

SOMMAIRE

- ❖ REMERCIEMENTS
- ❖ LISTE DES TABLEAUX
- ❖ LISTE DES FIGURES
- ❖ LISTE DES ANNEXES
- ❖ LISTE DES ABREVIATIONS
- ❖ GLOSSAIRE
- ❖ INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA GRENADILLE « *Passiflora edulis* »

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA COURGE « *Cucurbita pepo* »

CHAPITRE III : GENERALITES SUR LES HUILES VEGETALES

CHAPITRE IV : EXTRACTION D'HUILE DE GRAINES VEGETALES

DEUXIEME PARTIE : ETUDES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I : EXTRACTION DES HUILES

CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES HUILES

CHAPITRE III : CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES HUILES

CHAPITRE IV : COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES

CHAPITRE V : ETUDE DE L'INSAPONIFIABLE

CHAPITRE VI : RAFFINAGE D'HUILE

- ❖ CONCLUSION GENERALE
- ❖ REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
- ❖ ANNEXES
- ❖ TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné santé et courage afin que je puisse réaliser ce mémoire.

Je tiens à exprimer aussi mes vifs et sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, en particulier :

- *à Monsieur ANDRIANARY Philippe Antoine, Professeur et Directeur de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, qui a permis, et de présider la soutenance de ce mémoire ;*
- *à Monsieur RANDRIANA Nambinina Richard Fortuné, Maître de conférences et Chef de Département Génie Chimique à l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, pour l'honneur que vous nous avez fait d'avoir bien voulu juger ce travail ;*
- *à Monsieur RAZAFIMANDEFITRA André, Enseignant chercheur à l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, mon encadreur, pour tout le temps et les efforts que vous avez fournis pour m'encadrer durant la réalisation de ce mémoire ;*
- *à Monsieur ANDRIANARISON Edouard Ravalison, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo pour m'avoir donné l'accès au Laboratoire de valorisation des substances Naturelles, mais aussi votre disponibilité d'asseoir à de présent mémoire en qualité d'examineur ;*
- *à Madame RASOLONDRAMANITRA Jocelyne, Professeur titulaire à l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, mon rapporteur.*

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements :

- *à tous les Enseignants du Département Génie Chimique qui m'ont fait bénéficier de leurs connaissances et expériences durant les trois années d'études à l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo ;*
- *à Messieurs ANDRIAMALALA Prosper et RAKOTOANDRIANIMANANA José les responsables du Laboratoire du Département Génie Chimique, pour leurs aides et conseils durant la réalisation de ce mémoire ;*
- *à mes camarades de promotion, pour leur amitié et sympathie durant les années passées ensemble.*

Enfin, j'adresse ma haute reconnaissance, à ma famille pour leur soutien moral, financier et matériel tout au long de la préparation de ce travail.

Encore une fois, merci à tous ! Que Dieu vous bénisse !

LISTE DES TABLEAUX

Tableau1: Production en tonnes de potirons et de courge Chiffres 2004-2005(Données de FAOSTAT (FAO) Base de données de la FAO, accès du 14 novembre 2006)	12
Tableau 2 : Les quatre espèces de Cucurbitacées.....	14
Tableau 3 : Composition en matières minérales et organiques de la chair de courge	15
Tableau 4 : Composition en lipides de différents aliments	19
Tableau 5 : Production mondiale d'huiles végétales en millions de tonnes (Année2003-2004).....	20
Tableau 6 : Quelques types d'esters.....	22
Tableau 7 : Les stérols d'huiles végétales.....	29
Tableau 8 : Dénomination des tocophérols.....	35
Tableau 9 : Sources naturelles de vitamine E.....	36
Tableau 10 : Acides gras majoritaires dans la composition d'huiles végétales...	38
Tableau 11 : Température critique de quelques huiles végétales	39
Tableau 12 : Résultats d'extraction d'huile	54
Tableau 13 : Détermination de l'indice d'acide des huiles.....	60
Tableau 14 : Détermination de l'indice de saponification des huiles.....	63
Tableau 15 : Indices de saponification d'huiles végétales	63
Tableau 16 : Détermination de l'indice d'iode des huiles	66
Tableau 17 : Composition en acides gras de l'huile de graines de grenadille.....	71
Tableau 18 : Composition en acides gras de l'huile de pépins de courge.....	74
Tableau 19 : Comparaison de la composition chimique en acides gras d'huiles végétales.....	77
Tableau 20 : Données analytiques sur l'huile de <i>Passiflora edulis</i> (grenadille)...	78
Tableau 21 : Données analytiques sur l'huile de <i>Cucurbita pepo</i> (courge).....	78
Tableau 22 : La teneur en insaponifiable des huiles.....	82
Tableau 23 : Caractéristiques CCM des insaponifiables des huiles.....	84
Tableau 24 : Révélation des plaques CCM.....	85
Tableau 25 : Les familles chimiques de l'insaponifiable des huiles.....	86

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : La fleur de <i>Passiflora edulis</i>	4
Figure 2 : Les fruits de <i>Passiflora edulis</i>	5
Figure 3 : Les graines de <i>Passiflora edulis</i>	6
Figure 4 : Les fleurs de la courge « <i>cucurbita pepo</i> ».....	11
Figure 5 : Structure de la 3-amino-3-carboxypyrrolidine.....	17
Figure 6: Noyau cyclopentanoperhydrophénanthrène.....	28
Figure 7 : Structures des stérols d'huiles végétales.....	30
Figure 8 : Structures de méthylstérols d'huiles végétales.....	31
Figure 9 : Structures d'alcools triterpéniques tétracycliques d'huiles végétales.....	32
Figure 10 : Structures d'alcools triterpéniques pentacycliques d'huiles Végétales	32
Figure 11 : Structures de tocophérols et de tocotriénols.....	34
Figure 12 : Fruit de la courge « <i>Cucurbita pepo</i> ».....	50
Figure 13 : Les pépins de courge« <i>Cucurbita pepo</i> ».....	50
Figure 14 : Extracteur Soxhlet.....	52
Figure 15 : Appareillage d'extraction d'huile par solvant.....	53
Figure16 : Echantillons d'huiles de graines de grenadille et celles de courge.....	55
Figure 17 : Refractomètre à prisme.....	57
Figure 18 : Profil chromatographique des acides gras de l'huile de graines de grenadille sur colonne TRACSIL TR-WAX.....	72
Figure 19 : Profil chromatographique des acides gras de l'huile de pépins de courge sur colonne TRACSIL TR-WAX.....	75
Figure 20 : Montage de saponification d'huile.....	80
Figure 21 : Extraction à l'hexane de l'insaponifiable et évaporation des solvants....	81
Figure 22 : Dégommage et filtration sous vide	88
Figure 23 : Echantillons d'huile de courge avant et après le raffinage.....	90

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Schéma d'étape d'extraction et d'analyse d'huile.....	a1
ANNEXE 2 : Les acides gras saturés.....	a2
ANNEXE 3 : Acides gras insaturés.....	(a3, a4)
ANNEXE 4 : Calcul du rapport frontal pour la CCM.....	a5
ANNEXE 5 : Composition en acides gras de quelques huiles.....	a6
ANNEXE 6 : Préparation des esters méthyliques.....	a7
ANNEXE 7: Equivalent chain-lengths of the methyl esters of some natural fatty acids (Extrait de "The Lipid Library w.w.christie").....	(a8, a9)
ANNEXE 8: Détermination de la densité (selon AFNOR NFT 60-214).....	a10
ANNEXE 9 : Détermination de l'indice d'acide (selon AFNOR NFT 60-204).....	a11
ANNEXE 10 : Détermination de l'indice de saponification (selon AFNOR 60- 206).....	a12

LISTE DES ABREVIATIONS

AFNOR : Association Française pour la Normalisation

A.G.E : Acides Gras Essentiels

AGMI : Acides Gras Mono-Insaturés

AGPI : Acides Gras Poly-Insaturés

AGS : Acides Gras Saturés

AGT : Acides Gras Totaux

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

CNRE : Centre National de Recherche sur l'Environnement

CPG: Chromatographie en Phase Gazeuse

FAO: Food and Agriculture Organization

IA : Indice d'Acide

Ii : Indice d'Iode

Is : Indice de saponification

LCE : Longueurs de Chaines Equivalentes

GLOSSAIRE

Auréole : Cercle lumineux dont les peintres entourent la tête des saints.

Anthère : Partie globuleuse qui surmonte l'étamine des phanérogames.

Amande : Toute graine contenue dans un noyau.

Calice : Enveloppe extérieure des fleurs, formée par les sépales.

Corolle : Ensemble des pétales d'une fleur.

Dicotylédones : Classe de plantes à graines (angiospermes) comprenant les espèces dont la plantule présente deux cotylédons.

Duvet : Poils doux et fins sur certains fruits.

Gamopétale : Se dit d'une fleur à pétales soudés.

Huile brute : Huile non raffinée, qui peut être obtenue selon deux procédés, l'un physique (la pression), l'autre chimique (l'extraction par solvant).

Huile non siccative : Le reste liquide à la température de la pièce, ne forme aucun film au contact de l'air, elle est adaptée aux peaux normales et sèches, et c'est la meilleure huile de base pour le massage, et pour la cosmétique.

Huile semi-siccative : Elle forme une fine pellicule au contact de l'air, et peut être utilisée pour les peaux normales et sèches mais en petite quantité.

Huile siccative : Elle forme assez rapidement une fine pellicule au contact de l'air.

Macule : C'est une tâche.

Mucilage : Substance organique présente dans de nombreux tissus végétaux, et qui se gonfle en contact de l'eau en donnant des solutions visqueuses.

Nectaire : Organe végétale, localisé à la base des pièces florales et qui secrète le nectar.

Pétales : Chacune des pièces florales, dont l'ensemble forme la corolle des fleurs.

Pétiole : Partie rétrécie reliant le limbe d'une feuille à la tige.

Sépale : Pièce florale, habituellement verte, située au-dessous de la corolle.

PREMIERE PARTIE

ETUDES

BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Les Cucurbitacées et les Passifloracées sont deux familles des plantes herbacées largement cultivées en zones tropicales d'Amérique du Sud et de quelques Pays d'Afrique.

Dans les régions rurales africaines, certaines plantes potagères sont consommées en tant que plat principal ou en plat d'accompagnement de céréales ou de tubercules.

Ces plantes ont une valeur nutritionnelle intéressante pour l'homme et elles peuvent être une source importante de matières premières pour les industries, notamment dans la fabrication d'huiles comestibles et dans la fabrication de savons.

Si un grand nombre de travaux sont consacrés à la purification d'huiles alimentaires, cet intérêt nutritionnel des huiles végétales est aujourd'hui doublé d'un intérêt thérapeutique et cosmétique par les constituants bioactifs contenus dans l'insaponifiable des huiles.

La littérature abonde dans ce sens, et c'est ce qui nous a incité à porter notre choix sur l'étude de deux plantes, *Passiflora edulis* (grenadille) et *Cucurbita pepo* (courge) dont les pépins considérés habituellement comme des déchets pourraient avoir une seconde vie à travers l'étude de leurs huiles.

Le présent travail comporte deux grandes parties :

- La partie bibliographique sur les deux espèces végétales étudiées
- Les études expérimentales incluant l'extraction des huiles et une caractérisation poussée de ces huiles.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA GRENADILLE« *Passiflora edulis sims*»

1. HISTORIQUE [w1]

La fleur de la passion était déjà bien connue comme remède par les Indiens d'Amérique du Sud. Elle était couramment utilisée par les guérisseurs brésiliens. Le médecin espagnol MONARDES la découvrit au Pérou en 1569.

Quarante ans plus tard, elle est introduite en Europe comme plante ornementale, la structure florale de cette plante grimpante fascinait les botanistes.

Le jésuite Ferrari, qui publia en 1633 un ouvrage intitulé « De florum cultura », voyait dans sa fleur les instruments de la passion du christ : les feuilles trilobées figurent la lance ; les vrilles sont les verges de la flagellation ; les trois styles, les clous de la croix ; les stigmates, l'éponge imbibée de vinaigre ; l'auréole des filaments, la couronne d'épines ; les cinq anthères, les cinq cicatrices , et l'ovaire pédonculé(androgynophore), le calice ou bien selon une autre version le pieu auquel Jésus était attaché pendant la flagellation.

Ce sont aussi les jésuites qui donnèrent à la passiflore son nom latin. Il se compose de passio, « la passion », et flos, « la fleur ».

Pendant la première guerre mondiale, on utilisa la passiflore comme calmant contre ce qu'on appelait la « peur de la guerre ».

2. BOTANIQUE ET DENOMINATION [w1]

La grenadille (*Passiflora edulis sims*) est une plante grimpante qui est cultivée comme la vigne, sur des échelas et des fils de fer. Elle appartient au Genre *Passiflora* dont le fruit est connu sous le nom de « fruit de la passion ».

2.1. Données botaniques

2.1.1. Dénomination de la plante

Règne : *Plantae*

Division : *Magnoliophyta*

Classe : *Magnoliopsida*

Ordre : *Violales*

Famille : *Passifloraceae*

Genre : *Passiflora*

Espèce : *Passiflora edulis*

2.1.2. Classification phylogénétique

Ordre : *Malpighiales*

Famille : *Passifloraceae*

Nom vernaculaire à Madagascar : Garanadrelina

2.1.3. Espèces, variétés intéressantes

Le genre comprend plus de 400 espèces dont voici quelques variétés intéressantes du Genre *Passiflora* :

- *Passiflora alata* : aux fleurs rouges et au parfum enivrant.
- *Passiflora caerulea* : aux fruits comestibles, aux grandes fleurs.
- *Passiflora* ' *Améthyste* ' : résiste à des températures pouvant approcher les 0°C, fleurs pourpres.
- *Passiflora antioquiensis* : aux fleurs roses au bout d'un long tube.
- *Passiflora coccinea* : la grenadille rouge.
- *Passiflora edulis* appelé communément fruit de la passion, Maracudja ou grenadille pourpre selon les régions.
- *Passiflora quadrangularis* ou grenadille géante : aux fleurs portant une couronne de filaments striés.
- *Passiflora racemosa* ou passiflore rouge : aux fleurs de couleur rouge vif.

3. MORPHOLOGIE [w1]

La grenadille est une plante grimpante, s'accrochant par des vrilles axillaires simples. Elle peut atteindre 10 mètres de long. Elle peut vivre pendant 8 à 10 ans.

La forme curieuse de ses fleurs, où l'imagination populaire a reconnu les emblèmes des instruments de la passion du christ (couronne d'épine, lance, croix, fouet, marteaux, clous) lui a valu l'appellation de « FRUIT DE LA PASSION ».

3.1. La tige

La tige lignifiée porte des feuilles alternes trilobées.

3.2. La fleur

La fleur de la grenadille violette est de dominante blanche. Elle est odorante et ornementale. Contrairement à la variété de grenadille jaune, la grenadille violette est généralement auto fertile.

En intérieur ou sous verre, on pourra polliniser manuellement pour obtenir une fructification.

Le calice est coloré, tubuleux à la base divisée en 4 ou 5 lobes pétaloïdes, avec des pétales en nombre égal aux sépales et alternant avec eux.

A l'intérieur de la corolle et sur le pourtour du réceptacle sont disposés d'appendices filiformes colorés. La floraison a lieu de juillet à septembre.



Figure 1 : La fleur de *Passiflora edulis*

3.3. Le fruit

Le fruit de *Passiflora edulis* est celui que l'on trouve communément sur les marchés sous le nom de fruit de la passion.

Le fruit de la grenadille a la forme ovoïde. Le diamètre moyen est de 3 à 4 cm. IL est violet foncé à maturité.

Le fruit renferme de nombreuses graines noires entourées de pulpe acidulée et de goût agréable. Son poids varie entre 60 et 90 grammes.



Figure 2 : Les fruits de *Passiflora edulis*

3.4. L'écorce

L'écorce, épaisse et coriace n'est pas comestible. Elle représente 50% du fruit frais.

3.5. Les graines

Ce sont de petites graines noires, entourées de pulpe, une coque noire plus ou moins dure entoure l'amande.

Elles conservent une faculté germinative assez longue (1 an et plus), mais il est bien sûr préférable d'utiliser les graines les plus fraîches possibles.



Figure 3 : Les graines de *Passiflora edulis*

3.6. Les feuilles

Les feuilles aux longs pétioles sont disposées en alternance le long des tiges. Elles sont divisées en trois lobes bien marqués, au bord à dents fines et simples, le dessous des feuilles portent un fin duvet.

Sur les limbes des feuilles se trouvent des nectaires extra floraux turgescents.

4. ECOLOGIE

Les quelques 400 variétés de *Passiflora* poussent essentiellement dans les forêts tropicales.

La plupart sont originaires du sud des Etats-Unis, d'Amérique centrale et d'Amérique du sud.

La grenadille est anciennement introduite à Madagascar. On la trouve ss sur le versant oriental et les plateaux entre 500 et 1300 mètres.

La grenadille a besoin d'un climat tempéré, et elle préfère un sol bien drainé. La plante meurt à partir de - 4.0°C. Il faut une saison chaude suffisamment longue pour garantir la maturation des fruits.

Cette plante est sensible à diverses maladies virales, ainsi qu'aux nématodes.

5. CULTURE [1]

La grenadille se propage par semis au chaud, bouturage en été, et par marcottage au printemps.

Si l'on ne cherche pas à perpétuer une variété donnée, le semis donne des bons résultats. Le bouturage est également aisé.

La récolte commence 2ans après la plantation.

6. UTILISATIONS [1]

6.1. Usage culinaire

Ce fruit riche en vitamine (A) et vitamine (C) est utilisé frais comme fruit ou en salade des fruits, mousse ou sorbet.

Actuellement, la grenadille sert à la fabrication des jus, sirops, glaces, sorbets et confitures. L'arôme est utilisé en pâtisserie.

L'écorce et les graines sont utilisées pour l'alimentation de vaches laitières, et les tourteaux ont été utilisés pour l'alimentation du bétail.

6.2. Pharmacopée

- Partie utilisée : la plante entière.
- Propriétés : sédatif, antispasmodique, hypnotique. Le feuillage est utilisé aux Antilles pour le traitement de l'hypertension artérielle.
- Mode d'emploi : infusion, sirop, teinture.

7. LES PAYS PRODUCTEURS DE FRUITS DE LA PASSION.

7.1. Production mondiale

Les principaux pays producteurs de fruits de la passion sont : Australie, Afrique du Sud, Brésil, Fidji, Hawaï, Kenya, Pérou, Colombie, Sri-lanka, Côte d'Ivoire, Inde, Antilles et l'Angola.

7.2. Production nationale

D'après les industriels traitant la grenadille et des enquêtes sommaires menées sur les marchés d'Antananarivo, il semble que les principales régions productrices soient à Ambohimandroso, Antanifotsy, Ambatolampy, Manjakandrina.

8. HUILE VEGETALE VIERGE DE FRUIT DE LA PASSION BIO [w2]

8.1. Présentation

- **Procédé d'obtention** : Première pression à froid.
- **Organes pressés** : Graines.
- **Nom botanique** : *Passiflora edulis* L.
- **Qualité** : 100% pure et naturelle, vierge, première pression à froid.
- **Pays d'origine** : St Domingue.
- **Culture** : Bio, certifiée par Ecocert Greenlife.

8.2. Propriétés organoleptiques

- **Aspect** : liquide huileux limpide.
- **Couleur** : jaune clair doré.
- **Odeur** : la première odeur de fruit sauvage mûr fait place à un parfum fin et délicat de fruit de la passion sur la peau.
- **Toucher** : sec, pénètre rapidement sans laisser de film gras.

8.3. Propriétés physico-chimiques

- **Densité** : 0.920 - 0.922.
- **Indice de saponification** : 185 – 205.
- **Conditions de conservation** : Huile végétale sensible à l'oxydation, à conserver dans un endroit frais (< 20°C) à l'abri de l'air et de la lumière.

8.4. Composition en acides gras

Les principaux constituants en acides gras d'huile de fruits de la passion sont :

- Acides gras essentiels polyinsaturés (AGPI ou AGE) ou vitamine F : acide linoléique (oméga-6) (75.56%).
- Acides gras mono-insaturés (AGMI) : acide oléique (oméga-9) (14-19%).
- Acides gras saturés (AGS) : acide palmitique (11-16%), acide stéarique (2.73-2.81%).

8.5. Propriétés et utilisations

➤ Propriétés

Anti-radicalaire : L'huile protège la peau du vieillissement.

Régénérante : L'huile restaure la couche lipidique et protège la peau de la déshydratation.

➤ Indications

L'huile est idéale pour le soin des peaux sèches, très sèches et déshydratées. Elle est utilisée pour la prévention de l'apparition des rides.

➤ Utilisations

L'huile est efficace pour soigner le corps : baumes, huiles pour le bain, huiles de massage, et lotions anti-âge.

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA COURGE« *Cucurbita pepo* »

1. HISTORIQUE ET ORIGINE [w3]

L'étymologie du nom latin « Cucurbita » n'est pas certaine. Selon les auteurs, ce terme signifierait que la courge a un effet laxatif ; d'autres y voient une allusion à la forme incurvée des tiges (« cum » et « curvo » signifiant « avec des courbes »).

Issue de la famille des Cucurbitacées, la courge est originaire d'Amérique et plus précisément du Mexique ou du Texas.

Introduite au XVI^{ème} siècle en Europe, la courge fait partie des premiers légumes rapportés du Nouveau Monde, comme la tomate.

La chouchoute ou chayote, *Sechium edule* (Cucurbitaceae), provient de l'Amérique tropicale. Elle fut introduite de la Réunion à Madagascar assez récemment, mais s'est largement répandue depuis.

2. BOTANIQUE DES CUCURBITACEES [2]

La famille des Cucurbitacées comporte plusieurs espèces d'importance économique non négligeable pour bon nombre de pays répartis sur l'ensemble des continents. On peut citer la pastèque, le concombre, le melon et les courges. D'autres sont cultivées à plus petite échelle et n'ont un intérêt que très localement ; c'est le cas de la calebasse, de l'Eponge végétale, du concombre amer, de la chayotte...

En France, les espèces essentiellement produites et commercialisées sont : le melon, le concombre et les courges.

2.1. Données botaniques [3], [4], [5], [6]

2.1.1. La plante

Les courges sont des plantes herbacées monoïques, appartenant à la famille des Cucurbitacées dicotylédones. Cette grande plante annuelle à très longues tiges couchées, rugueuses, est caractérisée par de grandes feuilles couvertes de poils

raides et à grosses fleurs jaunes unisexuées (2 paires d'étamines unies + 1 ovaire 3 carpellé).



Figure 4 : Les fleurs de la courge « *Cucurbita pepo* »

2.1.2. Les fruits

Les fruits ont des formes très variables selon les variétés. Certains sont arrondis ou ovoïdes, d'autres sont aplatis.

