

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : CHIMIE

Spécialité : *Chimie Pharmaceutique*

Par

BELMILOUD Malik

Thème

EXTRACTION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES HUILES DES GRAINES DE FIGUE DE BARBARIE

Soutenu le 07/10/2013, devant le jury composé de :

Mme FERNANE Farida
Mr MEZIANE Smail
Mme AMAOUZ Nouara
Mme FERRAG Fatiha

MCA - UMMTO
MCA - UMMTO
MCB - UMMTO
MAA - UMMTO

Présidente
Promoteur
Examinatrice
Examinatrice

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique de chimie pharmaceutique département de chimie de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur MEZIANE Smail Maître de Conférences (A) à UMMTO, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et de mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je dois toute ma reconnaissance à Madame FERNANE Farida Maître de conférences (A) à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury et pour toute l'aide qu'elle nous a apportée durant la formation de Master.

Mes remerciements s'adressent également à Madame AMAOUZ Nouara Maître de conférences (B) à l'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

J'exprime mes profonds remerciements aussi à Madame FERRAG Fatiha Maître Assistante (A) à l'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à BEGGAZ D, BERKOUK S, BOUAROUR S, SEMANE R, TOUATI Z et à tous ceux ou celles qui ont participé discrètement à l'accomplissement de ce mémoire.



DEDICACES

✓ **A mes parents**

✓ **A mes frères, mes sœurs et toute ma famille**

✓ **A mes amis et tous ceux qui m'ont été d'un soutien moral ou matériel**

Malik BELMILOUD

TABLE DES MATIERES

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Première partie

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I/ GENERALITES SUR LES LIPIDES

I-1 DEFINITION

I-2 COMPOSITION DES LIPIDES

| | |
|--|---|
| I-2-1 Substances saponifiables..... | 3 |
| <i>I-2-1-1 Triglycérides.....</i> | 3 |
| <i>I-2-1-2 Phospholipides.....</i> | 5 |
| <i>I-2-1-3 Cérides.....</i> | 5 |
| I-2-2 Substances insaponifiables..... | 5 |
| <i>I-2-2-1 Stérols.....</i> | 6 |
| <i>I-2-2-2 Tocophérols.....</i> | 6 |
| <i>I-2-2-3 Caroténoïdes.....</i> | 6 |
| <i>I-2-2-4 Hydrocarbures.....</i> | 7 |
| <i>I-2-2-5 Composes phénoliques.....</i> | 7 |

I-3 ASPECTS BIOLOGIQUES DES LIPIDES.....

| | |
|---|---|
| I-3-1 Apport énergétique des lipides..... | 8 |
| I-3-2 Acides gras essentiels et leurs rôles biologiques..... | 8 |
| I-3-3 Rôle des tocophérols et d'autres substances mineures..... | 9 |
| <i>I-3-3-1 Tocophérols.....</i> | 9 |
| <i>I-3-3-2 Phospholipides.....</i> | 9 |
| <i>I-3-3-3 Polyphénols.....</i> | 9 |

| | |
|------------------------------|----|
| <i>I-3-3-4 Stérols</i> | 10 |
|------------------------------|----|

Chapitre II/ METHODES D'EXTRACTION DES HUILES

II-1 EXTRACTION DE L'HUILE A PARTIR DES GRAINES OLEAGINEUSES

| | |
|---|----|
| II-1-1 Extraction par pression..... | 11 |
| <i>II-1-1-1 Procédés discontinus par presses hydrauliques</i> | 11 |
| <i>II-1-1-2 Procédés continus</i> | 11 |
| II-1-2 Extraction par solvant..... | 13 |
| <i>II-1-2-1 Extraction en discontinu</i> | 13 |
| <i>II-1-2-2 Extraction continue</i> | 14 |
| II-1-3 Extraction mixte..... | 14 |

II-2 FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION PAR SOLVANT

| | |
|------------------------------------|----|
| II-2-1 Solvant..... | 15 |
| II-2-2 Granulométrie..... | 15 |
| II-2-3 Humidité..... | 16 |
| II-2-4 Température..... | 16 |
| II-2-5 Rapport solvant/solide..... | 17 |

Chapitre III/ FIGUIER DE BARBARIE ET SES DERIVES

III-1 FIGUIER DE BARBARIE

| | |
|--|----|
| III-1-1 Figuier de barbarie dans le monde végétal..... | 18 |
| III-1-2 Biologie du figuier de barbarie..... | 19 |
| III-1-3 Importance agro-économique du figuier de barbarie..... | 20 |
| <i>III-1-3-1 Utilisation des raquettes</i> | 20 |
| <i>III-1-3-2 Utilisation des fleurs</i> | 20 |
| <i>III-1-3-3 Utilisation des fruits</i> | 20 |
| <i>III-1-3-4 Utilisation des graines</i> | 21 |

III-2 HUILE DES GRAINES DE FIGUES DE BARBARIE

| | |
|--|----|
| III-2-1 Définition..... | 22 |
| III-2-2 Composition et propriétés..... | 22 |

| | |
|--|----|
| III-2-3 Rôle biologique et utilisations..... | 24 |
| III-2-4 Etude économique..... | 25 |

Deuxième partie ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre IV/ MATERIELS ET METHODES

IV-1 MATERIEL VEGETAL

| | |
|--|----|
| IV-1-1 Prétraitement des graines de figues de barbarie..... | 26 |
| <i>IV-1-1-1 Lavage</i> | 26 |
| <i>IV-1-1-2 Séchage</i> | 26 |
| <i>IV-1-1-3 Broyage</i> | 26 |
| <i>IV-1-1-4 Tamisage</i> | 26 |
| IV-1-2 Caractéristiques de la farine des graines de figues de barbarie (FGFB)..... | 27 |
| <i>IV-1-2-1 Détermination de l'humidité des GFB</i> | 27 |
| <i>IV-1-2-2 Analyse granulométrique</i> | 27 |

IV-2 PROCEDE D'EXTRACTION DE L'HUILE A PARTIR DE LA FGFB

| | |
|-------------------------------|----|
| IV-2-1 Appareillage..... | 27 |
| IV-2-2 Solvants utilisés..... | 28 |
| IV-2-3 Mode opératoire..... | 29 |

IV-3 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES

| | |
|--|----|
| IV-3-1 Examen organoleptique..... | 30 |
| IV-3-2 Analyse physique..... | 30 |
| <i>Indice de réfraction</i> | 30 |
| IV-3-3 Analyses chimiques..... | 30 |
| <i>IV-3-3-1 Mesure de l'acidité</i> | 30 |
| <i>IV-3-3-2 Indice de peroxyde</i> | 31 |
| <i>IV-3-3-3 Indice de saponification</i> | 32 |
| <i>IV-3-3-4 Substances insaponifiables</i> | 33 |
| <i>IV-3-3-5 Teneur en polyphénols</i> | 33 |

Chapitre V/ RESULTATS ET DISCUSSION

V-1 CARACTERISTIQUES DE LA FARINE DES GRAINES

V-1-1 Humidité..... 34

V-1-2 Analyse granulométrique..... 34

V-2 EXTRACTION DE L'HUILE A PARTIR DE LA FARINE DES GFB

V-3 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES

V-3-1 Examen organoleptique..... 36

V-3-2 Analyse physique..... 36

Indice de réfraction..... 36

V-3-3 Analyses chimiques..... 37

V-3-3-1 Acidité..... 37

V-3-3-2 Indice de peroxyde..... 38

V-3-3-3 Indice de saponification..... 38

V-3-3-4 Substances insaponifiables..... 38

V-3-3-5 Teneur en polyphénols..... 39

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOLGRAPHIQUES

ANNEXES

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

ADN : acide désoxyribonucléique

AFNOR : association française de normalisation

AGMI : acide gras mono insaturé

AGPI : acide gras polyinsaturé

AGS : acide gras saturé

C : carbone

CP : composés phénoliques

COI : conseil oléicole international

E : vitamine E

EE : éther diéthylique

FC : folin-ciocalteu

FGFB : farine des graines de figues de barbarie

GFB : graines de figue de barbarie

H : hexane

h : humidité (%)

IA : indice d'acide

IP : indice de peroxyde (meq O₂/kg d'huile)

IS : indice de saponification

KOH : hydroxyde de potassium

M_H : matière humide

M_s : matière sèche

m_h : masse de la prise d'essai d'huile (g)

m : masse du résidu (g)

m₁ : masse de la prise d'essai avant séchage (g)

m₂ : masse de la prise d'essai après séchage (g)

m₃ : masse d'huile extraite (g)

m₄ : masse de la prise d'essai (FGFB) (g)

m_5 : masse de la prise d'essai sèche (FGFB) (g)

N : normalité (N)

PF : pression à froid

pH : pouvoir hydrogène

PL : phospholipide

R : chaîne hydrocarbure

R' : chaîne carboxylique

SI : substances insaponifiables (%)

UV : ultraviolet

V : volume (l)

V_0 : volume de l'essai à blanc (l)

LDL : Low Density Lipoprotein

°C : degré Celsius

€ : euro

ρ : rendement (%)

$\bar{\rho}$: valeur moyenne du rendement (%)

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|-----------|
| Tableau 1 : Structure des principaux acides gras. | 4 |
| Tableau 2 : Teneur en insaponifiables de quelques huiles courantes | 6 |
| Tableau 3 : Valorisation non alimentaire des stérols | 10 |
| Tableau 4 : Pourcentage moyen des graines par rapport au fruit sec | 21 |
| Tableau 5 : Composition chimique des GFB par rapport à la matière sèche | 22 |
| Tableau 6 : Teneur en huile des graines de figues de barbarie | 23 |
| Tableau 7 : Composition en acides gras de l'huile des GFB | 23 |
| Tableau 8 : Teneurs en stérols et tocophérols de l'huile des GFB | 23 |
| Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile des GFB | 24 |
| Tableau 10 : Caractéristiques des solvants utilisées | 28 |
| Tableau 11 : Analyse granulométrique de la farine des GFB | 34 |
| Tableau 12 : Rendements en huile de la farine des GFB | 35 |
| Tableau 13 : Caractéristiques organoleptiques des huiles des GFB | 36 |
| Tableau 14 : Indice de réfraction à 20 °C | 36 |
| Tableau 15 : Acidité, IP, IS et SI des huiles étudiées | 37 |
| Tableau 16 : Teneur en composés phénoliques (CP) des trois huiles | 39 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|-----------|
| Figure 1 : Réaction de saponification | 2 |
| Figure 2 : Réaction d'estérification | 3 |
| Figure 3 : Acide linoléique C18 : 2 | 4 |
| Figure 4 : Procédé continu d'extraction de l'huile | 12 |
| Figure 5 : Extracteur HILDEBRANDT | 14 |
| Figure 6 : Organisation du monde végétal | 18 |
| Figure 7 : Figuier de barbarie : a) plante, b) cladodes, c) fleurs, d) fruit | 19 |
| Figure 8 : Graines de figue de barbarie | 21 |
| Figure 9 : Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet | 28 |
| Figure 10 : Réaction d'oxydation d'un acide gras insaturé | 31 |
| Figure 11 : Réaction d'oxydation d'un iodure | 31 |
| Figure 12 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques | |

INTRODUCTION

Le figuier de barbarie, connue sous le nom botanique *Opuntia ficus-indica*, est une plante originaire des régions arides et semi-arides du Mexique. Elle a été introduite en Afrique de Nord vers le 16^{ème} siècle. La figue est le fruit du figuier de barbarie. C'est un fruit très rafraichissant et nutritif. Il est riche en vitamine C et contient de l'albumine, du sucre incristallisable et du mucilage (substance végétale de nature visqueuse, coagulable en gelée par l'alcool).

Le figuier de barbarie se trouve dans toutes les régions d'Algérie, à l'exception du sud. Initialement utilisé pour limiter la sécheresse et lutter contre l'érosion, il est employé à la consommation de ses fruits ou comme aliment de bétail. En revanche, dans d'autres pays, à l'instar du Maroc et de la Tunisie, en plus de son utilisation précédents, les graines du fruit sont pressées pour extraire l'huile qu'elle contient. L'huile vierge des graines de figues de barbarie est une huile très précieuse extraite par pression à froid qui est très utilisée dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques. Elle possède de multiples vertus hydratante, anti-oxydante et donc anti-âge. Sa richesse exceptionnelle en vitamine E et en stérols lui confère une aptitude hors de commun à protéger la peau contre les radicaux libres et à booster le renouvellement cellulaire.

Il y a très peu d'études se rapportant à l'extraction et aux caractéristiques physico-chimiques de l'huile des graines de figue de barbarie. Ce travail est dédié d'abord à l'extraction épuisante de cette huile des graines par différents solvants. Les huiles obtenues ainsi que l'huile extraite des graines par pression à froid ont été caractérisées ensuite physiquement et chimiquement. Ce mémoire est structuré en deux grandes parties, et chaque partie est divisée en plusieurs chapitres.

La première partie est dédiée à la synthèse bibliographique sur le sujet et comprend 3 chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les lipides et leur rôle biologique, suivi du deuxième chapitre portant sur les méthodes d'extraction de l'huile. Enfin, le troisième chapitre est voué au figuier de barbarie et ses dérivés, et en particulier à l'huile des graines de figue de barbarie et leur rôle biologique.

La deuxième partie est destinée à l'étude expérimentale et contient deux chapitres. Le premier chapitre de cette partie présente le matériel végétal, la méthode d'extraction utilisée suivi de la présentation des méthodes de caractérisation des huiles. Le deuxième chapitre présente les résultats des extractions de l'huile et de la caractérisation physico-chimique des huiles extraites, qui sont suivis de leur interprétation.

Première partie

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 DEFINITION

Les corps gras est une classe complexe de constituants que nous définirons comme étant insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques.

Le contenu précis du terme « Lipides » a donné lieu à de nombreuses tentatives de définitions. Pontillon [1] propose : « substances à caractère typiquement organique possédant dans leur molécule une ou plusieurs fonctions ester facilement hydrolysables en radicaux aliphatiques ou alicyclique ».

Les lipides, qui correspondent à la partie « graisses neutres » de la fraction lipidique totale sous forme de microgouttelettes dans certains tissus animaux et végétaux, ont surtout un rôle nutritionnel sur les plans énergétiques et métaboliques (1g de lipide donne environ 9,3 kcal [3]). Mais beaucoup d'entre eux sont intéressants pour leurs apports en acides gras essentiels et/ou certaines vitamines liposolubles [2].

Les lipides comprennent : les lipides ternaires ; contenant carbone, hydrogène et oxygène, et les lipides complexes ; où figurent en outre soit le phosphore, soit le phosphore et l'azote [4].

