



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



INSTITUT D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR D'ANTSIRABE

VAKINANKARATRA

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS

**Mémoire en vue de l'obtention du Diplôme de Licence en
Sciences et Techniques de l'Environnement**

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE
CHIMIQUE ET ALIMENTAIRE DE
L'HUILE DE PEPIN DE RAISIN**



Présenté par : RAFALIMANANA Ifaharantsoa Sederaniaina

Encadreur : Mr RAZAFIMANDEFITRA André

Soutenu le : 04 Avril 2017

Promotion : 2016



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



INSTITUT D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR D'ANTSIRABE

VAKINANKARATRA

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS

**Mémoire en vue de l'obtention du Diplôme de Licence en
Sciences et Techniques de l'Environnement**

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE
CHIMIQUE ET ALIMENTAIRE DE
L'HUILE DE PEPIN DE RAISIN**



Présenté par : RAFALIMANANA Ifaharantsoa Sederaniaina

Président : M. ANDRIANARISON Edouard, Professeur

Encadreur de Mémoire : Mr RAZAFIMANDEFITRA André

Examineurs : 1-Mme ROBIJAONA Baholy, Professeur

2- M. RABEHARITSARA Andry Tahina, Maître de Conférences

3- Mme RATSIMBA Marie Hanitra, Maître de Conférences

Remerciement

Tout d'abord je tiens à remercier DIEU pour m'avoir donnée la santé, la force, le courage et la persévérance tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude à :

- Monsieur RAJAONARISON Eddie Franck, Directeur de l'Institut d'Enseignement Supérieur Antsirabe Vakinankaratra
- Monsieur RANDRIANA Nambinina Richard Fortuné, Chef de département de Génie des Procédés Chimique et Industriels
- Monsieur RAZAFIMANDEFITRA André, Enseignant qui m'a guidé tout au long de mon travail. Son expérience et ses nombreux conseils me furent d'une aide précieuse.
- Le président et tous les membres de jury
- Tous les enseignants au sein du Département Génie Chimique
- Tout le personnel administratif et technique à l'Université ; qui m'ont permis de poursuivre mes études au sein de cette honorable Université.
- Tous les personnels et techniciens du laboratoire en Génie Chimique et du Laboratoire de contrôle des Pesticides

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à mes parents et mes frères pour le soutien moral, financier et matériel qu'elles m'ont apporté.

J'accorde également ma reconnaissance à toute ma famille. Enfin, un grand merci à toutes les personnes, de près ou de loin, amis et collègue ayant contribuées à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Partie 1. Etudes bibliographiques

- I. PRESENTATION DE LA MATIERE VEGETALE**
- II. Généralités sur les huiles**
- III. Les différents modes d'obtention des huiles**
- IV. Les modes des déterminations des caractéristiques physico-chimiques**
- V. Analyse chromatographique de l'huile [8]**
- VI. Norme CODEX STAN 210 de l'huile de pépin de raisin [10]**
- VII. L'huile de Soja « Glycine Max » [11]**
- VIII. L'utilisation de l'huile de soja**

Partie 2. Etudes experimentales

- I. Méthodes d'extraction d'huile de pépin de raisin**
- II. Résultats des analyses**
- III. Analyse chromatographique en phase gazeuse**
- IV. Vertus de l'huile de pépin de raisin**

Partie 3. Etude comparative sur l'huile de pépin de raisin et l'huile de soja

- I. Comparaison de l'huile de soja et l'huile de pépin de raisin**
- II. Sur le domaine médicinal, gastronomique et cosmétologie**

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeur nutritive pour 100g de raisins frais rouges	7
Tableau 2 : Quantité des Vitamines et minéraux pour 100g de raisin	7
Tableau 3 : Principaux acides gras identifiés dans les huiles et graisses	11
Tableau 4 : Composition de quelques lipides alimentaires en acides gras.	14
Tableau 5 : composition en acide gras de l'huile de soja.....	26
Tableau 6 : Rendement en huile de pépin de raisin	34
Tableau 7 : Résultat de l'indice d'iode	36
Tableau 8 : Présentation du résultat GPG.....	40
Tableau 9 : Comparaison des acides gras et le rendement pour les deux huiles .	44
Tableau 10 : Comparaison du rendement des deux huiles.....	44

Liste des figures

Figure 1 : Présentation de la vigne [3]	5
Figure 2 : Répartition de fruit de raisin [4]	6
Figure 3 : Coupe de la pulpe du raisin [7]	8
Figure 4 : Représentation des faces et coupe transversal du pépin de raisin [1] ...	8
Figure 5 : Classification des lipides	9
Figure 6 : Constitution d'un soxhlet	15
Figure 7 : Un refractomètre	19
Figure 8 : Aspect général de la plante de soja et le fruit qui est une gousse qui contient les graines [11]	25
Figure 9 : Pépin de raisin broyé	29
Figure 10 : Montage de soxhlet pour l'extraction	31
Figure 11 : Chauffage du ballon	31
Figure 12 : Filtration de l'hexane contenant les substances extraites	33
Figure 13 : Rotavapor	33
Figure 14 : Huile brute obtenue après évaporation du solvant	34
Figure 15 : Profil chromatographique de pépin de raisin	39
Figure 16 : Exemples de produits cosmétiques et dermatologiques (huiles de soins pour les mains, le corps, les visages, et huile de bain)	41
Figure 17 : Exemple de l'huile de pépin de raisin en gastronomie	42
Figure 18 : Diagramme représentant la quantité des acides gras dans les deux huiles	44

Glossaires et abréviations

Antioxydants : ce sont des molécules naturellement présentes dans de nombreux aliments et qui ont une fonction de capteur des radicaux libres responsables entre autres du vieillissement des cellules.

Marc : c'est l'ensemble résidus secs résultants du pressurage ou du foulage des raisins

Vignoble : c'est le terrain où sont plantées les vignes

Siccative : c'est une substance qui joue un rôle de catalyseur en accélérant le séchage ou durcissement d'un matériau tel une huile ou une peinture à base d'huile

°C : degré Celsius

% : pourcent

mm : millimètre

ml : millilitre

g : gramme

kg : kilogramme

kcal : kilocalorie

µl : microlitre

µm : micromètre

ND : non-déecté

AG : Acide gras

AGS : Acide gras saturé

AGE : Acide gras essentiel

AGPI : Acide gras polyinsaturé

AGMI : Acide gras mono insaturé

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

FID : Flame Ionization Detector

LCE : Longueur de Chaîne Equivalente

UV : Ultra-violet

OPC : Oligo-proanthocyanidine

INTRODUCTION

Les raisins sont une source nutritive importante dans de nombreux pays à travers le monde. Dégusté comme fruit, jus, et présent sous de nombreuses formes de vin, les raisins se sont imposés comme un aliment de base dans de nombreuses cultures. Cependant, de récentes études ont révélé que ce n'est pas seulement le fruit qui doit valoriser, mais également le pépin de raisin. Nous pouvons également extraire de l'huile à partir de ses pépins.

Lorsqu'on mange ce fruit si bénéfique qu'est le raisin, on a la tendance à jeter les pépins et à ne consommer que la pulpe. Cependant, il faut savoir que les pépins sont plus nutritifs que le fruit en lui-même. Ils sont petits, mais contiennent des nombreuses propriétés. L'importance du pépin de raisin sur la santé comprend: l'amélioration de la santé cardiovasculaire, la limitation du vieillissement du cerveau, le rajeunissement de la peau. Ce sont quelques-uns des nombreux avantages que peut offrir une supplémentation en pépin de raisin. De nombreuses études ont révélé que ces effets pouvaient être démontrés scientifiquement.

Ainsi, le thème de cette étude est : « Contribution à l'étude chimique et alimentaire de l'huile de pépin de raisin ». Ce travail concerne dans le but de la valorisation de pépin de raisin. La question qui se pose est donc : « Quels sont les importants composants de l'huile de pépin de raisin ? ».

L'étude comportera trois parties :

La première partie consiste à représenter la matière végétale

La deuxième partie sera concernée à l'extraction de l'huile de pépin de raisin et analyse.