Le fruit est une énorme baie, pouvant atteindre 20 kilos et renfermant de nombreuses petites graines claires.

La chair est de couleur jaune ou orange, ferme et comestible après cuisson. Les graines sont blanches ivoires, à brunes ovales aplaties à tégument coriace.

L'écorce est parfois lisse ou faiblement brodée, de couleur vert foncé, jaune ou orange.

2.1.3. La graine
















La graine de la courge est aplatie, blanchâtre (15-20 × 8-10 × 2-3 mm).

Amincie en goulot oblique à l'une de ses extrémités, elle est bordée d'un bourrelet arrondi.

2.1.4. Production mondiale

Les différents pays producteurs, en tonnes de potirons et de courges sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Production en tonnes de potirons et de courges : Chiffres 2004-2005 (Données de FAOSTAT ([FAO](#)) [Base de données de la FAO, accès du 14 novembre 2006](#)) [w3])

Pays	Potirons		Courges	
 Chine	5 667 398,00	29 %	5 767 700,00	30 %
 Inde	3 500 000,00	18 %	3 500 000,00	18 %
 Ukraine	1 023 200,00	5 %	1 072 000,00	5 %
 États-Unis	815 320,00	4 %	861 870,00	4 %
 Égypte	678 254,00	4 %	690 000,00	4 %
 Mexique	535 000,00	3 %	560 000,00	3 %
 Cuba	517 151,00	3 %	520 000,00	3 %
 Iran	505 000,00	3 %	505 000,00	3 %
 Italie	495 372,00	3 %	488 083,00	2 %
 Afrique du Sud	367 755,00	2 %	378 776,00	2 %
 Turquie	374 000,00	2 %	376 000,00	2 %
 Corée du Sud	304 337,00	2 %	310 000,00	2 %
 Espagne	300 000,00	2 %	300 000,00	2 %
 Roumanie	290 832,00	2 %	300 000,00	2 %
 Argentine	296 000,00	2 %	296 000,00	2 %
Autres pays	3 640 985,00	19 %	3 602 520,00	18 %
Total	19 310 604,00	100 %	19 527 949,00	100 %

2.2. Dénomination de la plante

Grande famille : *plante herbacée*

Famille : *Cucurbitaceae*

Genre : *Cucurbita*

Espèce : *Cucurbita pepo*

Type de plante : plante du potager, légumes fruits

Nom vernaculaire à Madagascar : Voatavo.

2.3. Ecologie et culture

Les courges demandent un terrain riche en matières humiques et toujours humides. Elles croissent partout et en n'importe quelle saison.

2.4. Genre Cucurbita [2]

Les courges sont toutes diploïdes ($2n = 40$) et caractérisées par leurs grandes fleurs jaunes orangé. La forme des fruits est extrêmement variable (rond, aplati, cylindrique, elliptique, discoïde, piriforme) ainsi que leur coloration (vert, gris, rouge, jaune) répartie de manière uniforme ou bien en taches, rayés...

Trois espèces sont couramment cultivées en Europe et une quatrième est également utilisée comme porte greffe (*C. ficifolia*). Les caractères distinctifs de ces quatre espèces sont résumés dans le tableau 2 qui suit.

Tableau 2 : Les quatre espèces de Cucurbitacées [2]

Caractéristiques	<i>C. pepo</i>	<i>C. moschata</i> <i>C. mixta</i>	<i>C. maxima</i>	<i>C. ficifolia</i>
Couleur des graines	Blanche	Blanche	Blanche	Noire
Forme des feuilles	Triangulaire, très lobée	Triangulaire, peu lobée	Arrondie, peu lobée	Arrondie, lobée (figuier)
Présence de macules	Oui	Oui	Peu	Oui
Type de pilosité	Epineux (rugosité)	Poilu	Poilu	Poilu
Aspect des sépales	Fins	Foliacés	Fins	Foliacés
Forme de la section du pédoncule du fruit	Anguleux (5 angles)	Anguleux (5 angles)	Circulaire (liégeux)	Anguleux (5 angles)
Attachement du pédoncule sur le fruit	Continu	Elargi	Rétréci	Elargi
Aspect de l'épiderme du fruit	Brillant	Mat (pruine)	Brillant	

2.5. Biologie florale

Les Cucurbitacées sont en général des plantes monoïques, c'est-à-dire que l'on trouve sur la même plante des fleurs mâles et des fleurs femelles. La pollinisation est assurée par des insectes, essentiellement par les abeilles mais aussi par les bourdons.

2.6. La composition et valeur nutritionnelle [7]

La courge a une valeur nutritionnelle intéressante. Sa valeur diététique est due principalement à sa teneur en matières organiques tels que les glucides, protéines et surtout en matières minérales tels que le calcium, phosphore et fer.

Tableau 3 : Composition en matières minérales et organiques de la chair de courge [7]

Composition /100g	Valeur moyenne
Eau (g)	91.5
Protéines brutes (g)	1
Lipides bruts (g)	Trace
Glucides totaux (g)	6.5
Cendre brute (g)	0.8
Calcium (mg)	20
Phosphore (mg)	40
Sodium (mg)	Trace
Fer (mg)	0.8
Energie (Kcal)	25

3. GENERALITES SUR L'HUILE DE PEPINS DE COURGE

3.1. Historique [w3]

Les graines de courge furent officinales jusqu'au début du XX^{ème} siècle. Elles ont été longtemps utilisées pour leurs propriétés vermifuges (une spécialité taenicide à base de graines de courge a été commercialisée en France jusqu'au début des années quatre-vingt).

Depuis quelques années, certains pays européens commercialisent l'huile de semences de courge comme traitement médicamenteux de l'hypertrophie bénigne de la prostate.

L'emploi des graines de la courge comme ténifuge, signalé en Angleterre par EDWARD TYSON en 1683, s'est vulgarisé grâce au médecin MONGERY qui, en 1820, a montré leur efficacité dans le traitement du ver solitaire.

Actuellement, la fabrication de l'huile de courge est devenue une institution nationale en Autriche.

3.2. Composition [w4]

L'huile de pépins de courge est riche en acides gras linoléique (oméga 6) et pauvre en acides gamma- linolénique (oméga 6).L'huile contient également des vitamines, des minéraux et des stérols.

L'huile de pépins de courge extraite par pression à froid est composée essentiellement par les acides gras suivants :

- Acide palmitique C16 : 0 (6.0 à 13.0%) ;
- Acide stéarique C18 : 0 (4.5 à 8.0%) ;
- Acide oléique C18 : 1w9 (14.0 à 41.0%)
- Acide linoléique C18 : 2 w6 (44.0 à 61.0%) ou A.G.E ;
- Acide alpha-linolénique C18 : 3 w3 (5.0 à 15.0%) ou A.G.E ;
- Acide gamma-linolénique C18 : 3 w6 (0 à 2.0%).

3.3. Caractéristiques [w4]

L'huile extraite par pression à froid est caractérisée par les points suivants :

- ❖ **Aspect** : liquide.
- ❖ **Couleur** : marron brun.
- ❖ **Indice de saponification** : 185.

3.4. Propriétés et utilisations [6], [w3], [w5], [w6]

3.4.1. Propriétés anthelminthiques ou vermifuges

Les propriétés vermifuges de la graine sont attribuées à un acide aminé cyclique : la 3-amino-3-carboxypyrrolidine appelé cucurbitine dont la teneur varie selon les espèces et les races de 0.4-0.8%.Ce principe actif semble constamment dans tout le genre *Cucurbita*.

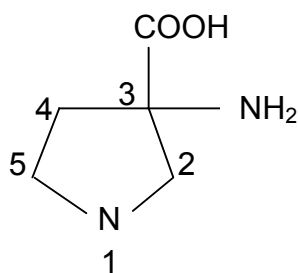


Figure 5 : Structure de la 3-amino-3-carboxypyrrolidine

3.4.2. Traitement de l'hypertrophie bénigne de la prostate

a. Introduction

Depuis quelques années, l'huile de pépins de courge, assez peu connue du public, est préconisée en cas d'hypertrophie bénigne de la prostate.

Des phytomédicaments majoritairement constitués de β -sitostérol sont disponibles depuis plusieurs années sur le marché Allemand. Ils sont prescrits pour améliorer les symptômes de l'hypertrophie bénigne de la prostate. Il n'a pas été observé d'effets secondaires, même pour les doses les plus élevées (130 mg/jour ; pendant 6 mois).

b. Utilisations

L'huile de pépins de courge est largement utilisée par les hommes pour soigner l'hypertrophie bénigne de la prostate.

Son efficacité est majoritairement liée à sa forte teneur en éléments anti-inflammatoires (l'acide linoléique) et en phytostérols qui permettent de limiter la croissance du tissu prostatique, facilitant ainsi le passage des urines.

L'activité de la semence de courge sur l'hypertrophie bénigne de la prostate est attribuée aux Δ^7 -stérols, comme le 24 β -éthyl-5 α -cholesta-7,25(27)-dièn-3 β -ol, qui pourrait être due à l'inhibition de la 5 α -réductase, et la diminution de la capacité de liaison de la dihydrotestostérone intra-prostatique [6].

3.4.3. Autres propriétés

L'huile de pépins de courge biologique est également efficace pour prévenir l'apparition de caries dentaires et les affections de la bouche (aphtes, fissures labiales).

L'huile stimule et tonifie les systèmes nerveux et cardio-vasculaire, et s'avère très utile pour les femmes enceintes ou allaitantes à qui elle fournit des ressources supplémentaires pour compenser les dépenses énergétiques et minérales plus importantes.

CHAPITRE III : GENERALITES SUR LES HUILES VEGETALES

1. DEFINITION

L'huile est un liquide gras et onctueux, comestible ou employée à de nombreux usages, qu'on extrait de diverses substances végétales.

2. LES CORPS GRAS

Lipide (du grec Lipos, gras) est le nom générique de tous les corps gras insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques.

Le tableau 4 donne un aperçu de lipides alimentaires. Ils ont un rôle nutritionnel sur les plans énergétique et métabolique, et certains sont d'une importance capitale par leur apport en acides gras essentiels.

Tableau 4 : Composition en lipides de différents aliments [w7]

	Lait	Soja	Blé	Pomme
Lipides totaux	3.6	23.0	1.5	0.088
Triglycérides	94	88	41	5
Mono-et di-glycérides	1.5	-	1	-
Stérols	<1	-	1	15
Esters de stérols	-	-	1	2
Phospholipides	1.5	10	20	47
Glycolipides	-	1.5	29	17
Sulfolipides	-	-		1
Autres	-	0.54	7	15

Les huiles alimentaires sont habituellement regroupées selon la classification ci-après :

- Huiles végétales fluides : huiles d'arachide, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive, de noix, de pépins de raisin ;

- Huiles végétales concrètes (ou graisses) : coprah (provenant de la noix de coco), huiles de palme et de palmiste.

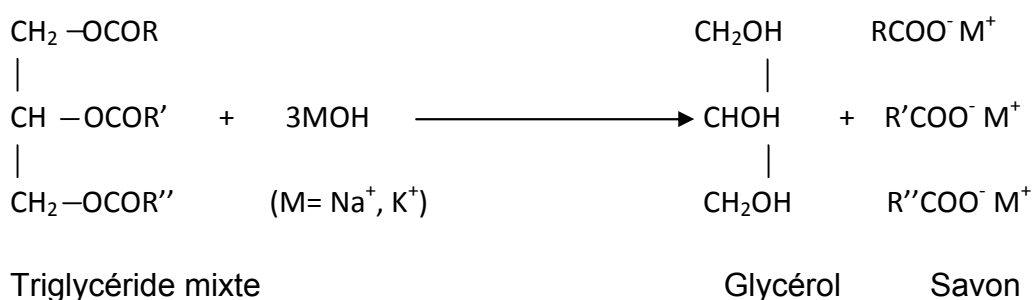
Des chiffres assez récents relatifs à la production mondiale en huiles végétales sont rapportés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Production mondiale d'huiles végétales en millions de tonnes (Année 2003-2004) [w7]

Matières végétales	Millions de tonnes
Soja	32.0
Palme	27.2
Colza	13.6
Tournesol	9.0
Arachide	4.8
Coton	4.2
total	90.8

3. LES LIPIDES SAPONIFIABLES [8]

Ce sont les constituants lipidiques appelés triglycérides qui sont transformés en savon par la potasse ou la soude caustique, selon la réaction :



Les triglycérides mixtes sont caractéristiques des matières grasses naturelles, avec une infinité de mélanges et de combinaisons possibles

4. LES ACIDES GRAS [9]

4.1. Définition

Les acides gras sont des monoacides carboxyliques aliphatiques à chaîne plus ou moins longue pouvant comporter diverses fonctions : alkyle, hydroxyle, cycle, insaturations...

En général, les acides gras naturels sont constitués par un nombre pair d'atomes de carbone, et le groupement carboxylique -COOH est situé au bout de la chaîne aliphatique.

4.2. Source des acides gras

Les acides gras sont présents sous forme de triglycérides qui sont les constituants majeurs des huiles. Leur nature et leur proportion dans les huiles permettent de caractériser et de qualifier ces dernières.

4.3. Propriétés chimiques des acides gras [10]

Les acides gras naturels sont de deux types :

- Les acides gras saturés, à consistance généralement solide ;
- Les acides gras insaturés, souvent d'aspect liquide.

Une compilation de structures d'acides gras est donnée en annexes 2 et 3.

4.3.1. Solubilité

La solubilité des acides gras dépend du nombre d'atomes de carbone constitutifs de la longue chaîne aliphatique. Jusqu'à trente atomes de carbone, ils sont solubles dans le méthanol. Mais à partir de quarante atomes de carbone, ils ne le sont pas.

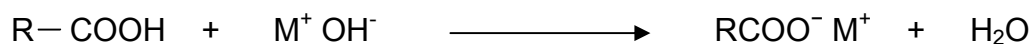
4.3.2. Propriétés dues à la fonction carboxylique

4.3.2.1. Formation de sels

La réaction d'un acide gras avec une base forte tend à augmenter la polarité de la partie hydrophile.

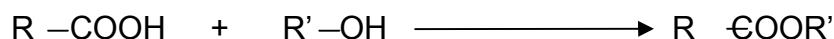
On distingue deux types de sels d'acides gras :

- les sels insolubles dans l'eau qui sont formés avec les métaux polyvalents (Pb, Ca, Cu...)
- les sels hydrosolubles, les « savons », obtenus par réaction de saponification des acides gras avec la soude ou la potasse selon l'équation :



4.3.2.2. Estérification

Les acides gras forment une liaison ester avec un alcool, suivant la réaction ci-après :



Quelques esters obtenus selon la nature de l'alcool sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau 6 : Quelques types d'esters

R'—OH	Ester correspondant
Méthanol	Ester méthylique
Alcool aliphatique de haut poids moléculaire	Céride
Stérol	Stéride

Si R' est un radical méthyle, l'ester méthylique d'acide gras ainsi formé est plus volatil que l'acide gras de départ.

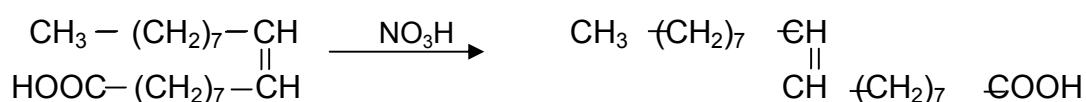
4.3.3. Propriétés dues aux insaturations

L'existence d'une double liaison dans la molécule de certains acides gras leur confère un certain nombre de propriétés particulières.

4.3.3.1. Isomérisations

D'une manière générale, les dérivés « trans » sont moins stables que les dérivés « cis », et dans la nature, les acides gras insaturés sont le plus souvent sous forme « cis ».

Néanmoins, le passage d'un isomère à l'autre est souvent très aisé, ainsi l'acide oléique liquide, en présence de NO_3H , se transforme en acide élaïdique solide.



Acide oléique (cis)

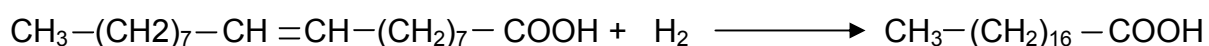
acide élaïdique (trans)

4.3.3.2. Propriétés additives

Ces propriétés additives sont dues à l'existence de doubles liaisons éthyléniques sur lesquelles s'opèrent des réactions de fixation d'halogène et d'oxydation.

4.3.3.2.1. Réduction

La réduction des acides éthyléniques conduit aux acides saturés de même nombre d'atomes de carbone, ainsi l'acide oléique fournit l'acide stéarique.



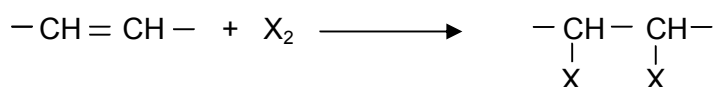
Acide oléique

Acide stéarique

Une telle réaction peut-être réalisée au laboratoire par hydrogénation catalytique.

4.3.3.2.2. Fixation d'halogène

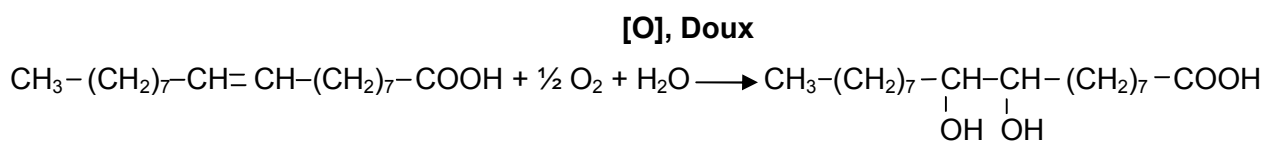
La fixation de l'halogène moléculaire est pratiquement totale lorsque la double liaison est assez éloignée du groupe carboxyle, elle est incomplète lorsque la double liaison est proche de la fonction acide. Cette réaction est mise à profit dans la détermination d'indice d'iode.



4.3.3.2.3. Oxydations

a. Oxydation douce

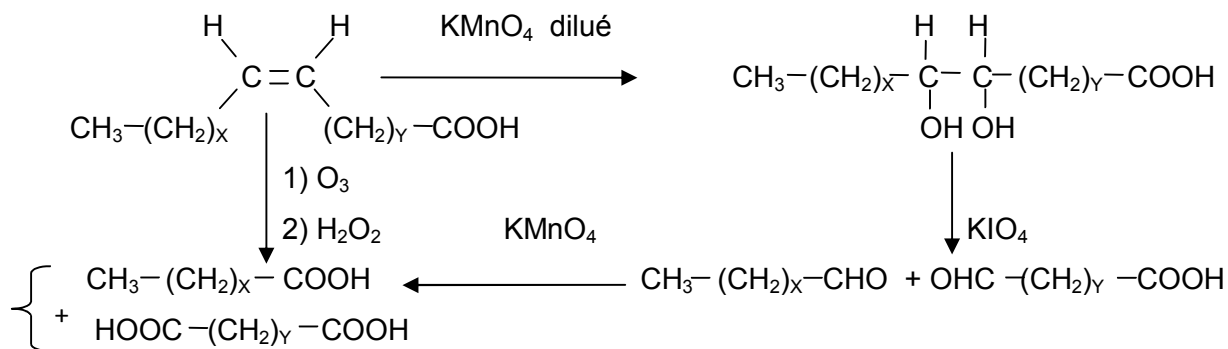
L'oxydation douce d'une liaison éthylénique conduit à la formation d'un dérivé saturé α -dihydroxylé. Les acides gras insaturés subissent cette réaction quand ils sont exposés à l'air et laissés à la température ambiante.



Cette réaction d'oxydation par l'atmosphère explique le durcissement des huiles siccatives, d'où leur intérêt dans les industries des peintures et vernis.

b. Oxydation énergétique

L'action d'un oxydant énergétique soit l'ozone, soit KMnO_4 sur une double liaison provoque une coupure oxydative de l'insaturation et conduit à la formation de nouveaux acides.

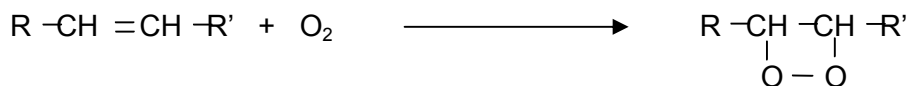


4.3.3.3. Rancissement et siccativité

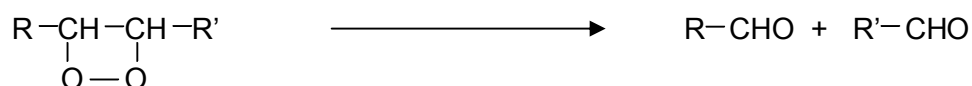
Ces deux phénomènes sont liés à la fixation d'oxygène sur une double liaison. L'accumulation des doubles liaisons dans une même molécule tend à augmenter la facilité d'oxydation. Les huiles ayant ces caractères ont tendance à acquérir une odeur désagréable qui les rend impropres à la consommation.

Ce phénomène qui correspond au rancissement est une conséquence de l'oxydation des liaisons éthyléniques.

La première étape de cette oxydation est la formation d'un peroxyde selon la réaction suivante :



Le peroxyde formé est alors susceptible de se scinder en donnant naissance à deux produits aldéhydiques selon l'étape suivante :

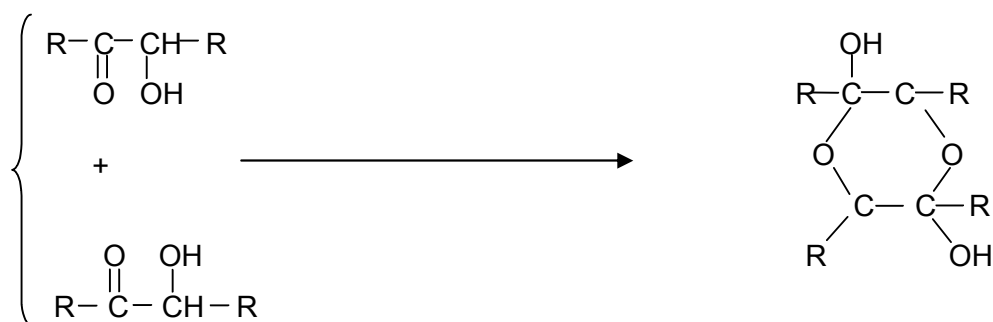
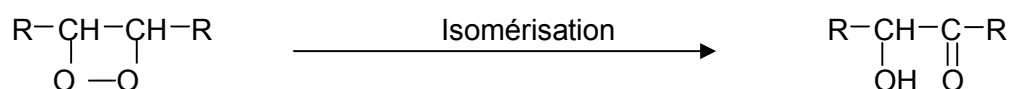


Ce sont ces aldéhydes qui confèrent à la matière grasse rance son odeur désagréable.

La quantité d'oxygène absorbée est plus faible au cours du rancissement qu'au cours de la siccativité.