I-2 COMPOSITION DES LIPIDES

Le traitement des lipides par la soude ou la potasse en milieu chaud donne deux fractions :

Premièrement, la fraction saponifiable comprenant les triglycérides, les phospholipides et les cires,

Deuxièmement, La fraction insaponifiable composée d'hydrocarbures, de pigments, de stérols, tocophérols, etc...

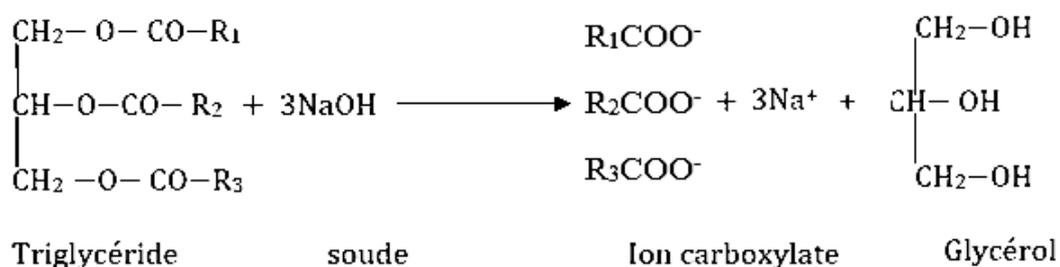


Figure 1 : Réaction de saponification

Où R₁, R₂ et R₃ sont des chaînes hydrocarbures

I-2-1 Substances saponifiables

I-2-1-1 Triglycérides

Les lipides sont constituées par des mélanges d'esters appelés mono-, di- ou tri-acylglycérols (mono-, di- ou tri-glycérides) selon le nombre de fonctions alcools d'un trialcool, le glycérol, estérifiées par les acides gras. Le nombre élevé des acides gras présents dans chaque lipide, les multiples possibilités de leurs combinaisons avec le glycérol font des lipides des mélanges très complexes dont les structures et les propriétés varient de façon minime. Deux lipides renfermant qualitativement et quantitativement les mêmes acides gras auront, si les acides gras sont répartis différemment dans les triglycérides, des caractéristiques physiques, chimiques ou physiologiques différentes [2].

En effet, les triglycérides sont constitués d'une molécule de glycérol sur laquelle trois acides gras sont estérifiés. En raison de leur densité énergétique beaucoup plus élevée que celle du glycogène, les triglycérides constituent la plus grande réserve énergétique des animaux [5].

Lorsqu'une molécule de glycérol est liée à 3 molécules d'un même acide gras ($R_1=R_2=R_3$), le triglycéride formé est dit homogène, dans le cas contraire, le triglycéride est dit mixte [2].

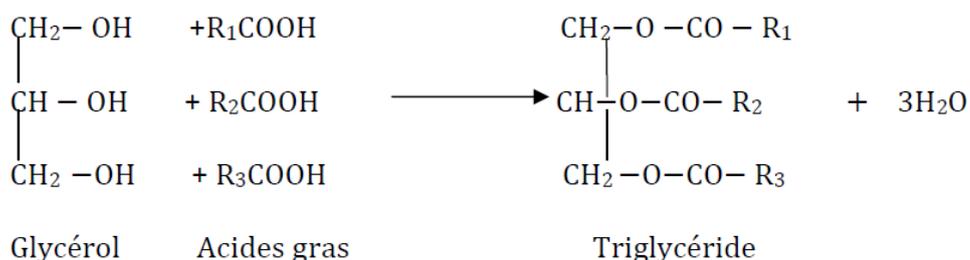


Figure 2 : Réaction d'estérification

➤ Acides gras

Ce sont des acides organiques faibles qui ne possèdent qu'une seule fonction acide organique (carboxyle) par molécule. Ils sont formés de carbone à nombre presque toujours pair, généralement compris entre 4 et 30, en raison du mode synthèse des acides gras qui se forment par combinaison de radicaux acétiques $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$ en C2—d'oxygène et d'hydrogène. L'autre extrémité de la chaîne se termine par un groupe méthyle $-\text{CH}_3$. Ils représentent 90 à 96

% de la masse molaire des triglycérides. Plusieurs acides gras différents sont présents dans un même lipide et des acides identiques se trouvent dans de nombreux lipides.

La structure de la chaîne carbonée, qui peut comporter entre les atomes de carbone soit des liaisons simples, soit des liaisons éthyléniques (doubles liaisons), permet de les classer en séries isologues c'est la :

- Acides gras saturés,
- Acides gras insaturés, à chaîne monoéthylénique (une seule double liaison) ou polyénique (deux ou plusieurs doubles liaisons) [2].

Exemple d'acide gras :

L'acide linoléique est un acide gras à chaîne longue. Il est présent dans les huiles végétales [6]. On le symbolise par les nombres C18:2 (C : atome de carbone, 18 : nombre d'atome de carbone, 2 : nombre de double liaisons). C'est un acide gras insaturé, et même polyinsaturé. A la température de notre corps, c'est un liquide (huile) qui ne se solidifie qu'à - 12 °C. En présence d'air, il s'oxyde rapidement (rancissement). Son nom vient de l'huile de lin, mais il est abondant dans toutes les huiles végétales. L'acide linoléique ne peut pas être synthétisé dans l'organisme des animaux. Il est reçu exclusivement par voie digestive (huiles végétales), on le qualifie d'acide gras indispensable et essentiel.

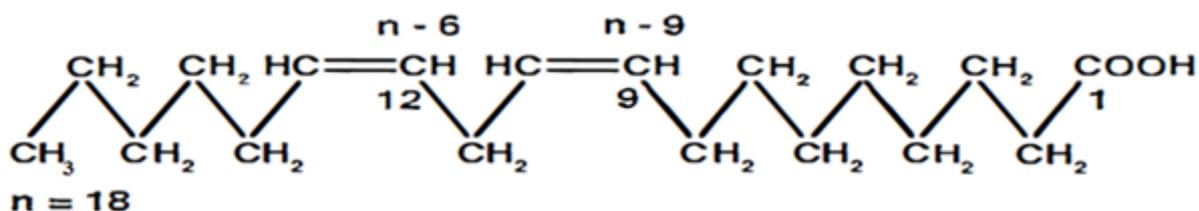


Figure 3 : Acide linoléique C18 : 2

Tableau 1 : Structure des principaux acides gras [2]

| Nom | Structure | Désignation |
|------------------|--|---------------|
| Acide palmitique | $H_3C-(CH_2)_{14}-COOH$ | C16 : 0 |
| Acide stéarique | $H_3C-(CH_2)_{16}-COOH$ | C18 : 0 |
| Acide oléique | $H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ | C18 : 1 (n-9) |
| Acide linoléique | $H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ | C18 : 2 (n-6) |

(n-6) et (n-9) indiquées les positions des double liaisons

I-2-1-2 Phospholipides

Ce sont des diesters d'acides gras et de glycérol dont la troisième fonction alcoolique est liée à un acide phosphorique qui lui-même peut être associé à une base alcoolique azotée ou un acide amine. Ce sont les constituants principaux des membranes biologiques [3]. Dans les huiles brutes, les phospholipides (PL) sont associés en micelles [7].

I-2-1-3 Cérides

Il s'agit d'esters d'acides gras et de mono ou dialcools insolubles dans l'eau en raison de leur masse moléculaire élevée. Parmi eux, on distingue :

1) Les cires naturelles (esters d'acides gras et de mono alcools aliphatiques) qui sont présentes chez :

- Les animaux, où elles peuvent prendre la forme de véritables dépôts,
- Les végétaux, contribuant à la formation de couches protectrices des graines et des fruits, s'accumulant parfois dans certains tissus.

2) Les stérides (esters de stérols ou de molécules assimilées, méthylstérols et alcools triterpéniques) dont les esters de cholestérol, sont les seuls à être très répandus dans les tissus animaux. En revanche, les tissus végétaux sont plus riches en esters de stérols différents,

3) Les caroténocérides (esters d'acides gras et d'hydroxy caroténoïdes ou xanthophylles) etc... [2].

Il est à remarquer que les caractéristiques chimiques, physiques et métaboliques de l'huile dépendent surtout de la fraction saponifiable.

I-2-2 Substances insaponifiables

Cette fraction d'un lipide, qui représente en général 0,2 à 2% d'un lipide non raffiné, comprend l'ensemble des constituants qui, après hydrolyse basique (saponification), sont très peu solubles dans l'eau et solubles dans les solvants des matières grasses (éther diéthylique, hexane, chloroforme...etc.) [2].

La proportion d'insaponifiable contenue dans un lipide dépend bien évidemment de l'origine biologique de ce lipide, des traitements qu'il a pu subir (raffinage), ainsi que de la nature de solvant d'extraction (éther diéthylique, hexane), facteur particulièrement important [8].

Les insaponifiables renferment des substances variées : stérols, alcools aliphatiques, alcools terpéniques, tocophérols, caroténoïdes, hydrocarbures insaturés, hydrocarbures saturés, composés phénolique, etc...

Le Tableau 2 donne la teneur en substances insaponifiables de quelques huiles.

Tableau 2 : Teneur en insaponifiables de quelques huiles courantes [9]

| Huile | COLZA | TOURNSOL | SOJA | OLIVES |
|--------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| % | 0,5 – 1,5 | 0,5 – 2,5 | 0,7 – 2,0 | 0,5 – 1,2* |

*Cette teneur varie de 0,75 à 3 % selon MENSIER [10]

I-2-2-1 Stérols

Ce sont des composés tétracycliques comportant le plus souvent 27, 28 ou 29 atome de carbone, présents sous forme libre et estérifiée.

Les stérols constituent une fraction importante de l'insaponifiable ; ils en représentent environ de 30 à 60%. Les lipides végétaux comprennent en général de 2 à 5 stérols majoritaires, accompagnés de composés minoritaires souvent assez nombreux. Le stérol le plus abondant dans le règne végétal est sans conteste le sitostérol (anciennement β -sitostérol), suivi du campestérol, de l'isofucostérol, etc... [8].

I-2-2-2 Tocophérols

Le terme « tocophérol » se rapporte aux dérivés méthylique-substitués du tocol et n'est pas synonyme de tocchromanols normaux de la vitamine E. de limite comportent deux séries homologues : les tocophérols avec saturé chaîne latérale, et les tocotrienols avec une chaîne latérale insaturée [11].

Les tocophérols sont des composés liposolubles (solubles dans un corps gras) qu'on regroupe sous le terme de vitamine E. Le tocophérol regroupe quatre substances : l'alpha-tocophérol (le plus actif), le bêta-tocophérol, le gamma-tocophérol et le delta-tocophérol. Antioxydant, la vitamine E contribue à neutraliser les radicaux libres qui peuvent s'accumuler dans les membranes lipidiques et tissus gras de l'organisme, et elle joue un rôle essentiel dans la protection de la membrane cellulaire. De façon générale, les huiles végétales, les noix, les graines et les légumes à feuilles vertes sont de bonnes sources de vitamine E [12].

La teneur en tocophérols varie de 200 à 1200 mg/kg dans les huiles végétales et 10 à 20 mg/kg dans les graisses animales [13].

I-2-2-3 Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont de longues molécules très hydrophobes et ils font partie des colorants des huiles. Ce sont des pigments colorés en rouge aux fortes concentrations, en

jaune en solutions diluées. Ils existent dans l'huile en quantité variable de 1 à 100 mg/100 g [14], et possédant un système des liaisons doubles conjuguées. Dans les caroténoïdes, on distingue les carotènes des xanthophylles. Les carotènes sont constitués uniquement de carbone et d'hydrogène ; les xanthophylles contiennent en plus des atomes d'oxygène [15].

I-2-2-4 Hydrocarbures

L'insaponifiable des lipides naturels contient toujours une petite quantité d'hydrocarbures divers : des hydrocarbures aliphatiques saturés ou insaturés, des hydrocarbures d'origine terpénique. La quantité totale de ces hydrocarbures est généralement faible, de l'ordre de 10 % de la fraction insaponifiable, sauf dans certains cas particuliers [8].

I-2-2-5 Composés phénoliques

Les composés phénoliques sont constitués des trois grandes catégories : les acides phénoliques, les flavonoïdes et les tanins [16]. Ils ne se rencontrent pas dans la nature à l'état libre mais sous forme d'esters ou plus généralement sous forme d'hétérosides [17].

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes qui se différencient :

D'abord par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C₆ à des formes très polymérisées),

En suite par le degré de modification de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation et de méthylation, etc...),

Enfin par les liaisons possibles de ces molécules de base avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines, etc...) [18].

La classe des phénols regroupe toute une gamme de substances diverses, dont des composés phénoliques simples comme l'acide vanillique, l'acide gallique, l'acide coumarique, l'acide caféique, le tyrosol et l'hydroxytyrosol. En moyenne, ces phénols simples sont présents à la concentration de 4,2 mg/100 g dans l'huile d'olive vierge extra et de 0,47 mg/100 g dans l'huile raffinée. Par ailleurs, l'huile d'olive contient des sécoiridoïdes comme l'oleuropéine et le ligstroside (respectivement 2,8 mg/100 g dans l'huile vierge extra et 0,93 mg/100 g dans l'huile raffinée), ou des molécules plus complexes comme des lignanes (4,15 mg/100 g dans l'huile vierge extra et 0,73 mg/100 g dans l'huile raffinée) et des flavonoïdes comme l'apigénine ou la lutéoline [19]. La teneur de l'huile en composés phénoliques est fonction de la variété des olives et de leur maturité au moment de la récolte [20].

I-3 ASPECTS BIOLOGIQUES DES LIPIDES

I-3-1 Apport énergétique des lipides

Les graisses sont indispensables au corps car, ce sont des composés énergétiques puisque l'oxydation d'un 1g de lipide libère une énergie de 38 kJ. Egalement elles constituent des réserves sous forme de triglycéride (dans les tissus adipeux sous cutanés), puisque 8 kJ de triacylglycérol, réserve habituelle de l'adulte sont équivalent au 40 kJ de glycogène hydraté [21].

I-3-2 Acides gras essentiels et leurs rôles biologiques

Les acides gras jouent un rôle énergétique et de réserve. Parmi les acides gras on distingue les acides gras essentiels qui sont indispensables au corps humain. Dans le cas de carence en ces acides se manifeste plusieurs maladies parce que l'homme est incapable de les synthétiser. Parmi les acides gras essentiels, on peut citer :

- l'acide polyinsaturé (n-6) [AGPI n-6] série linoléique qui possède une fonction reproductrice et fonction cellulaire (favorise la différenciation de l'épiderme) et la régulation des lipides du plasma abaissent le cholestérol LDL (anglais : Low Density Lipoprotein, c'est-à-dire lipoprotéines de basse densité) athérogène,

- l'acide polyinsaturé (n-3) [AGPI n-3] série linoléique possède une neurosensorielle (fonction spécifique dans le développement de la rétine, des cerveaux et du système nerveux, fonction plaquettaire (les AGPI n-3 sont des antiagrégants plaquettaires). Les acides gras AGPI n-3 possèdent des fonctions antiinflammatoire, précurseurs de nombreuses molécules aux fonctions de signalisation inter et intracellulaires impliqués dans les réactions inflammatoires. Ils diminuent la synthèse de cytokine proinflammatoire.