La troisième partie est l'étude comparative et résultat de l'huile de pépin de raisin avec l'huile de soja

PARTIE 1. ETUDES

BIBLIOGRAPHIQUES

I. PRESENTATION DE LA MATIERE VEGETALE

I.1. Le raisin [1]

I.1.1. *Historique*

Le raisin est l'une des plantes les plus anciennement utilisées, il est présent depuis des millénaires dans de nombreuses régions du monde. Le raisin est sans doute le fruit le plus anciennement connu et dont parle la Bible, après la pomme, en raison de son jus qui réjouit le cœur de l'homme. Environ 80% des raisins sont utilisés pour la fabrication du vin et le reste est consommable à table. Le reste de fabrication du vin c'est-à-dire le pépin peut être recyclé pour obtenir de l'huile. Le raisin est une baie classée dans le groupe des fruits charnus à pépins.

Le raisin est le fruit de la vigne. Le raisin de la vigne cultivée est un des fruits les plus cultivés, avec 68 millions de tonne produite en 2010 derrière les agrumes et les pommes. Cette dernière se compose de trois constituants : la pellicule, la pulpe et les pépins de raisin.

En général, la rafle représente de 3 à 6% de la grappe mûre, la baie en constitue de 94 à 97%. La pulpe représente 75 à 85% du poids des baies, les pellicules de 15 à 20% et les pépins de 3 à 6%. Les résidus de raisin engendrés par le pressurage sont appelés marcs de raisin et se composent en général de 3% de rafles, de 70 à 80% de pellicules et de résidus de pulpes et de 15 à 25% de pépins. En France, le principal triturateur de pépins est le groupe Grandes Huileries Mediaco (GHM), dont l'unité traite environ 50 000 tonnes de pépins de raisins par an.

I.1.2. Classification botanique de la vigne [2]

La classification de la vigne est la suivante :

- Règne : Plantae
- Sous-règne : Trancheobionta
- Classe : Magnoliopsida
- Sous-classe : Rosidae
- Ordre : Rhamnales
- Famille : Vitacées
- Genre : Vitis
- Division : Magnoliophyta
- Espèce : *Vitis Vinifera*
- Variété : Vigne
- Nom vernaculaire malagasy : Voaloboka

I.1.3. Description botanique [2]

Grâce à son système racinaire puissant, la vigne peut s'implanter dans des terrains très ingrats. A l'état spontané, la vigne est une liane grâce à ses tiges sarmenteuses et à ses grilles, elle peut s'accrocher à des supports très divers.

- Les racines

Le système racinaire a pour fonction principale de puiser dans le sol l'eau et les matières minérales nécessaires à la vigne. L'extension des racines se fait dans toutes les directions et à une profondeur parfois considérable (jusqu'à 6 m)

- Les tiges et les rameaux

Le tronc, grêle et flexible est recouvert par les vieilles écorces qui se détachent en lanières. Il se ramifie en plusieurs bras sur lesquels se développent les rameaux. Le rameau de vigne est une tige renflée au niveau des nœuds ou mérithalles qui sont d'autant plus longs que la croissance est active. Les organes portés par le rameau s'insèrent au niveau des nœuds. La longueur d'un sarment peut atteindre 8 à 10 m.

- Les feuilles

Les feuilles disposées selon un plan unique sont alternes et opposées. Tous les nœuds portent des feuilles et des bourgeons. Les grappes ou les vrilles sont insérées à l'opposé des feuilles.

Dans l'espèce *Vitis vinifera*, si un nœud porte une grappe ou une vrille, le suivant en est dépourvu.

- Les fleurs

Les fleurs de vigne sont groupées en une inflorescence dont la charpente est très ramifiée et qui porte de 100 à 200 fleurs ou plus. Après la floraison, la fleur devient une baie ou grain de raisin et l'inflorescence se transforme en grappe. Les pétales soudés à leur sommet forment un capuchon vert, qui se détache à sa base lors de la floraison.

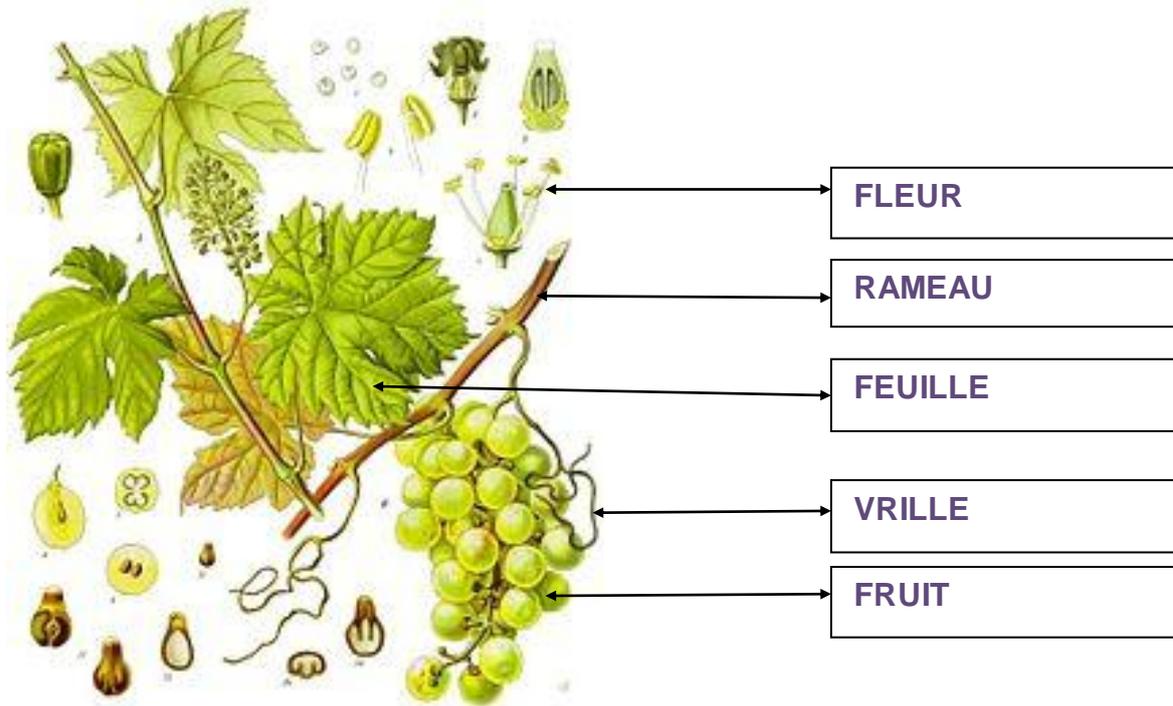


Figure 1 : Présentation de la vigne [3]

- Les vrilles

Ont une origine anatomique et une disposition identique à celles des inflorescences ; on trouve toutes les formes intermédiaires entre ces deux organes. Les vrilles s'enroulent aux supports naturels ou aux matériaux de palissage, permettant une fixation des rameaux.

- Les fruits

Ce sont les graines de raisin qui présentent selon le cépage de différences de forme : globuleuse, elliptique, ovoïde. La couleur varie également selon le cépage, mais aussi selon l'ensoleillement : verte, dorée, rose, noire.

Les différentes parties du grain de raisin sont :

- La pellicule ou peau enveloppe le fruit. Elle est recouverte d'une poussière cireuse : la pruine
- La pulpe généralement incolore sauf chez les cépages tenturiers. Les cellules de la pulpe renferment le moût ou jus de raisin

- Le pépin

- Les pépins ou graines sont au nombre de 1 à 5 en général. Ils sont reliés au pinceau, ensemble de vaisseaux qui alimentent le fruit.

- Composition du fruit de raisin

La grappe de raisin (fruit) est constituée de deux parties : la rafle, qui en est la charpente et le fruit dit grain ou baie de raisin.

La rafle se compose :

D'un axe central ; le pédoncule, sur lequel se rattachent les pédicelles. La rafle peut se résumer à l'ensemble des parties vertes d'une grappe de raisin.