Le phénomène de siccativité se manifeste par une augmentation de poids de la matière grasse due à la fixation d'oxygène. Il aboutit à la production de substances volatiles (oxyde de carbone, anhydride carbonique, aldéhydes et acides). Cette fixation est suivie d'un changement de consistance de l'huile qui a tendance à se résinifier et à former un vernis.

Cette solidification est la conséquence d'une dimérisation des acides gras peroxydés suivant les réactions :



Cette dernière réaction donne à l'huile ses propriétés particulièrement recherchées en peinture (enduit, vernis,...).

Cependant, il y a des composés « anti oxygène » qui retardent le rancissement d'une huile. La vitamine E (tocophérol) qui existe dans diverses huiles représente l'anti oxygène naturel par excellence. Elle se comporte comme inhibiteur des lipoxydases.

4.4. Importance des acides gras

4.4.1. Importance nutritionnelle [11], [12], [13], [14]

Les matières grasses renferment une quantité non négligeable d'acide gras mono et poly insaturés. Certains d'entre eux sont considérés comme essentiels parce que l'homme ne peut en faire la synthèse (l'acide linoléique, l'acide linolénique).

Les nutritionnistes et les diététiciens considèrent qu'une huile est de bonne qualité si elle contient approximativement,

-1/3 d'acides gras saturés,

-1/3 d'acides gras mono insaturés,

-1/3 d'acides gras polyinsaturés

Quelques grammes (2-10g) de l'acide linoléique quotidiens suffisent pour prévenir la carence en acides gras indispensables.

Un régime dans lequel environ 35% de l'énergie totale est fournie sous forme de graisse, dont 1/3 au moins de l'acide linoléique est à même de diminuer de façon effective le taux de cholestérol et de triglycérides, de prévenir l'hypertension provoquée par le sel alimentaire, d'améliorer les performances cardiaques en cas d'obésité ou de diabète.

4.4.2. Importance en technologie alimentaire [15]

Les acides gras à chaîne courte et les acides gras insaturés tendent à diminuer le point de fusion de l'huile et par conséquent à la rendre liquide, tandis que les acides gras saturés contribuent à solidifier les triglycérides à température ordinaire.

Les acides gras libres, surtout insaturés sont les centres de réactions d'oxydation dans les industries des corps gras et constituent un facteur limitant à la conservation des aliments.

5. L'INSAPONIFIABLE

5.1. Généralités [16]

Lors de la saponification des corps gras par la soude ou la potasse alcoolique, une fraction lipidique ne réagit pas ; c'est l'insaponifiable.

L'extraction du milieu réactionnel par un solvant (éther de pétrole, hexane, éther isopropylique) conduit à l'isolement de l'insaponifiable. Cette fraction contient de nombreuses familles chimiques qui sont :

- les hydrocarbures saturés ou insaturés,
- les pigments lipochromes, tels que les chlorophylles, les xanthophylles ou carotènes,
- les tocophérols,
- les alcools triterpéniques,
- les alcools aliphatiques,
- les méthylstérols,
- les stérols.

Par l'importance de leurs activités biologiques, une description détaillée est donnée ici aux classes des stéroïdes, triterpénoïdes et tocophérols.

5.2. Les stérols

Les stérols dérivent du noyau cyclopentanoperhydrophénanthrène (figure6).

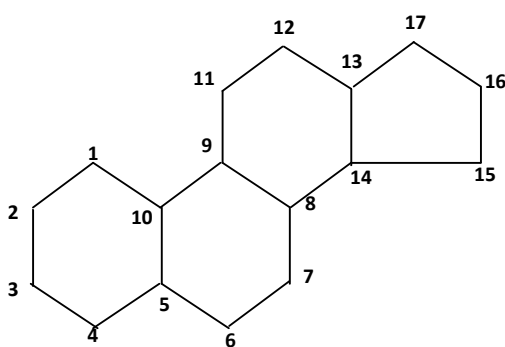


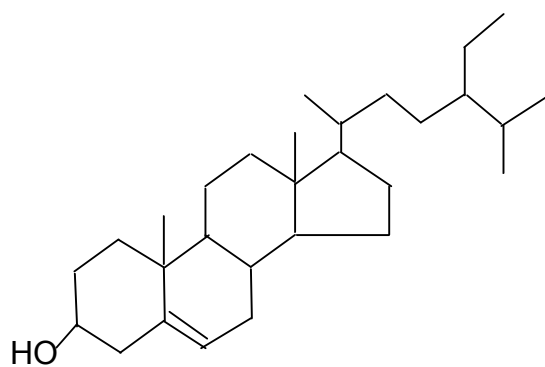
Figure 6: Noyau cyclopentanoperhydrophénanthrène

Les stérols les plus souvent rencontrés dans les huiles végétales sont regroupés dans le tableau 7, avec leur nom trivial et leur nomenclature officielle.

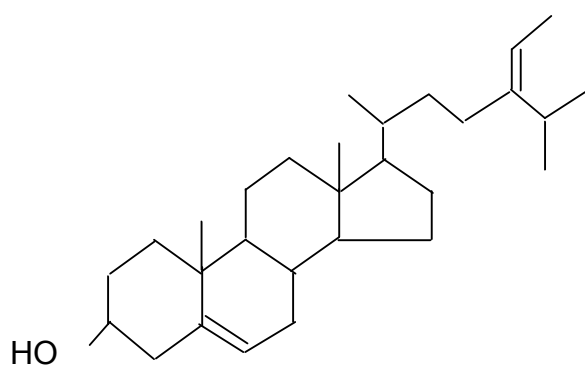
Ils sont hydroxylés en C-3, et comportent en C-17 une chaîne latérale diversement alkylée, comme dans les quelques structures données en exemple dans la figure 7.

Tableau 7 : Les stérols d'huiles végétales [16]

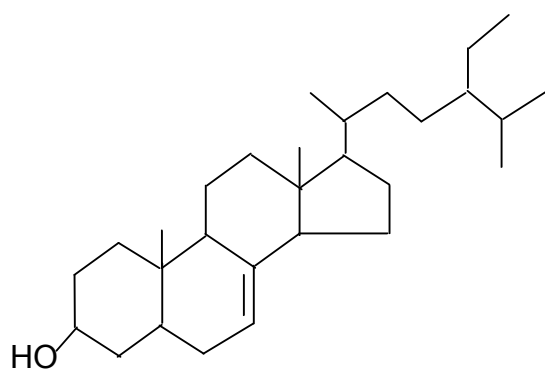
Nom trivial	Nomenclature officielle
Cholestérol	Cholesta-5-èn-3β-ol
Brassicastérol	24-Méthylcholesta-5,22-dièn-3β-ol
Campestérol	24-Méthylcholesta-5α-èn-3β-ol
Stigmastérol	24-Ethylcholesta-5,22-dièn-3β-ol
β-Sitostérol	24-Ethylcholesta-5-èn-3β-ol
Δ ⁵ -Avenastérol	24-Ethylidènecholesta-5-èn-3β-ol
Δ ⁷ -Stigmastérol	24-Ethyl-5α-cholesta-7-èn-3β-ol
Δ ⁷ -Avenastérol	24-Ethylidène-5α-cholesta-7-èn-3β-ol



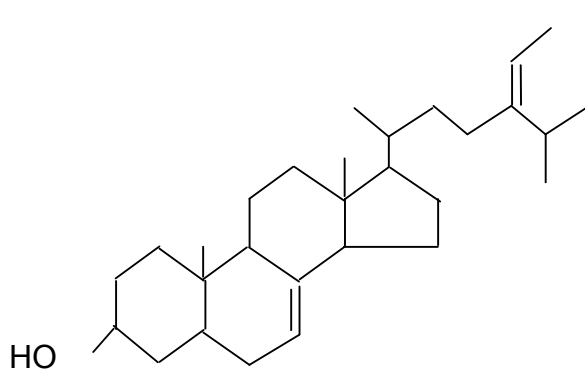
β -Sitostérol



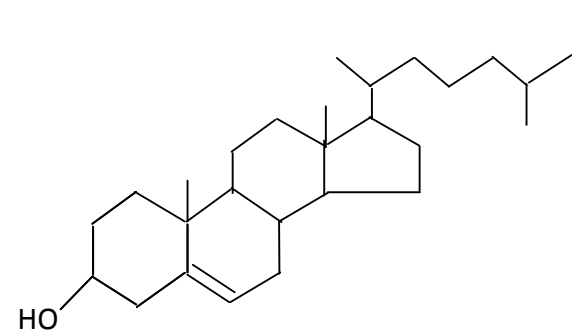
Δ^5 -Avenastérol



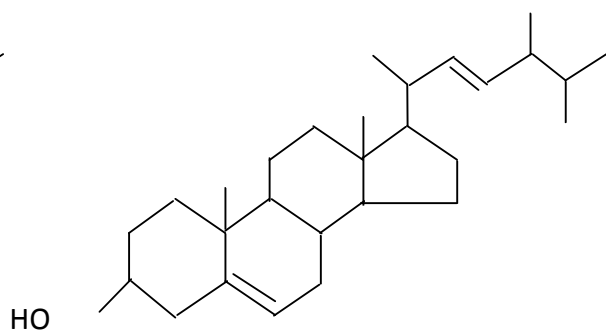
Δ^7 -Stigmastérol



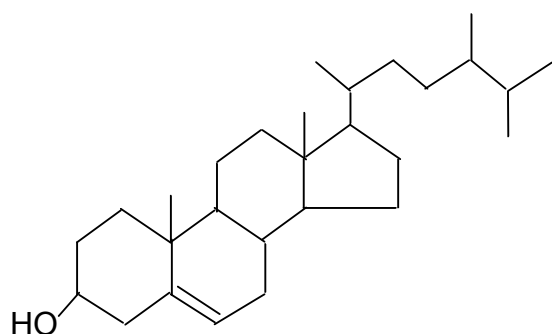
Δ^7 -Avenastérol



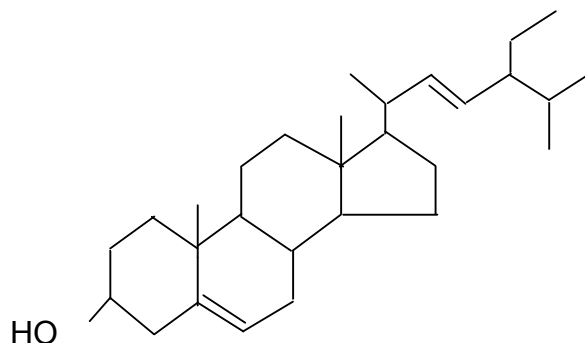
Cholestérol



Brassicastérol



Campestérol

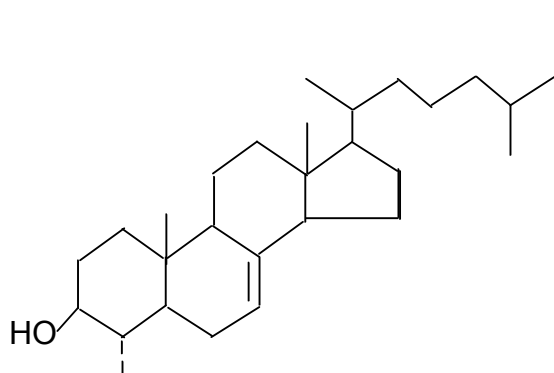


Stigmastérol

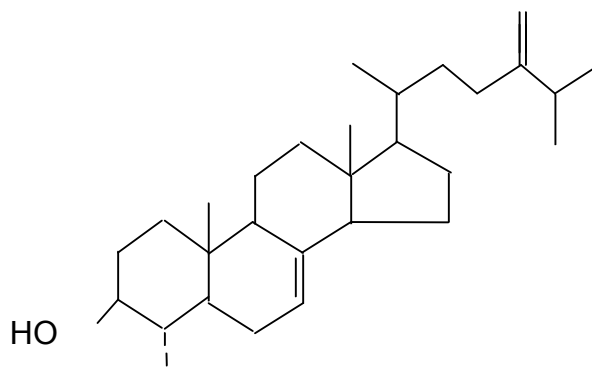
Figure 7: Structures de stérols d'huiles végétales

5.3. Les 4-monométhylstéroïls

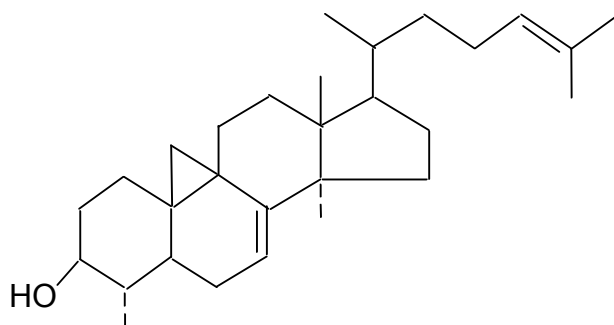
Les composés de cette famille sont caractérisés par la présence d'un groupement méthyle en C-4 du squelette stéroïdique. La chaîne latérale peut comporter une insaturation à divers sites. La figure 8 montre quelques structures identifiées dans l'insaponifiable d'huiles végétales.



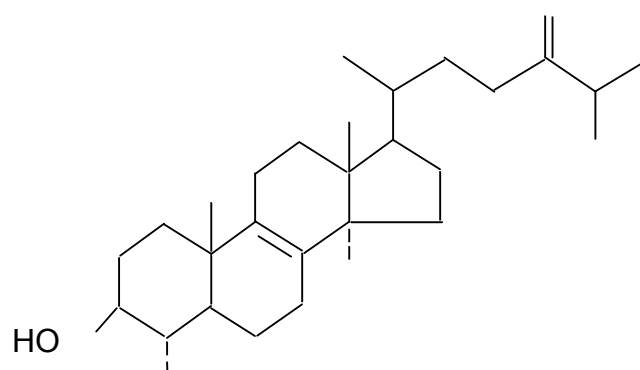
Lophénol



Gramistérol



31-Norcycloarténol



Obtusifoliol

Figure 8 : Structures de méthylstéroïls d'huiles végétales

5.4. Les alcools triterpéniques

5.4.1. Les 4,4-diméthylstéroïls

La présence de 30 atomes de carbone a valu à cette famille l'appellation de triterpènes tétracycliques. En première approximation, on peut estimer qu'il n'y a pas de différences fondamentales entre triterpènes tétracycliques et stéroïdes. Ces derniers peuvent être regardés comme des triterpènes tétracycliques qui ont perdu au minimum 3 méthyles.

Butyrospermol et cycloarténol sont deux structures représentatives de cette famille.

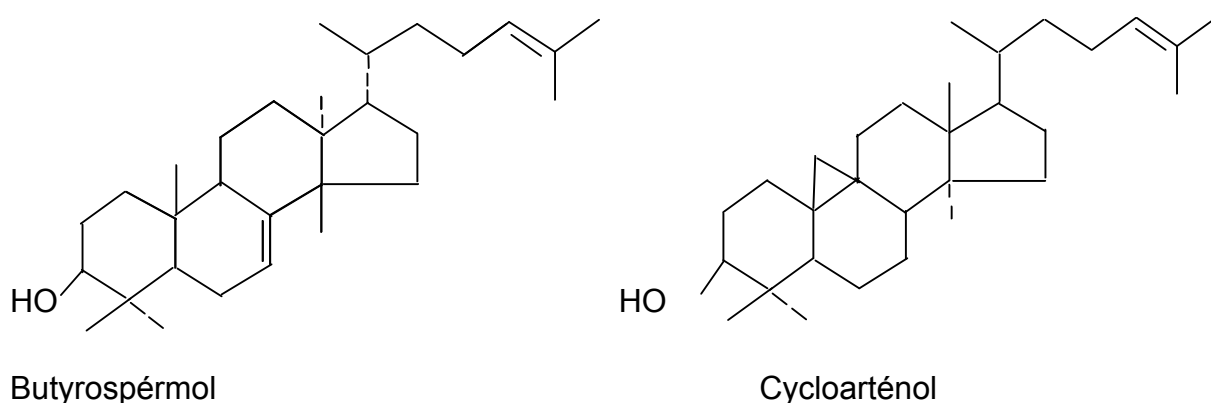


Figure 9 : Structures d'alcools triterpéniques tétracycliques d'huiles végétales.

5.4.2. Les alcools triterpéniques pentacycliques

En figure 10 sont donnés 2 représentants de cette famille.

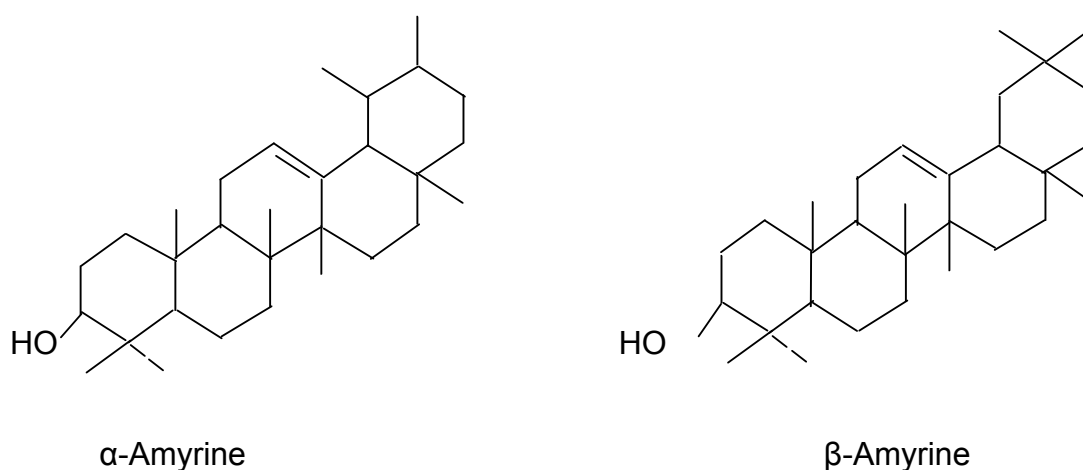


Figure 10 : Structures d'alcools triterpéniques pentacycliques d'huiles végétales.

5.5. Les Tocophérols [10], [11]

5.5.1. Historique

Les effets de la carence en vitamine(E) furent soupçonnés dès 1920 par la constatation de l'arrêt de la reproduction chez le rat blanc, habituellement très prolifique, soumis à un régime exclusivement lacté (lait écrémé).

En 1922, EVANS et BISHOP constataient que l'absence d'un facteur alimentaire liposoluble, présent dans les feuilles vertes et les germes de blé, se traduisait chez la femelle du rat gestante par la résorption ou la mort des fœtus, alors que l'ovulation et la conception continuaient à se dérouler de façon tout à fait normale. La carence se traduisait, chez le rat mâle, par une altération de l'épithélium séminifère. On donna à cette substance dénommée par ailleurs vitamine (E) le nom caractéristique de vitamine de la fécondité.

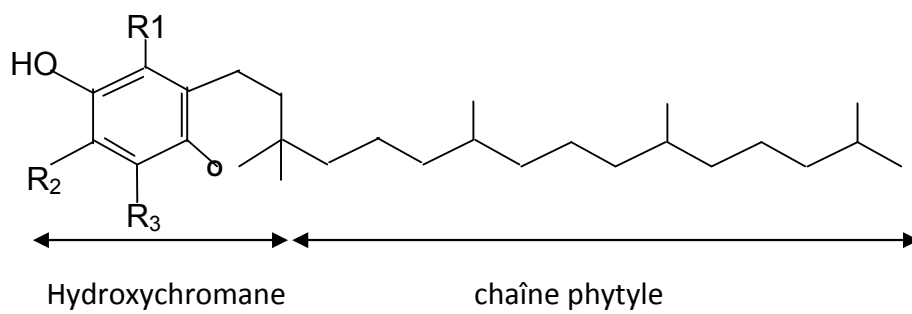
En 1936, les premières préparations de vitamine (E) furent obtenues par extraction, à partir de l'huile de germe de blé, par EVANS et son équipe, et la synthèse fut réalisée un peu plus tard en 1938 par KARRER.

5.5.2. Structures chimiques des tocophérols et tocotriénol

La vitamine (E) est le terme générique utilisé habituellement pour désigner les différents tocophérols.

La molécule de tocol constitue la structure de base des tocophérols. Elle est constituée d'un noyau hydroxychromane sur lequel est fixée une chaîne phytyle entièrement saturée. Les différents tocophérols se distinguent entre eux par le nombre et l'emplacement des groupements méthyles fixés sur le noyau (fig. 11 et tableau 8).

L' α -tocophérol est celui que l'on rencontre le plus fréquemment dans la nature et celui qui présente l'activité biologique la plus élevée. Les β et γ -tocophérols ont une activité vitaminique réduite, respectivement 40 et 15% environ de l'activité de la forme α , alors que le δ -tocophérol est pratiquement inactif.



Tocophérols

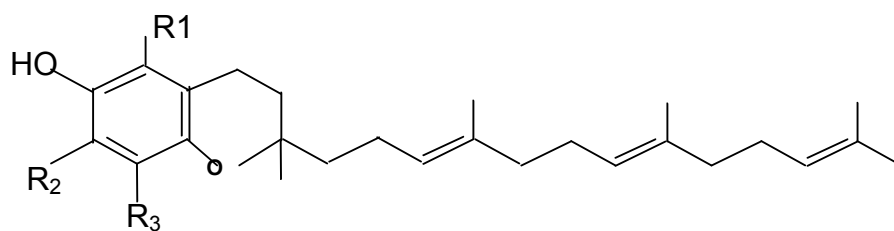


Figure 11 : Structures de tocophérols et de tocotrienols

Tableau 8 : Dénomination des tocophérols et des tocotriénols

R1	R2	R3	Dénomination	Source principale	Taux d'activité
CH3	CH3	CH3	α -tocophérol	Germe de blé	1
CH3	H	CH3	B-tocophérol	Germe de blé	0.5
H	CH3	CH3	γ -tocophérol	maïs	0.2
H	H	CH3	δ -tocophérol	soja	0.1
CH3	CH3	H	ξ_2 -tocophérol	riz	0.5
H	CH3	H	η -tocophérol	riz	0.0
CH3	H	CH3	ε -tocotriénol	maïs	0.5
CH3	CH3	CH3	ξ_1 -tocotriénol	riz	0.5

5.5.3. Propriétés physico-chimiques

Tous les tocophérols se présentent, à la température ordinaire, sous la forme d'une huile visqueuse de coloration jaune pâle. Ils sont insolubles dans l'eau, très solubles dans les graisses, les huiles et les solvants organiques classiques. Ils sont thermostables, résistants aux acides et aux alcalins, mais sensibles à l'oxydation et à la lumière, et particulièrement aux ultra-violets.

Les esters de tocophérol, et notamment l'acétate de dl- α -tocophérol sont relativement stables. Ils constituent ce que l'on appelle habituellement la vitamine (E), composé liposoluble naturel qui s'oppose aux phénomènes oxydatifs. Dans l'industrie agroalimentaire, les tocophérols sont des antioxydants autorisés, qu'il s'agisse d'extraits naturels provenant d'huiles végétales comestibles riches en tocophérols(E306) ou des tocophérols synthétiques (E307-6).