Ces deux types d'acides gras possédant des autres rôles communs, ils entrent dans la composition des phospholipides membranaires ; plus la molécule est insaturée à longue chaîne plus elle est souple. Autre rôle pouvant être attribué à ce type d'acide gras est la prévention contre certaines maladies cardiovasculaire [22].

Les autres acides gras se répartissent entre acides gras saturé (AGS) ou acides gras mono insaturés (AGMI), selon leur structure chimique. Une consommation excessive en acides gras saturés (AGS) fait augmenter les taux de cholestérol total et de lipides sanguins ; elle accroît en outre l'agrégation plaquettaire. Si l'acide stéarique (C18:0) est de ce point de vue, considéré comme (neutre) puisque il se transforme rapidement par un métabolisme en acide oléique C18:1 [23].

Les acides myristique (C14:0) et palmitique (C16:0) plus particulièrement mis en cause dans les facteurs de risques des maladies cardio-vasculaires sont toujours l'objet d'études [24].

I-3-3 Rôle des tocophérols et d'autres substances mineures

I-3-3-1 Tocophérols

Tocophérols sont le groupe le plus efficace d'antioxydants phénoliques lipophiles. Les chercheurs théorisent que les antioxydants protègent les composants principaux de cellules en neutralisant les radicaux libres avant qu'ils puissent endommager l'oxydation de lipide ou d'ADN. En réduisant l'attaque de radical libre, les antioxydants cassent la réaction en chaîne de la peroxydation de lipide et ils protègent les membranes de cellules par la réparation de lipide et le remplacement de lipide. De cette façon ils peuvent empêcher le cancer ou la maladie cardiaque [25].

I-3-3-2 Phospholipides

Ils jouent un rôle biologique important : ce sont des agents émulsionnants capables de former des micelles en milieux aqueux. Ceci leur permet d'assurer la solubilisation des lipides complètement hydrophobes (triglycérides des chylomicrons et cholestérol des membranes) et leur transport.

Les phospholipides sont des éléments constitutifs essentiels de toutes les membranes péri et intracellulaires dans lesquelles ils sont associés aux protéines. Ils constituent de véritables cofacteurs pour les systèmes enzymatiques.

Ils jouent un rôle dans le phénomène de la perméabilité sélective. Il a été montré que l'acide phosphatidique intervient dans le transport actif du sodium vers l'extérieur à travers la membrane de la glande à sel de l'albatros (oiseau marin) [26].

I-3-3-3 Polyphénols

Principale caractéristique des polyphénols est qu'ils sont des agents antioxydants très puissants. En effet, ils sont capables de piéger les radicaux libres et d'activer les autres antioxydants présents dans le corps. Ce principe a été utilisé dans la fabrication de plusieurs médicaments, comme le Daflon produit à base de diosmine [27].

Les substances polyphénoliques sont capables aussi :

- d'activer les mécanismes naturels de la défense anticancéreuse. En effet, les premiers stades de la phase d'initiation cancéreuse peuvent être bloqués par la capacité des tissus cibles à intercepter et à métaboliser les agents mutagènes. Des cellules impliquées,

comme les hépatocytes, synthétisent des enzymes dites de phase I (notamment des mono oxygénases, telle que les cytochromes P-450) qui peuvent oxyder les substances mutagènes hydrophobes en produits constituant le substrat des enzymes de phase II (glucoronyl transférases, sulfotransférases...) [28].

- prévenir les maladies cardiovasculaires : en effet, la consommation des polyphénols favorise la protection contre les altérations cardiaques et vasculaires [29].

- Prévenir les maladies hormono-dépendantes.

I-3-3-4 Stérols

Les stérols possèdent des propriétés de surfactant utilisées dans l'industrie pharmaceutique pour solubiliser les hormones stéroïdes dans la formulation de certaines crèmes. De plus, ils présentent des effets curatifs sur la peau ainsi qu'une action anti-inflammatoire semblable à celle de la cortisone et des corticoïdes. En tant que bons émulsifiants, les stérols sont utilisés pour la formulation de produits cosmétiques variés. L'ajout de stérols dans les crèmes permet d'améliorer l'hydratation de la peau et sa tonicité. Selon les préparations, ils servent d'émulsifiants principaux ou auxiliaires, modificateurs de consistance et d'apparence, d'agents contrôlant la viscosité ou d'émollients. Ils sont employés pour la formulation de shampoings, pour lesquels ils réduisent la charge électrostatique ; de lotions hydratantes, rouges à lèvres, crèmes de corps, solutions après rasage, comme il montre le tableau 3 sur la valorisation des stérols [30].

Tableau 3 : Valorisation non alimentaire des stérols [30]

| Stérols utilisés | Domaines d'utilisation |
|--|---------------------------------------|
| 90 %, β -sitostérol + 10 % campestérol | Emollient |
| 45 %, β -sitostérol + 25 % campestérol + 20 % stigmastérol | Cosmétiques |
| 50 %, β -sitostérol + 25 % campestérol + 25 % stigmastérol | Emulsifiant, dispersant, solubilisant |
| Phytostanol : stérols saturés | Emulsifiant, dispersant |

Le choix de la méthode d'extraction des huiles dépend de la matière première. Pour les huiles des graines, les procédés mettant en œuvre un traitement par pression suivi d'une extraction par solvant sont les plus largement employés. Bien souvent, l'huile brute ainsi obtenue n'est pas commercialisable en l'état et doit être raffinée, c'est-à-dire épurée de sa fraction non triglycérique.

II-1 EXTRACTION DE L'HUILE A PARTIR DES GRAINES OLEAGINEUSES

Les trois procédés utilisés pour extraire l'huile des graines oléagineuses sont : extraction par pression, extraction par solvant, extraction mixte : (par pression ensuite par solvant).

II-1-1 Extraction par pression

A partir d'un produit composé de solides et de liquides, l'extraction par pression (ou pressage) permet de séparer les liquides en leur appliquant une pression extérieure. Le produit est supporté par une paroi ou une toile permettant le passage du liquide. Cependant, dans la plupart des cas, le pressage est moins coûteux que d'autres solutions alternatives. Il est, en particulier, considérablement plus efficace sur le plan énergétique, que l'extraction par solvant [31].

L'huile obtenue par pression est dite de première pression. Le tourteau rejeté contient encore une partie plus ou moins importante de l'huile résiduelle. Cette dernière peut être extraite par solvant ou par pression après chauffage du tourteau ; cette huile est communément appelée huile de seconde pression [32]

Il existe deux types de procédés d'extraction par pression :

II-1-1-1 Procédés discontinus par presses hydrauliques

Les presses hydrauliques ne sont plus guère utilisées que dans certains cas particuliers et pour des productions pratiquement artisanales. Parmi ces presses, on distingue plusieurs types : presses Marseillaises, presses Anglo-américaines et presses à cages [32].

II-1-1-2 Procédés continus

Les procédés continus (figure 4) sont maintenant à peu près les seuls utilisés en huileries industrielles. A cet effet, on emploie des presses à cages métalliques filtrantes. La graine broyée y est introduite et y est comprimée par une combinaison de vis sans fin à pas dégressif nommé « arrangement » tournant à vitesse généralement lente.

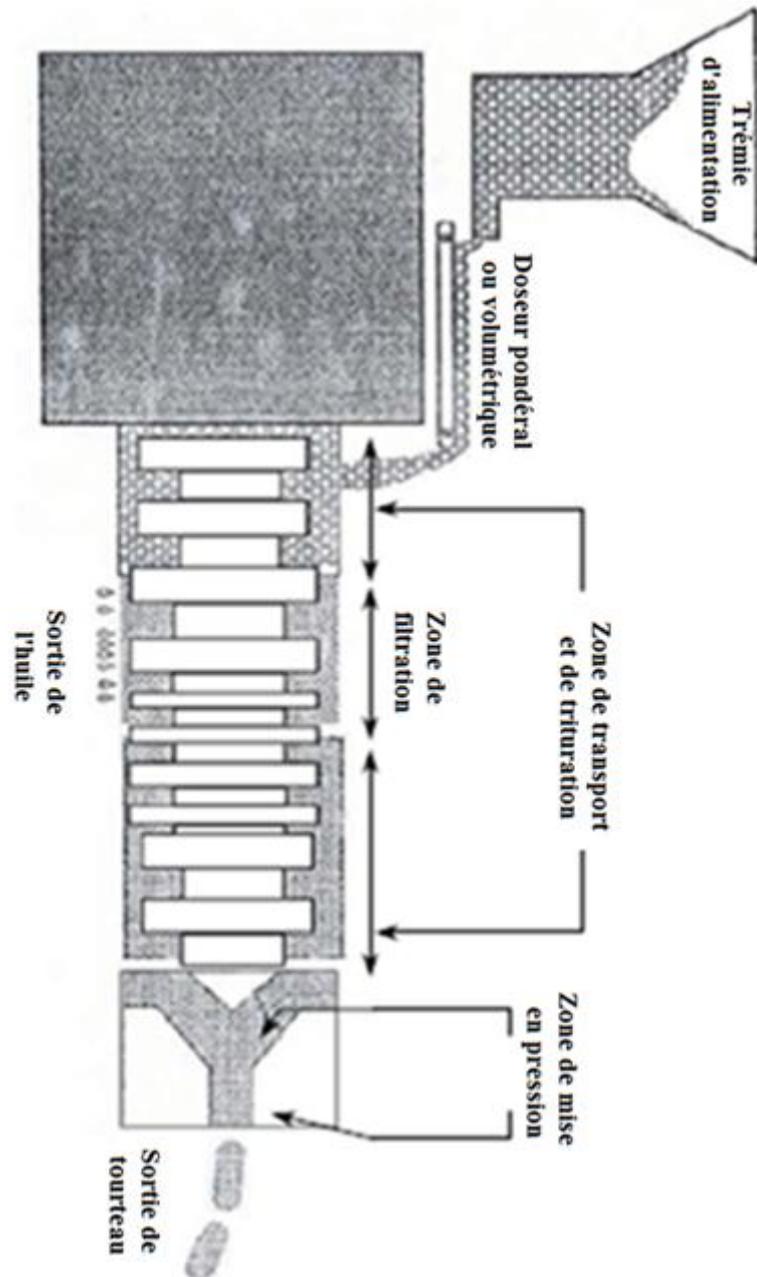


Figure 4 : Procédé continu d'extraction de l'huile [32]

Un cône, dont on peut régler la position, délimite à l'extrémité de la cage un espace annulaire plus ou moins rétréci et par lequel sort le tourteau. Le réglage du cône, le choix de l'arrangement, la vitesse de rotation sont des facteurs déterminants du degré d'épuisement du tourteau. Une cage de presse moderne est divisée en sections. Les barreaux sont séparés les uns des autres par des petites cales calibrées en acier. L'espacement entre les barreaux n'est pas le même pour les diverses sections de la cage. Il varie en outre suivant la nature de la graine triturée et la façon dont on fait travailler la presse.

De la disposition de ces divers éléments entre eux, et aussi du choix du pas de vis et de la vitesse de rotation de l'arbre, dépendent le rendement de la presse et son utilisation [32].

II-1-2 Extraction par solvant

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

L'extraction par solvant est réalisée industriellement en mettant en contact aussi intimement que possible la matière oléagineuse à traiter avec un solvant approprié. On obtient une solution d'huile dans le solvant ou miscella dont la concentration en huile varie suivant la qualité du solvant et la richesse en huile de l'oléagineux traité [33].

II-1-2-1 Extraction en discontinu

Il existe deux types d'appareils utilisés dans l'extraction en discontinu :

1°/ Extracteurs fixes

Certains de ces appareils sont encore en fonctionnement mais ne sont plus guère utilisés que pour des petites productions. Ils présentent l'inconvénient de donner des taux d'épuisement irréguliers par suite de la création de passages préférentiels du solvant dans la masse en traitement, et nécessitent, en outre une manutention pénible pour leur déchargement.

2°/ Extracteurs rotatifs

Ces appareils sont constitués par une cuve cylindrique horizontale reposant sur des galets de roulement permettant ainsi la mise en rotation de l'appareil et de son contenu [32].

II-1-2-2 Extraction continue

Le principe de l'extraction continue consiste à assurer, dans un appareil, le déplacement de la matière traitée et celui du solvant, de telle sorte que cette matière s'appauvrisse régulièrement en huile, tandis que le solvant se transforme en miscella de plus en plus concentré. Ce résultat est atteint par une marche à contre-courant. Les extracteurs en continu peuvent être classés en :

- appareils à immersion : parmi les appareils à immersion, on peut signaler tout d'abord l'appareil « HILDEBRANDT » qui fut pratiquement l'un des tous premiers extracteurs continus (figure 5).

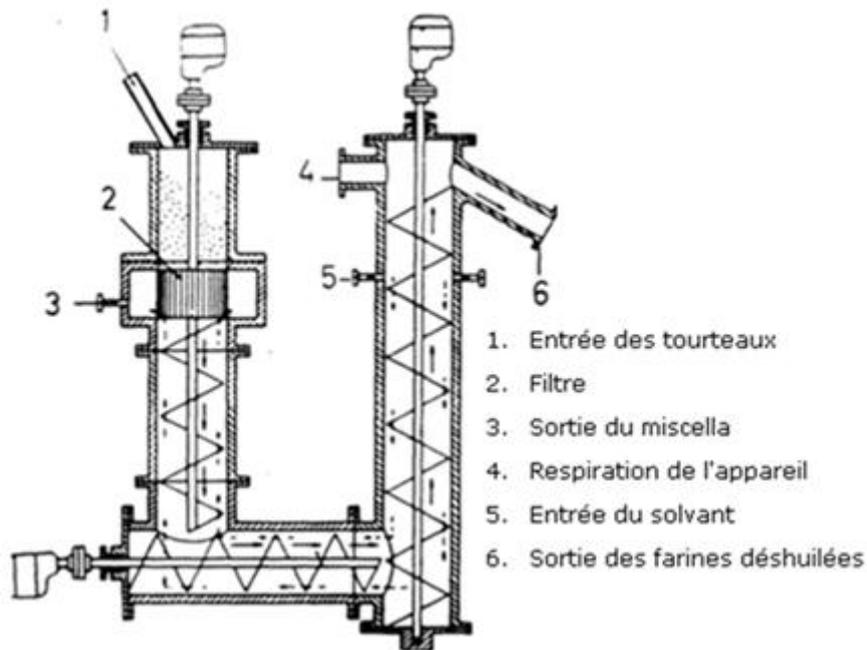


Figure 5 : Extracteur HILDEBRANDT [32]

- appareils utilisant la percolation (extracteur de SMET) : C'est-à-dire de passage du liquide sur une couche de matière plus ou moins importante.