Le grain se compose :

Le grain est entouré par une peau, la pellicule recouverte par une matière cireuse : la pruine.

La pulpe, gorgée de jus, forme l'intérieur du grain qui renferme également les pépins.

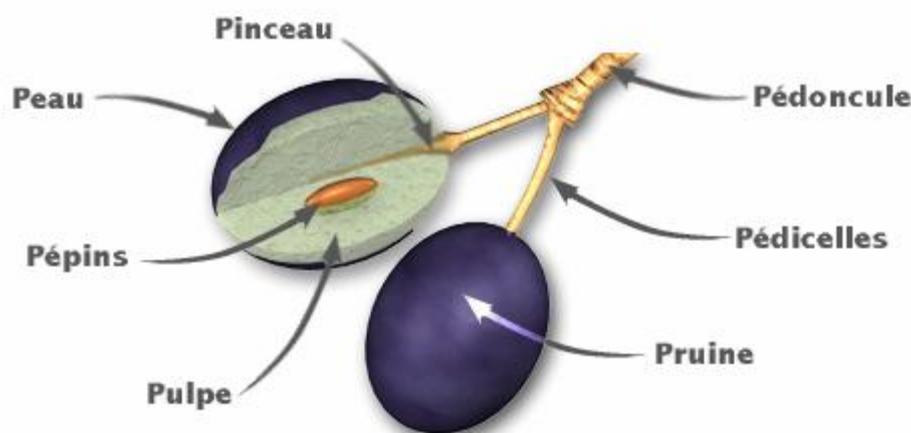


Figure 2 : Répartition de fruit de raisin [4]

1.1.4. Exigences écologiques de la vigne

- Besoins en température

La température optimale varie de 15 à 18°C. La production est meilleure dans les régions fraîches que chaudes.

- Besoins en pluviométrie

En dessous de 1.100 mm, les plants deviennent rabougris et sont attaqués par les champignons tels que le mildiou et l'oïdium

Les régions propices à la viticulture sont celles allant de Betroka à Tampoketsa

- Besoins en insolation

Elle varie de 1.500 à 1.600 heures durant l'année dont 1.200 heures durant la période de végétation.

- Besoins en sols

Choisir un sol meuble, profond, exposé au soleil, latéritique, pH : 8 à 8,5

I.1.5. Valeur nutritionnelle du raisin [5]

Le tableau ci-dessous récapitule les différents nutriments du raisin :

Tableau 1 : Valeur nutritive pour 100g de raisins frais rouges

Energie	Protéine	Lipide	Glucide	Fibre alimentaire	Eau
87Kcal	0.63g	0.35g	17.15g	0.9g	81.3g

Source : Encyclopédie des aliments

Tableau 2 : Quantité des Vitamines et minéraux pour 100g de raisin

VITAMINES		MINÉRAUX	
Vitamine A	5 µg	Potassium	191 mg
Béta-carotène	59 µg	Phosphore	10 mg
Alfa-carotène	1 µg	Calcium	14 mg
Vitamine B1	0.092 mg	Sodium	2 mg
Vitamine B3 (Niacine)	0.35 NE	Magnésium	5 mg
Vitamine B5	0.024 mg	Fer	0.29 mg
Vitamine B6	0.11 mg	Zinc	0.04 mg
Folates totaux	4 µg	Cuivre	0.04 mg
Vitamine C	4 µg	Manganèse	0.718 mg
Vitamine E (tocophérols)	0.19 mg	Sélénium	0.1 µg
Vitamine K	14.18 µg		
Lutéine et zeaxanthine	72 µg		

Source : Encyclopédie des aliments

I.2. Le pépin de raisin [6]

Le pépin de raisin se trouve à l'intérieur du fruit de raisin, une praline constitue un à cinq pépins. En générale sa forme est un peu ovale, arrondi à la base et se pointu vers le haut.

Il se divise en 5 parties : enveloppe externe, enveloppe moyenne, enveloppe interne, albumen et embryon.



Figure 3 : Coupe de la pulpe du raisin [7]

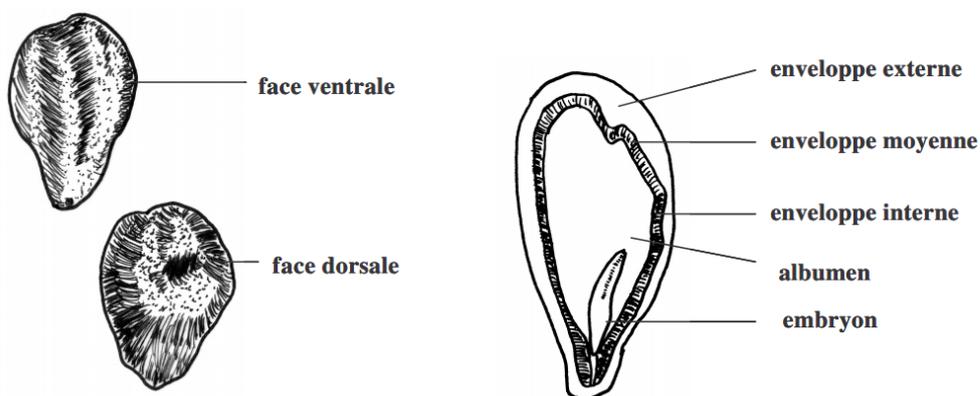


Figure 4 : Représentation des faces et coupe transversal du pépin de raisin [1]

II. Généralités sur les huiles

II.1. Les lipides [7] [8] [9]

II.1.1. Définition :

Les lipides sont des substances naturelles, esters d'acides gras et d'un alcool ou un polyol. Ce sont des Constituants des structures cellulaires comme les phospho- et les glycolipides membranaires, éléments de revêtement comme les cires ou les cutines, ce sont aussi des substances de réserve, des sources d'énergie cellulaire. Ces lipides – on dit aussi « corps gras ».

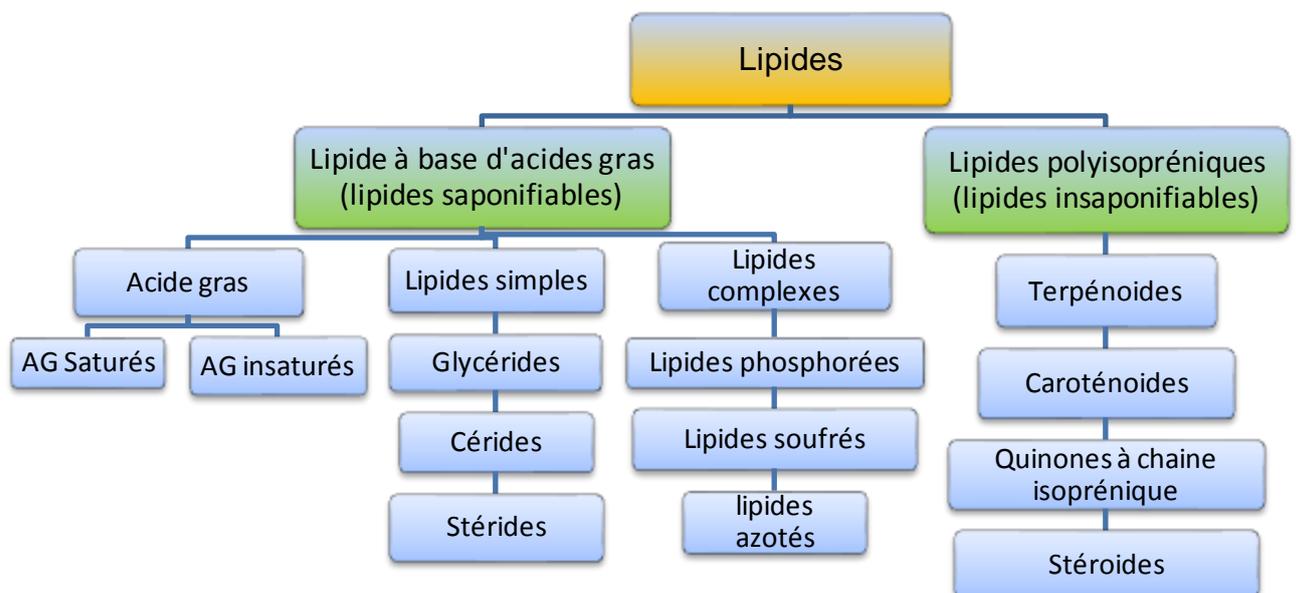
Les lipides sont des substances hydrophobes et parfois et amphiphiles, soluble dans les solvants organiques apolaires ou un peu polaire, non volatiles : on parle d'huiles « fixes », par opposition l'huile « essentielles »

C'est une molécule de glycérol estérifiée par 3 molécules d'acides gras qui sont des acides carboxyliques aliphatiques ayant une longue chaîne et ayant normalement un nombre pair de carbone.