On rencontre également dans la nature des substances voisines, les tocotriénols, qui se distinguent des tocophérols par la présence de trois doubles liaisons sur la chaîne latérale. Deux de ces produits possèdent également une certaine activité vitaminique : environ 20% pour l' α -tocotriénol et 5% pour le β . Les autres sont inactifs.

5.5.4. Sources et besoins

Les tocophérols sont largement répandus dans les produits naturels d'origine végétale ou animale, mais l'activité vitaminique (E) est essentiellement fonction de la proportion plus ou moins grande d' α -tocophérol qui est le plus actif.

Les sources naturelles les plus importantes d' α -tocophérol sont les germes de céréales, les légumes verts (salades, choux, épinards), la plupart des graines oléagineuses et les huiles qui en sont issues (huiles d'arachide et d'olive).

Dans les produits d'origine animale, les concentrations sont moins importantes ; on en trouve surtout dans le foie, les œufs et les produits laitiers.

Tableau 9 : Sources naturelles de vitamine E

Source principale	Quantité (mg/100g)
Muscles de bœuf	0.4
Foie de veau	1.4
Œuf de poule	1.2
Lait de femme	0.70
Lait de vache	0.10
Beurre	2-3
Lard	2.3
Germes de céréales	14 -16
Huile de germe de blé	150 - 500
Chou	2.5
Salades diverses	0.3 - 2
Banane	0.5
Huile d'arachide	15 - 30
Huile d'olive	10 - 20
Huile de soja	140

5.5.5. Métabolisme

Présente dans l'alimentation sous forme d'esters de tocophérol, la vitamine (E) est hydrolysée dans l'intestin grêle et résorbée comme les autres vitamines liposolubles au niveau de la muqueuse intestinale en présence de sels biliaires. Environ 35% de la vitamine (E) ingérée passent ainsi dans la circulation générale par le canal lymphatique, le reste étant éliminé dans les fèces.

La vitamine(E) circule dans le plasma d'abord sous forme libre, puis liée à la fraction β des lipoprotéines.

L' α -tocophérol est distribué dans tous les tissus et particulièrement dans le foie où on estime à plusieurs grammes chez l'homme les quantités mises en réserve. On trouve également des concentrations importantes dans le tissu adipeux, l'hypophyse, les surrénales, l'utérus et les testicules.

5.5.6. Fonctions physiologiques

Les tocophérols se comportent essentiellement comme des antioxydants, ils protégeraient ainsi de l'oxydation certains produits essentiels au métabolisme cellulaire.

Le tissu adipeux des animaux morts en état de carence en vitamine (E) rancit plus vite que celui des animaux de contrôle n'ayant subi aucune restriction alimentaire.

L'importance de la vitamine (E) dans le maintien de la stabilité des membranes intracellulaires de la paroi érythrocytaire qui contiennent une forte proportion d'acides gras insaturés serait fonction de cette propriété anti-oxydante de l' α -tocophérol.

6. L'HUILE ALIMENTAIRE [w6]

Une huile alimentaire est une huile végétale comestible, fluide (liquide) à la température de 15°C.

Elle peut être extraite de :

- Fruits charnus (tels que l'olive)

- Fruits à coque
- Germes de céréales
- Graines d'oléagineux
- Légumineuses

6.1. Composition générale d'huile alimentaire

Les huiles alimentaires sont constituées à 100% de lipides : environ 99% de triglycérides, le reste étant composé principalement de lécithines suivant l'huile et de vitamine(E), elles ne contiennent pas d'eau.

Les huiles sont un mélange de triglycérides différents dont la composition moyenne peut être connue. Leur teneur élevée en acides gras mono-insaturés ou poly-insaturés est bénéfique pour la santé. Chaque huile a une composition en acides gras différente (tableau 10).

Tableau 10 : Acides gras majoritaires dans la composition d'huiles végétales [w6]

HUILES VEGETALES	OMEGA 3(g/100 g)	OMEGA 6(g/100 g)
Amande douce	0	17 - 20
Arachide	0	27
Argan	0	37
Carthame	0.1 - 6	63 - 72
Colza	10	23
Noisette	0	2 - 6
Noix	3 -13	69 - 78
Olive	0	7.5
Pépins de courge	0	48
Pépins de raisins	0	70
Sésame	0	44
Soja	5	50
Tournesol	0	62

6.2. Utilisations

Les huiles alimentaires sont très utilisées en cuisine en assaisonnement, comme huile de cuisson ou pour les fritures. Dans l'industrie, elles sont largement utilisées pour les mêmes usages, mais en quantités beaucoup plus importantes.

Pour chaque huile, il existe une température critique(ou point de fumage) au-dessus de laquelle il ne faut pas chauffer l'huile.

Quand l'huile atteint la température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. C'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont déconseillées pour la cuisson.

Il est préférable de jeter une huile qui a fumé, ou même moussé.

Les exemples donnés dans le tableau 11 montrent que les huiles d'arachide et d'olive sont les plus adaptées à la cuisson.

Tableau 11 : Température critique de quelques huiles végétales [w7]

Origine	Température critique en °C
Arachide	220
Avocat	250
Carthame	220
Olive	210
Tournesol	160 à 200
Pépin de raisin	150
Sésame	150
Soja	150
Germe de maïs	140
Noix	140
Pépin de courge	140
Palme	240 à 260

6.3. L'altération des huiles

Malgré la présence des antioxydants naturels dans la graine ou dans les matières grasses, les huiles subissent des transformations qui nuisent à sa qualité.

Deux réactions d'altération vont se manifester simultanément ou successivement dans différentes situations, tant au niveau de la cellule végétale qu'après l'extraction de la matière grasse, il s'agit de l'oxydation facilitée par la présence d'acides gras insaturés en proportion assez élevée dans les huiles, et de l'hydrolyse des triglycérides qui se scindent en acides gras libres et en glycérol.

La réaction d'hydrolyse dépend de plusieurs facteurs tels que l'humidité de la graine, le pH et la température.

6.4. Conservation [w7]

Les huiles doivent être protégées de l'air et de la lumière, ainsi que de la chaleur afin de limiter leur altération.

L'oxydation modifie le goût, et des composés indésirables (acides gras libres et peroxydes) apparaissent, qui peuvent être dangereux pour la santé.

Les huiles pressées à froid contiennent naturellement plus de substances antioxydants que les huiles raffinées.

Lorsque les antioxydants contenus dans l'huile sont épuisés, elle commence à rancir. Elle prend un goût âcre et une odeur désagréable, elle n'est alors plus consommable.

Les huiles vierges pré-emballées peuvent se conserver jusqu'à un an dans leur bouteille d'origine, à l'abri de la lumière de préférence ; après ouverture, des précautions s'imposent, selon l'huile considérée :

- ❖ Mettre à l'abri de la lumière, à température ambiante ou au réfrigérateur pour les huiles d'arachide, de carthame, d'olive, de pépin de courge, de tournesol ou de sésame ;
- ❖ Garder au réfrigérateur et pas plus de 6 mois pour les plus riches en acides gras polyinsaturés ;
- ❖ Garder au réfrigérateur entre 1 et 3 mois pour les plus riches en acide alpha-linolénique.

Plus une huile contient des acides gras polyinsaturés, plus elle nécessite de précautions pour sa conservation. Mais son intérêt nutritionnel est plus grand également.

Certaines huiles ont tendance à se solidifier en formant des « flocons » à la température du réfrigérateur; ce phénomène n'a aucune incidence sur leur qualité et ces amas redeviennent liquides à température ambiante.

Les huiles les plus riches en acides gras mono insaturés comme l'huile d'olive se fige complètement, il est donc plus pratique de les conserver à température ambiante.

CHAPITRE IV : EXTRACTION D'HUILE DE GRAINES VEGETALES

1. GENERALITES

On distingue 2 méthodes d'extraction d'huile des graines végétales :

- ❖ l'extraction par pression,
- ❖ l'extraction par solvant.

Quel que soit le mode d'extraction choisi, les graines doivent être passées par des traitements préliminaires avant l'étape de l'extraction.

Les opérations classiques sont décrites ci-après.

1.1. Triage des graines

Le triage est la séparation des graines des débris végétaux formés par l'écorce, tiges, brindilles et autres matières étrangères.

1.2. Séchage des graines

Les conditions de séchage devraient conserver la structure moléculaire primitive des constituants des graines.

L'opération a pour but d'éliminer partiellement ou totalement l'humidité afin de prévenir l'action de dégradation de microorganismes.

1.3. Broyage

Le broyage consiste à réduire les dimensions de la graine entière afin d'obtenir une granulométrie plus faible et appropriée pour l'extraction. Ainsi, le rendement augmente par rupture des cellules oléifères et par augmentation de la surface de contact entre la graine et la cage de la presse ou le solvant.

Il existe différentes techniques de broyage :

- par abrasion,
- par compression,
- par percussion.

On obtient alors des particules d'épaisseur finale entre 0.01 à 0.5 mm suivant les graines.

2. EXTRACTION PAR PRESSION [8], [18]

2.1. Principe

L'extraction consiste à forcer la sortie de l'huile des cellules oléifères par pression.

Un chauffage préalable permet de gonfler la cellule et de faciliter l'écoulement de l'huile par pression.

2.2. Les presses

Les premières presses apparues ont été celles à « levier » et à « coins».

On distingue deux types de presses :

- les presses discontinues telles que les presses à coins, presses hydrauliques, presses à vis verticales et horizontales. Dans ces procédés, on effectue une pression des charges successives de la matière.
- les presses continues par utilisation des presses à vis sans fin de type « expeller ». Ces dernières fonctionnent par alimentation continue de matière et une sortie ininterrompue d'huile et de tourteau.

En huilerie industrielle, on préfère les procédés continus.

2.2.1. La pression à froid [w8]

Cette méthode supprime toutes les opérations telles que cuisson, grillage, préchauffage.

Les graines sont alors mécaniquement triturées à la température ambiante dans des presses (presse à vis ou presses hydrauliques). Ces presses sont conçues pour tourner à des vitesses très lentes afin d'éviter au maximum tout échauffement de l'huile.

L'huile qui s'écoule naturellement est ensuite décantée puis filtrée. C'est l'« huile vierge », elle a conservé des substances volatiles et précieuses de la graine (vitamine, protéine, ...).

L'huile et le tourteau obtenus sont de bonne qualité nutritionnelle même si le rendement d'huile est pratiquement faible.

2.2.2. La pression à chaud [w9]

Contrairement à la pression à froid, les graines sont préchauffées avant leur trituration à une température élevée (environ 130°C ou plus), puis pressées dans des « expeller ».

Le préchauffage permettrait assurément d'augmenter le rendement mais la qualité de l'huile obtenue en serait altérée.

2.2.3. La pression multiple

Quelle que soit la méthode utilisée, l'huile peut être extraite par pression unique de la matière. Mais pour augmenter le rendement, le tourteau est soumis à une deuxième pression.

Généralement, on utilise deux presses différenciées par leur performance technique. Lorsque le triturateur ne dispose que d'une seule presse, il effectue un réglage de la pression entre deux extractions consécutives.

3. EXTRACTION PAR SOLVANT [8], [19], [20].

3.1. Principe et but

Elle consiste à établir un contact entre un solvant approprié et les graines broyées. On obtient ainsi une solution d'huile dans le solvant appelée « Miscella ».

Cette méthode permet d'obtenir un tourteau final contenant moins de 1% de la masse d'huile. Par distillation et condensation des vapeurs de solvant, on sépare le solvant de l'huile extraite.

3.2. Les solvants

Le choix du solvant est fonction de plusieurs facteurs tels que le coût d'exploitation, le rendement en huile, la sécurité.

On emploie le plus souvent des fractions paraffiniques de pétrole léger à faible température d'ébullition, donc facile à éliminer par la suite. L'hexane, l'heptane, l'éther de pétrole distillent entre 64°C et 70°C. Ces solvants dissolvent correctement les constituants lipidiques de l'huile, notamment les triglycérides et les insaponifiables.

3.3. Procédés d'extraction

Il existe des procédés continus et discontinus. Les procédés discontinus utilisant des extracteurs fixes ou rotatifs donnent des rendements irréguliers. Ils sont abandonnés au profit des appareils continus. Dans ces derniers, la matière de plus en plus pauvre en huile rencontre un solvant de plus en plus pur, par une circulation à contre-courant.

Un courant continu de solvant rencontre en sens inverse de sa progression, un courant de produit à extraire ; ce principe est l'épuisement par contre-courant.

L'épuisement par contact multiple se fait par une succession d'épuisements par simple contact utilisant l'appareil de Soxhlet au laboratoire comme dans l'industrie (figure 14)

4. RAFFINAGE [8], [20], [21].

4.1. But du raffinage

Le raffinage a pour but d'éliminer de l'huile brute extraite les substances indésirables tout en respectant la qualité alimentaire de l'huile.

L'huile brute extraite contient en effet des impuretés : des acides gras libres, de l'eau, des mucilages ...

De plus, elle peut avoir une couleur foncée, et l'odeur et le goût des graines dont elle provient. Ainsi, l'huile brute doit subir un raffinage pour en améliorer la qualité.

Le raffinage consiste à faire :

- la démulagination,
- la neutralisation,
- le blanchissement ou la décoloration,
- la désodorisation.

4.2. La démucilagination

La démucilagination comme son nom l'indique, consiste en l'élimination des phosphatides et mucilages présents dans l'huile brute.

Sur l'huile brute chauffée est injectée de la vapeur ou de l'eau salée.

Les mucilages flocculent, et sont écartés par centrifugation.

4.3. La neutralisation

La neutralisation permet d'éliminer les acides gras libres et les gommes contenues dans l'huile, afin d'améliorer le goût et la limpidité.

L'agent neutralisant est la soude caustique.

L'opération consiste à ajouter une certaine quantité de lessive alcaline (préparée avec la soude caustique) à l'huile.

La soude caustique neutralise les acides gras libres et les transforme en savon qui se dépose sous forme de « soap stock ».

Le « soap stock » qui contient aussi les impuretés telles que les gommes et une partie de la matière colorante est enlevé par lavage à l'eau chaude.

4.4. La décoloration ou blanchissement

La teinte foncée de l'huile est due à la présence de pigments colorés tels que chlorophylles, pigments caroténoïdes, etc.

La décoloration est effectuée par adjonction à l'huile d'une certaine quantité de terre décolorante naturelle ou artificielle ou de charbon actif, ou ces deux produits à la fois. L'opération s'effectue à chaud et sous vide partiel.

4.5. La désodorisation

La désodorisation est l'élimination des substances volatiles odorantes telles que cétones, aldéhydes,...

Elle est obtenue par injection sous vide de vapeur vive à travers l'huile.

4.6. Inconvénients du raffinage chimique

Outre le contact avec les produits chimiques de traitement, cette huile raffinée, montée à très haute température, aura perdue en partie ses qualités originelles.

La structure moléculaire de ses acides gras insaturés (mono et polyinsaturés) pourrait subir une transformation partielle. Certaines molécules peuvent passer de l'état naturel « cis » à l'état particulier « trans ». Ces acides gras insaturés « trans » se comportent alors comme des acides gras saturés.

Enfin le raffinage entraîne une baisse en teneur, voire la disparition de la vitamine (E) et du β -carotène. Il inactive une partie des enzymes indispensables au métabolisme des acides gras essentiels.

DEUXIEME PARTIE

ETUDES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I : EXTRACTION DES HUILES

1. PREPARATION DE LA MATIERE PREMIERE

1.1. LA GRENADILLE

1.1.1. Les fruits

Les fruits de la grenadille proviennent de la région de Vakinakaratra, district d'Ambatolampy.

La grenadille violette est la seule variété largement répandue à Madagascar. La période de récolte de fruits est au mois de février et le fruit est violet foncé à maturité.

1.1.2. Les graines

Les petites graines noires sont séchées à l'air libre pendant quelques jours.

Les graines sèches sont ensuite triturées à l'aide d'un pilon et d'un mortier jusqu'à l'obtention de particules de dimension finale de l'ordre de 0.5mm.

On obtient 785g de graines sèches à partir de 13kg de fruits frais, soit un rendement de 3%.

1.2. LA COURGE

1.2.1. Les fruits

Les fruits sont vendus sur le marché public d'Antananarivo. Le mois de Février est la période de production des plantes oléagineuses à Madagascar. La figure 12 représente l'échantillon étudié.



Figure 12 : Fruit de la courge “ *Cucurbita pepo* ”

1.2.2. Les graines

Les graines blanc ivoire sont préalablement mises à sécher à l'air libre pendant une semaine (figure 13). Ensuite, on procède au triage pour enlever les graines stériles qui pourraient compromettre la qualité de l'huile et abaisser le rendement d'extraction.

Environ 90g de graines sèches proviennent de 6kg de fruit de courge, soit un rendement de 1.5%.

Le broyage à la main au moyen d'un mortier fournit des particules de 0.5 mm.



Figure 13 : Les pépins de courge “ *Cucurbita pepo* ”

2. EXTRACTION DES HUILES PAR SOLVANT

La méthode d'extraction par solvant a été adoptée afin d'obtenir un rendement optimal en huile.

Le solvant d'extraction choisi est l'hexane de par ses caractéristiques d'être un produit volatil ($T_{\text{éb}}$ à 68°C), ce qui facilite la séparation de « solvant-huile » pendant l'évaporation, et c'est aussi un solvant chimiquement inerte.

2.1. Appareillage et matériels

- ❖ Balance analytique ;
- ❖ Broyeur mortier et pilon ;
- ❖ Cartouche à extraction en papier filtre et coton ;
- ❖ Extracteur type Soxhlet ;
- ❖ Réfrigérant ;
- ❖ Chauffe ballon ;
- ❖ Ballon, de 250ml de capacité.

2.1.1. Description de l'appareil

L'appareil est en verre soufflé. Il comprend un ballon, un extracteur et un réfrigérant à reflux. Le montage est indiqué dans la figure 14.

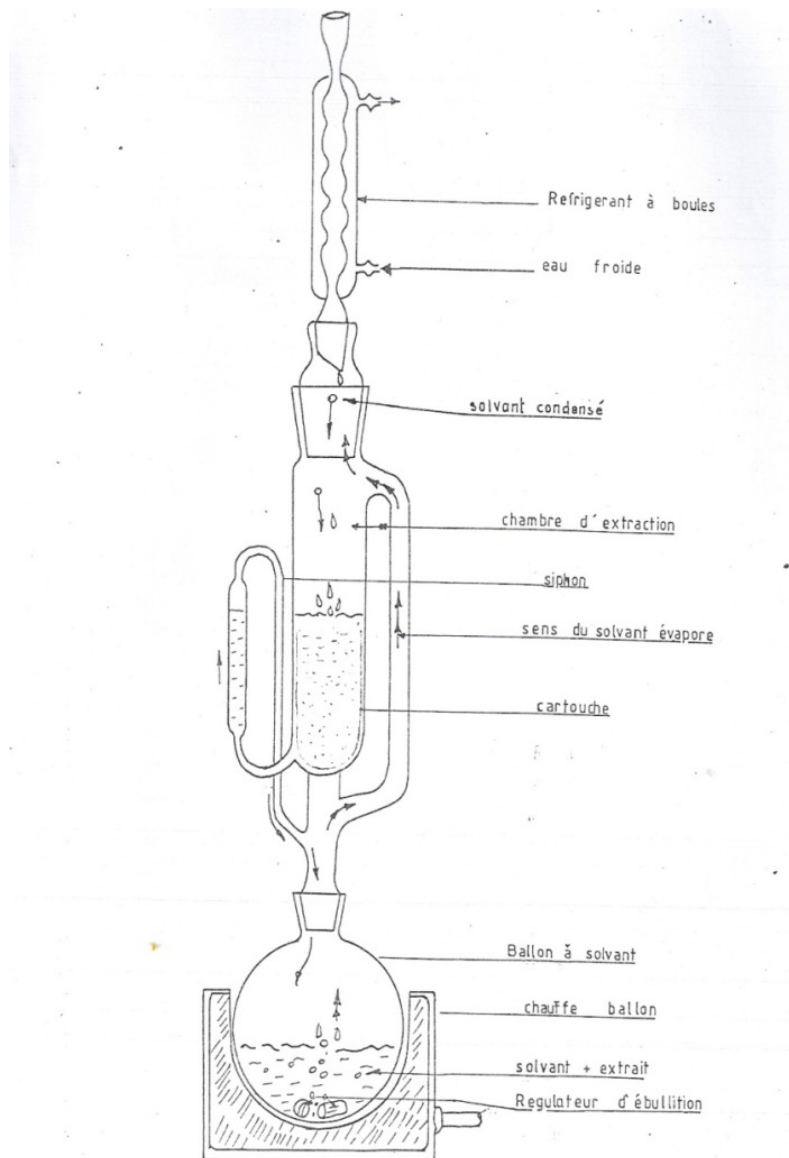


Figure 14 : Extracteur Soxhlet

2.1.2. Principe de fonctionnement

La matière à extraire est introduite dans une cartouche en cellulose qu'on bouche avec du coton.

Le solvant contenu dans le ballon est mis à chauffer. Les vapeurs de solvant atteignent le réfrigérant, et les vapeurs condensées remplissent peu à peu la cartouche dans laquelle se réalise la percolation de la matière à extraire.

Le système de siphonage entraîne vers le ballon le solvant contenant de l'huile extraite, ou « miscella », et le cycle recommence. Le miscella contenu dans le ballon s'enrichit en huile à chaque siphonage.

Lorsque la matière est épuisée, le ballon est retiré, et le solvant de la solution est chassé par une évaporation sous vide.

2.2. Mode opératoire

Peser, à 1mg près, une masse m_0 de graines finement broyées, puis introduire cette prise d'essai dans une cartouche et recouvrir de coton. Placer ensuite la cartouche dans le corps de l'extracteur.

Verser dans le ballon la quantité nécessaire d'hexane, et lancer le chauffage. Après quelques heures d'extraction, le chauffage est arrêté, puis le solvant du miscella est évaporé. On note la masse m_1 d'huile obtenue.



Figure 15 : Appareillage d'extraction d'huile par solvant

2.3. Mode de calcul de rendement

L'expression de la teneur en huile en pourcentage en masse du produit tel quel est donnée par :

$$\text{Rendement \%} = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

2.4. Expression des résultats

Tableau 12 : Résultats d'extraction d'huile

	Grenadille		Courge	
Prise d'essai(g)	200	300	84	200
Durée d'extraction(h)	3	8	4	8
Masse d'huile obtenue(g)	40.50	57.60	20.53	48.40
Rendement(%)	20.25	19.20	24.44	24.20
Rendement moyen	19.70%		24.32%	

2.5. Interprétation

L'extraction au solvant a donné un rendement moyen de 19.70% en huile de grenadille. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée par d'autres auteurs, et qui est de 21.54% dans les mêmes conditions d'extraction [22].

