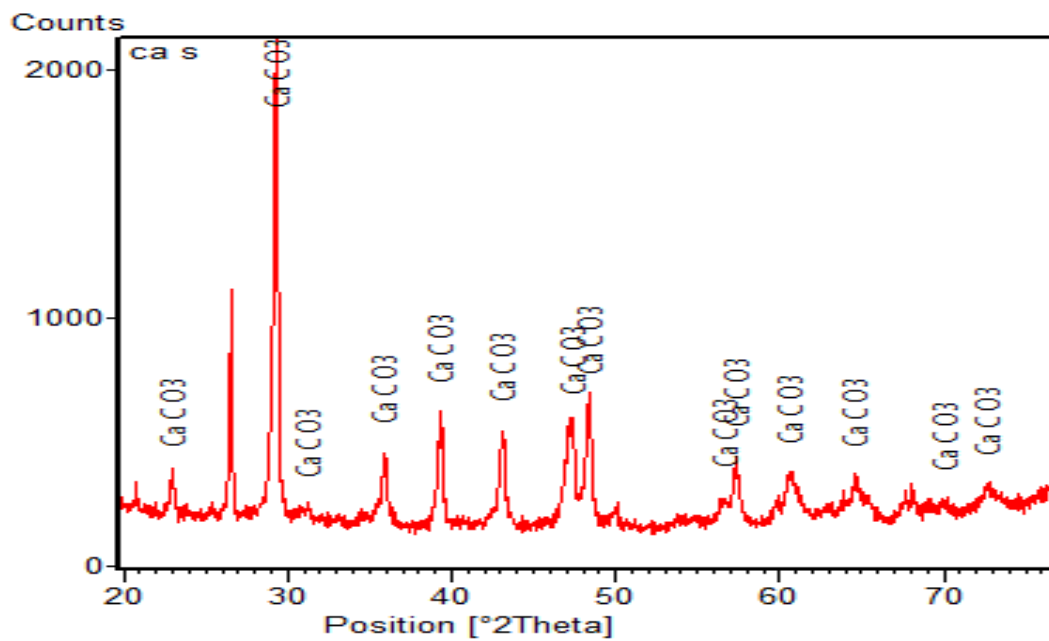


*Annexe 05: spectres d'absorption UV-visible des liqueurs obtenues par décoction de la paprika poudre des différentes marques.*