II.1.2. Classification des lipides

On classe les lipides en deux grandes catégories : les lipides à bases d'acide gras et les lipides à base d'isoprène

Figure 5 : Classification des lipides

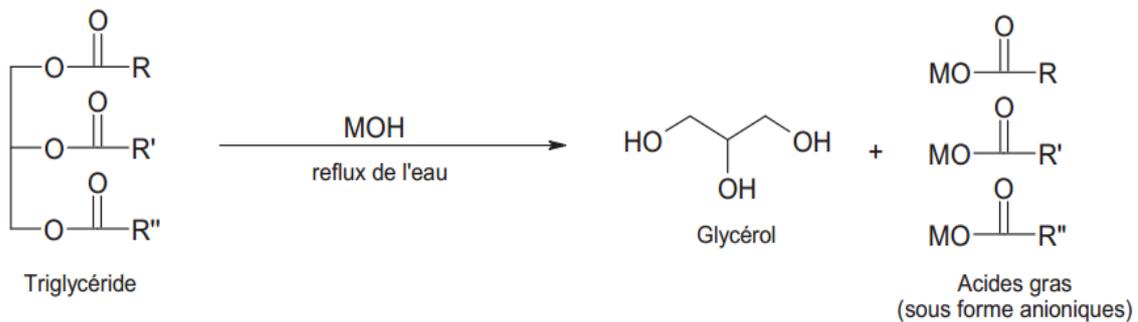


II.2. Les acides gras [7]

Les esters d'acide gras d'huiles végétales sont obtenus à partir de la réaction entre un alcool et les acides gras provenant des huiles végétales.

L'hydrolyse d'un triglycéride donne accès à trois acides gras, identique ou non, et un triol, le glycérol. Cette réaction peut être catalysée par un acide, une base ou une enzyme mais peut aussi être non-catalytique, en présence uniquement d'eau, à température et pression appropriées.

Classiquement, l'hydrolyse est effectuée en présence d'une solution soude ou de potasse concentré à chaud (90°C-100°C). Les acides gras sont alors obtenus par acidification du milieu réactionnel.



Saponification d'un triglycéride (M= Na⁺ ou K⁺) (TH2009)

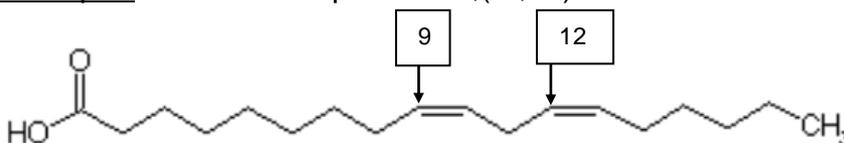
II.2.1. Nomenclature

Il existe deux notations admises pour les acides gras : la notation biochimique et la notation chimique.

➤ La notation chimique

La numérotation se fait à partir de l'extrémité de la chaîne carbonée et on mentionne la position de toutes les insaturations et les substituants rattachés à la longue chaîne.

Exemple : Acide linoléique C18:2,(9,12)



Sens de la lecture

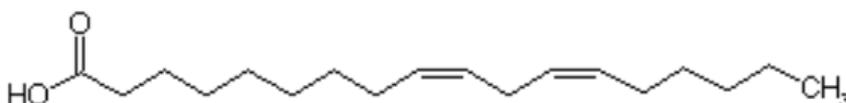
➤ **La notation biochimique**

La numérotation se fait en sens inverse c'est-à-dire comptée à partir du méthyl terminal.

C_n : X ω YZ

- n : est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée
- ω : symbolise les liaisons chimiques
- X : le nombre d'insaturation
- Y : la position de la première insaturation comptée à partir du méthyl terminal ω .

Exemple : Acide linoléique C₁₈ : 2 ω 6



Les principaux acides gras identifiés dans les huiles sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau 3 : Principaux acides gras identifiés dans les huiles et graisses

Nomenclature	Appellations communes	Appellations scientifiques
C4:0	Butyrique	Butanoïque
C6:0	Caproïque	Hexanoïque
C8:0	Caprylique	Octanoïque
C10:0	Caprique	Décanoïque
C12:0	Laurique	Dodécanoïque
C14:0	Myristique	Tétradécanoïque
C16:0	Palmitique	Hexadécanoïque
C16:1	Palmitoléique	Hexadéc-9-énoïque
C18:0	Stéarique	Octadécanoïque
C18:1	Oléique	Octadéc-9-énoïque
C18:1	Pétrosélinique	Octadéc-6-énoïque
C18:2	Linoléique	Octadéca-9,12-diénoïque
C18:3	α -Linoléinique	Octadéca-9,12,15-triénoïque
C18:3	γ -Linoléinique	Octadéca-6,9,12-triénoïque
C20:0	Arachidique	Eicosanoïque
C20:1	Gadoléique	11-Eicosanoïque
C20:3	Dihomo- γ -Linoléinique	Eicosa-9,12,15-triénoïque
C20:3	-	Eicosa-5,8,11-triénoïque
C20:4	Arachidonique	Eicosa-5,8,11,14-tétraénoïque
C20:5	-	Eicosa-5,8,11,14,17-pentaénoïque
C22:0	Béhénique	Docosanoïque
C22:1	Erucique	Doco-13-sénoïque
C24:0	Lignocérique	Tétracosanoïque
C24:1	Nervonique	15-Tétracosénoïque

Source : Répertoire générale des aliments

Les acides gras peuvent être saturés ou insaturés (mono-insaturés ou polyinsaturés). Pour les insaturés, les doubles liaisons se succèdent selon un motif 1,4-diéniq ue et la configuration est en Z.

II.2.2. Les propriétés des acides gras fréquemment rencontrés dans les huiles végétales [8]

- L'acide oléique

Synthétisé par l'organisme à partir de l'acide stéarique donc il n'est pas très essentiel dans la composition des huiles mais augmente son taux dans le corps. Il participe au renforcement du film hydrolipidique qui aide la peau à conserver à son élasticité et sa souplesse .Il possède également des vertus réparatrices et cicatrisantes.

- L'acide Palmitique

Un composant important de la barrière cutané e et de la couche acide de la peau. Il a des pouvoirs émollients, émulsifiants et nettoyants dans les cosmétiques.

- Les acides Linoléiques

De la famille de l'oméga-6, comme l'homme ne sait pas à synthétiser, donc il est indispensable car son manque cause plusieurs dégâts : perte hydrique cutané e, chute des cheveux, cette liste n'est pas exhaustive. En revanche l'acide linoléique

II.2.3. Les acides gras les plus abondants dans l'alimentation [5]

Les acides gras les plus abondants dans l'alimentation sont les acides gras à chaîne droite comportant un nombre pair d'atomes de carbone. Leur classification se fera selon deux critères:

- Selon la longueur de la chaîne carbonée

Les longueurs des chaînes couvrent un large éventail, depuis un acide à 4 atomes de carbone contenu dans le lait jusqu'aux acides gras à 30 atomes de carbone qu'on trouve dans certaines huiles de poissons. Ainsi, on distingue:

- Les acides gras à chaîne courte comportant 4 à 8 atomes de carbone;
- Les acides à chaîne moyenne comportant 8 à12 atomes de carbone;
- Les acides gras à chaîne longue comportant 14 à18 atomes de carbones;
- Les acides gras à chaîne très longue renfermant 20 atomes de carbones et plus.