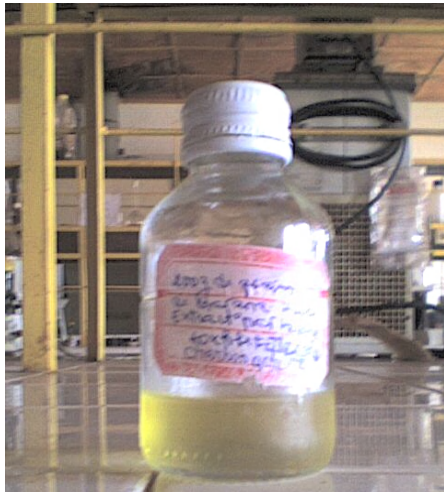
Les graines de courge ont donné un rendement moyen de 24.32%, et dans les deux cas, il est constaté qu'il n'y a pas d'amélioration sensible du rendement lorsqu'on prolonge le temps d'extraction au-delà de 3 à 4 heures.

Notons qu'une étude de la valorisation des pépins de raisin a également permis d'évaluer le rendement en huile à 20.22% [23], et que ces résultats autorisent d'envisager une exploitation avantageuse de la filière.

CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES HUILES

1. COULEUR

Après extraction par le solvant, on obtient une huile de couleur jaune foncé pour la courge et une coloration jaune clair pour celle de la grenadille.



Huile de graines de grenadille



Huile de pépins de courge

Figure 16 : Echantillons d'huiles de grenadille et de courge

2. DENSITE : D_t

La densité, c'est le rapport de la masse de même volume d'eau et d'huile à une température t donnée.

La densité est exprimée par la formule ci-dessous :

$$D_t = \frac{m_1 - m_2}{m(\text{H}_2\text{O}) - m_2}$$

Avec :

m_1 : masse d'huile + masse du pycnomètre à une température t ,

m_2 : masse du pycnomètre vide,

$m_{\text{H}_2\text{O}}$: masse d'eau + masse du pycnomètre à la température t .

Le mode de détermination suit le protocole AFNOR VFT 60-214 indiqué à l'annexe 8.

- pour la grenadille ;

$m_1 = 53.955 \text{ g}$ à 20°C ,

$m_2 = 30.953 \text{ g}$,

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 55.959 \text{ g}$ à 20°C .

Soit $D_{20} = 0.919$

- pour la courge ;

$m_1 = 53.833 \text{ g}$ à 20°C ,

$m_2 = 30.953 \text{ g}$,

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 55.959 \text{ g}$ à 20°C .

Soit $D_{20} = 0.915$.

- Discussion

La densité permet de caractériser les huiles selon les intervalles suivants (Source : AFNOR, 1993).

- Pour les huiles non-siccatives : 0.913 à 0.920
- Pour les huiles semi-siccatives : 0.920 à 0.930
- Pour les huiles siccatives : 0.930 à 0.983

Les valeurs trouvées pour les huiles à l'étude permettent d'attribuer à celles-ci des propriétés non-siccatives.

3. INDICE DE REFRACTION : n_D^{20}

L'indice de réfraction d'un milieu rapporté à l'air est le rapport du sinus de l'angle d'incidence θ_i et du sinus de l'angle θ_r d'un rayon réfracté dans le milieu considéré. La longueur d'onde de référence ($\lambda = 589.3 \pm 0.3\text{nm}$) correspond aux raies D_1 et D_2 du spectre de sodium, et la température de référence est de 20°C d'où la notation n_D^{20}

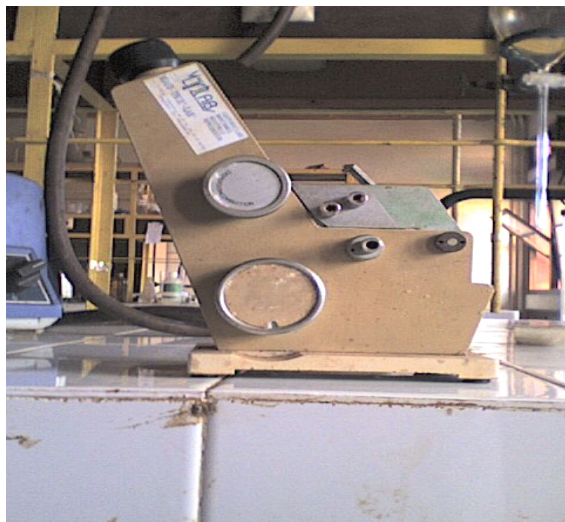


Figure 17 : Refractomètre à prisme

3.1. Mode opératoire

- Fermer le prisme d'éclairage ;
- Ouvrir le volet ;
- Régler l'oculaire jusqu'à ce que les graduations apparaissent nettes ;
- Régler l'autre oculaire jusqu'à ce que les files du réticule apparaissent nets ;
- Ouvrir le prisme d'éclairage ;
- Nettoyer les deux lamelles de verre avec de l'acétone et de l'eau distillée, bien essuyer avec un chiffon propre ;
- Mettre 2 à 3 gouttes de l'échantillon sur la lamelle inférieure ;
- Rabattre le prisme d'éclairage ;
- En regardant dans l'oculaire, déplacer la lunette de visée pour que la ligne de séparation de la plage claire et de la plage sombre se situe à la croisée des files du réticule ;

- Lire la valeur de l'indice de réfraction ;
- Noter la température à laquelle s'est effectuée la mesure.
- Effectuer au moins 2 mesures sur chaque prise d'essai.

3.2. Mode de calcul

La variation de l'indice de réfraction n est fonction linéaire de la température. Elle varie en moyenne de 0.00035 par degré au voisinage de 20°C.

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0.00035 (t' - t) \quad \text{si } t' > t \quad (1)$$

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0.00035 (t - t') \quad \text{si } t' < t \quad (2)$$

Avec :

t: température de référence, 20°C ;

t' : température de lecture ;

0.00035 : facteur de correction.

3.3. Résultats

La température de lecture est de 26°C.

D'où :

- pour l'huile de graines de grenadille :

$$n_D^{20} = 1.468 + 0.00035 (26 - 20)$$

$$n_D^{20} = 1.470$$

- pour l'huile de pépins de courge :

$$n_D^{20} = 1.466 + 0.00035 (26 - 20)$$

$$n_D^{20} = 1.468$$

CHAPITRE III : CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES HUILES

1. INDICE D'ACIDE (Norme française AFNOR NFT 60 – 204) : I_A

Les corps gras s'hydrolysent naturellement en donnant naissance à des acides gras libres et du glycérol.

La mesure de l'acidité libre d'un corps gras est un moyen pour déterminer son altération par hydrolyse enzymatique.

L'indice d'acide I_A est le nombre en milligrammes de KOH nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1g d'huile.

L'indice d'acide augmente au cours du vieillissement de l'huile et indique le degré d'altération des esters (essentiellement des triglycérides) présents dans les corps gras.

1.1. Matériel

- Burette graduée ;
- Balance de précision ;
- Agitateur magnétique ;
- Bécher.

1.2. Réactifs

- Alcool éthylique 90% ;
- Potasse caustique (KOH N/10) ;
- Phénolphtaléine.

1.3. Principe

Il s'agit de doser les acides gras libres contenus dans l'huile, en utilisant une solution éthanolique de potasse de normalité connue. Le volume de la solution de KOH versé lors du dosage permet de déterminer l'indice d'acide.

1.4. Mode opératoire

- Peser 5g d'huile dans un bécher ;
- Neutraliser à l'aide d'une solution de potasse (N/10), 20ml d'alcool éthylique en présence de phénolphtaléine ;
- Porter cette solution alcoolique à l'ébullition dans un bain marie pendant 30 minutes ;
- Verser cet alcool bouillant sur l'huile, et agiter très énergiquement ;
- Ajouter à nouveau 1 à 2 gouttes de phénolphtaléine ;
- Titrer avec la solution de potasse éthanolique jusqu'à coloration rose persistante ;
- Noter le volume de KOH (N/10) versé.

1.5. Mode de calcul

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

$$I_A = \frac{56.1 \times V \times N}{m}$$

Avec :

m : masse de la prise d'essai ;

V : volume de KOH (N/10) versé ;

N : Normalité de KOH.

1.6. Résultats

Tableau 13 : Détermination de l'indice d'acide des huiles

	Huile de graines de grenadille		Huile de graines de courge	
Prise d'essai(g)	5.057	5.061	5.002	5.005
V (ml)	1.800	1.800	2.000	2.100
I_A	1.997	1.995	2.243	2.354
Valeur moyenne de I_A	1.996		2.299	

1.7. Interprétation

Les valeurs d'indice d'acide sont de l'ordre de 2 pour les deux huiles étudiées. Ce sont des valeurs très faibles, traduisant la non altération de ces huiles qui sont ainsi d'une bonne qualité gustative.

2. INDICE DE SAPONIFICATION (Norme AFNOR NFT 60-206) : I_s

L'indice de saponification est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier 1g de matière grasse dans les conditions opératoires spécifiées.

L'indice de saponification est inversement proportionnel aux poids moléculaires des acides gras. Elle permet d'avoir une idée sur la longueur moyenne des chaînes grasses : plus l'indice de saponification est élevé, moins longue est la chaîne des acides gras.

2.1. Matériel

- Ballon, de 250ml de capacité
- Burette graduée de 25ml
- Pipette de 25ml
- Erlenmeyer de 250ml
- Réfrigérant à reflux
- Chauffe ballon

2.2. Réactifs

- KOH à 0.5N dans l'éthanol 95%(v/v)
- HCl en solution titrée à 0.5N
- Phénolphtaléine
- Réfrigérant à reflux

2.3. Principe

L'échantillon est traité à chaud avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium ; L'excès de potasse est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique de normalité connue.

2.4. Mode opératoire

- Peser 2g d'échantillon dans l'erlenmeyer
- Ajouter à la prise d'essai, à l'aide de la pipette 25ml de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium et quelques régulateurs d'ébullition en agitant.
- Ajouter à la solution chaude de 0.5ml à 1ml de la solution de phénolphtaléine, et titrer avec la solution d'acide chlorhydrique 0.5N jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse.
- Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions, en utilisant également 25ml de la solution éthanolique de KOH, mais en omettant la prise d'essai.

2.5. Expression des résultats

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

$$I_s = \frac{28.05 \times (V_0 - V_1)}{m}$$

Avec :

V_0 : Volume d'HCl utilisé dans l'essai à blanc ;

V_1 : Volume d'HCl utilisé dans l'essai avec la matière grasse ;

$V_0 - V_1$: Volume d'HCl qui est utilisé pour neutraliser la potasse combinée à la prise d'essai;

m : masse de la prise d'essai.

2.6. Résultats

Tableau 14 : Détermination de l'indice de saponification des huiles

	Huile de graines de grenadille		Huile de pépins de courge	
Prise d'essai(g)	2.001	2.001	2.001	2.001
V₀ (ml)	22	22	22	22
V₁ (ml)	8.3	8.3	9	9.01
V₀-V₁ (ml)	13.7	13.7	13	12.99
I_s	192	192	182.23	182.10
Valeur moyenne de I_s	192		182	

2.7. Interprétation et discussion

La détermination de l'indice de saponification I_s a permis d'enregistrer les valeurs de 192 et 182 respectivement pour les huiles de graines de grenadille et celles de courge.

En rappelant que la valeur de I_s reflète la longueur de la chaîne des acides gras, on vérifie bien sur le tableau 15 que les huiles à courtes chaînes comme le coton et le palme ont des I_s supérieurs à 200, tandis que les huiles à chaînes plus longues comme le soja, l'arachide, le tournesol, et aussi les huiles de grenadille et de courge ont des I_s inférieurs à 195.

Tableau 15 : Indices de saponification d'huiles végétales

Corps gras	I_s	Acides gras majeurs
Huile de coco	256	C ₁₂
Huile de palme	200	C ₁₆
Huile de soja	192	C ₁₈
Huile d'arachide	190	
Huile de tournesol	190	

3. INDICE D'IODE (méthode de von HUBL) : **Ii**

L'indice d'iode est la masse d'iode absorbée par l'échantillon dans les conditions opératoires spécifiées. Il est exprimé en grammes d'iode pour 100 g d'échantillon.

3.1. Matériel

- Flacon de verre avec bouchon ;
- Pipette de 25ml de capacité ;
- Burette graduée de 50ml de capacité ;
- Eprouvette graduée ;
- Pipette nacelle.

3.2. Réactifs

- Solution alcoolique d'iode : 50g/l ;
 - Solution alcoolique de HgCl_2 : 40g/l ;
 - Solution aqueuse de KI à 10% ;
 - Solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 : 24.8g/l) ;
 - CCl_4 .
- $$\left. \begin{array}{l} \text{Solution alcoolique d'iode : 50g/l ;} \\ \text{Solution alcoolique de } \text{HgCl}_2 \text{ : 40g/l ;} \end{array} \right\} \text{HgCl}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{ICl} + \text{Hg}$$

3.3. Principe

L'échantillon est mis à réagir avec le chlorure d'iode. Le produit est ensuite traité au KI. L'iode libéré est alors titré par une solution de thiosulfate de sodium.

3.4. Mode opératoire

- Mélanger à volumes égaux la solution alcoolique d'iode et la solution alcoolique de HgCl_2 24 heures à l'avance : solution A
- Peser 0.5 g d'huile dans une nacelle en verre et l'introduire dans un poudrier émeri de 500 à 800 ml en évitant de faire couler l'huile sur les parois du poudrier ;

- Ajouter 10 ml de CCl_4 (ou CHCl_3) pur et faire dissoudre la substance ;
- Ajouter 25 ml de la solution A ;
- Préparer 10 ml de CCl_4 + 25 ml de A (solution témoin) ;
- Bien boucher les flacons et humecter les bouchons avec la solution aqueuse de KI à 10% ;
- Placer dans un endroit sombre pendant 18 heures ;
- Ajouter 20 ml de la solution aqueuse de KI à 10% avec une pipette en arrosant bien le bouchon et le goulot du poudrier de façon à faire descendre l'iode volatilisé ;
- Agiter et introduire 400ml d'eau distillée ;
- Ajouter de la solution aqueuse de KI à 10% jusqu'à dissolution et formation de précipité orangé ;
- Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, N/10) en agitant constamment ;
- Ajouter l'empois d'amidon jusqu'à la décoloration complète ;
- On opère de même pour l'essai à blanc (essai témoin sans huile).

3.5. Mode de calcul

L'indice d'iode est donné par la relation :

$$I_i = \frac{1.269 \times (V_0 - V_1)}{m}$$

V_0 : Volume en ml de thiosulfate de sodium employé dans l'essai témoin

V_1 : Volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium utilisé dans l'essai avec l'huile

m : masse de la prise d'essai.

3.6. Résultats

Tableau 16 : Détermination de l'indice d'iode des huiles

	Huile de grenadille		Huile de courge	
Prise d'essai(g)	0.500	0.500	0.500	0.500
V ₀ (ml)	98.500	98.800	98.300	98.500
V ₁ (ml)	52.600	53.100	70.200	70.700
V ₀ -V ₁ (ml)	45.900	45.700	28.100	27.800
I _i	116.500	116.000	71.320	70.560
Valeur moyenne de I _i	116.250		70.940	

3.7. Interprétation

On peut classer les huiles végétales suivant la valeur de leur indice d'iode (Source : SERIG 2004).

- Graisses solides et beurres : $I_i = 8$ à 60
- Huiles non siccatives : $I_i = 60$ à 120
- Huiles semi siccatives : $I_i = 120$ à 150
- Huiles siccatives : $I_i = 150$ à 180 .

Dans notre cas, l'indice d'iode pour l'huile de pépins de courge et celle de graines de grenadille est compris entre 60 et 120 . Donc, on peut les classer dans la catégorie d'huiles non siccatives.

CHAPITRE IV : COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES

1. DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES PAR CPG

Les acides gras des huiles sont analysés en CPG sous forme d'esters méthyliques volatiles.

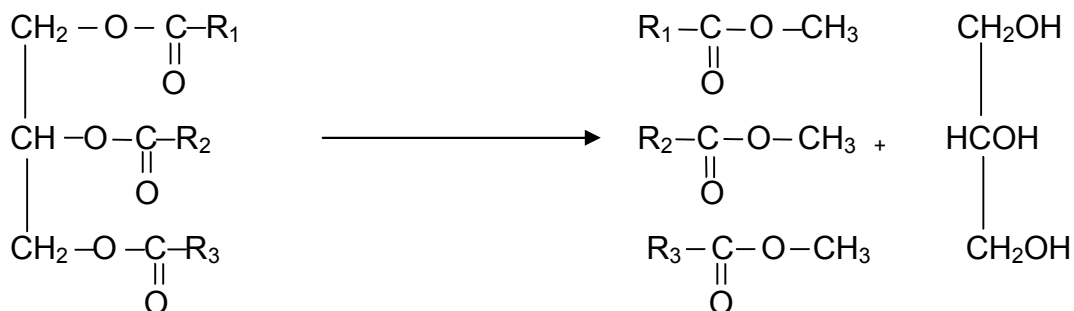
1.1. Préparation des esters méthyliques

➤ Principe

Les acides gras sont obtenus par saponification de l'huile par la potasse, puis traitement acide du savon obtenu pour régénérer les acides gras.

La méthylation des acides gras se fait à l'aide d'une solution méthanolique d'acide.

Globalement, on réalise la transestérification suivante :



Les détails de chaque étape de transformation sont décrits en annexe 6.

➤ Matériel

- Ballon de 100ml de capacité ;
- Réfrigérant à reflux ;
- Ampoule à décanter ;
- Pipette de 10ml ;
- Bain marie ;
- Chauffe ballon réglable.

➤ **Réactifs**

- Matières grasses ;
- KOH 2N dans le méthanol ;
- Hexane ;
- HCl 5N solution aqueuse ;
- Sulfate de sodium ;
- Papier pH ;
- Eau distillée ;
- Evaporateur rotatif.

➤ **Mode opératoire**

- Mettre dans un ballon 500mg de matière grasse ;
- Additionner 10ml de KOH/MeOH 2N et porter à reflux pendant 30mn ;
- Refroidir et ajouter 10ml d'eau distillée, et 10ml d'hexane ;
- Transvaser dans une ampoule à décanter ;
- Séparer la phase aqueuse à la phase organique ; puis acidifier la phase aqueuse ;
- Extraire à l'aide d'un solvant organique, puis évaporer le solvant ;
- Additionner 10ml d'HCl/MeOH 2N, puis placer dans un bain marie bouillant pendant 1 heure ;
- Refroidir et ajouter 10ml d'eau distillée ;
- Ajouter 10ml d'hexane ;
- Transvaser dans une ampoule à décanter ;
- Laver la phase organique à l'eau jusqu'à pH neutre ;
- Sécher à l'aide de Na_2SO_4 , puis évaporer à sec.

1.2. Analyse par CPG

a) Définition et principe

La chromatographie en phase gazeuse CPG est une méthode d'analyse à la fois qualitative et quantitative.

C'est une chromatographie de partage basée sur la différence d'affinité des composés vis-à-vis d'une phase stationnaire liquide. Les composés préalablement vaporisés sont entraînés à travers la colonne chromatographique par une phase mobile gazeuse ou gaz vecteur.

b) Méthode d'identification des acides gras

Une identification basée sur la valeur des longueurs de chaînes équivalentes ou LCE a été appliquée pour l'identification des acides gras, utilisant la formule :

$$LCE = n - 2 \frac{\log \left[\frac{t'_r}{t'_n} \right]}{\log \left[\frac{t'_{n-2}}{t'_n} \right]}$$

Avec :

n : nombres d'atomes de carbone de l'acide gras saturé pris comme référence (n=18).

t'_r : Temps de rétention, corrigé du temps mort, de l'acide gras à déterminer.

t'_n : Temps de rétention, corrigé du temps mort, de l'acide gras saturé à n atomes de carbone.

t'_{n-2} : Temps de rétention, corrigé du temps mort, de l'acide gras saturé à n-2 atomes de carbone.

