



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ D'ABOMEY-CALAVI
Formation Doctorale Chimie et Applications (FDCA)
&
UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie
Ressources, Procédés, Produits et Environnement
(RP2E)



N° d'ordre :-2015 /FDCA/FAST/UAC

N° d'ordre: / / / /

Thèse en cotutelle

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur des deux universités

Option: Chimie

Spécialité: Chimie industrielle, Chimie du bois

Par

Guévara NONVIHO

VALORISATION CHIMIQUE DE LA BIOMASSE OLÉAGINEUSE D'ORIGINE BÉNINOISE :

Lophira lanceolata et Carapa procera

Soutenue le 22 Avril 2015 devant le jury composé de :

Félicien AVLESSI	Professeur Titulaire/CAMES	Université d'Abomey-Calavi	Président du Jury/UAC
Farid CHEMAT	Professeur	Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse (France)	Rapporteur
Koffi JONDO	Professeur Titulaire/CAMES	Université de Lomé (Togo)	Rapporteur-Président du Jury-UL
Eni Coffi AZANDEGBE	Maître de Conférences/CAMES	Université d'Abomey-Calavi (Bénin)	Rapporteur
Lionel MUNIGLIA	Maître de Conférences	Université de Lorraine (France)	Membre
Nicolas BROSE	Professeur	Université de Lorraine (France)	Co-Directeur de Thèse
Dominique C. K. SOHOUNHLOUE	Professeur Titulaire/CAMES	Université d'Abomey-Calavi (Bénin)	Directeur de thèse

Dédicaces

Cette thèse,

Pour qu'on se souvienne de :

Kokodoko Zingan Jacob, mon grand-père qui sût entretenir en moi ce feu divin ...

Tindo Sebastien Djenontin & Jean-Pierre Noudogbessi, deux hommes...

*"Quand Dieu efface, c'est qu'Il s'apprête à écrire..."**

De même,

Puissent tous ceux, qui voient la vie...

Vous,

Ô pères,

Ô Tendre mère, affectueuse « tansi »,

Ô Inestimables parents,

Vous, mes frères et amis, d'un jour ou de toujours,

Toi, ma compagne et confidente,

Toi, l'enfant, la flèche de mon carquois,

... après cette vie,

s'y complaire.

* Jacques-Bénigne Bossuet, "l'aigle de Meaux "

Remerciements

Cette partie des remerciements est longtemps demeurée vierge.

Si tant d'hommes ont contribué à ces travaux de recherche !!!

Qu'il nous a fallu la pensée d'un essayiste qu'"*on ferait souvent un bon livre de ce qu'on n'a pas dit*"*, pour essayer quelques mots.

Mes tous premiers vont à l'endroit du professeur *Dominique Sohounhloué*, Directeur du LERCA, mon directeur de thèse,

Monsieur le professeur, j'ai toujours trouvé peu excessifs les mots de remerciement de ceux qui m'ont précédé sous votre autorité scientifique. Les miens le seront certainement moins. Je vous prie toutefois de bien vouloir les accepter car, mon parcours à vos côtés a été très enrichi d'acquis tant scientifiques qu'humains. Je ne cesserai donc de vous prier de garder l'assurance que le brin de lumière se verra, *ad maiorem Dei Gloriam*, transmis à autrui.

Je voudrais également remercier mon autre directeur de thèse, le professeur *Nicolas Brosse*, pour son constant enthousiasme. Ce « transport divin » fut la prégnante marque derrière laquelle il m'a fallu courir. M'est demeuré, l'écho des sifflements « nicolaïques » qui réveillent de l'indolence. J'ai également expérimenté l'humilité et la confiance en soi. Nicolas, merci de toutes les opportunités offertes: une présentation orale en Malaisie, un encadrement de master de recherche puis quelques heures d'enseignement...

Humbles reconnaissances à chacun des membres du jury, qui malgré leurs multiples occupations ont accepté de juger ce travail.

J'ai également été ému par l'enthousiasme du professeur émérite *Guy Furdin*.

Que ce soit pour la consolidation des relations entre les deux universités (et donc entre le LERCA et le LERMAB) que pour les travaux relatifs à ma thèse, son aimable assistance m'a été très précieuse. Qu'il veuille bien accepter cette thèse comme l'aboutissement de ses constants efforts.

Dans la même lignée, que les membres de l'association française d'échange et de partage avec le Bénin (EPAB) soient rassurés de ma gratitude.

Spécifiquement, je voudrais remercier son président, le docteur Francis Nicolas et sa femme ainsi que *Anne-Marie* et *Jean Claude Hemerick* pour leur constante sollicitude et amitié à mon égard. A tous les « épabiens », merci. Puissiez-vous trouver ici, une raison valable de poursuivre les relations d'amitié et de cordiale fraternité entre nos deux pays.

Au LERMAB, je voudrais également remercier :

* Antoine Rivaroli (1753-1801) dit *Rivaroli*. Ecrivain, journaliste, essayiste et pamphlétaire français.

- Le professeur *Philippe Gérardin*, directeur du LERMAB, pour la promptitude de son accueil. Qu'il veuille croire en mes profondes reconnaissances du cadre polyvalent, tant sur le plan humain que logistique, qui m'a été gracieusement offert tout au long de mes travaux.

- Le professeur *Yann Rogaume*, directeur adjoint du LERMAB, pour m'avoir mis à disposition son équipe de recherche sur le site de l'ENSTIB à Epinal. Particulièrement, j'ai su apprécier la chaleureuse contribution du Dr. Pierre GIRODS, l'aimable attention des doctorants (et/ou frais docteurs) *Gaétan Rivière*, *Mathieu Debal*, *Jerôme Lebonneau*, *Benoit Brandelet*, *Marion Thebault*... Je reste convaincu d'y avoir créé un autre nid d'amitiés et mon assurance que mon frère Melhyas Kplé est « bien tombé », est grande.

- *Laurent Chrusciel*, *Dominique Perrin*, *Béatrice Georges*, *Isabelle*, *Stéphane Dumarçay*, *Christine Gérardin* et les autres enseignants du LERMAB de leur cordiale présence tout au long de mes séjours nancéiens.

- *François Gambier*, pour nos incursions « irlandaises » tant à Compiègne qu'à Nancy. Merci de ton amitié fortement assistée.

- *Lyne Desharnais*, *Idi Audu*, *Yakindra Timilsena*, *Mohd Hazwan Hussin*, *Yann Lebrech*, *Imane Idadu*, *Marine Gauthier*, *Maroua Majdi* et *Marwa Brahim*, *Jean Bosco SAHA* ... pour leurs multiples sacrifices. I'm very recognizing to your friendship. Thanks.

- *Serge-Stéphane KOUAKOU*, mon frère ivoirien, pour les heures de « maquis » contre les charbons actifs « lola » qui ont du courber l'échine devant une telle résistance.

- *Corinne Courtehoux*, *Laetitia*, *Christine*, *Nicolas Housseman*, "*Manu*" pour leur assistance technique et administrative.

A Metz tout comme à Compiègne (IUT de Roberval) où des ébauches de valorisation de mes biomasses ont été lancées, je voudrais remercier *Muriel Matt*, *Nabil Grimi*, *Nadia Boussetta* et *Meriem Bouras*, pour les efforts fournis.

Au LIBIO, à l'Ecole Nationale des Sciences Agronomiques et Industries Alimentaires sur le site de Brabois, un vibrant merci :

- A *Lionel Muniglia*, pour le coup de baguette aux huiles villageoises qui peuvent êtrebien magiques.

- *Cedric Paris*, le maestro des tocols et phytostérols, qui ne furent que fournis pour toi, le torcol. Merci "C2ric" de ta cordiale collaboration.

- Au professeur *Michel Linder*, Directeur du LIBIO, de sa permission à l'usage des différents appareils d'identification des composés chimiques des huiles végétales.

- A *Annelore Elfassy*, *Guillaume Ricochon*, *Carole Jaendel*, *Jérémy* ... pour m'avoir confectionné un coin de laboratoire.

Enfin, au LERCA je voudrais remercier:

- Le professeur Félicien Avlessi, Responsable de l'Unité de Recherche sur les Extraits Végétaux et arômes naturelles, Directeur de l'EPAC, pour son indéfectible soutien et ses sages conseils.

- les professeurs *Henri Soclo, Mohamed M. Soumanou*, responsables d'unités de Recherche (UREEQ et URGEA) du LERCA de leur présence, scientifiquement rassurante, à mes côtés.

- les maîtres de conférences *Justine Sossou Dangou, Wotto Valentin, Edwidge Dahouénon-Ahoussi, Guy A. Alitonou, Judicaël Deguenon, Martin Aina* de l'ambiance toujours conviviale qu'ils s'efforcent d'instaurer dans le laboratoire.

- les maîtres-assistants *Paul Fidèle Tchobo, Léonce Dovonon, Boniface Yéhouénou et Vahid Aissi* pour leur grande disponibilité, leurs remarques et suggestions critiques à l'heureux dénouement de cette thèse.

- Le maître-assistant *Houénon Janvier* et les maîtres de conférences *Armand Natta et Paul Yédomonhan* pour leur contribution à l'échantillonnage des plantes.

- Les docteurs *Agbangnan Cokou Pascal, Alassane Youssao, Magloire Gbaguidi, Michäel Saïzonou, Reine S. Bogninou Agbidinoukoun, Diane Bothon, Philippe Sessou, Euloge Adjou, Vénérande Balogoun, Sèna Vodounhê, Justine Déguénon et Annick Bossou* de leur aimable assistance.

- *Que les plus proches doctorants, amis de paillasse et sympathisants du LERCA: Osséni Akibou, Elvis Adjalien, Alain Yaya Koudoro, Assou Sidohoundé, Arêtas Tonouhéwa, Mèdoatinsa S. Espérance, Martial Gnansounou, Eustache Houunkpê, Mathias Kpakpo, Amedjrana, soient rassurés des marques de mon amitié effective.*

- *Monsieur Sagbo Arnaud, pour sa présence rassurante et fortement amicale,*

- *Peu m'en chaut que soient oubliés Wilfried Kanhouon, docteurs Amoussath Sakirigui et Bienvenu Glinma, Yvon Apovo, Gaudens et Dodzy Djihouessi, Yves Dakoudi, Gilles Aïzan, Jean-Eudes Tomawa, pour leur amitié toujours renouvelée.*

- *Que les Pères Hervé Chanhoun et Guy Lescanne trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur soutien spirituel remarquable.*

Ce programme de recherche a bénéficié d'un financement du gouvernement Français à travers le Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'ambassade de France près le Bénin. Je saisis cette occasion pour exprimer toute ma reconnaissance aux responsables de ce service et aux gestionnaires dudit financement, les agents de Campus France.

Résumés

**Valorisation chimique de la biomasse oléagineuse d'origine béninoise:
Lophira lanceolata et *Carapa procera***

Lophira lanceolata (Ll) et *Carapa procera* (Cp) sont des plantes oléagineuses, peu étudiées. Au Bénin, elles sont pourtant utilisées à des fins alimentaires, cosmétiques et thérapeutiques. Cette étude vise la caractérisation de leurs graines, coques et bois. Les huiles végétales de Ll ont été obtenues par différentes méthodes dont une aqueuse traditionnelle tandis que celle de Cp l'a été par utilisation d'hexane. De façon générale, les huiles de Ll montrent un profil nutritionnel riche en acides gras polyinsaturés (>50% m/m: masse pour masse). Outre ses propriétés chimiques meilleures, celle obtenue par le procédé traditionnel est plus riche en acides gras essentiels, en composés phytostéroliques comme le lupéol et en tocots. La torréfaction et l'utilisation d'enzymes ont également permis d'évaluer l'impact de ces méthodes sur la composition chimique des graines de Ll. Quant aux graines de *Carapa p.*, elles présentent un profil plutôt abondant en acides gras monoinsaturés, en tocotriénols (85,56% m/m) et en lanostérols (28,03%, m/m). Les tourteaux, coques et bois des deux espèces montrent une variabilité chimique en composés pariétaux (extractibles, hémicelluloses, celluloses et lignines). Une caractérisation *in fine* des hémicelluloses de ces parties des deux plantes a permis de montrer qu'elles sont essentiellement de type glucuronoxylanes. Les extractibles de ces plantes ont également offert une large gamme de composés à connotations industrielles et pharmaceutiques positives. Enfin, les conditions optimales de la biosorption du bleu de méthylène sur les coques de *Lophira* ont également été évaluées. Cette évaluation a permis de mettre en exergue la potentielle utilisation de ces résidus agroforestiers pour rendre potables les eaux usées industrielles.

Mots-clés : *Lophira lanceolata*, *Carapa procera*, huiles végétales, extraction aqueuse, tourteaux, composés lignocellulosiques, extractibles, hémicelluloses, glucuronoxylanes, adsorption du bleu de méthylène.

**Chemical enhancement of the oleaginous biomass from Benin:
Lophira lanceolata and *Carapa procera***

The chemical composition of wild oilseeds, such as *Lophira lanceolata* (Ll) and *Carapa procera* (Cp) of Benin is mostly unknown. Yet they undergo crafted transformations for food, cosmetic and therapeutic purposes. This study aims to characterize their seeds, hulls and woods. From these crops, different oils have been extracted. One of them has been produced in rural area according to aqueous ancestral method. On the whole, oils of Ll have presented an interesting nutritional profile. They are rich in polyunsaturated fatty acids (> 50% m/m: mass for mass), especially that extracted by artisanal process. Beyond its good chemical properties, it provides essential fatty acids, phytosterols such as lupeol and more tocots compounds. Roasting and the use of enzymes have also assessed the impact of these methods on the chemical composition of Ll seeds. Differently, Cp oil's has an abundant presence of MUFA, tocotrienols (85.56% w/w) and the richest composition in lanosterol (28.03%, m/m). The seeds cakes, hulls and wood of both species showed various distributions on chemical components (extractives, hemicellulose, cellulose and lignin). The characterization of hemicelluloses from different parts of plants has shown that they are essentially glucuronoxylans type. Extractives also offered a wide range of compounds mostly appreciated for industrial and pharmaceutical purposes. The chemical composition of the shells of *Lophira* was rich in organic compounds such as lignin (32.13%, dry weight) so their biosorbent capacity was evaluated. They showed methylene blue good adsorption capacity in aqueous solution, which highlighted their potential use in the purification of wastewater.

Key-words: *Lophira lanceolata*, *Carapa procera*, oilseeds, aqueous extraction, cake, lignocellulose, extractives, hemicellulose, glucuronoxylans, adsorption of methylene blue.

Communications scientifiques

Publications

1- Nonviho G., Paris C., Muniglia L., Sessou P., Agbangnan D.C.P., Brosse N. and Sohounhloué D., Chemical characterization of *Lophira lanceolata* and *Carapa procera* seed oils: Analysis of Fatty Acids, Sterols, Tocopherols and Tocotrienols, *Research Journal of Chemical Sciences*, 4, 2014, 9, 57-62

2- Nonviho, G., Paris, C., Muniglia, L., Sohounhloué, D., Brosse, N., *Lophira lanceolata* seed oil extraction method (ancestral or modern) modifies the properties of the oil, *Industrial Crops and Products*, 67, 2015, 49–54.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.006>

Posters

Nonviho, G., Paris, C., Muniglia, L., Djènantin, S.T., Tchobo, F.P., Sohounhloué, D.C.K., Brosse, N. Valorisation chimique intégrée d'oléagineux non conventionnels béninois. *Séminaire RP2E*, 2014, Nancy (France)

Communications orales

1- Nonviho, G., Paris, C., Muniglia, L., Houenon, G. J., Jaendel, C., Sohounhloué D.C.K., Brosse N. Nutritional impacts of *Lophira lanceolata*'s seed oils, extracted by traditional methods in Benin, 4th International Conference for Young Chemists 2013, Penang (Malaisie)

2- Nonviho, G., Paris, C., Muniglia, L., Djènantin, S.T., Tchobo, F.P., Brosse, N., Sohounhloué, D.C.K. Caractérisation des tocols d'huile végétale de *Lophira lanceolata* par LC/MS-MS, *4ème Colloque des Sciences et Culture d'Abomey-Calavi*, 23 - 28 Septembre 2013

Table des matières

Titre	Pages
Introduction générale	1
Chapitre I: Etat des connaissances	5
Introduction	6
I-1 Taxinomie botanique et ethnobotanique	6
I-1.1 <i>Lophira lanceolata</i>	6
I-1.1.1 Description botanique	8
I-1.1.2 Usages ethnobotaniques et travaux antérieurs	10
I-1.1.2a Appellations diverses	10
I-1.1.2b Usages ethnobotaniques	11
I-1.1.2c Travaux antérieurs	13
I-1.2 <i>Carapa procera</i>	15
I-1.2.1 Description botanique	17
I-1.2.2 Usages ethnobotaniques et travaux antérieurs	17
I-1.2.2a Appellations diverses	17
I-1.2.2b Usages ethnobotaniques	17
I-1.2.2c Travaux antérieurs	18
I-2 Lipides	19
I-2.1 Acides gras et essentialité	20
I-2.2 Acylglycerols et triglycérides	26
I-2.3 Glycérophospholipides	28
I-2.4 Sphingolipides	30
I-2.5 Terpénoïdes	30
I-2.5-1 Stérols et stéroïdes	31
I-2.5-2 Tocols ou vitamines E	35
I-2.6 Méthodes d'extraction et de caractérisations des lipides	37
I-2.6-1 Méthodes d'extraction	37
I-2.6-2 Méthodes de caractérisation	39
I-3 Bois, parois végétales et compositions chimiques	39
I-3.1 La cellulose	41
I-3.2 La lignine	41
I-3.3 Les hémicelluloses	42
I-3.3-1 Les glucuronoxylanes (GX)	45
I-3.3-2 Galactoglucomannans (GGMs) et glucomannanes	45
I-3.3-3 Arabinoglucuronoxylanes	45
I-3.3-4 Xyloglucanes	46
I-3.3-5 Arabinoxylanes	46
I-3.3-6 Complexes hétéroxylanes	47
I-3.4 Les extractibles	47
I-4 Valorisation de la biomasse et essais d'adsorption	48
I-4.1 Adsorption	49
I-4.1-1 Différentes étapes de l'adsorption d'un polluant en phase liquide	49
I-4.1-2 Isothermes d'adsorption	51
I-4.1-3 Facteurs d'influence de l'adsorption des polluants en phase liquide	53
Conclusion partielle	54

Chapitre II : Matériels et méthodes	56
Introduction	57
II-1 Caractérisation des lipides extraits des graines	58
II-1.1 Collecte et conditionnement du matériel végétal	58
II-1.1.1 <i>Lophira lanceolata</i>	58
II-1.1.2 <i>Carapa procera</i> (C.procera)	58
II-1.2 Procédés d'extraction des lipides	59
II-1.2.1 Procédés d'extraction traditionnelle en milieu rural	61
II-1.2.2 Procédés conventionnels d'extraction par assistance de solvants	62
II-1.2.3 Extraction aqueuse assistée d'enzyme	63
II-1.3 Caractérisation chimique des lipides	64
II-1.3.1 Déterminations des indices de qualité	64
II-1.3.1.1 Taux de matière sèche	64
II-1.3.1.2 Détermination de l'indice d'acide	65
II-1.3.1.3 Détermination de l'indice de peroxyde	66
II-1.3.1.4 Détermination de l'indice d'iode	66
II-1.3.1.5 Détermination de l'indice de saponification	67
II-1.3.2 Caractérisation chimique des acides gras	68
II-1.3.2.1 Préparation des esters méthyliques d'acides gras	68
II-1.3.2.2 Analyse des esters méthyliques au CPG	69
II-1.3.3 Caractérisation des tocols et phytostérols	70
II-2 Procédés LAP d'analyse chimique des parois: bois, tourteaux et écorces	72
II-2.1 Préparation et conditionnement de la biomasse	72
II-2.2 Extraction des composés extractibles et caractérisation par GC-MS	72
II-2.3 Quantification des taux d'holocelluloses, extraction de la cellulose et précipitation des hémicelluloses	73
II-2.4 Quantification de la proportion de lignines Klason	74
II-2.5 Quantification des monosaccharides solubles	75
II-2.6 Analyse des hémicelluloses précipitées	76
II-2.6.1 Analyse par RMN ¹ H et ¹³ C	76
II-2.6.2 Analyse FTIR	76
II-2.6.3 Tracé des courbes ATG	76
II-2.6.4 Détermination des poids moléculaires	77
II-3 Essais d'adsorption du bleu de méthylène par les coques de <i>Lophira lanceolata</i>	77
II-3.1 Conditionnement des coques	77
II-3.2 Evaluation de l'adsorption au bleu de méthylène	78
II-3.2-1 Evaluation de l'influence de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption	79
II-3.2-2 Evaluation de l'effet du pH du milieu aqueux	80
II-3.2-3 Evaluation de la cinétique d'adsorption	81
Conclusion partielle	81
Résultats et discussion	83
Chapitre III: Analyse des huiles végétales	84
Introduction	85
III-1 Caractérisation chimique élémentaire	86
III-2 Acides gras des huiles végétales	89
III-3 Profil en tocols	93
III-4 Profils phytostéroliques des huiles étudiées	95

Conclusion partielle	97
Chapitre IV : Caractérisation pariétale des bois et des tourteaux	100
Introduction	101
IV-1 Composition chimique pariétale des bois des deux espèces	102
IV-1.1 Composition chimique des extractibles	104
IV-1.2 Extraction et caractérisation des hémicelluloses	107
IV-1.2.1 Monosaccharides des hémicelluloses	108
IV-1.2.2 Caractérisation par RMN, SEC, FTIR et Thermogrammes	109
a) Analyse FTIR	109
b) analyse RMN	111
c) Analyse des poids moléculaires par SEC	115
d) Analyses des propriétés thermiques	116
IV -2 Composition chimique pariétale des tourteaux des deux espèces	118
IV -2.2 Extraction et caractérisation des hémicelluloses	121
a) Monosaccharides des hémicelluloses	121
b) Etude des spectres FTIR	122
c) Etude RMN	124
d) analyse SEC	126
e) Analyses thermiques	126
Conclusion partielle	128
Chapitre V: Valorisation des coques et essais d'adsorption	129
Introduction	130
V-1. Caractérisation des coques	131
V-1.1 Caractérisation chimique	131
V-1.2 Compositions des extractibles au DCM	132
V-1.3 Précipitations des hémicelluloses de coques de <i>Carapa procera</i>	134
V-2 Adsorption du Bleu de méthylène en solution des coques brutes	135
V-2.1 Influence de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption	135
V-2.2 Influence du pH sur la capacité d'adsorption et cinétique d'adsorption	136
V-2.3 Isothermes d'adsorption et modélisation	143
Conclusion partielle	149
Conclusion générale et perspectives	
Références bibliographiques	153
Annexes	180

Liste des Tableaux

Titre	Page
Tableau 1: Description botanique et quelques traits de différence de <i>Lophira lanceolata</i> du <i>Lophira alata</i>	10
Tableau 2: Usages ethnobotaniques des deux espèces végétales étudiées	12
Tableau 3: Propriétés chimiques des huiles végétales de <i>Lophira lanceolata</i> et de <i>Carapa procera</i>	15
Tableau 4: Acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel ^{[4],[5]}	25

Tableau 5: Quelques exemples de phospholipides	29
Tableau 6: Conditions de la méthode LC-MS d'analyses spectrométriques	71
Tableau 7: Caractéristiques des fragments d'ions sur les spectres de masses des tocols en mode APCI et droite de régression des composés quantifiés	71
Tableau 8 : Rendement d'extraction et caractéristiques chimiques élémentaires des huiles végétales de <i>Lophira l.</i> (AO ; EO ; NRO ; SRO) et de <i>C. procera</i>	86
Tableau 9: Profils acides gras des huiles végétales de <i>Lophira lanceolata</i> et <i>Carapa procera</i>	91
Tableau 10: Composition des huiles végétales de <i>Lophira l.</i> et <i>Carapa p.</i> en tocols	94
Tableau 11: Phytosterols et composés terpéniques des huiles végétales étudiées	96
Tableau 12: Composition chimique des bois de <i>Lophira lanceolata</i> et <i>Carapa procera</i>	102
Tableau 13: Extractibles obtenus par le dichlorométhane de bois de <i>Lophira lanceolata</i> et <i>Carapa procera</i> par CG/SM.	105
Tableau 14: Monosaccharides des hémicelluloses précipitées des deux espèces étudiées	108
Tableau 15: Bandes d'adsorption caractéristiques des hémicelluloses des bois étudiées	110
Tableau 16: Attribution des pics des spectres RMN ^1H et ^{13}C des hémicelluloses des deux espèces	114
Tableau 17: Poids moléculaires des Hémicelluloses de bois des espèces étudiées	116
Tableau 18: Composition chimique des tourteaux de <i>Lophira lanceolata</i> et <i>Carapa procera</i>	118
Tableau 19: Extractibles des tourteaux de <i>Lophira</i> extraits au Dichlorométhane (DCM) et au mélange éthanol-Toluène (1 :2 ; V/V)	120
Tableau 20: Monosaccharides (%m/m) des hémicelluloses précipitées des deux espèces étudiées	121
Tableau 21: Poids moléculaires des hémicelluloses de tourteaux étudiés	126
Tableau 22: Composition chimique des coques de <i>Lophira lanceolata</i> et <i>Carapa procer.</i>	131
Tableau 23: Extractibles au Dichlorométhane des coques broyées de <i>Carapa procera</i> et <i>Lophira lanceolata</i>	133
Tableau 24: Monosaccharides et poids moléculaires d'hémicelluloses de coques de <i>Carapa p</i>	134
Tableau 25 : Constantes de vitesse et modèles cinétiques possibles d'adsorption des coques de <i>Lophira</i>	141
Tableau 26 : Constances de diffusion externes et intraparticulaires	143
Tableau 27: Paramètres de Langmuir des capacités d'adsorption du bleu de méthylène des coques de <i>Lophira</i>	145

Liste des figures

Titre	Page
Fig. 1: Lieux d'occurrence du <i>Lophira lanceolata</i> au Bénin	8
Fig. 2: Photos de fleurs, jeune pousse et feuilles de <i>Lophira lanceolata</i>	9
Fig. 3: Structures de molécules isolées de feuilles et d'écorces de <i>Lophira lanceolata</i> .	14
Fig.4: Dessins descriptifs et photos du <i>Carapa procera</i>	16
Fig. 5: Nomenclatures des acides gras : exemple de l'acide palmitoléique (nom courant de	21

l'acide hexadécén-9-oïque ou acide C16 : 1 n-7 en nomenclature nutritioniste)

Fig. 6: Types d'acyglycérols et nomenclatures	27
Fig. 7: Formation des phospholipides	28
Fig. 8: Exemple de phospholipides éther (plasménylcholine)	29
Fig. 9: Formule chimique du précurseur des sphingolipides, la sphingosine	30
Fig. 10: Noyau stérane des stéroïdes	31
Fig. 11: Quelques Phytosterols du genre demesthylsterols	34
Fig. 12: Noyau chromane commun aux tocots	35
Fig.13: Isoformes des tocochromanols ou tocots	36
Fig. 14: Paroi cellulaire végétale en microscopie électronique : M : lamelle moyenne ; P : paroi primaire ; S1, S2, S3 : parois secondaires	40
Fig. 15: Structure de la cellulose ; n est le degré de répétition d'unités cellobioses.	41
Fig. 16: Monolignols des lignines	42
Fig. 17: Formules des différents types de monosaccharides	44
Fig. 18: Arabinoglucuronoxylanes	46
Fig. 19: Différentes formes des isothermes d'adsorption selon Giles et al.(1974)	52
Fig. 20: Diagramme de préparation des fruits de <i>Lophira lanceolata</i>	60
Fig. 21: Diagramme technologique de fabrication d'huile végétale de <i>Lophira l.</i> artisanale (procédé <i>waama</i>)	61
Fig. 22: A: Schéma du bioréacteur de type Metrohm Applikon, (Schiedam, NL) utilisé	63
Fig. 23: Dépôt d'hémicelluloses précipitées dans l'éthanol	74
Fig. 24: Formule chimique du bleu de méthylène	78
Fig. 25: Courbe d'étalonnage de l'absorption du bleu de méthylène en solution aqueuse à 25°C	79
Fig. 26: Photo du réacteur adiabatique utilisé pour les essais d'adsorption du bleu de méthylène	80
Fig. 27: Chromatogrammes obtenus des FAMES des huiles de <i>Lophira l.</i> et <i>Carapa p.</i>	89
Fig. 28 : Spectres FTIR d'hémicelluloses extraits de bois de <i>Carapa procera</i> et <i>Lophira lanceolata</i>	110
Fig. 29: 4-O-méthylglucuronoxylane (GX)	112
Fig. 30: Spectres RMN ¹ H des hémicelluloses dans le D ₂ O de bois des espèces étudiées	113
Fig. 31: Thermogrammes ATG et DTG des hémicelluloses de bois de <i>Carapa procera</i> et <i>Lophira lanceolata</i>	117
Fig. 32: Spectres FTIR des hémicelluloses de tourteaux de <i>Lophira l.</i> et <i>Carapa p.</i>	123
Fig. 33: Spectres RMN ¹ H d'hémicelluloses précipités de tourteaux de <i>Lophira l.</i> et <i>Carapa p.</i>	125
Fig. 34: Thermogrammes (ATG et DTG) d'hémicelluloses de tourteaux de graines de <i>Carapa</i>	127
Fig 35: Chromatogrammes d'extractibles au dichlorométhane de coques de (A) <i>Carapa procera</i> et (B) <i>Lophira lanceolata</i>	132

Fig. 36: Capacité d'adsorption du bleu de méthylène (100ppm) en fonction de la masse de coques de Lophira à 25°C, après 20 heures de contact	135
Fig. 37: Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène (à 100ppm) par des coques broyées de Lophira à 25°C, après 180mn de contact	137
Fig. 38: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur des coques broyées de Lophira à 25°C, 175rpm, pH=5,5 et en fonction de la concentration initiale en bleu de méthylène	138
Fig. 39: Détermination des constantes de vitesse pour un modèle d'adsorption des coques de Lophira suivant une réaction de type pseudo 1 ^{er} ordre	140
Fig. 40: Détermination des constantes de vitesse pour un modèle de type pseudo-second ordre d'adsorption des coques de Lophira	140
Fig. 41: Détermination des constantes de diffusion intra-particulaires à différentes concentrations	142
Fig. 42: Modèle de Langmuir d'adsorption du Bleu de méthylène sur les coques broyées de Lophira	144
Fig. 43: Modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de Lophira	144
Fig. 43: Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène	146

Annexes

Annexe 1: Spectres de quantification des tocols obtenus par LC-MS/APCI+, par quantification de masse
Annexe 2: Courbes d'étalonnage des tocols en MS2 (LC-APCI-MS)
Annexe 3: Courbes d'étalonnage des tocotriénols en MS2 (LC-APCI-MS)
Annexe 4: Spectres GC-MS des extractibles au DCM de bois de <i>Carapa procera</i> et <i>Lophira lanceolata</i>
Annexe 5: Chromatogrammes des monosaccharides obtenus par chromatographie ionique
Annexe 6: Etalonnage des standards (Pullulan) pour la Chromatographie SEC
Annexe 7: Courbes de distribution des hémicelluloses précipités de différentes parties des espèces étudiées
Annexe 8: Spectres RMN 1H d'hémicelluloses extraites de coques de <i>Carapa procera</i>
Annexe 9 : Courbe FTIR d'hémicelluloses extraites de coques de <i>Carapa procera</i>
Annexe 10 : Thermogramme des hémicelluloses extraites de coques de <i>Carapa procera</i>

Liste des abréviations

Cp :	<i>Carapa procera</i>
Li :	<i>Lophira lanceolata</i>
CPG	<i>Chromatographie en Phase Gazeuse</i>
CPG-SM	<i>Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse à la Spectrométrie de masse</i>
HPLC	<i>Chromatographie Liquide de haute performance</i>
LC-MS :	<i>Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de masse</i>
LC-MS/APCI :	<i>Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de masse avec une Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique</i>
RMN	<i>Résonance Magnétique Nucléaire</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CI	<i>Chromatographie ionique</i>
SEC	<i>Chromatographie d'exclusion stérique</i>
DTA	
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy : Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier</i>
TAPPI :	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry: Association technique des industries du papier et des...</i>
LAP	<i>Laboratory Analytical Procedures : Procédures analytiques de Laboratoire</i>
ISO	<i>Organisation Internationale de Normalisation</i>
FAMEs	<i>Fatty Acids Methyl Esters : méthylesters d'acides gras</i>
SFA	<i>Saturated Fatty Acids: Acides gras saturés</i>
MUFA	<i>Monounsaturated Fatty Acids: Acides gras monoinsaturés</i>
PUFA	<i>Polyunsaturated Fatty Acids: Acides gras polyinsaturés</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organisation</i>
EPA	<i>Acide eicosapentaénoïque</i>
DHA	<i>Acide docosahexaénoïque</i>
TGA	<i>Triacylglycérol</i>
DCM	<i>Dichlorométhane</i>
TCP	<i>Tocophérols</i>
TCT	<i>Tocotriénols</i>
ATG	<i>Thermogramme d'Analyse ThermoGravimétrique</i>
UV	<i>Ultra-Violet</i>
DP	<i>Degré de polymérisation en poids</i>
Mn	<i>Masse molaire moyenne en nombre</i>
Mw	<i>Masse molaire moyenne en masse</i>
Nomenclatures	
°C	<i>Degré Celsius</i>
K	<i>Kelvin</i>
C	<i>Concentration en mol.L⁻¹</i>
Min	<i>Minute</i>
S	<i>Seconde</i>
H	<i>Heure</i>
mg/g.min ^{1/2}	<i>Unité de la constante du modèle de diffusion intraparticulaire</i>

Introduction générale

Après la seconde guerre mondiale, les pays développés ont connu une forte croissance économique. Celle-ci s'est développée dans la période dite des *trente glorieuses* (1945 à 1973) et fut axée sur la société de consommation. Elle connût malheureusement son apogée suite au choc pétrolier survenu en 1973.¹

Le choc pétrolier a surtout mis en exergue qu'une croissance économique fondée sur l'abondance des énergies fossiles ne saurait se poursuivre continuellement. Ces sources sont non renouvelables et leur exploitation génère des problèmes environnementaux. C'est de là qu'ont émergé les notions *d'éco-développement*, *d'économie verte* ou *de développement durable* qui prennent en compte de façon équitable les aspects écologique, économique et social.²

Dans ce contexte, l'Afrique dispose de ressources phytogénétiques riches et diversifiées mais reste toujours à la traîne quant à l'atteinte des objectifs pour le *Développement Durable*³. Ceci est souvent attribué au fait que lesdites ressources soient inexplorées sur le plan scientifique et mal exploitées.⁴

Ainsi, les plantes oléagineuses sont reconnues comme étant largement distribuées en Afrique.⁵ Les graines de ces plantes sont *transformées* de façon traditionnelle en huiles végétales par des procédés simples à des fins alimentaires, cosmétiques et thérapeutiques.⁶ Les connaissances scientifiques aussi bien sur ces plantes que sur les incidences réelles de leurs techniques artisanales d'exploitation restent hélas, encore mal élucidées.

Spécifiquement, il existe au Bénin une large gamme de plantes oléagineuses écophylétiques telles que *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*.

Lophira lanceolata est une espèce oléagineuse qui appartient à la famille des ochnaceae. Elle a une répartition géographique propre au climat tropical.^{7,8} Des parties aériennes jusqu'aux racines, une exploitation est faite de l'espèce en pharmacopée nationale dans le traitement de certaines pathologies.⁹ Pour ce qui concerne les descriptions scientifiques des huiles extraites desdites graines, à ce jour, seuls des travaux effectués au Nigéria, ont tenté de définir ses propriétés chimiques élémentaires.^{10,11,12} Les acides gras, les composés vitaminiques comme les tocols et phytostérols sont peu connus.

L'espèce *Carapa procera* (Cp) est de la famille des meliaceae et est identifiée en Amérique latine et en Afrique au Sud du Sahara. En Amérique latine, l'huile extraite des plantes est beaucoup plus utilisée dans les pratiques endogènes des

populations indiennes aux fins médicinales.¹³ Au Bénin, la plante est plus exploitée pour son bois dont la dureté est appréciée en ébénisterie et pour ses tiges qui servent de brosse végétale. De récents travaux ont permis de relever que de tels usages contribuent à la disparition progressive de l'espèce.¹⁴ L'extraction et la caractérisation d'huiles végétales des graines pourraient favoriser l'offre variée d'huiles comestibles et/ou industrielles. En outre, elle pourrait avoir un triple impact bénéfique :

- écologique, car l'exploitation rationnelle des graines peut éviter l'abattage systématique des plantes sur pied ;
- social par la réduction de la pauvreté, car les paysans qui sont les premiers exploitants pourraient ainsi diversifier leurs activités génératrices de revenus par agroforesterie ;
- économique, en ce que la caractérisation scientifique des graines permettrait de définir les composés chimiques industrialisables et donc potentielles sources de devises.

Dans un autre sens, l'exploitation des fruits d'oléagineux génère des parts importantes de coproduits tels que les coques et les tourteaux. Aujourd'hui, ces biomasses trouvent leur valorisation dans de nombreux domaines.^{15,16}

Les fruits par exemple, comportent plus de 30% de coques et leurs transformations en huiles végétales génèrent des tourteaux qui sont souvent rejetés dans la nature. Il importe de définir les parois végétales de ces coproduits afin d'initier leur valorisation comme potentielles sources d'énergies ou d'alimentation du bétail ou encore dans les méthodes de dépollution des eaux usées.

Il est en effet reconnu que les techniques industrielles sont souvent à la base de la dégradation de l'équilibre planétaire (couches d'ozone, forêts tropicales...) puisqu'elles engendrent des pollutions majeures aussi bien de l'atmosphère que des étendues d'eau.

L'élimination des micropolluants chimiques présents en faible concentration dans l'eau est un sujet de préoccupation majeure, compte tenu de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement. Bien que des procédés chimiques et biologiques soient reconnus efficaces, ils peuvent être des sources secondaires de polluants.^{17,18} En conséquence, des technologies de traitement utilisant des ressources renouvelables comme les coproduits de biomasse sont de plus en plus créditées comme alternatives crédibles.¹⁹

C'est dans cet ordre d'idée que la présente thèse s'est donnée pour objectif général la caractérisation chimique des fruits, des bois et des coproduits des deux espèces. Spécifiquement, il s'agira de:

- caractériser les huiles végétales extraites des amandes par divers procédés, dont ceux artisanaux ;
- caractériser les parois végétales des bois, écorces et tourteaux issus de la délipidation des graines ;
- évaluer les capacités d'adsorption des coques dans le domaine de l'épuration des eaux usées avec le bleu de méthylène comme modèle.

La présente thèse est structurée en cinq chapitres.

Le premier aborde les connaissances antérieures sur les deux espèces. Des notions essentielles relatives aux lipides, aux parois végétales ainsi qu'à la valorisation de la biomasse dans les essais de potabilisation de l'eau y sont également développées.

Le second chapitre décline l'échantillonnage, le matériel de laboratoire et les méthodes référencées utilisées au cours de nos essais.

Les chapitres suivants abordent les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Dans le chapitre III sont discutés les résultats de caractérisation des différentes huiles végétales extraites par différents procédés.

Le chapitre IV aborde les résultats de caractérisation des parois végétales de tourteaux obtenus de la délipidation des graines, puis des bois des deux espèces.

Le dernier chapitre discute les résultats des travaux de caractérisation des coques de *Lophira lanceolata* ainsi que leur potentielle valorisation comme biosorbant des colorants.

Chapitre I:

Etat des connaissances

- * Taxinomie botanique et ethnobotanique
- * Lipides
- * Bois, parois végétales et compositions chimiques
- * Valorisation de la biomasse et essais d'adsorption

Dans ce chapitre, les espèces ciblées seront présentées et les termes consacrés à l'étude chimique de leur valorisation, précisés. Il est constitué de quatre parties :

La première s'étale sur les descriptions botaniques et les aires géographiques de répartition des plantes. Elle rappelle également leurs usages ethnobotaniques. Dans cette perspective, les différents travaux inspirés de ces usages ont également été décrits. Ceci pourra permettre de relever les travaux manquants à leur valorisation et justifier les choix que nous avons portés sur ces espèces.

Ensuite, la deuxième partie concerne les connaissances antérieures sur les lipides. En effet, nos travaux ont essayé de définir les profils lipidiques des huiles végétales extraites des graines. Nous avons alors explicité les termes couramment employés dans ce domaine ainsi que certains travaux de référence.

Aujourd'hui, à l'analyse des lipides est associée la qualification des tourteaux en vue de leur valorisation dans de nombreux domaines. Ce travail passe par l'élucidation de la composition des parois cellulaires. La troisième partie concerne les parois végétales et leurs composantes chimiques. Un accent plus marqué est porté sur les hémicelluloses.

Enfin, nous avons défini les phénomènes relatifs aux adsorptions des micropolluants à l'interface solide-eau. Les différentes équations tout comme les modèles d'interprétation des phénomènes observables à cette interface sont aussi définis.

I-1 Taxinomie botanique et ethnobotanique

I-1.1 *Lophira lanceolata*

A ce jour, onze (11) espèces du genre *Lophira*, appartenant à la famille des ochnaceae ont été classifiées.²⁰ Certaines des appellations utilisées pour ces espèces peuvent désigner des espèces identiques. *Lophira lanceolata* Tiegh. ex Keay et *Lophira alata* Banks ex C.F. Gaertn ont par exemple longtemps été confondues. De même, en 1901, Van Tieghem regroupait sous la même espèce *Lophira lanceolata* et

Lophira spathulata tandis que Hutchinson *et al.* (1954) reliaient *Lophira procera* et *Lophira alata*.^{21,22} Ce n'est qu'en 1909 que Chevalier a reconnu que les deux espèces étaient écophylétiques et il aura fallu les travaux de Hutchinson *et al.* (1954) pour leur attribuer de façon précise des environnements différents. D'autres travaux ont montré que *Lophira procera* A. Chev. avait une préséance forestière alors que *Lophira lanceolata* est à spécification savanicole.^{23,24} Dans le même sens, Letouzey (1968) pense que *L. alata* provient d'une adaptation écologique du *L. lanceolata* en forêt dense humide.²⁵

En Afrique, une répartition de l'espèce *Lophira alata* a été faite par Biwolé *et al.* (2012).²⁶ Selon leur étude, cette espèce a une distribution omni-guinéo-congolaise avec une aire de répartition qui s'étend du district forestier central du Congo jusqu'en Sierra Leone et se limite au-dessus du bassin inférieur de l'Ogooué au Gabon.^{8,27,28} Au Bénin, même si l'espèce *alata* existe et est reconnue sous l'appellation locale d'*ekki*, l'espèce prédominante est sans doute le *Lophira lanceolata*; compte tenu de la couverture forestière béninoise essentiellement savanicole.^{29,30,31,32} La fig.1 ci-dessous montre les lieux d'occurrence de l'espèce *Lophira lanceolata* au Bénin. On note une forte concentration dans la zone septentrionale et au centre du Bénin.³³ Toutefois, des populations éparses ont été recensées un peu partout sur le territoire et un taxon se retrouve à Ahozon à environ 18 Km de Cotonou.^{33,34,35,36}

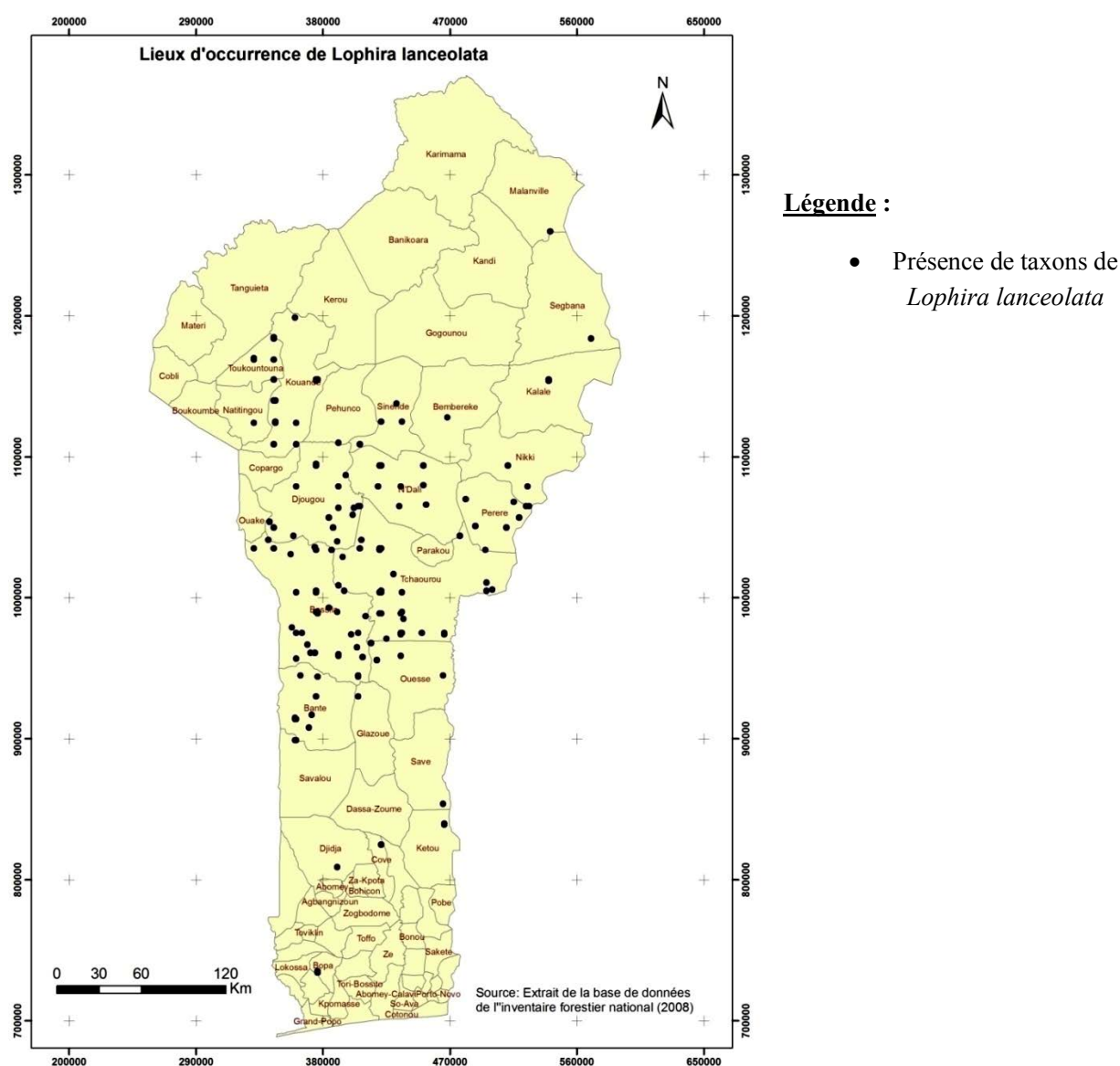


Fig 1. Lieux d'occurrence du *Lophira lanceolata* au Bénin.

Source : Dr Gilbert ATINDOGBE du *Laboratoire d'étude et de recherche en statistique appliquée et biométrie* (Université d'Abomey-Calavi).

I-1.1.1 Description botanique

Comme énoncé plus haut, *Lophira lanceolata* et *Lophira alata* sont des espèces à traits caractéristiques très voisins. Il est en effet, difficile de distinguer les formes juvéniles des deux taxa, surtout en bordure de forêt où elles se côtoient aisément. Afin

de mieux décrire l'espèce lanceolata, une comparaison est faite (tableau 1) avec son homologue alata.

A la différence de l'alata, cette espèce arboricole est de taille moyenne (16 m de haut) muni d'un fût rectiligne, rarement tortueux. Les fûts, de diamètre estimé à 70 cm, sont munis d'écorces externes très grossières, liégeuses et grises couvrant une partie interne à coloration intermédiaire entre le jaune et le rouge brunâtre.

Les écorces sont granuleuses compte tenu de la présence abondante de fibres sclérotiques dans leur partie interne. Les branches ascendantes, souvent obtenues à partir d'une hauteur de 7,5 m, sont saillantes et à cicatrices foliaires. Les feuilles sont alternes mais groupées à l'extrémité des branches, simples et entières ; stipules linéaires-lancéolées, de 3–5 mm de long, caduques. Les graines du lanceolata à sépale semi ovale sont piriformes à la différence de celles de l'alata qui sont plutôt circulaires.³⁷ D'autres caractéristiques attachées aux fleurs (fig. 2), fruits et graines puis aux plantules sont détaillées dans le tableau 1.



1, Branche fleurie; 2, fruit.

Source: Flore analytique du Bénin³⁸

Images de jeunes pousses prises à Boribansifa le 1^{er} Avril 2012

Feuilles de *Lophira lanceolata*

Source: www.ethnopharmacologia.com consulté le 16/12/2014

Fig.2: Photos de fleurs, jeune pousse et feuilles de *Lophira lanceolata*

Tableau 1: Description botanique et quelques traits de différence de *Lophira lanceolata* du *Lophira alata*^{39,40,8,41}

Caractères	<i>Lophira alata</i> Banks ex Gaertn	<i>Lophira lanceolata</i> Tiegh ex Keay
Feuilles		Alternées, groupées à l'extrémité des branches
Limbe	Oblong-ovale	11–45 cm × 2–9 cm, Oblong-lancéolé
Dimensions	2,5 + fois longue que large	(3-5 m de long) 4,7 fois+longue que large
Pétiole	0,5 à 2,6 cm	2 à 6 cm
Fleurs		Bisexuées
Sépales extérieurs	Ovales-lancéolés, 10 à 12 mm de long, 4 à 5 mm de large	Ovales-acuminés, 7 à 8mm de long, 4 à 5 mm de large
Sépales autres	9 à 10 mm de long 6 à 7 mm de large	6 mm de long 5 mm de large
Étamines	Filet: 5 à 7 mm de long Anthères oblongues: 4 à 6 mm	Filet: 4 à 6 mm de long Anthères oblongues: 4 à 5 mm
Ovaire	8 à 10mm de long, 2 à 2,5 mm de diamètre Stigmate : 2,5 mm de long	8mm de long, 3 mm de diamètre Stigmate: 1 à 2 mm de long
Fruit et graine		
Akène	un sépale : semi-ovale, 8 à 12 cm de long, 2 à 2,5 cm de large ; l'autre sépale : 4 à 6 cm de long, 1,2 à 1,5 cm de large	un sépale : semi-conique, 8 à 10 cm de long, 2 à 2,5 cm de large ; l'autre sépale : 2,5 à 5 cm de long, 0,5 à 1 cm de large
Plantule		
Écorce des jeunes rameaux	non subéreuse disposées horizontalement	subéreuse disposées verticalement
Premières feuilles	10 à 20 cm de long, simple ou	1 à 2 cm de long, unique
Épicotyle à 6 mois d'âge	multicaule	
Pétiole	0,5 à 2,5 cm de long	2,0 à 6,0 cm de long

I-1.1.2 Usages ethnobotaniques et travaux antérieurs

I-1.1.2a Appellations diverses

Français: *méné, faux karité, chêne rabougri.*

Anglais : *iron wood, false shea*

Langues nationales du Bénin:

Bariba : *kore, pasa diawule, kèdoso, kawura, kunoso, sinagura daru*

Waama : *naanga (naangakwi) ; Yom : mama kooyu*

Yoruba et Nago: *iponhon, para fara, panhan, pariha*

Fons : *wugo asu, wugosu, xwa aloga, togo, taga, kotoblesu*⁴²

I-1.1.2b Usages ethnobotaniques

Le tableau 2 présente un condensé des différents usages faits en Afrique des parties de l'espèce *Lophira lanceolata*. Le bois constitue la partie la plus utilisée dans la fabrication des mortiers et des charbons de bois. Les feuilles ainsi que les écorces et les racines servent dans le traitement de diverses pathologies. Quant aux huiles extraites des graines par des procédés traditionnels, elles sont reconnues comme astringentes dans certains villages du Nigéria et servent dans la préparation de savons traditionnels mous. Au Bénin, la préparation traditionnelle de l'huile lui fait perdre cette astringence et en permet une utilisation culinaire.