Cette classification présente l'avantage de recouper des différences concernant les caractéristiques physiques, métaboliques et fonctionnelles des acides gras.

Ainsi, les acides gras alimentaires à chaîne courte et moyenne sont directement résorbés vers le sang au cours de la digestion, alors que les acides gras à chaîne longue et très longue devront préalablement emprunter la voie lymphatique.

Cette ségrégation est due à des différences de solubilité dans l'eau des acides gras selon la longueur de leurs chaînes. De même, les acides gras alimentaires à chaîne courte et moyenne constituent uniquement une source d'énergie pour l'organisme humain, alors que les acides gras à chaîne longue et très longue ont en plus un rôle dans l'élaboration structural des membranes cellulaires et exercent, pour certains d'entre eux, des fonctions biologiques spécifiques.

- Selon le degré d'insaturation de la chaîne carbonée

Le nombre de double-liaison détermine trois groupes d'acides gras:

➤ **Les acides gras saturés (AGS) :**

Dans un acide gras saturé chaque atome de carbone a ses 4 valences engagées dans des liaisons avec d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène (ou d'oxygène pour le carbone du groupement carboxyle).

Les principaux acides saturés dans les huiles végétales sont l'acide palmitique (C 16) et l'acide stéarique (C 18), accessoirement les acides myristiques (C 14) et lauriques (C 12).

➤ **Les acides gras mono-insaturés (AGMI)**

Il s'agit d'acides gras dans lesquels deux atomes de carbone adjacents de la chaîne ont chacun une valence libre, non saturée, qu'ils mettent en commun de telle sorte que deux atomes de carbones soient réunis par une double-liaison.

Les principaux acides gras mono-insaturés dans les huiles végétales sont l'acide palmitoléique (C16) et surtout l'acide oléique (C18) qui représente 30 % des acides gras fournis par l'alimentation. Dans la plupart des acides gras mono-insaturés alimentaires, la double-liaison se situe entre les carbones 9 et 10.

➤ Les acides gras polyinsaturés(AGPI)

Ce sont les acides gras à 18, 20, et 22 atomes de carbone qui présentent dans leurs chaînes deux ou plusieurs doubles liaisons séparées par un groupement méthylène (CH₂). Les principaux AGPI sont l'acide linoléique (18 : 2), l'acide linoléique (18 : 3) et l'acide arachidonique (20 : 4).

➤ Acides gras essentiels (AGE)

Les acides gras essentiels appartiennent aux groupes des acides gras polyinsaturés(AGPI); mais tous les AGPI ne sont pas essentiels. Ils sont indispensables à l'homme qui ne peut ni s'en passer, ni les synthétiser. Ces AGE sont alors apportés par l'alimentation. Ce sont les acides linoléique, alpha linoléique et arachidonique. Chez l'homme et les animaux supérieurs, l'acide linoléique et l'acide alpha-linoléique ne peuvent être synthétisés in vivo, mais il y a allongement de la chaîne et désaturation entre le carboxyle et la première insaturation menant à l'acide arachidonique

Tableau 4 : Composition de quelques lipides alimentaires en acides gras.

	CHAINES COURTES & MOYENNES					CHAINES LONGUES ET TRES LONGUES									
	SATUREES					SATUREES					INSATUREES				
	4 : 0	6 : 0	8 : 0	10 : 0	12 : 0	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	16:1 (n-7)	18:1 (n-9)	18:2 (n-6)	18:3 (n-3)	22:1 (n-9)
GRAISSE DE LAIT	4	2	1	2	4	11	30	10	-	-	2	25	2	3	-
HUILE DE COPRAH	-	1	8	7	45	18	10	3	-	-	-	6	2	-	-
HUILE DE PALMISTE	-	-	2	3	40	16	8	2	-	-	-	16	3	-	-
HUILE DE PALME	-	-	-	-	≤1	3	45	4	-	-	-	39	9	-	-
HUILE D'ARACHIDE	-	-	-	-	-	-	10	3	2	3	-	60	21	-	-
HUILE DE TOURNESOL	-	-	-	-	-	-	6	5	-	-	-	23	65	-	-
HUILE DE MAIS	-	-	-	-	-	-	11	2	-	-	-	28	59	-	-
HUILE DE PEPINS DE RAISIN	-	-	-	-	-	-	7	4	-	-	-	18	70	-	-
HUILE DE SOJA	-	-	-	-	-	-	10	4	-	-	-	21	56	7	-
HUILE DE COLZA	-	-	-	-	-	-	5	2	1	-	-	57	22	9	2
HUILE D'OLIVE	-	-	-	-	-	-	13	2	-	-	1	70	10	-	-

Source : Les corps gras : entre tradition et modernité

III. Les différents modes d'obtention des huiles

III.1. Extraction par presse

On peut obtenir les huiles par presse mécanique à froid ou à chaud

III.2. Extraction en discontinue par solvant ou macération

La macération est un procédé qui consiste à laisser séjourner un solide dans un liquide froid pour en extraire les composés solubles, ou bien pour qu'il absorbe ce liquide afin d'en obtenir des substances, pour le conserver ou pour qu'il s'y décompose.

C'est une technique au cours de laquelle on immerge longuement des matières végétales ou animales dans un liquide froid afin d'en extraire les espèces chimiques solubles dans ce liquide.

III.3. Extraction en continue par solvant au soxhlet

Un extracteur de soxhlet (ou appareil de soxhlet) est une pièce de verrerie utilisé en chimie analytique et chimie organique qui permet de faire l'extraction par solvant continue d'une espèce chimique contenant une poudre solide. Cet appareil porte le nom de son inventeur Fanz von Soxhlet. Le « soxhlet » est un dispositif en verre qui permet l'extraction par solvant d'une substance. Il est constitué d'un ballon, l'extracteur et un réfrigérant. L'extracteur est un réservoir qui possède un système de tube pour sa vidange par siphonage et une cartouche cellulosique (pour éviter son altération au solvant) qui contient la matière végétale à extraire.

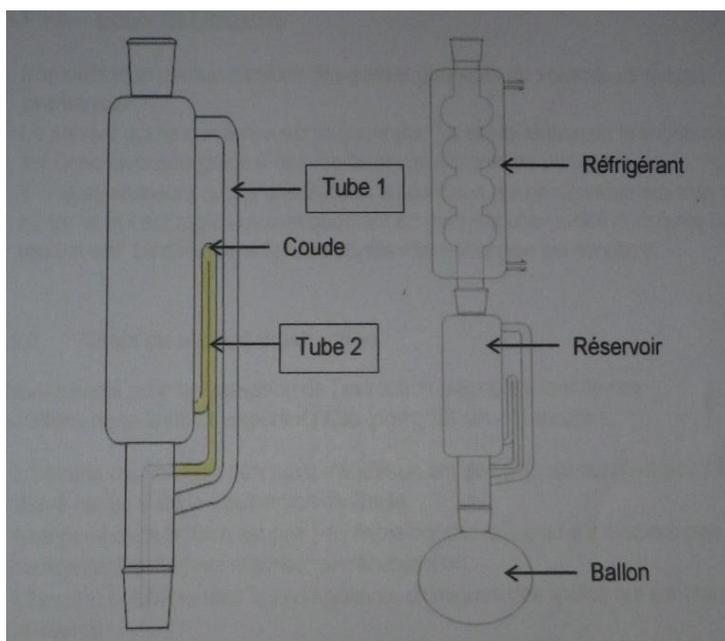


Figure 6 : Constitution d'un soxhlet

III.1.1. Principe de l'extraction

- Placer le produit dont on extrait une de ces substances constitutives dans la cartouche qu'on met dans le réservoir de Soxhlet.
- Remplir avec le solvant à une quantité suffisante le ballon et le réservoir.
- Surmonter l'extracteur par un réfrigérant.
- A l'aide d'une chauffe ballon, porter le solvant à la température d'ébullition. Celui-ci passe par le tube 1 et condensé par le réfrigérant. Il tombe dans le réservoir contenant la cartouche et solubilise la substance à extraire. Le réservoir se remplit du solvant.
- Dès que le niveau du solvant est à la hauteur du coude, le réservoir se vide automatiquement par siphonage par l'intermédiaire du tube 2.
- Le solvant et la substance à extraire sont entraînés dans le ballon

Pour réaliser une extraction complète, on réalise plusieurs cycles des siphonages.