II-1-3 Extraction mixte

Ce procédé ne diffère du premier que par le fait que l'action mécanique de la presse est suivie de l'extraction par solvant. Ce procédé est utilisé généralement dans le cas où :

- l'extraction par pression laisse une teneur en huile appréciable,
- le broyage de la matière première est difficile (par exemple : noix de palme).

II-2 FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION PAR SOLVANT

Il existe un certain nombre de facteurs qui interviennent et agissent plus ou moins directement sur la vitesse d'extraction, la concentration de l'extrait et le rendement.

II-2-1 Solvant

Un solvant est, par définition, un fluide qui a le pouvoir de solubiliser d'autres substances menant à une solution homogène [34]. Le choix du solvant se fait selon plusieurs critères [35] :

- la solubilité des composants spécifiques dans le solvant,
- la régénération du solvant si celui-ci doit être réemployé. Il ne doit pas former d'azéotrope avec un des composés qu'il solubilise et sa chaleur latente (ébullition) doit être faible,
- la tension interfaciale et la viscosité, car le solvant doit correctement mouiller la matrice solide,
- idéalement il doit être non toxique, stable, non réactif, non inflammable, inoffensif pour l'environnement et peu coûteux.

Dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, le choix du solvant est très important. Les normes et les règles d'hygiène et de sécurité sont très strictes. Il ne doit pas en rester dans les produits finaux ou bien les traces doivent être suffisamment insignifiantes pour être inoffensives. De manière pratique, les ateliers disposent souvent d'un «parc» de solvants. Le choix est souvent restreint à ce groupe de solvants qui sont connus, maîtrisés et acceptables [36].

Le solvant le plus convenable et très généralement utilisé en industrie agro-alimentaire est l'eau. Les lipides sont insolubles dans l'eau et l'huilerie se distingue des autres industries alimentaires en utilisant des solvants organiques. Parmi ces solvants, nous avons : l'hexane dont le prix de revient est relativement bas, mais qui a l'inconvénient d'être inflammable; le trichloréthylène qui assure de très bons rendements d'extraction mais qui est peu sélectif et dissout des composés indésirables [37].

II-2-2 Granulométrie

Tous les auteurs s'accordent sur l'effet généralement positif du broyage sur les opérations d'extraction. Le broyage du solide permet d'intensifier les phénomènes de transfert du solvant à travers l'augmentation de la surface spécifique (surface d'échange entre le solvant et le solide), mais également par la réduction de la distance de pénétration dans le

matériel. En effet, à taux de solide donné, la surface de contact entre le solide et le liquide augmente lorsque la taille de la particule diminue à travers l'augmentation de la surface spécifique [38].

Cependant, il ne faut pas dépasser une certaine limite en ce qui concerne la finesse des particules : la présence de fines particules induit une exagération dans ce sens et implique une réduction notable de la perméabilité du lit de solides au solvant, ce qui entraîne l'établissement de courants préférentiels bloquant ainsi le processus d'extraction dans certains endroits où le solvant ne circule plus [31].

II-2-3 Humidité

En règle générale, les matières végétales sont séchées pour faciliter leur conditionnement et surtout leur stockage. Un surplus d'humidité peut donc détériorer le substrat. De plus, lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide [33].

Donc, l'extraction par solvant est gênée par l'humidité, le rendement en huile est lié au taux d'humidité dans la matière à traiter, mais d'un autre côté, un séchage très intense produit la contraction des membranes cellulaires et rend difficile le processus d'extraction. Les valeurs optimums d'humidité assurant un rendement maximal d'extraction des farines de soja et de coton sont de 8 à 10% [39].

II-2-4 Température

La température d'extraction est un facteur qui influence sur l'efficacité d'extraction. A température élevée, le solvant voit augmenter sa capacité de diffusion, alors que sa tension de surface et sa viscosité diminuent [40]. Il est difficile de cerner de façon simple l'influence de la température sur l'extraction. Dans la plupart des cas, les gammes élevées de température sont favorables au rendement d'extraction, car la chaleur a quatre conséquences principales, elle :

- facilite l'extraction en perméabilisant les parois cellulaires par dénaturation,
- augmente la solubilité des matières à extraire, du moins dans les gammes de hautes températures usuelles,
- augmente les coefficients de diffusion,
- diminue la viscosité des solvants d'extraction, ce qui facilite non seulement le passage du solvant à travers la masse de substrat solide, mais aussi les opérations ultérieures de séparation.

La limite supérieure de température est imposée par le point d'ébullition du solvant, par les risques de dégradation thermique du soluté et d'extraction des composés nuisibles [41].

II-2-5 Rapport solvant/solide

Le rapport solvant/solide influe d'une façon inverse par rapport à la concentration du miscella. Son augmentation produit un effet positif sur le rendement en huile en un temps d'extraction déterminé. Néanmoins, il existe une valeur à partir de laquelle le rendement est constant [33].

III-1 FIGUIER DE BARBARIE

III-1-1 Figuier de barbarie dans le monde végétal

Le règne végétal, de par sa richesse et sa diversité, peut être classé selon le schéma donné par la figure 6.

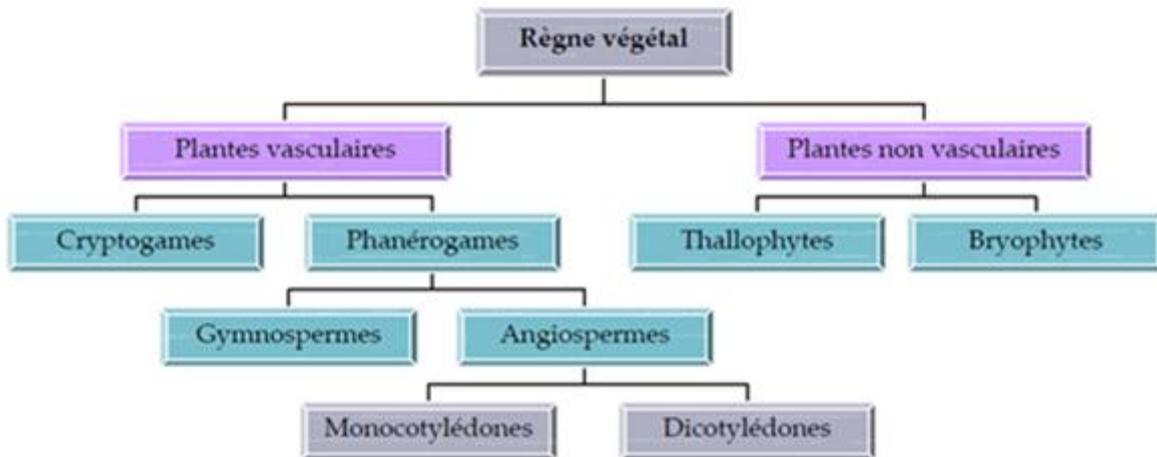


Figure 6 : Organisation du monde végétal [42]

Les cactacées sont des angiospermes dicotylédones dialypétales caliciflores de l'ordre des Caryophyllales [43]. Elles font partie des plantes xérophytes et succulentes. Les xérophytes sont des plantes qui ont réussi à développer une aptitude à se contenter de peu d'eau et qui peuvent donc survivre à de très longues périodes de sécheresse, telles que celles que l'on rencontre dans les régions arides et péri-désertiques. Ces adaptations se présentent sous diverses formes morphologiques et physiologiques. L'une d'entre elles réside dans la faculté d'emmagasiner de l'eau dans des tissus végétatifs qui prennent un aspect spongieux. Ce phénomène est appelé « succulence » (succus = sève). Les cactacées se distinguent des autres plantes succulentes par l'absence de latex lors d'une blessure [44].

Le genre *Opuntia* est le plus important et le plus répandu de la famille des cactacées. Il comprend environ 300 espèces réparties en quatre sous-genres [45] :

- *brasiliopuntia* : tronc non articulé cylindrique et aplati,
- *cyllindropuntia* : articles cylindriques portant des épines,
- *platyopuntia* : articles aplatis en raquettes, feuilles petites et caduques, épines non gainées.

-opuntia ficus-indica : plus connue sous le nom de figuier de barbarie, appartient au dernier sous genre de l'Opuntia.

III-1-2 Biologie du figuier de barbarie

Le figuier de barbarie est une plante originaire des régions arides et semi-arides du Mexique, qui a été introduite en Afrique du Nord vers le 16^{ème} siècle. C'est une plante robuste qui peut mesurer jusqu'à 5 mètres de hauteur (figure 7a), avec un tronc épais et ligneux. Ses articles aplatis en forme de raquettes (cladodes) (figure 7b) de couleur vert mat, ayant une longueur de 30 à 50 cm et une largeur de 15 à 30 cm, sont couverts de petites aréoles, d'épines et de glochides blancs. Ses fleurs, marginales sur le sommet des cladodes, sont hermaphrodites, de couleur jaune et deviennent rougeâtres à l'approche de la sénescence de la plante (figure 7c). Ses fruits sont des baies charnues ovoïdes ou piriformes pourvues d'épines (figure 7d). Ils sont généralement verdâtres ou jaunes à maturité. La pulpe est toujours juteuse, de couleur jaune-orangé, rouge ou pourpre parsemée de nombreuses petites graines [46].

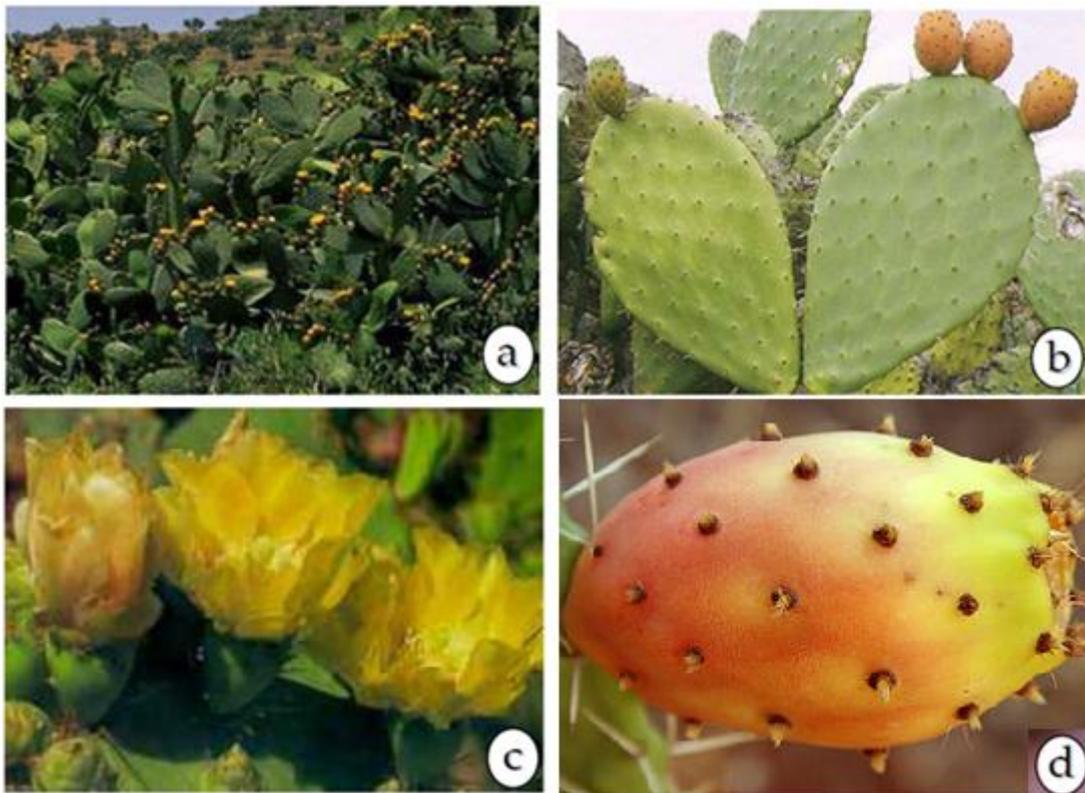


Figure 7 : Fiquier de barbarie : a) plante, b) cladodes, c) fleurs, d) fruit [47]

III-1-3 Importance agro-économique du figuier de barbarie

L'adaptation du figuier de barbarie aux conditions désertiques et semi-désertique lui permet de constituer une culture à intérêt écologiques et socio-économiques indéniables. En effet, il constitue un bouclier contre la désertification et l'érosion des sols. Il est également cultivé pour la régénération des terres. Il ne demande pas de pratiques culturales spécialisées ni d'apport de fertilisants. Mais malgré ses attraits naturels, peu d'intérêt a été accordé à cette espèce jusqu'aux années 70, avec le développement des marchés des fruits exotiques dans plusieurs pays, les efforts se sont multipliés pour en faire une culture industrielle, soit en tant que culture fourragère, soit en tant que culture maraîchère. La production de fruits reste cependant l'aspect le plus recherché et le plus développé [48].

III-1-3-1 Utilisation des raquettes

Le cactus est considéré comme une réserve fourragère sur pied, il peut constituer un appoint alimentaire pour les périodes de transition en été et en automne et lors des années de sécheresse [49]. Les jeunes pousses d'opuntia, appelées « nopalitos » sont consommées comme légume au Mexique et dans le sud des Etats Unis. Elles sont riches en vitamine C et en calcium et leur valeur nutritive est proche de celle de la laitue et des épinards [50].

III-1-3-2 Utilisation des fleurs

Avec un calendrier apicole qui dure 7 mois (mars-septembre), l'activité des abeilles a lieu sur les fleurs de l'opuntia ficus-indica pendant 3 mois (avril-juin), ce qui permet de développer l'apiculture en parallèle. Les rendements des ruches sont de 1 à 4 litres de miel. Les fleurs sont aussi utilisées à des fins médicinales. En effet, les capsules des corolles des fleurs séchées sont utilisées comme remède du dysfonctionnement de la prostate (hypertrophie bénigne de la prostate), et aussi comme régulant diurétique [51]. En Sicile, le thé préparé avec les fleurs de l'opuntia ficus-indica est utilisé comme traitement contre les douleurs rénales [52].