Tableau 2: Usages ethnobotaniques des deux espèces végétales étudiées

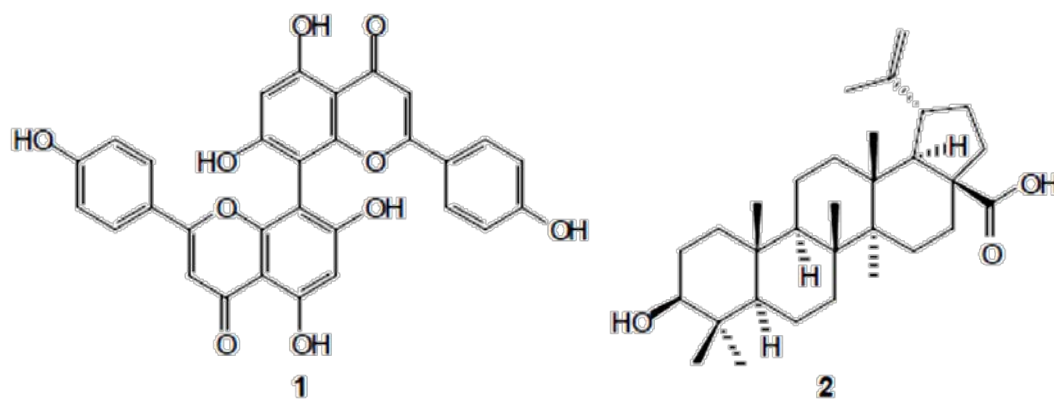
Parties de la plante	<i>Lophira lanceolata</i>	<i>Carapa procera</i>
	Usages thérapeutiques	
Racines	- Constipations et flatulences (pil), hémorroïdes - Plaies incurables, douleurs menstruelles, intestinales, gastriques et antimalariales (Déc)⁴³	- Désintoxication, - lèpre⁴⁴ - Rhumatisme (Dec)⁹
Ecorces de racines	- Affections pulmonaires, fièvre jaune, toux⁴⁵	- Activités antitrypanosomiales - vermifuge, - fatigue générale^{46,47}
Ecorces de tige	- Aphrodisiaque, infections (IST incluses) (Dec) - décolorant des ignames cuites, brunâtres - Activités larvicides contre moustiques^{48,49,50}	- Activités purgatives, - affections de la peau, - conjonctivite, - plaies - Ichtyotoxique, fébrifuge
Feuilles	- Nourrit le bétail, saison sèche, maux de ventre, paludisme - Lutte contre les ectoparasites^{51,42}	- Activités antimalariales - Fébrifuges, - Colorants, rituels⁵²d'initiation
Bois (duramen)	- Fabrication de mortiers, constructions diverses - Charbon de bois, bois de feu - Favorise la culture de champignons comestibles, Tonifiant (Br)⁵³	- Charbons de bois, - charbons - Branches en brosses végétales - Ebenisterie (meuble de luxe)
Graines et Huile végétale	- Dermatoses, maux dentaires, douleurs musculaires, émollients, alimentations^{54,55}	- Antitussive, - tuberculose, - Syphilis, plaies - Acaricides, insecticides, - Activités antimicrobiennes des graines contre + <i>S. aureus</i> - Luttés contre les rides vieillesse, les psoriasis - Traitement phytosanitaire du coton^{56,57,58,59}
Fleurs	- Flagrantes, sources de miel⁶⁰	-
Associations ou sans précisions	- Traitent l'ictère (inf. écor+feuilles) - Ecorces soignent le diabète (Déc) - Activités anti trypanosomiales (Ex.Fe+Ec.) - Soulage diarrhées et maux de ventre (Ec.+ <i>Pennisetum glaucum</i>) - Traitement de la folie de l'arc-en-ciel chez les Gouro (Côte-d'Ivoire)^{61,62,63}	- Contre l'anthrax (Latex) Arthrites, inflammations - Dépression nerveuse, - Anti-allergéniques⁶⁴ - Toutes parties antibactériennes⁶¹

I-1.1.2c Travaux antérieurs

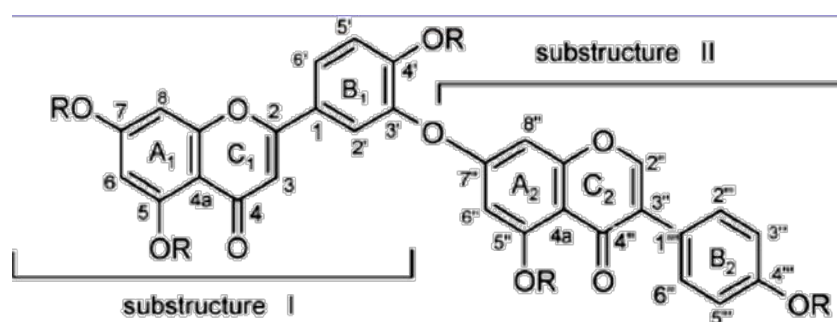
Des substances chimiques ont été extraites des écorces et des feuilles de *Lophira lanceolata* par de nombreux auteurs (fig.3 ci-dessous). Pegnyemb *et al.* (1998) ont identifié des isoflavones et des glucosides dans les extraits de feuilles. Des chalcones (lophirochalcones), des biflavonoïdes lophirones) et des tétraflavonoïdes sont également extraits des feuilles, écorces internes et tronc.^{65,66,67,68,69} Récemment, Ali *et al.* (2011) ont isolé l'acide bétulinique des feuilles avec le cupressoflavonoïde qui y avait déjà été retrouvé.⁷⁰

Très peu de travaux sont relatés sur les huiles végétales extraites des graines.⁷¹ Selon Eromosele et Paschal (2003), cette huile est fluide à température ambiante et sa masse volumique vaut 0,88 g.cm⁻¹ à 30°C ; seuls les indices d'iode et de peroxyde ont été déterminés.¹² Il faut attendre les travaux de Kyari (2008) puis de Fariku et Kidah (2008) pour compléter les informations sur les propriétés physico-chimiques élémentaires de cette huile végétale. Ces travaux ont permis de conclure que l'huile a des indices de peroxyde et de saponifications élevées, mais un indice d'iode assez variable en rapport aux conditions d'extraction et de conservation (tableau 3).^{10,11} Les acides gras ainsi que les composés insaponifiables de l'huile sont très peu connus. Toutefois, Eromesele *et al.* (1994) ont quantifié les dl- α -tocophérol (380,0 mg.g⁻¹), par méthode spectrophotométrique.⁷⁶

Une caractérisation chimique des parois végétales des bois, écorces et graines ainsi qu'une valorisation des coproduits n'a également pas encore été relatée.

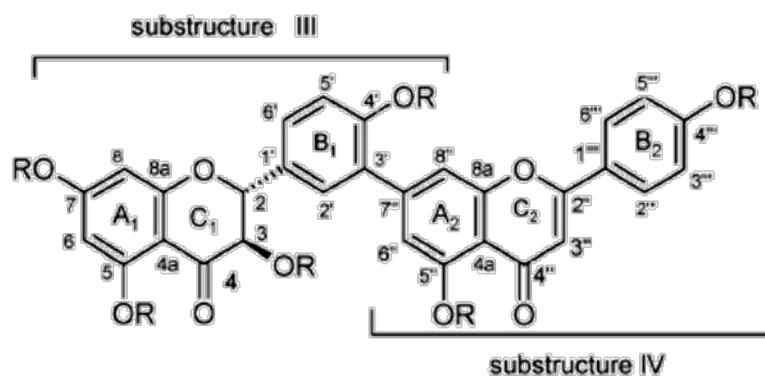


(1) cupressuflavone & (2) betulinic acid.



1: R=H Lophirone L

1a: R=MeCO Lophirone L penta-acétate



2: R=H Lophirone M

2a: R=MeCO Lophirone M hexa-acétate

Fig.3: Structures de molécules isolées de feuilles et d'écorces de *Lophira lanceolata*.
Images du Cupressuflavone et de l'acide bétulinique obtenue par Ali *et al.* (2011) puis lophirones de
Tih *et al.* (2006)⁷²

Tableau 3: Propriétés chimiques des huiles végétales de *Lophira lanceolata* et de *Carapa procera*

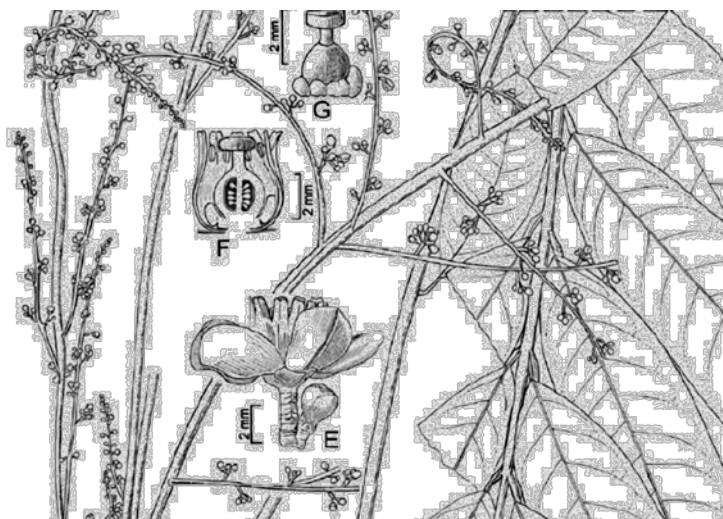
Paramètres	Lophira l.		Carapa p.	
	Valeurs	Auteurs ^{11,73,74,75}	Valeurs	Auteurs ^{14,76,77}
Rendement (%)	40-50	Daziel	48-52	Vieux <i>et al.</i> (1970) et Miralles (1983)
Acidité (%)	0,06- 1,07	Kyari (2008), Fariku et Kidah (2008)	6,4-14,0	Djenontin <i>et al.</i> (2012) et
I.Peroxyde	31,2-95,0	Eromosele <i>et al.</i> (1994), Eromosele et Eromosele	15,5	
I.Iode (g/100g)	59,7- 81,9	(1993), Kyari (2008)	37-70	Djenontin <i>et al.</i> (2012) ; Vieux <i>et al.</i> (1970) puis
I. saponification	219- 223,6	Eromosele (1994), Kyari (2008), Fariku et Kidah (2008)	188-201	Miralles (1983)

I-1.2 *Carapa procera*

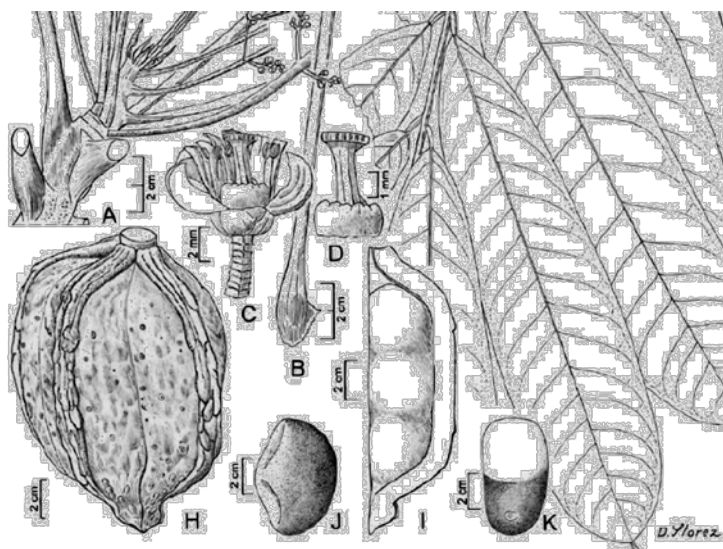
Le genre *Carapa*, de la famille des meliaceae, a été décrit pour la première fois par Aublet en 1775, dans Neotropics.⁷⁸ Selon Kenfack *et al.* (2008, puis 2011) celui-ci contient à peu près 27 espèces dont 16 seraient d'origine africaine.¹³ Une dernière espèce, le *Carapa akuri*, de caractéristiques proches du *C. procera* du Bénin (fig. 4) a été retrouvée en Guyane⁷⁹. Les noms des espèces proviennent pour la plupart de leur lieu d'occurrence. C'est ainsi que *Carapa guianensis* Aubl est vue comme d'origine guinéenne et des forêts tropicales africaines ; *C. moluccensis* Lam pourrait provenir de l'archipel Malaise et *C. nicaraguensis* C.D.C. spécifique à l'Amérique centrale (principalement du Nicaragua). Quant aux espèces *C. procera* (ou *Carapa touloucouna*) et *C. grandiflora*, elles seraient plutôt de préséances asiatiques et africaines. Mais, *C. surinamensis* Miq. (espèce identifiée au Surinam) a une prédominance guyanaise. Une espèce de *Carapa* (*C. moluccensis*) a été enlevé du genre *Carapa* pour celle des *Xylocarpus*.⁸⁰

En Afrique, Weber *et al.* (2010) pensent que le genre *Carapa spp.* est distribué au niveau de l'équateur, en allant du rift d'Albertine (Ouganda, Rwanda) à l'Est, jusqu'au Sénégal et au Mali à l'Ouest.⁸¹ Dans ces zones, on les retrouve habituellement dans les sous-bois de forêt humide, de galerie, et dans les marais.⁸² Des confusions sont souvent faites pour les espèces *C. guianensis* et *C. procera*, tous deux communément appelées andiroba, mais on pense de façon empirique que l'huile extraite de *Carapa procera* serait de meilleure qualité que celle extraite du *guianensis*,

en tenant compte de ses propriétés médicinales plus marquées.⁸³ Au Bénin, de faibles populations sont protégées dans la forêt classée de Sakété.



II- Feuilles de *Carapa procera*



III- Capsules à fruits de *Carapa procera*

I- Figure descriptive *Capara akuri*

Fig.4: Dessins descriptifs et photos du *Carapa procera*

A : Branches avec inflorescence, B. feuilles, C, D : fleur male, D. Gynoecium, E-G, fleur femelle, E. Vue de face, F. Section médiane. G. Gynoecium montrant un nectar à sa base. H-K. fruit H. vue de surface, I. vue interne d'une valve. J-K, graines. J. vue de profil, K. vue latérale avec hilum (de Forget et al. (2009)

II et III http://www.africa-plants.com/1_Carapa%20.htm consulté le 17/10/2012

I-1.2.1 Description botanique

L'arbre de *Carapa procera* peut atteindre jusqu'à 45 m de hauteur avec un fût court, un tronc droit et cylindrique de diamètre évalué entre 40 et 60 cm.⁸⁴ Les premières branches cylindriques sont habituellement obtenues à partir d'une hauteur de 20 m. Celles-ci sont pourvues d'écorces grisâtres et lisses sur des jeunes pousses tandis qu'elles sont facilement détachables sur des espèces adultes. Les feuilles terminales sur les branches ont à peu près 80 cm de long avec des folioles de 6-18 cm. Les pétioles sont longs de 1-2 cm et concernant les graines, des auteurs pensent qu'à la maturité, les capsules de *Carapa guianensis* s'ouvrent en 4 valves, alors que celles de *C. procera* comportent 5 valves d'au moins 10 graines brunes.⁸⁵

I-1.2.2 Usages ethnobotaniques et travaux antérieurs

I-1.2.2a Appellations diverses

Français : Bois crabe, arbre à huile de talicoonah, arbre à huile de kunda

Anglais : Crabwood

Langues nationales du Bénin:

Yoruba : *abo oganwo, abo aganwo, efu iya*

I-1.2.2b Usages ethnobotaniques

Toutes les parties du *C. procera* sont utilisées par les populations d'Afrique et d'Amérique latine surtout pour les soins de santé ou cosmétiques (Tableau 2). Mais, l'utilisation des graines est beaucoup plus rapportée et celles-ci sont reconnues amères.⁸⁶ La vente de l'huile végétale obtenue à partir des graines a commencé dans certaines régions d'Afrique où Gueye *et al.* (2009) ont recensé des prix de vente de fioles allant de 1000 à 15.000 fcfa (soit à peu près 1,50-15,40 €).⁹ En Amérique latine, l'extraction de l'huile est l'activité principale des *Bushi-Menge* (Noirs marrons) et des amérindiens qui l'utilisent pour diverses applications surtout pour des soins préventifs contre les poux, les poux d'agoutis et les insectes acariens.⁸⁷ Une tribu de *Munduruku*, aurait coutume d'utiliser l'huile pour momifier les têtes de leurs ennemis, gardées comme trophées de guerre. Les caboclos confectionnent un savon local médicinal, fait à base de cendres de bois et de résidus de peaux de cacao. La production industrielle

de l'huile est déjà en cours au Brésil et ceci pour la fabrication de savon et d'huile conditionnée, surtout à partir de l'état de Parà (38 % de la production totale). Au Bénin, l'usage de l'huile est très peu connu. Elle sert toutefois dans les pratiques rituelles et permet de calmer les piqures d'insectes.

I-1.2.2c Travaux antérieurs

C'est Eugène Caventou (co-découvreur de la quinine) qui le premier, a isolé des principes amers (touloucounine, carapine), la matière colorante, la gomme et des traces d'amidon de l'écorce de Carapa. Mais, d'autres travaux ont extrait des composés chimiques des graines de *C. procera*.^{88,89,90} Ceux-ci ont indiqué la présence de composés d'intérêt tels que l'évodulone ; l'acétate d' α -obacunyle, le methylangolensate, et le limonoïde nommé proceranone.^{91,92,93} L'amertume de ces graines serait due à la présence de triterpènes reconnus comme fébrifuges et insecticides, et de limonoides à activités anti-inflammatoires avérées.⁹⁴ Andrade *et al.* (2001) ont indiqué la présence de sesquiterpènes, germacrène D et α -humulène dans les fleurs.⁹⁵

Les huiles végétales extraites des graines ont également fait l'objet d'études. Les caractéristiques physico-chimiques sont montrées dans le tableau 3 mais, une caractérisation des composés tels que les acides gras, les tocophérols et stérols est faible. Selon Vieux *et al.* (1970) puis Miralles (1983), l'huile de Carapa p. du Congo a une composition en acides gras spécifiquement majoritaires en acides oléiques (37,1 – 48,9), en acides palmitiques (22,6 – 26,4 %) et en acides linoléiques (14,4–25,4).^{83,84} Minzangui *et al.* (2011) ont plutôt trouvé que cette huile était riche en acides gras saturés, dont l'acide stéarique (52,3 %) et aucune information n'est fournie sur les composés insaponifiables de l'huile.⁹⁶ Quant à l'huile végétale de *Carapa p.* du Bénin, Djenontin *et al.* (2012) ont décrit que son profil en acides gras était proche de celui décrit par Vieux *et al.* (1970) puis Miralles (1983).¹⁴ Ils ont également caractérisé par HPLC, les tocophérols et quelques stérols de l'huile. Les résultats de leur recherche ont montré une prédominance de l'huile en β -sitostérol et en alpha tocophérol. Les

proportions en tocotriénols ne sont pas encore connues et il est reconnu que la quantification de ces composés peut varier suivant plusieurs facteurs dont la méthode de caractérisation.

I-2 Lipides

Les lipides (du grec *lipos*, signifiant graisses) sont des molécules partiellement ou totalement hydrophobes mais solubles dans les solvants organiques non polaires. Lorsqu'ils sont apolaires, on les reconnaît comme étant des lipides neutres.⁹⁷ Dans d'autres circonstances, certains développent un caractère bipolaire qui les identifie comme molécules amphiphiles (ou amphiphathiques), avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue).⁹⁸ En tenant compte de leur état physique (liquide ou solide à température ambiante), les termes d'huiles, beurres, graisses, cires sont couramment utilisés pour les désigner.

Ces molécules ont fait l'objet de nombreuses classifications. En 1995, Hennen les classe en 6 catégories de substances : les triglycérides, les glycérophospholipides, les sphingolipides, les terpénoïdes, les stérols et stéroïdes et enfin les acides gras.⁹⁹ Mais, certains préfèrent les classer en partant de critères fonctionnels.¹⁰⁰ Dans ce cas, on distingue : les triacylglycérols, identifiés comme lipides de réserve, les acides phosphatidiques et dérivés, les sphingolipides, les stérides..., qui sont des lipides de structure puis des lipides à vocation de molécules informatives telles que les prostaglandines, et les hormones stéroïdes. D'autres encore, préfèrent une classification basée sur la structure selon les notions de lipides simples ou de lipides complexes (esters d'acides gras et d'alcool dont la molécule contient d'autres groupes comme ceux phosphorés). Nous définirons quelques unes de ces notions dans les lignes suivantes.

I-2.1 Acides gras et essentialité

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaînes aliphatiques hydrophobes. Différentes classifications sont faites :

- Selon la longueur de la chaîne carbonée, les acides gras volatils (contenant 2 à 4 atomes de carbone), les acides gras à chaîne courte (6 à 10 atomes de carbone), les acides gras à chaîne moyenne (12 à 14 atomes de carbone) et les acides gras à chaîne longue (nombre d'atomes de carbones ≥ 16).
- Les acides gras insaturés ou saturés selon qu'ils contiennent des doubles liaisons ou non. Ils sont alors notés $C_n : m$, où n représente le nombre d'atomes de carbone et m , le nombre de doubles liaisons.
- Les acides gras *cis* ou *trans*, selon la position et la structure spatiale des doubles liaisons.

Habituellement, deux types de nomenclature sont utilisés pour les acides gras.

La nomenclature systématique issue des travaux communs de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et de l'IUBCBN (International Union of Biochemistry Commission on Biochemical Nomenclature, 1968; 1978) qui recommande de déterminer le nombre d'atomes de carbone de la molécule en partant du carbone du groupement carboxyle toujours noté 1 et les autres carbones portant leur numéro d'ordre (voir fig.5).^{101,102}

La deuxième nomenclature est celle couramment utilisée par les nutritionnistes. Elle est désignée par le terme de « nomenclature oméga » et permet de regrouper les acides insaturés en série. Dans ce cas, le carbone du groupement méthyle terminal (ω) est noté 1 et les positions des doubles liaisons sont comptées en tenant compte de leur numéro d'ordre, partant de cette position ω (fig. 5).

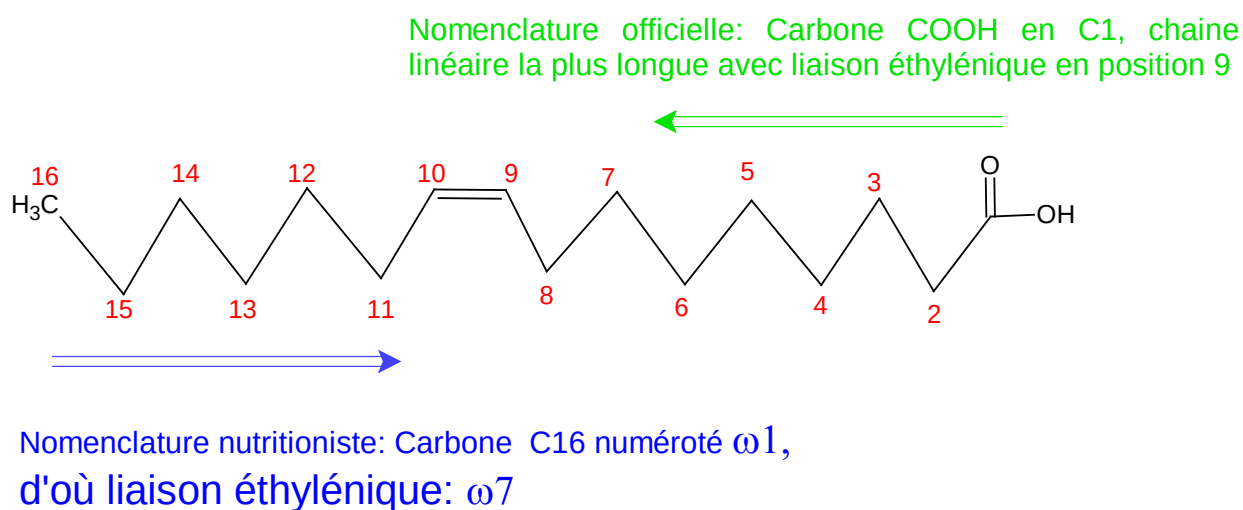


Fig. 5: Nomenclatures des acides gras : exemple de l'acide palmitoléique (nom courant de l'**acide hexadécen-9-oïque ou acide C16 : 1 n-7 en nomenclature nutritioniste**)

Par ailleurs, les acides gras font l'objet, depuis très longtemps, d'une nomenclature usuelle. L'acide gras C16:0 est ainsi appelé, dans le langage courant, acide palmitique. Ces noms usuels ne s'appliquent toutefois qu'au composé présent à l'état naturel lorsque des isomères de la molécule existent (Cf. Tableau 4).

D'autres spécificités sont également observées.

Par exemple, les noms usuels des acides gras saturés à chaîne ramifiée sont préfixés iso ou antéiso lorsqu'un groupement méthyle est respectivement fixé sur l'avant-dernier ou l'antépénultième atome de carbone, en partant du groupement méthyle terminal (exemple de l'acide isovalérique ou acide 3-méthylbutanoïque).

Au nombre des acides gras saturés ou SFA (Saturated Fatty Acids), les acides laurique (C12 : 0), palmitique (C16 : 0) et stéarique (C18 : 0) sont plus couramment rencontrés à l'état naturel. Une des sources les plus riches d'acide laurique est l'huile de coprah (44 à 52 %) qui contient également 13 à 19 % d'acide myristique (C14 : 0). Ce dernier forme 14 % des acides gras de la matière grasse du lait.¹⁰³ L'acide palmitique est présent dans presque toutes les graisses végétales et animales. Il est un constituant majeur du saindoux et du suif (23 %), de l'huile de palmiste (44 %) et du beurre de cacao (25 %).¹⁰⁴ Enfin, l'acide stéarique est également largement retrouvé

dans la plupart des huiles végétales qui en contiennent de 1 à 5 %, dans le beurre de cacao à 35 %, et aussi dans le saindoux et le suif à 13 % et 17 %.¹⁰⁵

De même, les acides gras insaturés peuvent être classés différemment. On distingue :

- Les acides gras monoinsaturés ou MUFA (monounsaturated fatty acids), à une seule double liaison dans leur structure carbonée. Plus de 100 MUFA ont été identifiés dans la nature mais, les acides oléique (C18:1 ω -9) et palmitoléique (C16:1 ω -7) sont les plus représentés aussi bien dans les huiles végétales qu'animales.

Selon Sonntag, on retrouve 15 à 20 % d'acide palmitoléique dans les huiles d'animaux marins et des teneurs inférieures à 1 % dans les huiles extraites de graines, à l'exception de l'huile d'olive (1,6 %).¹⁰⁶

Cette dernière prête son éponyme à l'acide oléique qui s'y retrouve de façon plus quantitative (65 à 85 %). L'acide oléique est également retrouvé dans les huiles d'arachide (45 %) et de pécan (85 %).¹¹²

Ses isomères, les acides *trans* vaccénique (C18 : 1(*trans* 11)) et élaidique (C18 : 1 (*trans* 9)) ne se rencontrent pas dans les graisses d'origine végétale et pourraient constituer entre 5 et 10 % de la graisse de bœuf.^{107,108}

- Les acides gras polyinsaturés ou PUFA (Polyunsaturated Fatty acids), à plus d'une double liaison dans leur structure carbonée. Les PUFA les plus importants dans les huiles végétales sont ceux à 18 (et plus) atomes de carbone.

On peut citer comme exemples, les acides linoléique (C18 : 2(9,12)) et α -linolénique (C18 : 3 (9,12,15)) qui appartiennent respectivement à la série des ω -6 et ω -3.

L'acide linoléique est quantifié à 40, 52, 51, 58 et 41 % dans les huiles respectives de tournesol, coton, soja, maïs et sésame. Son homologue est plus faiblement représenté, surtout dans les graisses animales (<1 %, à l'exception du cheval au paturage, 10 %) et lorsqu'elle se trouve à une valeur supérieure à 35 %, l'huile est dite siccative. C'est le cas de l'huile de lin (53 %).^{114,109}

Les isomères conjugués de l'acide linoléique sont couramment désignés par leur abbréviation CLA (Conjugated Linoleic Acids). On les distingue parfois par des lettres grecques (ex des acides α - et γ -linoléniques, respectivement acides (9,12,15)- et (6,9,12)-linoléniques). Les CLA font l'objet de nombreuses études compte tenu de leur apport bénéfique sur la santé humaine. Ils interviennent au niveau du métabolisme lipidique, du système immunitaire, de la carcinogénèse et dans la modulation de la composition corporelle.^{110,111} Parmi les CLA les plus fréquents on retrouve également l'acide *cis,trans*-9,11-octadécadiénoïque (C18: 2(9,*trans* 11)), ou acide ruménique.¹¹²

Les acides gras polyinsaturés à plus de 4 doubles liaisons, tels que le C20: 5(5,8,11,14,17) (acide icosapentaénoïque : EPA), le C22 : 5(4,8,12,15,19) (acide docosapentaénoïque) et le C22 : 6(4,7,10,13,16,19) (acide docosahexaénoïque : DHA), sont présents dans les huiles marines, des proportions mineures ont toutefois été recensées dans certaines huiles végétales non conventionnelles.¹¹³

- Chez l'homme, certains acides gras ω -3 et ω -6 sont dits essentiels (ou indispensables) compte tenu de leur apport nutritionnel uniquement alimentaire. A la différence de nombreux acides gras, ils ne sont pas synthétisés par l'organisme et leur essentialité a été établie en 1930.¹¹⁴ Ils sont considérés comme ayant un rôle essentiel dans les fonctions neuroniques, visuelles, et cardiaques.^{115,116,117} Les principaux acides gras de la famille ω -6 sont les acides linoléique C18:2, n-6 (Δ en C12, C9), γ -linolénique C18:3, n-6 (Δ en C12, C9,

C6) et arachidonique C20:4, n-6 (Δ C14, C11, C8, C5) alors que les acides α -linoléique C18:3, n-3 (Δ en C15, C12, C9), eicosapentaénoïque (EPA) C20:5, n-3 (Δ en C17, C14, C11, C8, C5), et docosahexaénoïque (DHA) C22:6, n-3 (Δ en C19, C16, C13, C10, C7, C4) sont de la famille n-3 (ou ω -3).

Il existe également des acides gras atypiques, souvent retrouvés dans les graisses animales et lipides microbiens, formés d'un nombre impair de carbones ou dont les chaînes carbonées portent des insaturations en position *trans*. Citons quelques exemples:

- Un acide MUFA, à nombre impair de carbones (C11:1(10)) et à double liaison en fin de chaîne, véritable antifongique contre les teignes et retrouvé dans la graisse des cheveux d'un adulte.
- L'acide érythrogénique C18 avec une double liaison en C17 et 2 triples liaisons conjuguées en C9 et C11 dérivés acétyléniques très insaturés
- L'acide gras à chaîne carbonée impair C13 issu de la moisissure *Nocardia* et constitué de 2 triples liaisons conjuguées en C10 et C12, puis 2 doubles liaisons en C7 et C8 et enfin 2 doubles liaisons conjuguées en C3 et C5, dont la C3 est de conformation *trans*.
- Des acides gras alkylés en C2 et hydroxylés en C3 qu'on désigne sous le nom d'acides mycoliques, essentiellement présents dans les mycobactéries.
- Des acides gras cyclopenténiques en C16 ou C18 trouvés dans l'huile de graines de *Chaulmoogra* (arbre tropical d'Inde) et aussi les prostaglandines, sont des médiateurs formant la famille des acides gras icosanoïdes cyclopenténiques.

Tableau 4: Acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel^{118,119} (International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry Commission on Biochemical Nomenclature, 1978 ; Kramer et al., 1998)

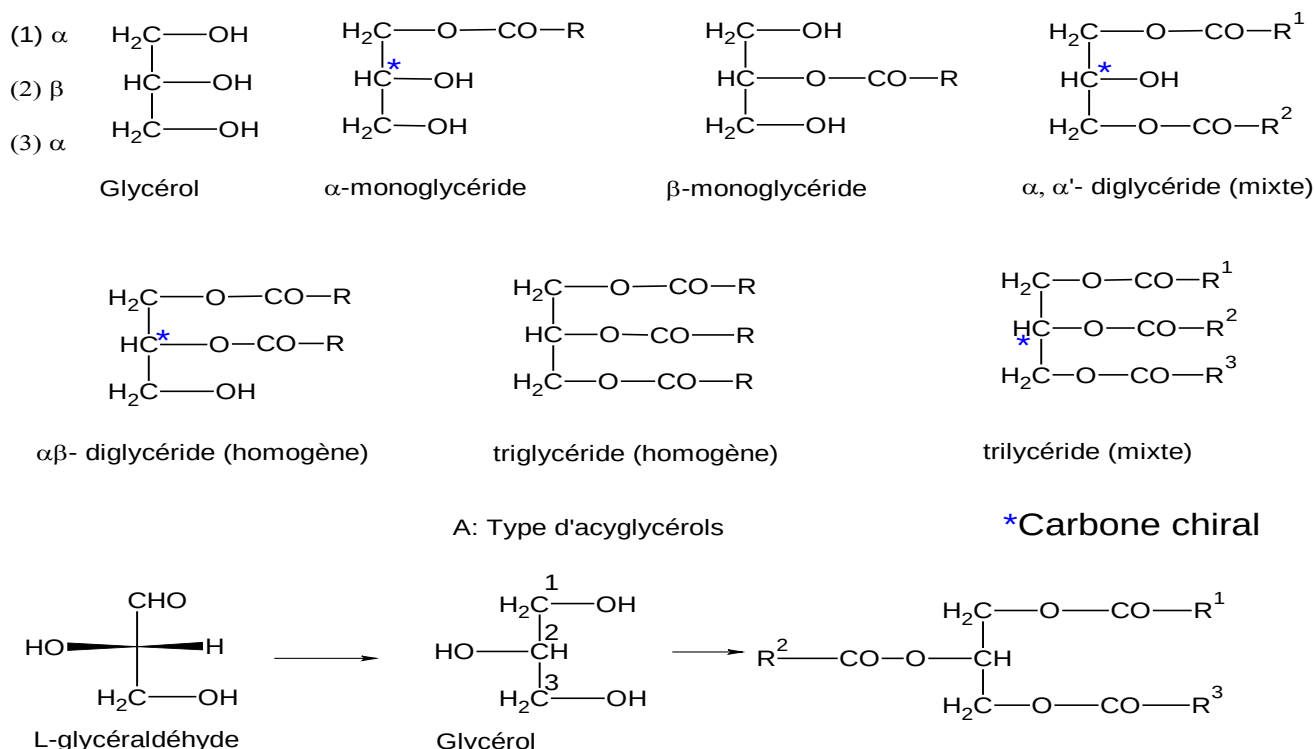
Nomenclature normale	Nomenclature ω	Structure chimique	Nom systématique de l'acide	Nom commun de l'acide
Acides gras saturés				
C8:0	C8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Octanoïque	Caprique
C10:0	C10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Décanoïque	Caprique
C12:0	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Dodécanoïque	Laurique
C14:0	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Tétradécanoïque	Myristique
C16:0	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Hexadécanoïque	Palmitique
C18:0	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Octadécanoïque	Stéarique
C20:0	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Icosanoïque	Arachidique
C22:0	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Docosanoïque	Béhenique
C24:0	C24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Tétracosanoïque	Lignocérique
C25:0	C25:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{COOH}$	Hexacosanoïque	Cérotique
C28:0	C28:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$	Octacosanoïque	Montanique
C30:0	C30:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$	Tricostanoïque	Mélistique
Acides gras monoinsaturés (MUFA)				
C12 : 1(9)	C12 : 1 ω -3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-dodécénoïque	laurolique
C14 : 1(9)	C14 : 1 ω -5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-tétradécénoïque	myristoléique
C16 : 1(9)	C16 : 1 ω -7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-hexadécénoïque	palmitoléique
C18 : 1(<i>trans</i> 6)	C18 : 1 ω -12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	<i>trans</i> -6-octadécénoïque	pétrosélaïdique
C18 : 1(9)	C18 : 1 ω -9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-octadécénoïque	oléique
C18 : 1(<i>trans</i> 9)	C18 : 1 ω -9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>trans</i> -9-octadécénoïque	élaïdique
C18 : 1(11)	C18 : 1 ω -7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>cis</i> -11-octadécénoïque	vaccénique
C18 : 1(<i>trans</i> 11)	C18 : 1 ω -7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>trans</i> -11-octadécénoïque	<i>trans</i> vaccénique
C20 : 1(9)	C20 : 1 ω -11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-icosénoïque	gadoléique
C22 : 1(11)	C22 : 1 ω -11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>cis</i> -11-docosénoïque	cétoléique
C22 : 1(13)	C22 : 1 ω -9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	<i>cis</i> -13-docosénoïque	érucique
C24 : 1(15)	C24 : 1 ω -9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	<i>cis</i> -15-tétracosénoïque	sélacholéique
Acides gras polyinsaturés (PUFA)				
C18 : 2(9,12)	C18 : 2 ω -6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,cis</i> -9,12-octadécadiénoïque	linoléique
C18 : 2(9, 11)	C18 : 2 ω -7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,trans</i> -9,11-octadécadiénoïque	ruménique
C18 : 2(10,12)	C18 : 2 ω -6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	<i>trans,cis</i> -10,12-octadécadiénoïque	linoléique conjugué
C18 : 3(6,9,12)	C18 : 3 ω -6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis</i> -6,9,12-octadécatriénoïque	g-linolénique
C18 : 3(9,12,15)	C18 : 3 ω -3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-octadécatriénoïque	a-linolénique
C18 : 3(9, 11,13)	C18 : 3 ω -5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,trans,trans</i> -9,11,13-octadécatriénoïque	a-éléostéarique
C20 : 4(5,8,11,14)	C20 : 4 ω -6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis,cis</i> -5,8,11,14-icosatétradiénoïque(1)	arachidonique
C20 :				
5(5,8,11,14,17)	C20 : 5 ω -3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis,cis,cis</i> -5,8,11,14,17-icosapentaénoïque1	
C22 :				
5(4,8,12,15,19)	C22 : 5 ω -3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis,cis,cis</i> -4,8,12,15,19-docosapentaénoïque	cuplanodonique
C22 :				
6(4,7,10,13,16,19)	C22 : 6 ω -3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque	

I-2.2 Acylglycerols et triglycérides

Les acylglycérols sont des monoesters (monoacylglycérol ou monoglycéride) ou diesters (diacylglycérol ou diglycéride) ou plus couramment des triesters (triacylglycérol ou triglycéride) obtenus à partir du glycérol (Cf. fig. 6). On parle de diacylglycérol ou triacylglycérol homogène lorsque les molécules d'acides gras constituant l'ester sont identiques, dans le cas contraire ils sont dits mixtes. Les TAG forment le constituant principal de l'huile végétale et la réserve énergétique (habituellement au niveau du cytoplasme des adipocytes) la plus courante du règne animal.¹²⁰

La formation des TAG peut se faire à partir d'acides gras endogènes à l'organisme ou d'acides gras provenant des lipoprotéines. Leur nomenclature est celle du système de numérotation stéréospécifique (sn). Elle part du fait que la configuration des TAG mixtes naturels peut être rattachée à la configuration du L-glycéraldéhyde. Dans un premier temps, on considère le glycérol comme dérivant du L-glycéraldéhyde et la formule du TAG est écrite en sachant que le groupement OH secondaire est à gauche en projection de Fisher. On numérote ensuite le squelette du glycérol de haut en bas puis on décline les groupements acyle précédés du numéro du carbone du squelette du glycérol sur lequel a lieu la liaison ester, suivi de sn-glycérol.

Le carbone C2 (ou β) du squelette du glycérol pour les α -monoacylglycérols, les $\alpha\beta$ -diglycérols ou les diglycérols mixtes ou encore les triacylglycérols mixtes, est un carbone chiral. Cette stéréospécificité est importante du point de vue nutritionnel puisque les lipases digestives libèrent les acides gras de façon différente selon leur position.^{121,122}



B: Exemple de configuration des TAG

Ex de 1-palmityl-2,3-dioléyl-sn-glycerol avec $\text{R}^1 = \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-$ et $\text{R}^2 = -(\text{H}_2\text{C})_{14}-\text{CH}_3$

Fig. 6: Types d'acyglycérols et nomenclatures

Des abréviations sont également utilisées pour désigner les TAG. Par exemple, PPO, LnLnLn, LLL, OOO servent à désigner respectivement les triglycérides -1,2-dipalmityl-3-oleyl-glycerol, trilinolenoyl-glycerol (ou trilinolenin), trilinoyl-glycerol (formé à partir de l'acide C18:2, $\Delta 9,12$) puis le trioléyl-glycerol.^{123,124} Ces derniers sont les plus quantifiés (>40 %) dans les huiles végétales usuelles.^{125,126,127} L'huile d'arachide est réputée contenir plus de 70 différents TAG formés à partir de plus de 12 acides gras, alors que l'huile extraite des graines de raisins n'en contient qu'une vingtaine, obtenus de seulement six acides gras. Les acylglycérols sont caractérisés par différentes propriétés qui déterminent également les formes physiques d'obtention des huiles végétales qui les contiennent.¹²⁸ Sur le plan physique, ils forment dans l'eau des émulsions très instables qui se *transforment* en système biphasique. Cette propriété est exploitée dans l'utilisation des tensioactifs comme les savons. Sur le plan chimique,

les TAG réagissent avec les bases en solution alcoolique à chaud pour libérer des sels d'acides gras de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous). Cette dernière réaction permet de déduire l'indice de saponification.

I-2.3 Glycérophospholipides

Les glycérophospholipides (Tableau 5) sont constitués d'une molécule de glycérol comportant une liaison ester ou éther en position 1 du glycérol (fig. 7). En tenant compte de la fonction (ester ou éther), on a :

- les phospholipides-esters, qui sont des dérivés de l'acide phosphatidique.

Comme structure, le glycérol est estérifié par deux acides gras en C1 (acide gras saturé à 16 ou 18 atomes de carbone) et C2 (acide gras insaturé de 16 ou 18 atomes de carbone) et par une molécule d'acide phosphorique en C3. Ce dernier est porteur d'un motif OH en bout de branche qui confère une forte polarité aux phospholipides et détermine leur organisation (caractérisée par une tête polaire et une queue hydrophobe) en double couche au sein des membranes. Les noms des phospholipides dérivent de l'origine de leur première caractérisation, lécithine (racine grecque désignant le jaune d'œuf et dont le groupement phosphoryle est relié à la choline) ; céphalines (dont le groupement phosphoryle est relié à l'éthanolamine ou à la sérine, présent dans le tissu cérébral) et cardiolipides (isolé du muscle cardiaque, groupement phosphoryle le plus souvent relié à la choline) sont les plus connus¹²⁹. Néanmoins, certains usages font du terme lécithine toute substance contenant plus de 60 % de lipides polaires (phospholipides et glycolipides : codex alimentarius).

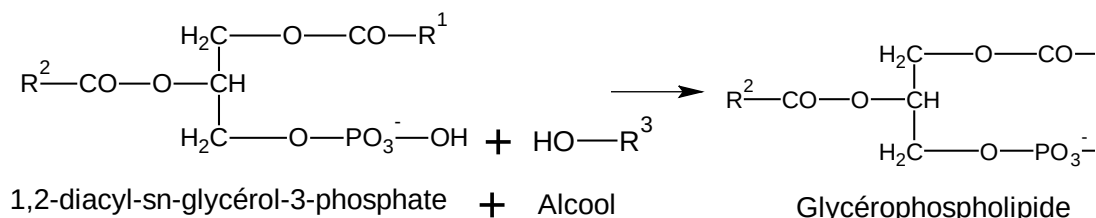


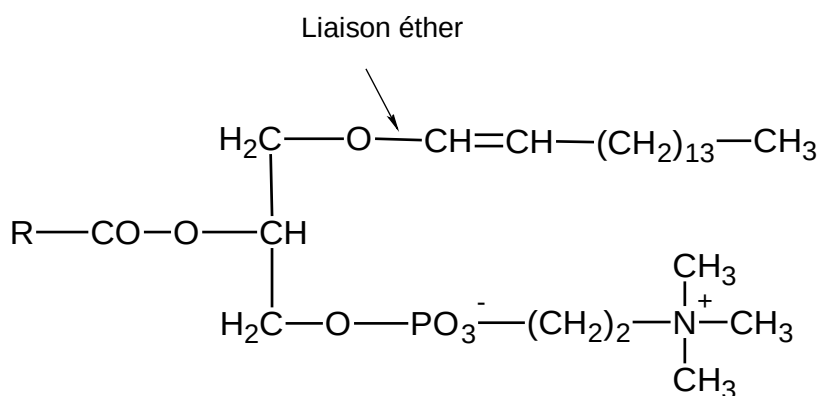
Fig. 7: Formation des phospholipides

Tableau 5: Quelques exemples de phospholipides

Alcool R ³ -OH	Glycérophospholipides	
	Nom complet	Nom d'usage
Sérine	(3-sn-phosphatidyl)sérine	Céphalines
Ethanolamine	(3-sn-phosphatidyl)éthanolamine	Céphalines
Choline	(3-sn-phosphatidyl)choline	Lécithines
Inositol	1- (3-sn-phosphatidyl)inositol	Inositides
Phosphatidyl glycérol	1,3-bis-(3-sn-phosphatidyl)glycérol	Cardiolipides ou Cardiolipines

- les phospholipides-éthers.

Dans les phospholipides esters, le glycérol en structure de base est conservé avec son groupement alkyl en C1. En C2, la fonction alcool est estérifiée par un acide gras et on retrouve l'acide phosphorique en C3 (fig. 8). On va donc retrouver les mêmes possibilités de réactions que précédemment : addition de molécule alcool aboutissant à une multitude de lipides complexes. Citons par exemple le facteur d'activation des plaquettes, la 1-alkyl- 2-acétylglycérophosphocholine.

**Fig. 8:** Exemple de phospholipides éther (plasménylcholine)

Plusieurs usages sont faits de ces substances.^{130,131} Tandis qu'en chocolaterie, ils permettent la réduction de la viscosité, en biscuiterie leur utilisation induit une bonne distribution de la matière grasse dans la pâte. La phosphatidylsérine (PS) est considérée comme le principal support de la mémoire et le cerveau est vu comme étant le tissu le plus riche en PS (13 à 21 % des phospholipides totaux suivant les régions cervicales).

I-2.4 Sphingolipides

Ce sont des molécules constituées d'un acide gras et d'un diol amine à chaîne carbonée, la sphingosine (fig. 9).¹³² Les molécules les plus courantes de cette famille de lipides constituent les céramides qui sont obtenus à partir de la fixation d'un acide gras sur le groupe amine. Les sphingolipides sont caractérisés par une liaison amide formée suite à la réaction entre le groupement aminé de la sphingosine et le groupement carboxyle de l'acide gras.¹³³

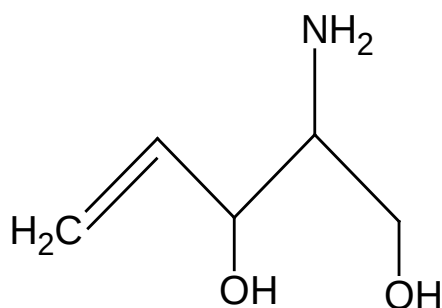


Fig. 9: Formule chimique du précurseur des sphingolipides, la sphingosine

Les sphingolipides sont, tout comme les glycérophospholipides, des constituants des membranes biologiques. Ils jouent plusieurs rôles comme la régulation des fonctions physiologiques, l'adhésion intracellulaire, le renforcement de l'immunité et les métabolismes glucidiques.^{134,135,136}

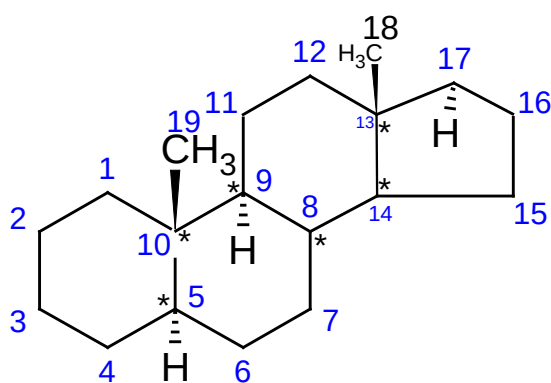
I-2.5 Terpénoïdes

Un grand nombre des composés de cette famille provient de la polymérisation et des remaniements de l'isoprène, un carbure diénique à 5 atomes de carbone. Il existe plus de 4000 types de composés triterpéniques et la condensation de 4 unités isopréniques donne naissance aux précurseurs des vitamines A, E et K, tandis que la liaison de 6 de ces unités donne le squalène, précurseur du cholestérol et des stéroïdes.^{137,138}

I-2.5-1 Stérols et stéroïdes

Les stéroïdes résultent de l'estérification des acides gras par des stérols. Leur squelette est un carbure tétracyclique: le stérane (cyclopentanoperhydrophénantrène), issu de la condensation du cyclopentane sur le phénantrène (Cf. fig.10). Ils diffèrent les uns des autres par la nature et la position des différents groupements portés par le noyau et la présence éventuelle de doubles liaisons mais aussi par leurs actions biologiques spécifiques.^{139,140} On répartit les stéroïdes naturels en quatre séries :

- les stérols
- les acides et sels biliaires
- les stéroïdes hormonaux
- les vitamines D et autres dérivés



* Carbones chiraux

Fig. 10: Noyau stérane des stéroïdes

La méthode habituelle de classification des alcools stéroïdes est de les diviser en trois groupes principaux en tenant compte du nombre de substituants méthyles sur le carbone 4 du noyau stérane. Lorsqu'il n'y en a point, on parle de 4-desmethylsterols. S'il y a un groupement méthyle, on parle de 4-monomethylstérols ; et dans le cas de deux groupements méthyles, on a les 4-dimethylstérols. Toutefois, les stérols des deux derniers groupes sont admis comme métabolites intermédiaires des

voies de synthèses biologiques des tissus de plantes et ne seront donc pas approfondis dans leur structure. On peut néanmoins citer comme exemples, le cycloarténol (de la série des lanostanes, formant le constituant majeur des sons de riz et appartenant au groupe des 4-diméthylstérol) et le gramistérol (4- α -monométhylstérol).

Les 4-desmethylsterols

C'est la série des cholestanes, formés de plus 250 différents types d'alcools stéroïdes.¹⁴¹ Ils sont généralement admis comme stérols et les plus importants dans les graisses animales sont le cholestérol et l'ergostérol alors que dans le monde végétal, ils sont appelés « phytostérols ». La plupart des sterols de cette série ont une double liaison entre les carbones 5 et 6 du noyau stérane et sont alors appelés Δ^5 -phytostérols, mais les éléments les plus abondants appartiennent à la série des Δ^7 -phytostérols, où la double liaison est localisée entre les carbones 7 et 8.¹⁴² Les huiles exotiques comme l'huile d'argan, le beurre de karité et l'huile de potiron sont reconnus comme étant très riches en composés Δ^7 -phytostérols alors que les huiles végétales usuelles de tournesol et de palme, le sont moins.

Les recherches ont prouvé que chaque huile végétale a une composition stérolique particulière. Ce qui a fait de la détermination de ces insaponifiables, un critère de détermination de l'adultération et d'authenticité des huiles végétales.^{143,144,145,146} Et il a même été prouvé qu'on pouvait partir de la composition en stérols pour différencier les variétés de fruits d'olive.^{147,148,149} Toutefois, les phytostérols, les plus abondants des huiles végétales sont: β -sitosterol, stigmasterol, campesterol. Le stigmastérol peut représenter 30 % w/w de l'ensemble des desmethylsterols d'une huile. Une trop grande quantité de ces composés peut être le signe d'une adultération dans l'huile d'olive et cela s'est révélé similaire dans les huiles de soja et de graines de coton. En général, les desmethylsterols sont de véritables marqueurs d'authenticité spécialement par l'utilisation du ratio R, défini comme le rapport de la teneur en Bêta-sitostérol sur celle de la somme des campestérols et stigmastérol ($R = (\beta\text{-sitosterol} / \text{campesterol} + \text{stigmasterol})$). Le troisième plus important phytostérol, le campesterol ($C_{28}H_{46}O$) peut être isolé de

beaucoup d'huiles végétales à des proportions allant de 16 à 49 %. Il diffère du β -sitosterol par l'existence d'un groupement méthyle en position 24 (P12).

Les phytostérols jouent un rôle prédominant dans l'organisme des êtres vivants et il est reconnu qu'une consommation journalière de phytostérols (2 g par jour) peut considérablement réduire (près de 10 %) le taux de cholestérol LDL (Low-density-Lipoprotein) dans le sérum.¹⁵⁰ De façon particulière, le lanostérol a été vu comme composant principal de la graisse de la laine de mouton et sa capacité exceptionnelle à fixer l'eau (le tiers de sa masse) est utilisée en dermatologie et dans les produits cosmétiques. De même, le 7-dehydrocholestérol est le principal précurseur dans la synthèse de la vitamine D3.

Les structures des principales desmethylstérols rencontrés dans les huiles végétales sont présentées sur la fig. 11 ci-dessous :

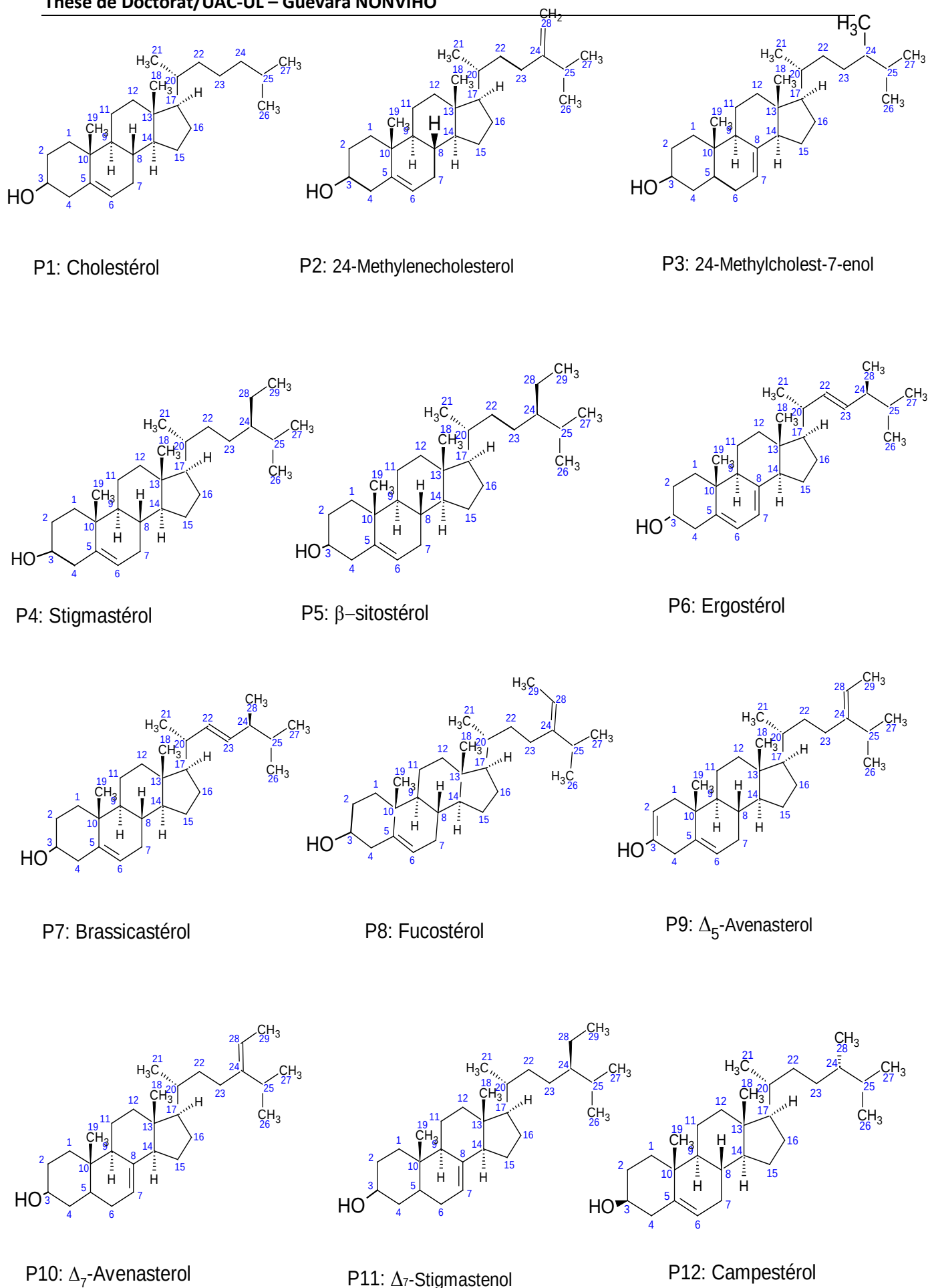
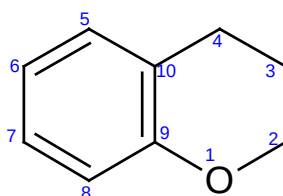


Fig. 11 : Quelques phytosterols du genre demesthylsterols

I-2.5-2 Tocols ou vitamines E

Les tocophérols appelés aussi vitamines E, sont des 6-chromanols (noyau chromane fig. 12) substitués, porteurs d'une chaîne isoprénique (phytyle) à 3 unités isoprènes (fig. 13).