III.1.2. Choix de l'appareil

- Son utilisation permet d'utiliser de petite quantité de solvant ce qui est avantageux.
- Le solvant qui condense est toujours pur. La solubilisation des substances sont donc favorisées grâce à des meilleurs coefficients de partage.
- Il réalise plusieurs cycles d'extractions en continue qui ne dépasse pas trop de temps et qui est réglé automatiquement en donnant une quantité constante du rendement. Le débit dans le tube pendant des siphonages est constant.

III.4. Choix du solvant d'extraction

Le solvant adopté pour la réalisation de l'extraction des huiles est en générale l'hexane. On choisit l'hexane pour sa propriété suivante :

- L'hexane est volatile, son point d'ébullition est de 68°C, ce qui n'est pas élevée pour éviter la destruction de l'huile
- Son point d'ébullition n'est pas très faible, le solvant ne s'évapore pas rapidement et on peut maîtriser sa récupération.
- L'hexane n'est pas toxique et solubilise tous les composants chimiques des lipides qui sont tous apolaires.

III.5. Evaporation par l'évaporateur rotatif (ou rotavapor ou rotavap)

Le rotavapor est un appareil utilisé pour distiller rapidement des solvants, dans le but de concentrer partiellement une solution ou pour concentrer à sec (on enlève tous les solvants) une solution ou une suspension. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation simple sous vide, qui permet d'éliminer rapidement de grandes quantités de solvant, bien que partiellement. La solution est mise en rotation dans un ballon adapté pour éviter les bulles d'ébullition trop grosses ou mousseuses, pour augmenter la surface en contact avec l'air ainsi que pour éviter l'aspiration de la solution lors de la baisse de pression.

Ensuite, la pression est diminuée grâce, généralement à une trompe à eau et la solution chauffée en fonction du solvant à éliminer pour compenser le caractère endothermique de la réaction

III.6. Le raffinage de l'huile

Les huiles brutes peuvent contenir de l'eau, des acides gras libres, des lécithines, des résines, des pigments, des substances odorantes et sapides. Le raffinage comporte successivement :

- Démucilagination ou dégommage.

Elle a pour but d'éliminer les lécithines, les protéines et autre constituants qui existe dans l'huile sous la forme de dispersion colloïdale. En pratique on procède à une hydratation à chaud de l'huile, les colloïdes forment un gel dense qui se sépare de l'huile, plus légère. Le gel est éliminé et l'huile déshydraté sous vide ;

- Neutralisation

Les acides gras libres, toujours présent dans l'huile brute, sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium dilué ou éventuellement par du carbonate de sodium ou de l'ammoniaque. Le savon qui se forme (soapsock) entraîne par adsorption une partie des impuretés : colorant, phénol, stéroïls, cérides. Lorsque l'extraction est réalisée par solvant, la neutralisation peut se faire directement sur les miscellas ;

- Décoloration

La décoloration se fait par passage sur terres adsorbants ou charbon actif ;

- Désodorisation

Les aldéhydes et les cétones responsables des odeurs peu agréables des huiles brutes sont éliminés par injection de vapeur d'eau dans l'huile portée à haute température, sous vide poussé

IV. Les modes des déterminations des caractéristiques physico-chimiques

IV.1. Densité NTF 60 214

Définition : c'est le rapport entre masse volumique de l'échantillon et masse volumique de référence de même température. Pour les solutions liquide et solide, on prend l'eau comme référence ; et pour les gaz c'est l'air.

Principe : A l'aide d'un pycnomètre, on pèse successivement des volumes égaux d'huile et de l'eau. Et déterminer par la formule suivante :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

IV.2. Indice de réfraction NF ISO 6320

Définition : c'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et les sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée passant de l'air dans l'huile maintenue à une température constante.

Principe : on fait la détermination à l'aide d'un refractomètre

Un refractomètre est un appareil qui mesure l'indice de réfraction d'une substance, ce qui permet d'analyser un échantillon liquide afin de déterminer son identité, sa pureté ou sa concentration. Cette technique appelée la réfractométrie s'appuie sur un phénomène physique, la lumière ne se déplace pas à la même vitesse suivant la substance qu'elle traverse. En effet chaque échantillon pur ou mélange de substance possède un indice spécifique de réfraction de la lumière, ce qui permet d'identifier, de quantifier cette substance.

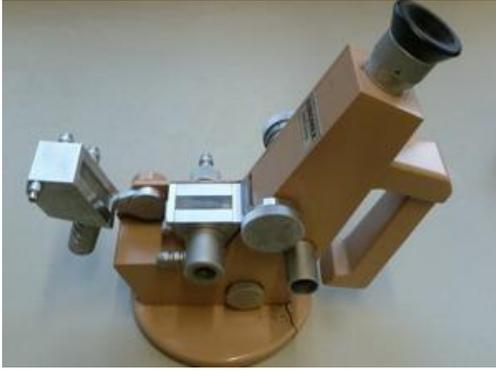


Figure 7 : Un refractomètre

IV.3. Indice d'acide NFT 60 204

Définition : C'est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres présents dans 1g d'huile.

Principe : neutralisation des acides libres par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium titrée.

Cet indice est calculé à partir de la formule :

$$IA = \frac{V \cdot T \cdot 56,1}{m}$$

IV.4. Indice de saponification (AFNOR ISO 3657)

Définition : c'est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres et à la saponification des esters présents dans 1g de substance. On peut donc en déduire, si nécessaire, l'indice d'ester, égal à la différence entre l'indice de saponification et de l'indice d'acide.

Principe : c'est une réaction de saponification des triglycérides dans un corps gras : on porte à l'ébullition à reflux un échantillon de corps gras avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (KOH) en excès. Cet excès est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique (HCl), il s'agit d'un dosage en retour. Le KOH réagit avec les acides gras libérés pour former du savon.

Pour une huile préalablement neutralisée, la détermination de l'indice de saponification *IS* est donnée par la formule suivante :

$$IS = V_0 - V_1 \times N \times 56,1/m$$

IV.5. Indice d'iode NTF 60 203

Définition : c'est le nombre qui exprime en grammes la quantité d'halogène, calculé en iode, susceptible d'être fixée, dans les conditions précisées par 100g de substance.

Principe : il s'agit de la dissolution de l'échantillon dans un solvant (tétrachlorure de carbone ou chloroforme), on fait réagir avec le réactif de Hubl ou Wijs qui est une solution de mono chlorure d'iode ICl que l'on met en excès. L'excès réagit par la suite avec de l'iodure de potassium en excès en libérant du diode, et le diode libéré sera dosé par une solution de concentration connue de thiosulfate de sodium.

Elle se calcule par la formule suivante :

$$Ii = 1.269 \times \frac{(V_2 - V_1)}{m} \times f_{t0.1}$$

IV.6. Le teneur en insaponifiable (AFNOR NT 60-205)

Définition : L'insaponifiable est la fraction résiduelle qui est insoluble dans l'eau (mais soluble dans les solvants organiques) après saponification.

Principe : Ceci consiste à réaliser une saponification par une solution de potasse éthanolique, puis on ajoute de l'eau qui dissout le savon et l'insaponifiable est alors extrait par un solvant organique (hexane ou éther diéthylique).

V. Analyse chromatographique de l'huile [8]

Principalement, l'analyse des huiles se fait par la chromatographie en phase gazeuse ou CPG. C'est une méthode de séparation analytique des acides gras contenues dans l'huile qui est basée sur la différence d'affinité de ces composés vis-à-vis d'une phase stationnaire liquide pendant qu'ils sont entraînés par une phase mobile gazeuse (hydrogène ou azote).

Principe : Le mélange à analyser (soluté) préalablement préparé (préparation des esters méthyliques à partir des acides gras) est injecté à l'aide de micro seringue dans l'injecteur pour être envoyé par la suite dans la colonne.