III-1-3-3 Utilisation des fruits

Les fruits de figuier de barbarie (figes de barbarie) sont plus au moins gros (30 à 150 g), bacciformes ou piriformes (4 à 9 cm), verdâtres et deviennent jaune à rouge à maturité, à pulpe molle juteuse, sucrée, contenant dans un mucilage de nombreuses petites graines, et le pourcentage moyen des graines dans un fruit est donné dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Pourcentage moyen des graines par rapport où fruit sec [53]

| | |
|-----------------------------------|-------|
| Poids moyen de Fruit (g) | 78,77 |
| Poids moyen de Fruit sec (g) | 15,18 |
| Pourcentage moyen des graines (%) | 35 |

Ils sont en général consommés frais, très rafraichissants et nutritifs. Ils se caractérisent par rapport aux autres fruits par un pH relativement élevé ($\text{pH} \approx 5,6$). La totalité des sucres présents dans le fruit est constituée de glucose et de fructose. La teneur totale en acides aminés libres (257 mg/100 g) est largement supérieure à la teneur moyenne des autres fruits à l'exception des raisins de table et des agrumes qui contiennent une teneur identique [54].

III-1-3-4 Utilisation des graines

Les graines du figuier de barbarie (figure 8) ont suscité ces dernières années beaucoup d'intérêt à l'instar des autres pépins en particulier ceux des raisins et les études se sont multipliées pour caractériser leur constituants afin d'évaluer surtout leur valeur nutritive [55].



Figure 8 : Graines de figue de barbarie [53]

Cependant, l'attention s'est focalisée surtout sur les huiles contenues dans ces graines. Ainsi, des études sur l'huile de la graine de figuier de barbarie (GFB) ont montré qu'elle appartient à la catégorie des huiles « polyinsaturées » comme la plupart des huiles végétales. Elle est composée, du point de vue acides gras, majoritairement d'acide linoléique et d'acide oléique, et elle présente ainsi de par sa composition une grande similitude avec l'huile de maïs

[56], et la composition chimique des graines de figes de barbarie est consignée dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Composition chimique des GFB par rapport à la matière sèche [53]

| Constituants | Eau | Huile | Minéraux | Protéines | Cellulose |
|--------------|-------|-----------|----------|-----------|-----------|
| % | 5 - 6 | 7,0 - 8,5 | 1,3 | 11 - 12 | 30 |

III-2 HUILE DES GRAINES DE FIGUE DE BARBARIE

III-2-1 Définition

L'huile des GFB est une huile très précieuse et très rare obtenue généralement par pression à froid. Cette l'huile est une vraie merveille de la nature. Sa composition unique lui confère une pénétration rapide et profonde dans les couches de l'épiderme. Elle comporte des acides gras insaturés, et des stérols, rarement présents dans les huiles végétales, et qui sont reconnus pour leurs performances dans la revitalisation et la protection anti radicalaire. Sa pénétration est rapide et totale. La peau prend un aspect éclatant et satiné. Après quelques semaines d'application les rides s'estompent et les ridules disparaissent, le visage est lumineux et lisse [57].

III-2-2 Composition et propriétés

La composition et la teneur en huile des graines de figes de barbarie peuvent varier d'une huile à une autre en fonction de l'endroit, la maturation et les saisons, (tableau 6). En effet, cette huile contient des quantités très importantes d'acides gras essentiels notamment en acides gras insaturés y compris les acides gras mono-insaturés (oléiques) et l'acide gras polyinsaturés (linoléique), et aussi des acides gras saturés (palmitique et stérique) (tableau 7). De plus, elle possède une teneur riche en vitamine E et en stérols. La composition en stérol a été estimée, selon El Mannoubi *et al* [58], à 16,06 g/kg d'huile des graines. Le β -Sitosterol est le marqueur de stérol car il explique 71,60 % de tout le contenu des stérols. Le contenu de la vitamine E représente 0,04 % d'huile de graines, γ -Tocophérol semble être le composant principal en huile de graines, expliquant 94.12 % de tout le contenu de la vitamine E, tandis que le δ -tocophérol a expliqué 3.42 % du montant total (tableau 8) [58].

Tableau 6 : Teneur en huile des graines de figes de barbarie (%)

| Auteurs | Teneur en huile | Endroit | Maturation | Saisons |
|-------------------------------|-----------------|--------------------|------------|----------------------|
| Matthans <i>et al</i> [59] | 5 | Turquie (Ortaoren) | --- | --- |
| // | 14,4 | Turquie (Eshioba) | --- | --- |
| Chougui <i>et al</i> [60] | 7,3 | Algérie (Bejaia) | Rouge | Aout 2008 |
| // | 9,3 | // | Jaune | // |
| Ramadan <i>et al</i> [61] | 98,8 * | Allemagne (Berlin) | --- | 2001 |
| El Mannoubi <i>et al</i> [58] | 11,75±0,1 | Tunisie | --- | Septembre 2005 |
| Ennouri <i>et al</i> [62] | 10,90±0,10 | Tunisie (Sfax) | --- | Février et aout 2003 |

* g/kg de poids sec des graines

Tableau 7 : Composition en acides gras de l'huile des GFB [58]

| Acides Gras | % | Acides Gras | % |
|-------------|------------|-------------|------------|
| C14 : 0 | 0,11±0,01 | C18 : 1 n-7 | 5,01±0,08 |
| C16 : 0 | 12,76±0,69 | C18 : 2 n-6 | 60,69±0,44 |
| C16 : 1 n-7 | 0,75±0,001 | C20 : 0 | 0,30±0,07 |
| C18 : 0 | 3,20±0,34 | C24 : 0 | 16,71±0,32 |
| C18 : 1 n-9 | 16,41±0,13 | | |

Tableau 8 : Teneurs en stérols et tocophérols de l'huile des GFB [58]

| | Stérol | Teneur en (g/kg d'huile) | Tocophérol | Teneur en (mg/kg d'huile) |
|--------------|--------------|--------------------------|---------------|---------------------------|
| | β-sitostérol | 11,50±0,12 | γ-Tocophérol | 421,080±0,090 |
| | Campestérol | 2,17±0,10 | δ-Tocophérol | 15,320±0,003 |
| | Stigmastérol | 0,76±0,03 | α-Tocophérol | 10,980±0,002 |
| Total | En stérol | 16,06±0,28 | En tocophérol | 447,380±0,140 |

Pour les caractéristiques physico-chimiques d'huile des GFB, d'après Ennouri M [62] et El Mannoubi I [58], sont données dans le Tableau suivant :

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile des GFB.

| Propriétés | valeurs | Auteurs |
|--------------------------|--------------|-------------------------------|
| Densité* | 0,903±0,002 | Ennouri <i>et al</i> [62] |
| Viscosité** (Pa s) | 0,0531±0,002 | Ennouri <i>et al</i> [62] |
| Indice de réfraction * | 1,475±0,002 | Ennouri <i>et al</i> [62] |
| Indice de saponification | 169,0±0,1 | Ennouri <i>et al</i> [62] |
| Indice de peroxyde*** | 1,46±0,06 | El Mannoubi <i>et al</i> [58] |
| Indice d'acide | 1,270±0,005 | El Mannoubi <i>et al</i> [58] |

* à 20 °C, ** à 20 °C et $\tau > 2$ Pa, *** meq O₂/kg d'huile

III-2-3 Rôle biologique et utilisations

La composition de l'huile de figue de barbarie lui confère de nombreuses propriétés intéressantes. On distingue :

Premièrement, l'huile de GFB pure est majoritairement composée d'acide oléique (16,41 %), palmitique (12,76 %) et linoléique (60,69 %) [58], qui lui confèrent ses propriétés très recherchées en cosmétique.

En particulier, au niveau épidermique, l'acide oléique de cette huile, est connu pour sa grande affinité avec le ciment intercornéocytaire. Il facilite en effet le passage des substances nutritives ou des principes actifs au travers du film hydrolipidique. A ce titre, l'acide oléique est considéré comme un activateur de la biodisponibilité cutanée.

Aussi l'acide linoléique, précurseur impliqué dans la synthèse des céramides, intervient au niveau de la barrière cutanée par son action relipidante et permet de diminuer la perte insensible en eau. Il est donc particulièrement adapté aux soins des peaux sèches et / ou matures et présente par ailleurs des propriétés apaisantes des peaux sensibles et irritées.

Deuxièmement, l'huile des GFB bénéficie d'une concentration record en tocophérols (vitamine E), dont elle affiche 447,38 mg/kg d'huile, et de stérols (16.06 g/kg d'huile) [58]. Cette forte dose de vitamine E (puissant antioxydant), de stérols et d'acides gras essentiels,

constituent donc la base de ce véritable cocktail cosmétique naturel anti-âge. Le stigmastérol, contenu dans l'huile de figue de Barbarie, est un actif très rare dans le monde végétal qui retarde le vieillissement cutané [63].

Les principales utilisations de l'huile des graines de figues de barbarie [64] :

- Soins anti-âge des peaux matures,
- Sérums anti-âge contour des yeux,
- Soins préventifs vergetures,
- Soins des cicatrices et des crevasses.

III-2-4 Etude économique

L'huile des graines de figues de barbarie est une huile très précieuse et très rare, obtenue généralement par pression à froid. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation d'un quelconque solvant. La quantité de cette huile dans les pépins n'est que de l'ordre de 5% environ : l'obtention d'un litre d'huile pure de figue de barbarie requiert par conséquent près de 30 kilogrammes de graines, soit près d'une tonne de fruits. Ces faibles rendements d'extraction expliquent donc le coût élevé, de l'ordre de 2000 € le litre d'huile (2390 € /l chez Nopaliane) [63], en relation avec son coût de production très important : cette huile végétale peut être considérée comme la plus chère du monde [64].

Deuxième partie

ETUDE EXPERIMENTALE

Au cours de ce travail, nous avons d'abord extrait par différents solvants l'huile de la farine des graines de figues de barbarie (FGFB), ensuite nous avons caractérisé cette huile et celle qui est issue de l'extraction par pression à partir des GFB. L'extraction liquide-liquide des composés phénoliques des deux types d'huile a aussi été examinée. Chaque résultat d'analyse représente une moyenne de 03 essais.

IV-1 MATERIEL VEGETAL

Nous avons travaillé avec deux types d'huile : l'huile vierge extraite par pression à froid et l'huile extraite par solvants. Les graines de figues de barbarie ont été récoltées en 2012 dans la région de Kabylie (Tizi Ouzou). Huile vierge extraite par pression à froid provient d'une micro-huilerie issue de la région de la Kabylie (Tizi Ouzou).

IV-1-1 Prétraitement des graines de figues de barbarie

Avant l'extraction par solvants, les graines de figues de barbarie ont subi le prétraitement suivant :

IV-1-1-1 Lavage

Il consiste à débarrasser les graines de la pulpe et des matières étrangères. Le lavage a été réalisé avec l'eau courante, les graines sont ensuite rincées avec de l'eau distillée.

IV-1-1-2 Séchage

L'opération consiste à diminuer la teneur en humidité des graines pour éviter le développement de moisissures et pour faciliter l'extraction par le solvant. Le séchage a été réalisé au laboratoire à la température ambiante. L'échantillon a été étalé sur une table, l'épaisseur de la couche des graines est d'environ de 2 cm.

IV-1-1-3 Broyage

Le but du broyage est d'augmenter la surface de contact entre le solvant d'extraction et la poudre des graines. Il a été effectué à l'aide d'un moulin à café.

IV-1-1-4 Tamisage

Après broyage, nous avons effectué un tamisage à l'aide d'un tamis dans l'ouverture des mailles est de 2 millimètres, dans le but d'homogénéiser l'échantillon.

VI-1-2 Caractéristiques de la farine des graines de figues de barbarie (FGFB)

IV-1-2-1 Détermination de l'humidité des échantillons

Nous avons déterminé l'humidité des GFB avant et après broyage. Elle est déterminée sur une prise d'essai d'environ 10 g. L'échantillon est séché dans une étuve portée à une température de 105 ± 2 °C jusqu'à obtention d'un poids constant.

L'humidité est calculée d'après la relation suivante :

$$h(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

Où

h : taux d'humidité des GFB par rapport à la matière humide (%),

m_1 : masse de la prise d'essai avant séchage (g),

m_2 : masse de la prise d'essai après séchage (g).

IV-1-2-2 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique de la farine des graines a été réalisée dans le laboratoire de Génie Civil de l'Université de Tizi-Ouzou sur une prise d'essai de 100 g. Pour réaliser cette opération, nous avons utilisé les tamis dont les diamètres des mailles sont: 1-0,8-0,6 et 0,2 mm. Le tamisage se fait dans l'ordre décroissant, il est suivi de la pesée de la fraction tamisée à l'aide d'une balance de précision ($\pm 0,1$ g).

IV-2 PROCEDE D'EXTRACTION DE L'HUILE A PARTIR DE LA FGFB

IV-2-1 Appareillage

L'appareil avec lequel nous avons effectué nos extractions est donné par la figure 9. Il se compose :

- d'un extracteur muni d'une cartouche (contenant l'échantillon) connecté :
 - + en haut à un réfrigérant,
 - + en bas à un ballon à fond plat de 250 ml.
- d'un bain de sable.