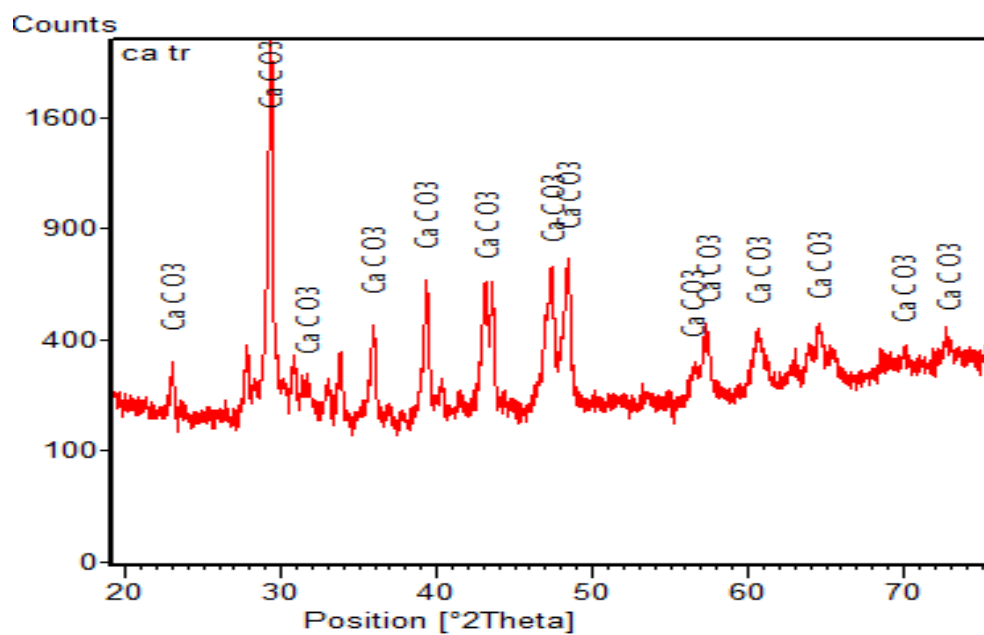


**Annexe 06 :** diffractogramme DRX de la cannelle Tachefine.

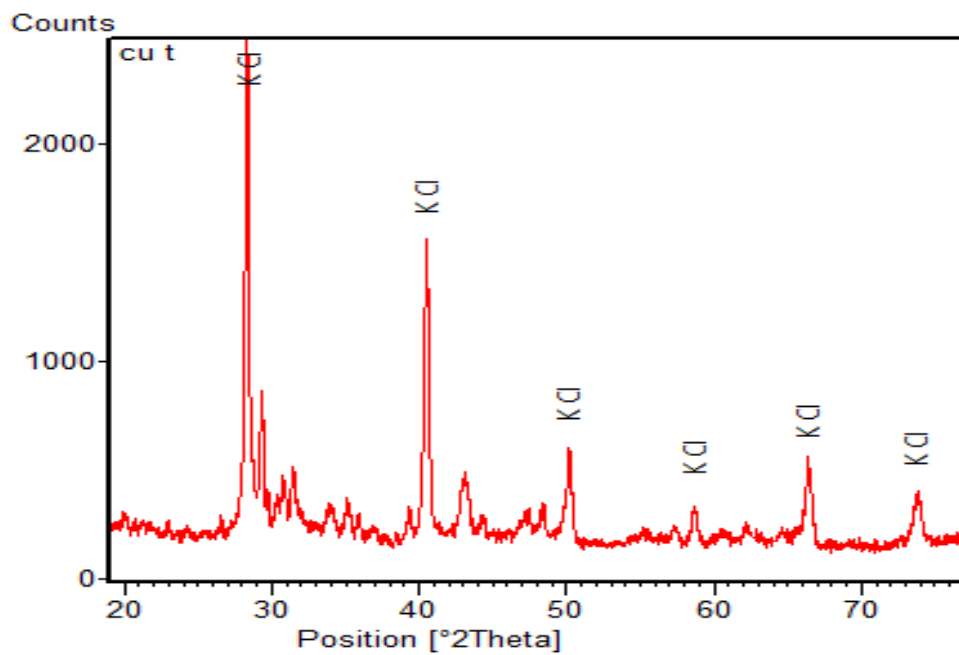




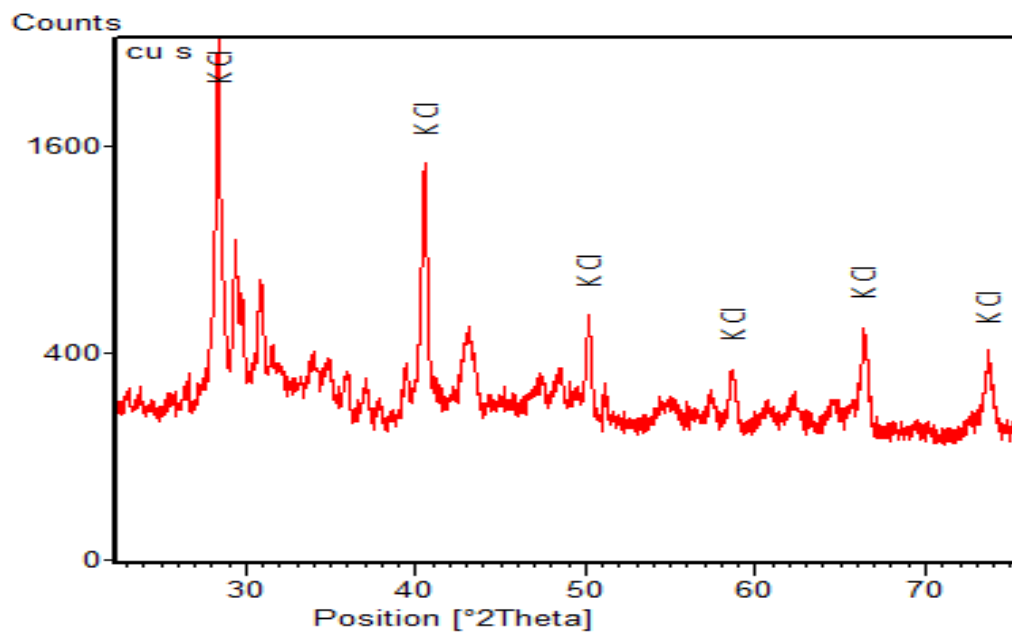
Annexe 07 : diffractogramme DRX de la cannelle Sbaa.