Les valeurs d'identification sont rassemblées en annexe 7.

c) Conditions opératoires

- Gaz chromatograph SHIMADZU GC-17A (Ver. 3)
- Colonne capillaire, en silice fondue (Polyéthylène glycol) TRACSIL TR-WAX (30m× 0.32mm× 0.25µm)
- Température du four : Isotherme à 200°C
- Température du détecteur (FID) : 250°C
- Température de l'injecteur : 250°C
- Gaz vecteur : hydrogène
- Pression en tête de colonne : 7.0 psi (48.2 kPa)
- Volume d'échantillon injecté : 0.5µl

d) Résultats d'analyse de l'huile de grenadille

d. 1. Profil chromatographique

Tableau 17 : Composition en acides gras de l'huile de graines de grenadille

Pic N°	Temps de Rétention (mn)	LCE calculée	Identification	Concentration relative	Littérature [w2]
1	2,342	16,00	Acide palmitique C16:0	8,39	11 - 16
2	3,34	18,00	Acide stéarique C18:0	1,96	2 - 3
3	3,502	18,23	Acide oléique C18 :1ω9	15,74	14 - 19
4	4,378	19,24	Acide linoléique C18:2ω6	70,38	71 – 76
5	5,248	19,99	Acide arachidique C20:0	0,17	-
6	5,641	20,28	Acide eicosénoïque C20:1 ω7	0,29	-
7	6,075	20,58	Acide eicosadiénoïque C20:2 ω6	0,27	-
8	6,303	20,72	Acide dihomο-γ-linolénique (8,11,14,eicosatriénoïque) C20:3 ω6	0,53	-
9	7,528	21,39	Acide 7, 10, 13, 16 - eicosatétraénoïque C20: 4 ω3	0,71	-
10	13,618	23,48	Acide 7, 10, 13, 16 19- docosapenténoïque C22: 5ω3	0,35	-
11	15,306	23,87	C22 ou C23 ou C24 polyinsaturé	0,09	-
12	20,062	24,77	C23 ou C24 ou C25 polyinsaturé	0,08	-
13	20,905	24,91	C24 ou C25 polyinsaturé	0,24	-
14	23,189	25,25	C24 ou C25 ou C 26 polyinsaturé	0,03	-
15	24,309	25,40	C 24 ou C25 ou C26 polyinsaturé	0,14	-
16	26,679	25,70	C25 ou C26 polyinsaturé	0,62	-

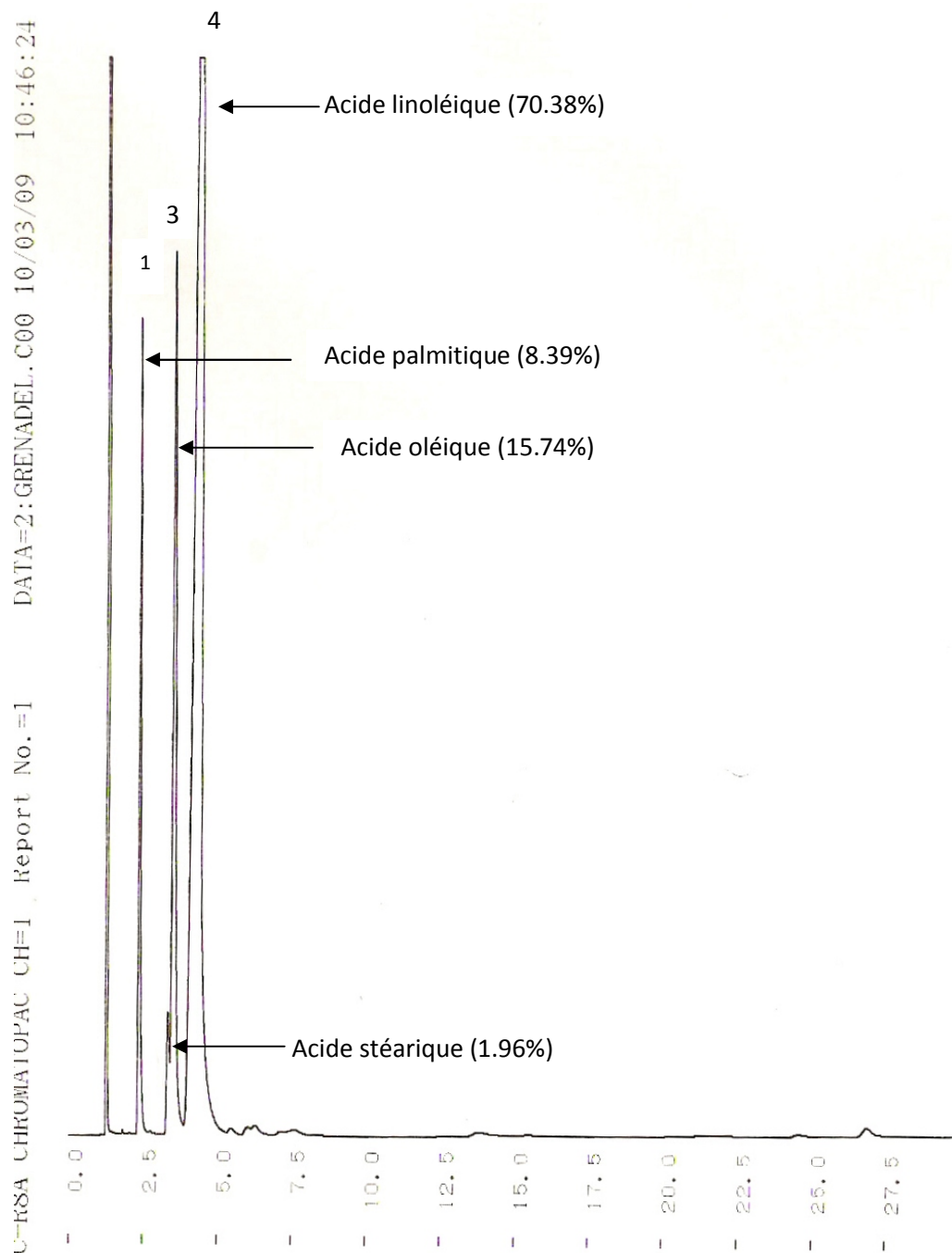


Figure 18 : Profil chromatographique des acides gras de l'huile de graines de grenadille sur colonne TRACSIL TR-WAX

d. 2. Interprétation et discussion

Le chromatogramme relatif à l'analyse des acides gras est présenté à la figure 18. L'allure du chromatogramme indique la prédominance d'un constituant qui est identifié à l'acide linoléique avec une teneur de 70.38%. Il est accompagné de deux autres acides de moindre abondance, et qui sont l'acide oléique et l'acide palmitique, respectivement d'une teneur de 15.74% et 8.39%.

Treize autres acides ont été détectés mais pas tous identifiés ; leur teneur est généralement inférieure à 1% sauf l'acide stéarique (1.96%) comme le montre le tableau 17.

Les données de la littérature rapportées dans ce tableau sont tout à fait comparables à nos résultats, ce qui traduit une certaine homogénéité de la qualité de cette huile par rapport à la provenance géographique des fruits.

e) Résultats d'analyse de l'huile de courge

e.1.Profil chromatographique

Tableau 18 : Composition en acides gras de l'huile de pépins de courge

Pic N°	Temps de rétention (mn)	LCE calculée	Identification	Concentration relative	Littérature [w4]
1	1.803	14,01	Acide myristique 14:0	0,11	-
2	2,223	16,00	Acide palmitique 16:0	13,61	6.0 - 13.0
3	3,084	18,00	Acide stéarique 18:0	4,72	4.5 - 8.0
4	3,232	18,24	Acide oléique C18:1 ω9	26,1	14.0 - 41.0
5	3,563	18,73	Acide linoléique C18:2 ω 6	53,14	44.0 - 61.0
6	4,222	20,56	Acide eicosadiénoïque C20 : 2 ω6	0,16	-
7	5,425	20,79	Acide dihom-γ-linolénique (8, 11,14-eicosatriénoïque) C20 : 3 ω6	0,32	-
8	6,228	21,11	C20 polyinsaturé	0,05	-
9	11,115	23,22	C22 ou C23 polyinsaturé	0,07	-
10	11,675	23,39	C22 ou C23 polyinsaturé	0,08	-
11	12,208	23,54	C22 ou C23 polyinsaturé	0,12	-
12	12,727	23,69	C22 ou C23 polyinsaturé	0,3	-
13	13,913	23,99	C23 ou C24 polyinsaturé	0,15	-
14	18,436	24,93	C24 ou C25 polyinsaturé	0,06	-
15	19,748	25,16	C24ouC25 ou C26 polyinsaturé	0,15	-
16	21,353	25,41	C24 ou C25 ou C26 polyinsaturé	0,06	-
17	22,423	25,58	C24 ou C25 ou C26 polyinsaturé	0,27	-
18	24,592	25,88	C24 ou C25 ou cC6 polyinsaturé	0,52	-

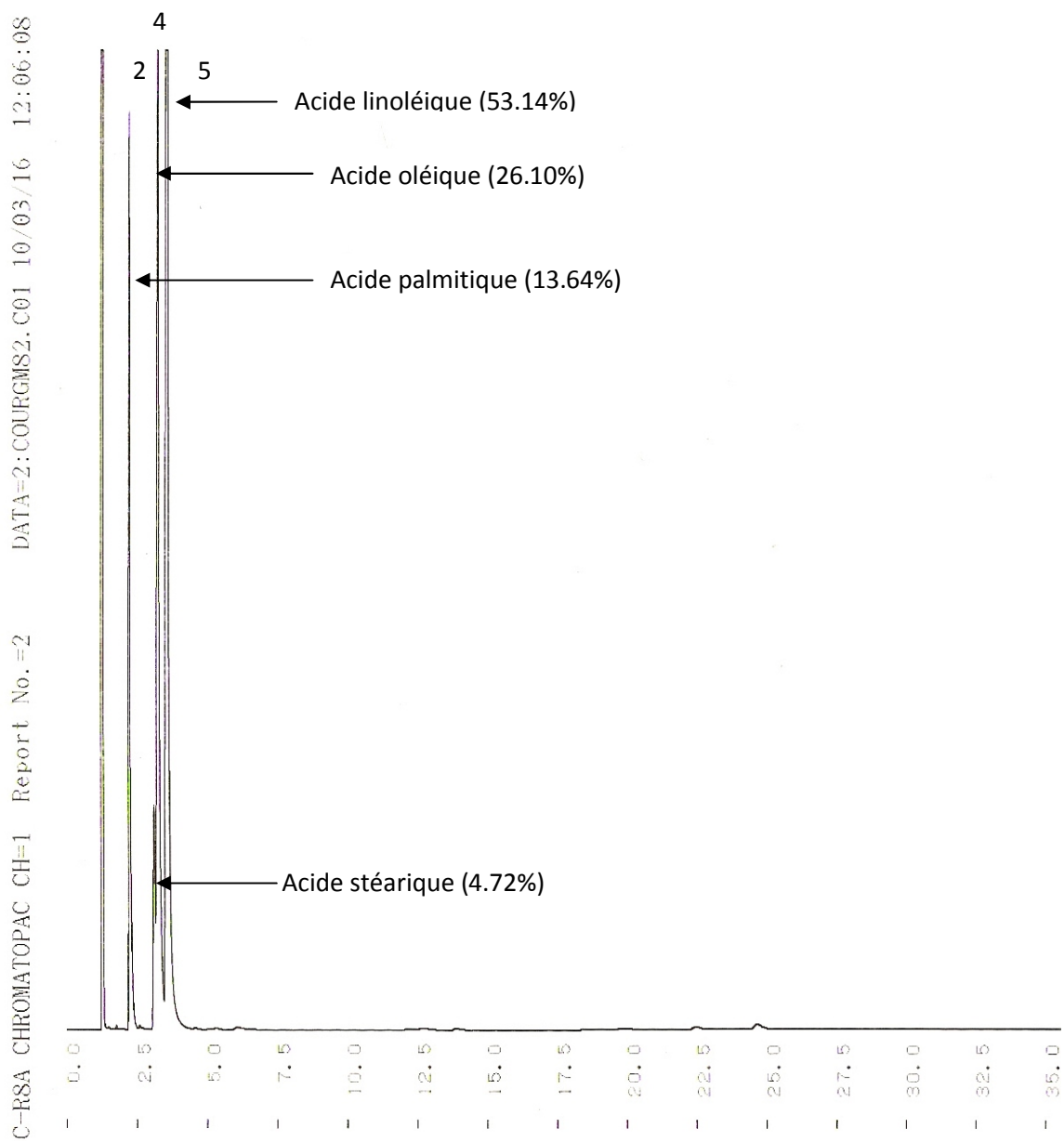


Figure 19 : Profil chromatographique des acides gras de l'huile de pépins de courge sur colonne TRACSIL TR-WAX

e.2.Interprétation et discussion

Le chromatogramme de la figure 19 indique la présence de trois produits majeurs qui sont l'acide linoléique 53.14%, l'acide oléique 26.1% et l'acide palmitique 13.61%.

D'après le tableau 18, l'acide stéarique est présent avec une teneur non négligeable de 4.72% comparée à la dizaine d'acides non identifiés pour la plupart, et d'une teneur ne dépassant pas 0.4%.

La comparaison avec les données de la littérature rapportées dans le tableau 18 montre que les valeurs trouvées ici sont comprises dans les intervalles indiqués.

2. ETUDE COMPARATIVE DE COMPOSITION EN ACIDES GRAS D'HUILES VEGETALES

La comparaison des compositions en acides gras de différentes huiles, notamment les acides gras majeurs, conduit à rapprocher les huiles de courge et de grenadille de celles de soja, de tournesol et de germe de blé qui sont considérées comme des huiles de bonne qualité. En effet, d'après le tableau comparatif 19, elles ont toutes comme constituants majeurs les acides palmitique, oléique et linoléique avec une large prédominance de ce dernier.

De plus, le bilan en acides gras polyinsaturés(AGPI) présenté dans le tableau 19 indique la prédominance de ces derniers, qui confèrent à ces huiles un intérêt nutritionnel incontestable.

D'autres compositions en aides gras sont présentées en annexe 5.

Tableau 19 : Comparaison de la composition chimique en acides gras d'huiles végétales

Acides gras en % par rapport aux AGT	Huile de germe de blé [10]	Huile de soja [10]	Huile de graines de courge	Huile de graines de grenadille	Huile de tournesol [24]
Ac. myristique (C14 :0)	-	-	0.11	-	-
Ac.Palmitique (C16 :0)	20.00	10.40	13.61	8.39	6.60
Ac.Palmitoléique (C16 :1)	0.3000	0.10	-	-	0.10
Ac. Stéarique (C18 :0)	0.3	3.7	4.72	1.96	4.50
Ac.Oléique(C18 :1 ω 9)	16.70	21.10	26.10	15.74	26.40
Ac .Linoléique (C18 :2 ω 6)	56.00	55.70	53.14	70.38	60.80
Ac.Linolénique (C18 :3 ω 6)	5.000	7.60	-	-	0.40
Ac.Arachidique (C20 : 0)	2.1	0.3	-	0.17	0.20
Ac.Eicosénoïque (C20 :1)	-	0.20	-	0.29	0.50
Ac.Eicosadiénoïque (C20 : 2)	-	-	0.16	0.27	0.50
Ac.Béhénique(C22 :0)	-	0.30	-	-	-
Acide dihomog- linolénique (8, 11,14- eicosatriénoïque) (C20 : 3 ω 6)	-	-	0.32	0.71	-
AGS/AGT	20.30	14.80	18.44	10.52	-
AGMI/AGT	19.10	21.50	26.10	16.03	-
AGPI/AGT	61.00	63.30	55.45	73.44	-

✓ CONCLUSION PARTIELLE

Au terme de l'étude des caractéristiques physico-chimiques et de la composition chimique des acides gras des huiles de grenadille et de courge, il est intéressant de dresser une fiche technique pour chacune de ces huiles. C'est une démarche nécessaire dans une perspective de commercialisation des huiles.

Ces fiches techniques sont représentées par les tableaux récapitulatifs 20 et 21

Tableau 20 : Données analytiques sur l'huile de *Passiflora edulis*(grenadille)

Couleur	Jaune clair
Densité	0.919
Indice de réfraction	1.470
Point de fusion	-
Indice d'acide	1.996
Indice de saponification	192
Indice d'iode	116.250
Acide linoléique	70.38%
Acide oléique	15.74%
Acide palmitique	8.39%
Acide stéarique	1.96%

Tableau 21 : Données analytiques sur l'huile de *Cucurbita pepo* (courge)

Couleur	Jaune foncé
Densité	0.915
Indice de réfraction	1.468
Point de fusion	10°C
Indice d'acide	2.299
Indice de saponification	182
Indice d'iode	70.940
Acide linoléique	53.14%
Acide oléique	26.10%
Acide palmitique	13.61%
Acide stéarique	4.72%

CHAPITRE V : ETUDE DE L'INSAPONIFIABLE

1. EXTRACTION DE L'INSAPONIFIABLE (Norme NFT60205)

1.1.Principe

Après saponification complète de l'huile, l'insaponifiable est extraite à l'aide d'un solvant organique. Le solvant est ensuite évaporé sous vide jusqu'à l'obtention d'un résidu sec.

1.2.Réactifs

- Potasse alcoolique : KOH 2N en solution méthanolique, 130 g de KOH- 85% dans 200 ml d'eau distillée puis compléter à 1 L avec du méthanol. C'est une solution stable à l'abri de la lumière.
- Hexane ;
- Mélange volume à volume eau/alcool 90°.

1.3.Matériel

- Ballon de 100 ml à joint rodé ;
- Réfrigérant à reflux, adaptable au ballon de 100 ml ;
- Ampoule à décanter de 250 ml ;
- Evaporateur rotatif.

1.4.Mode opératoire

- Peser à 0.01 g près dans le ballon, 5 g d'huile ;
- Ajouter 25 ml de KOH méthanolique 2N et quelques billes de verre ;
- Porter à reflux pendant 1heure (figure 20)
- Arrêter le chauffage, ajouter par le haut 50 ml d'eau distillée et agiter ;
- transvaser la solution savonneuse dans une ampoule à décanter (1);
- Agiter énergiquement pendant 1 mn et laisser au repos ;
- Soutirer la phase savonneuse hydroalcoolique dans une seconde ampoule à décanter (2);
- Répéter l'extraction de la phase savonneuse encore 2 fois avec à chaque fois environ 30 ml d'hexane ;

- Rassembler les extraits dans l'ampoule à décanter (1) et les laver à 3 reprises avec 50 ml du mélange eau/alcool (90°) en agitant vigoureusement et en éliminant la couche hydroalcoolique après chaque lavage. Vérifier que le liquide du lavage ne vire plus au rose lorsqu'on ajoute de la phénolphtaléine (figure 21.a).
- Enfin, évaporer à sec à l'évaporateur rotatif l'hexane (figure 21.b), et peser le produit obtenu.



Figure 20 : Montage de saponification d'huile



a



b

Figure 21 : a Extraction à l'hexane de l'insaponifiable

b Evaporation du solvant

1.5. Mode de calcul de rendement

$$\text{Rendement \%} = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

Avec :

- m_1 la masse de l'insaponifiable ;
- m_2 la masse d'huile de la prise d'essai.

1.6. Résultats et discussion

Le calcul a donné les valeurs de rendement rapportées dans le tableau 22, à savoir 0.960% pour la grenadille et 9.960% pour la courge.

A titre de comparaison, les teneurs en insaponifiable de diverses huiles y sont présentées. Ainsi l'huile de pépins de raisin, l'huile de grenadille et l'huile d'arachide ont des teneurs en insaponifiable situées dans une fourchette de 0.6 à 1%.

L'huile de *P.lunatus* en contient un peu plus, jusqu'à 2.35%. La valeur de 9.96% trouvée pour l'huile de courge est relativement élevée, soit pratiquement dix fois plus que celle de la grenadille.

Il peut donc y avoir une différence assez importante d'une huile à l'autre.

Tableau 22 : La teneur en insaponifiable des huiles

Matière végétale	Teneur en insaponifiable %
Graines de grenadille(<i>P.edulis</i>)	0.960
Graines de courges(<i>C.Pepo</i>)	9.960
Arachide (<i>Hypogaeae .A</i>)	0.6 – 1.0 [14]
<i>P .lunatus</i>	1.80 – 2.35 [25]
Pépins de raisin	0.75% [23]

2. FRACTIONNEMENT DE L'INSAPONIFIABLE

Rappelons que plusieurs familles chimiques composent l'insaponifiable. Leur séparation peut être réalisée par la chromatographie sur couche mince (CCM) dont le principe repose sur les différences d'affinité des produits vis-à-vis de la silice, en fonction de leur polarité.

Cette méthode a été bien expérimentée, et permet de repérer sur la plaque l'emplacement de chaque famille chimique une fois que le développement et la révélation de la plaque sont réalisés.

2.1. Séparation chromatographique sur CCM

Un échantillon de 30 mg d'insaponifiable est déposé sur une ligne horizontale dans le sens de la largeur d'une plaque de 3.5 cm × 7 cm revêtue d'une couche de 0.5 mm d'épaisseur de gel de silice Merck F.

La plaque est développée à l'aide d'une lampe UV 254 nm puis 365 nm, puis à la vanilline sulfurique.

2.2. Résultats

Les résultats d'analyse par CCM sont rassemblés dans le tableau 24, en **24.a** pour révélation à l'UV, et en **24.b** pour la révélation à la vanilline sulfurique.

Le développement de la plaque a fractionné en bandes parallèles les différentes familles chimiques des insaponifiables. Selon les indications données en annexe 4, chaque bande est repérée par son rapport frontal R_f défini par :

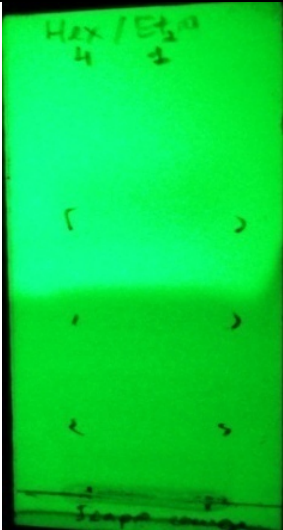
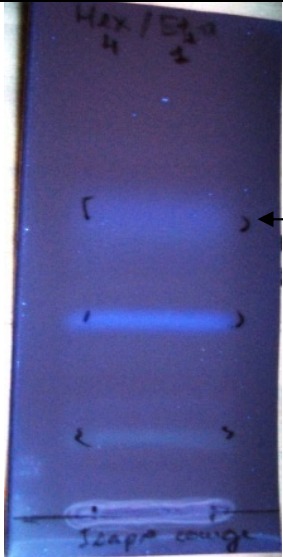
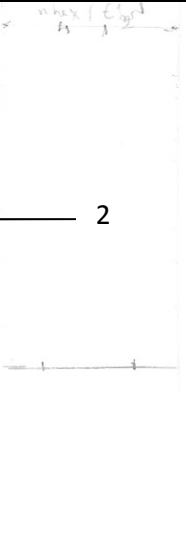
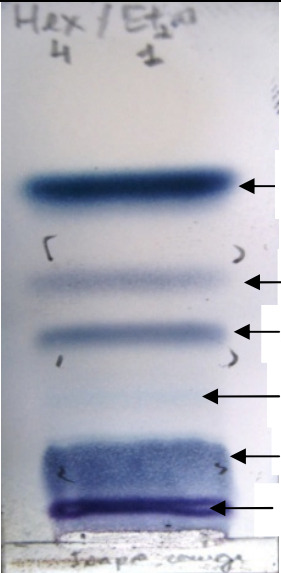



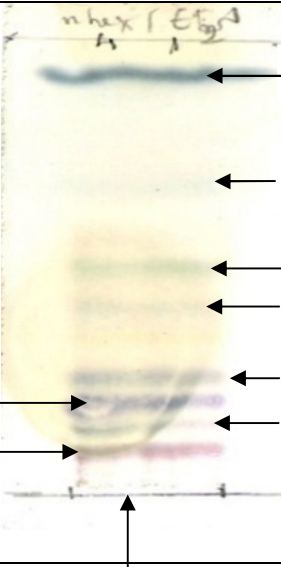
$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par une substance}}{\text{distance parcourue par le solvant d'élution}}$$

Les différentes valeurs de Rf sont regroupées dans le tableau 23.

Tableau 23 : Caractéristiques CCM des insaponifiables des huiles

grenadille			courge		
fraction	Rf	coloration	fraction	Rf	coloration
1	0.93	Bleu violacé	1	0.76	Bleu gris intense
2	0.87	-	2	0.71	-
3	0.66	Gris clair	3	0.58	Gris vert
4	0.54	Bleu vert clair	4	0.45	Bleu gris intense
5	0.51	Bleu clair	5	0.25	Bleu clair
6	0.25	Bleu gris clair	6	0.18	Bleu violacé
7	0.19	Bleu gris intense	7	0.09	Bleu intense
8	0.14	Gris	-	-	-
9	0.11	violet	-	-	-

Tableau 24 : Révélation des plaques CCM

Echantillons	Observations			
	a -U.V		Visible	b -Vanilline sulfurique
	254 nm	365 nm		
Insaponifiable de l'huile de courage				
Insaponifiable de l'huile de grenadille				

Front de solvant

2.3. Interprétation

D'après le tableau 24.a, aucune fraction n'est révélée par la lumière visible et la lumière UV à 254 nm.

En revanche, à 365 nm, quelques bandes fluorescentes sont observées, mais c'est la révélation à la vanilline sulfurique qui permet de détecter le plus grand nombre de fractions.