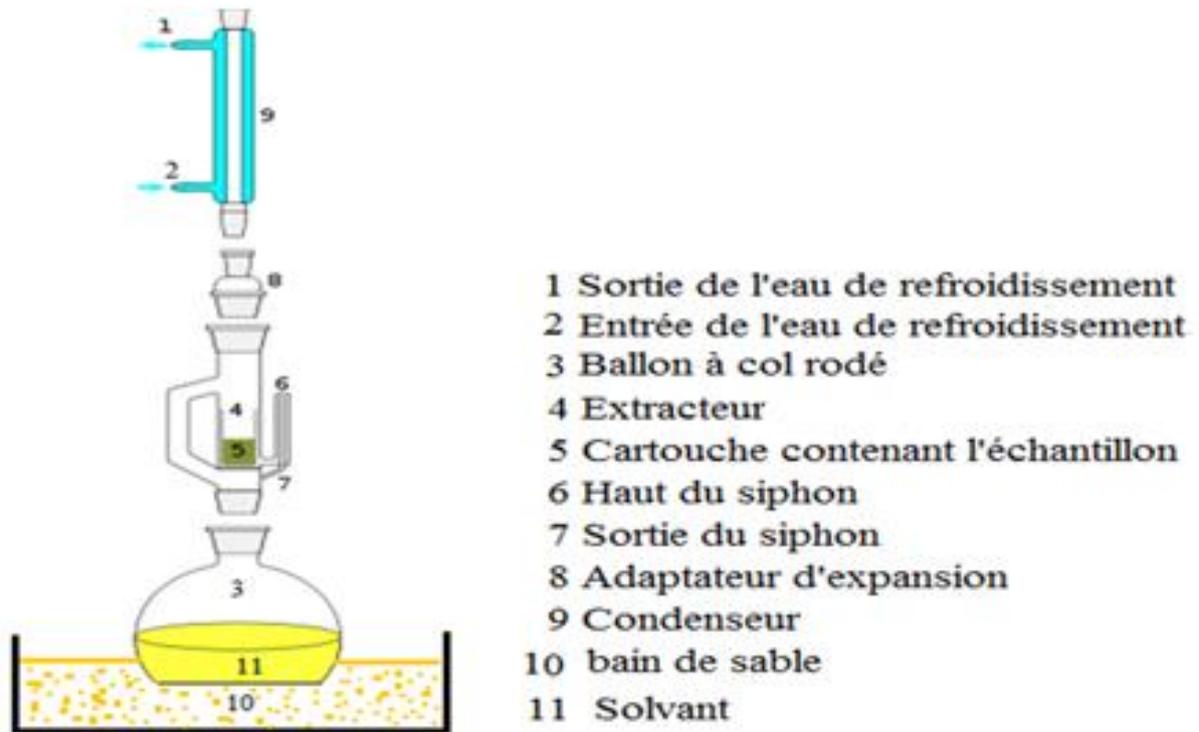


Figure 9 : Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet

IV-2-2 Solvants utilisés

Les solvants que nous avons utilisés pour extraire l'huile de la farine des graines de figes de barbarie sont l'hexane et l'éther diéthylique. Les caractéristiques de ces deux solvants sont données dans le tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques des solvants utilisées [65]

| Caractéristiques/solvants | Hexane | Ether diéthylique |
|--------------------------------|-------------|-------------------|
| Formule brute | C_6H_{14} | $C_4H_{10}O$ |
| Masse moléculaire (g/mol) | 86,18 | 74,12 |
| Point d'ébullition (°C) | 68,72 | 34,6 |
| Point d'auto-inflammation (°C) | 225 | 180 |
| Densité (g/ml) à 20 °C | 0,6591 | 0,7134 |
| Polarité | Apolaire | Polaire |
| Constante diélectrique | 1,9 | 4,3 |

VI-2-3 Mode opératoire

La cartouche contenant la prise d'essai (environ 30 g) est placée dans l'extracteur. Nous versons ensuite dans le ballon 250 ml de solvant. Quand le ballon est chauffé, les vapeurs du solvant passent dans le tube large de l'extracteur, se condensent au niveau du réfrigérant et sont recueillies ensuite dans l'extracteur.

Le niveau du solvant dans l'extracteur monte au fur et à mesure que les vapeurs se condensent. Une fois que l'extracteur est rempli, il se produit un transvasement à l'aide du siphon. Le solvant riche en huile est recueilli dans le ballon. L'extraction a eu lieu durant le temps de séjour du solvant dans l'extracteur. L'opération continue jusqu'à épuisement total de l'huile contenue dans l'échantillon (environ 9 heures).

La quantité d'huile extraite est déterminée en évaporant le solvant à basse pression à l'aide d'un évaporateur rotatif de type (HEIDOLPH LABOROTA 4001-efficient, Allemagne). Les dernières traces de solvant et d'eau sont éliminées en plaçant le ballon contenant l'huile extraite dans une étuve portée à une température de 103 ± 2 °C pendant 15 min. Après refroidissement, le ballon est pesé. L'opération chauffage et refroidissement continue jusqu'à obtention d'un poids constant du ballon.

La teneur en huile de la FGFB (ρ) est calculée selon la relation :

$$\rho (\%) = \frac{m_3}{m_4} \times 100 \quad (2)$$

Où

m_3 : masse d'huile extraite (g),

m_4 : masse de la prise d'essai (FGFB) (g).

La teneur d'huile de la FGFB peut être aussi exprimée par rapport à la matière sèche, par la relation:

$$\rho_s (\%) = \frac{m_3}{m_5} \times 100 \quad (3)$$

Où m_5 est la masse de la prise d'essai sèche (FGFB) (g).

IV-3 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES EXTRAITES

IV-3-1 Examen organoleptique

L'examen organoleptique est l'un des critères d'évaluation de la qualité des huiles. Il porte sur l'odeur, la couleur et l'aspect à 20 °C.

IV-3-2 Analyse physique

Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une matière, est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'a cette matière, à ralentir et à dévier la lumière. L'indice de réfraction est caractéristique du groupe auquel appartient le corps gras. C'est une grandeur physique reliée à l'insaturation mais qui ne détermine pas véritablement celle-ci. Il est influencé par de nombreux facteurs tels que : l'acidité libre, l'oxydation, la polymérisation, etc...

Donc l'indice de réfraction est la mesure du pouvoir réfringent au moyen d'un réfractomètre par rapport à la raie D du sodium.

Les indices de réfraction ont été déterminés à la température de $20 \pm 0,5$ °C.

IV-3-3 Analyses chimiques

IV-3-3-1 Mesure de l'acidité

La teneur en acide gras libres d'une matière grasse peut s'exprimer de deux façons :

- *Indice d'acide (IA)* : c'est le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres dans un gramme de corps gras.

- *Acidité* : c'est le pourcentage d'acide gras libres exprimé conventionnellement selon la nature du corps gras en :

- + acide oléique de poids moléculaire 282 g/mol (huile d'olive),
- + acide palmitique de poids moléculaire 256 g/mol (huile de noix de palme),
- + acide linoléique de poids moléculaire 280,44 g/mol (huile des GFB).

La méthode utilisée est celle décrite par la norme AFNOR NF T60-204 [66] dont le principe est le suivant :

Nous mettons en solution une prise d'essai dans un mélange de solvant (éthanol/éther-diéthylique), puis nous titrons les acides gras présents à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium en présence de la phénolphthaléine comme indicateur coloré (Annexe 1).

Expression des résultats :

$$\text{Acidité (\%)} = \frac{V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times 280,44}{1000 \times m_h} \quad (4)$$

Où

V_{KOH} : volume de KOH (ml),

N_{KOH} : normalité de KOH (N),

280,44 : masse molaire de l'acide linoléique (g/mol),

m_h : masse de la prise d'essai d'huile (g).

IV-3-3-2 Indice de peroxyde

En présence de l'oxygène de l'air, les acides gras insaturés s'oxydent en donnant les peroxydes selon la réaction suivante :

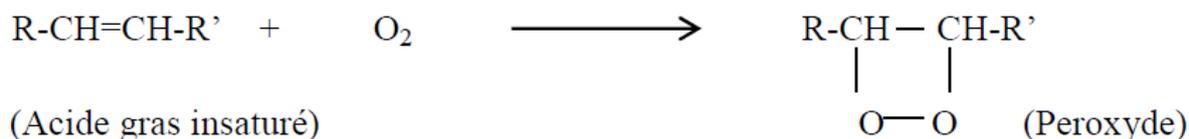


Figure 10 : Réaction d'oxydation d'un acide gras insaturé

Où

R : c'est la chaîne hydrocarbure,

R' : c'est la chaîne carboxylique.

L'indice de peroxyde d'un corps gras représente le nombre de microgramme d'oxygène actif sous la forme de peroxyde présent dans un gramme de matière grasse.

Sur une molécule d'acide gras, une molécule d'oxygène est fixée. Les deux atomes d'oxygène fixés sur ce peroxyde, un seul est actif et il est capable d'oxyder les iodures selon la réaction suivant :

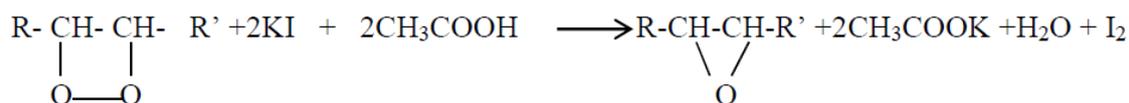


Figure 11 : Réaction d'oxydation d'un iodure

La méthode utilisée est celle décrite par la norme AFNOR NF T60-220 [67] dont le principe est le suivant :

Une prise d'essai est mise en solution dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme, traitée ensuite par une solution d'iodure de potassium. On titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en présence d'empois d'amidon (indicateur coloré), avec un essai à blanc (Annexe 2).

L'indice de peroxyde (IP), exprimée en (meq O_2 /kg d'huile), selon la relation suivante :

$$\text{IP} = \frac{(V-V_0) \times N \times 1000}{m_h} \quad (5)$$

V : volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé dans l'essai (ml),

V_0 : volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé dans l'essai à blanc (ml),

N : normalité de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N),

m_h : masse de la prise d'essai d'huile (g).

IV-3-3-3 Indice de saponification

C'est le nombre de mg de potasse nécessaire pour neutraliser les acides et saponifier les esters contenus dans un gramme de lipide à chaud.

La méthode utilisée est celle décrite par la norme AFNOR NF T60-206 [68], dont le principe est le suivant :

Une prise d'essai est soumise à l'ébullition sous réfrigérant à reflux avec un excès de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium. L'excès d'hydroxyde de potassium est titré avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré, avec un essai à blanc (Annexe 3).

L'indice de saponification (IS) est calculé selon la relation suivante :

$$\text{IS} = \frac{(V_0 - V) \times N \times 56,1}{m_h} \quad (6)$$

V_0 : volume de KOH dans l'essai à blanc (ml),

V : volume de KOH dans l'essai (ml),

N : normalité de KOH (N),

m_h : masse de la prise d'essai d'huile (g).

IV-3-3-4 Substances insaponifiables

L'insaponifiable a été dosé par la méthode décrite par la norme AFNOR NF T60-205 [69].

La méthode consiste en l'extraction répétée des substances solubles dans l'éther diéthylique restantes après la saponification de l'huile. Les savons sont évacués dans les solutions aqueuses et les substances insaponifiables sont pesées après évaporation du solvant (Annexe 4).

Le pourcentage des substances insaponifiable (SI), est calculé selon la relation :

$$SI (\%) = \frac{m}{m_h} \times 100 \quad (7)$$

m : masse du résidu (g),

m_h : masse de la prise d'essai d'huile (g).

IV-3-3-5 Teneur en polyphénols

La concentration en composés phénoliques est déterminée en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu (FC). Ce dernier est constitué d'acide phosphomolybdique et d'acide phosphorique qui seront réduits par les composés phénoliques pour donner une coloration bleue en milieu alcalin. L'intensité de cette coloration est directement proportionnelle à la concentration des polyphénols dans la solution.

Pour déterminer la teneur en composés phénoliques, nous avons extrait d'abord ces composés présents dans le corps gras à l'aide d'un mélange méthanol-eau [6/4 (V/V)]. Les extraits riches en polyphénols sont par la suite dosés par le réactif de (FC). Cette méthode est décrite par (Catalano *et al.* 1999) [70] (Annexe 5).

V-1 CARACTERISTIQUES DE LA FARINE DES GFB

V-1-1 Humidité

La teneur en eau des GFB avant et après le broyage sont respectivement en moyenne 14,45 et 5,36 %.

V-1-2 Analyse granulométrique

Les résultats d'analyse granulométrique obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Analyse granulométrique de la farine des GFB

| Fraction correspondante aux diamètres des tamis (mm) | Pourcentage des fractions (%) |
|--|-------------------------------|
| 2 – 1 | 50,3 |
| 1 – 0,8 | 4,5 |
| 0,8 – 0,6 | 15,9 |
| 0,6 – 0,2 | 25,0 |
| Inférieure à 0,2 | 4,3 |

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que :

- Presque 50 % des particules correspondent à la fraction 2 – 1 mm, et environ 41 % correspond à la fraction 0,2 – 0,8 mm.

- Un pourcentage modéré (environ 4,3 %) de la fraction la plus fine (inférieure à 0,2 mm), un pourcentage élevé dans ce cas est néfaste pour l'extraction.

V-2 EXTRACTION DE L'HUILE A PARTIR DE LA FARINE DES GFB.

Les résultats de l'extraction de l'huile de la farine GFB avec les deux solvants sont donnés par le tableau 12.

Tableau 12 : Rendements en huile de la farine des GFB

| Solvant | Hexane | | EE | |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | M _H [*] | M _S ^{**} | M _H [*] | M _S ^{**} |
| ρ (%) | 6,97 | 7,33 | 7,05 | 7,45 |
| | 6,95 | 7,52 | 6,89 | 7,28 |
| | 6,79 | 7,16 | 6,84 | 7,23 |
| | 6,95 | 7,32 | 6,98 | 7,38 |
| | 6,88 | 7,25 | 6,63 | 7,01 |
| | 6,97 | 7,34 | 6,97 | 7,36 |
| | 6,55 | 6,90 | 7,28 | 7,69 |
| | 6,94 | 7,31 | 7,20 | 7,61 |
| | 6,85 | 7,25 | 7,18 | 7,58 |
| | 6,91 | 7,31 | 7,06 | 7,46 |
| $\bar{\rho}$ (%) | 6,88 | 7,27 | 7,01 | 7,41 |
| Coefficient de variation (%) | 0,12 | 0,15 | 0,18 | 0,19 |

*M_H : Matière humide, **M_S : Matière sèche, $\bar{\rho}$ (%) : valeur moyenne du rendement

Les résultats montrent que la quantité d'huile extraite dépend de la nature du solvant utilisé. En effet l'éther diéthylique extrait plus de matières grasses que l'hexane.

Les rendements en huile obtenus ne signifient en aucun cas que tout ce qui a été extrait par ces solvants correspond à de l'huile. En plus de l'huile nous pouvons trouver probablement des tocophérols, des stérols et des composés phénoliques, etc...

Les variations peuvent s'expliquer par les différentes propriétés (polarité, constante diélectrique, température d'ébullition), caractérisant chaque solvant utilisé. Ainsi par exemple, la constante diélectrique de l'éther diéthylique (4,3) est environ le double de celle de l'hexane (1,9). Plus le solvant est polaire, plus la rupture des liaisons inter-moléculaires est importante, et, par conséquent, une plus grande quantité de produit est extraite.

Les résultats obtenus avec l'hexane sont comparables avec ceux obtenus par Chougui *et al* (7,3 %) [60].

Notons enfin, que les faibles valeurs du coefficient de variation calculée indiquent une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux obtenus.

V-3 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES

V-3-1 Examen organoleptique

Les paramètres organoleptiques de nos huiles sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Tableau 13 : Caractéristiques organoleptiques des huiles des GFB

| | Huile extraite par | | |
|----------------|--------------------|----------------|------------------|
| | Ether diéthylique | Hexane | Pression à froid |
| Aspect à 20 °C | Limpide | Limpide | Limpide |
| Couleur | Jaune clair | Jaune verdâtre | Verdâtre |
| Odeur | Fruité | Fruité | Fruité |

V-3-2 Analyse physique

Indice de réfraction

L'indice de réfraction des huiles des GFB est donné par le tableau 14 :

Tableau 14 : Indice de réfraction à 20 °C

| | Indice de réfraction |
|-------------------|----------------------|
| Hexane | 1,4885±0,0005 |
| Ether diéthylique | 1,4890±0,0005 |
| Pression à froid | 1,4890±0,0005 |

Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas une différence significative des valeurs de l'indice de réfraction des huiles étudiées. Ceci montre qu'il n'y a pas une grande variation de l'état d'insaturation des huiles analysées.