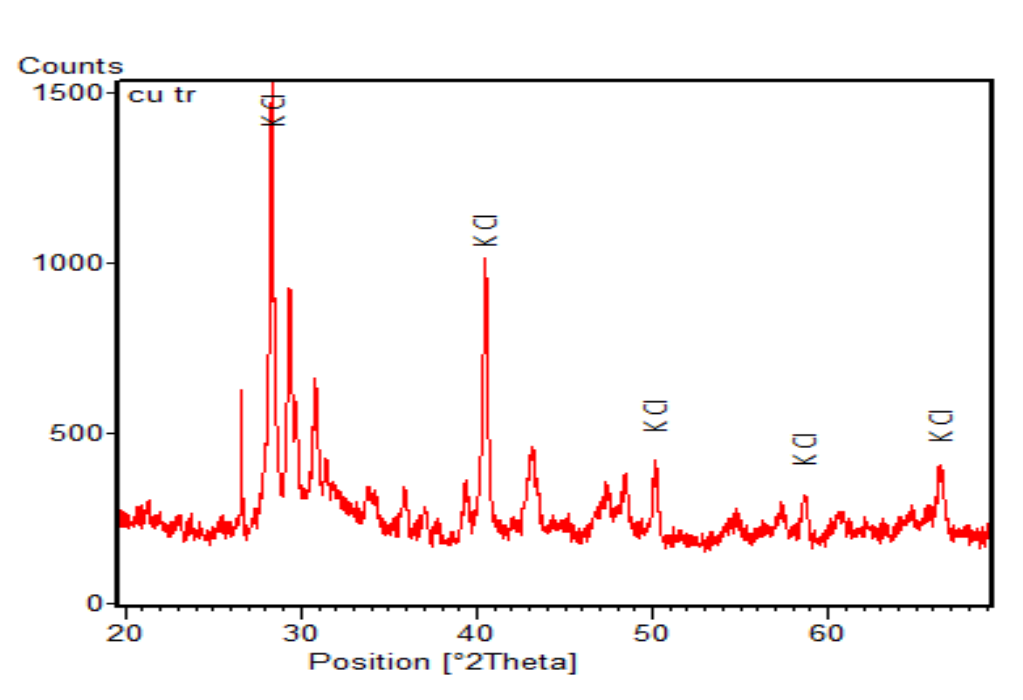
Annexe 08 : diffractogramme DRX de la cannelle Thansawt river.



**Annexe 09** : diffractogramme DRX de cumin Tachefine.



**Annexe 10** : diffractogramme DRX de cumin Sbaa.



**Annexe 11** : diffractogramme DRX de cumin Thansawt river.

## Résumé

Ce présent travail a pour objectif de faire une étude comparative entre les différentes épices commercialisées à Bejaia, en utilisant des techniques spectroscopiques et des méthodes chimiométriques. Les épices sélectionnées sont la cannelle, coriandre, cumin, poivre noir et paprika de différentes marques (Tachefine, SBAA, Thansawt River et El Morjan). Pour atteindre cet objectif, nous avons effectué ce qui suit :

- extraction solide-liquide des composés phénoliques (décoction et infusion), dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes.
- Etude de la cinétique de décoction de deux épices (cannelle et poivre noir).
- Quantification des éléments traces métalliques dans les épices étudiées, par DRX et ICP.
- Analyse FTIR des poudres d'épices.
- Application de deux méthodes de classification chimiométriques : l'analyse en composantes principales et Analyse hiérarchique cluster.

Les résultats expérimentaux révèlent la présence de polyphénols et de flavonoïdes dans toutes les épices à des teneurs différentes. Nous avons constaté que la cannelle est l'épice qui présente les teneurs les plus élevées en polyphénols et flavonoïdes. Le rendement de l'extraction par décoction augmente avec le temps dans l'intervalle [0 - 240 min]. Les résultats de l'ICP ont montré que le fer est présent en grande quantité dans toutes les épices. Les méthodes de classification et de regroupement cluster, nous ont permis de mieux visualiser les résultats, de minimiser les erreurs et de classifier les épices selon leurs similarités.