2.4. Identification des fractions

L'identification s'appuie sur les R_f des fractions. La littérature décrit, en effet l'ordre d'élution des différentes familles chimiques selon la polarité croissante des produits, à savoir : hydrocarbures, tocophérols, alcools triterpéniques, alcools aliphatiques, méthylstérols, stérols [26]. En l'absence d'échantillons témoins pour une identification précise, ces indications vont permettre tout au moins de regrouper les fractions en produits peu polaires (hydrocarbures), moyennement polaires (tocophérols et alcools triterpéniques), et polaires (stérols et méthylstérols).

Ainsi obtient-on les résultats semi-qualitatifs donnés dans le tableau 25 pour l'insaponifiable des huiles.

Tableau 25 : Les familles chimiques de l'insaponifiable des huiles.

constituants	Insaponifiable de courge	Insaponifiable de grenadille
hydrocarbures	Fraction 1	Fractions 1 et 2
Tocophérols et alcools triterpéniques	Fractions 2 à 5	Fractions 3 à 5
Stérols et méthylstérols	6 et 7	Fractions 6 à 9

L'annexe 1 donne le schéma d'obtention des différents produits à partir des graines.

CHAPITRE VI : RAFFINAGE D'HUILE

C'est une opération nécessaire pour améliorer les caractéristiques organoleptiques et la qualité alimentaire de l'huile. L'aspect peu attrayant de l'huile de courge nous a incités à la passer au raffinage.

1. LES DIFFERENTES ETAPES DU RAFFINAGE

Le raffinage d'huile suit les étapes suivantes :

- La démucilagination ou dégommage,
- La neutralisation,
- La décoloration,
- La désodorisation.

2. LA DEMUCILAGINATION OU DEGOMMAGE

La démucilagination consiste à éliminer les phospholipides et les mucilages présents dans l'huile brute.

En général, il y a 3 méthodes de dégommage :

- Le dégommage à l'acide,
- Le dégommage SOFT,
- Le dégommage à sec.

Dans notre cas, nous avons utilisé le dégommage à sec. Cette méthode de dégommage est plus avantageuse car elle combine à la fois le dégommage et la décoloration.

➤ Principe

C'est un dégommage à l'acide qui consiste à disperser dans l'huile brute un acide comme l'acide phosphorique. Cet acide présente l'avantage de former des complexes avec les métaux (Fer, Cu,...).

Simultanément, on a utilisé de la terre décolorante (argile verte) et du charbon actif pour faire la décoloration.

➤ Mode opératoire

- Acidifier l'huile à raison de 0.3% de sa masse,

- Introduire 3% en masse d'huile d'argile verte et 2% en masse d'huile de charbon actif,
- Chauffer à 110°C et agiter constamment pendant 35 mn le mélange,
- Enfin, passer à la filtration sous vide pour avoir l'huile dégommée et décolorée.



a



b

Figure 22 : (a) Dégommage et (b) filtration sous vide

3. LA NEUTRALISATION

L'étape de neutralisation vise essentiellement à éliminer les acides gras libres, pour améliorer le goût et la limpidité d'huile.

➤ **Principe**

Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres par la soude caustique, et qui les transforme en savon.

➤ **Mode opératoire**

- Chauffer l'huile jusqu'à 30°C tout en agitant,
- Verser dans l'huile la solution de soude caustique, puis attendre pendant 15 mn,
- Augmenter la température vers 75°C,
- Laisser décanter l'huile dans une ampoule à décanter pendant 2 jours,

- Séparer l'huile de la phase savonneuse sous forme de « soap stock ».
- **Lavage :**
 - + C'est l'opération qui permet d'éliminer les substances alcalines (savons et soude en excès) résiduelles présentes dans l'huile ayant subi la neutralisation.
 - + Laver l'huile avec de l'eau salée à 15% d'un volume de 8 à 10% du volume d'huile, chauffée à la température de 95°C,
 - + Séparer les deux phases par décantation.
- **Séchage :**
 - + Le séchage consiste à débarrasser l'huile de l'eau qu'elle contient après lavage.
 - + Porter l'huile à sécher au rotavapor dont la température du bain est environ de 90°C, jusqu'à la disparition de mousse et suspension d'eau dans l'huile.

4. LA DESODORISATION

C'est l'étape finale du raffinage, qui consiste à éliminer les substances volatiles comme les aldéhydes et les cétones, donnant une odeur et une saveur désagréables à l'huile.

- Faire circuler la vapeur d'eau à 100°C à travers l'huile pendant environ 1 heure jusqu'à sa désodorisation,
- Sécher l'huile au rotavapor pour enlever les traces d'humidité qu'elle contient .

5. RESULTATS

La comparaison des échantillons présentés en figure **23.a et 23.b** conduit à la conclusion d'une nette amélioration de l'aspect de l'huile de courge ayant subi un raffinage. L'huile a un aspect plus limpide et plus clair. De plus, son odeur initiale rappelant celle de la chair de la courge a disparu.



a



b

Figure 23 : Echantillons d'huile de courge

a avant le raffinage

b après le raffinage

CONCLUSION GENERALE

Les pépins de grenadille et les graines de courge renferment une huile que l'on peut extraire avec un rendement respectif de 19.70% et 24.32%.

Ces huiles ont une acidité faible, ce qui leur confère une certaine qualité gustative. On peut améliorer la qualité par un raffinage, comme pour la courge dont l'huile brute traitée est devenue une huile presque inodore et d'aspect plus limpide.

D'après les valeurs d'indice d'iode et de densité déterminées, l'huile de graines de grenadille ($I_i = 116.250$ et $D_{20} = 0.919$) et celle de pépins de courge ($I_i = 70.940$ s et $D_{20} = 0.915$) sont des huiles non siccatives.

Par ailleurs, par la teneur élevée en acides gras insaturés de ces huiles, elles répondent aux critères d'huile à valeur nutritionnelle.

En effet, l'huile de graines de courge contient 53.14% d'acide linoléique et 26.10% d'acide oléique, soit un total de 79.24% en AGI, et l'huile de graines de grenadille en contient encore plus avec 70.38% d'acide linoléique et 15.74% d'acide oléique, soit un total de 86.12% en AGI. Notons que ce sont des acides gras essentiels pour l'homme. Les autres acides gras présents dans ces deux huiles sont les acides palmitique et stéarique, mais leur teneur ne dépasse pas 14%.

L'ensemble des analyses réalisées sur les deux huiles a permis d'établir une fiche technique pour chacune d'elles, décrivant leurs caractéristiques physicochimiques ainsi que leur composition en acides gras, l'objectif étant de défendre la qualité des huiles produites sur le marché.

L'huile de grenadille renferme une teneur appréciable de 0.96% en insaponifiable. Pour l'huile de courge, la teneur est anormalement élevée de 9.96%. Dans les deux cas, le fractionnement de l'insaponifiable a révélé la présence des constituants classiques, notamment les stérols à activités biologiques diversifiées, et les tocophérols très recherchés en cosmétique pour leurs propriétés antioxydantes avérées.

Ainsi, les graines de grenadille et celles de courge considérées comme des déchets sont en réalité des réserves insoupçonnées de molécules très utiles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. OUVRAGES

[1] MONTAGNAC .P.

Les cultures fruitières à Madagascar. 1960, IRAM Tome 1 doc n°9

[2] BLANCARD D., LECOQ H. et PITRAT M.

Maladies des cucurbitacées. 1991, édition française I.N.R.A Paris, pp 275-280

[3] GRISVARD P. et CHAUDUN V.

LE BON JARDINIER 2. Encyclopédie horticole 152^{ème} édition. 1964, édition SAINT-OUEN Paris, vol 1, pp 1119

[4] CHAUX CI. et FOURY C.

Productions légumières : légumineuses potagères, légumes fruits. 1994, Tome 3, édition technique et documentation Paris, p 563

[5] LAUMONNIER

Culture maraîchère. 1988, Tome 1, p 232, édition Lavoisier Paris.

[6] BRUNETON J.

Elément de phytochimie et de pharmacognosie. 1987, 1^{ère} et 2^{ème} éditions, p 606, édition technique et documentation.

[7] ADRIAN J., POTUS J. et FRANGNE R.

La Science alimentaire de A à Z. 1995, 2^{ème} édition, p 477, édition Lavoisier Paris.

[8] THIEM J.G.

L'industrie de l'huile de coco. 1968, n°89, édition Lavoisier.

[9] GRAILLE J.

Lipides et corps gras alimentaires. Edition technique et documentation.

[10] COURTOIS J.E et PERLES R.

Précis de chimie biologique. 1965, Tome 2, pp 384-394, édition Masson & Cie.

[11] COMELADE E.

Technologie des aliments et hygiène alimentaire. 1977, vol 1, 7^{ème} édition.

[12] FAO/OMS

Directives générales pour l'usage des normes d'identité et de pureté. 1981

[13] GAYDOU E.M.

La situation des corps gras alimentaires à Madagascar. 1982, édition de l'Organisation des Nations Unies

[14] ULES R.O et HOUSTMUGER U.M.T.

Connaissances actuelles sur les graisses alimentaires, leur importance en nutrition humaine. 1977, n°11, pp 411- 416.

[15] CHEFTEL J.C et CHEFTEL H.

Introductions à la biochimie et à la technologie des aliments. 1977, deux volumes : vol 1, p 63 et vol 2, p 16, édition Lavoisier Paris.

[16] TOUCHE J.

Les familles de produits de l'insaponifiable dans les huiles végétales.1975, Thèse de Doctorat d'université Marseille.

[17] LEBOULANGER J.

Les vitamines-Produits ROCHE S.A.1977, , pp 61 - 64, édit SIF Paris.

[18] ANDRIAMANANTENA T.B.

Projet de fabrication artisanale de savon à partir de Jatropha Curcas dans la région de l'Itasy. 2007, Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur en Génie Chimique à l'ESPA.

[19] WOLFF J.P.

Manuel d'analyse des corps gras. 1968, édition Lavoisier Paris.

[20] ENCYCLOPEDIE ENCARTA 2004

[21] GILLIER P. et SYLVESTRE P.

L'arachide. 1969.

[22] RAMANAMBAHY V.J.A et RAZAKARISON J.L.

Contribution à la recherche de procédés d'extraction d'huile de graines de grenadille. 1984, Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur en Génie Chimique à l'ESPA.

[23] RANDRIANARIVELO H.

Audit environnemental : mesure d'atténuation des pollutions d'une usine vinicole par valorisation des pépins de raisin. 1996, Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies en chimie et environnement, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo.

[24] ENCYCLOPEDIE UNIVERSALIS

[25] RAHANIRAKA R.S.A.et RAZAKARIVONY F.J.

Contribution à la valorisation des sous produits d'huilerie. 1996, Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur en Génie Chimique à l'ESPA.

[26] ITOH T., TAMURA T., MATSUMOTO T. et DUPAIGUL P.

Etudes sur l'huile d'avocat, en particulier sur la fraction stérolique de l'insaponifiable. 1975, vol 3, n°11, p 690.

2. SITES WEB INTERNET CONSULTES

[W1] :[http://www.google.mg/#ht=fr\\$g=Passiflora+edulis+fruit%3Abotanique+et+dénomination\\$lr=\\$aq=f\\$aq="](http://www.google.mg/#ht=fr$g=Passiflora+edulis+fruit%3Abotanique+et+dénomination$lr=$aq=f$aq=) (10/03/10).

[w2] :<http://cosmetiques.ecocert.com> (20/05/10).

[W3] :[http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier: cucurbita_ pepo](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:cucurbita_pepo)(02/06/10).

[w4] :http://www.labo.hevea.com/12016/huiles_végétales/cucurbita_pepo_pépins_courge.php (20/05/10).

[w5] :http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_de_p%C3%A9pin_de_courge (10/06/10).

[W6] :[lsnab.free/iaa/biochimie/classificaton-lipides-html](http://snab.free/iaa/biochimie/classificaton-lipides-html) (10/06/10).

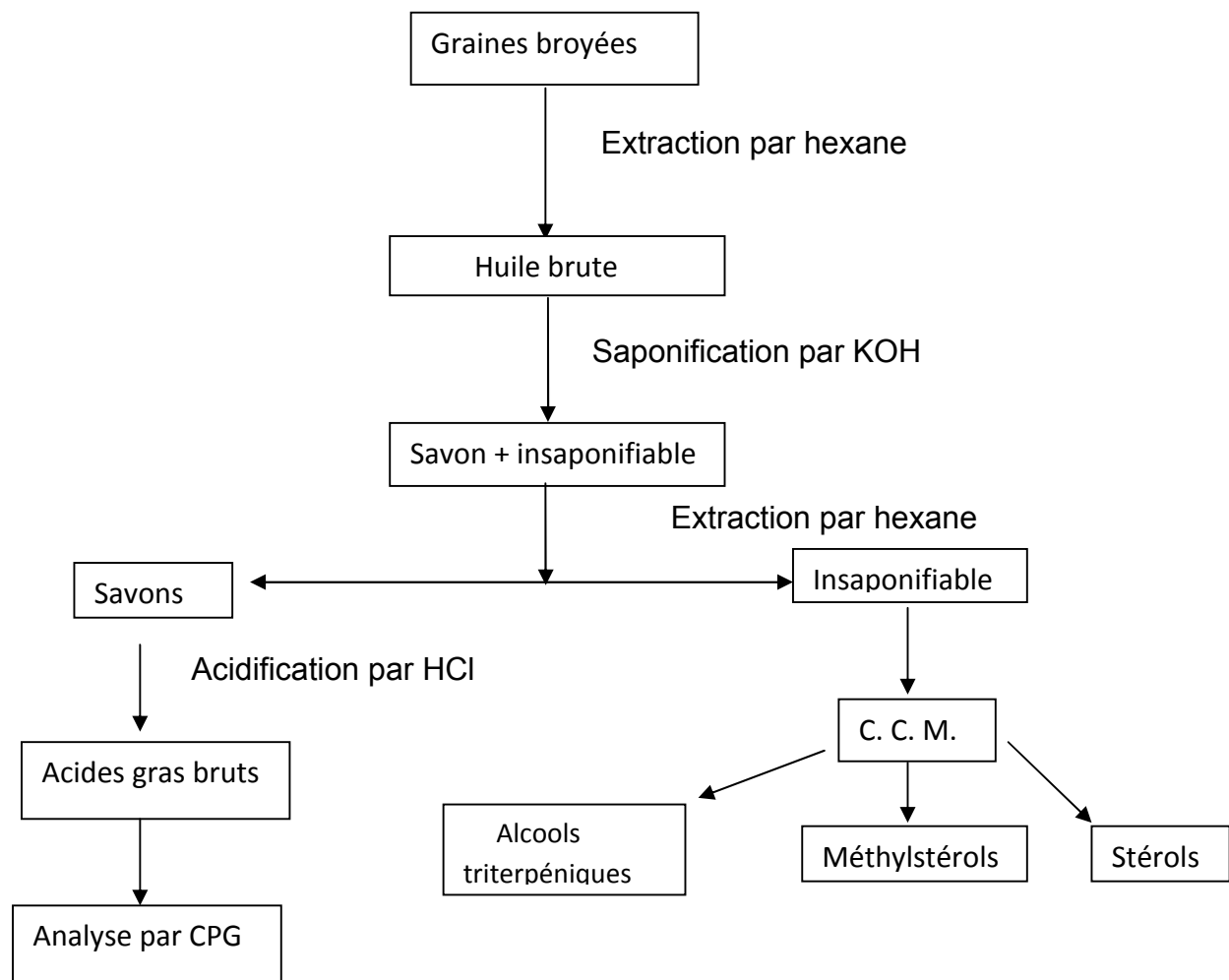
[w7] :[http://www. Wikipedia.org/wiki/huile alimentaire](http://www.Wikipedia.org/wiki/huile_alimentaire) (20/05/10).

[w8] :[http://www. La mécanique moderne. Fr/défault. Htm/inst/pression_ froid](http://www.La_mécanique_moderne.Fr/défault.Htm/inst/pression_froid) (10/06/10).

[w9] :[http://www. La mécanique moderne. Fr/défault. Htm/inst/pression_ chaud](http://www.La_mécanique_moderne.Fr/défault.Htm/inst/pression_chaud) (10/06/10).

ANNEXES

ANNEXE 1 : Schéma d'étape d'extraction et d'analyse d'huile



ANNEXE 2 : Les acides gras saturés

Désignation	Structure	Nom systématique	Nom commun	Point de fusion (°C)
4 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Acide butanoïque	Acide butyrique	- 8 à -5.3
6 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Acide hexanoïque	Acide caproïque	-3.9 à -3.2
8 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Acide octanoïque	Acide caprylique	16 à 17
10 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Acide décanoïque	Acide caprique	31 à 32
12 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Acide dodécanoïque	Acide laurique	43 à 45
14 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Acide tétradécanoïque	Acide myristique	54 à 55
16 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique	62 à 63
18 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Acide octadécanoïque	Acide stéarique	69 à 70
20 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Acide eicosanoïque	Acide arachidique	75 à 76
22 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Acide docosanoïque	Acide béhénique	79 à 80
24 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Acide tétracosanoïque	Acide lignocérique	84
26 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	Acide hexacosanoïque	Acide cérotique	87 à 88
28 : O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$	Acide octacosanoïque	Acide montanique	90 à 91

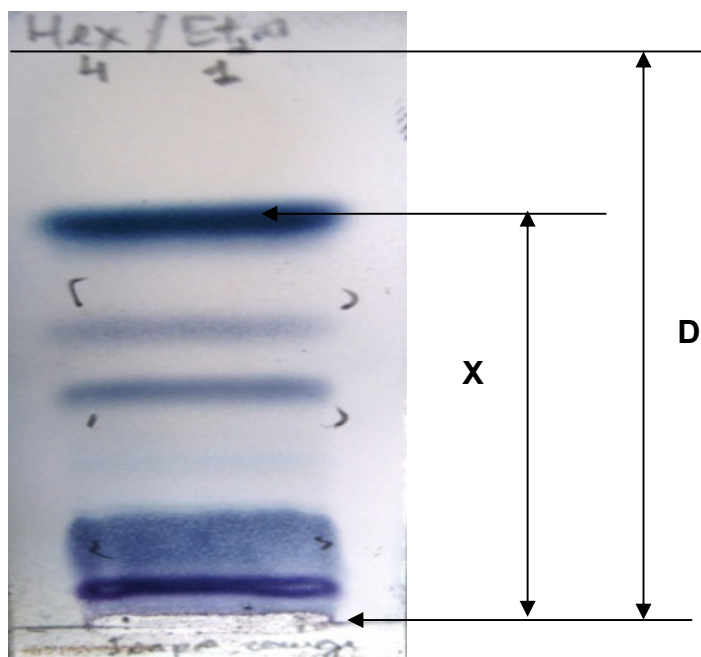
ANNEXE 3 : Acides gras insaturés

Acides gras insaturés			
Designation	Structure	Nom commun ou systématique	Point de fusion(°C)
a) Acides gras avec doubles liaisons non conjuguées			
12 :1 w3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide lauroléique(9,dodécénoïque)	-
14 :1 w5	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide myristoléique(9,tétradécénoïque)	-
16 :1 w7	$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_5\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide palmitoléique(9,hexadécénoïque)	0.5
16 :1 w9	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$	Acide hypogéique	
18 :1 w7	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$	Acide cis vaccénique(11,octadécénoïque)	13.0
18 :1 w9	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide oléique(9,octadécénoïque)	10 à 14
18 :1 w12	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$	Acide pétrosélinique(6,octadécénoïque)	-
20 :1 w9	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$	Acide gondoïque(11,eicosénoïque)	-
20 :1 w11	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide gadoléique(9,eicosénoïque)	
22 : 1 (n-9)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide érucique(13,docosénoïque)	33 à 35
22 : 1 w13	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide cétoléique(11,docosénoïque)	-
24 : 1 w9	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$	Acide nervonique(15,tétracosénoïque)	42 à 43
18 : 2 w6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-(CH=CH-CH}_2\text{)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Acide linoléique(9,12-octadécadiénoïque)	-5
18 : 3 w6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-(CH=CH-CH}_2\text{)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$	Acide γ-linolénique(6,9,12-octadécatriénoïque)	-
20 : 3 w6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-(CH=CH-CH}_2\text{)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$	Acidedihomo-γ-linolénique(8,11,14-eicosatriénoïque)	-
20 : 4 w6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-(CH=CH-CH}_2\text{)}_4\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$	Acide arachidinique(AA)(5,8,11,14-eicosatétraénoïque)	-50 à - 49

ANNEXE 3 : Acides gras insaturés (suite)

Acides gras insaturés			
Designation	Structure	Nom commun ou systématique	Point de fusion(°C)
a) Acides gras avec doubles liaisons non conjuguées			
22 :5 ω6	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_5-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Acide 4, 7, 10, 13, 16-docasapentaénoïque(DPA)	-
18 :3 ω3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Acide α-linolénique(9, 12,15-octadécatriénoïque)	-12 à -11
18 : 4 ω3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Acide stéaridonique	-
20 : 5 ω3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_5-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Acide 5,8,11,14,17-eicosapentaénoïque(EPA)	-
22 : 5 ω3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_5-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Acide 7,10,13,16,19-docosapenténoïque	-
22 : 6 ω3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_6-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Acide 4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque(DHA)	-
b) Acides gras avec doubles liaisons trans non conjuguées			
18 :1(9t)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Acide élaïdique	44 à 46
18 : 1(11t)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$	Acide trans-vaccénique(trans-11-octadécénoïque)	-
18 : 2(9t, 12t)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Acide linolélaïdique	28
22 : 1(13t)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	Acide brassidique(trans-13-décosénoïque)	-
c)Acides gras avec doubles liaisons conjuguées			
18 :3 (9,11t, 13t)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Acide α-éléostéarique(cis-9,trans-11,13 octadécatriénoïque)	44 à 46
18 :3 (9t, 11t, 13t)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Acide β-éléostéarique(trans-9,11,13-octadécatriénoïque)	71 à 72
18 :4 (9,11t, 13t, 15t)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Acide parinarique(cis-9, trans-11,13,15-octadécatétraénoïque)	85