La différence de l'indice de réfraction des huiles extraites par l'hexane et l'EE peut être interprétée probablement par la présence, dans les deux huiles extraites, de substances mineures différentes. Nous pouvons dire donc, que ces différences ne sont pas dues à un changement de l'état d'insaturation des huiles au cours de l'extraction.

V-3-3 Analyses chimiques

Nous avons regroupé dans le tableau 15 les résultats de l'acidité, de l'indice de peroxyde (IP), de l'indice de saponification (IS), des substances insaponifiables (SI).

Tableau 15 : Acidité, IP, IS et SI des huiles étudiées

| | | Acidité (%) | IP (meq O ₂ /kg d'huile) | IS | SI (%) |
|--------------------|-------------------|-------------|--|--------|--------|
| Huile extraite par | Hexane | 6,13 | 20,22 | 189,05 | 1,96 |
| | Ether diéthylique | 3,87 | 15,87 | 192,25 | 2,29 |
| | Pression à froid | 2,66 | 9,22 | 190,30 | 2,29 |

V-3-3-1 Acidité

Le tableau 15 montre que l'acidité dépend de la méthode et de la nature du solvant utilisée. Il est clair que l'huile extraite par pression à froid est moins acide que celles extraites par solvant. La différence est due probablement à :

- la solubilité des acides gras dans les solvants organiques,
- la température et au temps d'extraction qui sont plus élevés dans le cas de l'extraction par les deux solvants, qui font augmenter l'altération des huiles.

Par ailleurs, l'huile extraite par l'hexane est plus acide que celle extraite par l'éther diéthylique, due probablement à l'extraction des composés polaires extraits par l'éther diéthylique.

Notons que l'acidité de l'huile extraite par pression à froid (méthode utilisée dans l'industrie) est légèrement inférieure à l'acidité de l'huile d'olive vierge (3,3 %), dénommée « huile d'olive vierge courante » (COI, 1996) [71]. C'est donc une huile propre à l'utilisation en l'état.

Par contre, les huiles extraites par solvants sont acides (3,87 et 6,13 %). Elles sont comparables aux huiles d'olive vierge dites « lampantes » (acidité supérieur à 3,3 %), qui sont, par conséquent, des huiles impropres à l'utilisation en l'état.

V-3-3-2 Indice de peroxyde

Le tableau 15 montre que, l'indice de peroxyde d'huile extraite par PF est inférieur à celles extraites par solvant. De même l'indice de peroxyde d'huile extraite par l'hexane est supérieur à celui d'huile extraite par l'EE.

Cette différence est due probablement à la température de l'extraction l'huile (à froid pour l'extraction par pression, en moyenne 80 °C pour l'hexane et 60 °C pour l'EE) et au temps d'extraction qui est plus long pour l'extraction au Soxhlet. Notons qu'une température d'extraction élevée favorise l'oxydation de l'huile des GFB qui est riche en acides gras insaturés (El Mannoubi *et al* [58]).

L'indice de peroxyde d'huile extraite par PF est très inférieur de la valeur limite admise pour l'huile d'olive vierge (inférieur à 20 meq O₂/kg d'huile) (COI, 2012) [71]. Pour les huiles extraites au Soxhlet, on peut dire que les valeurs sont en accord avec cette norme, qui indique que l'oxydation de ces huiles n'est pas très avancée.

V-3-3-3 Indice de saponification

D'après les résultats de tableau 15, l'indice de saponification pour l'huile extraite avec l'éther diéthylique est le plus élevé, suivi de celui de l'huile extraite par pression à froid. Cette différence, due probablement à la présence d'une quantité plus élevée d'acides libres dans l'huile extraite avec l'éther diéthylique. Cette observation confirme la valeur élevée de l'acidité de l'huile extraite par ce solvant.

V-3-3-4 Substances insaponifiables

Le tableau 15 montre que, la teneur en SI d'huile extraite par l'hexane est inférieure à celles extraites par l'éther diéthylique. Cette différence peut être attribuée à une forte solubilité des composés polaires, présents dans les FGFB, dans l'EE que dans l'hexane.

Les huiles des GFB sont très riches en substances insaponifiables. L'EE extrait plus de SI qui peut être attribuée à une forte solubilité des composés polaires présents dans les graines par ce solvant.

Les valeurs obtenues (1,96 à 2.29 %) sont légèrement supérieurs à celles des huiles végétales. Pour ces dernières, la teneur en SI admise varie généralement entre 0,5 et 2 % (KARLESKIND, 1992) [72]. Elles sont aussi supérieures à celle de l'huile d'olive vierge

(inférieur à 1,5 %) (COI, 1996) [71] et du même ordre de grandeur que celle de l'huile des grignons d'olive qui est inférieure ou égale à 3 % (COI, 1996) [71].

Notons aussi que ces valeurs sont supérieures à celles des huiles de glands de chêne vert (1,47 % pour l'huile extraite avec l'hexane et 1,72 % pour l'huile extraite avec l'EE des glands entiers) des huiles de glands de chêne liège (1,75 % pour l'huile extraite avec l'hexane et 2,04 % pour l'huile extraite avec l'éther éthylique des glands entiers) [73].

V-3-3-5 Teneur en polyphénols

Les teneurs en composés phénoliques des trois huiles extraites sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau 16 : Teneur en composés phénoliques (CP) des trois huiles

| Huile extraite par | Hexane | EE | Pf |
|----------------------|--------|--------|--------|
| Teneur en CP (mg/g)* | 0,0037 | 0,0567 | 0,0238 |

*mg/g d'huile équivalons en acide gallique

D'après ces résultats, la teneur la plus élevée en composés phénolique est celle correspondant à l'huile extraite avec l'éther diéthylique (0,0567 mg/100gd'huile). L'huile extraite par l'hexane donne en composées phénoliques la plus faible. Cette différence est due probablement à la grande solubilité des composés phénoliques dans les solvants polaires tels que l'éther diéthylique.

Ces composés sont responsables du goût si particulier, et contribuent, d'après Boskou [74], pour une grande partie à la stabilité de l'huile en augmentant sa résistance à l'autoxydation.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le figuier de barbarie produit de l'huile dont les vertus ne sont plus à démontrer. Cette huile extraite par pression à froid trouve son utilisation dans différentes branches des industries pharmaceutiques, cosmétiques, etc. Ce travail a trait à l'extraction de l'huile par l'hexane et par l'éther diéthylique à partir des graines de figue de barbarie et à la caractérisation des huiles extraites par les deux solvants et par l'huile extraite par pression à froid.

Les résultats de l'extraction de l'huile à partir des graines ont montré que la nature du solvant influe sur le taux d'extraction. L'éther diéthylique, solvant polaire, extrait plus de matières grasses que l'hexane.

La caractérisation physico-chimique des huiles extraites par solvant et de l'huile extraite par pression à froid a concerné : examen organoleptique, indice de réfraction, acidité, indice de peroxyde, indice de saponification, teneur en substances insaponifiables et teneur en polyphénols. Les résultats obtenus ont montré que les huiles extraites par solvant présentent globalement des caractéristiques différentes de celles de l'huile extraite par pression à froid.

L'examen organoleptique a montré que toutes les huiles sont limpides de couleur jaune clair à jaune verdâtre pour les huiles extraites par solvant et de couleur verdâtre pour l'huile extraite par pression à froid.

On n'a pas noté de différence notable entre les valeurs de l'indice de réfraction des huiles extraites par les différentes méthodes. Ceci indique que l'état d'insaturation de ces huiles n'est pas affecté par les méthodes d'extraction utilisée.

L'analyse chimique a montré que les huiles extraites par l'éther éthylique et par pression à froid sont moins acides et peu oxydées. Les huiles extraites par l'hexane et par l'éther diéthylique sont plus acides et l'huile extraite par l'hexane étant la plus élevée. Les valeurs de l'indice de peroxyde des huiles extraites par solvant sont élevées par rapport à celles de l'huile extraite par pression à froid. La plus grande valeur est obtenue par l'extraction par l'hexane.

La teneur en substances insaponifiables de toutes les huiles extraites est relativement importante. Ce qui conforte l'huile des graines de figue de barbarie dans des usages à des fins cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Les huiles extraites par l'éther diéthylique et par pression à froid présentent les teneurs les plus élevées.

Notons enfin que les composés phénoliques sont beaucoup plus abondants dans l'huile extraite par l'éther diéthylique.

CONCLUSION

Cependant, la caractérisation des huiles extraites par les différentes méthodes n'est que partiel. Il serait intéressant de la compléter par l'analyse des acides gras et par l'analyse qualitative et quantitative des matières insaponifiables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] PONTILLON Ch. (1932). Contribution à l'étude physiologique des lipides du *Sterigmatocystis nigra*, Rev, Gén, Bot, 44.
- [2] GRAILLE J. (2003). Lipides et corps gras alimentaires. TEC & DOC. LAVOISIER, Paris.
- [3] <http://www.azaquar.com/doc/lipides-acides-gras-lipides-simples-et-complexes>.
- [4] SCHEIDECKER D, BOULOUX M. (1958). Extraction et dosage des lipides, TP de Physiologie Végétale, laboratoire : PHYSIOLOGIE VEGETALE, I.D.E.R.T, Pondy.
- [5] BLAVY P. (2010). Identification des éléments clefs du métabolisme des lipides et de leurs régulateurs, Thèse de Doctorat, Université Rennes 1.
- [6] WLS R A, PACHEPSKY WJ, RITCHE YA, (2003). Effect of soil organic carbon on soil water retention, GEODERMA, 116, 61-76.
- [7] AJANA H, PERRIN JL, PREVOT A. (1986). Essais de séparation des phospholipides des huiles végétales par HPLC, Comparaison avec CCM, Revue Française des corps gras, 1.
- [8] SOULIER J, FARINES M. (1992). Manuel des Corps Gras, édition TEC&DOC, LAVOISIER, Paris.
- [9] WOLFF JP. (1968). Manuel d'Analyse des Corps gras, édition AZOULAY, Paris.
- [10] MENSIER PH. (1957). Encyclopédie Biologie II. Dictionnaire des huiles végétales, Paris, VIème.
- [11] SEN CK, KHANNA S, ROY S. (2007). Tocotrienols in health and disease: The other half of the natural vitamin E family. Mol. Aspects Med, 28, 692–728.
- [12] DRAKE IM, DAVIES MJ, MAPSTONE NP, DIXON MF, SCHORAH CJ, WHITE KL, CHAMERS DM, AXON AT. (1996). Ascorbic acid may protect against human gastric cancer by scavenging mucosal oxygen radicals, Carcinogenesis, 17,559-562.
- [13] FICHE D'INFORMATION. (2002). Généralités corps gras, V-01.
- [14] TOUATI M. (1980). Etude de l'influence des traitements thermiques à caractère culinaire sur les propriétés physiques, chimiques et nutritionnelles de quelques huiles : tournesol, colza, mélange tournesol-colza et olive, Thèse d'ingénieur, INA.
- [15] WINSTON D, JACQUELINE A. (2001). Bêta-carotène, département de médecine interne, hôpital de Newton-Wellesley, université de Harvard et médecine intégratrice de rédacteur médical aîné, Boston.

- [16] BA K, TINE E, DESTAIN J, CISSE N, THONART P. (2010). Etude comparative des composés phénoliques, du pouvoir antioxydant de différentes variétés de sorgho sénégalais et des enzymes amylolytiques de leur malt. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 14(1), 131-139.
- [17] RIBEREAU-GAYON P. (1968). *Les composés phénoliques des végétaux*, Gauthier-Villars, Paris.
- [18] HERBERT RB. (1989). *The biosynthesis of secondary metabolites*. 2ème Edition. Chapman and Halle, 2, 11-115.
- [19] OWEN RW, MIER W, GIACOSA A, HULL WE, SPIEGELHALDER B, BARTSCH H. (2000). Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, sécoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem. Toxicol*, 38, 647-59.
- [20] BOUHADJRA K. (2011). Etude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge, thèse de magister, UMMTO.
- [21] OLLE M. (1996). *Analyse des corps gras*. Technique de l'Ingénieur, P5, P3325, Paris.
- [22] ITERG. (2003). *Rôle biologique et Nutritionnel des lipides et leurs principaux constituants*, Institut des corps gras, Pessac-France.
- [23] MARLENE F, VIERLING E. (2001). *Biochimie des aliments diététique du sujet bien portant*, sciences des aliments, 2^{ème} édition, doin éditeur, centre régional de documentation pédagogique d'aquitaine.
- [24] HELME JP. (1986). *Revue Française des corps gras*, The essential fatty acids, the importance of the long chain polyunsaturated fatty acids of the n-6 and n-3 families, Paris.
- [25] YOSHIDA Y, NIKI E, NOGUCHI N. (2003). Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: Chemical and physical effects. *Chem, Phys, Lipids*, 123, 63-75.
- [26] CHAPVILLE F, CHOUSER H. (1974). *Biochimie*.
- [27] OSZMIANSKI J, WOJDYLO A, LAMER-ZARAWSKA E, SWIADER K. (2007). Antioxidant tannins from, Rosaceae plant roots. *Food Chemistry*, 100 (2), 579-83.
- [28] JHONSON I. (1999). Antioxydants et anticancéreux. *Biofutur*, 186, 14-15.