Cette chaîne est indispensable pour leur activité vitaminique assez controversée. En effet, Evans et Bishop ont découvert la vitamine E en l'identifiant comme facteur indispensable de la reproduction chez le rat.¹⁵¹ De même, l'activité vitaminique E a été attribuée aux 8 isoformes (α , β , γ , δ - tocols) qui se retrouvent beaucoup plus dans la nature sous la configuration RRR. Il existe une controverse quant à l'activité antioxydante de l' α -tocophérol et des produits homologues. En effet, il a été montré qu'à une concentration dans l'huile de soja supérieure à 0,1 % (1 000 ppm), l' α -tocophérol joue le rôle de pro-oxydant (Cillard). Les professionnels admettent généralement une échelle d'activité antioxydante dans l'ordre de $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ pour des tests *in vivo* alors que l'ordre devient $\delta > \beta > \gamma > \alpha$ pour les tests *in vitro* (Fukuzawa *et al.*, 1982; Burton and Ingold, 1986; Burton and Traber, 1990; Kamal- Eldin and Appelqvist, 1996). Mais, les tocophérols de synthèse sont des mélanges racémiques dont le pouvoir vitaminique est inférieur à celui de l' α -tocophérol naturel.^{152,153} Mais, cette activité vitaminique avait été longtemps confondue aux propriétés antioxydantes (Epstein *et al.*, 1966). Il est reconnu en effet que les tocophérols protègent contre l'oxydation naturelle des acides gras, en particulier les acides gras polyinsaturés (AGPI) où il a été d'ailleurs signalé qu'une molécule de tocophérol pourrait protéger 103 à 106 molécules^{154,155,156} d'AGPI.



Noyau chromane des vitamines E

Fig. 12: Noyau chromane commun aux tocols

Outre ces propriétés anti-oxydantes, des études montrent que les tocophérols réduisent les maladies cardiovasculaires et ont certaines propriétés anti-cancéreuses.¹⁵⁷

D'autre part, le γ -tocophérol est un nucléophile qui piège les mutagènes électrophiles dans des compartiments lipophiles.

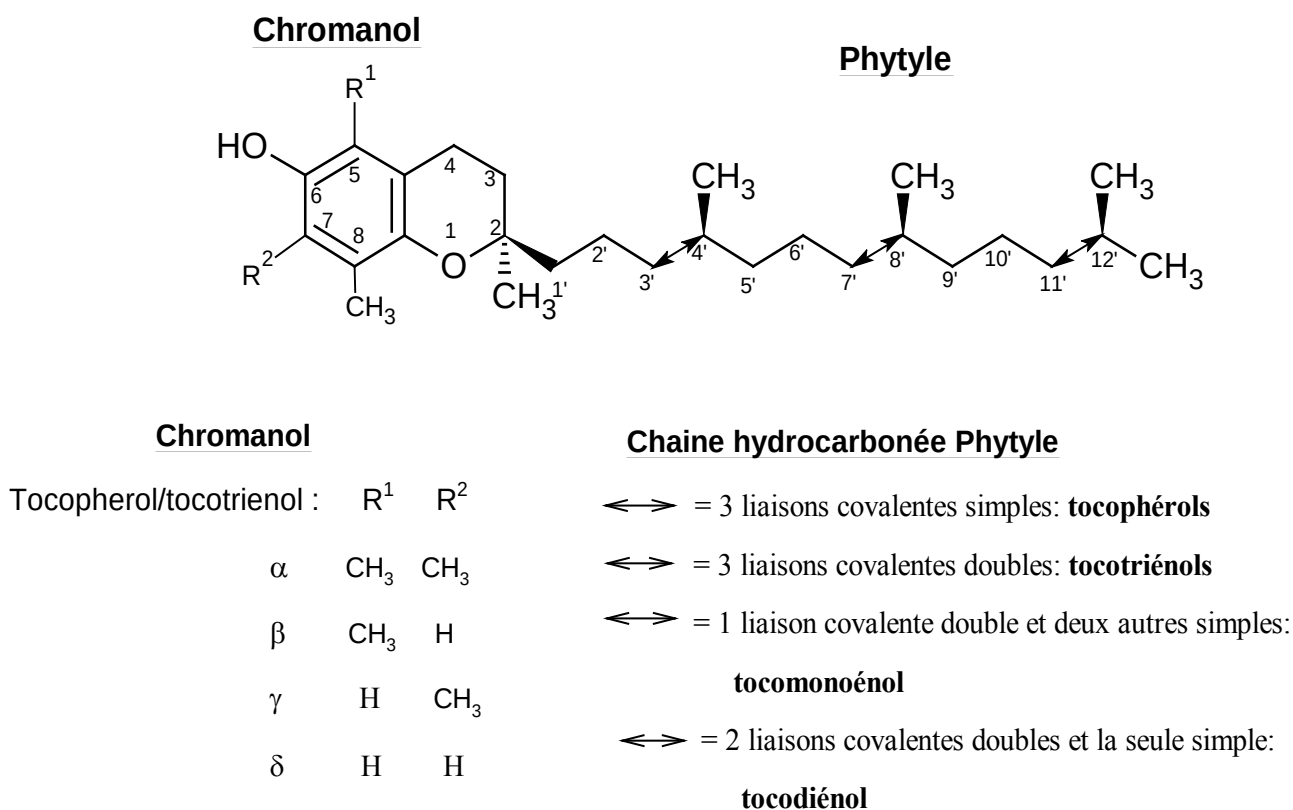


Fig.13: Isoformes des tocochromanols ou tocots

Certains auteurs ont démontré, en utilisant des analyses statistiques appropriées, que, dans les huiles végétales, il y a une corrélation positive entre l' α tocophérol et l'acide linoléique (C18:2) et probablement entre le γ tocophérol et l'acide linoléique (C18:3). Mais, aucune corrélation n'a été tirée entre les teneurs en tocophérols et les taux des acides gras saturés (C16:0 et C18:0) et monoinsaturés (C16:1 et C18:1).¹⁵⁸

La présence de ces composés dans l'huile est l'objet d'une grande variabilité selon le genre, l'espèce, le lieu, la période ou la méthode de récolte ou d'extraction de l'huile et avant 2007, Seulement 1% de la littérature sur les tocots concernent les tocotriénols.¹⁵⁹ L' α -tocotrienol est la forme prédominante retrouvée dans l'avoine de l'orge alors que β -Tocotrienol est retrouvé beaucoup plus dans les coques de blés.¹⁶⁰

Les huiles végétales extraites des sons de riz sont les plus riches en la forme γ -tocotrienol.¹⁶¹

I-2.6 Méthodes d'extractions et de caractérisations des lipides

Les plantes conservent les lipides dans les organelles appelées oléosomes. Certaines recherches permettent d'affirmer que ces éléments sont confinés dans les idioblastes.¹⁶² Les oléosomes servent à stocker l'énergie, supportant les métabolismes tels que la germination.¹⁶³ Les graines des plantes ont des structures similaires de couche de lipides neutres, protectrice et de grande stabilité contre les stress physiques et chimiques extérieurs.¹⁶⁴ Divers procédés sont utilisés pour vaincre ces résistances et libérer les lipides des graines. Ceux-ci, tout comme les méthodes de caractérisation, ne sont pas sans influence sur la qualité des types de lipides extraits. Nous définirons quelques uns de ces procédés physico-chimiques.

I-2.6-1 Méthodes d'extraction

Différentes méthodes ont été utilisées pour l'extraction des huiles végétales. De façon ancestrale, les hommes ont élaboré des procédés artisanaux d'extraction d'huiles de graines. Salih *et al.* (2009) ont récemment découvert des graines de *Nigella sativa* sur un site archéologique hittite, confirmant les multiples usages qui sont faits de celles-ci depuis plus de 3600 ans.¹⁶⁵ Les techniques couramment utilisées sont celles conçues par des femmes ; et celles-ci varient d'une localité à une autre et parfois d'un pays à un autre. Ces techniques traditionnelles sont empiriques et ne sont pas standardisées.^{166,167,168} Elles passent par la récolte puis les méthodes de prétraitement et de préparation des graines comme le nettoyage, le décorticage, le séchage, le pilage, la mouture puis la cuisson. Les méthodes de prétraitement ont pour but de fragiliser les parois des organelles comme cela a été relevé par Murica et Rinçon qui ont étudié l'influence morphologique des graines de *Pisum sativum* sur leur composition chimique, relevant par exemple que les graines de tailles fines pouvaient faire augmenter le taux d'acides gras saturés.¹⁶⁹ D'autres ont mentionné qu'ils pouvaient

influencer les indices physico-chimiques tels que l'indice de peroxyde.¹⁷⁰ Certains encore, ont démontré que les méthodes aqueuses traditionnelles donnent des rendements faibles et pourraient être sources de contaminations microbiologiques tout comme d'autres ne parviennent pas à éliminer les saponines à l'origine de l'astringence.^{171,172,173} C'est ainsi qu'il a été relevé une huile de *Lophira lanceolata* artisanale astringente au Nigéria. Des méthodes visant à augmenter le rendement d'extraction et à contourner ces difficultés telles que les presses mécaniques ont alors émergé dans les zones rurales. Les extractions par presse mécanique simple ou par presse mécanique suivie de méthodes de lixiviation sont soit manuelles ou effectuées par le biais des machines à vis.^{174,175,176} Cependant, il faut noter que les huiles extraites par des procédés mécaniques nécessitent un post-traitement de filtration et de dégomme. De plus, l'extraction mécanique pose le problème d'une relativisation des vis aux graines extraites. C'est dans ce sens que Mahanta et Shrivastava ont mentionné que les presses n'étaient pas idéales pour extraire des graines non conventionnelles.^{177,178,179}

D'autres techniques plus modernes comme l'utilisation des fluides supercritiques ou l'utilisation des solvants organiques ou encore la combinaison de procédés physico-chimiques telles que la presse mécanique et les ultrasons ou l'extraction aqueuse assistée d'enzymes sont alors de plus en plus étudiées.¹⁸⁰ Selon Stahl, cité par Taylor (1996), il existe trois principaux modes d'extraction utilisant les fluides supercritiques : dynamique, statique et statico-dynamique.¹⁸¹ En comparant l'extraction par presse à l'extraction par l'hexane par exemple, Ixtaina *et al.* (2011) ont trouvé que l'extraction par solvant avait un rendement de 30% de plus que celle de la presse.¹⁸²

L'utilisation de solvants organiques peut se faire par le biais de l'appareillage Soxhlet avec lequel il a été signalé qu'on pouvait extraire jusqu'à 95-99% des huiles végétales de certaines espèces. Mais, ces techniques tout comme celles utilisant des enzymes, ont des inconvénients comme la maîtrise de nombreux facteurs, la concentration des enzymes, la température, le temps et le pH du milieu.

I-2.6-2 Méthodes de caractérisation

Les méthodes de détermination des composés mineurs (tocols, carotènes, phytostérols...) requièrent des procédés préliminaires d'isolation et de quantification. Les analyses sont souvent basées sur des méthodes officielles nécessitant la saponification des lipides et l'extraction des composés non-saponifiables avec du diéthyl éther puis le lavage et la séparation sur des plaques chromatographiques (TLC).¹⁸³ La méthode conventionnelle de quantification des sterols et alcools triterpéniques est la chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec une détection par ionisation de flamme sur la fraction insaponifiable extraite par TLC, comme dérivés triméthyl estérifiés. La CPG avec d'autres méthodes de détection a également été utilisée tout comme des couplages à la spectrométrie de masse (MS).^{184,185,186}

Quoique les méthodes chromatographiques gazeuses soient les plus courantes, elles ne sont pas idéales pour certains composés comme les phytostérols. On leur préfère alors la chromatographie Liquide Haute performance (HPLC) avec différents systèmes de détection.^{187,188} Ces couplages ont l'avantage d'éliminer la phase de dérivatisation et quelques fois de saponification. Peu de publications relatent l'utilisation du couplage HPLC-MS pour l'analyse des composés insaponifiables d'huiles végétales d'origine non conventionnelle. Ces méthodes sont pourtant fortement reproductibles et peuvent se faire sans isolement préalables des composés insaponifiables. Elle permettent de ce fait, de gagner du temps. Cependant des problèmes de résolution incomplète ou de séparation des composés isomères à poids moléculaires identiques peuvent être rencontrés. L'utilisation du couplage LC-MS ou LC-MS/MS se fait le plus souvent par ionisation electrospray (ESI) au lieu d'une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), quoique cette dernière méthode ait été décrite comme étant plus efficace.¹⁸⁹ D'autres auteurs optent pour une miniaturisation de ces techniques d'analyse.^{190,191}

I-3 Bois, parois végétales et compositions chimiques

Que ce soit du bois, des graines ou des coques, la structure de la paroi végétale demeure très complexe quand on tient compte des facteurs tant biotiques qu'abiotiques du milieu de vie de l'espèce. Mais, il est généralement admis que sur le plan anatomique, les parois végétales sont constituées de trois zones (fig. 14) formées différemment de microfibrilles de celluloses incluses dans une matrice de pectines, d'hémicelluloses et de lignines.¹⁹² La cohésion entre ces différents éléments est assurée aussi bien par des liaisons faibles comme les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène que par des liaisons ioniques et des liaisons covalentes. On admet qu'en partant de l'extérieur de la paroi vers l'intérieur, on distingue :

- La lamelle moyenne, qui est dépourvue de celluloses mais demeure très riche en pectines. Elle assure la cohésion intercellulaire.
- La paroi primaire, principalement formée de microfibrilles de celluloses dispersées dans une matrice de substances pectiques, d'hémicelluloses et de protéines. Elle constitue parfois, la seule paroi des cellules en croissance.
- La paroi secondaire, qui s'ajoute à la paroi primaire des cellules en croissance et est principalement formée de fibres de cellulose et d'hémicellulose.

Outre la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et la pectine, d'autres composants non structuraux des parois existent. Ce sont : l'amidon, les protéines, les composés solubles en milieu aqueux et/ou en solvants organiques (dits extractibles) et les composés inorganiques.¹⁹³

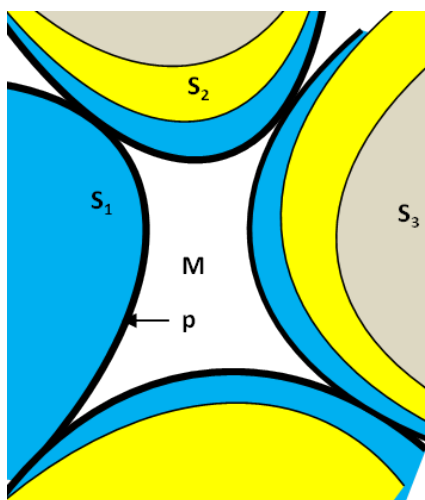


Fig. 14 : Paroi cellulaire végétale en microscopie électronique : M : lamelle moyenne ; P : paroi primaire ; S1, S2, S3 : parois secondaires¹⁹⁴

I-3.1 La cellulose

C'est en 1838 qu'Anselm Payen a découvert pour la première fois la cellulose, qu'il décrit comme isomère de l'amidon.¹⁹⁵ Elle constitue l'élément principal de la paroi cellulaire du bois et après extraction de la biomasse le plus produit dans le monde (environ $1,5 \times 10^{12}$ de tonnes/par an).¹⁹⁶ C'est un homopolymère linéaire formé d'unités cellobioses, liés par des liaisons glycosidiques β -(1 $\rightarrow$ 4). La cellobiose est une combinaison du D-glucopyranose (fig. 15) et la présence des groupements hydroxyles en C2, C3 et C6 permet la formation de liaisons hydrogène intra et inter moléculaires. Selon les études, il existe six polymorphes de cellulose (I, II, III, III₁, IV, IV₁) qui peuvent s'inter-convertir.¹⁹⁷ Toutefois, la controverse sur l'existence d'autres formes existe et les études se poursuivent pour définir toutes les polymorphes de la cellulose.¹⁹⁸ La cellulose I est généralement reconnue comme la forme native de la cellulose et les autres polymorphes s'obtiennent de la dégradation de celle-ci ou des méthodes d'isolation de la paroi.

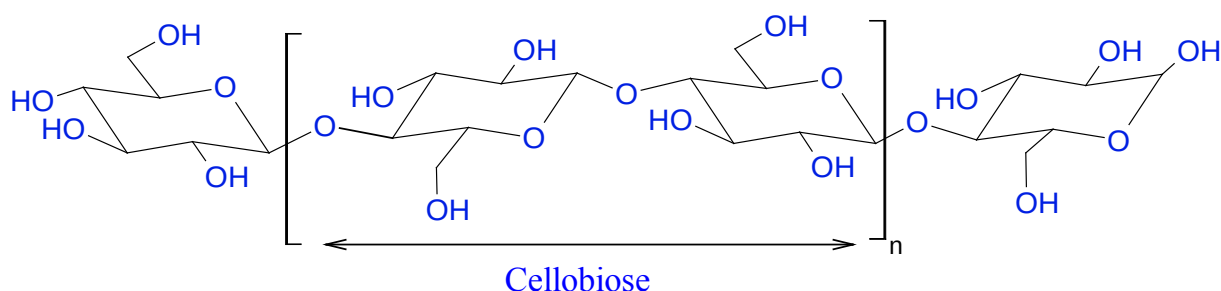


Fig. 15: Structure de la cellulose ; n est le degré de répétition d'unités cellobioses. Source¹⁹⁹

I-3.2 La lignine

La lignine est le seul polymère aromatique de la paroi cellulaire. Le nom lignine est en fait utilisé pour désigner un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de composition et de structures variables et complexes. La proportion de lignine dépend du type de paroi (bois, graines, ou coques...) et peut aller jusqu'à 40 %. C'est la lignine qui crée une barrière aux attaques enzymatiques ou alcalines, de traitement de la paroi. Généralement, elle est classée selon la paroi à partir de laquelle on l'isole ou selon la méthode d'obtention. On parlera ainsi de

lignines de Klason, lorsqu'il s'agit des résidus insolubles en solution concentrée d'acide sulfurique (72%) évaluée par la méthode de *Klason*. Les précurseurs de la lignine (fig. 16) sont reliés entre eux par différents groupes fonctionnels et la fréquence des liaisons résulte de la structure de celle-ci. Ces précurseurs ont un squelette propylphénolique commun désigné habituellement comme C6-C3. Ce sont les alcools coumarylique (unité hydroxyphényle), coniférylique (unité guaiacyle) et sinapylique (unité syringyle), couramment désignés sous le terme de monolignols.

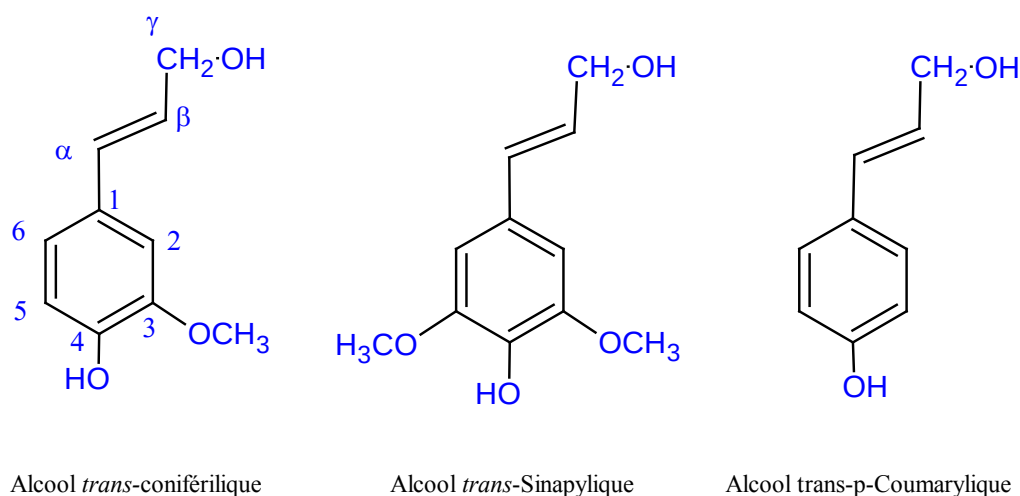


Fig. 16: Monolignols des lignines

Habituellement, les lignines de type G (Guaiacyles) sont plus retrouvées dans les résineux, qui contiennent aussi quelques portions d'alcools *trans p*-coumaryliques (unités H). Les feuillus, au contraire contiennent des unités G et S (guaiacyle-syringyle) dans des ratios variables.²⁰⁰

I-3.3 Les hémicelluloses

Proposé par Schulze en 1891, le terme hémicellulose servait à désigner les polysaccharides de plantes, extractibles par des solutions aqueuses alcalines. Plus tard, ils ont été vus comme des polymères complexes de la paroi cellulaire de différentes plantes, formant des liaisons hydrogène avec la cellulose, des liaisons covalentes avec la lignine et des liaisons éthers avec les unités acétyles et les acides

hydroxycinamiques. Ils sont généralement formés de pentoses (β -D-xylose, α -L-arabinose), d'hexoses (β -D-mannose, β -D-glucose, α -D-galactose) et/ou d'acides uroniques (acides α -D-glucuroniques, α -D-4-O-methylgalacturonique et α -D-galacturonique) (fig. 17). D'autres monomères (les deoxy-hexoses) comme l' α -L-rhamnose et l' α -L-fucose peuvent aussi être quantifiés à faible proportion et les groupements hydroxyles sont partiellement substitués par des groupements acétyles.

Des homopolymères de xyloses appelés homoxylanes (ou D-xylanes) ont aussi été quantifiés dans des algues. D'autres homopolysaccharides tels que les mannanes, les xyloglucanes et les β -glucanes peuvent exister.²⁰¹ Les structures des hémicelluloses dépendent habituellement de l'origine botanique, du tissu ou du type cellulaire, de l'âge de ces cellules ainsi que de leur localisation dans la paroi végétale.²⁰² On distingue toutefois, différents hétéropolysaccharides. Ceux-ci sont les plus représentés dans la biomasse. Mais, les hémicelluloses les plus distribués de la paroi secondaire des plantes feuillues sont les xylanes et les glucomananes. Dans certains tissus végétaux, les xylanes peuvent représenter jusqu'à 50 % des hémicelluloses. Les hémicelluloses de type mannanes tels que les glucomannanes et les galactoglucomannanes sont les hémicelluloses majeurs de la paroi secondaire des résineux. Toutefois, de mineures quantités ont été quantifiées dans les feuillus.

Nous rappelons quelques uns des hétéropolysaccharides les plus courants.

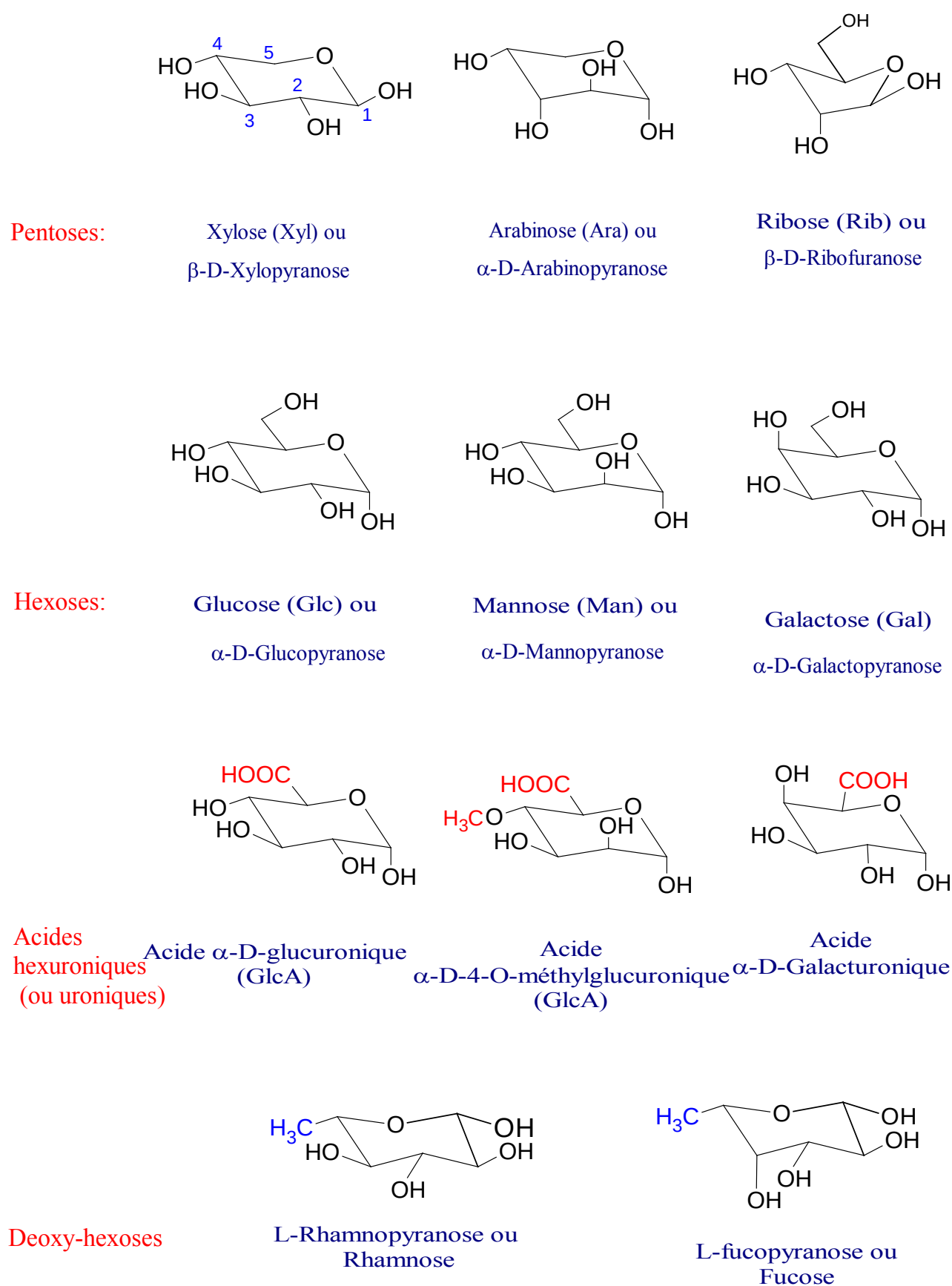


Fig. 17: Formules des différents types de monosaccharides du bois

I-3.3-1 Les glucuronoxylanes (GX)

Les GX ou 4-O-méthylglucuronoxylane sont les principaux hémicelluloses des feuillus qui peuvent aussi contenir de faibles proportions de glucomannanes (GM).²⁰³ Les GX sont des chaînes linéaires d'unités β -D-xylopyranose (ou xylose : xylp) reliées par des liaisons de type β -(1,4) glycosidique. Quelques unités de xylose sont acétylées en C2 et C3 et un sur 10 molécules a un groupement acide 4-O-méthylglucuronique relié par une liaison de type α -(1,2). Ses substituants sont plus résistants aux attaques acides que les xylp et les groupements acétyles. Les GX peuvent aussi contenir de petites quantités de L-rhamnose et d'acides galacturoniques. Lors de leur extraction, GX peuvent être désacétylés.

I-3.3-2 Galactoglucomannanes (GGMs) et glucomannanes

Les GGMs et les *O*-acetyl-galactoglucomannanes sont les hémicelluloses principaux des résineux (20-25% de leur masse sèche).²⁰⁴ Ils sont formés de chaînes linéaires d'unités β -D-glucopyranose (ou glucose) le β -D-mannopyranose (mannose) liées par des liaisons de type β -(1,4) glycosidiques, partiellement acétylées en C2 et C3 et substitués par des unités α -D-galactopyranose (galactose) attachées aux unités glucose et mannose par des liaisons α -(1,6). Certains GGMs sont hydrosolubles, présentant dans ce cas un fort taux de galactose.²⁰⁵

Les glucomannanes sont les composés mineurs de la paroi végétale des feuillus, comme les GGMs, ils sont constitués de chaîne linéaire d'unités β -D-glucopyranose (Glc) et β -D-mannopyranose (Man) avec un ratio Glc:Man faible.

I-3.3-3 Arabinoglucuronoxylanes

Les arabino-4-*O*-méthylglucuronoxylanes (fig. 18) sont les composants majeurs des tissus lignifiés de graminées et les composants mineurs des résineux. Ils présentent des structures variées et sont néanmoins constitués de chaînes linéaires de β -(1,4)-D-xylopyranose contenant des acides 4-O-méthyl- α -D-glucuroniques et des L-

arabinofuranoses greffés par des liaisons de type α -(1,2) et α -(1,3) glycosidique.²⁰⁶ La fréquence et la nature de ces ramifications varient toutefois et le ratio typique arabinose/acide glucuronique/xylose est de l'ordre de 1-10: 3-9 :10.²¹⁰ Dans les hémicelluloses de feuillus, les AGX sont peu acétylés et contiennent de très faibles quantités d'acides galacturoniques et de rhamnose.

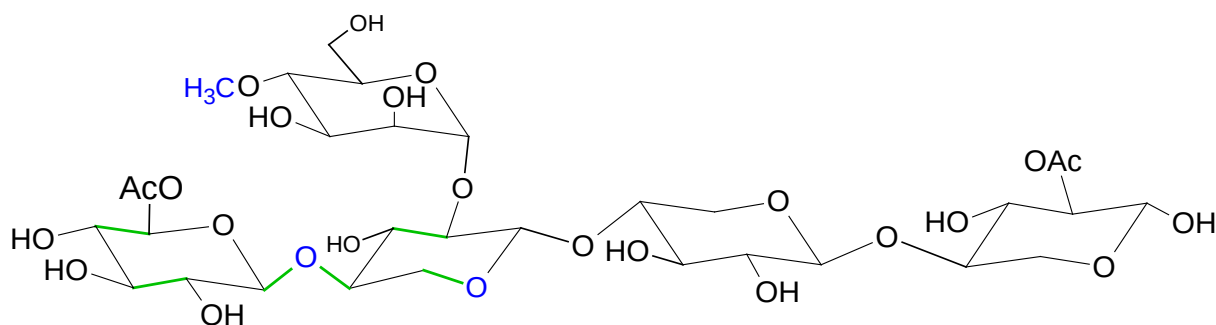


Fig. 18: Arabinoglucuronoxylanes

I-3.3-4 Xyloglucanes

Les xyloglucanes sont les polysaccharides dominants de la paroi primaire des feuillus (beaucoup plus dans les dicotylédones que dans les monocotylédones)²⁰⁷ et peuvent toutefois apparaître en très faibles quantités dans les feuilles. Ils sont constitués de chaînes de β -1,4- D-glucose avec plus de 75% substitués en O6 par des D-xyloses qui peuvent être prolongées par des L-arabinoses et L-galactoses. Les degrés de substitution peuvent varier d'une espèce à une autre et selon l'essence, donnant lieu à différents xyloglucanes.²⁰⁸ Les liaisons β -(1 $\rightarrow$ 4) rendent rigide la molécule et lui permettent de se lier aux microfibrilles de cellulose par des liaisons hydrogène.^{209,210}

I-3.3-5 Arabinoxylanes

Ils représentent les hémicelluloses majeures des parois cellulaires (endospermes et couches externes) des graines de céréales.²¹¹ Ils présentent une grande variabilité structurelle et souvent caractérisé par le ratio arabinose/xylose (Ara /Xyl).²¹² En effet, les chaînes linéaires de β -(1,4)-D-xylopyranose sont substituées par des unités α -L-arabinofuranoses dans les positions C-2 et /ou C3 et par des acides D-glucuroniques ou

leurs dérivés 4-O-méthylés en position C-2 et peuvent aussi avoir des substituants *O*-acétylés ou être estérifiés sur la position C-5 par l'acide férulique et l'acide *p*-coumarique.^{213,214,215} Les taux de branchement des arabinoxylanes de céréales sont souvent caractérisés par le ratio Arabinose/Xylose et dans le cas de xylose monosubstitué, les substitutions en C-3 sont nettement plus nombreuses qu'en C-2. Lors de leur isolement par des solutions alcalines, les arabinoxylanes sont désacétylés et on a la libération des résidus de D-galactose et D-glucose en faible quantité.^{216,217} Lorsqu'ils sont peu substitués, certains auteurs parlent d'hémicelluloses A et dans le cas inverse, d'hémicelluloses B. Les hémicelluloses A étant souvent constitués d'une chaîne xylanique très peu substituée par des unités arabinose, galactose et acide uronique, sont réputés insolubles dans l'eau.

I-3.3-6 Complexes hétéroxylanes

Les hémicelluloses complexes sont présents dans les céréales, les graines, les exsudats de gomme et les mucilages.²¹⁸ Sur les chaînes β -(1,4)-D-xylopyranose sont greffés des acides uroniques et des arabinoses puis des quantités variables de mono et oligochaines glycosidiques.

I-3.4 Les extractibles

Ce sont des composés non structuraux de la paroi végétale. Dans le bois, ils sont principalement concentrés dans le bois de cœur (feuillus) et sont produits par les plantes comme agents de défense contre les stress environnementaux²¹⁹. La composition et les rendements des extractibles dépendent de plusieurs facteurs comme la partie de la plante, l'âge et le lieu de récolte de l'espèce.²²⁰ Les extractibles peuvent être classés selon les sites de leur extraction et leur fonction dans la plante.^{221,222} Ils peuvent aussi être classés selon leur polarité ou leur solubilité dans différents solvants. Les extractibles non polaires ou lipophiles sont extraits par le dichlorométhane (DCM). D'autres solvants comme l'acétone ou le mélange toluène-éthanol, à différentes proportions, sont également utilisés. Les extractibles les plus extraits sont les résines, les acides gras, les stérols, les cires, les alcools, les terpènes, les esters de

stéroïls et les triglycérides.²²³ Un intérêt de plus en plus croissant est porté pour ces substances qui semblent dotées de propriétés biocides (antifongiques et anti-termite).²²⁴

I-4 Valorisation de la biomasse et essais d'adsorption

La biomasse est l'ensemble de la matière vivante d'origine biologique, exemptée des matières géologiques ou fossiles. Compte tenu de la raréfaction progressive et des coûts sans cesse exorbitants de ces dernières, la valorisation de la biomasse fait aujourd'hui l'objet de plusieurs études. De multiples procédés de *transformation* des composants (hémicelluloses, celluloses, lignines, protéines, etc.) isolés ou utilisés *in situ*, de la biomasse en composés à divers usages ne cessent d'être innovés. On peut citer les techniques de fermentation des sucres en acides, polymérisés par la suite pour fabriquer des bioplastiques à propriétés plus pratiques que celles industrielles. De même, d'autres voies de valorisation telles que la conversion en sources d'énergie ou en composés chimiques sont également cités. Toutefois, ces usages nécessitent des moyens que la plupart des pays d'Afrique, dont le Bénin, ne sont pas prêts à mettre sur pied. Une autre utilisation de la biomasse comme dépolluant des eaux usées est connue et il serait plus idéal de vulgariser de telles pratiques. En effet, elles offrent l'avantage d'être peu coûteuses et peuvent se faire par exploitation des coproduits issus de la transformation de la matière végétale. C'est ainsi que des agrumes d'orange, des rejets de noix de coco, des peaux de bananes, la sciure... ont servi de biosorbants des métaux lourds ou de décolorants des eaux usées. Plusieurs procédés physiques, chimiques et/ou biologiques (précipitation chimique, filtration sur membrane, l'électrolyse, etc) sont utilisés pour dépolluer les eaux usées. Ces techniques sont jugées trop coûteuses et l'usage de la biomasse brute ou pyrolysée en charbons actifs est vu comme plus accessibles aux populations démunies. Dans les essais d'utilisation de la biomasse comme dépolluant, plusieurs expressions sont utilisées. Nous essaierons de définir quelques unes.

I-4.1 Adsorption

L'adsorption (ou sorption) est un phénomène de nature physique ou chimique, permettant la fixation des molécules présentes dans un effluent (liquide ou gazeux) sur une surface solide. C'est donc le résultat d'une accumulation de substances à l'interface entre deux phases. On appelle *adsorbat* la molécule qui s'adsorbe et *adsorbant*, le solide qui fixe celle-ci. C'est Kayser, en 1881, qui a introduit ce thème pour mettre en valeur les interactions électrostatiques ou les réactions chimiques telles que l'oxydo-réduction, la complexation, ... qui y correspondent. Lorsqu'il est physique, on parle de physisorption et dans l'autre cas, on parle de chimisorption.

L'adsorption physique est parfaitement réversible et se fait sans modification de la structure de la molécule alors que la chimisorption (processus moins réversible ou irréversible) induit une énergie de liaisons entre l'adsorbant et le polluant. Cette énergie, de l'ordre 20-200 kcal/mol est souvent générée avec des molécules à courtes distances de la surface. Contrairement, la physisorption se produit à faibles températures et des interactions (forces de Van Der Waals ou de London et/ou forces coulombiennes) sont suscitées entre dipôles instantanés au sein des molécules non polaires ou entre ions. Sur le plan thermodynamique, ce processus est instantané et la variation d'enthalpie libre du système est négative. L'importance de l'une ou l'autre des deux types de sorption dépend du couple adsorbat/adsorbant.

L'adsorption entre un adsorbat en milieu liquide et un adsorbant solide se fait habituellement en plusieurs étapes, développées ci-après.

1-4.1-1 Différentes étapes de l'adsorption d'un polluant en phase liquide

On distingue :

- Une diffusion de l'adsorbat de la phase liquide vers l'interface.

Celle-ci peut se faire à différentes vitesses. Deux vitesses sont habituellement évaluées.

- L'adsorption à vitesse de type pseudo 1^{er} ordre

Dans ce cas, l'équation régissant la capacité d'adsorption des sorbants est donnée par la loi de Lagergren²²⁵

$$\ln (Q_e - Q_t)/Q_e = -K \times t/2,3$$

Où K (min^{-1}), représente la constante de vitesse ; Q_e et Q_t , les capacités d'adsorption respectivement à l'équilibre et au temps t .

- Elle peut aussi être de type Pseudo 2nd ordre

L'équation est donnée par²²⁶:

$$t/Q_t = (1/2K \times Q_e^2) + t/Q_e$$

Où K (min^{-1}), représente la constante de vitesse ; Q_e et Q_t , les capacités d'adsorption respectivement à l'équilibre et au temps t

- Une diffusion à travers le film interfacial solide/liquide.

Celle-ci est encore dite diffusion externe et l'équation régissant ce type de phénomène est :

$$\ln (C_o - C_e)/(C_t - C_e) = K' \times t$$

Où K' est la constante de diffusion externe, C_o , C_e et C_t , les concentrations initiales, à l'équilibre puis au temps t respectivement.

- La diffusion interne aux solides et le *transfert* dans la structure poreuse de la surface extérieure du solide.

C'est la diffusion intraparticulaire, définie par l'équation²²⁷ :

$$Q_t = K_i \times t^{\frac{1}{2}} + C$$

Avec K_i , la constante de diffusion intraparticulaire et C , une constante.

- L'adsorption proprement dite sur les sites actifs du solide.

Les sites actifs du solide sur lesquels se font ces adsorptions, sont appelés pores. Ceux-ci peuvent influencer l'adsorption des composés selon leur caractéristique. On distingue :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm et les nanopores, de diamètre beaucoup inférieur (vers 0,3 nm)
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm.
- Et les macropores de diamètre > 50 nm

Les surfaces des micropores et des mésopores sont définies avec un appareil de mesure par adsorption de gaz (BET) et celles plus faibles (2 nm à 1 µm) peuvent se mesurer avec un porosimètre à mercure.

Les cinétiques d'adsorption permettent de décrire le processus de *transfert* du substrat polluant, de la phase liquide vers les pores du biosorbant. On évalue les processus de *transfert* en utilisant des modèles.

1-4.1-2 Isothermes d'adsorption

Pour une température maintenue constante, il existe une relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (Q_e) à l'équilibre, et sa concentration dans la phase liquide. La relation entre ces deux grandeurs est donnée par :

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

C_o , la concentration initiale du polluant en g/L

C_e , la concentration à l'équilibre du polluant, en g/L

V , le volume de solution, L

Et m , la masse en mg, d'adsorbant utilisée.

Certains auteurs peuvent évaluer la capacité d'adsorption d'un biosorbant par la relation :

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o}, \text{ Avec}$$

C_o , la concentration initiale du polluant en g/L

C_e , la concentration à l'équilibre du polluant, en g/L

En traçant la courbe de variation de Q_e en fonction de la concentration C_e , on obtient l'isotherme d'adsorption du polluant sur le substrat poreux. Les auteurs déduisent de la forme de cette courbe, les réactions régissant l'adsorption. Quatre formes (fig. 19) sont généralement admises et:

- Pour une courbe de forme Langmuir (L), convexe, une saturation progressive du solide aux faibles concentrations du soluté en solution est faite au cours de l'adsorption.
- Pour une courbe de forme H, une haute affinité est déduite entre le solide et le polluant. La forme H est une courbe, presque verticale vers les zéro.
- Pour une courbe de forme C (dite à partition constante), une droite affine, les sites sont créés au cours de l'adsorption.
- Et la forme sigmoïdale (S), à concavité tournée vers le haut est le signe d'une adsorption sur deux ou plusieurs couches.

Des formes plus complexes peuvent être obtenues. Elles sont considérées comme hybrides des quatre types précédents.

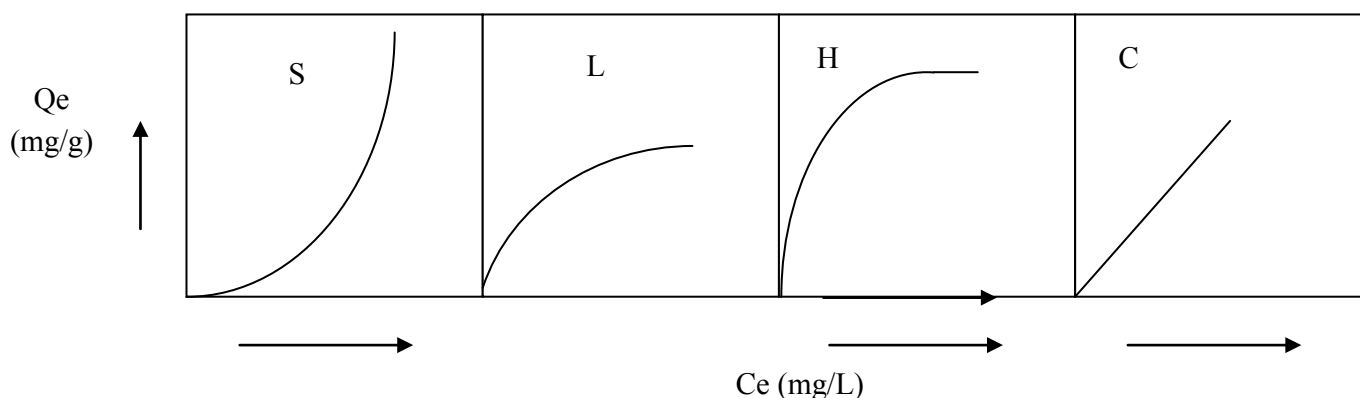


Fig. 19: Différentes formes des isothermes d'adsorption selon Giles *et al.* (1974)²²⁸

A température constante, deux modèles d'isotherme sont souvent évalués. Il s'agit :

Isotherme de Langmuir

En 1918, Langmuir émet les hypothèses que les pores de l'adsorbant²²⁹ :

- possèdent la même énergie,
- ne peuvent retenir chacun, qu'une molécule de polluant,
- ont une énergie de liaison constante avec la molécule qui ne dépend pas de la quantité de polluants adsorbés,
- ne favorisent pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Ces hypothèses ont permis d'établir la relation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{K_L Q_m C_e} \text{ Où}$$

Ce et Qe sont respectivement les concentrations (mg/L) et capacités d'adsorption (mg/g) d'équilibre des biosorbants

Qm (mg/g), la capacité d'adsorption maximale et K_L (L/mg) est la constante d'adsorption en relation avec l'énergie d'adsorption.

Cette constante est calculée par tracé de la Ce/Qe=f(Ce) et représente l'affinité du solide pour le composé.

Isotherme de Freundlich

Ce modèle correspond souvent à une forme concave de l'isotherme. Il permet d'établir l'équation :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \times \ln C_e, \text{ où}$$

Ce et Qe sont respectivement les concentrations (mg/L) et capacités d'adsorption (mg/g) d'équilibre,

Le paramètre n indique l'affinité du solide au polluant. Ainsi :

Pour $n > 1$, on a une grande affinité entre les deux composants et si $n < 1$, l'affinité est faible.²³⁰ La courbe qui décrit Ln Qe en fonction de LnCe donne une droite de pente n, dont l'ordonnée à l'origine est Ln K_F.

1-4.1-3 Facteurs d'influence de l'adsorption des polluants en phase liquide

Plusieurs facteurs peuvent influencer la capacité et la cinétique de rétention des polluants. On peut citer la granulométrie du biosorbant, la solubilité du polluant dans le solvant et les conditions expérimentales de température ou d'agitation. Dans le cas d'une élimination des colorants, par exemple, il faut tenir compte de la nature :

- Cationique (basique)
- Anionique (acide)

- Ou non ionique

du colorant dans l'interprétation des résultats d'adsorption.

En effet, d'un colorant à un autre, différentes réactions peuvent s'obtenir au vu de la structure de ces derniers. Par exemple, les colorants acides contiennent des groupements ionisables comme les sulfonates, les carboxylates qui favorisent leur solubilisation dans le milieu liquide. De même, la température, le pH peuvent aussi influencer l'adsorption des colorants ou des polluants. L'adsorption étant un phénomène exothermique, la température peut indirectement modifier la teneur en eau du solide et/ou déplacer les équilibres des réactions de type dissolution-précipitations.

Quant au pH, il induit une solubilité sélective car, au pH basique les anions sont plus solubles que les cations et vice-et-versa.

Conclusion partielle

La bibliographie a permis de relever que *Lophira lanceolata* et *Carapa procera* sont diversement réparties au Bénin, en Afrique et en Amérique latine et que leur identification demande une connaissance botanique préalable afin de ne pas les confondre à des espèces voisines.

De nombreux travaux ont décrit les molécules chimiques extraites de feuilles et écorces de ces espèces. Ces molécules sont vues comme étant à l'origine des propriétés médicinales de leurs extraits en tradithérapie.

Il n'y a quasiment pas d'études sur les huiles végétales obtenues des graines de ces deux espèces végétales. Pourtant, des populations rurales d'Afrique continuent de récupérer ces huiles à des fins nutritionnelles, thérapeutiques et cosmétiques. Les graines de *Lophira*, en particulier, font l'objet d'un procédé de transformation traditionnel dont les impacts n'ont pas encore été évalués.

Une étude approfondie des graines de ces espèces par divers procédés d'extraction, dont ceux traditionnels, pourrait se révéler utile pour leur valorisation.

Elle pourrait permettre de mettre en exergue, à diverses fins, les lipides (acides gras, tocophérols, tocotriénols et phytostérols) ainsi que les composés pariétaux des tourteaux issus de leur transformation. Ces composés trouvent en effet, leur utilisation en alimentation animale ou en bioraffinerie.

La bibliographie n'a également pas permis de relever une caractérisation des bois et des coques issus des graines des deux espèces. L'extraction et la caractérisation des composés pariétaux comme les hémicelluloses se révèlent aujourd'hui utiles à la valorisation de ces précurseurs lignocellulosiques. Elle peut permettre, par exemple, de relever la présence de composés non structurels qui confèrent à ces biomasses leur couleur et arômes.

La caractérisation des coques de *Lophira* peut permettre par exemple de penser à une utilisation de ces biomasses dans la purification des eaux usées.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

- * Caractérisation des lipides extraits des graines
- * Procédés LAP d'analyse chimique des parois: bois, tourteaux et écorces
- * Essais d'adsorption du bleu de méthylène par les coques de *Lophira lanceolata*

Introduction

En 1952, les biochimistes Martin et Synge ont reçu le prix Nobel de chimie pour leur contribution au développement de la chromatographie moderne. Dès lors, les procédés physico-chimiques de séparation des mélanges homogènes liquides ou gazeux n'ont cessé de croître et leur amélioration demeure aujourd'hui, une préoccupation majeure. C'est ainsi que de nouvelles méthodes séparatives, rapides et performantes souvent couplées à des détecteurs sensibles et variés sont de plus en plus innovées.

Le choix des méthodes de séparation *in fine*, liées soit à la technologie, soit à la nature des phases ou des phénomènes mis en jeu est alors déterminant dans la caractérisation de la biomasse. De même, l'échantillonnage, le conditionnement ainsi que les protocoles normatifs d'analyse peuvent également influencer les résultats d'analyse.

Le présent chapitre s'est alors donné comme objectif de décrire les matériels et méthodes d'analyse utilisés au cours de mes travaux.

Au prime abord, l'échantillonnage ainsi que le conditionnement des matériels végétaux sont décrits.

Ensuite sont explicités, les procédés de caractérisation des propriétés chimiques des huiles ainsi que les techniques séparatives utilisées pour l'évaluation des acides gras, tocols et phytostérols.

Puis, les procédés LAP (Laboratory Analytical Procedure : Procédures analytiques de Laboratoires) d'analyse des composés lignocellulosiques.

Et enfin, les méthodes de caractérisation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les résidus de coques de *Lophira lanceolata*.

II-1 Caractérisation des lipides extraits des graines

II-1.1 Collecte et conditionnement du matériel végétal

II-1.1.1 *Lophira lanceolata*

Les fruits, écorces et duramens de bois de *Lophira lanceolata* (L. lanceolata) sont collectés au mois de juin dans le village de Boribansifa. Boribansifa est l'un des 8 villages de l'arrondissement de Toucountouna, dans le département de l'Atakora. Ce département est situé au Nord-Ouest du Bénin entre 9°53'N et 11°23'N puis 0°45'E et 2°8'E. Le village de Boribansifa, dont le nom local signifie « *marigot frais* » connaît un climat soudano-guinéen favorable à une végétation de savanes arbustives et saxicoles. Cette mosaïque de savanes est surtout caractérisée par la présence d'espèces végétales comme le baobab, le néré, le karité et le *Lophira lanceolata*. Ce dernier, compte tenu de sa prévalence, aurait laissé son nom *nateni* (langue locale) *Tokotona* à toute la commune de *Toucountouna*.²³¹

Après récolte, les fruits sont séparés manuellement afin d'éliminer les éléments allogènes et scindés en deux lots. Le premier lot a été torréfié selon les procédés ancestraux, dans le milieu waama. Le second lot a été conservé frais. Un échantillon voucher a été déposé à l'herbier national du Bénin et identifié sous le numéro AA 6486/HNB.

II-1.1.2 *Carapa procera* (C.procera)

A la différence de *L.lanceolata*, les échantillons (duramen de bois, écorces et fruits) de *C.procera* ont été collectés dans la forêt classée de *Hounmê* dans la commune de Sakété, au Sud-est du Bénin. Cette forêt, d'une superficie de 60 ha est située entre 6°40' et 6°55' de latitude Nord et 2°35' et 2°45' de longitude Est. Le climat de cette zone est de type subéquatorial.

Dans cette forêt, les espèces arbustives de *Carapa procera* se retrouvent dans les zones de marécages. Les fruits de *C.procera* tombent à maturation et sont ramassés puis conservés à l'abri de l'humidité. Un échantillon voucher a été identifié par l'herbier national du Bénin et conservé sous le numéro AA6485/HNB. Les amandes ont été extraites des coques puis séchées au laboratoire (25±2°C) avant les essais.

II-1.2 Procédés d'extraction des lipides

Ces procédés dépendent du type de graine utilisé (fig. 20). Tandis qu'un seul procédé a été utilisé dans le cas des graines de *Carapa procera*, plusieurs méthodes ont été évaluées dans le cas de celles du *Lophira*. Ainsi, des amandes ont été extraites :

- En milieu aqueux :
 - Extraction aqueuse en milieu rural et selon le procédé traditionnel
 - Extraction aqueuse assistée d'enzymes au laboratoire
- Puis par assistance d'hexane au Soxhlet :
 - En extrayant l'huile à partir des graines non torréfiées (Photo II sur le schéma ci-dessous) ou fraîches.
 - En extrayant l'huile à partir de graines torréfiées (photo IV de la figure ci-dessous)

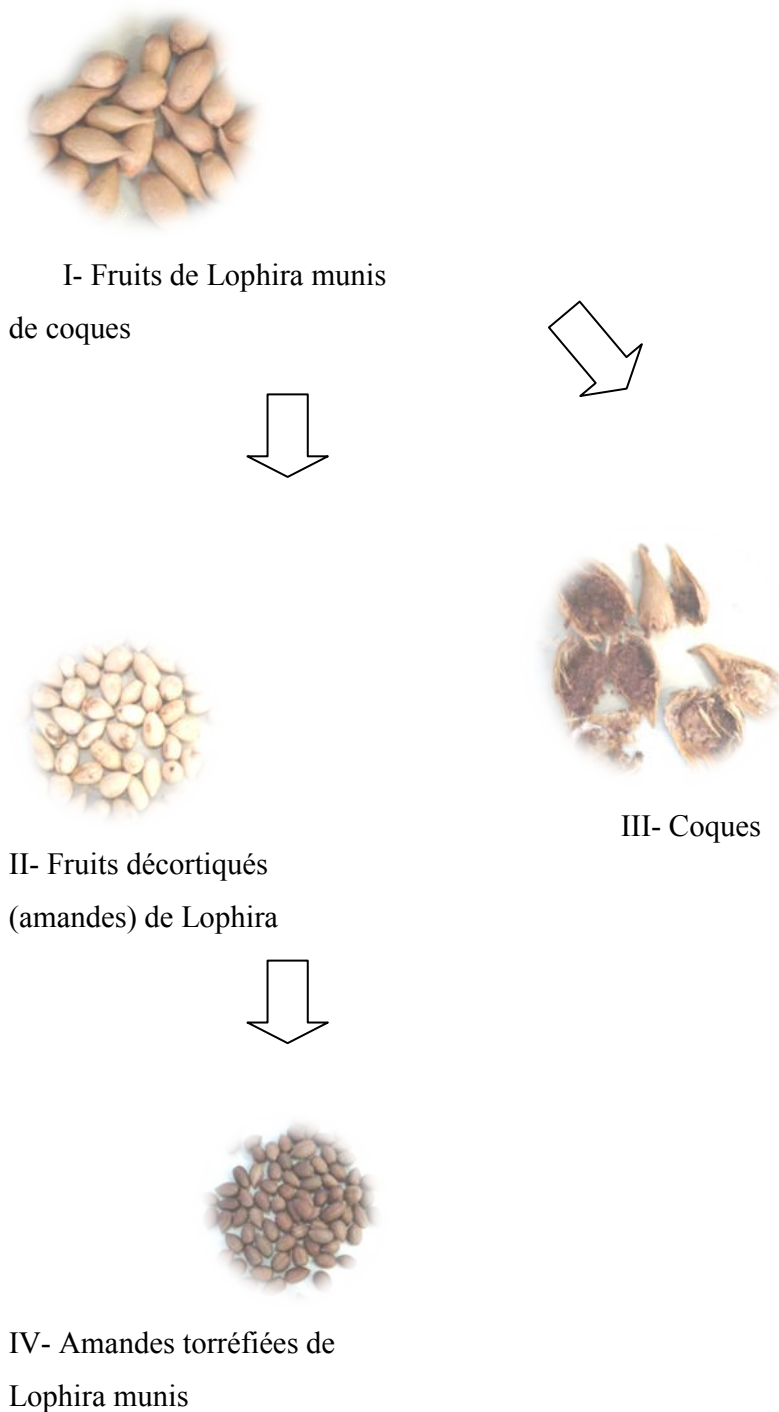


Fig. 20: Diagramme de préparation des fruits de *Lophira lanceolata*

Chacun de ces procédés seront décrits dans les lignes suivantes.