ANNEXE 4 : Calcul du rapport frontal pour la CCM



Le rapport frontal R_f est donné par la relation suivante :

$$R_f = \frac{x}{D}$$

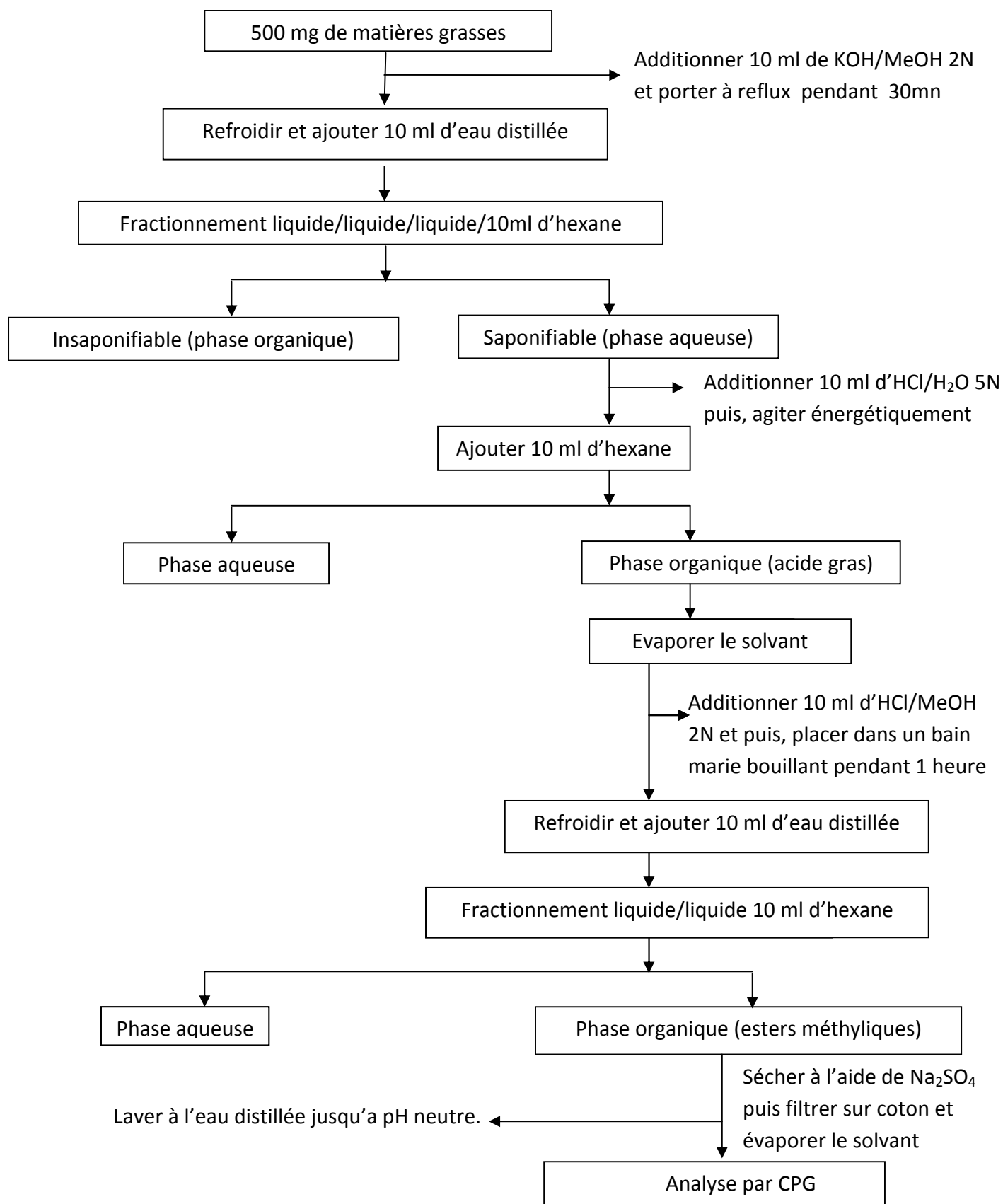
Avec :

- X (en cm) : la distance parcourue par l'échantillon,
- D(en cm) : la distance parcourue par le front du solvant

ANNEXE 5 : Composition en acides gras de quelques huiles végétales

Huiles	Acides gras totaux (g/100g)	Acides gras (% des acides gras totaux)		
		Saturés	Monoinsaturés	Polyinsaturés
Huile d'arachide	100	20.8	47.5	31.7
Huile d'olive	100	15.2	74.3	10.5
Huile de colza	100	6.5	64.3	26.5
Huile de noixette	100	7.3	76.3	16.4
Huile de sésame	100	16	42	44
Huile de maïs	100	12.9	27.4	59.6
Huile de soja	100	14.8	21.6	63.6
Huile de tournesol	100	12.2	23.5	64.3
Huile de noix	100	9.8	17.1	72.3
Huile de carthame	100	9	13	77
Huile de pépins de raisins	100	9.6	16.1	69.9
<p><u>Site source</u> pour comprendre les acides gras Source : Répertoire général des aliments, CIQUAL, 1995</p>				

ANNEXE 6: Préparation des esters méthyliques



ANNEXE 7: Equivalent chain-lengths of the methyl esters of some natural fatty acids
(Extrait de “The Lipid Library w.w.christie”)

N°	Fatty acid	Stationary phase			
		Silicone	Carbowax	Silar 5CP	CP-Sil 84
1	14: 0	14. 0	14.0	14.0	14.0
2	i-15: 0	14.64	14.52	14.52	14.51
3	ai-15: 0	14.71	14.68	14.68	14.70
4	14: 1 w5	13.88	14.37	14.49	14.72
5	15: 0	15.00	15.00	15.00	15.00
6	16: 0	16.00	16.00	16.00	16.00
7	i-17: 0	16.65	16.51	16.51	16.50
8	ai-17: 0	16.73	16.68	16.68	16.69
9	16: 1 w9	15.76	16.18	16.30	16.48
10	16: 1 w7	15.83	16.25	16.38	16.60
11	16: 1 w5	15.92	16.37	16.48	16.70
12	16: 2 w4	15.83	16.78	16.98	17.47
13	16: 3 w3	15.69	17.09	17.31	18.06
14	16: 4 w3	15.64	17.62	17.77	18.82
15	17: 0	17.00	17.00	17.00	17.00
16	17: 1 w9	16.76	17.20	17.33	17.50
17	17: 1 w8	16.75	17.19	17.33	17.51
18	18: 0	18.00	18.00	18.00	18.00
19	18: 1 w11	17.72	18.14	18.24	18.40
20	18: 1 w9	17.73	18.16	18.30	18.47
21	18: 1 w7	17.78	18.23	18.36	18.54
22	18: 2 w6	17.65	18.58	18.80	19.20
23	18: 2 w4	17.81	18.79	18.98	19.41
24	18: 3 w6	17.49	18.85	19.30	19.72
25	18: 3 w3	17.72	19.18	19.41	20.07
26	18: 4 w3	17.55	19.45	19.68	20.59
27	19: 1 w8	18.74	19.18	19.32	19.47

N°	Fatty acid	Silicone	Carbowax	Silar 5CP	CP-Sil 84
28	20: 1 w 11	19.67	20.08	20.22	20.35
29	20: 1 w9	19.71	20.14	20.27	20.41
30	20: 1 w7	19.77	20.22	20.36	20.50
31	20: 2 w9	19.51	20.38	20.59	20.92
32	20: 2 w6	19.64	20.56	20.78	21.12
33	20: 3(n-9)	19.24	20.66	20.92	21.43
34	20: 3 w6	19.43	20.78	21.05	21.61
35	20: 3 w3	19.71	20.95	21.22	21.97
36	20: 4 w5	19.23	20.96	21.19	21.94
37	20: 4 w3	19.47	21.37	21.64	22.45
38	20: 5 w3	19.27	21.55	21.80	22.80
39	22: 1 w11	21.61	22.04	22.16	22.30
40	22: 1 w9	21.66	22.11	22.23	22.36
41	22: 3 w9	21.20	22.52	22.78	23.25
42	22: 3 w6	21.40	22.71	22.99	23.47
43	22: 4 w6	21.14	22.90	23.21	23.90
44	22: 5 w6	20.99	23.15	23.35	24.19
45	22: 5 w3	21.18	23.50	23.92	24.75
46	22: 6 w3	21.04	23.74	24.07	25.07

ANNEXE 8 : Détermination de densité (D_t selon AFNOR NFT 60 - 214)

❖ Matériel

La mesure de la densité doit être effectuée à l'aide d'un pycnomètre.

❖ Mode opératoire

- Peser le pycnomètre vide muni de son bouchon ;
- Le remplir avec de l'eau distillée et boucher ;
- Lorsque l'équilibre de température voulue est atteint, essuyer l'extérieur avec un papier filtre et peser l'ensemble ;
- Vider le pycnomètre, puis le rincer au moyen d'éthanol, ensuite d'acétone, et enfin le sécher à l'étuve ;
- Effectuer les mêmes opérations en remplaçant l'eau par l'échantillon de corps gras.

❖ Expression des résultats

$$D_t = \frac{m_1 - m_2}{m(\text{H}_2\text{O}) - m_2}$$

Avec :

m_1 : masse du pycnomètre rempli de corps gras (g) à une température donnée,

m_2 : masse du pycnomètre vide(g),

$m_{\text{H}_2\text{O}}$: masse du pycnomètre rempli d'eau distillée(g) à une température donnée.

ANNEXE 9 : Détermination de l'indice d'aide (selon AFNOR NFT 60 – 204)

❖ Réactifs

- Solution de potasse éthanolique (utiliser l'éthanol à 95°) de concentration 0.1 mol/l donc de normalité 0.1N ;
- Phénolphtaléine à 1% dans l'éthanol ;

❖ Mode opératoire

- Peser une masse de 1g de corps gras dans un bécher ;
- Verser une quantité d'éthanol (environ de 10ml) à 95° sur l'huile et agiter énergiquement jusqu'à ce que l'huile soit dissoute ;
- Agiter 3 à 5 gouttes de phénolphtaléine ;
- Titrer le mélange en agitant très énergiquement avec la solution potasse éthanolique de normalité N jusqu'à coloration rose persistante ;
- Noter le volume de la solution titrante versé.

❖ Expression des résultats

$$I_A = \frac{56.1 \times V \times N}{m}$$

Avec :

m : masse exacte de la prise d'essai(g) ;

V : volume de KOH (N/10) versé (ml) ;

N : Normalité de KOH.

ANNEXE 10 : Détermination de l'indice de saponification (AFNOR NFT 60 – 206)

❖ Réactifs

- Solution d'acide chlorhydrique 0.5N ;
- Potasse éthanolique (éthanol 95°) 0.5N ;
- Phénolphtaléine à 1% dans l'éthanol ;

❖ Mode opératoire

- Peser 2g de corps gras pour la prise d'essai dans un petit erlen ;
- Ajouter à l'aide de l'éprouvette de 25ml de la solution de potasse éthanolique et quelques pierres ponce ;
- Relier le réfrigérant à reflux à l'erlen puis le placer sur le dispositif de chauffage et faire bouillir doucement en agitant pendant 1 heure sauf pour les corps gras à haut point de fusion pour lesquels la durée de l'ébullition doit être 2 heures ;
- Ajouter 3 à 5 gouttes de phénolphtaléine à la solution chaude et titrer avec la solution d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la couleur rose disparaisse ;
- Effectuer un essai à blanc en suivant le même mode opératoire en utilisant également 25ml de la solution de potasse éthanolique sans la prise d'essai.

❖ Expression des résultats

$$I_s = \frac{28.05 \times (V_0 - V_1)}{m} \text{ [mg KOH/g d'huile]}$$

Avec :

V_0 : Volume d'HCl utilisé dans l'essai à blanc [ml] ;

V_1 : Volume d'HCl utilisé dans l'essai avec le corps gras [ml];

$V_0 - V_1$: Volume d'HCl qui est utilisé pour neutraliser la potasse combinée à la prise d'essai [ml];

m : masse de la prise d'essai [g].

TABLE DES MATIERES

Remerciements	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des annexes	
Liste des abréviations	
Glossaire	
INTRODUCTION	01
<u>PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA GRENADILLE « <i>Passiflora edulis</i> »	02
1. HISTORIQUE	02
2. BOTANIQUE ET DENOMINATION	02
2.1. Données botaniques	02
2.1.1. Dénomination de la plante	02
2.1.2. Classification phylogénétique	03
2.1.3. Espèces, variétés intéressantes	03
3. MORPHOLOGIE	03
3.1. La tige	04
3.2. La fleur	04
3.3. Le fruit	05
3.4. L'écorce	05
3.5. Les graines	05
3.6. Les feuilles	06
4. ECOLOGIE	06
5. CULTURE.....	07
6. UTILISATIONS.....	07
6.1. Usage culinaire	07
6.2. Pharmacopée	07
7. LES PAYS PRODUCTEURS DE FRUITS DE LA PASSION.....	07
7.1. Production mondiale.....	07
7.2. Production nationale.....	08
8. HUILE VEGETALE VIERGE DE FRUIT DE LA PASSION BIO	08
8.1. Présentation.....	08
8.2. Propriétés organoleptiques	08
8.3. Propriétés physico-chimiques	08
8.4. Composition en acides gras	09
8.5. Propriétés et utilisations	09
CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA COURGE « <i>Cucurbita pepo</i> »	10

1. HISTORIQUE ET ORIGINE	10
2. BOTANIQUE DES CUCURBITACEES	10
2.1. Données botaniques	10
2.1.1 La plante	10
2.1.2 Les fruits	11
2.1.3 La graine.....	11
2.1.4 Production mondiale.....	11
2.2. Dénomination de la plante	13
2.3. Ecologie et culture	13
2.4. Genre Cucurbita.....	13
2.5. Biologie florale	14
2.6. La composition et valeur nutritionnelle	15
3. GENERALITES SUR L'HUILE DE PEPINS DE COURGE.....	15
3.1. Historique	15
3.2. Composition	16
3.3. Caractéristiques	16
3.4. Propriétés et utilisations	16
3.4.1. Propriétés anthelminthiques ou vermifuges.....	16
3.4.2. Traitement de l'hypertrophie bénigne de la prostate.....	17
a) Introduction.....	17
b) Utilisations.....	17
3.4.3. Autres propriétés.....	18
CHAPITRE III : GENERALITES SUR LES HUILES VEGETALES.....	19
1. DEFINITION	19
2. LES CORPS GRAS.....	19
3. LES LIPIDES SAPONIFIABLES	20
4. LES ACIDES GRAS	21
4.1. Définition.....	21
4.2. Source des acides gras.....	21
4.3. Propriétés chimiques des acides gras	21
4.3.1. Solubilité.....	21
4.3.2. Propriétés dues à la fonction carboxylique	22
4.3.2.1. Formation de sels	22
4.3.2.2. Estérification	22
4.3.3. Propriétés dues aux insaturations	23
4.3.3.1. Isomérisations.....	23
4.3.3.2. Propriétés additives	23
4.3.3.2.1. Réduction	23
4.3.3.2.2. Fixation d'halogène	24
4.3.3.2.3. Oxydations.....	24
a) Oxydation douce.....	24
b) Oxydation énergétique	24
4.3.3.3. Rancissement et siccativité	25
4.4. Importance des acides gras	27
4.4.1. Importance nutritionnelle	27
4.4.2. Importance en technologie alimentaire	27
5. L'INSAPONIFIABLE.....	28
5.1. Généralités	28
5.2. Les stérols.....	28

5.3. Les 4-monométhylstérols.....	31
5.4. Les alcools triterpéniques.....	32
5.4.1. Les 4,4-diméthylstérols.....	32
5.4.2. Les alcools triterpéniques pentacycliques.....	32
5.5. Les Tocophérols	33
5.5.1. Historique.....	33
5.5.2. Structures chimiques des tocophérols et tocotriénol.....	33
5.5.3. Propriétés physico-chimiques.....	35
5.5.4. Sources et besoins	36
5.5.5. Métabolisme	37
5.5.6. Fonctions physiologiques	37
6. L'HUILE ALIMENTAIRE.....	37
6.1. Compositions générales d'huile alimentaire.....	38
6.2. Utilisations	39
6.3. L'altération des huiles	39
6.4. Conservation	40
CHAPITRE IV : EXTRACTION D'HUILE DE GRAINES VEGETALES.....	42
1. GENERALITES.....	42
1.1. Triage des graines	42
1.2. Séchage des graines.....	42
1.3. Broyage	42
2. EXTRACTION PAR PRESSION	43
2.1. Principe et but	43
2.2. Les presses.....	43
2.2.1. La pression à froid	43
2.2.2. . La pression à chaud.....	44
2.2.3. La pression multiple.....	44
3. EXTRACTION PAR SOLVANT	44
3.1. Principe et but	44
3.2. Les solvants	44
3.3. Procédés d'extraction	45
4. RAFFINAGE	45
4.1. But du raffinage	45
4.2. La démucilagination.....	46
4.3. La neutralisation.....	46
4.4. La décoloration ou blanchissement	46
4.5. La désodorisation	47
4.6. Inconvénients du raffinage chimique	47
DEUXIEME PARTIE : ETUDES EXPERIMENTALES	
CHAPITRE I : EXTRACTION DES HUILES.....	49
1. PREPARATION DE LA MATIERE PREMIERE	49
1.1. LA GRENADILLE.....	49
1.1.1. Les fruits	49
1.1.2. Les graines	49
1.2. LA COURGE.....	49
1.2.1. Les fruits	49

1.2.2. Les graines	50
2. EXTRACTION DES HUILES PAR SOLVANT.....	51
2.1.Appareillage et matériels.....	51
2.1.1. Description de l'appareil	51
2.1.2. Principe de fonctionnement	53
2.2.Mode opératoire	53
2.3.Mode de calcul de rendement	54
2.4.Expression des résultats	54
2.5.Interprétations	54
CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES HUILES	55
1. COULEUR	55
2. DENSITE	55
3. INDICE DE REFRACTION	57
3.1.Mode opératoire.....	57
3.2.Mode de calcul.....	58
3.3.Résultats	58
CHAPITRE III : CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES HUILES.....	59
1. INDICE D'ACIDE (Norme française AFNOR NFT 60 – 204)	59
1.1. Matériel.....	59
1.2. Réactifs.....	59
1.3. Principe.....	59
1.4. Mode opératoire	60
1.5. Mode de calcul	60
1.6. Résultats	60
1.7. Interprétation.....	61
2. INDICE DE SAPONIFICATION (Norme français AFNOR NFT 60-206).....	61
2.1. Matériel	61
2.2. Réactifs	61
2.3. Principe.....	62
2.4. Mode opératoire	62
2.5. Expression des résultats.....	62
2.6. Résultats	63
2.7. Interprétation et discussion.....	63
3. INDICE D'IODE (méthode de von HUBL)	64
3.1. Matériel	64
3.2. Réactifs	64
3.3. Principe	64

3.4. Mode opératoire	64
3.5. Mode de calcul	65
3.6. Résultats	66
3.7. Interprétation	66
CHAPITRE IV : COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES.....	67
1. DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES PAR CPG.....	67
1.1. Préparation des esters méthyliques.....	67
1.2. Analyse par CPG	69
a) Définition et principe	69
b) Méthode d'identification des acides gras.....	69
c) Conditions opératoires.....	70
d) Résultats d'analyse de l'huile de grenadille.....	71
d.1. Profil chromatographique.....	71
d.2. Interprétation et discussion.....	73
e) Résultats d'analyse de l'huile de courge.....	74
e.1. Profil chromatographique.....	74
e.2. Interprétation et discussion.....	76
2. ETUDE COMPARATIVE DE COMPOSITION EN AG D'HUILES VEGETALES	76
CHAPITRE V : ETUDE DE L'INSAPONIFIABLE.....	79
1. EXTRACTION DE L'INSAPONIFIABLE.....	79
1.1. Principe.....	79
1.2. Réactifs.....	79
1.3. Matériel.....	79
1.4. Mode opératoire.....	79
1.5. Mode de calcul de rendement.....	81
1.6. Résultats et discussion.....	82
2. FRACTIONNEMENT DE L'INSAPONIFIABLE	82
2.1. Séparation chromatographique sur CCM.....	83
2.2. Résultats.....	83
2.3. Interprétation.....	86
2.4. Identification des fractions.....	86
CHAPITRE VI : RAFFINAGE D'HUILE.....	87
1. LES DIFFERENTES ETAPES DU RAFFINAGE.....	87
2. LA DEMUCILAGINATION OU DEGOMMAGE.....	87

3. LA NEUTRALISATION.....	88
4. LA DESODORISATION.....	89
5. RESULTATS.....	89
CONCLUSION GENERALE.....	91
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

Auteur : RAFIDIMANANTSOA Patrice

Téléphones : 032 42 956 96 ou 034 19 727 85

Adresse de l'auteur : Lot 092 TAK Ampatakana- Amparafaravola (504)

Titre du mémoire : « **CARACTERISATION DE L'HUILE DE PEPINS DE *PASSIFLORA EDULIS* ET DE L'HUILE DE *CUCURBITA PEPO* EN VUE DE LEUR VALORISATION** ».

Nombre de pages : 91

Nombre de tableaux : 25

Nombre de figures : 23

Nombre d'annexes : 10

RESUME

Les graines de *Passiflora edulis* et de *Cucurbita pepo* représentent respectivement 3% et 1.5% du fruit. Elles fournissent chacune une huile avec un rendement appréciable de 19.7% et 24.32% par une extraction à l'hexane.

La prédominance des acides gras insaturés, détectés par CPG, confère à ces huiles une qualité propre à la consommation. Il s'agit notamment d'acide linoléique 70.38% et 53.14%, et d'acide oléique 15.74% et 26.10%.

L'insaponifiable représente 0.96% de l'huile de graines de *P.edulis* et 9.96% de celles de *C.pepo*. On peut envisager une exploitation thérapeutique et cosmétique des constituants de type stérols et tocophérols mis en évidence par un fractionnement CCM de l'insaponifiable de ces huiles.

Les fiches techniques des deux huiles ont été élaborées en vue de leur commercialisation.

Mots clés : *Passiflora edulis*, Passifloracées, *Cucurbita pepo*, Cucurbitacées, grenadille, courge, extraction au solvant, CCM, CPG, acides gras, analyses physicochimiques, insaponifiable, raffinage.

ABSTRACT

The seeds of *Passiflora edulis* and *Cucurbita pepo* respectively account for 3% and 1.5% of the fruit. Oils extracted from seeds of *passiflora edulis* and *Cucurbita pepo* are obtained with 19.7% and 24.32% yields by solvent extraction.

As a result of G.C analysis, the chemical composition of fatty acids exhibit high amounts of unsaturated essential fatty acids such as 70.38% and 53.14% linoleic acid, and 15.74% and 26.10% oleic acid respectively in the two oils.

Total insaponifiable is of 0.96% from *P.edulis* oil and 9.96% from *C.pepo* oil. Sterols and tocophérols were detected by TLC analysis as constituents of the insaponifiable fraction. These compounds are of biological and cosmetic values.

The technical documents were set up to evaluate the commercial interest the two oils.

Key words: *Passiflora edulis*, Passifloracées, *Cucurbita pepo*, Cucurbitacées, solvent extraction, TLC, GC, fatty acids, physical and chemical properties, insaponifiable, refining.

Rapporteur : Pr RASOLONDRAMANITRA Jocelyne

Encadreur : M. RAZAFIMANDEFITRA André