- [29] MARTIN S, ANDRIANTSITOHAINA R. (2002). Cellular mechanism of vasculo-protection induced by polyphenols on the endothelium. *Ann. Cardiol. Angéiologie*, 51 (6), 304-15.
- [30] MELECCHI MI, MARTINEZ MM, ABAD FC, ZINI PP. (2002). Chemical composition of *Hibiscus tiliaceus* L. flowers : A study of extraction methods. *Journal of Separation Science*, 25, 86-90.
- [31] NGUYEN VAN C. (2010). Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurale ; applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ, Université de La Rochelle, Cedex.
- [32] <http://www.azaquar.com/doc/extraction-de-huile-brute>.
- [33] LEYBROS J, FREMEAUX P. (1990). Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés)*, J 2780.
- [34] GERIN M. (2002). Solvants industriels: Santé, Sécurité, Substitution, Edition Masson, Paris.
- [35] AGUILERA JM. (2003). Solid-liquid extraction. *Food Sciences and Technology*, 128, 35-55.
- [36] POIROT R. (2007). Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale, I.N. POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE.
- [37] MAFART P, BELIARD E. (2004). Génie industriel alimentaire - tome 2 : Techniques séparatives. 2^{ème} Edition, TEC&DOC, LAVOISRE, Paris.
- [38] SOVOVÁ H, KUCERA J, JEZ J. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂--II.Extraction of grape oil. *Chemical Engineering Science*, 49,415-420.
- [39] CANO MUNOZ G. (1976). Extracción de orujos de aceituna. Influencia de factores que afectan al rendimiento au aceite, *Grasas y Aceites*, 27, Fasc, 5.
- [40] SPARR ESKILSSON C, BJÖRKLUND E. (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902,227-250.
- [41] BIMBENET JJ, DUQUENOY A, TRYSTRAM G. (2007). Génie des Procédés Alimentaire, 2ème édition, Dunod , RIA éditions, Paris.
- [42] GUIGNARD JL. (1993). Abrégé de Botanique. Masson edition, Paris.
- [43] WALLACE R S, GIBSON A C. (1997). Evolution and systematics. Dans *cacti : biology and uses*. PS Nabel, 1-21.

- [44] SALGADO TT, MAUSETH JD. (1997). Shoot anatomy and morphology. Dans cacti : biology and uses. PS Nobel, 23-56.
- [45] ARBA M. (2000). les Opuntias à fruits comestibles dans certaines régions du Maroc. Dans IIème journée nationale sur la culture du cactus, El Kelaa Des Sraghna-Maroc.
- [46] LEUTTGE U. (1993). New Phytologist, 125 (1), 59-71.
- [47] HABIBI Y. (2004). Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie. Les Polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique. Universités Joseph Fourier et Cadi Ayyad.
- [48] HAMDY M. (1997). Bioprocess Eng, 17 (6), 387-391.
- [49] SAENZ C. (2002). Acta Horticulturae, 581, 253-263.
- [50] SHOOP MC, ALFORD E J, MAYLAND H F. (1977). J. Range Mgmt, 30, 12-16.
- [51] PALEVITCH D, INT J. (1994). Att. Comp. Med.
- [52] PARK EH, KAHNG JH, SANG HL, SHIN KH. (2001). Fitoterapia, 72 (3), 288-290.
- [53] Anonyme Table de composition des fruits exotiques. (1993). Dans Répertoire général des aliments, 122-124.
- [54] STINTZING FC, SCHIEBER A, CARLE R. (2001). Eur. Food Res. Technol, 212 (4), 396-407.
- [55] SAWAYA WN, KHALIL JK, AL-MOHAMMAD MM. (1983). Qual Plant. Plant Foods Hum. Nutr, 33(1), 91-97.
- [56] BARBAGALLO RN, SPAGNA G. (1999). Ind. Aliment, 38 (383), 815-817.
- [57] http://www.laboratoire-meraude.com./index.php?option=com_content&view=article&id=67&Itemid=150.
- [58] EL MANNOUBI I, BARREK S, SKANJI T, CASABIANCA H, ZARROUK H. (2009). Characterization of Opuntia ficus-indica seed oil from Tunisia. Chemistry of natural Compounds, 45 (5), 616-620.
- [59] MATTHÄUSA B, ÖZCANB MM. (2011). Habitat effects on yield, fatty acid composition and tocopherol contents of prickly pear (Opuntia ficus-indica L.) seed oils, Scientia Horticulturae, 131, 95-95.
- [60] CHOUGUI N, TAMENDJARI A, HAMIDJ W, HALLAL S, BARRAS A, RICHARD T, LARBAT R. (2013). Oil composition and characterisation of phenolic compounds of Opuntia ficus-indica seeds, Food Chemistry, 139, 796-803.

- [61] RAMADAN MF, MORSEL JT. (2003). Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.), Food Chemistry, 82, 339-345.
- [62] ENNOURI M, EVELYNE B, LAURENCE M, HAMADI A. (2005). Fatty acid composition and rheological behavior of prickly pear seed oils, Food Chemistry, 93, 431-437.
- [63] <http://www.nopaliane.com/huile-de-figue-de-barbarie-bio-pure-nopal,fr,4,PURE-NOPAL.cfm>.
- [64] <http://www.lecactusdemirleft.fr/Fiche%20technique.htm>.
- [65] [http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=3699 et 4077](http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=3699%20et%204077).
- [66] NORME FRANÇAISE HOMOLOGUEE NF T60-204 (1985). Détermination de l'acidité.
- [67] NORME FRANÇAISE HOMOLOGUEE NF T60-220 (1968). Détermination de l'indice de peroxyde.
- [68] NORME FRANÇAISE HOMOLOGUEE NF T60-206 (1968). Détermination de l'indice de saponification.
- [69] NORME FRANÇAISE HOMOLOGUEE NF T60-205 (1984). Détermination des matières insaponifiables.
- [70] CATALANO L, FRANCO I, DE NOBILI M, LEITA L. (1999). Polyphenols in olive mill waste waters and their depuration plant effluents: a comparaison of the Folin-Ciocalteu and HPLC methods. *Agrochimica*, 43, pp. 193-205.
- [71] CONSEIL OLEICOLE INTERNATIONAL (COI). (1996). Norme commerciale applicable à l'huile d'olive et à l'huile de grignons d'olive. COI/T. 15/NC n° 3/Rev. 7.
- [72] KARLESKIND A. (1992). Manuel des corps gras, édition Lavoisier. Paris.
- [73] MEZIANE S, MAMERI S. (2005). Etude des huiles de glands de deux variétés de chêne. *Science des aliments*, 25(3), 238-248.
- [74] BOSKOU D. (1996). Olive Oil. Chemistry and Technology. American Oil Chemist's Society. Press : champaign, IL, USA, 52-83.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Détermination de l'acidité

1-1 Réactifs

- Ether diéthylique
- Ethanol à 96 % en volume
- Hydroxyde de potassium à 0,1 N
- Phénolphtaléine (1 g dans 100 ml d'éthanol 96 %)

1-2 Mode opératoire

Le dosage de l'acidité consiste à mesurer la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser environ 4 gramme de la matière grasse en présence de 50 ml de mélange (25 ml d'éthanol à 96 % et 25 ml d'éther diéthylique) et d'un indicateur coloré (phénolphtaléine). La solution vire au rose pour un volume de KOH correspondant à l'équilibre acido-basique.

ANNEXE 2 : Détermination de l'indice de peroxyde

2-1 Réactifs

- Chloroforme
- Acide acétique cristallisable
- Solution aqueuse saturée d'iodure de potassium récemment préparée
- Thiosulfate de sodium à 0,01 N
- Empois d'amidon (1g dans 100 ml d'eau)

2-1 Mode opératoire

Nous pesons environ 1 g d'huile dans un erlenmeyer de 250 ml auquel nous ajoutons 10 ml de chloroforme et 15 ml d'acide acétique et 1 ml d'une solution aqueuse saturée d'iode de potassium. Nous agitons pendant une minute et nous mettons à l'obscurité pendant 5mn. Nous ajoutons 75 ml d'eau distillée en agitant rigoureusement et quelques gouttes d'empois d'amidon. Le dosage se fait alors avec une solution de thiosulfate de sodium 0,01 N. Un essai à blanc sans l'huile est effectué parallèlement au premier essai.

ANNEXE 3 : Détermination de l'indice de saponification

3-1 Réactifs

- Hydroxyde de potassium environ 0,5 N dans l'éthanol à 96 %
- Acide chlorhydrique, solution aqueuse à 0,5 N

- Phénolphtaléine indicateur coloré (solution à 1 g dans 100 ml d'éthanol à 96 %)

3-2 Mode opératoire

Nous pesons environ 2 g d'huile dans un ballon de 250 ml, nous ajoutons 25 ml de solution éthanolique de KOH. Nous adaptons au réfrigérant le ballon contenant la prise d'essai et KOH, l'ensemble portent à l'ébullition en agitant de temps en temps. Après 1 h nous arrêtons le chauffage et nous titrons la solution savonneuse encore chaude avec HCl à 0,5 N en présence de phénolphtaléine. Nous effectuons en parallèle un essai à blanc sans l'huile.

ANNEXE 4 : Détermination des substances insaponifiable

4-1 Réactifs

- KOH solution aqueuse environ 0,5 N
- KOH solution environ N dans l'éthanol à 96 %
- Ether diéthylique
- Acétone
- Ethanol à 96 %
- KOH solution éthanolique à 0,1 N
- Phénolphtaléine (1 g dans 100 ml d'éthanol à 96 %)

4-2 Mode opératoire

4-2-1 Saponification

Nous pesons environ 5 g d'huile dans un ballon de 250 ml, nous ajoutons 50 ml de la solution éthanolique de KOH à N. Nous adaptons le réfrigérant à reflux et nous laissons bouillir pendant 1 h. Nous arrêtons le chauffage et nous ajoutons environ 100 ml d'eau distillée en agitant.

4-2-2 Extraction

Après refroidissement, nous transvasons le contenu de ballon dans une ampoule à décanter, nous rinçons le ballon avec environ 100 ml d'éther diéthylique. Nous agitons pendant une minute et nous laissons reposer jusqu'à séparation complète des deux phases. Nous recueillons la phase savonneuse dans une autre ampoule à décanter.

Nous répétons l'extraction de la phase savonneuse deux fois encore, nous utilisons à chaque fois environ 100 ml d'EE. Nous rassemblons les trois extraits éthérés dans une seule ampoule à décanter et en lavant successivement environ 40 ml d'eau distillée puis 40 ml de la

solution aqueuse de KOH à 0,5 N à nouveau 40 ml d'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de coloration rose en présence de phénolphthaléine.

Nous transvasons la phase étherée dans un ballon en faisant évaporer l'éther diéthylique par distillation sur bain d'eau bouillante. Nous ajoutons environ 5 ml d'acétone et nous éliminons complètement le solvant volatil. Nous terminons le séchage à l'étuve à 103 °C pendant 15 mn, nous pesons le ballon après refroidissement dans un dessiccateur. Nous répétons le séchage, refroidissement et pesée jusqu'au poids constant de ballon.

ANNEXE 5 : Détermination de la teneur en composés phénoliques

5-1 Réactifs

- Hexane pur
- Méthanol pur
- Eau distillée
- Réactif de Folin-Ciocalteu (FC)
- Acide gallique, solution standardisée de concentration pondérale égale à 0,4 g/l
- Solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 saturée

5-2 Mode opératoire

5-2-1 Extractions

A une solution de 2 g, environ de chaque huile, plus 10 ml d'hexane bien mélangée au vortex, 10 ml du mélange méthanol-eau (6/4 : v/v) sont ajoutés, et l'ensemble est mélangé à son tour au vortex. Le volume total subit une séparation par centrifugation. La phase inférieure est recueillie, tandis qu'un second mélange méthanol-eau est ajouté à la phase supérieure, tout en répétant le processus de centrifugation. Cette fois-ci, le solvant inférieur est additionné au volume obtenu.

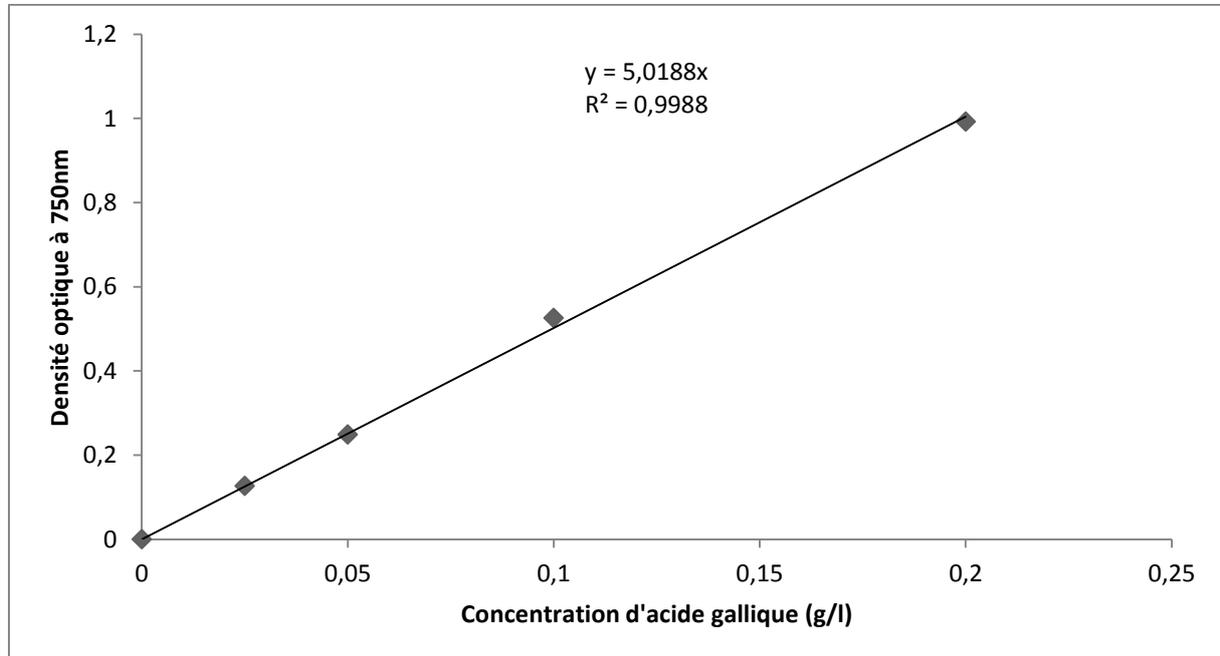
5-2-2 Dosage

Nous déterminons d'abord la courbe d'étalonnage (figure 12) : nous diluons la solution standardisée d'acide gallique de manière à avoir les concentrations suivantes : 0,2 – 0,1 – 0,05 et 0,025 g/l. nous diluons 0,5 ml de chacune de ces solutions dans 10 ml d'eau distillée puis nous ajoutons 0,5 ml du réactif FC et nous laissons reposer trois minutes. Nous ajoutons ensuite 1 ml de la solution saturée de Na_2CO_3 , la couleur bleue commence à apparaître. Après 1 h, nous mesurons la densité optique de ces solutions avec

un spectrophotomètre UV-Visible de type (MEDLINE SCIENTIFIC LIMITED, MD-2000 UV, Angleterre).

à 750 nm.

Figure 12 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques



Pour déterminer la teneur des composés phénolique des huiles des GFB, nous prenons 0,5 ml de chaque extrait et en lui effectuant les mêmes opérations que celles employées pour les solutions diluées d'acide gallique.

La teneur en composés phénoliques de chaque huile a été alors calculée à partir de la courbe d'étalonnage et exprimée en milligrammes par grammes de l'huile équivalent en acide gallique.