II-1.2.1 Procédés d'extraction traditionnelle en milieu rural

Des travaux ont relaté les méthodes d'optimisation des procédés d'extraction d'huiles végétales en milieu rural.²³² La plupart de ces méthodes passent par la cuisson, le trempage, ainsi que le séchage des graines ou l'utilisation des presses à vis, de plus en plus prônée.^{233,234} Ces méthodes visent la fragilisation de la paroi végétale pour optimiser l'extraction rurale, jugée peu rentable.²³⁵ Toutefois, elles ne sont pas sans influences sur les qualités organoleptiques des huiles obtenues.^{236,237} L'obtention d'une huile végétale non-conventionnelle de *Lophira lanceolata*, amère, selon des procédés traditionnels a été mentionnée par Lohlum *et al.* (2010).¹⁰ Le procédé waama (ethnie du Nord du Bénin) permet l'obtention d'une huile très prisée avec peu ou pas de saponines, composés chimiques jugés responsables de l'astringence des huiles végétales.¹⁷³ Il pourrait alors présenter des particularités qu'il serait judicieux d'étudier.¹⁰ Ce procédé est décrit selon le diagramme de la fig. 21 ci-dessous.

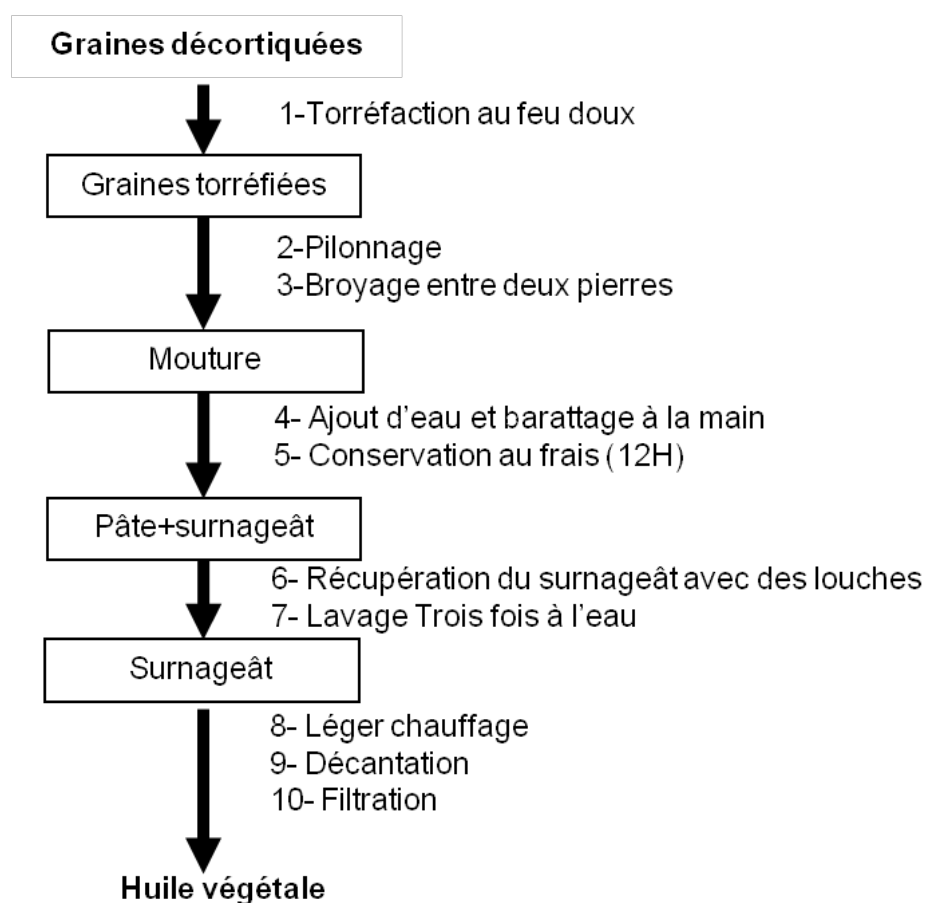


Fig. 21: Diagramme technologique de fabrication d'huile végétale de *Lophira l.* artisanale (procédé waama)

Sur ce diagramme, 10 opérations unitaires sont décrites. Une mesure *tonglo*^{*} (3,25kg) d'amandes torréfiées (étape 1) de *Lophira lanceolata* est introduite dans un mortier. Ces amandes sont pilées puis écrasées entre deux pierres pour obtenir une pâte fine (étapes 2 et 3). On ajoute un équivalent d'eau en graines ainsi moulues de sorte à obtenir un agrégat qu'on baratte à la main jusqu'à l'obtention d'une fine mousse de graisse. Le mélange obtenu après barattage est déposé dans un endroit frais pendant la nuit (étapes 4 et 5). Bacigalupo *et al.* (1997), Repo-Carrasco *et al.* (2003) puis Aïssi *et al.* (2011) avaient décrit des procédés similaires d'extraction propres aux zones rurales.^{238,239,240} Toutefois, le présent diagramme diffère de ces procédés par l'étape 5 sur laquelle les waama insistent de façon empirique pour l'obtention d'une huile aux qualités organoleptiques appréciables. D'abord, un long trempage permet une meilleure séparation des lipides à faible hydrophobie. Ensuite, la zone de Boribansifa est en effet caractérisée par une température douce pendant la nuit (18-22°C) et de telles conditions opératoires sont vues comme idéales aux qualités des huiles végétales. Aussi, très tôt le lendemain, les surnageants (lipides) sont récoltés à la louche dans une marmite, lavés puis cuits au feu de bois, jusqu'à l'obtention de l'huile (étapes 6 à 8). L'huile obtenue est décantée puis filtrée (étape 10). Elle est ensuite embouteillée pour des usages domestiques.

II-1.2.2 Procédés conventionnels d'extraction par assistance de solvants

Pour ce procédé, l'hexane a été utilisé comme solvant et le Soxhlet comme appareillage. 10 g de graines broyées sont placés à l'intérieur d'une cartouche et 150 mL d'hexane ont été versés dans un ballon de 250mL, à fond rond. L'appareil de Soxhlet a été chauffé entre 50-60°C pendant 6h à extraction continue. Après ce temps, l'hexane est chassé par distillation au Rota Vapor et le solvant résiduel, par séchage limité à l'étuve à 103±2°C pendant 10min. Le ballon est refroidi dans un dessiccateur pendant au moins 1h puis repesé à 1mg près. L'opération de séchage-refroidissement-pesage est poursuivie jusqu'à ce que la différence de masse soit au plus égale à 10mg.

^{*} Le Tonglo est une unité de mesure couramment utilisée dans les zones rurales d'Afrique symbolisée par un vase d'aluminium

On retient la dernière pesée du ballon. Trois essais sur chaque échantillon ont été effectués et le rendement d'extraction est estimé par gravimétrie.

II-1.2.3 Extraction aqueuse assistée d'enzyme

Le procédé d'extraction a été réalisé en suivant le diagramme de la figure ci-dessous. 750g de graines ont été broyées à l'aide d'un appareil de type Retsch Grindomix GM 200 à la vitesse de 10.000rpm pendant 3min (cf. fig. 22 ci-dessous).

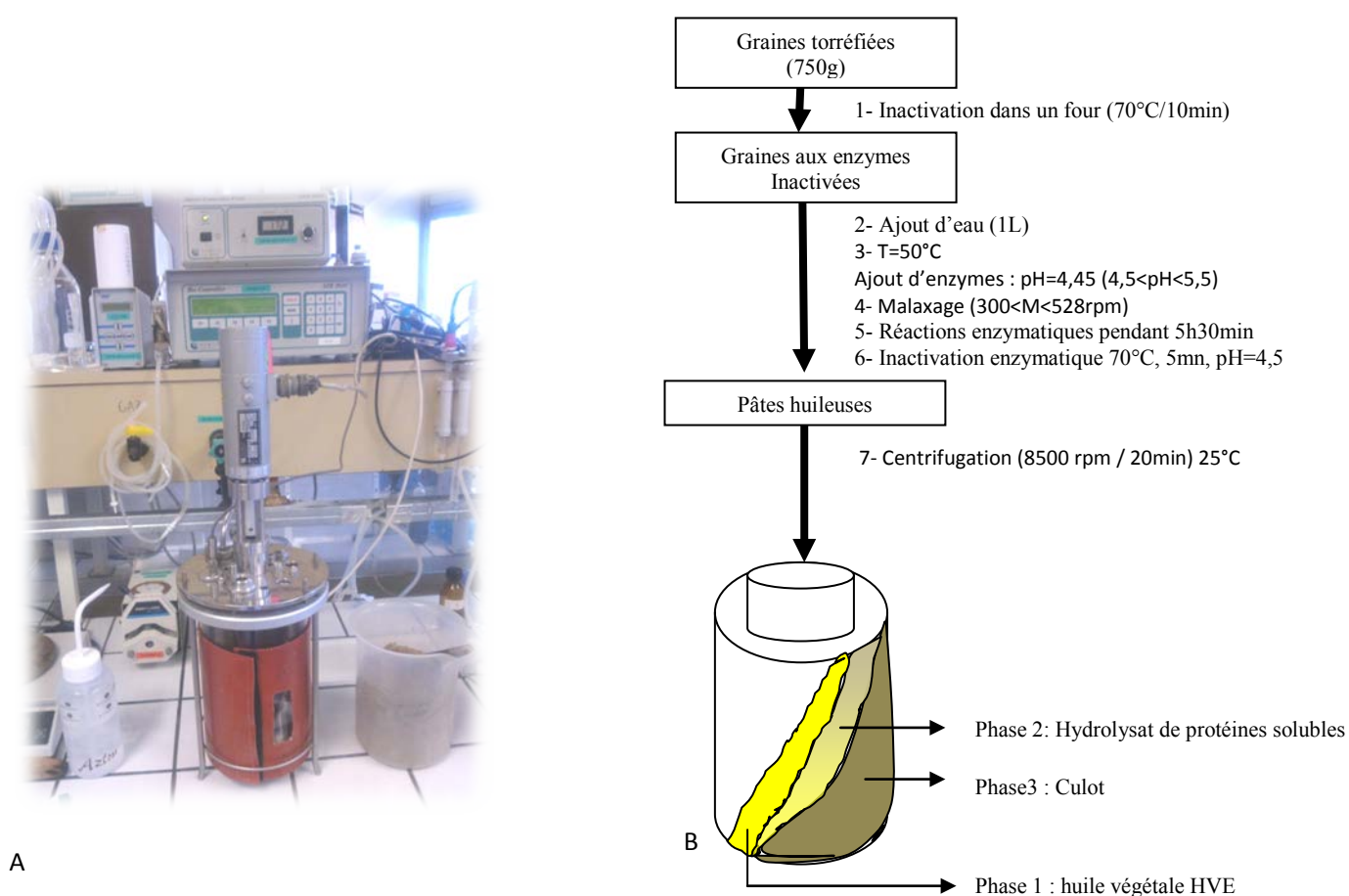


Fig. 22: A: Schéma du bioréacteur de type Metrohm Applikon, (Schiedam, NL) utilisé
B: Diagramme d'extraction d'huile végétale de *Lophira* par assistance d'enzymes

La mouture obtenue est introduite dans un four à 70°C pendant 5mn afin d'inactiver les enzymes. On ajoute ensuite 1L d'eau distillée à la mouture et on l'introduit dans un bioréacteur de type Metrohm Applikon, (Schiedam, NL) et de capacité 2L. La température est ajustée à 50°C et le pH à 4,45. Le mélange d'enzymes commercial utilisé, (Peclyve Li) provient de la société Lyven (Colombelles, France) dont les activités ont déjà été signalées par Ricochon *et al.*, 2011.²⁴¹ Au bout de 4 h, la réaction enzymatique est stoppée, en chauffant le mélange à 70°C pendant 5min. On centrifuge la pâte huileuse obtenue pendant 20min à 8500rpm, grâce à un appareil de type BECKMAN COULTER S-FVI-100 de moteur, JA-10. Ceci permet, après décantation de récupérer l'huile végétale du culot et de l'hydrolysate protéique. L'huile végétale ainsi récupérée est pesée et conservée à 4°C. Le rendement en huile de la méthode a été également évalué par gravimétrie. Des auteurs préconisent d'extraire le culot à l'hexane afin d'optimiser le rendement. Dans notre cas, nous n'avons qu'évalué le rendement obtenu de la phase enzymatique d'extraction.

II-1.3 Caractérisation chimique des lipides

II-1.3.1 Détermination des indices de qualité

Les indices d'acide (acidité), de peroxydes, d'iode et de saponification ont été déterminés selon les normes ISO (Organisation Internationale de Normalisation) respectifs NF ISO 660, (1996a), ISO 2001, ISO 3961:1996(F) (1996b), ISO 18609:2000(F) (2002). Ces normes ont été décrites ci-dessous.

II-1.3.1.1 Taux de matière sèche

La masse sèche de notre biomasse a été déterminée avant le début de chaque expérience par l'intermédiaire d'une balance d'humidité. Le chauffage est réalisé par infrarouge à 105°C et le pourcentage de matière sèche est calculé par la balance, par évaluation gravimétrique du taux d'humidité de l'échantillon initial introduit. Ce pourcentage est déterminé avant chacun de nos essais.

II-1.3.1.2 Détermination de l'indice d'acide

L'indice d'acide (IA) est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres dans un gramme de corps gras. Cet indice est souvent remplacé par l'acidité (A), qui exprime le pourcentage d'acides gras libres dans la matière grasse. L'acidité est fonction du type de corps gras et est habituellement exprimée en pourcentage d'acides oléiques. Elle a été obtenue en :

- pesant 2g d'huile dans un erlenmeyer de 200mL auquel on ajoute 25mL de mélange éthanol-éther éthylique (1:1 V/V) et quelques gouttes de phénolphthaléine (1% en eau distillée).

- dosant ensuite le mélange avec de la potasse alcoolique (N/10) -obtenue en dissolvant 11.2g de KOH dans 100mL d'eau distillée et complétée à 2L par de l'éthanol- préalablement titré avec une solution d'acide chlorhydrique N/10.

- arrêtant le dosage dès l'apparition d'une coloration violette et trois essais sont répétés.

Parallèlement et sans corps gras, on effectue un essai à blanc et l'indice d'acide est obtenu à partir de la formule :

$$IA = 56,1 * (V - V_0)/m$$

Et l'acidité, déduite par $A (\%) = IA * M/561$, avec :

V, le volume en mL de la solution titrée de KOH (M=56,1g/mol)

V₀, est le volume en mL de l'essai à blanc

C, la concentration molaire exacte en mol/ L, de la solution d'hydroxyde de potassium

m, la masse en grammes, de la prise d'essai et

M, la masse molaire de l'acide gras libre le plus représentatif, ici l'acide oléique, M=280g/mol.

II-1.3.1.3 Détermination de l'indice de peroxyde

Cet indice est la quantité de peroxyde, oxydant l'iodure de potassium et présent dans l'échantillon par masse de prise d'essai. Il est exprimé en oxygène actif (meqO_2/Kg , unité industrielle) ou en mmol/Kg (unité du système international SI). Toutefois, on reconnaît que $1\text{meqO}_2/\text{Kg} = 1/2\text{mmol/Kg}$. Pour l'évaluer, nous avons :

- pesé 5g d'huile qu'on dissout dans 30mL de solution d'acide acétique-chloroforme (3:1, V/V), en remplacement de l'iso-octane comme spécifié dans la Norme,
- ajouté ensuite, tout en agitant occasionnellement (1min), 0,5mL d'iodure de potassium saturé (solution barbotée dans l'azote et stockée à l'obscurité),
- ajoutés, 30 mL d'eau distillée et une pincette d'indicateur d'iode, après 1min d'agitation,
- titré la solution de coloration bleue obtenue avec une solution de thiosulfate de sodium (0,1N) jusqu'à l'apparition de la couleur jaune pâle annonçant la fin du titrage.

Trois essais sont réalisés par échantillon et un essai à blanc est réalisé parallèlement et simultanément sur le corps gras.

L'indice de peroxyde IP est donné par la formule:

$$\text{IP} = (V - V_0) * N * 1000 / m$$

Avec

- V , le volume (mL) de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour le titrage de l'échantillon,
- V_0 le volume (mL) de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc, m la prise d'essai de l'échantillon exprimée en gramme (g),
- N la normalité (mol/L) de la solution de thiosulfate de sodium

II-1.3.1.4 Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'Iode (IO) est la masse d'halogène, exprimée en iode, absorbée par une masse donnée d'une prise d'essai, dans des conditions opératoires prescrites. Il est

exprimé pour 100g de corps gras et son principe de détermination est basé sur la fixation d'halogènes par les doubles liaisons des acides gras insaturés. On l'obtient

- en dissolvant 0,5g d'huile dans 25mL de tétrachlorure de Carbone (CCl_4), en remplacement du mélange cyclohexane/acide acétique (1 :1,V/V), pour entraîner le produit.
- En agitant ensuite pour homogénéiser puis en ajoutant 25mL de réactif de Wijs (monochlorure d'iode dans l'acide acétique) et 10mL d'acétate mercurique.
- En laissant ensuite la réaction s'opérer pendant 30min à l'abri de la lumière puis,
- en ajoutant 60mL d'eau distillée et 25mL d'iodure de potassium (KI, 10%).
- En titrant en retour avec du thiosulfate de sodium (N/10).

Le dosage est terminé lorsque les deux phases sont incolores.

Un essai à blanc a été réalisé dans les mêmes conditions. Et l'indice d'iode est donné par la formule :

$$\text{IO} = 12,69 * C * (V_0 - V)/m, \text{ avec :}$$

C, la concentration en mol/L de la solution de thiosulfate de sodium

V_0 , le volume en mL de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc

V, le volume en mL de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination et

m, la masse en grammes de la prise d'essai.

II-1.3.1.5 Détermination de l'indice de saponification

L'indice de saponification est la quantité de potasse nécessaire (nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium) pour *transformer* en savons les acides gras libres ou estérifiés présents dans une huile. Pour la déterminer, il faut :

- Peser à 0,01g près, dans un ballon de 250 mL environ, 2 g de l'huile étudiée.

- Ajouter 25 mL de la solution d'hydroxyde de potassium (obtenue en dissolvant 6g de KOH dans l'éthanol à 16%) et quelques régulateurs d'ébullition.
- Adapter le réfrigérant à reflux au ballon et chauffer le contenu pendant 1h à légère ébullition.
- Ajouter deux gouttes (soit 0,5mL) de phénolphtaléine puis 25 mL d'eau distillée par le haut du réfrigérant et agiter en tournant.
- Titrer avec une solution d'acide Chlorhydrique (1moL/L) jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse. *Transvaser* la solution dans une ampoule à décanter de 250mL.

L'indice de saponification (I_s), est donné par la formule :

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 56,1}{m}$$

Où

V_0 est le volume, en mL de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée pour l'essai à blanc,

V_1 est le volume, en mL de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée pour la détermination

C est la concentration exacte, en moles par litre, de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée

m est la masse, en gramme, de la prise d'essai.

Le résultat donné avec une décimale est la moyenne arithmétique des trois déterminations.

II-1.3.2 Caractérisation chimique des acides gras

II-1.3.2.1 Préparation des esters méthyliques d'acides gras

Les esters méthyliques d'acides gras (FAMES) sont obtenus en utilisant la méthode dite des tubes-tests, établie par Ackman.²⁴² Ils sont obtenus par transméthylation d'aliquots des lipides totaux (50mg) avec 1 mL de trifluorure de Bore (8% en masse) pendant 60 min à 100°C dans un bain à sec. On a procédé comme suit :

- xg d'huile végétale sont pesés dans un tube de 10mL auquel on ajoute 1,5mL d'hexane et 1,5mL du mélange trifluorure de bore-méthanol (8% w/v).
- Ce mélange est mis sous azote puis le tube est fermé hermétiquement.
- Ce tube est ensuite agité pour rendre homogène le contenu qui est chauffé pendant 60min à 100°C dans un bain à sec monoportoir (Fischer Bioblock Scientific, Illkirch, France). Une vérification régulière est faite pour corriger les fuites éventuelles.
- Après une heure, on refroidit les tubes et on ajoute 1mL d'hexane et 2mL d'eau distillée.
- Ensuite, on procède à un dégazage avec de l'azote puis on referme afin de procéder à une agitation.
- On laisse décanter ensuite afin de prélever dans un autre tube, la phase supérieure contenant les FAMES;
- La phase inférieure est extraite deux fois, avec à chaque fois 1mL d'hexane,
- Les FAMES sont récupérés dans un même tube puis dégazés sous courant d'azote
- On les lave ensuite avec 2mL d'eau distillée.
- Ces FAMES sont ensuite séchés avec des cristaux de Na_2SO_4
- L'hexane est éliminé sous azote et les FAMES sont conservés au frais (4°C) pour être directement analysés par GC-FID.

II-1.3.2.2 Analyse des esters méthyliques au CPG

L'appareillage utilisé pour l'analyse des esters méthyliques d'acides gras, précédemment obtenus, est un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent 6890 HP équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire (25 m (longueur) x 0,25 mm (diamètre interne) x 0,5 mm (diamètre externe), BPX70 SGE, Australia Pty Ltd). La séparation des esters d'acides gras a été effectuée selon le programme suivant : température initiale de la colonne 120°C pendant une minute, montée de température 3°C/min jusqu'à la température de 220°C, stabilisée pendant 20 min. Le retour à la température initiale s'est fait à raison de 39,9°C/min. Le logiciel Winilab (Périchrom, Saulx-le-Chartreux, France) est utilisé pour l'intégration des

chromatogrammes obtenus. Les acides gras sont alors identifiés par comparaison avec le temps de rétention de standards appropriés (AGPI 1, ref. 47033, source marine 1 et AGPI 2, ref. 47015U, source animale, Sigma).

Chaque expérimentation est répétée trois fois et les résultats sont exprimés sous forme de moyenne.

II-1.3.3 Caractérisation des tocots et phytostérols

La quantification des tocophérols (TCP) et tocotriénols (TCT) (ou tocots) puis des phytostérols a été réalisée en utilisant un appareillage HPLC-MS (ThermoFisher Scientific, San Jose, CA, USA) équipé d'un piège à ions LTQ (Linear Trap Quadripod) comme analyseur de masse. Les données ont été traitées en utilisant le logiciel Xcalibur (version 2.1). La séparation chromatographique a été réalisée sur une colonne en phase inverse Alltima C18 (150 * 2,1 mm, 5 µm porosité - Grace / Alltech, Darmstadt, Allemagne) équipée d'une pré-colonne Alltima C18 (7,5*2,1 mm, 5 µm de porosité - Grace / Alltech, Darmstadt, Allemagne) à 25°C.

Les composés ont été élués par la méthode isocratique en appliquant un débit de 0,2 mL.min⁻¹ en utilisant le mélange MeOH/H₂O/HCOOH (97/3/0,1) comme phase mobile pour les tocots et le méthanol à 0,1% d'acide formique pour les phytostérols.

L'interface APCI (Ionisation chimique à pression atmosphérique) en spectrométrie de masse a été utilisée en mode positif pour la détermination et la quantification des tocots et des phytostérols. Les conditions spectrométriques ont été optimisées pour obtenir une grande sensibilité par injection directe des solutions étalons (1 mg.L⁻¹) dans le méthanol. Ces conditions sont résumées dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6: Conditions de la méthode LC-MS d'analyses spectrométriques

Catégorie	Paramètres	Tocols
Voltages	Corona	5 μ A
	Capillaire	23V
	Lentille	75V
	Bilentille	-36V
	Lentille frontale	-6,25V
Température	Vaporisateur	400°C
	Capillaire	175°C
Gaz	Gainage	40 min ⁻¹
	auxiliaire	10 min ⁻¹
	Balayage	10 min ⁻¹

La détection, avec une haute sensibilité des composés spécifiques de tocols a été réalisée en suivant les ions fils obtenus à partir de la fragmentation MS2 d'ions parents pseudo-moléculaires $[M+H]^+$. Ces ions, ainsi que les équations des droites d'étalonnage sont présentés dans le tableau ci-dessous. Toutefois, en raison des modèles de fragmentation MS2 similaires (qualitative et semi-quantitative), il n'a pas été possible de faire la distinction entre les isomères beta et gamma (TCP / TCT) (Tableau 7). Elles ont donc été quantifiées ensemble.

Tableau 7: Caractéristiques des fragments d'ions sur les spectres de masses des tocols en mode APCI et droite de régression des composés quantifiés

	Parents pseudo-moléculaires (m/z)	Droite de régression (ppm)
TCP	α 431,5 ; 165	$y = 137770x; R^2 = 0,9995$
	$(\beta+\gamma)$ 417,5 ; 151	$y = 644591x; R^2 = 0,9993$
	δ 403,5 ; 137+177	$y = 261804x; R^2 = 0,9972$
TCT	α 425,5 ; 165 + 205 + 273	$y = 710847x - 386449,1; R^2 = 0,9988$
	$(\beta+\gamma)$ 411,5 ; 151,00 + 163,00 + 177,00 + 191,00 + 205,00 + 219,00 + 247,00 + 259,00 + 273,00 + 287,00	$y = 448801x; R^2 = 0,9974$
	δ 397,5+137,00 + 163,00 + 177,00 + 191,00 + 205,00 + 247,00 + 259,00 + 273,00 + 287,00	$y = 562034x; R^2 = 0,9986$

Quant à la détection des phytostérols, elles s'est également faite par spectrométrie de masse à partir des ions fils issus de la fragmentation d'ions parents pseudo-moléculaires $[M+H-H_2O]^+$ excepté pour le lanostérol dont la forme parentale fut $[M]^+$.

On a eu en MS2: 367,5 m/z pour le 7-dehydrocholesterol; 369,5 m/z pour le cholestérol ; 383,5 m/z pour le campesterol ; 395,5 m/z pour le stigmasterol ; 397,5 m/z pour le beta-sitostérol et 409,5m/z pour le lupeol et le lanostérol. Les courbes de calibration en MS2 ont été obtenues à partir des mélanges de standards de ces composés de concentration variant entre 0,5 et 100ppm. Ces courbes d'étalonnage ont à chaque fois montré, non seulement une très bonne corrélation linéaire ($R^2 > 0,99$) mais aussi une bonne stabilité en réponse MS.

II-2 Procédés LAP d'analyse chimique des parois: bois, tourteaux et écorces

II-2.1 Préparation et conditionnement de la biomasse

Chaque échantillon a été conditionné différemment. Les coques ont été séparées manuellement, triées puis broyées avec un appareil de type Grindomix Restch grâce à une maille de 8mm. Elles sont ensuite tamisées en série (2 ; 1,5 ; 1 puis 0,5mm) et les broyats de maille située entre 1 et 2 mm ont été retenus pour les essais suivants. Quant aux duramens du bois, ils ont d'abord été découpés en rondelles puis broyés ; des échantillons de tamis inférieurs à 1,5 mm ont été retenus pour les essais et avant chaque essai, leur taux de matière sèche a été évalué avec une thermobalance.

Les parois végétales ont été caractérisées par détermination des taux d'extractibles, d'holocelluloses (hémicelluloses et celluloses) et de celluloses alpha en utilisant des procédés TAPPI. Ces procédés sont décrits dans les lignes suivantes

II-2.2 Extraction des composés extractibles et caractérisation par GC-MS

Les extractibles sont des composés non-structuraux de la matière végétale qui peuvent interférer lors de l'analyse de la biomasse. Afin de faciliter la caractérisation de la paroi, il est souvent recommandé d'extraire ces composés. Compte tenu de leur solubilité, l'eau (chaude et froide), le dichlorométhane (DCM) et le mélange éthanol-toluène (2:1, V/V) ont été utilisés. Pour certaines biomasses comme les tourteaux de graines, des extractions successives au dichlorométhane et au mélange éthanol-toluène

ont été réalisées. Le protocole NREL/TP-510-42619 a été utilisé avec le Soxhlet comme appareillage.²⁴³

Une masse sèche de 5 g de la biomasse est extraite au Soxhlet pendant 6 h. Le solvant est séché à l'aide d'un évaporateur rotatif et la teneur d'extractibles est évaluée par gravimétrie par rapport à la masse initiale de la biomasse. Un échantillon de l'extraction est prélevé pour la caractérisation des extractibles par GC-MS. Cet échantillon est concentré sous azote à température ambiante, puis les extractibles sont dérivatisés par le N-méthyl-N-triméthylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA). L'échantillon ainsi préparé est analysé en utilisant un système de GC-MS avec une injection sans division. L'instrument utilisé est un Hewlett-Packard 5890 GC II équipé d'un détecteur de masse sélective Hewlett-Packard 5971A. Une colonne en silice 0,25 mm x 60 m dB-5 garnie d'un support solide inerte et imprégné chimiquement de 25 µm d'une phase stationnaire est utilisée pour la séparation chromatographique.

Comme conditions opératoires de la GC, on a: température initiale = 150 °C; temps initial = 5 min; vitesse de montée en température = 15 °C / min, température finale = 280 °C, temps final = 25 min, température d'injection = 250 °C. Le détecteur de masse est exploité en utilisant le mode d'ionisation par impact électronique à 70 eV. La quantification des différents composants, obtenue en utilisant les bases de données INIST, est basée sur la superficie totale des pics après ionisation. Le facteur de réponse GC de chaque composé individuel est supposé être le même pour tous les calculs.

II-2.3 Quantification des taux d'holocelluloses, extraction de la cellulose et précipitation des hémicelluloses

Le procédé est celui utilisé par El Hage (2010) et inspiré des protocoles LAP.²⁴⁴

On introduit 1,5 g de matière sèche de la biomasse préalablement extraite dans un ballon de 250 mL. On y ajoute 125 ml d'eau distillée. Ensuite, 1 g de chlorite de sodium (NaClO_2) et 1 mL d'acide acétique glacial (CH_3COOH) sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux sous agitation continue pendant 2 h à 70°C. L'ajout de NaClO_2 et de CH_3COOH est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un résidu solide blanchâtre (délignification totale). Le précipité solide obtenu est appelé

holocellulose. Il est filtré sous vide et lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'étuve (45°C) pendant 24h. L'holocellulose est traitée avec de la soude (NaOH à 17,5 %) à 100 °C pendant 4 h. Après 4h, le résidu solide (α -cellulose) est filtré sur Büchner, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché à 45°C.

Les hémicelluloses sont obtenues à partir des filtrats en suivant le protocole établi par Peng et al. (2012), légèrement modifié.²⁴⁵ Ces filtrats sont récupérés et ajustés à pH 5,5 avec de l'acide chlorhydrique (6 mol.L⁻¹) puis précipités avec de l'éthanol pur. Après 12 h, les solutions d'hémicelluloses sont concentrées par centrifugation (4000 rpm, 15min). Le décantât (Cf. fig. 23) obtenu est séché à l'étuve (45°C) puis broyé finement. Les broyats sont ensuite analysés par RMN (¹H, ¹³C), FTIR et leur propriété thermique évaluée en traçant leur thermogramme. Une dissolution de ces hémicelluloses a également été effectuée dans l'acide sulfurique à 6 % pour évaluer leurs monosaccharides comme relaté par Jin *et al.* (2009).²⁴⁶

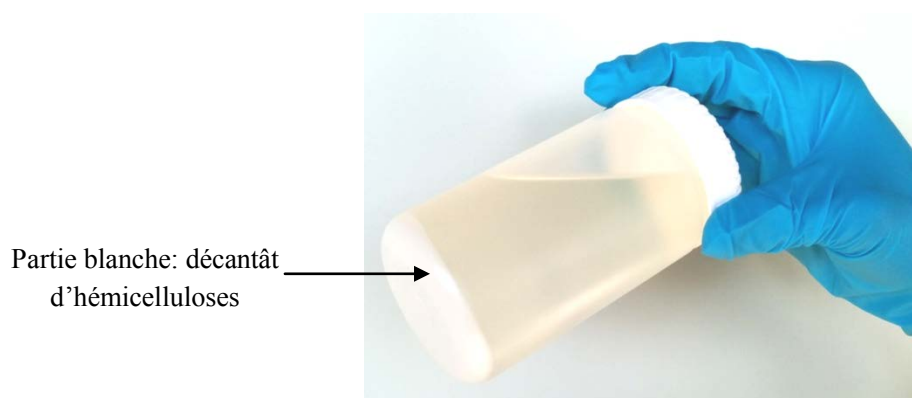


Fig. 23: Dépôt d'hémicelluloses précipitées dans l'éthanol

II-2.4 Quantification de la proportion de lignines Klason

Le dosage de la lignine est réalisé selon la norme TAPPI 222, légèrement modifiée. La lignine évaluée par ce procédé est dite de Klason. Le taux de lignines de Klason évalue la proportion des composés solides qui ne peuvent réagir avec de l'acide sulfurique concentrée (72%). L'analyse consiste à évaluer le résidu solide restant après hydrolyse complète des glucides (cellulose et hémicelluloses). Une masse

de 0,175 g de matière sèche préalablement extraite est mélangée dans des tubes coniques avec un volume de 1,5 mL d'une solution d'acide sulfurique de densité égale à 1,6338 (normalisée TAPPI) préalablement préparée à l'aide d'un densimètre. Le mélange est ensuite humecté pendant 1 h de façon homogène par un agitateur en verre à extrémité aplatie et à une température de 30°C dans un bain marie agitant. 42 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés afin d'avoir une concentration finale d'acide sulfurique de l'ordre de 3%. Les tubes sont bien fermés et mis dans un autoclave où ils subissent un chauffage à 121°C pendant 1 h. Après refroidissement, le mélange obtenu est filtré sous vide modéré. Le filtrat est dissous dans 100 mL d'eau distillée et un aliquot est conservé au congélateur pour analyse des sucres neutres. Quant aux résidus solides, ils sont placés dans une étuve à 105°C pendant 24 h puis pesés après refroidissement à température ambiante. Le taux de lignines Klason est évalué par gravimétrie de la masse sèche de matière initialement introduite.

II-2.5 Quantification des monosaccharides solubles

Les sucres dissous obtenus de la délignification de la paroi sont analysés par chromatographie ionique. Cette technique chromatographique a pour principe l'utilisation d'une colonne, composée de résine chargée positivement (pour repousser des anions) ou négativement (pour repousser des cations). L'échange d'ions s'effectue ainsi sur résine et la séparation des ions est d'autant plus facile que l'interaction électrostatique avec la résine est plus ou moins forte. L'éluant emporte les anions ou les cations à séparer et les ions sont entraînés par une phase mobile et séparés par l'action de la phase stationnaire.

Dans le cas de nos essais, la quantification des sucres neutres a été réalisée en utilisant un système de chromatographie ionique de type Dionex ICS-3000 constitué d'un dispositif de pompage, d'un auto-injecteur, d'un détecteur électrochimique muni d'une électrode en or, d'une électrode de référence Ag/AgCl et adapté d'un logiciel d'analyse et de traitement Chromeleon de version 6.8 (Dionex corp., USA). Une pré-colonne (4 x 50 mm, Dionex) reliée à une colonne Carbowax PA1 (4 x 250 mm, Dionex) est utilisée comme phase stationnaire, en présence d'une solution

d'hydroxyde de sodium 1 mM comme éluant. L'éluant est préparé par dilution du NaOH (46-48 %) dans de l'eau ultra-pure qui est dégazée par injection d'hélium pendant 20 minutes avant utilisation. Après chaque essai, la colonne est lavée avec une solution de NaOH (200 mM) pendant 10 minutes et rééquilibrée selon les conditions opératoires de départ pendant 15 minutes. Les échantillons sont injectés automatiquement (25 µl) et la séparation des sucres est effectuée à 25 °C suivant un débit de 1 mL/min. On établit une droite d'étalonnage en partant d'une série de solutions étalons, injectées en utilisant des mélanges de sucres de concentration connue. Cette droite est ensuite utilisée pour la détermination et la quantification des sucres.

II-2.6 Analyse des hémicelluloses précipitées

II-2.6.1 Analyse par RMN ^1H et ^{13}C

L'étude par résonance magnétique nucléaire des hémicelluloses précipitées a été effectuée sur un spectromètre de type BRUKER AM 400. Pour les résonances des protons, 63 mg d'hémicelluloses ont été préalablement dissous dans 1 mL d'eau deutérée et 64 scans réalisés alors que des solutions plus concentrées (80 mg/mL) ont été utilisées pour les tests la résonance au ^{13}C .

II-2.6.2 Analyse FTIR

La spectroscopie Infra Rouge par *Transformée* de Fourier (FTIR) a été réalisée en utilisant un spectromètre PERKIN-ELMER 2000 FTIR. Les solides ont été analysés après dispersion dans le bromure de potassium. Pour cela, environ 2 mg du composé pur ont été broyés avec 150 mg de KBr anhydre. Des pastilles *transparentes* sont ainsi obtenues avec une presse mécanique puis les spectres mesurés.

II-2.6.3 Tracé des courbes ATG

La stabilité thermique des hémicelluloses précipitées a été faite classiquement par analyse thermogravimétrique (TGA) et différentielle (DTA) sur un analyseur de type NETZSCH 5 sous flux constant d'Argon. Les échantillons de masses sèches 32

mg ont été séchés à 105°C avant tout essai et les essais ont été réalisés entre la température ambiante et 900°C en appliquant une vitesse de chauffe de 40/10,5 (K/min).

II-2.6.4 Détermination des poids moléculaires

Les masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en masse (Mw) des hémicelluloses ont été déterminées par la SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique). C'est une technique de caractérisation de la distribution des masses de polymères. Elle permet la séparation des macromolécules en fonction de leur taille sur un gel polymère (colonnes).

La SEC a été réalisée avec un chromatographe Hewlett-Packard 1090 muni d'un détecteur UV et de 3 colonnes de Styragel HR1, HR3, et HR4 reliées en séries utilisant le tétrahydrofurane (THF) comme éluant. Les hémicelluloses sont dissoutes dans de l'eau distillée. Elles sont ensuite filtrées avec des microfiltres de 0,45 µm. La solution filtrée est injectée dans la SEC et la détection est réalisée avec un réfractomètre à sensibilité sur 1/4. Des droites d'étalonnage (voir Annexe) ont été établies en utilisant des solutions standards de polystyrène (Pullulan). Mn, Mw et l'indice de polydispersité (Ip) ont été calculés par le logiciel de la SEC.

II-3 Essais d'adsorption du bleu de méthylène par les coques de *Lophira* l.

II-3.1 Conditionnement des coques

Les coques de *Lophira lanceolata* ont été séparées manuellement, triées puis broyées avec un appareil de type Grindomix Restch grâce à une maille de 8 mm. Elles sont ensuite tamisées en série (2 ; 1,5 ; 1 puis 0,5 mm) et les broyats de maille située entre 1 et 2 mm ont été retenus pour les essais suivants. Avant chaque essai, leur taux de matière sèche a été évalué avec une thermobalance.

II-3.2 Evaluation de l'adsorption au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de la classe des thiazines dont la formule chimique est donnée sur la fig. 24 ci-dessous.

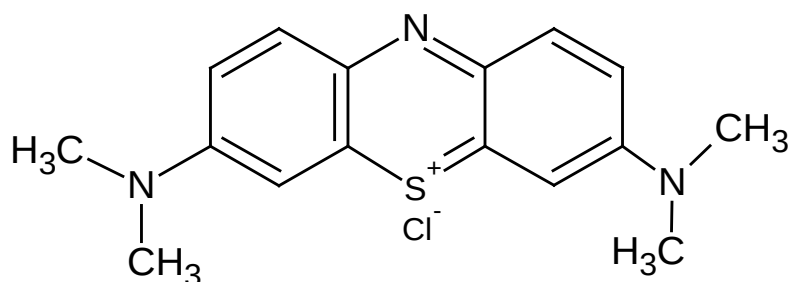


Fig. 24: Formule chimique du bleu de méthylène

On observe la présence d'auxochromes basiques à l'origine de sa couleur bleue intense. Cette substance peut absorber, en solution aqueuse dans l'UV-Vis et la longueur d'onde d'absorption maximale a été trouvée vers 665 nm. La stabilité de cette substance à température et pH constants avait déjà été étudiée²⁴⁷. Une courbe d'étalonnage a été ensuite établie à 665 nm, pour tirer une relation entre l'absorbance et la concentration du Bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. Celle-ci (fig. 25 ci-dessous) présente une bonne linéarité et la relation de Beer-lambert ($y = 0,2213x$) a été établie. Dans cette relation, la concentration en bleu de méthylène est comprise entre 1 et 10 ppm à 25°C. Une dilution a été réalisée pour des concentrations supérieures à 10 ppm.

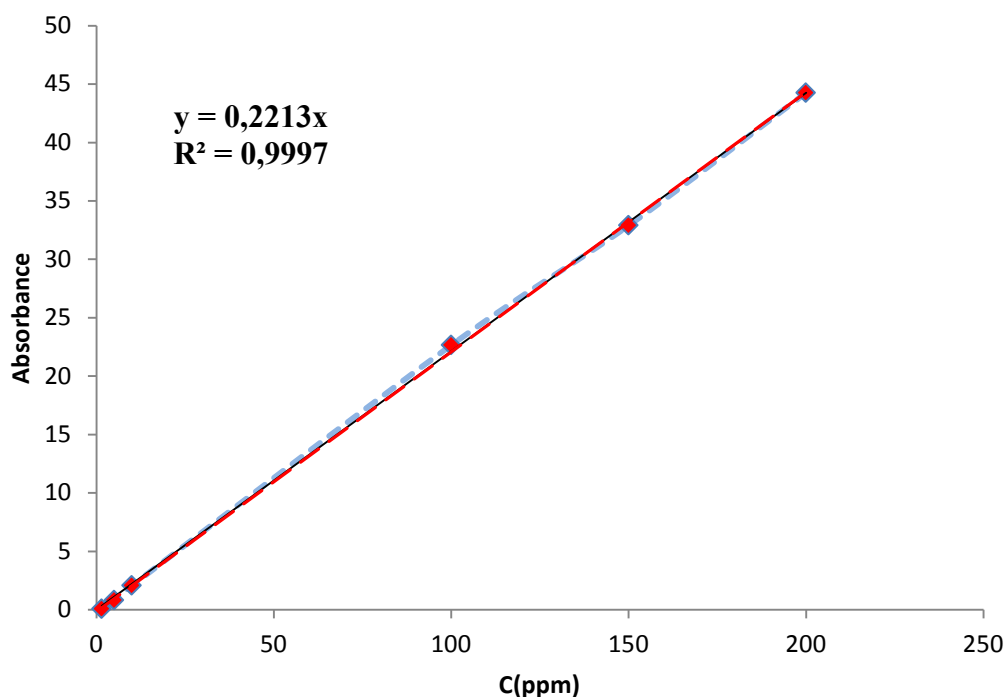


Fig. 25: Courbe d'étalonnage de l'absorption du bleu de méthylène en solution aqueuse à 25°C

Les essais d'adsorption du bleu de méthylène par les coques ont ensuite été évalués en procédant successivement à l'évaluation de:

- L'effet de la masse
- L'effet du pH du milieu aqueux
- L'effet de la température
- La cinétique d'adsorption

II-3.2-1 Evaluation de l'influence de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption

Pour évaluer l'effet de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption des coques de *L. lanceolata*, un réacteur adiabatique (fig. 26 ci-dessous), a été utilisé. Les essais sont réalisés à 25°C sous agitation de 175 rpm. On utilise comme solution, 200 mL de bleu de méthylène de concentration 100 ppm. Dans cette solution, on fait disperser 0,1 à 2 g de broyats de coques.

Après 20 heures de temps de contact, un prélèvement est réalisé puis filtré à l'aide des filtres à seringue de 0,45 µm. L'absorbance et la concentration résiduelle sont déduites grâce à l'équation précédemment établie. La capacité d'adsorption des masses de coques introduites est évaluée en utilisant la formule :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad \text{Où}$$

C_0 est la concentration en ppm initiale du bleu de méthylène et
 C_e , la concentration d'équilibre, obtenue après 20 heures ;



Fig. 26: Photo du réacteur adiabatique utilisé pour les essais d'adsorption du bleu de méthylène

II-3.2-2 Evaluation de l'effet du pH du milieu aqueux

Le réacteur adiabatique a été conditionné dans les mêmes conditions que celles précédentes. Après fixation de la masse ayant induit la capacité d'adsorption la plus élevée, l'effet du pH a été caractérisé en ajustant, à l'aide d'un pH-mètre, les différents pH (2-10) de la solution aqueuse de BM à l'aide de solutions décimolaires de soude (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl). Le pourcentage d'adsorption du bleu de méthylène, évalué après 180 mn de contact a été corrigé avec l'adsorption du bleu de méthylène aux pH définis sans ajout de coques broyées, dans les mêmes conditions.

II-3.2-3 Evaluation de la cinétique d'adsorption

La masse d'adsorbant ainsi que le pH optimal ayant été fixés, la cinétique d'adsorption a été évaluée avec des volumes de 200 mL de solution de bleu de méthylène à différentes concentrations (1,5-200 ppm). Dans les conditions précédemment décrites, des prélèvements sont effectués toutes les 15mn. Ceux-ci sont filtrés et les concentrations résiduelles dosées au spectrophotomètre. La capacité d'adsorption a été évaluée en utilisant la formule :

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \text{ avec,}$$

C_o , la concentration initiale en mol/L de la solution du bleu de méthylène

C_e , la concentration en mol/L d'équilibre dosée

V , le volume en mL, utilisé

m , la masse sèche en g du biosorbant

Conclusion partielle

La caractérisation des huiles végétales requiert l'échantillonnage et le conditionnement adéquats du matériel végétal. Tandis que les graines de *Carapa procera* ont été extraites par un seul procédé, l'extraction d'huiles végétales de *Lophira lanceolata* a dépendu du conditionnement ainsi que de la méthode d'extraction. Cinq huiles différentes ont donc été obtenues à partir de ces deux espèces.

Les propriétés chimiques (indices d'acide, d'iode, de saponification et de peroxydes) ont été évaluées en suivant des normes ISO. Les acides gras de ces huiles ont été quantifiés sous forme de méthylesters alors que les tocots et les phytostérols, par couplage chromatographique LC-MS/APCI+.

Les procédés LAP (Laboratory Analytical Procedures) ont permis d'évaluer les parois des bois (duramens), tourteaux et coques des deux espèces.

Ces procédés ont permis, après de légères modifications, d'extraire et de caractériser les hémicelluloses de ces biomasses par RMN 1H , ^{13}C et par FTIR. Les

propriétés thermiques ainsi que les poids moléculaires de ces hémicelluloses ont été évalués par ATG (et DTG) puis par SEC.

Les capacités d'adsorption du Bleu de méthylène en solution aqueuse des coques de *Lophira* ont été évaluées en suivant différents modèles.

Ces méthodes ont permis d'obtenir des résultats qui seront présentés dans les chapitres suivants.

Résultats et discussion

Chapitre III:

Analyse des huiles végétales

- * Caractérisation chimique élémentaire
- * Acides gras des huiles végétales
- * Profil en tocols
- * Profils phytostéroliques

Introduction

À partir des bilans alimentaires de la FAO, la demande en produits oléagineux à l'horizon 2020 pour les pays de l'UEMOA, connaîtra une hausse vertigineuse.

Il est prévu que cette demande augmentera de près de 74% pour les 52 millions d'habitants supplémentaires projetés par les statistiques.²⁴⁸ Malheureusement, les filières oléagineuses africaines sont surtout représentées par le palmier à huile et l'arachide qui connaissent des déficits d'offre.

Ces faits induisent, outre la marginalisation des filières africaines sur le marché international, la dépendance accrue des pays africains en termes de consommations de produits oléagineux. L'Afrique, qui représentait dans les années 60, près de 20% des échanges internationaux d'oléagineux n'en est aujourd'hui qu'à moins de 2%.²⁴⁹ Ceci pose des problèmes de disponibilité des produits de base et de volatilité de leur prix de plus en plus exorbitant pour les bourses modestes. Il est alors impérieux de trouver des produits de substitution pouvant répondre aux besoins énergétiques et nutritionnels de ces populations.

Dans ce sens, les huiles végétales non conventionnelles issues de plantes oléagineuses forestières ont été vues comme pouvant répondre favorablement à cette requête, si une investigation de leur composition chimique est faite.

Le présent chapitre concerne les résultats obtenus en analysant les compositions chimiques des huiles végétales de nos deux espèces oléagineuses non conventionnelles.

L'huile de *Lophira lanceolata* a été extraite par quatre procédés :

- Un premier, en milieu rural qui exploite les voies traditionnelles d'extraction. Ces dernières passent par la torréfaction des graines et l'extraction aqueuse de l'huile végétale. Le diagramme technologique de ce procédé a déjà été décrit au chapitre II-1.2.1.
- Un second qui utilise un cocktail d'enzymes commercial en milieu aqueux.

Il permettra d'évaluer l'impact de ces catalyseurs, à titre comparatif à la méthode d'extraction aqueuse simple.

- Les deux derniers utilisent l'hexane comme solvant et le soxhlet comme appareillage. Dans un premier temps, on extrait des graines fraîches et dans un second, des graines torréfiées. Ceci dans le but d'évaluer l'importance de l'étape de torréfaction sur le procédé traditionnel.

Quant à l'huile de *Carapa procera*, nos quêtes d'informations ethnobotaniques n'ont pas permis de relever une extraction traditionnelle via des procédés élaborés. Nous nous sommes donc remis à l'extraction conventionnelle via l'hexane comme solvant.

III-1 Caractérisation chimique élémentaire

Selon le procédé, les huiles de *Lophira lanceolata* ont différentes propriétés chimiques. Les résultats des caractérisations sont présentés dans le Tableau 8, ils ont été analysés par comparaison des moyennes avec le logiciel Statistica version 6.0.

Tableau 8 : Rendement d'extraction et caractéristiques chimiques élémentaires des huiles végétales de *Lophira l.* (AO ; EO ; NRO ; SRO) et de *C. procera*

		Voie aqueuse		Voie hexanique		<i>Carapa procera</i>
		<i>Lophira lanceolata</i>				
		AO	EO	NRO	SRO	
Couleurs (L, a, b)	Rendement (%)	32,44	38,53±2,92 ^a	42,97±2,92 _a	42,32±0,41 ^a	74,76±1,27
	A(%)	0,53±0,02 ^c	2,37±0,01 ^b	2,56± 0,05 ^a	0,18±0,011,8 ^c	18,74±0,05
	II (mg/100g)	76,59±1,18E-4 ^b	56,59±1,08 ^c	57,31±1,57 _c	80,43±5,5E-5 _a	63,77±2,89
	IP (mleqO ₂ /kg)	8,16±0,19 ^c	27,35±0,55 ^a	22,56±1,22 _b	21,84±1,05 ^b	ND
	IS (mgKOH/g)	201,57±5,07 ^a	ND	ND	ND	ND
	Insaponifiables (% m/m)	2,16±1,13 ^a	ND	ND	ND	
	L*	85,26±0,06 ^b	14,16±0,17 ^c	78,35±0,18 ^c	35,85±0,27 ^d	92,65±0,07
	a*	-3,56±0,03 ^d	3,62±0,09 ^b	-2,19±0,03 ^c	6,08±0,08 ^a	-3,49±0,02
	b*	67,88±0,02 ^a	18,4±0,29 ^c	41,77±0,06 ^c	41,10±0,12 ^d	56,27±0,13

AO: Huile de *L. Lophira*, obtenue par voie artisanale ; **EO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue par voie enzymatique ; **SRO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue de grains torréfiés et par assistance d'hexane ; **NRO:** Huile de *L. lanceolata*, obtenue de grains non torréfiés et par assistance d'hexane

A (%) Indices d'acides exprimé en % d'acide oléique ; IP: Indices de peroxyde ; II: Indices d'iode et IS: indice de saponification

Les valeurs d'une même ligne, suivies d'une lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%

Selon ces résultats, le procédé d'obtention n'a pas d'impact significatif sur les rendements d'extraction, voisins (32,44-42,32 % m/m). Les graines de *Lophira*, traitées par ces procédés, ont montré une teneur en huile voisine de celle des graines d'arachide. Ces résultats sont proches de ceux, obtenus à partir de graines de *Lophira*, du Nigéria (40%).¹¹

L'influence du conditionnement des graines (fraîches : NRO ou torréfiées : SRO) ou du procédé (par voie hexanique ou aqueux Artisanal : AO ou aqueux par assistance d'enzymes : EO) est plus visible pour les indices d'acide, d'iode et de peroxyde.