V.1. L'appareil chromatographe à phase gazeuse

Le chromatographe en phase gazeuse ou CPG est constitué par :

V.1.1. L'injecteur

L'injecteur assure la volatilisation immédiate des échantillons et l'homogénéisation avec le gaz vecteur en générale l'azote (phase mobile). Ce gaz est préchauffé à la température de l'injecteur qui est de 250°C. L'azote est Conservé dans des bouteilles métalliques et introduit sous des pressions de 1 à 4 bars.

V.1.2. La colonne

La colonne est une colonne qui a un diamètre de 0.25 à 0.75 mm et environ de 30 m de longueur. Elle contient une phase stationnaire apolaire qui est un liquide visqueux. Un four est destiné à recevoir la colonne et à le porter à une température constante pour les huiles végétales.

V.1.3. Le détecteur

Le détecteur, qui détecte chaque composant du mélange, chacun des acides gras sont représentés par des pics en fonction de leur temps de rétention dans la phase stationnaire, et la surface de ces pics sont proportionnelles à la concentration. La température du détecteur est de 280°C.

V.2. La longueur de chaine équivalent ou LCE [9]

Pour identifier les constituants des corps gras sur la trace chromatographique, la technique de calcul direct des LCE par comparaison des temps de rétention a été retenue.

Par définition, la LCE est le nombre d'atome de carbone d'un acide gras saturé, linéaire, fictif qui aurait la même rétention que l'acide gras considéré. Elle est calculée par extrapolation linéaire à partir de deux acides gras saturés pairs successifs de référence, généralement 16:0 et 18:0

Les valeurs obtenues servent à l'identification des pics d'un chromatogramme avec celui d'huiles déjà connues.

L'expression donnant la LCE est donnée par la relation suivante :

$$LCE = n - \alpha \frac{\log \frac{t'_{Ri}}{t'_{Rn}}}{\log \frac{t'_{R(n-\alpha)}}{t'_{Rn}}}$$

Où :

- n : nombre d'atomes de carbone de l'acide gras saturé linéaire pris comme référence, généralement $n = 18$
- α : la différence entre LCE des 2 acides gras de référence, généralement égale à 2
- t'_{Ri} : le temps de rétention, corrigé du temps mort de l'acide gras à déterminer
- t'_{Rn} : le temps de rétention, corrigé du temps mort de l'acide gras saturé linéaire à n atomes de carbone
- $t'_{R(n-a)}$: le temps de rétention, corrigé du temps mort de l'acide gras saturé linéaire à $(n-2)$ atome de carbone

Rappelons que l'ester méthylique apparaît dans l'ordre croissant des atomes de carbone et dans l'ordre croissant du nombre d'insaturations.

➤ **Méthode utilisée pour la détermination quantitative de chaque acide gras**

L'estimation quantitative de chaque constituant est déduite par la méthode de normalisation donnée par la relation :

$$\%X = \frac{Sx}{\sum_i Si} \times 100$$

Où :

- x : constitue le constituant à déterminer
- S : la surface délimitée par le pic
- i : ensemble des acides gras à identifier

VI. Norme CODEX STAN 210 de l'huile de pépin de raisin [10]

HUILE VÉGÉTALE RAFFINÉE DE PÉPINS DE RAISIN OBTENUE PAR EXTRACTION CHIMIQUE (GRAINES DE VITIS VINIFERA L.) CODEX STAN 210 – REV 2003.2005 – NORME CODEX POUR L'HUILE DE PÉPINS DE RAISIN)

VI.1. CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES

<input type="checkbox"/> Texture	Liquide à 20°C
<input type="checkbox"/> Goût - Odeur	Inodore
<input type="checkbox"/> Aspect	Vert Jaune

Source : Fiche technique de l'huile raffinée de pépin de raisin

VI.2. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

ANALYSES	NORMES
<input type="checkbox"/> Acidité (mg KOH/g)	≤ 0.6
<input type="checkbox"/> Indice de peroxyde (mEq O2/kg)	≤ 10
<input type="checkbox"/> Densité à 20°C	0.920 - 0.926
<input type="checkbox"/> Indice de Réfraction (n 40D)	1.467 - 1.477 (indicative) ND
<input type="checkbox"/> Indice de saponification (KOH mg/1g)	188 – 194
<input type="checkbox"/> Indice d'Iode (calculé)	128 – 150
<input type="checkbox"/> Additifs alimentaires	Rien
<input type="checkbox"/> Insaponifiable (g/kg)	<20

Source : Fiche technique de l'huile raffinée de pépin de raisin

VI.3. COMPOSITION EN ACIDES GRAS

ACIDES GRAS	CARBON	NORMES
<input type="checkbox"/> Myristique	C14:0	ND – 0,3
<input type="checkbox"/> Palmitique	C16:0	5,5 – 11
<input type="checkbox"/> Palmitoléique	C16:1	ND-1,2
<input type="checkbox"/> Margarique	C17 :0	ND- 0,2
<input type="checkbox"/> Margaroléique	C17 :1	ND- 0,1
<input type="checkbox"/> Stéarique	C18:0	3- 6,5
<input type="checkbox"/> Oléique	C18:1	12 – 28
<input type="checkbox"/> Linoléique	C18:2	58 – 78
<input type="checkbox"/> Linoléinique	C18:3	ND-1
<input type="checkbox"/> Arachidique	C20:0	ND-1
<input type="checkbox"/> Gadoléique	C20:1	ND-0,3
<input type="checkbox"/> Béhénique	C22:0	ND-0,5
<input type="checkbox"/> Erucique	C22:1	ND-0,3
<input type="checkbox"/> Lignocérique	C24:0	ND-0,4

Source : d'après le CODEX-STAN 210 (Volume 8 - 2003)

VI.4. CARACTERISTIQUES NUTRITIONNELLES MOYENNES

POUR 100g	
<input type="checkbox"/> Energie	3700 KJ - 900 Kcal
<input type="checkbox"/> Acides gras (g)	100
<input type="checkbox"/> Acides gras saturés	5- 11
<input type="checkbox"/> Glucides	0
<input type="checkbox"/> dont Sucres	0
<input type="checkbox"/> Protéines	0
<input type="checkbox"/> Sel (g)	0
<input type="checkbox"/> Activité vitaminique E (en équivalents alpha tocophérol) mg	28.8

Source : selon règlement UE n° 1169/2011

VII. L'huile de Soja « Glycine Max » [11]

VII.1. Définition

L'huile de soja est fluide et d'un jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linoléique. Elle est recommandée pour les assaisonnements.

VII.2. Description

- La plante

Le soja appartient à la famille des légumineuses, telle que le haricot, l'arachide. C'est une plante qui est annuelle, herbacée, dressée, et qui peut atteindre une hauteur de 1,5 m. La gousse est droite ou légèrement courbée, d'une longueur de deux à sept centimètres. Elle est formée par les deux moitiés du carpelle, soudées le long de leurs bords dorsal et ventral (Anonyme V, 1996).

- La graine

Le grain de soja se compose de 3 éléments : Graine entière, Enveloppe et le germe
La qualité des protéines est idéale en termes de profil d'acides aminés et de digestibilité (Hubert, 2006). Elles sont constituées principalement de globuline (90 % des protéines et 36 % du poids de la graine)

La graine de soja contient aussi des glucides non structurels, pour environ 10 % du poids de la graine, avec principalement des sucres solubles (sucrose,...) et peu d'amidon (moins de 3 % du poids des graines) (Pouzet, 1992).



Figure 8 : Aspect général de la plante de soja et le fruit qui est une gousses qui contient les graines [11]

VII.3. Caractéristique physico-chimique de l'huile de soja

- Densité : $d = 0,920$
- Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,470$
- Indice d'iode : $I_i = 121$
- Indice de saponification : $I_s = 189$
- Insaponifiable : $T \leq 15$

VII.4. Composition chimique de l'huile de soja

La principale différence de l'huile de soja par rapport aux autres huiles végétales, c'est qu'elle se situe au niveau de la forme d'insaturation et de la présence d'acide linoléique (C18 :3) en quantité appréciable. Cet acide gras étant très sensible à l'oxydation, il conviendrait d'éviter au maximum le contact de l'huile avec l'oxygène de l'air.