Les huiles AO et SRO présentent les plus faibles indices d'acide (AO: 0,53 et SRO: 0,18 % d'acide oléique). L'huile obtenue par voie hexanique à partir de graines fraîches présente l'indice d'acide le plus élevé (2,56%). On peut déduire que la torréfaction a pour effet bénéfique de limiter la libération des acides gras libres, lors de l'extraction. En effet, elle permet de réduire les réactions d'oxydation et d'hydrolyse, produisant les acides gras libres.²⁵⁰

Dans le même sens, l'huile artisanale présente l'indice de peroxyde le plus faible (AO: 8,16 ml.eqO₂/kg) alors que l'huile enzymatique a le taux (27,35 ml.eqO₂/kg) le plus élevé. La torréfaction n'a pas eu d'impact significatif sur la peroxydation des huiles (NRO: 22,56 et SRO: 21,84). Ce constat va à l'encontre de celui fait par de nombreux travaux, qui ont montré que l'utilisation des enzymes pouvait inactiver les lipoxygénases, à l'origine de la peroxydation des huiles végétales.

Toutefois, les paramètres qui influencent l'extraction enzymatique des huiles végétales sont: le pH, le ratio solide-eau, l'agitation, la granulométrie des particules, les types d'enzymes utilisés, la température et le temps d'extraction. Ces paramètres ayant été fixés dans le cadre de notre étude, il serait adéquat d'évaluer leur influence sur les qualités organoleptiques de l'huile de *Lophira*. Il est en effet prouvé que l'action des enzymes est spécifique à chaque type de paroi végétale.^{251,252}

Notons en outre que les compositions chimiques des huiles peuvent aussi influencer leur oxydation. L'huile de *Lophira* a un indice d'iode assez variable (31,75-81,9 mg/100g).^{11,80} Ce constat est vérifié et on observe des valeurs significativement différentes d'indices d'iodes (AO: 76,59 ; EO: 56,59 ; NRO: 57,31 et SRO: 80,43 mg/100g). Cela peut renseigner sur la constitution oléfinique des chaînes d'acides gras de ces huiles. Il est en effet reconnu que les indices d'iode sont positivement corrélés avec la présence d'acides gras insaturés.²⁵³

L'huile artisanale présente un indice de saponification comparable à celui des huiles de palme (196-205 mg.g⁻¹) et d'arachide (188-196 mg.g⁻¹). Ceci pourrait expliquer l'utilisation locale qui en est faite en savonnerie.²⁵⁴

De même, la proportion (>2%) de composés insaponifiables observée dans cette huile peut justifier sa clarté et son teint (L*=85,26, a*=-3,56 et b*=67,88) plus prononcé que ceux des autres huiles. Il est reconnu que les composés insaponifiables sont formés de substances comme les tocots, les phytostérols et β -carotène qui confèrent une coloration vive aux substances qui les contiennent.

De façon globale, l'huile de *Lophira* obtenue par le procédé artisanal conserve de meilleures caractéristiques que celle des autres huiles. Ses indices de qualité sont même plus appréciables que ceux d'huiles de *Lophira* décrites par d'autres travaux.⁷⁵

Quant à l'huile de Carapa, de coloration (L*=92,65, a*=-3,49 et b*=56,27) plus vive que celle des huiles de *Lophira*, elle est obtenue avec un rendement très élevé (74,76 % m/m). Ce rendement en huiles est plus élevé que ceux relatés pour les mêmes graines (48-61.5 %).^{14,107,108} La période de récolte, la méthode d'extraction ainsi que d'autres paramètres édaphiques ou environnementaux liés à l'espèce peuvent influencer les rendements d'extraction d'huiles végétales.

Pour ce qui concerne les propriétés chimiques de cette huile, l'indice d'acide élevé (18,74 %) est comparable aux valeurs trouvées par Miralles (1983) puis Vieux *et al.* (1970). Il en est de même de l'indice d'iode jugée variable entre 37-70 mg/100 g.^{2,3} Cette valeur peut révéler une présence moindre d'acides gras insaturés dans cette huile comparée à celle de l'huile de *Lophira*.

III-2 Acides gras des huiles végétales

Les chromatogrammes des FAMES des différentes huiles obtenues sont présentés sur la figure 27 ci-dessous:

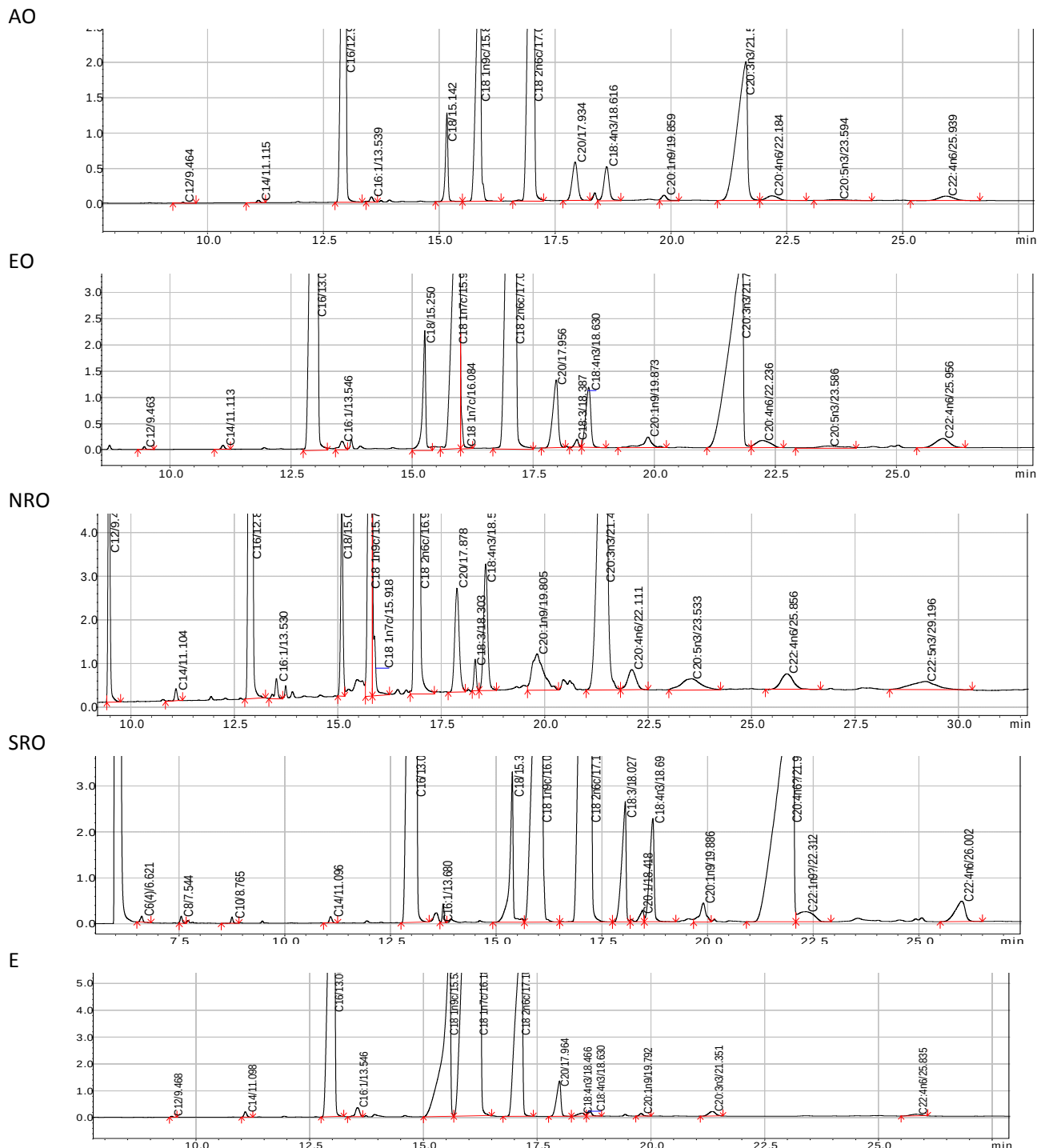


Fig. 27: Chromatogrammes obtenus des FAMES des huiles de *Lophira l.* et *Carapa p.*

Huiles de *Lophira lanceolata* obtenue:

AO: par voie aqueuse suivant un procédé artisanal; EO: par voie aqueuse par assistance d'enzymes, NRO: par assistance d'hexane de graines non torréfiées et SRO : par assistance d'hexane de graines torréfiées.

E : Huile de *Carapa procera*

On observe dans les 15 premières minutes, les acides gras saturés à courtes chaînes ($C < 16$ atomes). Ils sont dominés par l'acide laurique (vers 9,5 min) et l'acide myristique (vers 11 min) dont les pics sont les plus visibles pour le chromatogramme de l'huile végétale de *Lophira* obtenue de graines non torréfiées (NRO).

Outre ce constat, les pics des huiles de *Lophira* sont superposables. Les plus dominants sont ceux des acides palmitique (vers 13 min), oléique ($\approx 15,8$ min), α -linoléique (≈ 17 min) et arachidonique (≈ 22 min).

Le chromatogramme de l'huile de *Carapa* présente plutôt des pics vers 10 min, 13 min, 16 min et 17 min correspondant aux acides stéarique, palmitique, oléique et α -linoléique.

Les proportions des différents acides gras ont été calculées par intégration des pics et les résultats sont présentés sur le Tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9: Profils acides gras des huiles végétales de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*

			Voie aqueuse		Voie hexanique		
			<i>Lophira lanceolata</i>				
Sous-classes	squelette	Acide	AO	EO	NRO	SRO	<i>C. procera</i>
SFA	C12	Laurique	0,03±0,01 ^b	0,03±0,00 ^b	2,59±0,00 ^a	0,02±0,00 ^b	0,01±0,001
	C14	Margarique	0,07±0,01 ^a	0,07±0,00 ^a	0,12±0,01 ^a	0,07±0,00 ^a	0,11±0,001
	C16	Palmitique	30,14±0,06^a	28,70±2,35 ^d	28,61±0,05 ^c	29,84±0,20 ^b	20,34±0,08
	C18	Stéarique	2,29±0,03 ^a	1,92±0,22 ^b	1,93±0,14 ^b	2,03±0,05 ^b	9,91±0,04
Total SFA			32,53	30,72	33,25	31,96	30,37
MUFA	C16:1n7c	Palmitoleique	0,16±0,01 ^a	0,16±0,00 ^a	0,18±0,00 ^a	0,14±0,00 ^a	0,29±0,01
	C18:1n9c	Oleique	13,96±0,03^a	13,09±0,20^a	13,23±0,44^a	14,06±0,22 ^a	57,73±0,22
	C20:1n9	Gadoleique	0,23±0,00 ^a	0,89±0,19 ^a	1,00±0,51 ^a	0,37±0,1 ^a	0,06±0,01
	C22:1n9c	Erucique	0,55±0,00 ^a	0,61±0,00 ^a	0,68±0,06 ^a	0,73±0,05 ^a	ND
Total MUFA			14,9	14,75	15,09	15,30	58,08
PUFA	C18:2n6c	α-linoléique	32,88±0,22^a	32,92±1,0^a	30,90±1,11^b	31,48±0,50^b	9,71±0,04
	C18:3n3	α-linolenique	2,20±0,00 ^a	2,04±0,24 ^a	2,02±0,27 ^a	2,19±0,08 ^a	0,15±0,01
	C18:3n6	γ-linolenique	0,22±0,00 ^c	0,26±0,00 ^a	0,23±0,00 ^b	0,21±0,00 ^d	1,18±0,02
	C18:4n3	stearidonique	1,74±0,1 ^b	2,03±0,01 ^a	1,93±0,01 ^a	1,90±0,00 ^a	0,17±0,01
	C20:4n6	Arachidonique	14,60±0,22 ^c	16,09±0,85 ^b	14,90±1,80 ^{bc}	15,95±0,23 ^a	ND
	C20:5n3	EPA	0,18±0,05 ^c	0,35±0,00 ^b	0,76±0,00 ^a	0,18±0,00 ^c	ND
	C22:4n6	Adrenique	0,73±0,05 ^a	0,82±0,08 ^a	0,85±0,08 ^a	0,76±0,12 ^a	ND
		Inconnue	ND	ND	ND	ND	0,16
Total PUFA			52,55	54,51	51,59	52,67	11,37

SFA: acides gras saturés, **MUFA:** acides gras monoinsaturés, **PUFA:** Acides gras polyinsaturés **AO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue par voie artisanale ; **EO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue par voie enzymatique ; **SRO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue de grains torréfiées et par assistance d'hexane ; **NRO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue de grains non torréfiées et par assistance d'hexane

Les résultats d'une même ligne suivis d'une même lettre ne sont pas significativement différents au seuil de 5%

De façon globale, les huiles végétales de *Lophira* sont caractérisées par une forte présence d'acides gras PUFA (>51%).

Comme cela avait été relevé au niveau des chromatogrammes, ceux-ci sont dominés par les acides α-linoléique (AO: 32,88 ; EO: 32,92; NRO: 30,90 et SRO: 31,48 %) et arachidonique (AO: 14,60 ; EO: 16,09; NRO: 14,90 et SRO: 15,95 %) diversement quantifiés.

Dans la série des PUFA, l'acide EPA (AO: 0,18; EO: 0,35; NRO: 0,76 et SRO: 0,18 %) et son précurseur ω -3, l'acide α -linoléique (AO: 2,20; EO:2,04; NRO:2,02 et SRO:2,19 %) ont également été obtenus.

D'autres acides gras PUFA comme les acides stearidonique, γ -linoléique et adrénoïque, ont aussi été quantifiés ($0,73 < \% < 2,20$).

Les thèmes: indispensables, GRAS (Generally Recognized as Safe) à connotations fortement positives sont ceux usités pour ces types d'acides dont les effets bénéfiques sont reconnus dans l'augmentation de la défense immunitaire et en supplémentation diététique.^{255,256,257,258}

L'EPA particulièrement, est un acide gras essentiel, connu pour être de sources marines. Il n'existe quasiment pas de sources végétales pouvant produire ce type d'acide quoique des proportions mineures aient été quantifiées dans des huiles végétales d'origine non conventionnelle comme le muflier.²⁵⁹ De plus, les sources marines (poissons, algues...) d'EPA sont de plus en plus décriées comme étant des sources de polluants (dioxines, métaux et PCBs) par bioaccumulation.²⁶⁰

Les huiles végétales de *Lophira* peuvent donc valablement répondre à ce besoin nutritionnel tout comme celui en acides gras de type MUFA ($\approx 15\%$), principalement en acides oléiques ($\approx 15\%$). La présence simultanée de cet acide avec l'acide linoléique a été vue par Ismail *et al.* (2008) pour ces vertus bénéfiques contre les maladies cardiovasculaires.²⁶¹

L'impact de la méthode d'obtention des huiles végétales est beaucoup plus visible au niveau des acides gras saturés. Yoshida *et al.* (2001) ont montré que la torréfaction, réduit les proportions d'acides gras saturés des graines de tournesol.²⁶² Le même constat est fait pour les graines de *Lophira* non torréfiées qui montrent plus d'acides gras SFA, surtout l'acide laurique, que les autres.

D'autres travaux ont pourtant rapporté pour différentes graines torréfiées (à diverses températures) et non, qu'aucune différence significative n'est observée pour

leurs acides gras. Ces variations pourraient donc dépendre de l'espèce considérée.^{263,264,265}

Les acides gras de l'huile végétale de *Carapa procera* diffèrent de ceux de *Lophira lanceolata*.

On observe une meilleure composition en acides gras MUFA (58,08 %) principalement en acide oléique (57,73 %).

Les acides palmitique (20,34 %), stéarique (9,91 %), α -linoléique (9,71 %) et γ -linolenique (1,18 %) ont aussi été quantifiés à des proportions relativement élevées.

Une telle spécificité en acides oléique, stéarique et palmitique, proche des compositions en acides gras d'huiles végétales de *Vitalaria paradoxa* et de *Theobroma cacao*, utilisés dans l'industrie des chocolats, avait été montrée dans des travaux antérieurs.²⁶⁶

Minzangi *et al.* (2011) ont quantifié moins de 43 % d'acides oléiques, plus de 50 % d'acide stéarique et seulement 1,9 % d'acide palmitique d'huiles végétales de *Carapa procera* du Congo. Dans le même temps, 48 à 59,1 % d'acides oléique, 8 à 11,8 % d'acide stéarique et plus de 20 % de palmitique, ont été quantifiés dans les mêmes graines d'origines diverses.^{108, 267,268}

Une investigation chemotaxonomique en rapport à l'origine, la période de récolte et les facteurs édaphiques est alors souhaitée lorsqu'on tient compte de cette variabilité chimique en acides gras.

III-3 Profil en tocols

En utilisant des standards (courbes d'étalonnage et chromatogrammes en annexes) et la méthode de couplage LC-MS, nous avons quantifié par spectrométrie de masse, les tocols d'huiles végétales de *Lophira lanceolata* et de *Carapa procera* (Tableau 10). Les isomères β et γ ont été quantifiés ensemble à cause de leur poids moléculaire identique. Ceci a déjà été proposé par Evans *et al.* (2002) puis Surai (2002), quoique d'autres auteurs aient pu réussir à les quantifier séparément.^{269,270,271}

Tableau 10: Composition des huiles végétales de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera* en tocols

		Voie aqueuse				Voie hexanique					
		<i>Lophira lanceolata</i>								<i>C. procera</i>	
		AO		EO		NRO		SRO			
		mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
TCP	α	4,46±0,00 ^a	60,76	1,19±0,00 ^b	34,49	3,43±0,00 ^{ab}	65,21	1,71±0,00 ^b	38,43	0,92±0,00 ^b	13,98
	($\beta+\gamma$)	2,28±0,31 ^a	31,06	1,52±0,19 ^{bc}	44,06	1,27±0,16 ^c	24,14	1,85±0,23 ^{ab}	41,57	0,10±0,01 ^d	1,52
	δ	0,06±0,03 ^{ab}	0,82	0,21±0,09 ^a	6,09	0,21±0,09 ^a	3,99	0,23±0,10 ^a	5,17	0,01±0,00 ^b	0,15
TCT	α	3,23E-4±0,00 ^c	0,00	0,07±0,00 ^{bc}	2,03	0,17±0,04 ^b	3,23	0,12±0,04 ^b	2,70	0,91±0,11 ^a	13,83
	($\beta+\gamma$)	0,54±0,07 ^b	7,36	0,46±0,07 ^b	13,33	0,17±0,04 ^c	3,23	0,55±0,03 ^b	12,36	4,64±0,60 ^a	70,52
	δ	0,05±0,07 ^a	0,68	0,19±0,14 ^a	5,51	0,10±0,11 ^a	1,90	0,18±0,11 ^a	4,04	0,07±0,07 ^a	1,06
Total TCT		0,59±0,03 ^d	8,04	0,71±0,05 ^c	20,58	0,46±0,03 ^e	8,75	0,84±0,03 ^b	18,88	5,63±0,23 ^a	85,56
Total tocols		7,34±0,09 ^a		3,45±0,06 ^d		5,26±0,05 ^c		4,45±0,06 ^d		6,58±0,18 ^b	

AO: Huile de *L. Lophira*, obtenue par voie artisanale; **EO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue par voie enzymatique ; **SRO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue de grains torréfiées et par assistance d'hexane ; **NRO:** Huile de *L. Lophira*, obtenue de grains non torréfiées et par assistance d'hexane

TCP: Tocopherols, TCT: Tocotrienols

Les résultats d'une même ligne suivis d'une même lettre ne sont pas significativement différents au seuil de 5%

L'huile végétale de *Lophira* obtenue par voie aqueuse et suivant le procédé traditionnel présente le taux de tocols (tocophérols+tocotrienols) le plus élevé (7,34 mg/100g). Cette valeur est pratiquement le double de celle relatée pour le beurre de karité (37,2 µg/g) mais demeure plus faible que celles de certaines huiles d'arachides, de tournesol et d'olive.^{177,272,273}

Le procédé aqueux recèle donc l'avantage de préserver ces composés antioxydants. Toutefois, l'huile obtenue par le même procédé assisté d'enzymes, présente le taux le plus faible de tocols (3,45 mg/100g). Ceci peut justifier le constat selon lequel ce procédé n'a pu totalement inhiber les lipoxygénases, responsables de la couleur et des indices de qualité moins appréciables de ce type d'huile.

La torréfaction des graines de *Lophira lanceolata* réduit leur teneur en tocols (NRO: 5,26 et SRO : 4,45 mg/100g). La même observation avait déjà été faite par Trox *et al.* (2010) au niveau des graines d'anacarde (*Anacardium occidentale* L.).²⁷⁴

L'isomère alpha-tocophérol (AO: 60,76 ; EO: 34,49 ; NRO: 65,21; SRO: 38,43 %) est celui le plus évalué pour les quatre types d'huile. Cet isochromanol est recommandé pour l'alimentation tant humaine qu'animale pour son activité biologique plus élevée que celle des autres types.

A la différence des huiles de *Lophira lanceolata*, *Carapa p.* présente une spécificité en composés tocotriénols (85,56 %). Cette vitamine, souvent plus évaluée dans l'huile de palme est connue pour ses effets bénéfiques dans la lutte contre les maladies neurodégénératrices et les tumeurs.²⁷⁵

Les isomères les plus quantifiés dans l'huile de *Carapa procera* sont les formes β et γ , simultanément éluées (70,52 %). Néanmoins, une petite proportion d'alpha tocophérol (13,98 %) a également été relevée dans l'huile de *Carapa procera*.

Ce constat est différent de celui fait par Djenontin *et al.* (2012) qui ont uniquement quantifié, par HPLC, les tocophérols de graines de *Carapa procera*. Ils ont trouvé que les formes α (32.5 %) et δ (38.9 %) tocophérols étaient les plus présentes dans l'huile de Carapa.¹⁴

Ces différences de compositions peuvent être dues à la méthode de quantification tout comme à d'autres paramètres intrinsèques à l'espèce étudiée. Fanali *et al.* (2011), par exemple, en utilisant une méthode HPLC, ont quantifié plus de dix fois (0,4 mg/100g) moins d' α -tocophérols dans les huiles végétales de l'arachide inca (*Plukentia volubilis* L.) que dans l'huile de *Lophira* AO.²⁷⁶

Ces travaux mettent en exergue la valeur nutritionnelle élevée de l'huile artisanale de *Lophira lanceolata* ainsi que la spécificité de l'huile de *Carapa p.* qui peut être utilisée en cosmétique pour sa teneur en tocotriénols élevée.

III-4 Profils phytostéroliques des huiles étudiées

Les stérols des plantes constituent la plus grande partie des composés insaponifiables des lipides. Des travaux ont prouvé que chaque graine avait un profil phytostérolique typique qui pourrait permettre d'en déterminer l'authenticité.²⁷⁷

Par la même méthode de couplage chromatographique, six phytostérols et un triterpène (le lupéol) ont alors été quantifiés. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau 11 ci-dessous

Tableau 11: Phytosterols et composés terpéniques des huiles végétales étudiées

	Voie aqueuse				Voie hexanique					
	<i>Lophira lanceolata</i>									
	AO	EO		NRO		SRO		<i>C.procera</i>		
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
7-dehydro cholestérol	0,04±0,01a	0,05	0,01±0,00a	0,02	0,01±0,00a	0,02	0,013±0,00a	0,01	0,018±0,00a	0,06
Lupéol	2,59±0,18a	3,16	1,76±0,15b	1,85	0,19±0,00c	0,34	1,49±0,10c	1,49	ndc	nd
Lanostérol	0,44±0,02b	0,53	0,10±0,00b	0,10	0,09±0,00b	0,15	nd	n	8,25±0,06a	28,03
Cholestérol	0,18±0,05a	0,21	0,06±0,00a	0,06	0,05±0,00a	0,09	0,05±0,00a	0,05	0,04±0,00a	0,13
Stigmastérol	10,61±0,04c	12,93	17,73±0,07a	18,62	7,43±0,02d	13,14	13,83±0,13b	13,81	3,19±0,01d	10,83
Campestérol	17,44±0,03c	21,26	19,87±0,02b	20,86	11,65±0,05d	20,59	20,92±0,02a	20,89	4,09±0,003e	13,91
β-sitostérol	50,73±0,00c	61,86	55,72±0,01b	58,50	37,16±0,06d	65,68	63,82±0,07a	63,74	13,85±0,03e	47,04
Total	82,01±0,04c		95,25±0,04b		56,58±0,02d		100,13±0,04a		29,44±0,01e	

Les résultats d'une même ligne suivis de la même lettre ne sont pas significativement différents au seuil de 5%

nd : non détectés

De l'analyse de ces résultats, on déduit que l'huile de *Carapa p.* présente les teneurs les plus faibles en composés phytostéroliques (29,44 mg /100g). Cette huile végétale a la particularité d'être riche en lanostérol (28,03 %) avec une forte concentration en β-sitostérol (47,04 %). Campesterol (13,91 %) et stigmastérol (10,83 %) ont aussi été quantifiés à des taux <15 % alors que le cholestérol (0,13%) et son précurseur, le 7-dehydrocholestérol (0,06 %) sont à des proportions relativement mineures.

Ce profil phytostérolique diffère de celui présenté par Djenontin *et al.* (2012) qui ont trouvé huit fois plus de stérols totaux (249 mg/100g) avec une proportion plus élevée en β-sitostérol (61,2 %). Outre le stigmastérol (19,3 %) et le campesterol (5,7 %), Δ5-Avenasterol (4,8 %) et Δ5-24-Stigmastadienol (1 %) ont également été quantifiés dans cette huile à des proportions relativement différentes.¹⁴

L'huile de *Carapa procera* révèle donc une composition diversifiée en composés triterpéniques. Notre étude a surtout permis de relever un fort pourcentage en lanostérol. Une supplémentation exogène en ce triterpène favorise la dégradation des enzymes HMG-CoA reductase et réduit leur activité, à la base des tumeurs cellulaires.^{278,279}

Quant aux huiles de *Lophira lanceolata*, contrairement aux tocols, la torréfaction a permis d'obtenir plus de composés phytostéroliques (100,13 mg/100g).

Ce constat s'accorde avec les travaux de Rabrenovic *et al.* (2014) qui ont observé une augmentation des stérols d'huiles vierges de *Cucurbita pepo L.*, à partir de graines torréfiées alors que Żyżelewicz *et al.* (2014) ont montré qu'à une certaine température, la torréfaction pouvait réduire les composés vitaminiques des substances grasses.^{280,281} Il serait donc opportun d'étudier la chemotaxinomie des graines en fonction de la température et du temps de torréfaction.

β -Sitostérol (AO: 61,86; EO: 58,50; NRO: 65,68 et SRO: 63,74 %), campestérol (AO: 21,26 ; EO: 20,86; NRO: 20,59 et SRO: 20,89%) et stigmastérol (AO: 12,93; EO:18,62; NRO: 13,14 et SRO: 13,81%) sont les phytostérols majoritaires de ces différentes huiles de *Lophira lanceolata*.

Les proportions en phytostérols sont généralement plus importantes pour l'huile obtenue par voie enzymatique que pour celle obtenue par le procédé artisanal (EO: 95,25 et AO: 82,01 mg/100g).

Néanmoins, l'huile artisanale présente plus de lupéol (2,59 %) que les autres types d'huiles végétales. Les propriétés anti-inflammatoires et anticancéreuses de ce triterpène ont déjà été citées.^{282,283}

La méthode artisanale permet donc de conserver les composés vitaminiques de l'huile végétale de *Lophira lanceolata*.

Conclusion partielle

Les travaux sur les huiles végétales de *Lophira lanceolata* et celles de *Carapa procera* ont révélé qu'elles peuvent être utilisées à divers buts.

L'huile de *Carapa procera* a une composition chimique plus riche en acides gras monoinsaturés, principalement en acide oléique. Sa composition en tocophérols diffère de celles relatées dans des travaux antérieurs et se caractérise par une forte teneur en composés tocotriénols. Le même constat est fait pour les composés

phytostéroliques où, en dehors du β -sitostérol, du campestérol et du stigmatérol, le lanostérol a été quantifié à une proportion relativement élevée.

Les caractéristiques chimiques (acidité et indice de peroxyde élevés) de cette huile végétale la rendent impropre à la consommation humaine. Toutefois, en tenant compte de sa composition en vitamines et phytostérols, sa valorisation industrielle permettra la formulation de composés galéniques en cosmétique ou en pharmacopée.

De façon générale, les huiles de *Lophira lanceolata* sont plutôt riches en acides gras polyinsaturés. Elles montrent surtout des teneurs en acides gras essentiels ω , assez élevées.

La torréfaction des graines a une corrélation positive sur la composition phytostérolique alors qu'elle réduit la teneur des huiles en tocols.

La méthode aqueuse enzymatique impacte défavorablement les propriétés chimiques de l'huile végétale. Aujourd'hui, l'utilisation des enzymes est pourtant saluée comme améliorant les rendements des procédés aqueux d'extraction ainsi que les qualités chimiques des huiles obtenues. Une étude approfondie des étapes d'extraction, par ce procédé, en relation avec la composition pariétale des graines est envisagée.

La caractérisation des huiles de *Lophira lanceolata* a surtout révélé des aspects bénéfiques du procédé aqueux traditionnel. Ce procédé facilement reproductible et peu coûteux, car n'utilisant que l'eau, a permis l'obtention d'une huile végétale à caractéristiques appréciables :

- Cette huile révèle de meilleurs indices de qualité (indices d'acides, de peroxyde et couleurs) que ceux des huiles extraites de la même graine par d'autres procédés.
- Elle présente une teneur en composés vitaminiques E, plus élevée.
- Elle a une teneur relativement importante en lupéol, qui est utilisé comme supplément alimentaire dans la lutte contre des maladies cardiovasculaires.

Dans un contexte mondial de lutte contre la pauvreté extrême et la malnutrition, la valorisation de cette huile pourrait permettre de répondre à de nombreux besoins.

Dans un premier temps, elle pourrait permettre de créer des emplois en zones rurales, par l'agroforesterie et l'extractivisme des paysans surtout des femmes qui sont les premières actrices de sa récolte.

Ensuite, compte tenu de son profil chimique, elle pourrait suppléer les huiles végétales conventionnelles et résoudre des problèmes de malnutrition récurrents dans ces zones. En effet, les prix d'achat de ces huiles conventionnelles souvent importées, deviennent de jour en jour prohibitifs.

On peut donc conclure que la valorisation industrielle des deux huiles pourra permettre de créer des devises. Cet aspect économique pourrait être optimisé si une étude pariétale des tourteaux issus de la délipidation des graines et des coques, est faite.

Les prochains chapitres présentent les résultats obtenus de ces études.

Chapitre IV :
Caractérisation pariétale des bois
et
des tourteaux

- * Composition chimique pariétale des bois des deux essences végétales
- * Composition chimique pariétale des tourteaux des deux espèces

Introduction

« *Le papier de cet ouvrage est composé de fibres naturelles, renouvelables, recyclables et fabriquées à partir de bois provenant de forêts plantées et cultivées durablement...* ».

Ces mots forment l'incipit habituel des nouveaux ouvrages littéraires et renseignent sur l'importance du bois dans la conception du papier. La découverte de la conversion du bois en papier a été faite il y a plus de 2200 ans.²⁸⁴ A nos jours, seuls les bois d'*Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urograndis* et d'espèces d'acacia représentent les sources majeures de fibres pour la production industrielle de pâte à papier aussi bien en Amérique, en Europe qu'en Asie.^{285,286}

Outre les technologies de transformation en pâtes à papier, d'autres usages sont également faits du bois selon la composition chimique et l'importance sociale.^{287,288,289}

Bien qu'étant des sources potentielles de composés ligneux, les forêts africaines sont absentes de ces valorisations. Le même constat est fait pour les résidus agroforestiers (tourteaux, coques, ...) produits à partir du bois ou des fruits d'espèces oléagineuses comme *Carapa p.* et *Lophira l.* Et pourtant, il n'y a pas d'études réelles sur les parois végétales de ces essences ligneuses dont l'exploitation et la valorisation industrielle nécessitent une exploration préalable de leur composition chimique majoritairement constituée de celluloses, hémicelluloses et lignines. A ces éléments s'ajoutent des constituants mineurs tels que les extractibles qui peuvent fortement influencer les usages antérieurs de ces composés.

Le présent chapitre présente les résultats de caractérisation chimique des bois de cœur de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*. La littérature consultée révèle qu'aucune étude n'a encore porté sur cette thématique. Sont également présentés les résultats de caractérisation des tourteaux issus de la transformation des amandes des deux espèces.

IV-1 Composition chimique pariétale des bois des deux espèces

Le tableau 12 ci-dessous présente la composition chimique des bois des deux espèces.

Tableau 12: Composition chimique des bois de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*

Composition et PCS		<i>Lophira lanceolata</i>	<i>Carapa procera</i>
Extractibles (%)			
	Dichlorométhane (DCM)	0,35±0,003	0,48±0,11
	Toluène-Ethanol	3,12±0,24	1,99±0,17
Holocelluloses (%)		70,97±0,69	74,23±0,21
Monosaccharides (g/100g MS)			
	Fucose	0,03±5,74E-4	0,03±8,9E-4
	Rhamnose	0,25±0,01	0,58±0,02
	Arabinose	0,38±0,02	0,31±0,02
	Galactose	1,72±0,01	1,32±0,01
	Glucose	47,55±1,25	43,57±0,05
	Xylose	6,94±0,07	13,26±0,01
	Mannose	0,12±0,01	2,26±0,06
Acides uroniques (g/100g)			
	galacturonique	0,65±0,03	1,18±0,04
	glucuronique	0,07±0,01	0,06±1,6E-3
Lignines (%)		31,69±0,58	20,54±0,77
Cendres totaux (%)		0,44±0,18	0,49±0,03
	Azote (%)	0,51±0,03	0,11±0,007
PCS (MJ/kg)		18,71±0,43	17,83±0,56

En tenant compte de l'espèce et du solvant utilisé, différentes proportions d'extractibles sont obtenues. Le dichlorométhane, solvant peu polaire a souvent été utilisé pour les composés lipophiles tandis que le mélange toluène-éthanol est réputé moins sélectif.

Comme on devait s'y attendre, la teneur en extractibles des deux bois est la plus importante dans le mélange toluène-éthanol (Ll : 3,12 et CP : 1,99 % w/w) alors que dans DCM ; Ll : 0,35 et CP : 0,48 % w/w). De même, on obtient deux fois plus d'extractibles pour le bois de *Lophira* que pour celui du *Carapa*. Ces résultats confirment le fait que les teneurs en extractibles peuvent largement varier en tenant compte de l'espèce, de sa partie extraite ou encore des conditions édaphiques et expérimentales.^{290,291}

Comparées à d'autres, les proportions obtenues pour les deux espèces sont plus faibles. C'est le cas des valeurs trouvées pour le bois de rose (4,51%). Tout de même,

Lophira lanceolata recèle plus d'extraits lipophiles que son espèce voisine, le *bogossi* ou *Lophira alata* (0,28 %).²⁹²

Habituellement, les feuillus (plus denses que les résineux) sont supposés contenir beaucoup plus d'holocelluloses et peu de lignines, mais les bois tropicaux sont particulièrement reconnus comme ayant de fortes teneurs en lignines.²⁹³

Ainsi, le bois de *Lophira* se retrouve plus riche en lignines (Ll : 31,69 et Cp : 20,54 %) mais il contient moins de composés holocelluloses (Ll : 70,97 et Cp : 74,23 %). Ces résultats sont en accord avec les proportions d'extractibles et les pouvoirs calorifiques des deux espèces (Ll : 18,71 et Cp : 17,83 MJ/kg).

En effet, pour ce qui concerne les pouvoirs calorifiques des bois, Telmo *et al.* (2011) ont élaboré une corrélation positive entre la composition chimique et leur pouvoir calorifique. Ils ont trouvé que les bois les plus riches en lignines avaient un pouvoir calorifique plus élevé. Ce constat est donc vérifié pour les espèces étudiées où le bois de *Lophira* plus riche en lignines se retrouve également avec un pouvoir calorifique plus élevé. Mais, les valeurs énergétiques de ces bois (Ll : 18,71 et Cp : 17,83 MJ/Kg) sont plus faibles que celles mesurées pour d'autres types d'espèces tropicales telles que *Bowdichia nitida* (Bn) et *Entandrophragma cyli* (Ec) qui ont des PCs (Bn : 20,81 et Ec : 19,05 MJ/Kg) conséquentes à leur taux de lignines (Bn : 39,9 et Ec: 34,4 %).²⁹⁴

De mineures compositions en cendres totales et azote ont été quantifiées dans les deux espèces.

Concernant les monosaccharides, outre le glucose (> 42 g/100 g) on recense majoritairement des xyloses (Ll: 6,94 et Cp: 13,26 g/100g). Ce qui suggère la présence de xylanes comme hémicelluloses majoritaires. Le bois de *Carapa procera* présente plus de mannose (Ll : 0,12 et Cp : 2,26 g/100 g), d'acide galacturonique (Ll : 0,65 et Cp : 1,18 g/100g) et donc logiquement plus de rhamnose (Ll : 0,25 et Cp : 0,58 g/100g). Cette composition en monosaccharides est généralement attribuée aux essences feuillues.

IV-1.1 Composition chimique des extractibles

Les proportions d'extractibles lipophiles des deux espèces sont inférieures à 0,5 %. Elles sont proches de celles des fibres utilisées pour la fabrication du papier, comme le kenaf, le chanvre, l'abaca, et le lin.²⁹⁵

Les composés qui forment ces extractibles bien qu'étant similaires pour les deux espèces présentent quelques différences dans leur abondance. Le tableau 13 ci-dessous donne les résultats des composés, obtenus après dérivatisation et élution par CG/MS.

Tableau 13: Extractibles obtenus par le dichlorométhane des bois de *Lophira lanceolata* et de *Carapa procera* par CG/MS

Familles	Composés	Tr(min)	Ll	Cp
Acides gras (acide)				
	Hydroxyisocaproïque	16,02	Abs	3,04
	Ricinoleïque	16,22	Abs	1,12
	Palmitique	16,72	17,48	8,35
	Heptadecanoïque	16,83	0,33	Abs
	Linoléique	17,35	4,47	2,07
	<i>trans</i> -vaccenique	17,37	Abs	3,50
	(E)-Elaidique	17,39	8,32	Abs
	Myristique	17,51	Abs	1,68
	Stéarique	17,53	5,84	1,02
	(E)-9-Octadecenoïque	17,85	0,79	2,25
	Behénique	20,41	0,32	0,59
	(Z)-13-Docosénoïque	23,82	0,43	Abs
	11-Eicosénoïque	21,21	Abs	0,51
	Lignocérique	22,16	Abs	0,58
Total			37,97	24,70
Alcools aliphatiques				
	2,3-diméthyl hexan-2-ol	2,50	1,72	2,49
	Hexadécen-1-ol, <i>trans</i> -9-	14,77	0,72	Abs
	Nonan-1-ol	15,31	Abs	0,83
	Hexadécen-4-ol	15,52	0,54	
	Hexadécen-1-ol	16,09	1,26	1,70
	tert-Hexadécanol	17,11	0,44	Abs
	Alcool oléique	17,29	1,22	1,97
	Octadécen-1-ol	17,45	0,84	1,27
	Alcool palmitique	17,60	0,44	Abs
	Alcool lignocérique	18,91	2,27	Abs
	Octacosan-1-ol	20,14	1,41	Abs
	Hexadécen-2-ol	24,22	0,32	Abs
Autres alcools				
	Erythritol	11,51	1,01	Abs
	Xylitol	13,92	0,60	Abs
	Total		12,78	8,27
Hydrocarbures				
	Docos-1-ène	17,73	5,74	Abs
	Pentatriacont-17-ène	19,30	0,28	Abs
	Heptacosane	21,79	1,08	0,75
	Squalène	22,00	0,50	
	Octacosane	21,83	Abs	0,89
	Tétratriacontane	22,93	Abs	1,12
	Hentriacontane	24,27	Abs	0,89
	Nonacosane	25,54	Abs	0,68
Total			7,60	4,34

Esters et glycerides				
	Acrylate de n-Lauryl	13,81	2,16	Abs
	1-Heneicosyl formate	17,03	0,35	Abs
	Linoleate d'isopropyl	17,34	Abs	1,87
	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester ou DEHA	18,88	2,86	Abs
	1,3-Dipalmitine	19,89	0,76	Abs
	1-Monopalmitine	19,99	1,07	Abs
	Iso-allocholate d'éthyl	20,64	0,25	Abs
	(Z) 9-octadecenoic acid- 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	21,22	1,70	Abs
	2,3-Dihydroxypropyl elaidate	21,30	2,55	Abs
	9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-[hydroxy]-1-[hydroxymethyl]ethyl ester, (Z,Z,Z)-	21,37	0,64	Abs
	monostearin	21,53	0,23	Abs
	1-Monolinoleoylglycerol	22,15	1,49	1,39
Total			14,08	3,26
Terpénoïdes et tocochromanols				
	Cholesterol	26,01	Abs	0,61
	Campesterol	27,24	1,42	6,67
	Stigmasterol	27,55	3,79	8,65
	γ -Sitosterol	28,23	1,56	2,19
	β-Sitosterol	28,38	3,63	24,65
	Lupeol	29,43	0,45	Abs
	Estra-1,3,5(10)-trien-17 β -ol	18,72	1,22	Abs
	Lanosta-8,24-diene-3,22-diol	25,08	0,20	Abs
	Cholesta-22,24-dien-5-ol, 4,4-dimethyl-	27,40	Abs	0,96
	β -Amyrin	28,77	0,67	Abs
	4,6,8(14)-Cholestatriene	20,34	0,29	Abs
	Lanost-8-ene-3 β ,7 α -diol, 3-acetate	25,97	Abs	0,80
	20-Hydroxy-5 α -pregnan-18-oic acid γ -lactone	32,77	1,07	Abs
	(+)- α -Tocopherol	25,90	0,52	Abs
Total			14,82	44,53
Total extractibles			74,47	76,82

Les pourcentages des composés sont évalués proportionnellement à l'aire des pics élués. Les résultats montrent des compositions en extractibles très différentes: les extractibles de bois de *Lophira* sont essentiellement constitués d'acides gras (Ll : 37,97 et Cp : 24,70 %) alors que ceux du *Carapa* sont majoritaires en composés terpéniques et tocochromanols (Ll : 14,82 et Cp : 44,53 %).

Les acides palmitique (Ll : 17,48 et Cp : 8,35 %), (*E*)-élaïdique (Ll : 8,32 % et Cp : ND), stéarique (Ll : 5,33 et Cp : 1,02 %) et linoléique (Ll : 3,64 et Cp : 2,07 %) sont majoritaires. Les acides hydroxycaproïques (Cp : 3,04 %), (*E*)-vaccénique (Cp : 3,50 %),

ricinoléique sont seulement quantifiés dans les extractibles de Carapa alors que le (*E*)-9-octadecenoïque est faiblement représenté dans ceux du *Lophira lanceolata*.

Récemment, Jayashree *et al* (2011) ont montré que les acides gras de bois intervenaient favorablement dans la protection des espèces ligneuses contre la dégradation fongique.²⁹⁶ A cela, d'autres travaux ont prouvé l'apport bénéfique des acides linoléiques et *trans*-vacceniques dans la semence de *Bifidobacterium animalis subsp. Lactis*, souches microbiennes utilisées dans la lutte contre les maux gastroentérites et le syndrome de Crohn.²⁹⁷

Outre les acides gras, on note également une prédominance des extractibles de Carapa en β -sitosterol (Ll : 3,63 et Cp : 24,65 %), stigmasterol (Ll : 3,79 et Cp : 8,65 %), campesterol (Ll : 1,42 et Cp : 6,67 %). Ces composés stéroliques, déjà retrouvés au niveau d'autres essences ligneuses sont reconnus comme étant hypocholestérolémiants.^{298,299}

De même, les extractibles de Lophira se caractérisent par leur teneur en cires, en composés esters (Ll : 14,08 et Cp : 3,26 %) comme l'acrylate de n-lauryl (Ll : 2,16 %), le DEHA (Ll : 2,86 %), le 2,3-dihydroxypropylelaidate (Ll : 2,55 %), et le 1-monolinoleoylglycerol (Ll : 1,49 et Cp : 1,39 %).

Les alcools aliphatiques (Ll : 13,12 et Cp : 8,27 %) comme le 2,3-dimethylhexan-2-ol, l'hexadecan-1-ol, les alcools oleyle et lignocérique, les hydrocarbures (Ll : 7,60 et Cp : 4,34 %) tout comme des alcanes à longue chaîne (uniquement quantifiés dans les extractibles de Carapa (3,58 %) ont également été obtenus dans des proportions diverses.

De tels composés avaient déjà été quantifiés tant au niveau des résineux que des feuillus.^{300,301,302,303}

IV-1.2 Extraction et caractérisation des hémicelluloses

Les hémicelluloses obtenues par précipitation dans l'éthanol des deux espèces de bois ont été caractérisées par RMN du proton et du carbone ¹³C puis par FTIR. Leurs masses moléculaires par nombre (Mn) et poids (Mw) ainsi que le degré de polymérisation (PD) ont également été déterminés. Enfin, les propriétés thermiques ont été étudiées ainsi que

les monosaccharides principaux, caractérisés par chromatographie ionique (Cf. courbes en annexe).

IV-1.2.1 Monosaccharides des hémicelluloses

Les hémicelluloses forment une grande variété de polysaccharides. Leur structure peut varier selon l'espèce ou la partie de la plante extraite. Toutefois, on admet qu'elles sont constituées généralement d'une chaîne de glucose (bêta 1-4) et de courtes chaînes latérales d'unités de pentoses (xylose et arabinose), d'hexoses (glucose, galactose, mannose), d'acides hexuroniques (acides (méthyl) glucuroniques et galacturonique) et de déoxyhexoses (rhamnose et fucose). La proportion et la composition de ces éléments peuvent également varier suivant la méthode d'extraction.²⁵⁷

Les résultats de la composition en monosaccharides des hémicelluloses des bois des deux espèces, obtenus par hydrolyse basique NaOH (17,5 %) puis par précipitation dans l'éthanol sont présentés dans le Tableau 14 ci-dessous.

Les proportions ont été déterminées par chromatographie ionique, excepté le cas de l'acide méthylglucuronique pour lequel les valeurs données ont été obtenues à partir des données RMN ¹H, par intégration des pics.

Tableau 14: Monosaccharides des hémicelluloses précipitées des deux espèces étudiées

		<i>Lophira lanceolata</i> (Ll)	<i>Carapa procera</i> (Cp)
Composés		%	
Fucose		0,09±6,26E-4	0,05±2,18 ^E -4
Rhamnose		0,35±0,01	0,64±1,24 ^E -3
Arabinose		0,97±0,01	0,73±3,98^E-3
Galactose		1,49±0,01	1,09±4,66 ^E -3
Glucose		15,27±0,15	3,42±2,88 ^E -3
Xylose		79,29±0,83	88,23±0,54
Mannose		1,93±0,04	5,06±0,24
Acides uroniques	galacturonique	0,48±0,01	0,64±4,30 ^E -3
	glucuronique	0,09±3,77E-3	0,05±2,30 ^E -3
	méthylglucuronique (par RMN du ¹ H)	21,14	20,67

Le xylose (Ll : 79,29 et Cp : 88,23 %) ainsi que l'acide méthylglucuronique (Ll : 21,14 et Cp : 20,67 %) sont les monosaccharides majoritairement obtenus pour les deux types d'hémicelluloses. Ils sont obtenus selon les ratios molaires Xylp/MeGlcA 4,85 et

5,52 respectivement pour Ll et Cp. Un tel profil en monosaccharides permet de dire que les hémicelluloses des deux essences sont majoritairement constitués de *glucuronoxylanes* (ou *4-O-methylglucurono-β-D-xylanes*) différemment substitués.³⁰⁴

La proportion de glucose (15,27 %) particulièrement élevée observée pour Ll, comparée à celle de glucuronoxylanes d'autres espèces pourrait s'expliquer par la présence d' α -glucanes (amidon). Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant (§ IV-1.2.2). Les teneurs en mannose suggèrent que le bois de Cp recèle des quantités de glucomannanes plus importantes que le bois de Ll. Des proportions mineures d'arabinose (Ll : 0,97 et Cp : 0,73%), de galactose (Ll : 1,49 et Cp : 1,09 %) et de deoxyhexose (<0,7 %) ont également été observées au niveau des deux hémicelluloses.

IV-1.2.2 Caractérisation par RMN, SEC, FTIR et Thermogrammes

Afin de mieux identifier ces hémicelluloses, nous les avons caractérisées par résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).

Leurs poids moléculaires (Mw et Mn) ainsi que leurs propriétés thermiques ont également été établis respectivement par Chromatographie d'Exclusion Stérique et par tracé des courbes ATG (Analyse ThermoGravimétriques).

a) Analyse FTIR

Les spectres des deux types d'hémicelluloses sont présentés sur la Fig. 28. Seules sont présentées les parties entre 200 et 2000 cm^{-1} . Ces spectres confirment le fait que les hémicelluloses des deux bois sont de même type. Ils présentent des bandes d'adsorption caractéristiques (presque identiques) des xylanes substitués.

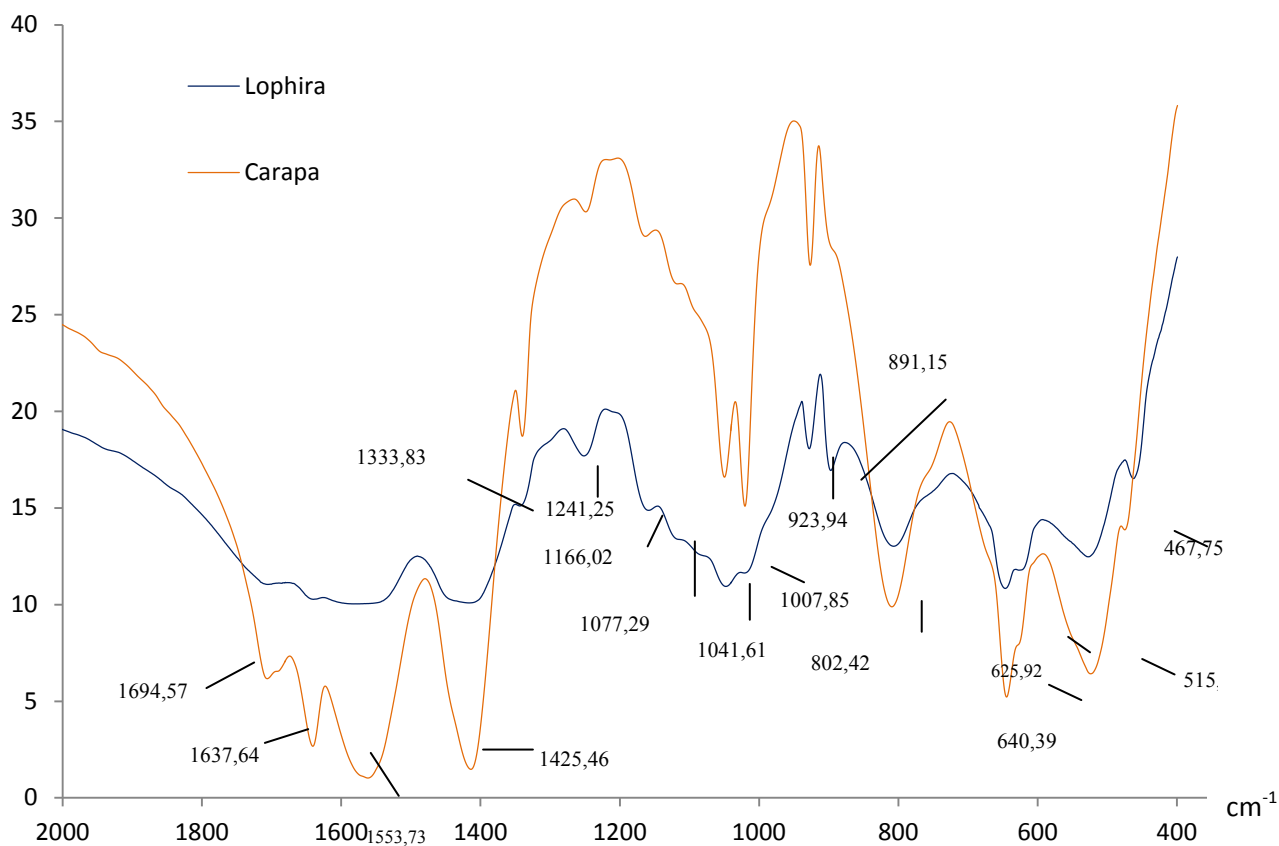


Fig. 28 : Spectres FTIR d'hémicelluloses extraits de bois de *Carapa procera* et *Lophira lanceolata*

On peut déduire (Tableau 15) que :

Tableau 15: Bandes d'adsorption caractéristiques des hémicelluloses des bois étudiées

Absorption (cm ⁻¹)	Type de vibration ^{305,306}
<i>Carapa p.</i>	
3454,66	O-H
2996	Liaisons d'étirement C-H et -CH ₂ -
2246,20	C=O acide uronique
1694,57	C=O non conjugué,
1637,64	C=O conjugué
1553,73	C=O sel d'acide, vibration symétrique
1425,46	Liaisons d'étirement symétrique -COO ⁻
1333,83	C-O-C, C-C
1166,02	CH ₂ symétrique, -OH, CH
1077,29	C-O, cycle, C-C,
1041,61	C-O, OH, vibrations de cycle, C-O-C
923,94	CH glycosidique (β), vibrations du cycle

- Les bandes d'adsorption maximales respectivement à 1041,61 et 1049 cm^{-1} (moins intense) pour les hémicelluloses de *Carapa p.* et *Lophira l.* correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons de cycle et des liaisons C-OH des xylanes de type β -(1 $\rightarrow$ 4).³⁰⁷
- Les bandes intenses à 891,15 et 923,94 cm^{-1} (Carapa) puis vers 928 cm^{-1} (Lophira) correspondent aux vibrations des liaisons anomériques α et β .
- Il a été précédemment montré que l'intensité des bandes entre 900 et 990 cm^{-1} était influencée par la substitution des unités *D*-xyloses d'unités arabinoses.³⁰⁸ Ce qui justifie la différence d'intensité, en accord avec les proportions de ces sucres, des bandes des spectres FTIR de deux hémicelluloses.
- les bandes à 1637,64 et 1640 cm^{-1} respectivement pour *Lophira l.* et *Carapa p.* correspondent à l'eau résiduelle absorbée.²⁴⁸
- Les bandes se chevauchant entre 1000-1200 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-C et celles glycosidiques C-O-C.³⁰⁹
- L'absence d'un signal à 1730 cm^{-1} dans les deux spectres révèle la saponification des liaisons esters durant l'extraction des hémicelluloses réalisée en milieu basique.³¹⁰
- L'absence des bandes caractéristiques des vibrations aromatiques des résidus de lignine à 1520 et 1330 cm^{-1} montrent l'effet délignifiant du chlorite de sodium.³¹¹

b) analyse RMN

Du point de vue structurel, l'analyse par spectroscopie RMN peut procurer des informations intéressantes sur les hémicelluloses.

La fig. 30 ci-dessous présente les déplacements chimiques obtenus par RMN du proton (A et B, respectivement des bois de *Carapa procera* et *Lophira lanceolata*) et du carbone ^{13}C (bois de Ll) puis par couplage COSY (bois de *Lophira lanceolata*) des hémicelluloses obtenus.

Les spectres ^1H , A et B des hémicelluloses de Ll et Cp sont pratiquement superposables. Ils définissent clairement les déplacements chimiques des protons souvent attribués aux hémicelluloses de type *4-O-methylglucurono- β -D-xylanes* (Tableau 15 et fig. 29).

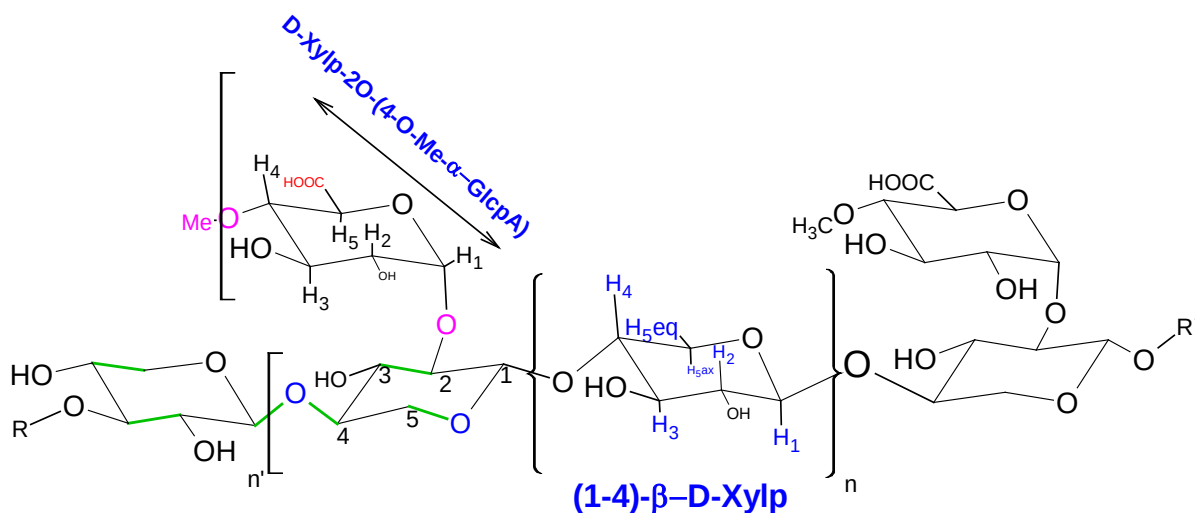


Fig. 29: 4-O-méthylglucuronoxylane (GX)

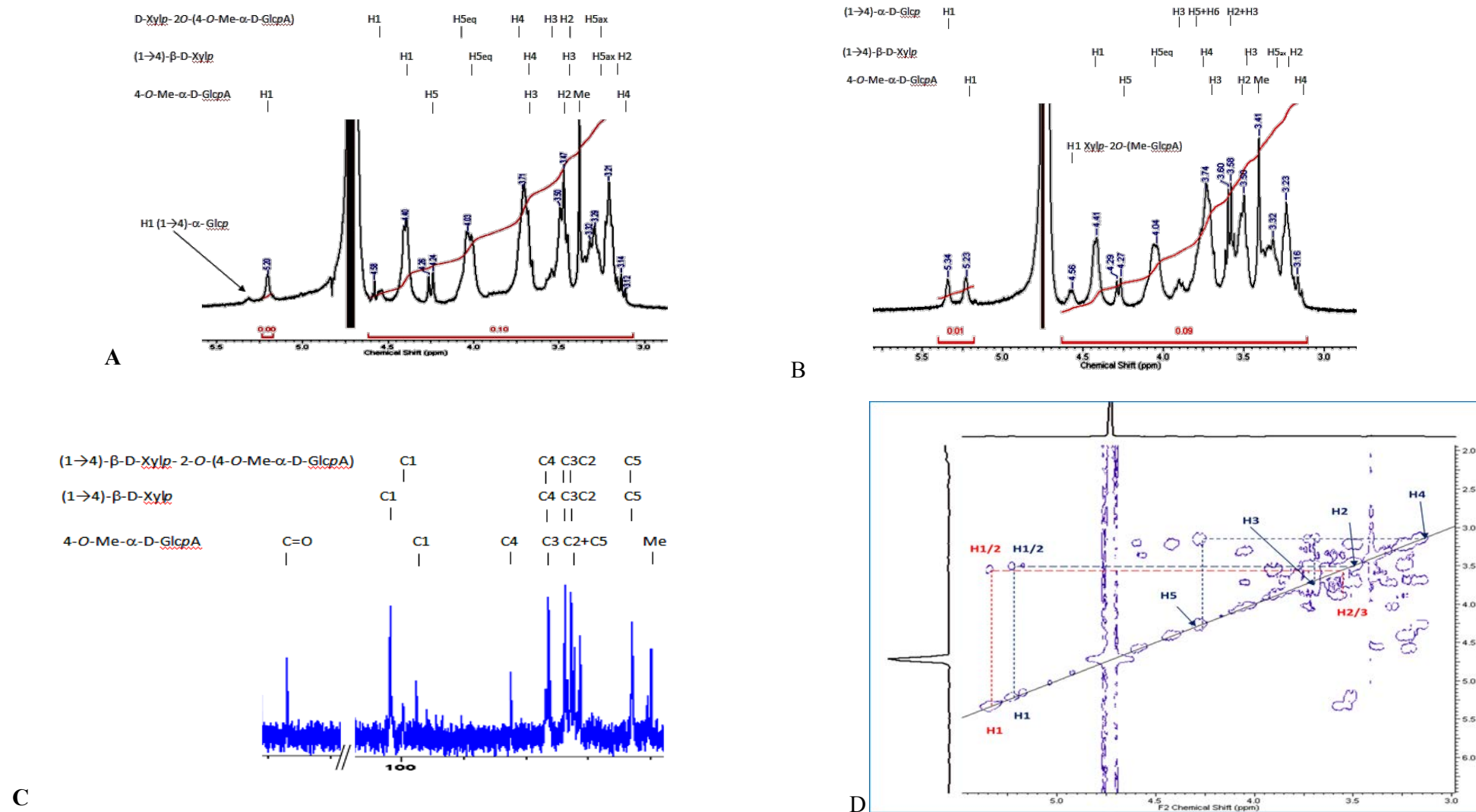


Fig.30: Spectres RMN ^1H des hémicelluloses dans le D_2O de bois des espèces étudiées

A: spectres ^1H d'hémicelluloses de bois de Carapa ; **B:** spectres ^1H d'hémicelluloses de bois de Lophira; **C:** spectres ^{13}C d'hémicelluloses de Lophira I.;

Valorisation chimique de la biomasse oléagineuse d'origine béninoise: *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*

Les signaux intenses observés à 4,7 ppm aussi bien pour Ll que pour Cp sont dus à l'eau résiduelle HDO d'analyse.

On observe également des signaux de forte intensité entre 3,1 et 4,5 ppm. En se basant sur les données de la littérature, on peut valablement attribuer les pics à 4,4 (4,4 ppm) ; 3,4 (3,3 ppm) puis 4,1 (4,0) ppm aux protons H₁, H₅ axial et H₅ équatorial des groupements (1→4)-β-D-Xylp de *Lophira l.* (respectivement de *Carapa p.*) (Tableau 16). Le pic à 5,2 ppm tant pour Ll que pour Cp permet de mettre en exergue le proton H₁ des acides uroniques 4-O-Me-α-D-GlcpA reliés aux unités xyloses.³¹²

Tableau 16: Attribution des pics des spectres RMN ¹H et ¹³C des hémicelluloses des deux espèces

Position	<i>Lophira lanceolata</i>			¹³ C δ(ppm)	<i>Carapa procera</i>	
	¹³ C δ(ppm)	¹ H δ(ppm)			¹ H δ(ppm)	
		(1→4)-β-D-Xylp	4- <i>O</i> -Me-α-D-GlcpA		(1→4)-β-D-Xylp	4- <i>O</i> -Me-α-D-GlcpA
1	101,6	4,4	5,2	101,6	4,4	5,2
2	72,6	3,3	3,5	73,6	3,2	3,5
3	73,3	3,5	3,6	76,5	3,5	3,7
4	76,3	3,8	3,1	82,4	3,7	3,1
5ax	62,9	3,4	4,2	62,9	3,3	4,3
5eq	-	4,1	-	-	4.0	-
6	176,5	-	-	176,8	-	-
OMe	59.8	3.4	-	57.41	-	3.4

D'autres signaux à 3,8 ppm (3,7 ppm), 3,5 et 3,2 ppm (3,3 ppm) peuvent être attribués aux protons H₄, H₃, et H₂ des unités Xylp respectivement. Les protons méthyliques du groupement acide 4-O-methyl-D-glucuronique ont un déplacement à 3,4 ppm.³¹³

Toutefois, il est à signaler pour les deux essences un déplacement chimique à 5,34 ppm, intense dans le cas de *Lophira* et beaucoup plus faible pour *Carapa*. Ce signal fortement déblindé est très généralement absent des xylanes de résineux et de feuillus. La présence sur ce signal déblindé peut s'expliquer par :

- soit la présence de polysaccharides α-glycosidique (la région anomérique: α- = 4.9 -5.6 ppm ; β- =4.3-4.9 ppm.
- soit la présence de xylanes non conventionnels ramifiés.

En effet, Shatalov et coll. ont décrit un xylane extrait de *Eucalyptus globulus* présentant également un signal supplémentaire en RMN du proton à 5.28 ppm. Ces auteurs ont montré par une étude RMN 2D COSY, qu'il s'agissait d'un glucuronoxylane inhabituel dont les résidus méthylglucuronate étaient substitués en O2 par des résidus α -D-galactose.

Un déblindage du signal H₂ des résidus méthylglucuronate substitués en O2 de 0.32 ppm a été observé (δ H₂ = 3.92 ppm).

Les spectres RMN ¹³C des deux essences ont des pics similaires (spectre C de la fig.30). Ils permettent de confirmer les structures 4-O-méthylglucuronoxylanes des hémicelluloses des deux espèces. Les pics intenses déblindés vers 176 ppm correspondent au groupement carboxyle et ceux vers 60 ppm aux signaux de groupement méthyle. Les signaux à 101,6 ; 73,3; 76,3 (101,6 ; 76,5 et 82,4 pour Cp)) ppm correspondent respectivement aux carbones C1, C3 et C4 des unités β -D-xylose.³¹⁴

L'étude RMN COSY (Cf. spectre D de la fig. 30), réalisée à partir des hémicelluloses de Lophira et le spectre 2D fait apparaître clairement que le signal à 5.34 ppm est corrélé avec un signal à 3.55 ppm excluant une substitution des motifs méthylglucuronate en O2.

Il apparaît donc que le signal RMN ¹H à 5,34 ppm pourrait être attribué à des α glucanes. Cette hypothèse est en accord avec les teneurs en sucres simples établies par Chromatographie Ionique. En effet, les rapports d'intégration du signal RMN ¹H vers δ = 5,3 ppm avec celui du proton anomérique du xylose (δ = 4.40 ppm) permettent d'estimer des teneurs en glucanes des hémicelluloses de Lophira et de Carapa de 19,67 % net 2,6 % respectivement, ces valeurs étant relativement proches de celles établies par dosage chromatographique (15.27 % et 3.42 % respectivement).

c) Analyse des poids moléculaires par SEC

Les distributions de masses des hémicelluloses précipitées dans l'éthanol, ont été étudiées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Les chromatogrammes obtenus (cf. Annexes 8) montrent une distribution unimodale témoignant de l'homogénéité des hémicelluloses. Les poids moléculaires (M_w), les nombres (M_n) et la polydispersité (M_w/M_n) des deux hémicelluloses ont été calculées (Tableau 17).

Les hémicelluloses de L1 et Cp ont des poids moyens respectifs relativement proches de 53064 et 56466 Da alors que les M_n se situent entre 40906 et 37448 Da. Par un prétraitement alcalin plus doux (NaOH, 4 %), Wei *et al.* (2013) ont obtenu des poids moléculaires plus élevés en extrayant des hémicelluloses de différentes espèces d'Eucalyptus. Ceci confirme le fait que les poids moléculaires des hémicelluloses dépend des espèces, les extractions ayant été réalisées dans les mêmes conditions.³⁰⁴ En outre, les hémicelluloses de nos essences ont une distribution de poids moléculaire étroite correspondant aux indices de polydispersité de 1,30 et 1,51 respectivement pour Cp et Lp.

Comparés à des méthylglucuronoxylanes décrits dans la littérature, les hémicelluloses de L1 et Cp ont des poids moléculaires relativement plus élevés que celles isolées de fibres de palme (33290 Da), de blé (28650 Da) et de riz (25030 Da).

Tableau 17: Poids moléculaires des hémicelluloses de bois des espèces étudiées

	Cp	L1
Tr (min)	21,51	20,42
M_n (Da)	40906	37448
M_w (Da)	53064	56466
Polydispersité	1,30	1,51

d) Analyses des propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des hémicelluloses précipitées sont présentées sur les thermogrammes de la fig. 31. On y retrouve les courbes d'analyse thermogravimétriques (ATG) et leur courbe différentielle (DTG).

La superposition des deux types de courbes confirme que les hémicelluloses sont de même type et présentent une même dégradation thermique.

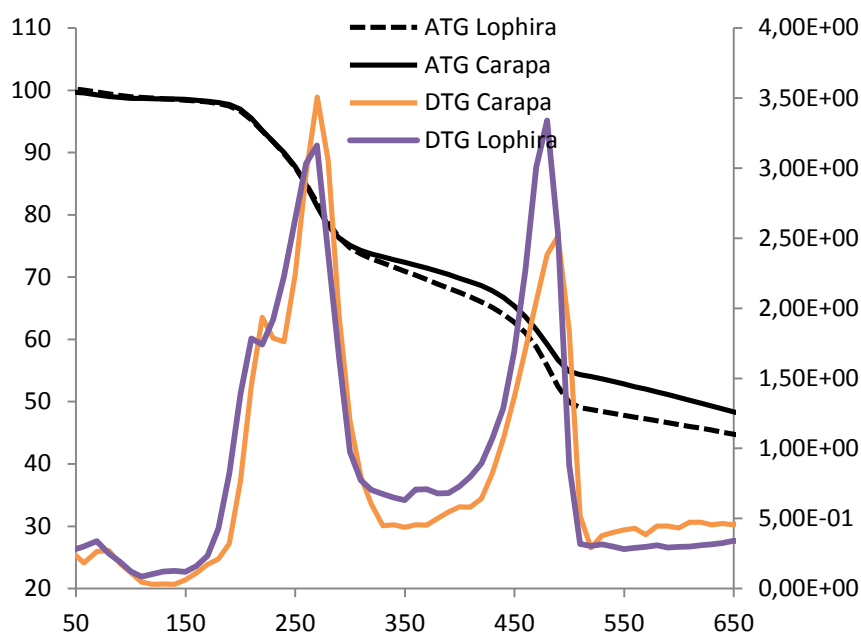


Fig. 31: Thermogrammes ATG et DTG des hémicelluloses de bois de *Carapa procera* et *Lophira lanceolata*

Différentes zones sont observées :

- La première (<100°C) est caractéristique des eaux résiduelles dont les bandes d'adsorption FTIR avaient précédemment été observées.
- Les pics entre 200 et 330°C correspondent aux dégradations des méthylglucuronoxylanes, reconnus thermolabiles.

Ces températures de dégradation renseignent sur le degré de substitutions élevé des hémicelluloses.³¹⁵

En effet, on observe que les hémicelluloses de Cp (23 %) sont dégradées à une température moins élevée (269°C) que celles (25 %) de Lp (279°C). Ce constat s'accorde avec le fait que le ratio MeGlc/Xyl, précédemment calculé, soit plus élevé pour les hémicelluloses de Carapa.

- Un épaulement à 219,81°C pour Carapa et 209,83°C pour Lophira ; caractéristique des hémicelluloses alcalis, a été observé.³¹⁶

- Des pics de dégradation correspondant à 12 et 13 % de perte de masses pour *Lophira* et *Carapa* ont été respectivement observés à 473,73 et 489,73°C. Des constats similaires sur la dégradation des hémicelluloses avaient déjà été formulés dans la littérature et ces signaux pourraient correspondre aux produits de décomposition des méthylglucuronoxylanes.^{50,317}

IV -2 Composition chimique pariétale des tourteaux des deux espèces

Les tourteaux issus de la délipidation des graines de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera* n'ont pas encore fait l'objet d'études spécifiques. Et pourtant des travaux mentionnent l'intérêt croissant qui est porté pour ses résidus agroforestiers lorsque leur composition pariétale est connue.

Nous avons évalué la composition chimique des tourteaux des deux espèces. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 18 ci-dessous.

Tableau 18: Composition chimique des tourteaux de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*

Composition (g/100g)		<i>Lophira lanceolata</i> (Ll)	<i>Carapa procera</i> (Cp)
Extractibles	Dichlorométhane	12,06±0,55	18,94±0,30
	Toluène-Ethanol	17,68±0,11	3,71±0,22
Holocelluloses		29,88±1,36	35,34±0,23
Monosaccharides	Fucose	0,28±3,23E-3	0,78±0,01
	Rhamnose	1,01±2,38E-3	1,98±0,01
	Arabinose	3,56±0,01	8,75±0,03
	Galactose	4,58±0,04	17,31±0,04
	Glucose	80,26±0,54	49,65±0,08
	Xylose	1,29±0,01	3,14±8,20E-4
	Mannose	1,85±0,01	3,30±0,01
Acides uroniques	galacturonique	6,75±0,08	14,37±0,25
	glucuronique	0,41±1,56E-3	0,70±1,38E-3
Lignines		24,43±0,30	33,28±0,34
Cendres totaux		3,00±0,66	8,35±0,12
Azote		5,53±0,14	3,64±0,04

De l'analyse de ces résultats, on peut déduire que les tourteaux de *Carapa* présentent cinq fois plus d'extractibles lipophiles (18,94 %) que polaires tandis que les tourteaux de *Lophira* sont plus riches en extractibles solubles dans l'éthanol (17,68 contre 12,06 %). De façon globale, on obtient plus de composés extractibles pour les tourteaux de *Lophira* (29,74 %) que pour ceux de *Carapa* (22,65 %). Les compositions

chimiques de ces composés non structuraux de tourteaux de *Lophira* ont été évaluées (Tableau 18).

En outre, les deux types de tourteaux ont montré une composition en holocellulose (Cp : 35,34 % L1 : 29,88 %) et lignine (Cp : 33,28 % L1 : 24,43 %) différentes.

On observe d'importantes différences quant à la composition en sucres simples. De façon plus représentative, glucose (Cp : 49,65 % ; L1 : 80,26 %), galactose (Cp : 17,31 % L1 : 4,58 %) et xylose (Cp : 3,14 % ; L1 : 1,29 %) sont les monosaccharides les plus quantifiés. Néanmoins, mannose (Cp : 3,30 et L1 : 1,85 %) et acides uroniques dont l'acide galacturonique (Cp : 14,37 et L1 : 6,75 %) sont beaucoup plus présents dans les tourteaux de Cp. Ces résultats pourraient indiquer que ces tourteaux sont riches en substances pectiques.

Une caractérisation des extractibles polaires de tourteaux de *Lophira*, par GC-MS, révèle également une forte présence de sucres et monosaccharides comme le β -D-xylose (14,1 % ; et son homologue α , 2,89 fois moins quantifié); le 4-O- β -Galactopyranosyl-D-mannopyranose (11,07 %), le D-pinitol (7,19 %) et le β -D-Allose (3,61 %).

Les extractibles lipophiles (Tableau 19) ont plutôt révélé une présence d'acides carboxyliques comme les acides palmitique (27,13 %), myristique (6,61 %), oléique (4,50 %) et béhénique (2,09 %), d'esters comme l'acétate de 2,4,4-triméthylpentyle (31,99 %) et d'isoprénoides comme le γ -sitostérol (5,36 %) et son isomère β (3,32 %).

Cette composition est différente de celle observée pour les bois des deux espèces. Elle confirme le fait que les compositions chimiques de ces composés dépendent du type d'essence, de sa partie extraite ainsi que d'autres paramètres tels que le lieu, la période de récolte et le procédé d'extraction.^{300,318}

Tableau 19: Extractibles des tourteaux de *Lophira* extraits au dichlorométhane (DCM) et au mélange éthanol-toluène (1 :2 ; V/V)

		Tr (mn)	DCM (%)	Eth/Tol (%)
Alcool	Neopentyl glycol	2,42	Abs	2,31
	4,4,6-Trimethyl-cyclohex-2-en-1-ol	9,57	1,2	Abs
Sucres	DL-Arabinitol	2,57	1,94	Abs
	1,5-Anhydro-D-sorbitol	14,46	Abs	1,09
	Ebericol	14,55	Abs	0,74
	β -D-Mannopyranoside, methyl	14,62	Abs	0,52
	D-Fructose	14,72	Abs	0,44
	D-(-)-Fructofuranose	14,79	Abs	0,55
	D-(-)-Fructopyranose	14,84	Abs	1,11
	Glucofuranoside, methyl	15,42	Abs	0,49
	β -D-(+)-Talopyranose	15,48	Abs	1,14
	α -D-Mannopyranose	15,75	Abs	0,68
	D-Pinitol	16,3	Abs	7,19
	α -D-Glucopyranoside- β -D-fructofuranosyl	20,24	Abs	0,64
	D-(+)-Turanose	20,29	Abs	1,1
	Lactulose	21,31	Abs	0,54
	Maltose	27,59	Abs	1,51
	4-O- β -Galactopyranosyl-D-mannopyranose	27,74	Abs	11,07
	D-(+)-Cellobiose	27,99	Abs	0,89
	Galactinol,	28,17	Abs	1,69
	β -D-Allopyranose	28,69	Abs	3,61
	2- α -Mannobiose	28,78	Abs	2,41
	α -D-Xylopyranose	29,13	Abs	4,87
	Methyl α -D-mannopyranoside	29,44	Abs	6,01
	2-Deoxy-D-erythro-pentopyranose	29,64	Abs	1,97
	1-O-methyl- α -D-Glucopyranoside,	29,76	Abs	5,38
	β -D-Xylopyranose	29,99	Abs	14,1
	β -DL-Lyxopyranose	31,28	Abs	1,19
	β -D-(-)-Ribopyranose	31,53	Abs	1,19
	2-deoxy-D-ribonic acid	31,99	Abs	1,07
Acides	Benzoïque	6,96	Abs	2,9
	Pelargonique	8,39	1,42	Abs
	Palmitique	16,12	27,13	Abs
	Myristique	16,71	6,61	3,11
	Oléique	17,36	4,5	Abs
	Stéarique	17,5	1,8	Abs
	(E)-9-Octadecenoïque	17,84	1,2	3,44
	Behénique	20,41	2,09	Abs
Esters	Acetic acid, 2,4,4-trimethylpentyl ester	2,42	31,39	Abs
	Acetic acid, butyl ester	2,61	1,45	Abs
	1,2-Dipalmitin	8,47	0,76	Abs

	18-Hydroxy-9-oxo-octadécanoate de méthyle	11,54	1,64	Abs
	Tétradécanoate de méthyle	15,86	1,19	Abs
	Palmitate d'éthyle	16,37	2,5	Abs
	Ethyl Oleate	17,56	1,04	Abs
	Benzoic acid, 1-methylpropyl ester	19,28	Abs	0,87
	monolinolein	28,49	Abs	1,14
	1-Monolinoleoylglycerol	30,46	Abs	3,13
	Linolenic acid, ethyl ester	30,77	Abs	1,74
Lactone	2-Deoxy-arabino-hexonic acid, 1,4-lactone	14,38	Abs	0,83
	γ -Palmitolactone	17,2	1,51	Abs
	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-tridecyl-	17,41	1,79	Abs
Isoprénoides	Cholesta-3,5-diene	14,23	Abs	0,66
	γ -Sitosterol	28,22	5,36	Abs
	β -Sitosterol	28,37	3,32	Abs
	Lycopene, 1,1',2,2'-tetrahydro-1,1'-dimethoxy-, all- trans-	30,29	Abs	1,77
	Epitestosterone glucuronide	31	Abs	1,24

IV -2.2 Extraction et caractérisation des hémicelluloses

Les hémicelluloses obtenus après prétraitement alcalin (NaOH, 17,5 %) de l'holocellulose puis précipités dans l'éthanol ont été caractérisées par leur composition en monosaccharides, par RMN du proton et du carbone ^{13}C , par FTIR puis leur poids moléculaire et propriétés thermiques évaluées.

a) Monosaccharides des hémicelluloses

Le Tableau 20 présente les compositions en sucres simples des deux hémicelluloses.

Tableau 20: Monosaccharides (%m/m) des hémicelluloses précipitées des deux espèces étudiées

		<i>Lophira lanceolata</i>	<i>Carapa procera</i>
Composés %			
	Fucose	0,96 $\pm$ 8,61E-4	1,92 $\pm$ 0,03
	Rhamnose	0,12 $\pm$ 2,65E-3	0,31 $\pm$ 0,01
	Arabinose	2,04 $\pm$ 0,01	4,42 $\pm$ 0,11
	Galactose	3,66 $\pm$ 2,31E-3	11,848 $\pm$ 0,32
	Glucose	64,92 $\pm$ 0,01	17,45 $\pm$ 0,38
	Xylose	25,37 $\pm$ 0,01	51,53 $\pm$ 0,96
	Mannose	2,51 $\pm$ 0,03	11,48 $\pm$ 0,11
	galacturonique	0,27 $\pm$ 0,01	0,68 $\pm$ 0,01
Acide	glucuronique	0,15 $\pm$ 8,20E-5	0,36 $\pm$ 0,01
	Methylglucuronique (par RMN du ^1H)	14,82	16,72

Des observations similaires à celles faites sur les sucres neutres des tourteaux sont également faites sur les hémicelluloses qui y sont extraites. Ll et Cp présentent des teneurs élevées en glc (Ll : 64,92 et Cp : 17,45 %) tandis que Cp est plus riche en substances pectiques.

En effet, xylose (Ll : 25,37 ; Cp : 51,53 % m.m); acide methylglucuronique (Ll : 14,82; Cp : 16,72 %), arabinose (Ll : 2,04 ; Cp : 4,42), galactose (Ll : 3,66 et Cp : 11,848 %) et mannose (Ll : 2,51 et Cp : 11,48 %) sont les principaux sucres neutres obtenus. Ce profil peut correspondre à celui des arabino-(4-*O*-methyl-*D*-glucurono)xylanes. Ceci peut se justifier par les proportions mineures d'acide galacturonique (Ll : 0,27 et Cp : 10,68 %) et de rhamnose (0,12 et 0,31 %) obtenues.³¹⁹

La proportion importante de mannose peut s'expliquer par les réactions d'énolisation et d'isomérisation, du *D*-Glucose, possibles au moment du prétraitement alcalin.³²⁰

Les ratios molaires Xyl/MeGlcA sont respectivement de 2,37 et 4,27 pour Ll et Cp. Ils renseignent sur le degré de substitution α -(1 $\rightarrow$ 2) des unités β -(1,4)-*D*-xylopyranose par les groupements acides 4-*O*-methyl- α -*D*-glucuronique. Les substitutions secondaires α -(1 $\rightarrow$ 3) d'unités α -L-arabinofuranose semblent de proportion égale pour les deux types d'hémicellulose puisque leurs ratios Ara/Xyl sont identiques ($\approx$ 0,08).³²¹

Notons toutefois que la composition en monosaccharides des hémicelluloses ne peut suffire pour les caractériser pleinement.

b) Etude des spectres FTIR

Les spectres superposés des deux hémicelluloses, obtenus par Infra Rouge à Transformée de Fourier, sont présentés sur la figure 32.

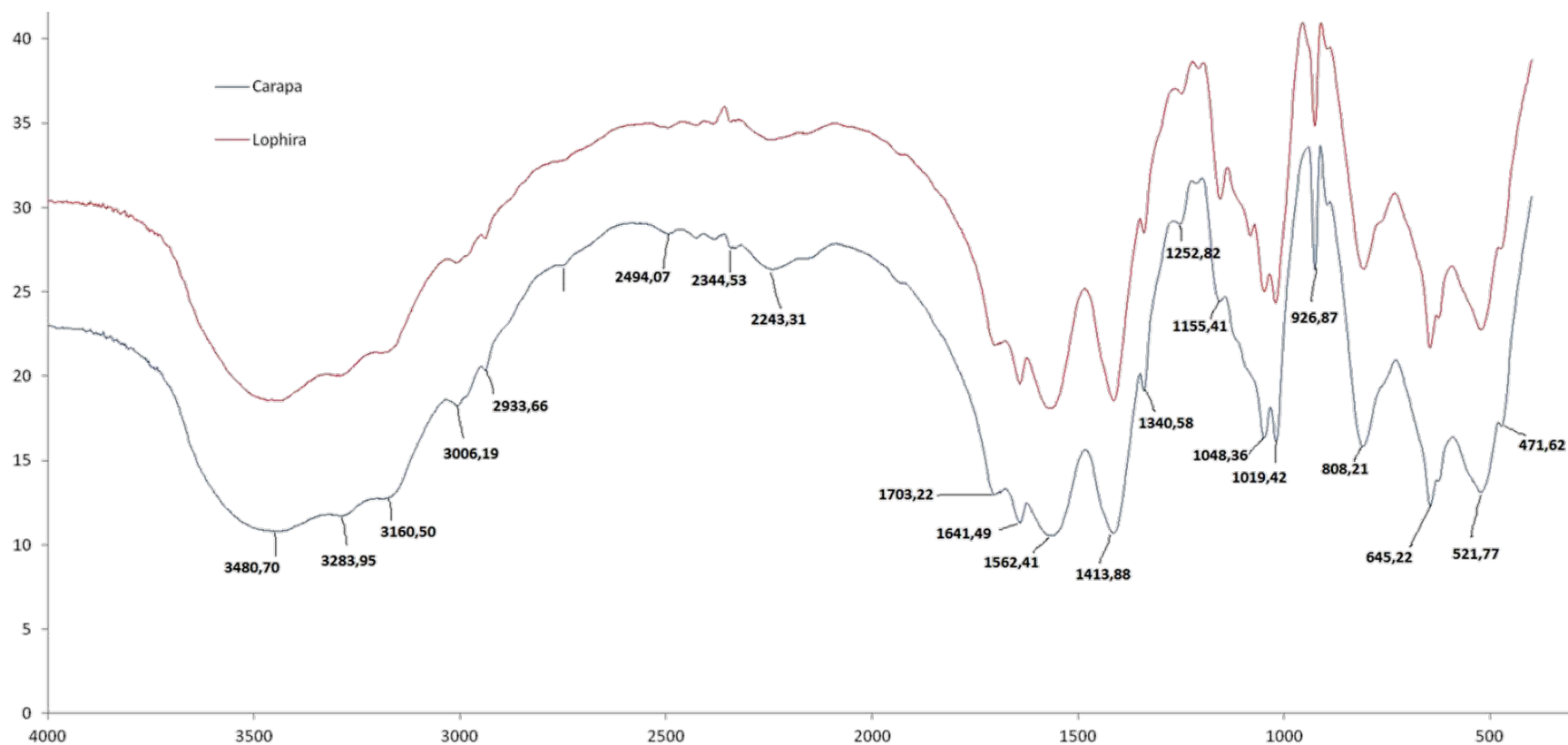


Fig. 32: Spectres FTIR des hémicelluloses de tourteaux de *Lophira l.* et *Carapa p.*

Deux régions caractéristiques sont bien visibles ;

- Entre 4000-2000 cm^{-1} les larges bandes des groupements hydroxyles (vers 3480,7 cm^{-1}) OH et COOH dus aux acides uroniques. Les épaulements vers 2933,66 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.
- Dans la zone dite « empreinte digitale » 1800-800 cm^{-1} , on voit clairement le pic caractéristique des xylanes vers 1048,36 cm^{-1} , associé aux vibrations des liaisons glycosidiques C-O, C-C et C-OH.³¹¹

La substitution par des groupements arabinoses est soutenue par le pic vers 1155,41 cm^{-1} . Les vibrations symétriques et antisymétriques des carboxylates COO^- des acides uroniques sont visibles vers 1413,58 cm^{-1} .

La région d'absorption $<950\text{cm}^{-1}$ correspond à celle anomérique. On observe l'absence des bandes à 1520 et 1330 cm^{-1} , typiques aux vibrations des substances aromatiques correspondant aux lignines. Celle des carbonyles vers 1730 cm^{-1} est également notée. Ces observations montrent que la délignification au chlorite de sodium a complètement saponifié les liaisons esters des hémicelluloses.^{307,322}

c) Etude RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire, du proton particulièrement, est un outil de taille pour élucider les compositions chimiques des xylanes. Les spectres RMN ^1H des protons des hémicelluloses isolées sont présentés sur la figure 33.

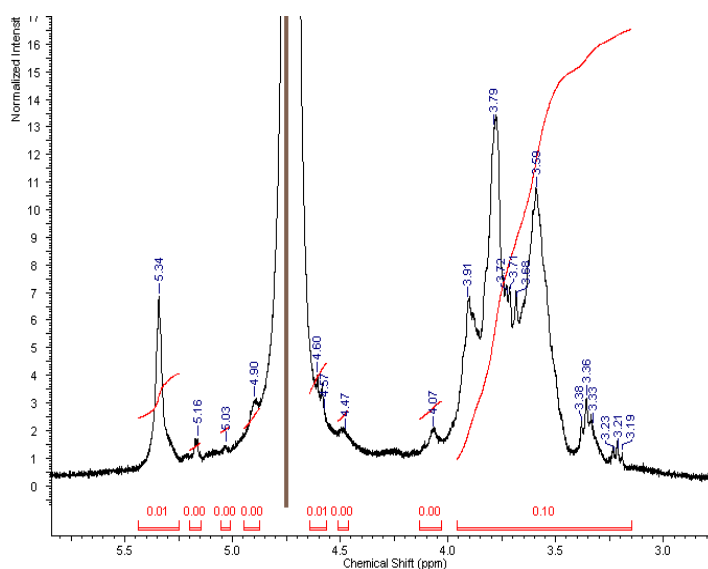
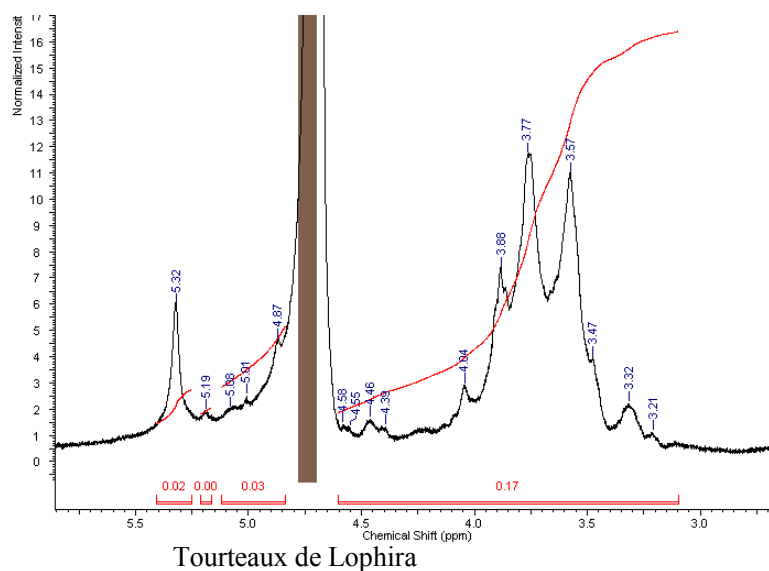


Fig. 33: Spectres RMN 1H d'hémicelluloses précipités de tourteaux de *Lophira l.* et *Carapa p.*

Ces spectres, en accord avec les teneurs en Glc particulièrement élevées observées précédemment, permettent de confirmer la présence d' α -glucanes (pic intense vers 5,32 – 5,34 ppm).

Les signaux à 5,17 et 5,16 ppm permettent de confirmer la présence de protons arabinoses reliées aux unités xyloses en C2 et C3.

Le pic à 5,04 ppm peut être attribué aux résidus acides glucuroniques, liés aux β -(1,4)-*D*-xylopyranose.

Les signaux entre 4,58 ; 4,60 et 4,49 ppm correspondent aux déplacements chimiques des protons anomériques β -D-xyloses.³²³

Les autres déplacements chimiques à 4,06 ppm, 3,91 ppm, 3,59 ppm, 3,33 ppm et 3,24 ppm sont attribués aux protons H-1, H-5 equatorial, H-4, H-3, H-5 baxial et H-2 des unités β -D-xylp respectivement.^{303,324}

d) analyse SEC

Les distributions de masses des hémicelluloses précipitées de tourteaux des deux espèces sont présentées en annexe (Courbe A). Les poids moléculaires calculés à partir des chromatogrammes sont donnés sur le Tableau 21 ci-dessous :

Tableau 21: Poids moléculaires des hémicelluloses de tourteaux étudiés

	<i>Lophira lanceolata</i>	<i>Carapa procera</i>
Tr (min)	20,38	19,71
<i>Mn</i> (Da)	102086	36119
<i>Mw</i> (Da)	109652	53698
Polydispersité	1,07	1,49

Les hémicelluloses de LI sont de poids moléculaires (*Mw*) deux fois plus importants que ceux de Cp (53,698 kDa).

Néanmoins, il est démontré que les poids moléculaires des polymères peuvent dépendre de la méthode de quantification, du solvant utilisé et des agrégats composants le polymère.³²⁵

Par ailleurs, on observe que les hémicelluloses des deux tourteaux ont une bonne homogénéité dans leur composition structurale explicitée par leur polydispersité faible (1,07-1,49)

e) Analyses thermiques

Les courbes ATG et DTG (fig. 34) tout comme les poids moléculaires (*Mn* et *Mw*) des deux espèces d'hémicelluloses sont légèrement différents.

On obtient comme précédemment dans le cas des hémicelluloses de bois trois zones de dégradation thermique :

- Une zone de dessiccation des eaux résiduelles
- Une zone de dégradation des hémicelluloses. Alors que pour *Lophira* on obtient plus de 25% d'hémicelluloses dégradés vers 270°C, seulement 22 % sont dégradés vers 280°C.
- Une zone de dégradation des cendres ou des composés issus de la dégradation des hémicelluloses apparaît au dessus de 450°C.

L'épaulement obtenu sur le thermogramme de dégradation des hémicelluloses de L1 (vers 200°C), disparaît dans le cas de *Carapa*. Cette observation peut se justifier par les poids moléculaires plus faibles observés pour ce type d'hémicellulose comparés à ceux d'hémicelluloses de tourteaux de *Lophira*.

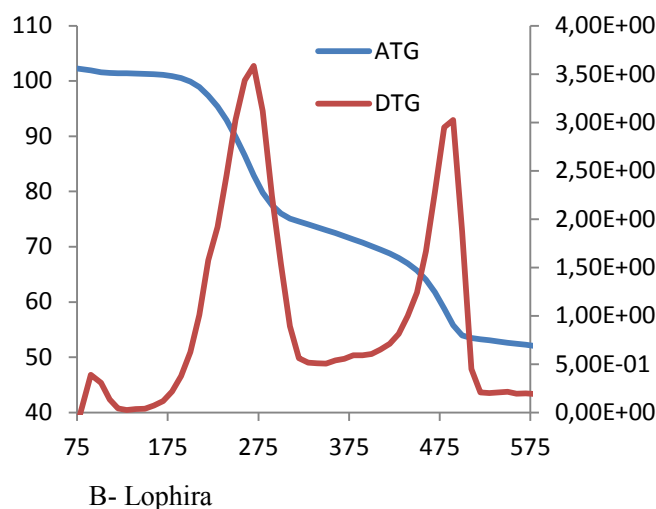
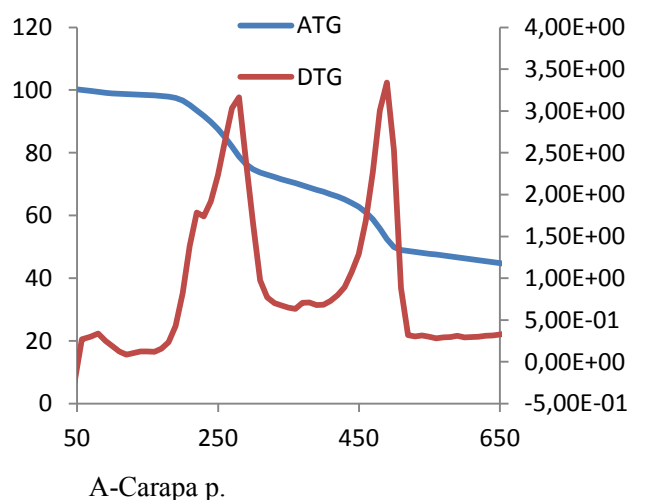


Fig. 34: Thermogrammes (ATG et DTG) d'hémicelluloses de tourteaux de graines de *Carapa*

Conclusion partielle

La caractérisation des bois des deux espèces a permis de relever une teneur en lignines acides insolubles élevées pour *Lophira lanceolata*. Ce constat est en adéquation avec la valeur énergétique de ce bois plus grande que celui du *Carapa p.* Ceci justifie le grand usage qui en est fait dans la fabrication du charbon ou comme bois de feu.⁵³

Alors que les extractibles obtenus de bois de *Lophira* sont essentiellement constitués d'acides gras ceux du *Carapa* sont plutôt majoritaires en composés terpéniques et tocochromanols.

Les hémicelluloses précipités des deux essences présentent des compositions en sucres neutres différents.

Leur caractérisation révèle qu'ils pourraient être des glucuronoxylanes avec des taux de substitution différents. Une quantité importante de glucose a été observée pour les hémicelluloses de *Lophira*. Elle peut se justifier, d'après des études RMN par la présence d' α glucanes.

Le même constat a été fait pour les hémicelluloses issus des tourteaux des deux espèces. Néanmoins, en tenant compte des proportions en arabinoses, des spectres RMN ^1H et absorption FTIR, ces hémicelluloses pourraient être de type arabinoglucuronoxylanes.

A la différence de ceux du *Lophira*, les tourteaux de *Carapa* ont présenté plus de composés lipophiles que polaires. Ces substances présentent une composition chimique différente de celle observée pour les bois des deux espèces.

Les extractibles obtenus des tourteaux de *Lophira* sont plutôt riches en monosaccharides comme le D-pinitol et β -D-Allose alors que ceux de *Carapa* sont plus riches en acides gras et composés terpéniques.

Chapitre V :
Valorisation des coques
et essais d'adsorption

- * Caractérisation des coques
- * Adsorption du Bleu de méthylène en solution des coques brutes

Introduction

Des concepts sont sans cesse développés pour amoindrir l'impact négatif des produits industriels sur l'environnement. Ces concepts visent la réduction de la dépendance des industries vis-à-vis des ressources pétrolières et l'optimisation des procédés de valorisation de la biomasse.

Dans ce sens, les résidus issus des exploitations agro-forestières trouvent leur utilisation dans de nombreux domaines tels que la bio-raffinerie, les fabrications de bio-polymères ou la chimie verte.³²⁶

Aujourd'hui, les matériaux bon marché comme les coques de noix, de coco, les noyaux de dattes, d'olives, les épis de maïs et la bagasse sont valorisés en tant qu'adsorbants des micropolluants des eaux usées.^{327,328}

En effet, ces matériaux sont reconnus comme étant majoritairement constitués de lignines. Ceux-ci leur confèrent la propriété de biosorption. Cette propriété peut être optimisée par la transformation des résidus en charbons actifs. Malheureusement, les coûts d'activation, que ce soit physiques ou chimiques, sont reconnus exorbitants et les capacités d'adsorption assez élevées de certains coproduits permettent leur utilisation directe.

Les coques de *Lophira lanceolata* compte tenu de leur dureté ; pourraient valablement être utilisées pour l'adsorption des micropolluants de l'eau si leur composition chimique était connue.

Nous avons alors caractérisé les coques des deux espèces: *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*.

Ensuite, les hémicelluloses de coques de *Carapa procera* ont été caractérisées en vue de leur valorisation ultérieure.

Des essais de décoloration des eaux par les coques de *Lophira lanceolata* avec le bleu de méthylène utilisé comme polluant modèle, ont également été réalisés.

V-1. Caractérisation des coques

V-1.1 Caractérisation chimique

Le Tableau 22 ci-dessous présente les compositions chimiques des coques des deux espèces.

Tableau 22: Composition chimique des coques de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*

Composition (g/100g MS)	<i>Lophira lanceolata</i>	<i>Carapa procera</i>
Extractibles	1,5±0,19	3,68±0,07
Holocelluloses	64,88±0,62	72,08±2,08
Monosaccharides	Fucose	0,08±0,06
	Rhamnose	0,87±0,14
	Arabinose	1,32±0,05
	Galactose	1,87±0,26
	Glucose	61,64±0,24
	Xylose	30,15±0,07
	Mannose	1,08±0,06
Acides uroniques	galacturonique	2,74±0,36
	glucuronique	0,25±0,11
Cellulose (%)	61,19±4,25	61,42±1,73
Lignines (%)	32,13±0,99	44,66±4,13
	Azote (%)	0,21±0,00

On observe que les deux coques présentent des taux de celluloses très voisins (Carapa : 61,42 et Lophira : 61,19 %). Ces valeurs sont assez proches des proportions de glucose (Ll : 61,64 et Cp : 58,56 %).

A contrario, le taux d'holocelluloses de coques de *Carapa p.* est plus élevé (72,08 %) que celui observé pour Lophira (64,88 %). Ceci permet de conclure que le taux d'hémicelluloses de ces coques est supérieur à celui des hémicelluloses de Lophira. Cela se justifie aisément avec les proportions de xyloses (30,15 et 33,40 %) plus élevées pour Cp.

Outre le glucose, les autres monosaccharides majoritaires des coques sont xylose (Ll : 30,15 et Cp : 33,40 %), acide galacturonique (Ll : 2,74 et Cp : 2,61 %), galactose (Ll : 1,87 et Cp : 2,05 %), mannose (Ll : 1,08 et Cp : 1,36 %) et arabinose (Ll : 1,32 et Cp : 0,88 %).

De même, les proportions d'extractibles lipophiles (3,68 contre 1,5 %) et de lignines (44,66 contre 32,13 %) sont plus élevées pour les coques de *Carapa procera*. Des auteurs avaient déjà établi une corrélation positive entre les teneurs en extractibles et en lignines acides insolubles.^{294,329}

Les compositions chimiques de ces extractibles sont présentées ci-dessous (Fig. 35 et Tableau 23).

V-1.2- Compositions des extractibles au DCM

La figure 35 et le Tableau 23 ci-dessous présentent les chromatogrammes obtenus par GC-MS et les proportions en extractibles de coques de *Lophira l.* et *Carapa p.*

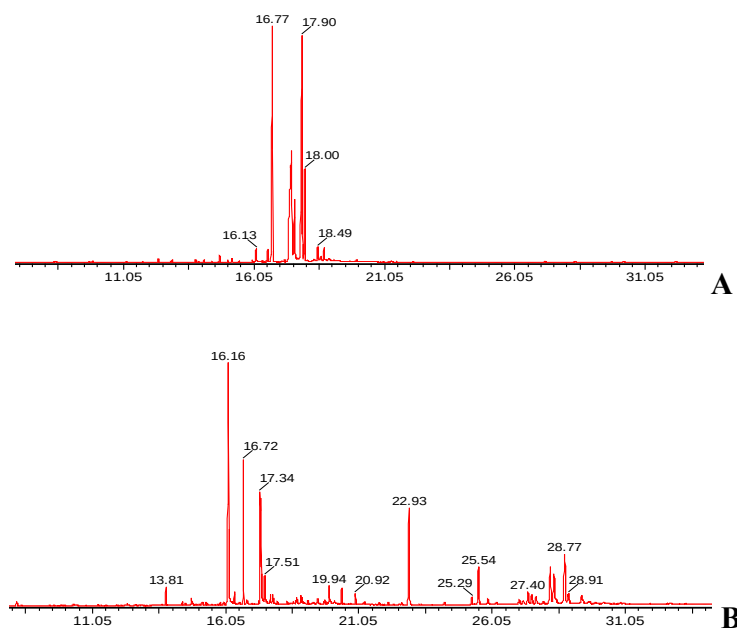


Fig 35: Chromatogrammes d'extractibles au dichlorométhane de coques de (A) *Carapa procera* et (B) *Lophira lanceolata*

En partant de ces spectres, on observe dans les vingt premières minutes, la présence de composés lipophiles. On retrouve préférentiellement les acides oléique (CP : 26,40 et LI : 6,07 %), *trans*-9-octadécénoïque (CP : 27,66 % et absent de LI), stéarique (CP : 13,6 et LI : 1,69 %) et arachidique (0,78 %) dans les coques de *Carapa*. Néanmoins, les proportions en acides palmitique (CP : 28,75 et LI : 30,93 %), linoléique (7,06 %) et béhénique (2,24 %) sont plus importantes dans les coques de *Lophira*.

Après 20 min, des composés hydrocarbonés tels que 17-pentatriacontene, hentatriacontane, tetracontane, très prisés dans l'industrie des peintures, ont été obtenus dans les coques de *Lophira* tout comme une large gamme de cires et de composés terpéniques comme le β -amyrin (7,43 %), le γ -sitosterol (5,26 %), β -sitosterol (3,49 %), le stigmasterol (2,90 %), le campesterol (1,17 %) puis la vitamine E (A-tocophérol : 0,52 %).

La variabilité chimique de ces coques en composés extractibles, impliqués dans la défense de la biomasse contre les insectes, champignons et agents pathogènes, corrobore les travaux de nombreux auteurs.^{330,331,332}

Tableau 23: Extractibles au dichlorométhane des coques broyées de *Carapa procera* et *Lophira lanceolata*

Familles	Composés	Tr (min)	<i>C. procera</i>	<i>L. lanceolata</i>
Acides gras	Benzoïque	8,20	abs	0,49
	Azélaïque	14,74	0,42	abs
	Palmitique	16,13	28,75	30,93
	Linoléique	17,34	Abs	7,06
	cis-Oléique	17,49	26,40	6,07
	Stéarique	17,61	13,6	1,69
	(E)-9-Octadecenoïque	17,90	27,66	abs
	Arachidique	18,74	0,78	abs
	Béhénique	20,41	abs	2,24
Hydrocarbures	10-Heneicosene (c,t)	16,38	abs	0,63
	Heptacosane	20,92	abs	0,88
	Hentriacontane	22,93	abs	10,20
	17-Pentatriacontene	25,29	abs	0,82
	Tetratetracontane	25,54	abs	4,20
Esters	Acrylate de dodécyle	13,81	abs	1,05
	Acétate de hexacosyle	27,70	abs	1,03
	Acétate d'Olean-12-en-3-yle (3 α)	29,40	abs	1,54
Cétone	Olean-12-en-3-one	28,91	abs	1,41
	α -Tocopherol	25,89	abs	0,52
Composés terpéniques	Campesterol	27,07	abs	1,17
	Stigmasterol	27,40	abs	2,90
	γ -Sitosterol	28,23	abs	5,26
	β -Sitosterol	28,37	abs	3,49
	β -Amyrin	28,77	abs	7,43

Les coques de *Carapa* ont une teneur en xylanes plus élevée. Nous avons extrait les hémicelluloses de ces coques et leur caractérisation est décrite plus bas.

V-1.3 Précipitations des hémicelluloses de coques de *Carapa procera*

Les hémicelluloses de coques de *Carapa* ont été précipitées dans l'éthanol. Le Tableau 24 ci-dessous présente les sucres neutres des hémicelluloses des coques de *Carapa*.

Tableau 24: Monosaccharides et poids moléculaires d'hémicelluloses de coques de *Carapa* p.

Type	Proportion (%)
Fuc	0,07±0,003
Rha	0,63±0,03
Ara	0,77±0,03
Gal	0,70±6,42e-4
Glc	1,13±0,03
Xyl	95,21±0,14
Man	0,28±0,01
GalUA	0,92±0,01
GlcUA	0,35±0,002
MeGlUA (déterminé par RMN)	19,13
Total (mg/100g)	14,20±0,17
Poids moléculaires	
Tr (min)	21,15
Mn (Da)	45990
Mw (Da)	54124
Polydispersité	1,18

Les hémicelluloses de coques de *Carapa* sont constituées majoritairement de xylose (95,21 %) et d'acide méthylglucuronique (19,13 %) et de glucose (1,13 %).

Arabinose (0,77 %) ; fucose (0,07 %) ; rhamnosén (0,63 %) et galactose (0,70 %) ont aussi été quantifiés à des taux mineurs, comme cela avait été déjà décrit pour les hémicelluloses de ce type.

Ce profil en monosaccharides pourrait correspondre à celui des 4-*O*-méthylglucuronoxylanes.

La RMN ¹H du proton, l'absorption FTIR, les poids moléculaires ainsi que les propriétés thermiques des hémicelluloses de ces coques sont assez proches de ceux précédemment décrits pour les bois des deux espèces.

Ces informations apparaissent plus précisément sur les spectres et thermogrammes présentés sur les trois figures en annexes (Annexes 8, 9 et 10).

V-2 Adsorption du Bleu de méthylène en solution des coques brutes

Les coques brutes, comme de nombreuses biomasses, sont des produits lignocellulosiques ayant probablement des capacités à fixer diverses molécules par adsorption.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons donc effectué des essais d'adsorption en phase liquide en utilisant un polluant modèle, à savoir, le bleu de méthylène.

V-2.1 Influence de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption

La fig. 36 présente la capacité d'adsorption R(%) du bleu de méthylène par les coques de *Lophira lanceolata*, en solution aqueuse.

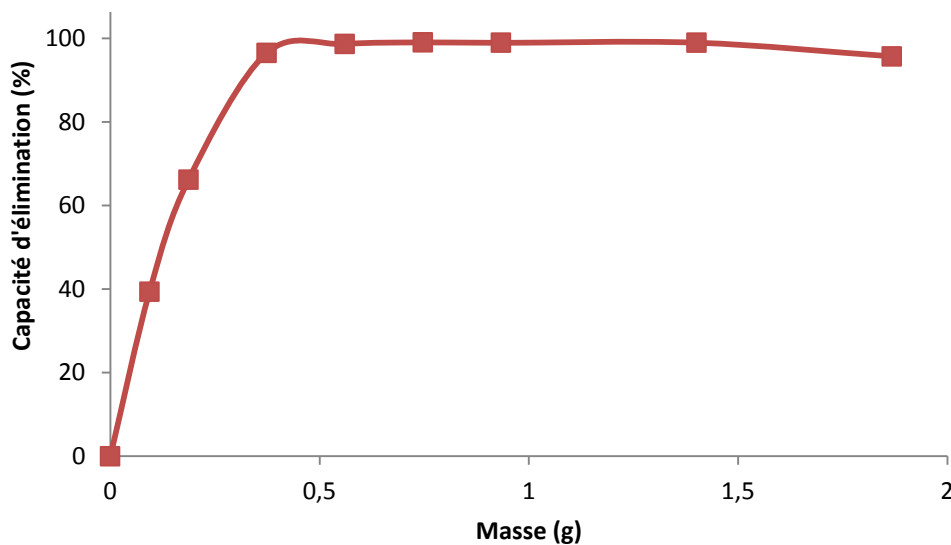


Fig. 36: Capacité d'adsorption du bleu de méthylène (100 ppm) en fonction de la masse de coques de *Lophira* à 25°C, après 20 heures de contact

Les résultats présentés sur la figure 38 nous montrent tout d'abord que les coques de *Lophira* broyées permettent effectivement de fixer notre polluant modèle en phase aqueuse.

On observe aussi qu'on arrive à fixer pratiquement la totalité du polluant dès lors que la masse d'adsorbant utilisée est suffisante ($<0,5$ g).

Plus précisément, ces essais nous confirment qu'il n'est pas nécessaire d'activer les coques broyées. Il est en effet reconnu que les procédés d'activation sont très énergivores car opérant à des températures élevées (plus de 800°C lorsqu'il s'agit d'une activation à la vapeur d'eau).

V-2.2 Influence du pH sur la capacité d'adsorption et cinétique d'adsorption

Les essais précédents nous ont montré que, dans nos conditions opératoires, une masse d'un gramme de coques broyées est suffisante pour adsorber pratiquement 100 % du bleu de méthylène au bout de 20 heures.

L'influence du pH a donc été évaluée en utilisant 1 g de coques broyées mis en contact avec 200mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 100 ppm à 25°C . L'ensemble est laissé sous constante agitation (175 rpm). Les solutions aqueuses de bleu de méthylène ont été ajustées aux différents pH avec des solutions de soude (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl), décimolaires.

Après 3 heures de contact, le pourcentage d'adsorption R (%) du bleu de méthylène est évalué. Un essai à blanc a été effectué dans les mêmes conditions.

La courbe obtenue est présentée sur la figure 37 ci-dessous :

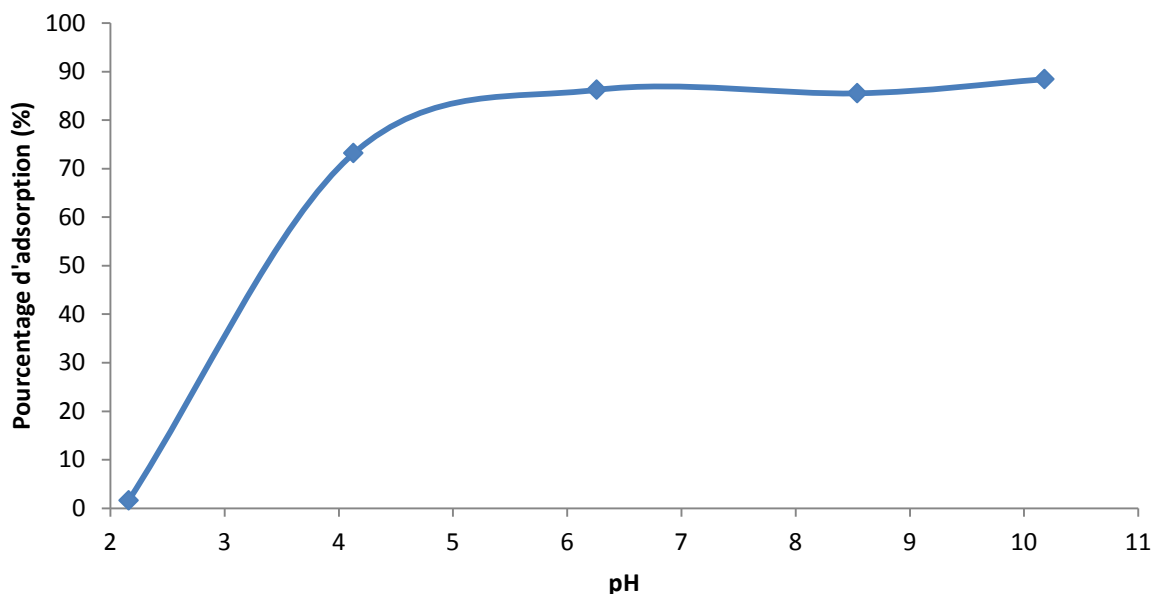


Fig. 37: Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène (à 100 ppm) par des coques broyées de *Lophira* à 25°C, après 180 mn de contact

De nombreuses études ont montré que le pH pouvait influencer l'adsorption du bleu de méthylène par les résidus de matière organique.³³³ En effet, les colorants étant des composés aromatiques complexes avec différents groupes fonctionnels et des liaisons insaturées, ils peuvent être influencés par le pH et trouver leur potentiel d'ionisation affecté. De même, la surface libre des coques brutes (le biosorbant) est constituée de biopolymères (différents groupes fonctionnels) qui peuvent interagir à différents pH et modifier l'adsorption du bleu de méthylène. La courbe de la figure 37 montre l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des coques de *Lophira*.

On observe que la quantité de soluté adsorbée augmente avec l'élévation du pH entre 2 et 5. Ce comportement est souvent expliqué par le fait que l'augmentation du pH favorise l'augmentation des charges négatives à la surface du biosorbant, par déprotonation des groupes fonctionnels. Ce fait renforce les forces électrostatiques entre la surface des coques et le bleu de méthylène, colorant cationique.^{334,335} Dès que le pH du milieu est supérieur à la valeur 6, l'adsorption se stabilise à une valeur maximale de 86,25 %. Des considérations similaires ont déjà été faites quoique l'effet du pH sur l'adsorption des colorants soit assez complexe et dépende du matériau ainsi que du procédé utilisé.^{336,337,338}

Nous avons étudié la cinétique d'adsorption pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 10 afin d'éviter l'effet de celui-ci. Les courbes évaluant la capacité d'adsorption Q (mg.g^{-1}) à différentes concentrations sont présentées sur la fig. 38 ci-dessous.

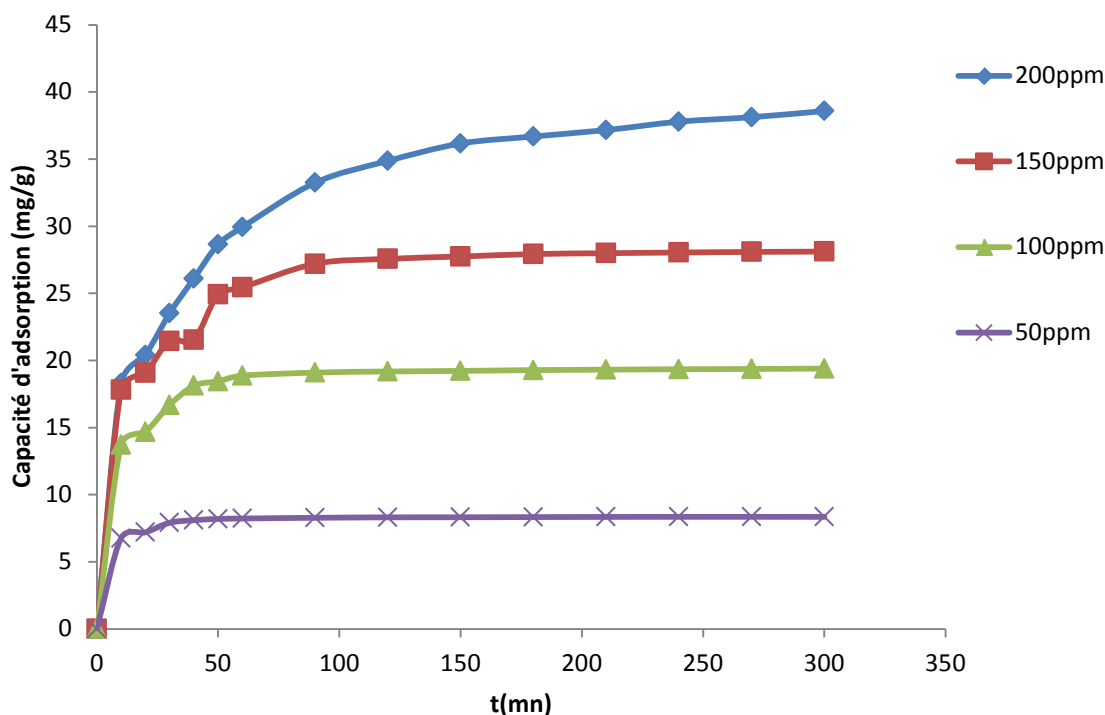


Fig. 38: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur des coques broyées de *Lophira* à 25°C, 175 rpm, pH = 5,5 et en fonction de la concentration initiale en bleu de méthylène

En partant des courbes tracées, on peut retenir :

- que la quantité adsorbée Q tend vers une valeur d'équilibre au bout d'un certain temps. Ce dernier correspond au temps du point d'adsorption maximale stable et identique à chacune des courbes tracées. Il est de l'ordre de 120 mn. Les temps d'équilibre dépendent habituellement de la matière première utilisée et du colorant. Alors que Ncibi *et al.* (2007) ont trouvé 10 min comme temps d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par des fibres de *Posodonia oceanica*, Hameed *et al.* (2008) ont plutôt relevé pour le même colorant, un temps d'équilibre d'adsorption de 45 mn pour les rejets de pomelos.^{339,340}
- L'adsorption, pour les différentes concentrations est rapide dans les 100 premières minutes. Cela pourrait être dû à l'abondance des sites d'adsorption

dès le début des essais. Au fur et à mesure que ceux-ci sont occupés, le phénomène est atténué, jusqu'à sa stabilisation après 120 mn.

- L'adsorption du bleu de méthylène par les coques broyées dépend de sa concentration en solution aqueuse. Pour une solution à 200 ppm, on obtient une adsorption maximale de 38,58 mg/g de coques broyées alors qu'une concentration de 50 ppm ne permettrait d'adsorber qu'au maximum 8,32 mg/g de coques broyées.

Dans le but d'approcher la cinétique d'adsorption, certains auteurs adoptent différents modèles. En partant de nos résultats expérimentaux nous avons choisi d'explorer les modèles de Lagergreen. Ces modèles caractérisent les cinétiques d'adsorption de type 1^{er} puis celui d'ordre pseudo 2nd.^{341,342} Les équations de ces modèles sont les suivantes:

- Pour une cinétique de type pseudo 1^{er} ordre:

$$\ln (Q_e - Q) = \ln Q_e - Kt$$

Où Q_e et Q sont les capacités d'adsorption en mg.g^{-1} respectivement à l'équilibre et au temps t . K est un coefficient (min^{-1}).

- Pour une cinétique de type pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K'Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Avec

Q_e et Q , les capacités d'adsorption en mg.g^{-1} respectivement à l'équilibre et au temps t . K' est un coefficient (g/mg.min).

En traçant les courbes des fig. 39 et 40, on évalue les coefficients d'adsorption selon ces modèles ainsi que les capacités d'adsorption théoriques d'équilibre (Q_{eth}). Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau 25

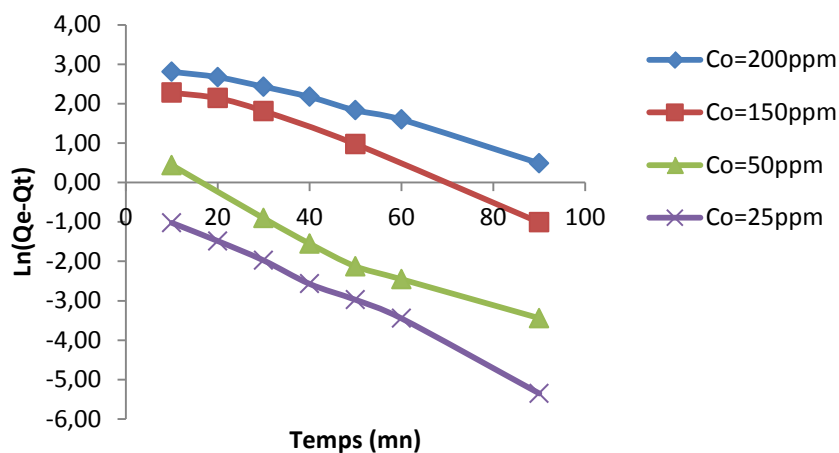


Fig. 39: Détermination des constantes de vitesse d'adsorption des coques de Lophira suivant une réaction de type pseudo 1^{er} ordre

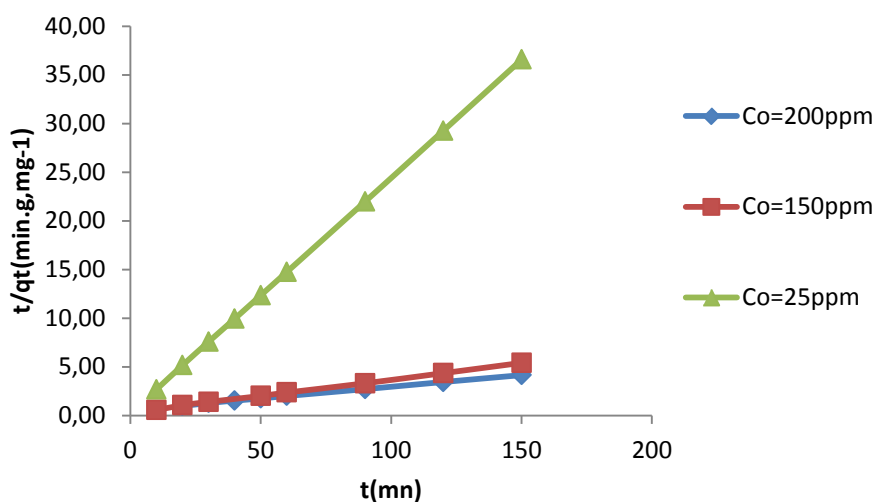


Fig. 40: Détermination des constantes de vitesse pour un modèle de type pseudo-second ordre d'adsorption des coques de Lophira

Outre les valeurs trouvées pour les concentrations en bleu de méthylène à 150 et 100 ppm, les coefficients de corrélation linéaire r^2 trouvés en utilisant un modèle cinétique de type pseudo 2nd ordre, sont très proches de 1.

Tableau 25 : Constantes de vitesse et modèles cinétiques possibles d'adsorption des coques de *Lophira*

C(ppm)	Equations	r ²	K (min ⁻¹)	Q _{eth} (mg/g)	Q _{exp} (mg/g)
Réaction pseudo 1er ordre de Lagergren					
200	y = -0,0293x + 3,2556	0,984	0,07	25,94	36,16
150	y = -0,0425x + 2,9373	0,984	0,10	18,86	27,56
100	y = -0,0074x - 0,2087	0,983	0,017	0,81	19,18
50	y = -0,0481x + 0,5711	0,960	0,11	1,77	8,31
25	y = -0,0535x - 0,3981	0,995	0,12	0,67	4,1
Réaction pseudo 2nd ordre [K' (g/mg.min)]					
200	y = 0,0241x + 0,5405	0,999	0,0011	40,08	36,16
150	y = 0,0338x + 0,3175	0,999	0,0036	28,29	27,56
100	y = 0,0337x + 15,42	0,595	7,365E-05	19,48	19,18
50	y = 0,0084x + 7,3872	0,505	9,5517E-06	8,36	8,31
25	y = 0,2416x + 0,2829	1	0,2063	4,11	4,1

Les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées en utilisant ce modèle sont également très proches de celles expérimentales trouvées. Ce qui n'est pas le cas du modèle d'adsorption de type pseudo 1^{er}. Nous pouvons donc dire que l'adsorption du bleu de méthylène par les coques suit un modèle cinétique pseudo 2nd. Ce qui suggère que la sorption du bleu de méthylène apparaît comme étant contrôlée par les processus chimiques qui impliquent les forces de valence ou les échanges d'électrons avec le biosorbant.⁷¹

En effet, si on exclut le transport, assuré par une constante et suffisante agitation, du soluté à la surface des coques, le phénomène de sorption à l'interface solide-liquide est souvent considéré comme comprenant trois étapes cinétiquement déterminantes (ou limitantes). Ce sont :

- La diffusion externe, à travers le film entourant les particules solides de l'adsorbant. Une modélisation de ce phénomène est représentée par l'équation :

$$\ln (C_o - C_e)/(C_t - C_e) = K_1 \times t$$

Où K₁ est la constante de diffusion externe, C_o, C_e et C_t, les concentrations initiales en ppm, à l'équilibre puis au temps t (min) respectivement.

- La diffusion intra-particulaire, dans les pores de l'adsorbant dont le modèle est tracé à l'aide de l'équation :

$$Q_t = K_2 \times t^{\frac{1}{2}} + C$$

Avec K_2 , la constante de diffusion intraparticulaire et C , une constante.

- La réaction de surface ou désorption

Des auteurs considèrent que la désorption est une étape rapide qu'on peut négliger, étant donné qu'elle ne soit que le processus inverse des étapes d'adsorption.^{343,344} Les courbes obtenues de la modélisation suivant une diffusion intraparticulaire ainsi que les équations présentant les paramètres des deux types de modèles sont présentés respectivement sur la fig. 41 et dans le Tableau 26.

On observe une bonne linéarisation en suivant le modèle de diffusion intraparticulaire (fig. 41 et Tableau 26). En effet, les coefficients de corrélation linéaire sont plus proches de 1 que dans le cas d'une modélisation par diffusion externe (Tableau 26).

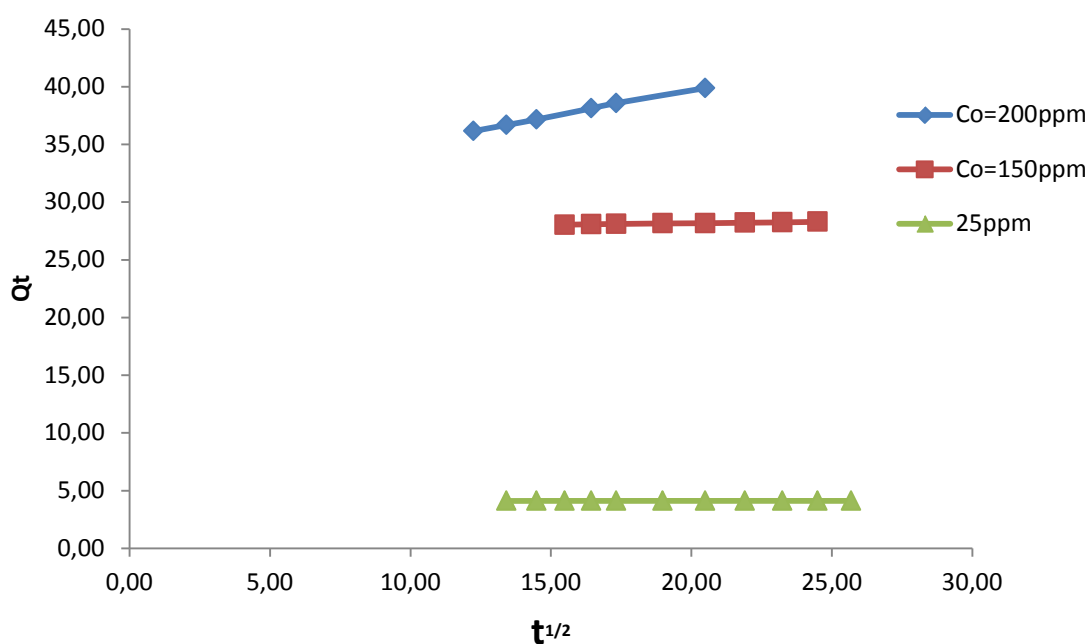


Fig. 41: Détermination des constantes de diffusion intra-particulaires à différentes concentrations

L'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de *Lophira* suit donc un modèle intraparticulaire. Ceci confirme qu'il existe bel et bien une interaction entre le bleu de méthylène et les coques de *Lophira*.

Tableau 26 : Constances de diffusion externes et intraparticulaires

Modèle de diffusion externe				
	Equations	r^2	K	-
200	$y = 0,0334x + 0,0368$	0,9968	0,0334	-
150	$y = 0,0457x + 0,3316$	0,9767	0,0457	-
100	$y = 0,0608x + 0,9035$	0,9873	0,0608	-
50	$y = 0,0606x + 2,3149$	0,9176	0,0606	-
25	$y = 0,0667x + 3,1923$	0,9278	0,0667	-
Modèle de diffusion intraparticulaire				
	Equations	r^2	K_2 (mg/g min ^{1/2})	C
200	$y = 0,4577x + 30,59$	0,9984	0,4577	30,56
150	$y = 0,0259x + 27,65$	0,9896	0,0259	27,65
100	$y = 0,0156x + 19,07$	0,9829	0,0168	19,10
50	$y = 0,0087x + 8,21$	0,9831	0,0087	8,21
25	$y = 0,0188x + 3,85$	0,6332	0,0188	3,85

On peut conclure que le bleu de méthylène est adsorbé suivant une dynamique de type pseudo second ordre et par diffusion intraparticulaire sur les coques.

V-2.3 Isothermes d'adsorption et modélisation

A température constante, il est fréquent de relier la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e et la concentration de bleu de méthylène en solution (C_e). La relation ainsi établie est dite isotherme d'adsorption et les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir et de Freundlich. Ces deux modèles ont été suivis en partant des équations :

- Modèle de Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \times Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Avec Q_e et Q_m , exprimées en mg.g⁻¹ et C_e en mg.L⁻¹, la constante K_L est alors exprimée en L.mg⁻¹.

- Modèle de Freundlich

$$\ln Q_e = \ln K_F + n_F \ln C_e$$

La constante d'adsorption K_F est exprimée en $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ puisque Q_e est exprimée en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, C_e en mg/L et n_F est une constante adimensionnelle donnant une indication sur l'intensité de l'adsorption suivant le modèle de Freundlich.

Les courbes de modélisation sont présentées sur les fig. 41 et 42 puis le Tableau 27 présente les caractéristiques de ces courbes.

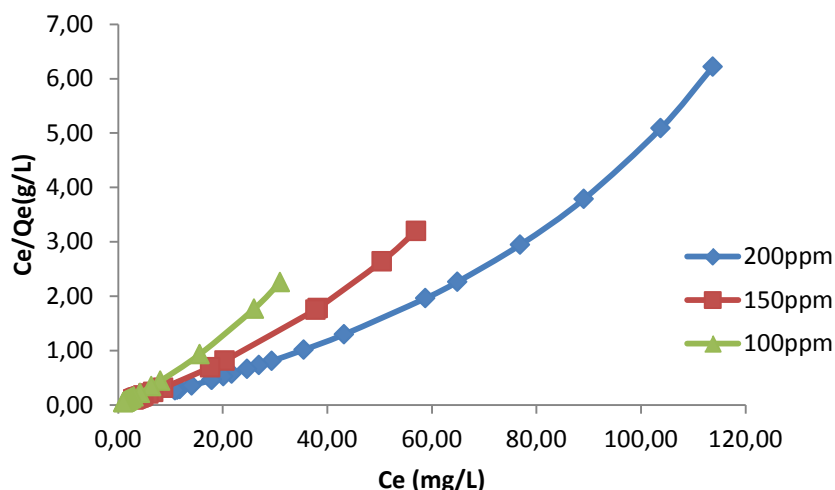


Fig. 42: Modèle de Langmuir d'adsorption du Bleu de méthylène sur les coques broyées de *Lophira*

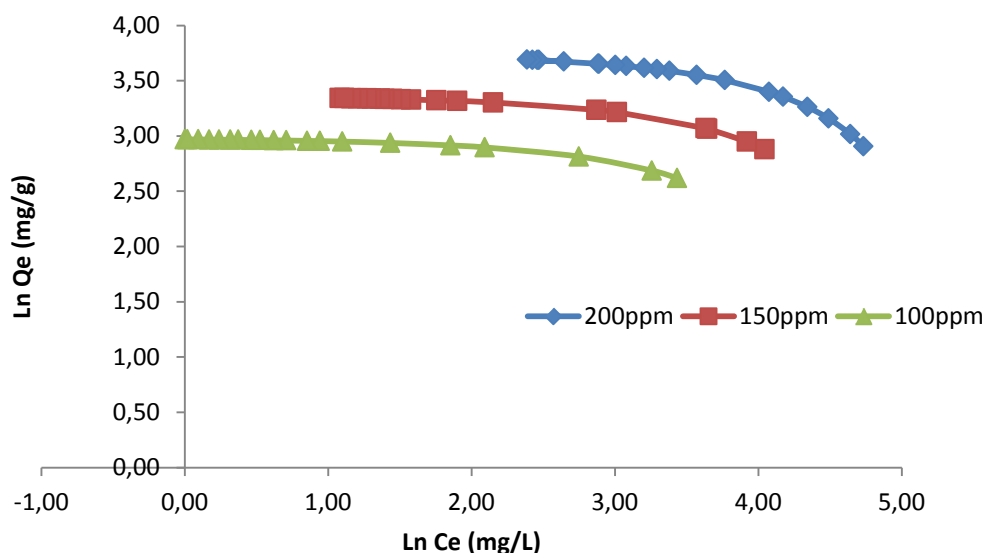


Fig. 43: Modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de *Lophira*

Tableau 27: Paramètres de Langmuir des capacités d'adsorption du bleu de méthylène des coques de Lophira

MODELES		FREUNDLICH		LANGMUIR	
C (ppm)	Equations	r^2	Equations	r^2	
200	$y = -0,2815x + 4,4537$	0,8615	$y = 0,0515x - 0,5533$	0,9597	
150	$y = -0,1301x + 3,5221$	0,8857	$y = 0,0534x - 0,1016$	0,9886	
100	$y = -0,0833x + 3,0056$	0,8253	$y = 0,0708x - 0,0465$	0,9939	
50	$y = -0,0386x + 2,0684$	0,8253	$y = 0,1452x - 0,0116$	0,9977	
25	$y = -0,0175x + 1,3652$	0,7906	$y = 0,2642x - 0,0025$	0,9993	

On peut déduire que le modèle le plus idéal pour définir l'adsorption du bleu de méthylène est celui de Langmuir. Les coefficients de corrélation linéaire obtenus dans ce cas sont en effet plus proches de 1 que ceux des valeurs résultant de l'application du modèle de Freundlich. Les formes sigmoïdales (concavité tournée vers le haut) des courbes obtenues dans ce cas, suggèrent que :

- L'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de Lophira est coopérative, c'est-à-dire que les molécules adsorbées sur les sites favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules de bleu de méthylène.
- L'adsorption se fait par monocouche,
- Tous les sites (pores) d'adsorption sont équivalents et l'énergie d'adsorption ne dépend pas du taux de couverture de la surface.

Afin dévaluer l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène, la courbe de la fig. 43 ci-dessous a été tracée :

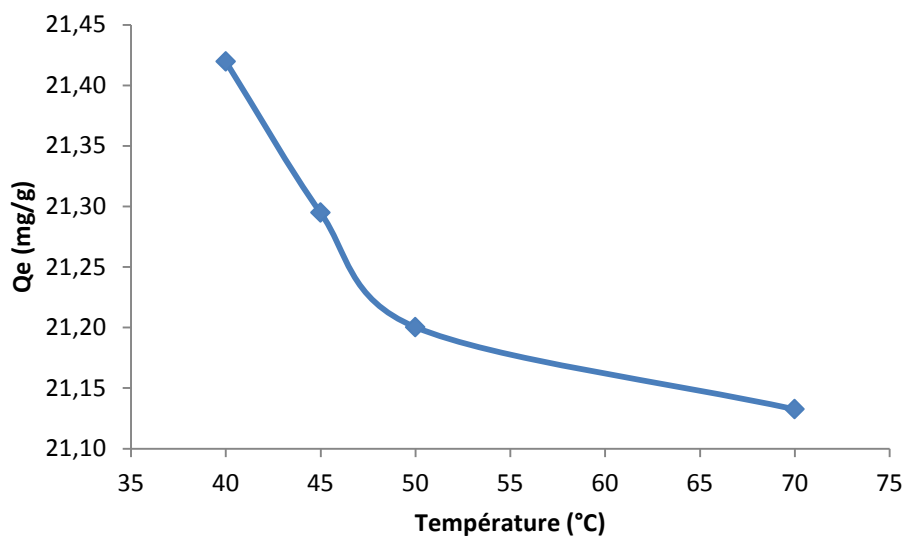


Fig. 44: Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

On note que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique ; chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Toutefois, d'autres phénomènes plus complexes peuvent expliquer l'adsorption du bleu de méthylène. Il serait donc judicieux de calculer les énergies d'activation (ΔE), d'enthalpie libre (ΔH_o) et d'entropie du système.

Conclusion partielle

Les coques de *Lophira lanceolata* et *Carapa procera* ont présenté des profils chimiques quasiment identiques pour ce qui concerne leur teneur en celluloses et glucoses. Toutefois, des différences majeures sont observées pour les composés non structuraux et les teneurs en lignines, plus élevées pour les coques de *Carapa procera*.

Les extractibles sont essentiellement constitués d'acides gras mais aussi de composés fortement prisés dans le domaine des peintures.

L'analyse des proportions en monosaccharides ainsi que les caractérisations par FTIR, RMN ^1H et puis SEC ont permis d'établir que les hémicelluloses de *Carapa procera* sont essentiellement de type 4-*O*-méthylglucuronoxylanes.

Ces composés trouvent leur valorisation en pharmacie comme épaississant ou dans les industries agro-alimentaires, dans la confection des biofilms.

Les coques de *Lophira lanceolata* ont montré de bons potentiels d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse.

Nos travaux ont permis d'établir les conditions optimales d'adsorption.

Ces coques adsorbent le bleu de méthylène suivant une cinétique de type pseudo 1^{er} ordre par diffusion intraparticulaire.

Conclusion générale et perspectives

Comme de nombreuses oléagineuses, *Carapa p.* et *Lophira l.* sont des essences tropicales peu connues sur le plan scientifique. Les insuffisances concernant les compositions chimiques aussi bien des graines que d'autres parties telles que les coques et le bois, entâchent leur valorisation industrielle.

Notre travail a d'abord consisté à mettre au point des méthodes d'extraction d'huiles végétales des graines de ces plantes.

Afin d'intégrer leur valorisation chimique aux réalités sociales des milieux d'exploitation, nous avons suivi en milieu rural, une méthode d'extraction aqueuse traditionnelle. A titre comparatif, une méthode aqueuse assistée d'un cocktail d'enzymes commerciaux ainsi que l'extraction conventionnelle par l'hexane de graines torréfiées et non ont également été investiguées pour *Lophira lanceolata*.

Les résultats obtenus montrent que ces méthodes génèrent des taux de rendement en huiles significativement identiques. Toutefois, les paramètres comme le temps, la température de torréfaction des graines, le ratio solide-liquide, la vitesse d'agitation... n'ont pas fait l'objet de nos études. Ces paramètres relatifs à chaque type de paroi végétale, peuvent pourtant influencer les rendements d'extraction en huile.

Les analyses chimiques ont montré que l'huile végétale obtenue par voie traditionnelle avait de bonnes teneurs en acides gras essentiels et en composés vitaminiques tels que les tocots et les phytostérols. De tels résultats encouragent l'exploitation rationnelle de cette huile dans la mesure où sa préparation artisanale se fait à peu de frais (sans solvant organique) et sa composition chimique est propre à la consommation. De plus, son exploitation pourra permettre de répondre aux objectifs du développement durable en :

- valorisant le travail des femmes en milieu rural, qui sont les premières *transformatrices* de ladite huile.
- créant du travail, par agroforesterie et extractivisme.
- résolvant des problèmes nutritionnels, par la diversification des sources d'huiles végétales alimentaires.

Si la torréfaction des graines de *Lophira* permet l'obtention d'une huile riche en phytostérols, elle réduit néanmoins sa teneur en composés tocols. Une étude plus approfondie de cette technique par extraction aqueuse assistée d'enzymes peut être intéressante.

L'extraction enzymatique produit une huile de qualité chimique moindre que celle traditionnelle. Elle permet toutefois d'améliorer la proportion de composés vitaminiques E.

Nos enquêtes ethnobotaniques n'ont pas permis de savoir si une extraction traditionnelle d'huile de *Carapa procera* était faite au Bénin. Nous avons alors fait une extraction conventionnelle, via l'hexane et au soxhlet de cette dernière.

Les graines de *Carapa procera* du Bénin ont révélé une teneur en huile très élevée (>70 %) qui motive leur exploitation industrielle rationnelle.

L'huile en outre, révèle la particularité d'être très riche en composés nutraceutiques comme le lanostérol et en tocotriénols, quantifiés par une méthode chromatographique de couplage LC-MS/APCI+.

Il serait véritablement opportun de valoriser une telle huile végétale en cosmétique ou en pharmaceutique étant donnée l'intérêt marqué qui est porté à ces types de composés dans divers domaines.

Souvent, les tourteaux issus de la délipidation des graines servent à l'alimentation du bétail. Mais avant, il est recommandé d'explorer la composition pariétale de tels résidus.

Ce travail nous a permis de montrer la valeur énergétique des deux types de tourteaux par leur teneur élevée en monosaccharides comme le glucose. Ils peuvent tout aussi servir dans le domaine du bioéthanol où ces types de monosaccharides sont facilement convertibles. Dans ce domaine, une conversion des hémicelluloses est de plus en plus considérée comme plus économique.

Nous avons alors isolé puis caractérisé les hémicelluloses des bois et des tourteaux des deux espèces. Les résultats ont montré que ceux-ci sont des glucuronoxylanes, typiques aux essences feuillues. Aujourd'hui, ces glucuronoxylanes trouvent leur valorisation dans la confection des films alimentaires ou des matériaux thermoplastiques. Ces matériaux biodégradables, sont en effet des alternatives intéressantes aux plastiques dérivés de l'industrie pétrochimique.

L'étude des composés non structuraux, extractibles des différentes parties de ces plantes, a révélé un riche panel de composés chimiques qui pourrait conférer à ces résidus des valeurs marchandes sûres. En perspective, une étude des potentiels biologiques de ces composés pourrait être évaluée.

Les coques de *Lophira lanceolata* ont présenté une forte teneur en composés organiques comme les lignines. Ceci a permis de tester leur capacité d'adsorption des micropolluants en utilisant le bleu de méthylène comme modèle.

Les tests réalisés ont permis de définir les conditions optimales d'adsorption et de conclure que ces coques pourraient être valablement utilisées comme dépolluant des eaux usées. Cette étude nous permet de penser à une optimisation des capacités d'adsorption par la *transformation* des coques en charbons actifs via des procédés de pyrolyse. Ceci pourra permettre de résoudre le problème de la disponibilité de l'eau potable en milieu rural, à peu de frais.

De façon générale, notre étude a permis d'atteindre les principaux objectifs susvisés :

- Fournir et compléter des informations sur les compositions chimiques des huiles végétales des deux espèces oléagineuses.
- Mettre en évidence les compositions pariétales des bois et coproduits issus des graines.
- Offrir des voies de valorisation de ces coproduits.
- Jeter les bases des procédés à faibles impacts environnementaux transposables à l'échelle de la production.

Nous espérons que cette étude permettra l'éveil des consciences sur la disparition progressive de l'espèce *Carapa procera* dont l'exploitation rationnelle des graines recèle de nombreux avantages socio-économiques et environnementaux. Cette étude s'est faite conjointement à celle de l'espèce de *Lophira lanceolata*, plus distribuée mais également mal exploitée. Les résultats offrent d'autres pistes de réflexion qui, saisies, ne pourront qu'aboutir à résoudre de nombreux problèmes de développement humain.

Références Bibliographiques

- ¹ Godard, O. Le développement-durable, une chimère, une mystification ? *Mouvements*, 4, 2005, 41, 14-23. DOI : 10.3917/mouv.041.0014
- ² Zaccāi, E. Développement durable et disciplines scientifiques, *Natures Sciences Sociétés*, 4, 2007, 15, 379-388.
- ³ Adetula, O. A. and Denton, O. A. The performance of locally selected okra lines with export potentials. *Nigerian Journal of Horticultural Science* 8, 2003, 73-75.
- ⁴ Arnold, J.E., and Ruiz Perez. M. Can non-timber forest products match tropical forest conservation and development objectives? *Ecological Economics* 39, 2001, 437-447
- ⁵ Shackleton, S., & Shackleton, C. () The Contribution of Marula (*Sclerocarya birrea*) fruit and fruit products to rural livelihoods in the Bushbuckridge District, South Africa: Balancing domestic needs and commercialisation, *Forests, Trees And Livelihoods*, 15, 2005, 1, 3-24, Doi: 10.1080/14728028.2005.9752504
- ⁶ Delaney G. Shea butter: connecting rural Burkinabè women to international markets through fair trade, *Development in Practice*, 16, 2006, 5, 465-475, DOI: 10.1080/09614520600792440
- ⁷ Anon. Azobé. *Bois Forêts Trop.*, 1976, 170, 35-50
- ⁸ Bamps, P. *Flore du Congo, du Rwanda et du Burundi : spermatophytes, Ochnaceae*. Bruxelles : Jardin Botanique National de Belgique, 1967, 54-56.
- ⁹ Guèye, M., Kenfack, D. & Forget, P.-M. Importance socio-culturelle, potentialités économiques et thérapeutiques du Carapa (Meliaceae) au Sénégal. In: X. van der Burgt, J. van der Maesen & J.-M. Onana (eds), Systematics and conservation of African plants, *Royal Botanic Gardens, Kew* 2009, 357–366
- ¹⁰ Lohlum, S.A., Maikidi, G.H., and Solomon M. Proximate composition, amino acid profile and phytochemical screening of *Lophira lanceolata* seeds, *AJFAND*, 10, 2010, 1, 2012-2023
- ¹¹ Kyari, M.Z., Extraction and characterization of seed oils, *Int. Agrophysics*, 2008, 22, 139-142
- ¹² Eromosele, C.O., Paschal, N.H. Characterization and viscosity parameters of seed oils from wild plants, *Bioresource Technology*, 86, 2003, 203–205
- ¹³ Kenfack, D., 2008. Systematic studies in Carapa (Meliaceae–Swietenioideae). Ph.D. Thesis, University of Missouri-St. Louis, 265.
- ¹⁴ Djenontin, T.S., Wotto, V.D., Avlessi, F., Lozano, P., Sohounhloué, D.C.K., Pioch, D., Composition of *Azadirachta indica* and *Carapa procera* (Meliaceae) seed oils and cakes obtained after oil extraction, *Industrial Crops and Products* 38, 2012, 39– 45
- ¹⁵ Kamigaito, O., Fukushima, Y., & Doi, H. Composite material composed of clay mineral and organic high polymer and method for producing the same. US Patent 4, 1984,472-538, Toyota.

- ¹⁶ Karst, D., & Yang, Y. Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2005, 416-422.
- ¹⁷ Barclay, S., Buckley, C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. *Water Research Commission*, 1, 2000.
- ¹⁸ Abdelhalim, S.H., Shehata, A.M.A., El-Shahat, M.F., Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials, *Water Research*, 37, 2003, 1678-1683 ().
- ¹⁹ Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 2008, 220–229.
- ²⁰ Site internet <http://www.theplantlist.org/> consulté le 11/05/2014
- ²¹ Tieghem, P.É.L. van. Ochnaceae *Lophira spathulata*. J. Bot. (Morot) 1901, 15, 187
- ²² Hutchinson J. & Dalziel J.M., 1954. Flora of West Tropical Africa. 2nd ed. London: Crown Agents.
- ²³ Chevalier, A. Les végétaux utiles de l'Afrique tropicale française. Première étude sur les bois de la Côte d'Ivoire. Vol. V. Paris : Challamel, 1909
- ²⁴ Hennenberg, K.J., Goetze, D., Szarzynski, J., Orthmann, B., Reineking, B., Steinke, I., Porembski, S., Detection of seasonal variability in microclimatic borders and ecotones between forest and savanna, *Basic and Applied Ecology* 9, 2008, 275–285
- ²⁵ Letouzey, R. *Étude phytogéographique du Cameroun*. Paris : P. Lechevalier, 1968.
- ²⁶ Biwolé, A.B., Bourland, N., Daïnou, K., Doucet, J.-L. Définition du profil écologique de l'azobé, *Lophira alata*, une espèce ligneuse africaine de grande importance : synthèse bibliographique et perspectives pour des recherches futures. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2012, 16(2), 217-228
- ²⁷ Doucet, J.-L., L'alliance délicate de la gestion forestière et de la biodiversité dans les forêts du centre du Gabon. Thèse de doctorat : Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux (Belgique), 2003.
- ²⁸ Anon. Azobé. *Bois Forêts Trop.*, 1976, 170, 35-50.
- ²⁹ Gutierrez, M.-L., et D. Juhé-Beaulaton, Histoire du parc à Néré sur le plateau d'Abomey (Bénin) », *Les Cahiers d'Outre-Mer*, 2002, 220, 453-474.
- ³⁰ Gayibor, N.L. Ecologie et histoire: les origines de la savane du Bénin (Ecology and History: The Origins of the Benin Savanna) *Cahiers d'Études Africaines*, Vol. 26, Cahier 101/102, Milieux, histoire, historiographie(1986), 13-41

³¹ MEHU/ Centre béninois pour le Développement Durable, Rapport national sur la Diversité Biologique Au Bénin, Avril 1998

³² Ballouche, A., Akoègninou, A., Neumann, K., Salzman, U., Sowunmi A.M. Le projet ‘‘Dahomey gap’’ une contribution à l’histoire de la végétation au Sud-Bénin et Sud-Ouest du Nigéria, *Berichte des Sonderforschungsbereichs 268*, Band 14, Frankfurt a.M. 2000-237-251

³³ Djagoun, C.A.M.S., Kakaï, R.G., Konnon, D., Sewade, C., Kouton, M., Bonou, W., Gouwakinnou, G., Fandohan, B. Potentiel des Ressources Végétales Forestières Alimentaires et Médicinales de la Forêt Classée de l’Ouémé Supérieur et N’Dali au Nord Bénin Potential Food and Medicinal Use of Plant Resources of the Oueme Superieur and N’Dali Classified Forests (Northern Benin) *Fruit, Vegetable and Cereal Science and Biotechnology 4 (Special Issue 1)*, x-y, 2010

³⁴ Hermans, M., Akoègninou, A., and van der Maesen, L.J.G. Medicinal plants used to treat malaria in Southern Benin, *Economic Botany*, 58, 2004, S239-S252

³⁵ Gayibor, N.,L., Ecologie et histoire: les origines de la savane du Bénin, *Cahiers d’Études Africaines*, 26, 1986, Cahier 101/102, 13-41

³⁶ Gutierrez, M.-L. et Juhé-Beaulaton, D. Histoire du parc à Néré sur le plateau d’Abomey (Bénin) De sa conservation pour la production et la commercialisation d’un condiment, l’Afitin, *Les Cahiers d’Outre-Mer*, 22, 2002, 453-474

³⁷ Persinos, G.J., and Quimby, M.W. Studies on Nigerian Plants V. Comparative Anatomy of *Lophira lanceolata* and *Lophira alata* *Economic Botany*, 1968, 206-220.

³⁸ Akoègninou, A., van der Burg, W.J. & van der Maesen, L.J.G. (Editors). Flore analytique du Bénin. Backhuys Publishers, Leiden, Netherlands, 2006, p 1034

³⁹ Martineau, M. Notes sur les *Lophira* de forêt et de savane. *Rev. Bot. Appl.*, 13, 1933, 467-469.

⁴⁰ Aubréville, A., *La flore forestière de la Côte d’Ivoire*. 2^{ème} éd. Nogent-sur-Marne, France : Centre Technique Forestier Tropical, 1959.

⁴¹ Satabié, B. Compte-rendu de l’étude de quelques éléments de la biosystématique à l’interprétation de la vicariance des deux espèces de *Lophira* (Ochnaceae) au Cameroun. *Candollea*, 1991, 46, 85-94.

⁴² Salifou, S., Offoumon, F.O.T., Gouissi, F.M., Pangui, L.J., Endogenous recipes for controlling arthropod ectoparasites of domestic poultry, *Rev. Bras. Parasitol. Vet., Jaboticabal*, 22, 2013, 119-123

⁴³ Tchacondo, T., Karoul, S.D., Batawila, K., Agban, A., Ouro-Bangna, K., Anani, K.T., Gbeassor, M., de Souza, C. Herbal remedies and their adverse effects in tem tribe traditional medicine in Togo, *Afr. J. Tradit. Complement. Altern. Med.*, 8, 2011, 1,45-60

- ⁴⁴ Malgras, D. Arbres et arbustes guérisseurs des savanes maliennes. Ed. ACCT – Karthala, 1992, Paris
- ⁴⁵ Kadiri, A.B. Evaluation of Medicinal Herbal Trade (Paraga) in Lagos State of Nigeria, *Ethnobotanical Leaflets* 12: 677-681. 2008.
- ⁴⁶ Kerharo, J. La pharmacopée sénégalaise traditionnelle: plantes médicinales et toxiques. Ed. Vigot Frères, 1974, Paris.
- ⁴⁷ Okpekon, T. , Yolou, S., Gleye, C., Roblot, F., Loiseau, P., Bories, C., Grellier, P., Frappier, F., Laurens, A., Hocquemiller, R. Antiparasitic activities of medicinal plants used in Ivory Coast, *Journal of Ethnopharmacology* 90, 2004, 91–97
- ⁴⁸ Etuk, E.U., Muhammad, A.A. Safety evaluations of aqueous stem bark extract of *Lophira lanceolata* in Sprague dawley rats, *Int. J. Res. Pharm. Sci.*, 1, 2010, 1, 28-33
- ⁴⁹ Gills, LS. Ethnomedical uses of plants in Nigeria. Uniben Press, Edo state, Nigeria 1992, pp. 121.
- ⁵⁰ Magassouba, F.B., Diallo, A., Kouyate, M., Mara, F., Mara, O., Bangoura, O., Camara, A., Traore, S., Diallo, A.K., Zaoro, M., Lamah, K., Diallo, S., Camara, G., Traore, S., Keita, A., Camara, M.K., Barry, R., Keita, S., Oulare, K., Barry, M.S., Donzo, M., Camara, K., Tote, K., Vanden Berghe, D., Tote, J., Pieters, L., Vlietinck, A.J., Balde, A.M., Ethnobotanical survey and antibacterial activity of some plants used in Guinean traditional medicine, *Journal of Ethnopharmacology* 114 (2007) 44–53
- ⁵¹ Hermans, M., Akoègninou, A., and van der Maesen J.,G.,L. Medicinal Plants Used to Treat Malaria in Southern Benin, *Economic Botany*, 58, 2004, S239-S252
- ⁵² Akindele Cline-Cole, R. The Socio-Ecology of Firewood and Charcoal on the Freetown Peninsula, *Africa: Journal of the International African Institute*, 57,1987, 457-497
- ⁵³ Erakhrumen, A.A., Energy value as a factor of agroforestry wood species selectivity in Akinyele and Ido local government areas of Oyo State,Nigeria, *Biomass and Bioenergy* 33, 2009, 1428 –1434
- ⁵⁴ Garine, Eric. *Évolution des ressources en matières grasses chez les Duupa (Massif de Poli, Nord-Cameroun)* In : *Ressources vivrières et choix alimentaires dans le bassin du lac Tchad* Montpellier : IRD Editions, 2005, 133-151
- ⁵⁵ Fariku, S., Kidah, M.I. Biomass potentials of *Lophira lanceolata* fruit as a renewable energy resource, *African Journal of Biotechnology* 7, 2008, 3, 308-310
- ⁵⁶ Konan, Y.L., Sylla, M.S., Doannio, J.M., Traoré, S. Comparison of the effect of two excipients (karite nut butter and vaseline) on the efficacy of *Cocos nucifera*, *Elaeis guineensis* and *Carapa procera* oil-based repellents formulations against mosquitoes biting in Ivory Coast. *Parasite*, 2003, 10,181-184.

- ⁵⁷ Le Grand, A. Les phytothérapies anti infectieuses de la forêt savane, Sénégal (Afrique Occidentale) III: un résumé des substances phytochimiques et l'activité antimicrobienne de 43 espèces, *Journal of Ethnopharmacology*, 25, 1989, 315-338
- ⁵⁸ Roma, G.C., Vendramini, M.C.R., Camargo-Mathias, M.I., Nunes, P.H., de Faria, A.U., Bechara, G.H. Action of andiroba oil and permethrin on the central nervous and reproductive systems of *Rhipicephalus sanguineus* (Latreille, 1806) (Acari: Ixodidae) ticks females. A confocal study, *Research in Veterinary Science* 95, 2013, 529–536
- ⁵⁹ Miranda Junior, R.N.C., Dolabela, M.F., daSilva, M.N., Pova, M.M., Maia, J.G.S. Antiplasmodial activity of the andiroba (*Carapa guianensis* Aubl., Meliaceae) oil and its limonoid-rich fraction, *Journal of Ethnopharmacology* 142 (2012) 679–683
- ⁶⁰ Dossa, A. D., Structures et dynamiques des populations rémanentes de *Lophira lanceolata* Van Tiegh. ex Keay dans le département de l'Atacora au Nord-Ouest du Bénin, Université de Parakou, Mémoire de 3^{ème} cycle pour l'obtention du DESS en Aménagement et Gestion Durable des Ressources Naturelles, 2011, p 99.
- ⁶¹ Diallo, A., Traore, M.S., Keita, S.M., Balde, M.A., Keita, A., Camara, M., Miert, S.V., Pieters, L., Balde, A.M. Management of diabetes in Guinean traditional medicine: An ethnobotanical investigation in the coastal lowlands, *Journal of Ethnopharmacology* 144, 2012, 353–361
- ⁶² Haxaire, C., La folie de l'arc-en-ciel ou la longue errance de Bwila, *Revue d'ethnoécologie*, 1 2012, <http://ethnoecologie.revues.org/797> ; DOI : 10.4000/ethnoecologie.797
- ⁶³ Abu, A.H., Uchendu, C.N. and Ofukwu, R.A. In vitro anti trypanosomal activity of crude extracts of some Nigerian medicinal plants, *Journal of Applied Biosciences* 21, 2008, 1277 - 1282
- ⁶⁴ Penido, C., Costa, K.A.O., Pennaforte, R.J., Costa, M.F.S., Pereira, J.F.G., Siani, A.C., Henriques, M.G.M.O.. Anti-allergic effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *Carapa guianensis* Aublet on allergen-induced vascular permeability and hyperalgesia. *Inflamm Res* 54, 2006, 295- 303.
- ⁶⁵ Pegnyemb, D.E., Messanga, B.B., Ghogomu, R., Sondengam, B.L. Martin, M.T. & Bodo, B. A new benzoylglucoside and a new prenylated isoflavone from *Lophira lanceolata*. *Journal of Natural Products*, 1998; 61, 801–803.
- ⁶⁶ Sani, A. A., Alemika, T.E., Abdulraheem, O.R., Sule, I.M., Ilyas, M., Haruna, A.K., Sikirat, A.S. Isolation And Characterisation of Cupressuflavone From The Leaves Of *Lophira lanceolata*, *Journal of Pharmacy and Bioresources*. 2010, 7, 14.
- ⁶⁷ Ghogomu, R.T, Sondengam, B.L., Martin, M.T., Bodo, B., Lophirone A, a biflavonoid with unusual skeleton from *Lophira lanceolata*. *Tetrahedron Letters* 1987; 28 (26), 2967-2968
- ⁶⁸ Ghogomu, R.T, Sondengam, B.L., Martin, M.T., Bodo, B. lophirones D and E: two new cleaved biflavonoids from *Lophira lanceolata*, *Journal of Natural Product*. 1989, 52, 284.

- ⁶⁹ Ghogomu, R.T, Sondengam, B.L., Martin, M.T., Bodo, B. structure of chalcone dimers lophirone F,H and H from *Lophira lanceolata* stem bark. *Phytochemistry*. 1990, 29, 2289
- ⁷⁰ Ali, S.A., Abdulraheem, R.O., Abdulkareem, S.S., Alemika, E.T. and Ilyas, M. Structure determination of betulinic acid from the leaves of *Lophira lanceolata* Van Tiegh. Ex Keay (Ochnaceae), *Journal of Applied Pharmaceutical Science* , 01, 2011, 244-245
- ⁷¹ Eromosele, I.C., Eromosele, C.O., Akintoye, A.O., & Komolafe, T.O. Characterization of oils and chemical analyses of the seeds of wild plants, *Plant Foods for Human Nutrition* 46, 1994, 361-365.
- ⁷² Tih, A.E., Ghogomu, R.T., Sondengam, B.L., Caux, C., and Bodo, B. Minor Biflavonoids from *Lophira alata* Leaves, *J. Nat. Prod.* 2006, 69, 1206-1208
- ⁷³ Burkill, H.M. A. Review of Daziel's the useful Plants of West Africa. *Royal Botanical Garden Kew*, 1985:1.
- ⁷⁴ Fariku, S. and Kidah, M.I. Biomass potentials of *Lophira lanceolata* fruit as a renewable energy resource, *African Journal of Biotechnology* Vol. 7, 2008, 3, 308-310
- ⁷⁵ Eromosele, I.C., et Eromosele, C.O. Studies on the chemical composition and physico-chemical properties of seeds of some wild plants, *Plant Foods for Human Nutrition* 43, 1993 251-258.
- ⁷⁶ Vieux, V., Kabele, A.S., Ngiefu, C. Etude de quelques espèces oléagineuses de la République Démocratique du Congo. *Oléagineux*, 25, 1970, 395–399.
- ⁷⁷ Miralles, J. Recherche de nouvelles ressources en huiles végétales. *Oléagineux* 38, 1983, 665–667.
- ⁷⁸ Aublet, J.B.C. Histoire des plantes de la Guiane Française rangées suivant la méthode sexuelle (P.-F. Didot jeune, Londres et Paris, quatre volumes) 1775.
- ⁷⁹ Forget, P.M., Poncy, O., Thomas, R.S., Hammond, D. S., and Kenfack, D. A new species of *Carapa* (Meliaceae) from Central Guyana, *Brittonia*, 61(4), 2009, 366–374
- ⁸⁰ Harshberger, J.W. The Germination of the Seeds of *Carapa guianensis* Aubl, *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia*, 54, 1902, 1, 122-126
- ⁸¹ Weber, N., Birnbaum, P., Forget, P.-M., Gueye, M., Kenfack, D. L'huile de *Carapa* (*Carapa* spp., Meliaceae) en Afrique de l'Ouest : utilisations et implications dans la conservation des peuplements naturels, *Fruits*, 2010, 65, 343–354
- ⁸² *Royal Botanic Gardens à Kew* (The Plant List, 2010 ; IPNI, 2011)
- ⁸³ Fisch, S.T.V., Ferraz, I.D.K., and Rodrigues W.A. Distinguishing *Carapa guianensis* Aubl. from *Carapa procera* D.C. (Meliaceae) by morphology of young seedlings. *Acta Amazonica*, 25, 1996, 193– 200

- ⁸⁴ Berhaut J. Flore illustrée du Sénégal. Dakar : Ministère du Développement Rural et de l'Hydraulique, Direction des Eaux et Forêts, Vol. 6., 1979.
- ⁸⁵ Sanogo, S., Sacandé, M., Van Damme, P. et Ndiaye, I. Caractérisation, germination et conservation des graines de *Carapa procera* DC. (Meliaceae), une espèce utile en santé humaine et animale, notes de la rédaction *BASE*, 17, 2013, 1-12
- ⁸⁶ Amaral, L.F.G. and Fierro, L. M. Profile of medicinal plants utilization through patent documents: the andiroba example
- ⁸⁷ Vendramini, M.C.R., Camargo-Mathias, M.I., Faria, A.U., Bechara, G.H., Oliveira, P.R., Roma, G.C., 2012a. Cytotoxic effects of andiroba oil (*Carapa guianensis*) in reproductive system of *Rhipicephalus sanguineus* (Latreille, 1806) (Acari: Ixodidae) semi-engorged females. *Parasitology Research* 111, 1885–1894.
- ⁸⁸ Snijder, J., Nakanishi, K., Chaverria, G., Leal, J. et Celso, C. The structure of the castanaguyone, a bisocoumarin plant product. *Tetrahedron Letters* 22, 1981, 5015-5018.
- ⁸⁹ Sondengem, B.L., Kamga, C.S. et Connolly, J.D. Evodulone, a new tetranorterpénoid from *Carapa procera*. *Tetrahedron Letters* 15, 1979, 1357-1358.
- ⁹⁰ Sondengem, B.L., Kamga, C.S. et Connolly, J.D. (1980) Procerone, a new tetranorterpénoid from *Carapa procera* *Phytochemistry* 19; 1981, 20, 173-174.
- ⁹¹ Sondengem, B. L., Kamga, C. S. and Connolly, J. D. *Tetrahedron Letter.*, 1979, 1357.
- ⁹² Arène cité par Kerharo, J. La pharmacopée sénégalaise traditionnelle: plantes médicinales et toxiques, Editions 1974, Vigot Freres Paris.
- ⁹³ Smith, R.M. et Siwatihan S uliana (1975) Sesquiterpene hydrocarbons of Fijian guavas. *Phytochemistry* 14, 2013-2015.
- ⁹⁴ Base de données pharmacologiques, Forget, P.M., www.carapaprocera.org consulté le 10/10/2013
- ⁹⁵ Andrade, E.H., Zoghbi, M.D.G., Maia, J.G. Volatiles from the leaves and flowers of *Carapa guianensis* Aubl. *J Essent Oil Res* 2001,13,436–8
- ⁹⁶ Minzangi, K., Kaaya, A.N. , Kansime, F., Tabuti, J.R.S., Samvura, B. and Grahl-Nielsen, O. Fatty acid composition of seed oils from selected wild plants of Kahuzi-Biega National Park and surroundings, Democratic Republic of Congo, *African Journal of Food Science*, 5, 2011,4, 219 – 226
- ⁹⁷ Zani , P. A., Counihan , J. L., Vasta , J. D., Fried, B. & Sherma, J. Characterization and Quantification of the Neutral Lipids in the Lizard *Uta stansburiana stansburiana* by HPTLC-Densitometry, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 31, 2008, 13, 1881-1891

- ⁹⁸ Buyukpamukcu, E., Hau, J., Fay, L.-B., & Dionisi, F. Analysis of phospholipids using electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Lipid Technology*, 19, 2007, 136–138.
- ⁹⁹ Hennen, G. Les matériaux biologiques de base. Dans: Hennen G., Biochimie 1er cycle. Dunod : Paris, 1995, 8-35
- ¹⁰⁰ Johansson, A., Laakso, P., Kallio, H. Characterization of seed oils of wild, edible Finnish berries, *Z Lebensm Unters Forsch A*, 204, 1997, 300-307
- ¹⁰¹ International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry Commission on Biochemical Nomenclature. La nomenclature des lipides. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1968, 50, 1363-1378.
- ¹⁰² International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry Commission On Biochemical Nomenclature. The nomenclature of lipids. *J. Lipid Res.*, 1978, 19, 114-129.
- ¹⁰³ Jenkins T.C. Fatty acid composition of milk from Holstein cows fed oleamide or canola oil. *J. Dairy Sci.*, 1998, 81, 794-800
- ¹⁰⁴ Sreenivasan, B. Component fatty acids and composition of some oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1968, 45, 259-265
- ¹⁰⁵ Iverson, J.L., Eisner, J., Firestone, D. Detection of trace fatty acids in fats and oils by urea fractionation and gas-liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1965, 42, 1063-1068
- ¹⁰⁶ Sonntag, N.O.V. Structure and composition of fats and oils. In : Swern D. (Ed.), Bailey's industrial oil and fat products, volume 1. Fourth edition. Wiley-Interscience : New-York, 1979, 1-98.
- ¹⁰⁷ Sonntag, N.O.V. Composition and characteristics of individual fats and oils. In : Swern D. (Ed.), Bailey's industrial oil and fat products, volume 1. Fourth edition. Wiley-Interscience : New-York, 1979, 289-477.
- ¹⁰⁸ National Research Council. Nutrient requirements of dairy cattle. Seventh revised edition. National Academy Press : Washington, 2001, 381 p.
- ¹⁰⁹ Bowland, J.P., Newell, J.A. Fatty acid composition of shoulder fat and perinephric fat from pasture-fed horses. *Can. J. Anim. Sci.*, 1974, 54, 373-376.
- ¹¹⁰ Pariza, M.W., Yeonhwa, P., Cook, M.E. The biologically active isomers of conjugated linoleic acid. *Progr. Lipid Res.*, 2001, 40, 283-298.
- ¹¹¹ Roche, H.M., Noone, E., Nugent, A., Gibney, M.J. Conjugated linoleic acid : a novel therapeutic nutrient ? *Nutr. Res. Rev.*, 2001, 14, 173-187

¹¹² Kramer J.K., Parodi P.W., Jensen R.G., Mossoba M.M., Yurawecz M.P., Adlof R.O. Rumenic acid : a proposed name for the major conjugated linoleic acid isomer found in natural products. *Lipids*, 1998, 33, 835.

¹¹³ Ramadan, M.F., El-Shamy, H. Snapdragon (*Antirrhinum majus*) seed oil: Characterization of fatty acids, bioactive lipids and radical scavenging potential, *Industrial Crops and Products* 42, 2013, 373– 379

¹¹⁴ Burr, G. O. and Burr, M. M.: On the nature and role of fatty acids essential in nutrition. *J Biol Chem*, 86: 587, 1930

¹¹⁵ McLennan, P. L. Myocardial membrane fatty acids and antiarrhythmic actions of dietary fish oil in animal models. *Lipids*, 36: S111, 2001

¹¹⁶ Salem, N., Jr., Litman, B., Kim, H. Y. and Gawrisch, K.: Mechanism of action of docosahexaenoic acid in the nervous system. *Lipids*, 36: 945, 2001

¹¹⁷ Weisinger, H. S., Vingrys, A. J., Bui, B. V. and Sinclair, A. J.: Effects of dietary n-3 fatty acid deficiency and repletion in the guinea pig retina. *Invest Ophthalmol Vis Sci*, 40: 327, 1999

¹¹⁸ Kramer, J.K., Parodi, P.W., Jensen, R.G., Mossoba, M.M., Yurawecz, M.P., Adlof R.O. Rumenic acid : a proposed name for the major conjugated linoleic acid isomer found in natural products. *Lipids*, 1998, 33, 835.

¹¹⁹ Cuvelier, C., Cabaraux, J.-F., Dufrasne, I., Hornick, J.-L., Istasse, L. Acides gras : nomenclature et sources alimentaires *Ann. Méd. Vét.*, 2004, 148, 133-140

¹²⁰ Andrikopoulos, N.K. Triglyceride species compositions of common edible vegetable oils and methods used for their identification and quantification, *Food Reviews International*, 18, 2002, 71–102

¹²¹ Kovac, A., Scheib, H., Pleisis, J., Schmid, R. D., Paltauf, F. Molecular basis of lipase stereoselectivity. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102, 2000, 61–77.

¹²² Small, D. M. The effect of glyceride structure on absorption and metabolism. *Annu. Rev. Nutr.* 11, 1991, 413–434.

¹²³ Fanali, C., Dugo, L., Cacciola, F., Beccaria, M., Grasso, S., Dach, M., Dugo, P. and Mondello L. Chemical Characterization of Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis* L.) Oil, *J. Agric. Food Chem.* 2011, 59, 13043–13049

¹²⁴ Andrikopoulos, N.K. Triglyceride species compositions of common edible vegetable oils and methods used for their identification and quantification, *Food Reviews International*, 18, 2002, 1, 71-102

¹²⁵ Palmer, A.J.; Palmer, F.J. Rapid Analysis of Triacylglycerols Using HPLC with LSD. *J. Chromatogr.* 1989, 465, 369–377.

- ¹²⁶ Rezanka, I., Mares, P. Determination of Plant Tricylglycerols Using CGC, HPLC and MS. *J. Chromatogr.* 1991, 542, 145–159.
- ¹²⁷ Larsson, K. Physical Properties—Structural and Physical Characteristics. In *The Lipid Handbook*; Gunstone, F.D., Hawood, J.L., Padle, F.B., Eds.; Chapman and Hall: London, UK, 1986; 321–384
- ¹²⁸ Tarandjiiska, R., Marekov, I., Nikolova-Damyanova, B., Amidzhin, B.S. Determination of Triacylglycerol Classes and Molecular Species in Seed Oils with High Content of Linoleic and Linolenic Fatty Acids. *J. Sci. Food Agric.* 1996,72, 403–410.
- ¹²⁹ Patil, V.V., Galge, R.V., Thorat, B.N. Extraction and purification of phosphatidylcholine from soyabean lecithin. *Sep. Purif. Technol.* 75, 2010,138–144.
- ¹³⁰ Uauy, R., and A. Valenzuela. Marine oils: the health benefits of n-3 fatty acids. *Nutrition*, 16, 2000,680–684
- ¹³¹ Kanazawa, A., S., Teshima, and Sakamoto M. Effects of dietary lipids, fatty acids, and phospholipids on growth and survival of prawn (*Penaeus japonicus*) larvae. *Aquaculture* 50,1985, 39–49
- ¹³² Suzuki, A. Structure of glycosphingolipids and metabolic pathway, in: Y. Hirabayashi, Y. Igarashi, A.H.Merrill Jr. (Eds.), *Sphingolipid Biology*, Springer-Verlag, Tokyo, 2006. 519–528.
- ¹³³ Kihara, A. Sphingosine 1-phosphate is a key metabolite linking sphingolipids to glycerophospholipids, *Biochimica et Biophysica Acta* 1841 (2014) 766–772
- ¹³⁴ Holthuis, J.C., Pomorski, T., Raggars, R.J., Sprong, H., Van Meer, G. The organizing potential of sphingolipids in intracellular membrane transport, *Physiol. Rev.* 81, 2001, 1689–1723
- ¹³⁵ Mizutani, Y., Mitsutake, S., Tsuji, K., Kihara, A., Igarashi, Y. Ceramide biosynthesis in keratinocyte and its role in skin function, *Biochimie* 91, 2009, 784–790.
- ¹³⁶ Pontier, S.M., Schweisguth, F. Glycosphingolipids in signaling and development: from liposomes to model organisms, *Dev. Dy.* 241, 2012, 92–106.
- ¹³⁷ Goad, J.L. In: Charlewood BV, Banthorpe DV, editors. *Methods in plant biochemistry*, vol. 7. London: Academic Press; 1991. p. 369–434
- ¹³⁸ Connolly, J.D., Hill, R.A. In: Charlewood BV, Banthorpe DV, editors. *Methods in plant biochemistry*, vol. 7. London: Academic Press; 1991, 331–68.
- ¹³⁹ Marsan MP, Muller I, Milon A. *Chem Phys Lipids* 84, 1996, 117–21
- ¹⁴⁰ Stalleart VM, Geuns JM. *Phytochem* 36, 1994,1177–1180

- ¹⁴¹ Piironen, V., Lindsay, D.G., Miettinen, T.A., Toivo, J. and Lampi, A.-M. Plant sterols: Biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *J. Sci. Food Agric.* 80, 2000, 939–966
- ¹⁴² Moreau, R.A., Bruce D. Whitaker, Hicks, K.B. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses, *Progress in Lipid Research* 41, 2002, 457–500
- ¹⁴³ Gutierrez, F., Varona, I., & Albi, M. A. Relation of acidity and sensory quality with sterol content of olive oil from stored fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2000, 1106–1110.
- ¹⁴⁴ Mariani, C., Bellan, G., Morchio, G., & Pellegrino, A. Free and esterified minor components of olive and hazelnut oils: Their potential utilisation in checking oil blend. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 76, 1999, 297–305.
- ¹⁴⁵ Salvador, M.D., Aranda, F., & Fragapane, G. Chemical composition of commercial Cornicabra virgin olive oil from 1995/96 and 1996/97 crops. *JAOCs*, 75, 1998, 1305–1311.
- ¹⁴⁶ Vichi, S., Pizzale, L., Toffano, E., Bortolomeazzi, R., & Conte, L. (). Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by assessment of free sterols and triacylglycerols. *Journal of AOAC International*, 84, 2001, 5, 1534–1541.
- ¹⁴⁷ Bucci, R., Magri, A. D., Magri, A. L., Marini, D., & Marini, F. Chemical authentication of extra virgin olive oil varieties by supervised chemometric procedures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2002, 413–418.
- ¹⁴⁸ Canabate-Díaz, B., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Belmonte Vega, A., Garrido Frenich, A., Martínez-Vidal, J. L., et al. Separation and determination of sterols in olive oil by HPLC-MS. *Food Chemistry*, 102, 2007, 593–598.
- ¹⁴⁹ Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., Di Loreto, G., Iannucci, E., Lucera, L., et al. (). Sterol and alcohol components of seeds, pulp, and whole olive fruit oils. Their use to characterise olive fruit variety by multivariate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 2002, 854–859.
- ¹⁵⁰ Ostlund, R.E., Jr. Phytosterols, cholesterol absorption and healthy diets. *Lipids*, 2007, 42, 41–45.
- ¹⁵¹ Evans, H.M. and Bishop, K.S. On the existence of a hitherto unrecognized dietary factor essential for reproduction. *Science*, 56, 1922, 650–651.
- ¹⁵² Hoppe, P.P., and Krennrich G. Bioavailability and potency of natural-source and all-racemic alpha-tocopherol in the human: a dispute. *European Journal of Nutrition* 39, 2000, 5, 183–193.
- ¹⁵³ Brigelius-Flohe, R. Bioactivity of vitamin E. *Nutrition Research Reviews* 19, 2006, 2, 174–186.

- ¹⁵⁴ Weber, E.J. Carotenoids and tocopherols of corn grain determined by HPLC, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64,1987, 1129– 1134
- ¹⁵⁵ Azzi, A., Breyer I., Feher M., Pastori M., Ricciarelli R., Spycher S., Staffieri M., Stocker A., Zimmer S. and Zingg J. Specific cellular responses to alpha-tocopherol. *Journal of Nutrition* 7, 2000, 1649- 1652.
- ¹⁵⁶ Morris, M., Evans, D., Tangney, C., Bienias, R. Wilson, Aggarwal N. and Scherr, P. "Relation of the tocopherol forms to incident Alzheimer disease and to cognitive change". *American Journal of Clinical Nutrition* 81, 2005,2, 508-514
- ¹⁵⁷ Bramley, P.M., Elmafda, I., Kafatos, A., Kelly, F.J., Manios, Y., Roxborough, H.E., Schuch, W., Sheehy and Wagner, K. H. "Vitamin E". *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80, 2000,7, 913-938.
- ¹⁵⁸ Kamel-eldine, A., Andersson, R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 1997, 4, 375– 380
- ¹⁵⁹ Sen, C.K., Khanna, S., Roy S: Tocotrienols in health and disease: the other half of the natural vitamin E family. *Mol Aspects Med* 28, 2007, 692–728
- ¹⁶⁰ Panfili, G., Fratianni, A., Irano, M. Normal phase high-performance liquid chromatography method for the determination of tocopherols and tocotrienols in cereals. *J Agric Food Chem* 51, 2003, 3940–3944
- ¹⁶¹ Pongracz, G., H. Weiser, and D. Matzinger, Tocopherols—Antioxidants in Nature, *Fat Sci. Technol.* 97, 1995, 90–104
- ¹⁶² Platt, K.A.; Thomson, W.W. Idioblast oil cells of avocado: distribution isolation, ultra structure, histochemistry, and biochemistry. *Internat. J. Plant Sci.* 153, 1992, 301–310.
- ¹⁶³ Tzen, J.T.C., Lie, G.C., Huang, A.H.C. Characterization of the charged components and their topology on the surface of plant seed oil bodies. *J. Biol. Chem.* 267, 1992, 15626–15634.
- ¹⁶⁴ Frandsen, G.I., Mundy, J., Tzen, J.T.C. Oil bodies and their associated proteins, oleosin and caleosin. *Physiol. Plant.* 2001, 112, 301–307
- ¹⁶⁵ Salih, B., Sipahi, T., Oybak Donmez, E. Ancient nigella seeds from Boyalı Hoyuk in north-central Turkey, *Journal of Ethnopharmacology* 124, 2009, 416–420
- ¹⁶⁶ Diarrasouba, N., Bup, D., Kapseu, C., Kouame, C., Sangare, A., Phenotypic diversity of shea (*Vitellaria paradoxa* gaertn.) populations across four agro-ecological zones of Cameroon. *J. Crop Sci. Biotechnol.* 2008, 10, 211–218.
- ¹⁶⁷ Womeni, H.M., Ndjouenkeu, R., Kapseu, C., Parmentier, M., Application du procede sechage-friture aux amandes de karite: Cinetique du sechage. *OCL* 2004, 11, 457–463.

- ¹⁶⁸ Womeni, H. M., Ndjouenkeu, R., Kapseu, C., Tchouanguép Mbiapo, M. *et al.*, Effet de la cuisson et du séchage des noix de karité (*Butyrospermum parkii* (G. Don) Kostchy) sur la qualité du beurre. *Tropicultura* 2006, 24, 175–182.
- ¹⁶⁹ Murica, M.A. & Rincon, F. Size as source of variance in lipid composition of pea, *Food Chemistry* 44, 1992, 29-35
- ¹⁷⁰ Nde Bup, D., Kapseu, C., Matos, L., Mabiala B. and Mouloungui, Z. Influence of physical pretreatments of sheanuts (*Vitellaria paradoxa* Gaertn.) on butter quality, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, 113, 1152–1160
- ¹⁷¹ Lawhon, J.T., Manak, L.J., Rhee, K.C., Rhee, K.S., Lusas, E.W. . Combining aqueous extraction and membrane isolation techniques to recover protein and oil from soybeans, *J. Food Sci.* 46, 1981, 912–916.
- ¹⁷² Johnson, L.A., Lusas, E.W. Comparison of alternative solvents for oil extraction, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60, 1983, 229–242
- ¹⁷³ Mujica, A., Jacobsen, S.-E. Tecnología de postcosecha de granos andinos: Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). In: Proc. I Curso taller sobre Produccion, Comercializacion y Uso de la Quinoa para Agricultura de la Zona de Iquique, Chile. CONADI, Puno, 1999, Peru, 5–8/7.
- ¹⁷⁴ Salunkhe, D.K., Chavan, J.K., Adsule, R.N., Kadam, S.S. in: World Oilseeds: Chemistry, Technology, and Utilization, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
- ¹⁷⁵ Kimber, D., McGregor, D.I. (Eds.), in: Brassica Oilseeds: Production and Utilization, CAB International, Wallingford, England, 1995.
- ¹⁷⁶ Wilcox, J.R. (Ed.), Soybeans: Improvement, Production, and Uses, 2nd edn., American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 1987
- ¹⁷⁷ Achten, W.M.J., Verchot, L., Franken, Y.J., Mathijs, E., Singh, V.P., Aerts, R., *et al.* Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy* 2008; 32, 12, 1063–1084.
- ¹⁷⁸ Mahanta, P., Shrivastava, A. Technology development of bio-diesel as an energy alternative; 2011 [cited 12 March 2011]; Available from: <http://www.newagepublishers.com/samplechapter/001305.pdf>
- ¹⁷⁹ Atabani, A.E., Silitonga, A.S., Badruddina, I.A., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1, 2012, 1, 2070–93.
- ¹⁸⁰ Shah, S., Sharma, A., Gupta, M.N. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction. *Bioresource Technology* 96, 2005, 1, 121–123.
- ¹⁸¹ Taylor, L.T., Supercritical Fluid Extraction, *John Wiley & Sons, Inc.*, 1996.

- ¹⁸² Ixtaina, V.Y., Martinez, M. L., Spotorno, V., Mateo, C.M., Maestri, D.M., Diehl, B.W.K., Nolasco, S.M., Tomas, M.C. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction, *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 2011, 166–174
- ¹⁸³ AOCS (1991). AOCS Official methods, Illinois, US, pp. 1–5.
- ¹⁸⁴ Alonso, L., Fontecha, V., Lozada, L., & Juarez, M. Determination of mixtures in vegetable oils and milk fat by analysis of sterol fraction by gas chromatography. *Journal of American Oil and Chemical Society*, 74, 1997, 131–135.
- ¹⁸⁵ Dutta, P. C., & Normen, L. Capillary column gas–liquid chromatographic separation of delta 5-unsaturated and saturated phytosterols. *Journal of Chromatography A*, 816, 1998, 2, 177–184.
- ¹⁸⁶ Jekel, A.A., Vaessen, H.A.M.G., & Schothorst, R.C. Capillary gas-chromatographic method for determining non-derivatized sterols – some results for duplicate 24 h diet samples collected in 1994. *Journal of Analytical Chemistry*, 360, 1998, 595–600.
- ¹⁸⁷ Breinholder, P., Mosca, L., and Lindner, W., Concept of sequential analysis of free and conjugated phytosterols in different plant matrices. *J. Chromatogr. B*, 777, 2002, 67–82.
- ¹⁸⁸ Warner, K., and T. L. Mounts. Analysis of tocopherols and phytosterols in vegetable-oils by HPLC with evaporative lightscattering detection. *J. OACS* 67, 1990, 11, 827–831
- ¹⁸⁹ Martínez-Vidal, J. L., Garrido-Frenich, A., Escobar-García, M. A., & Romero-González, R. LC–MS Determination of Sterols in Olive Oil. *Chromatographia*, 65, 2007, 11, 695–699.
- ¹⁹⁰ Cerretani, L., Lerma-García, M. J., Herrero-Martinez, J. M., Gallina-Toschi, T., Simo-Alfonso, E. F., *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 757–761.
- ¹⁹¹ Hernandez-Borges, J., D’Orazio, G., Aturki, Z., Fanali, S., *J. Chromatogr. A*, 2007, 1147, 192–199.
- ¹⁹² Fengel, D., and Wegener, G. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, Germany: Walter de Gruyter, 1989..
- ¹⁹³ Alén, R. Structure and chemical composition of wood. In: Forest Products Chemistry, Gullichsen, J., Paulapuro, H., and Stenius, P. (Eds.). Fapet, Jyväskylä, Finland, *Papermaking Science and Technology* 3, 2000, 11–57.
- ¹⁹⁴ Sjöström, E., Westermarck, U., Chemical composition of wood and pulps: basic constituents and their distribution, In: Sjöström E., Alén R. (eds), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer series in wood sciences, 1999, 1-19.
- ¹⁹⁵ Payen, A., C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1838, 7, 1052; A. Payen, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1838, 7, 1125

- ¹⁹⁶ Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2005, 3358-3393.
- ¹⁹⁷ Marchessault, R.H. and Sundararajan, P.R. In Cellulose, in the Polysaccharides. New York: Academic Press, p. 11, 1983.
- ¹⁹⁸ Sugiyama, J., Persson, J. and Chanzy, H. (199) Combined IR and electron diffraction study of the polymorphism of native cellulose. *Macromolecules* 24, 1991, 2461-2466.
- ¹⁹⁹ Rauter, A.P., Vogel, P., Queneau, Y. Carbohydrates in Sustainable Development I: Renewable Resources for Chemistry and Biotechnology, DOI 10.1007/978-3-642-14837-8
- ²⁰⁰ Glennie, D. W. & McCarthy, J. L. Chemistry of Lignin. In Libby, C. E. (ed.) Pulp and Paper Science and Technology. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962, 82-107.
- ²⁰¹ Ebringerová, A., Z. Hromádková, et al. Hemicellulose. Polysaccharides I. T. Heinze, Springer Berlin / Heidelberg. 186, 2005, 1-67.
- ²⁰² Buchala, A.J., Wilkie, K.C.B. Total hemicelluloses from wheat at different stages of growth. *Phytochemistry*. 1973, 12, 499.
- ²⁰³ Alen, R. Structure and chemical composition of wood. In: Stenius, P. (Ed.), Forest Products Chemistry. Fapet Oy, Helsinki, 2000, 12–57
- ²⁰⁴ Pereira, H., Graca, J., Rodrigues, J.C. Wood chemistry in relation to quality. In: Barnett, J.R., Jeronimidis, G. (Eds.), Wood Quality and Its Biological Basis. Blackwell Publishing, Oxford, 2003, 53–86
- ²⁰⁵ Timell, T.E. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Sci. Technol.* 1, 1967, 45–70
- ²⁰⁶ Woodward, J. Xylanases: Functions, Properties and Applications. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1984
- ²⁰⁷ de Vries, R.P., Visser, J. Aspergillus enzymes involved in degradation of plant cell wall polysaccharides. *Microbiol. Mol. Biol Rev.* 65, 2001, 4, 497.
- ²⁰⁸ Chambat, G.; Barnoud, F.; Joseleau, J. P. Structure of the primary cell walls of suspension-cultured *Rosa glauca* Cells. *Plant Physiology*. 1984, 74, 687.
- ²⁰⁹ Hayashi, K.; Mardsen, M.; Delmar, D. Pea xyloglucan and cellulose: xyloglucan-cellulose interactions in vitro and in vivo. *Plant Physiology*. 1987, 83, 384.
- ²¹⁰ Mcneil, M.; Albersheim, P.; Taiz, L.; Jones, R. The structure of plant cell walls. *Plant Physiology*. 1975, 55, 64.

- ²¹¹ Ebringerová, A. and Heinze T. Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. *Macromolecular Rapid Communications* 21, 2000, 9, 542-556.
- ²¹² Dervilly-Pinel, G., Tran, V., Saulnier, L. Investigation of the distribution of arabinose residues on the xylan backbone of water-soluble arabinoxylans from wheat flour. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55, 171.
- ²¹³ Brillouet, J.M., Joseleau, J.P., Utile, J.P., Lelievre, D., 1982. Isolation, purification, and characterization of a complex heteroxylan from industrial wheat bran. *J. Agri. Food Chem.* 30 (3), 488–495
- ²¹⁴ Wende, G.; Fry, S.C. O-feruloylated, O-acetylated oligosaccharides as side-chains of grass xylans. *Phytochemistry*. 1997, 44, 1011.
- ²¹⁵ Lequart, C., Nuzillard, J.M., Kurek, B., Debeire, P. Hydrolysis of wheat bran and straw by an endoxylanase: production and structural characterization of cinnamoyl-oligosaccharides. *Carbohydrate Research*. 1999, 319, 102.
- ²¹⁶ Teleman, A.; Lundqvist, J.; Tjerneld, F.; Stalbrand, H.; Dahlman, O. Characterization of acetylated 4-O-methylglucuronoxylan isolated from aspen employing H-1 and C-13 NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*. 2000, 329, 807.
- ²¹⁷ Robert, P., Marquis, M., Barron, C., Guillon, F., Saulnier, L. FT-IR investigation of cell wall polysaccharides from cereal grains. Arabinoxylan infrared assignment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005, 53, 7014.
- ²¹⁸ Stephen, A.M. Other plant polysaccharides. In: Aspinall, G.O. (Ed.), *The Polysaccharides*. Academic Press, New York, 1983, 97–194.
- ²¹⁹ Taylor, A.M., Gartner, B.L., Morrell, J.J. Heartwood Formation and natural durability e a review. *Wood and Fiber Science* 34, 2002, 4, 587-611.
- ²²⁰ Snakkers, G., Nepveu, G., Guilley, E., et Cantagrel, R. Variabilités géographique, sylvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chênes sessiles français (*Quercus petraea* Liebl.) : polyphénols, octalactones et phénols volatils, *Ann. For. Sci.* 57, 2000, 251–260
- ²²¹ Hillis, W. E. *Wood Extractives and their Significance to the Pulp and Paper Industry*. Academic press, New York, 1962.
- ²²² Masson, G., Guichard E., Fournier N., Puech J.-L., Stereoisomers of -b-méthyl-g-octalactone. II Contents in the wood of french (*Quercus robur* and *Quercus petraea*) and american (*Quercus alba*) oaks. *Am. J. Enol. Vitic.* 46, 4, 1995, 424-428.
- ²²³ Gutierrez, A., del Ril, J.C., Gonzalez-Vila, F.J., Martin, F., 1999. Chemical composition of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* labill. wood. *Holzforschung* 53, 1999, 5, 481–486.

- ²²⁴ Kirker, G.T., Blodgett, A.B., Arango, R.A., Lebow, P.K., Clausen, C.A. The role of extractives in naturally durable wood species, *International Biodeterioration & Biodegradation* 82, 2013, 53-58
- ²²⁵ Lagergren, S., Svenska, B.K., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1898, 1–39.
- ²²⁶ McKay, G., Ho, Y.S., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.* 34, 451–465.
- ²²⁷ Weber Jr., W.J., Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89 (SA2), 1963, 31–59.
- ²²⁸ Giles, C.H., Smith, D., *Colloid. Interf. Sc.*, 47, 1974, 755-765
- ²²⁹ Langmuir, I, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1918, 1361-1403.
- ²³⁰ Treybal, R.E. *Mass Transfer Operations*, 2nd ed., McGraw Hill, New York, 1968.
- ²³¹ Kouaro, O.M. Les déterminants socio-culturels et environnementaux de la désertification dans les communes de Materi et Tanguieta au Bénin. Thèse de doctorat en Sociologie-Anthropologie 2008. Université d'Abomey-Calavi
- ²³² George, Y., Obeng, Michael K Adjalo, Peter Donkor, (2010) Effect of Temperature, Moisture Content, Particle Size and Roasting on Shea Butter Extraction Efficiency, *International Journal of Food Engineering*, 6, 2, 1556-3758
- ²³³ Sriti, J., Msaada, K., Talou, T., Faye, M., Kartika, I.A., Marzouk, B. Extraction of coriander oil by twin-screw extruder: Screw configuration and operating conditions effect, *Industrial Crops and Products* 40, 2012, 355– 360
- ²³⁴ Kartika, I.A., Pontalier, P.Y., Rigal L. Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step, *Industrial Crops and Products* 32, 2010, 297–304
- ²³⁵ Rosenthal, A., Pyle, D.L. and Niranjana K. Aqueous and enzymatic processes edible oil extraction Enzyme and *Microbial Technology* 19, 1996, 402-420
- ²³⁶ Van Hoed, V., Barbouche, I., De Clercq, N., Dewettinck, K., Slah, M., Leber, E., Verhé R. Influence of filtering of cold pressed berry seed oils on their antioxidant profile and quality characteristics *Food Chemistry*, 127, 2011, 1848–1855
- ²³⁷ Martínez, M.L., Penci, M.A., Marin, M., Ribotta, P., Maestri, D.M. Screw press extraction of almond (*Prunus dulcis* (Miller) D.A. Webb): Oil recovery and oxidative stability *Journal of Food Engineering*, 119, 2013, 40–45

- ²³⁸ Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., & Jacobsen, S.-E. Nutritional Value and Use of the Andean Crops Quinoa (*Chenopodium quinoa*) and Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Reviews International*, 19, 2003, 1-2, 179-189. doi:10.1081/FRI-120018884
- ²³⁹ Bacigalupo, A., Tapia, M. Agroindustria Tapia, M., ed. Cultivos Andinos Subexplotados y su Aporte a la Alimentación. Santiago, Chile: Oficina Regional de la FAO para America Latina y el Caribe, 1997
- ²⁴⁰ Aissi, V., Tchobo, F.P., Natta, A.K., Piombo, G., Villeneuve, P., Sohounhloue, D.C.K. et Soumanou, M.M., Effet des prétraitements post-récolte des amandes de *Pentadesma butyracea* (Sabine) sur la technologie d'extraction en milieu réel et la qualité du beurre, *OC,L*, 18, 2011, 6, 384–392
- ²⁴¹ Ricochon, G., Elfassy, A., Pages, X., Piffaut, B., Girardin, M., Muniglia, L. Correlation between the release of sugars and uronic acid and free oil recovery following enzymatic digestion of oil seed cell walls. *Bioresour. Technol.* 102, 2011, 9599–9604.
- ²⁴² Ackman, R.G. Remarks on official methods employing boron trifluoride in the preparation of methyl esters of fatty acids of fish oils. *J.A.O.C.S.*, 75, 1998, 541-546
- ²⁴³ Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. and Templeton D. Determination of Extractives in Biomass, *Laboratory Analytical Procedure (LAP)* 2008 NREL/TP-510-42619
- ²⁴⁴ El Hage, R. Prétraitement du *Miscanthus x giganteus*. Vers une valorisation optimale de la biomasse lignocellulosique. Thèse de doctorat Nancy Université, 2010, p 133.
- ²⁴⁵ Peng, F., Bian, J., Ren, J.-L., Peng, P., Xu, F., Sun, R.-C., Fractionation and characterization of alkali-extracted hemicelluloses from peashrub, *Biomass and Bioenergy*, 39, 2012, 20 -30
- ²⁴⁶ Jin, A.X., Ren, J.L., Peng, F., Xu, F., Zhou, G.Y., Sun, R.C, Kennedy, J.F. Comparative characterization of degraded and non-degradative hemicelluloses from barley straw and maize stems: Composition, structure, and thermal properties, *Carbohydrate Polymers*, 78, 2009, 609–619
- ²⁴⁷ Agane, M., Guiza, M. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 25, 2000, 615-626
- ²⁴⁸ Hirsch, R. Deux regards sur les politiques agricoles. Les filières oléagineuses d'Afrique de l'Ouest : quelles perspectives face à l'intégration et à la mondialisation ? *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*. 9, 2002, 6, 426-432
- ²⁴⁹ Montfort, M.-A., Filières oléagineuses africaines, *Notes et Etudes Economiques n°23*, 2005, 55-85

- ²⁵⁰ Chen, L., Kang, Y.-H., Suh, J.-K., Roasting processed oriental melon (*Cucumis melo* L. var. *makuwa* Makino) seed influenced the triglyceride profile and the inhibitory potential against key enzymes relevant for hyperglycemia, *Food Research International*, 56, 2014, 236–242
- ²⁵¹ Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjana, K., Gilmore, S., Trinca, L. Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean. *Enzyme Microb Technol* 28, 2001, 499–509
- ²⁵² Lusas, E.W., Lawhon, J.T., Rhee, K.C. Producing edible oil and protein from oilseeds by aqueous processing. *Oil Mill Gaz* 4, 1982, 28–34
- ²⁵³ Gunstone, F.D. *Oils and Fats in the Food Industry*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2008.
- ²⁵⁴ Codex Alimentarius Commission. Rapport de la Seizième Session du Comité du Codex Sur Les Graisses et les Huiles. Rome (Italie) 28 juin - 3 juillet 1999. Alinorm 99/17
- ²⁵⁵ Bang, H.O., Dyerberg, J., Hjoorne, N. The composition of food consumed by Greenland Eskimos. *Acta Med Scand*, 1976, 200, 69–73.
- ²⁵⁶ Riediger, N.D., Othman, R.A., Suh, M., Moghadasian, M.H. A systemic review of the roles of n-3 fatty acids in health and disease. *J Am Diet Assoc*, 109, 2009, 668–679.
- ²⁵⁷ Ntambi, J.M., Choi, Y., Park, Y., Peters, J.M., & Pariza, M.W. Effects of conjugated linoleic acid (CLA) on immune responses, body composition and stearoyl-CoA desaturase. *Canadian Journal of Applied Physiology*, 27, 2002, 617–628
- ²⁵⁸ Suresh, Y., & Das, U.N. Long-chain polyunsaturated fatty acids and chemically induced diabetes mellitus. Effect of omega-3 fatty acids. *Nutrition*, 19, 2003, 213–228
- ²⁵⁹ Ramadan, M.F., El-Shamy, H. Snapdragon (*Antirrhinum majus*) seed oil: Characterization of fatty acids, bioactive lipids and radical scavenging potential, *Industrial Crops and Products*, 42, 2013, 373– 379
- ²⁶⁰ Venegas-Calderón, M., Sayanova, O., Napier, J.A. An alternative to fish oils: Metabolic engineering of oil-seed crops to produce omega-3 long chain polyunsaturated fatty acids, *Progress in Lipid Research*, 49, 2010, 108–119
- ²⁶¹ Ismail, A., Ikram, E.H.K., Nazri, M.H.S., Roselle seed (*Hibiscus sabdariffa* L.) nutritional composition, protein quality and health benefits. *Food*, 2008, 2, 1–16.
- ²⁶² Yoshida, H., Hirakawa, Y., Abe, S. Roasting influences on molecular species of triacylglycerols in sunflower seeds (*Helianthus annuus* L.) *Food Research International* 34, 2001, 613–619
- ²⁶³ Kim, I.-H., Kim, C.-J., You, J.-M., Lee, K.-W., Kim, C.-T., Chung, S.-H., and Tae, B.-S. Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 79, 2002, 413–418.

- ²⁶⁴ Yen, G. C. Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame (*Sesame indicum*) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 50, 1990, 563–570.
- ²⁶⁵ Yosida, H. (1994). Composition and quality characteristic of sesame seed (*Sesame indicum*) oil roasted at different temperature in an electric oven. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65, 331–336.
- ²⁶⁶ Foubert I. Modeling isothermal cocoa butter crystallization: influence of temperature and chemical composition. [PhD Thesis]. Gent, Belgium: Ghent Univ, 2003.
- ²⁶⁷ Kabele N. Contribution à l'étude chimique des plantes oléagineuses de la République du Zaïre. PhD Thesis in Chemistry, Campus Universitaire de Kinshasa, 1975.
- ²⁶⁸ Oldham, J.H., Tsagli K.J., Applewhite, T.H. Oilseeds as renewable rural energy resources. Proceedings of the world conference on oilseed technology and utilization, *American Oil Chemists' Society (Ed.): Ghana*, 1993, 461-462.
- ²⁶⁹ Surai, P.F. Vitamin E. In : Surai P.F., Natural antioxidants in avian nutrition and reproduction. Nottingham University Press : Nottingham, 2002, 27-128.
- ²⁷⁰ Evans, J.C., Kodali, D.R., and Addis P.B. Optimal Tocopherol Concentrations to Inhibit Soybean Oil Oxidation *JAOCs*, 79, 2002, 47–51.
- ²⁷¹ Kamal-Eldin, A., Gorgen, S., Pettersson, J., Lampi, A.M. *J. Chromatogr. A* 881, 2000, 217.
- ²⁷² Gunstone, F.D., Harwood, J.L., Padley, F.B. *The Lipid Handbook*; Chapman & Hall: London, 1994.
- ²⁷³ Belitz, H.D.; Grosch, W. *Food Chemistry*; Springer: Berlin, 1999; 222.
- ²⁷⁴ Trox, J., Vadivel, V.I., Vetter, W., Stuetz, W., Scherbaum, V., Gola, U., Nohr, D., AND Biesalski, H.K., Bioactive Compounds in Cashew Nut (*Anacardium occidentale* L.) Kernels: Effect of Different Shelling Methods, *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 5341–5346
- ²⁷⁵ Husain, K., Francois, R.A., Yamauchi, T., Perez, M., Sebti, S.M., and Malafa, M.P. Vitamin E d-Tocotrienol Augments the Antitumor Activity of Gemcitabine and Suppresses Constitutive NF- κ B Activation in Pancreatic Cancer. *Mol. Cancer Ther.* 10, 2011, 12, 2363–2372.
- ²⁷⁶ Fanali, C., Dugo, L., Cacciola, F., Beccaria, M., Grasso, S., Dach, M., Dugo, P., and Mondello L. Chemical Characterization of Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis* L.) Oil, *J. Agric. Food Chem.* 2011, 59, 13043–13049
- ²⁷⁷ Vichi, S., Pizzale, L., Toffano, E., Bortolomeazzi, R., and Conte, L. Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by assessment of free sterols and triacylglycerols. *Journal of AOAC International*, 84, 2001, 5, 1534–1541.

- ²⁷⁸ Kim, J.H., Lee, J.N., Paik, Y.K. Cholesterol biosynthesis from lanosterol. A concerted role for Sp1 and NF-Y-binding sites for sterol-mediated regulation of rat 7-dehydrocholesterol reductase gene expression. *J. Biol. Chem.* 2001, 76, 18153–18160.
- ²⁷⁹ Edwards, P.A., Ericsson, J. Signaling molecules derived from the cholesterol biosynthetic pathway: mechanisms of action and possible roles in human disease. *Curr. Opin. Lipidol.* 1998, 9, 433–440.
- ²⁸⁰ Żyżelewicz, D., Krysiak, W., Budryn, G., Oracz, J., Nebesny, E. Tocopherols in cocoa butter obtained from cocoa bean roasted in different forms and under various process parameters, *Food Research International* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.03.027>
- ²⁸¹ Rabrenovic, B.B., Dimic, E.B., Novakovic, M.M., Tesevic, V.V., Basic, Z. N. The most important bioactive components of cold pressed oil from different pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds, *LWT - Food Science and Technology*, 55, 2014, 521-527
- ²⁸² Saleem, M. Lupeol, a novel anti-inflammatory and anti-cancer dietary triterpene, *Cancer Letters* 285, 2009, 109–115
- ²⁸³ Chaturvedi, P.K., Bhui, K., Shukla, Y. Lupeol: Connotations for chemoprevention, *Cancer Letters* 263, 2008, 1–13
- ²⁸⁴ Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G., Wood Chemistry and Biotechnology, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, 2009, p 308
- ²⁸⁵ Coleman, M. J. Tropical forestry: *Acacia* plantations in Indonesia, *Tappi J.* 81, 1998, 12, 43-49.
- ²⁸⁶ Hillman, D. C. Single-species pulping. The world's preferred market pulps, *Solutions*, 2002, 27-28.
- ²⁸⁷ Taherzadeh, M.J., and Karimi, K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review, *Int. J. Mol. Sci.* 2008, 9, 1621-1651; DOI: 10.3390/ijms9091621
- ²⁸⁸ Hansen, N.M.L., & Plackett, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules*, 9, 2008, 6, 1493–1505
- ²⁸⁹ Grondahl, M., Eriksson, L., Gatenholm, P. Material properties of plasticized hardwood xylans for potential application as oxygen barrier films. *Biomacromolecules* 2004, 5, 1528-1535.
- ²⁹⁰ Hafizoglu H. Studies on the wood and bark constituents of *Pinus pinea* L. *Holzforschung* 43, 1989, 41–43
- ²⁹¹ Freire, C.S.R., Pinto, P.C.R., Santiago, A.S., Silvestre, A.J.D., Evtuguin, D.V., Neto, C.P. Comparative study of lipophilic extractives of hardwoods and corresponding ECF bleached kraft pulps. *BioResources* 1, 2006, 1, 3–17.

- ²⁹² Kilic, A., Niemz, P. Extractives in some tropical woods. *Eur. J. Wood Prod.* 2012, 70, 79–83
- ²⁹³ Demirbas A. Linear equations on thermal degradation products of wood chips in alkaline glycerol. *Energ Convers Manag* 2004,45,983-994.
- ²⁹⁴ Telmo, C., Lousada, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood, *Biomass and Bioenergy* 35, 2011, 16, 1663-1667
- ²⁹⁵ Gutierrez, A., Rodriguez, I.M., del Río, J.C. Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. *J. Agric. Food Chem.* 54, 2006, 2138–2144.
- ²⁹⁶ Jayashree, K.K. Pandeya, H.C. Nagaveni, K.M. Mahadevan. Fungal resistance of rubber wood modified by fatty acid chlorides, *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 2011, 890-895
- ²⁹⁷ Florence, A.C.R., Béal, C., da Silva, R.C., Oliveira, M.N. Survival of three *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis* strains is related to *trans*-vaccenic and α -linolenic acids contents in organic fermented milks, *LWT - Food Science and Technology* 56, 2014, 290-295
- ²⁹⁸ Matsuoka, K., Nakazawa, T., Nakamura, A., Honda, C., Endo, K., Tsukada, M., Study of thermodynamic parameters for solubilization of plant sterol and stanol in bile salt micelles. *Chemistry and Physics of Lipids* 154, 2008, 87–93.
- ²⁹⁹ Lavoie, J.M., Stevanovic, T. Yield and composition of lipophilic extracts of yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton) as a function of wood age and aging under industrial conditions. *Holzforschung* 60, 2006, 184–189.
- ³⁰⁰ St-Pierre, F., Achim, A., Stevanovic, T., Composition of ethanolic extracts of wood and bark from *Acer saccharum* and *Betula alleghaniensis* trees of different vigor classes, *Industrial Crops and Products* 41, 2013, 179– 187
- ³⁰¹ Gutierrez, A., Rodriguez, I.M., del Río, J. C. Chemical composition of lipophilic extractives from sisal (*Agave sisalana*) fibers, *Industrial crops and products* 28, 2008, 81–87
- ³⁰² Ramos, P.A.B., Guerra, A.R., Guerreiro, O., Freire, C.S.R., Silva, A.M.S., Duarte, M.F., and Silvestre, A. J.D. Lipophilic Extracts of *Cynara cardunculus* L. var. *altilis* (DC): A Source of Valuable Bioactive Terpenic Compounds *J. Agric. Food Chem.* 2013, 61, 8420–8429.
- ³⁰³ Sheela, D., and Uthayakumari, F. GC-MS Analysis of bioactive constituents from Coastal sand Dune taxon – *Sesuvium Portulacastrum* (L.). *Bioscience Discovery*, 4, 201, 31, 47-53
- ³⁰⁴ Wei, W.B., Li, L.-n., Chang, L., Wang, Z. Chemical and Structural Characterization of Alkaline-Extractable Hemicelluloses from Various Eucalyptus Species, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 2390-2398 DOI: 10.1002/app.39430

- ³⁰⁵ Buslov, D.K., Kaputski, F.N., Sushko, N.I., Torgashev, V.I., Soloveva, L.V., Tsarenkov, V.M., *et al.* Infrared spectroscopic analysis of the structure of xylans. *Journal of Applied Spectroscopy*, 76, 2009, 801–805.
- ³⁰⁶ Kacurakova, M., Belton, P.S., Wilson, R.H., Hirsch, J., Ebringerova, A. Hydration properties of xylan-type structures: an FTIR study of xylooligosaccharides. *J Sci Food Agric*, 1998, 77, 38-44.
- ³⁰⁷ Kacurakova, M., Wellner, N., Ebringerova, A., Hromidkova, Z., Wilson, R.H., Belton, P.S., Characterization of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies, *Food Hydrocolloids*, 1999, 13(1), 35-41.
- ³⁰⁸ Subba, M. V.S. S.T., & Muralikrishna, G. Structural analysis of arabinoxylans isolated from native and malted finger millet (*Eleusine coracana*, ragi). *Carbohydrate Research*, 339, 2004, 2457–2463
- ³⁰⁹ Marchessault, R.H., & Laiang, C.Y. The infrared spectra of crystalline polysaccharides. VIII. Xylans. *Journal of Polymer Science*, 59, 1962, 357–378.
- ³¹⁰ Peng, F., Bian, J., Ren, J.-L., Peng, P., Xu, F., Sun, R.-C. Fractionation and characterization of alkali-extracted hemicelluloses from peashrub, *Biomass and Bioenergy*, 39, 2012, 20–30
- ³¹¹ Hromidkova, Z., Ebringerova, A., Malovikova, A. The structural, molecular and functional properties of lignin containing beechwood glucuronoxylan. *Macromol. Symp.* 2006, 232, 19–26.
- ³¹² Habibi, Y., Mahrouz, M., and Vignon, M. R. Isolation and structure of d-xylans from pericarp seeds of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. *Carbohydrate Research*, 2002, 337, 1593–1598
- ³¹³ Moine, C., Krausz, P., Chaleix, V., Sainte-Catherine, O., Kraemer, M., Gloaguen, V. Structural characterization and cytotoxic properties of 4-O-,ethylglucuronoxylan from *Castanea sativa*. *J. Nat. Prod.* 2007,70, 60-66
- ³¹⁴ Willfor, S., Sjöholm, R., Laine, C., Roslund, M., Hemming, J., Holmbom, B. *Carbohydr. Polym.* 2003, 52, 175–187.
- ³¹⁵ Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86, 2007, 1781–1788.
- ³¹⁶ Stefanidis, S.D., Kalogiannis, G.K., Iliopoulou, E.F., Michailof, C.M., Pilavachi, A.P., Lappas, A.A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105, 2014, 143–150
- ³¹⁷ Patwardhan, P.R., Brown, R.C., Shanks, B.H. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *Chem. Sus. Chem.* 4, 2011, 636–643.
- ³¹⁸ Hafizoglu, H. Studies on the wood and bark constituents of *Pinus pinea* L. *Holzforschung* 43, 1989, 41–43

- ³¹⁹ Pereira, H., Graca, J., Rodrigues, J.C. Wood chemistry in relation to quality. In: Barnett, J.R., Jeronimidis, G. (Eds.), *Wood Quality and Its Biological Basis*. Blackwell Publishing, Oxford, 2003, 53–86.
- ³²⁰ Dewick, P.M. Carbohydrates. In: Wiley J & Sons Ltd, editor. *Medicinal natural products: a biosynthetic approach*. 3rd ed. Chichester: Wiley & Sons Ltd; 2009, 485-508
- ³²¹ Zhang, S., Marechal, F., Gassner, M., Perin-Levasseur, Z., Qi, W., Ren, Z., Yanand, Y., Favrat, D. *Energy Fuels* 23, 2009, 1759.
- ³²² Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J., Freire, S. FTIR. H-1 and C-13 NMR characterization of acetosolv-solubilized pine and eucalyptus lignins. *Holzforschung*, 1997, 51, 158-166.
- ³²³ Revanappa, S.B., Nandini, C.D., Salimath, P.V. Structural characterisation of pentosans from hemicellulose B of wheat varieties with varying chapati-making quality. *Food Chem* 2010, 119, 27-33
- ³²⁴ Bengtsson, S., Aman, P. Isolation and chemical characterization of water-soluble arabinoxylans in rye grain. *Carbohydr Polym* 1990, 12, 267-277.
- ³²⁵ Izydorczyk, M.S., Biliaderis, C.G. Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.* 1995, 28, 33-48.
- ³²⁶ Boukroufa, M., Boutekedjiret, C., Petigny, L., Rakotomanomana, N., Chemat, F. Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin, *Ultrasonics Sonochemistry* xxx (2014) xxx–xxx (article sous presse) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.11.015>
- ³²⁷ Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56, 2004, 493–501.
- ³²⁸ Laine, J., Calafat, A., Labady, M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27, 1989, 191–195.
- ³²⁹ Demirbas A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energ. Convers. Manag.* 2001, 42,2, 183-188.
- ³³⁰ Unsicker, S.B., Kunert, G., Gershenzon, J. Protective perfumes: The role of vegetative volatiles in plant defense against herbivores. *Current Opinion in Plant Biology* 12, 2009, 479–485.
- ³³¹ Mumm, R., Hilker, M. Direct and indirect chemical defence of pine against folivorous insects. *Trends in Plant Science* 11, 2006, 351–358.
- ³³² Dudareva, N., Pichersky, E., Gershenzon, J. Biochemistry of plant volatiles. *Plant Physiology* 135, 2004, 1893–1902.

- ³³³ Haglund, B.O., Wurster, D.E., Sundelof, L., Upadrashta, S.M. Effect of SDS micelles on rhodamine-B diffusion in hydrogels. *Journal of Chemical Education* 73, 1996, 9, 889–893.
- ³³⁴ Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* 70, 1999, 1, 95–104.
- ³³⁵ Schiewer, S., Volesky, B. Modelling of proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science and Technology* 29, 1995, 12, 3049–3058.
- ³³⁶ Gupta, V.K., Suhas, A.I., Saini, V.K. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2004, 1740–1747.
- ³³⁷ Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *J. Colloid Interf. Sci.* 284, 2005, 78–82.
- ³³⁸ Perrin, D.D., Dempsey, B., Serjeant, E.P. PKa Prediction for Organic Acids and Bases. Chapman and Hall, London, UK, 1981, 44–52
- ³³⁹ Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres, *J. Hazard. Mater. B* 139, 2007, 280–285.
- ³⁴⁰ Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 316, 2008, 78–84
- ³⁴¹ Ho, Y.S., G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.*, 34, 1999, 451–465.
- ³⁴² Srivastava V.C., Swamy, M.M., Malli, D., Prasad, B., and MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 272, 2006, 89–104.
- ³⁴³ McKay G., Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, 4, 1998, 361–372.
- ³⁴⁴ Cook, D., Newcombe, G., Sztajnbock. The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35, 2001, 5, 1325–1333.