L'huile brute de soja est définie en termes d'humidité, impuretés, teneur en phosphatides, en acides gras libres et aussi en termes de couleur, caractéristiques d'oxydation et traces métalliques (Platon, 1988).

Tableau 5 : composition en acide gras de l'huile de soja

Acide gras	Symbole	Lot analysé (%)	Littérature* (%)
Acide palmitique	16 :0	11,29	10,4
Acide palmitoléique	16:1w7	-	0,2
Acide stéarique	18:0	3,20	3,7
Acide Oléique	18 :1w9	25,11	21,1
Acide linoléique	18 :2w6	53,53	57,7
Acide linoléinique	18 :3w3	6,22	7,6
Acide arachidique	20 :0	-	0,3

Source : Résultat d'analyse CPG au niveau de Laboratoire de Contrôle des Pesticides

VII.5. Propriétés

L'huile de soja est une huile riche en acides gras polyinsaturés. Elle contient aussi de la lécithine qui a une action hypocholestérolémiante. Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales, sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer (Cossut et al., 2002). L'huile de soja supporte une chaleur jusqu'à 177 - 200°C.

VIII. L'utilisation de l'huile de soja

Le soja c'est une légumineuse très importante, non seulement pour son profil nutritionnel unique, mais aussi pour tout ce qu'on peut faire : boisson au soja, sauces, gâteaux, et même de l'huile.

L'huile de soja est une huile que l'on retrouve beaucoup dans les recettes de préparation culinaires, sans doute parce qu'elle possède elle aussi un profil nutritionnel intéressant.

VIII.1. Huile de soja propriétés médicinales

L'huile de soja bio, pressée à froid ne contient pas de cholestérol, ce qui en fait un choix idéal pour les personnes souffrant des maladies cardiaques ou de cholestérol élevé.

Les graisses contenues dans l'huile de soja sont polyinsaturés, ce qui signifie qu'elles sont reconnues pour aider à réduire le cholestérol LDL (mauvais cholestérol) et augmente le taux de cholestérol HDL (bon cholestérol). L'huile de soja contient par ailleurs des oméga-3 et oméga-6, des acides gras utiles pour réduire le risque de maladies cardiovasculaires, ralentir la croissance de la plaque, diminuer les risque d'arythmies et abaisser le taux de triglycérides. Le soja contient naturellement des antioxydants, qui restent dans l'huile, même après qu'elle soit pressée. Les antioxydants aident à prévenir les dommages causés par les radicaux libres, ce qui peut aider à prévenir certain cancer.

VIII.2. Huile de soja en gastronomie

L'huile de soja est une bonne huile pour la cuisson, Elle est riche en acides gras polyinsaturés oméga-6, en protéine e en acides gras essentiels tel que les acides linoléiques. Elle faible en acide gras saturé et sera donc une bonne alliée pour continuer à cuire à l'huile sans prendre de risques pour la santé.

VIII.3. Contre-indication

Il y a deux choses importantes à retenir à propos de l'utilisation de l'huile de soja. Tout d'abord, il ne faut jamais utiliser d'huile de soja mélangée avec une autre huile ou à laquelle on a ajouté des graisses saturées. Et il ne faut jamais acheter d'huile de soja hydrogénée.

PARTIE 2.

ETUDES

EXPERIMENTALES

I. Méthodes d'extraction d'huile de pépin de raisin

Le pépin raisin utilisé pour la présente étude a été récolté (13 février 2017) à Ambano Antsirabe II où il existe un vignoble. Les pépins de raisin sont obtenus par les déchets de la fabrication du vin. Les pépins étaient retirés à partir de marc de vin de la récolte 2017.

I.1. Traitements préliminaire

On sépare le pépin par la peau de la praine. Après on fait la séparation de pépin et la peau. Les pépins sont préalablement séchés à l'ombre et à l'air libre.

Avant l'extraction proprement dite, après séchage, quelques opérations préliminaires sont exécutées : le broyage de pépin séché, purification du solvant.

I.1.1. Broyage de pépin de raisin séché

On a broyé les pépins séchés dans un mortier pour avoir une poudre homogène dont sa granulométrie est la suivante :

- Refus de tamis 1mm : 50,67%
- Passé de tamis 1mm : 49,33%

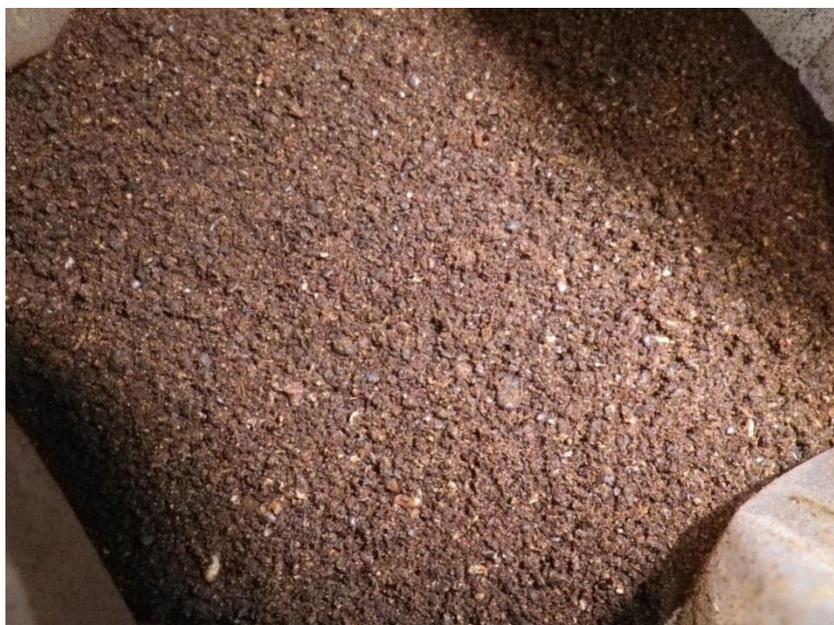


Figure 9 : Pépin de raisin broyé

Cette opération de broyage est nécessaire pour faciliter la bonne diffusion de solvant au cours de l'extraction.

I.1.2. Purification du solvant

L'hexane commercial contient des impuretés, pour cela il est nécessaire de les éliminer par distillation fractionnée. Une fois réalisée, l'hexane obtenu est prêt pour l'extraction.

➤ Matériels

- Ballon 2000 ml - Chauffe-ballon
- Colonne Vigreux - Réfrigérant droit
- Entonnoir - Thermomètre

➤ Mode opératoire

- Verser l'hexane commercial (impur) dans le ballon de 2 000ml
- Monter la colonne Vigreux et le réfrigérant sur le ballon
- Chauffer le ballon à 68°C pendant 2 heures
- Récupérer l'hexane purifié dans une bouteille

I.2. Extraction continue par solvant à l'aide d'un soxhlet

La teneur de l'huile dans le pépin de raisin en général est environs de 12%, donc l'extraction par presse ne peut pas être adapté mais au solvant. L'extraction continue à l'aide d'un soxhlet est opérée.

I.2.1. Matériels

- Cartouche en coton - Balance de précision
- Ballon de 2000 ml - Chauffe-ballon
- Soxhlet 1000 ml - Réfrigérant à boules
- Entonnoir - Bouteille de récupération
- Papier filtre - Hexane purifié 1900 ml

I.2.2. Installation

La masse de pépin broyé destiné à l'extraction est de

La masse de pépin de raisin broyé est 827,01 g

Après le pesage, nous avons chargé le cartouche par le pépin broyé et on l'introduit dans le réservoir. Nous avons rempli pour le ballon 1100 ml de l'hexane et 700 ml de l'hexane pour le réservoir. Enfin on installe le réfrigérant puis on met en marche l'extraction.



Figure 10 : Montage de soxhlet pour l'extraction

1.2.3. Chauffage

On chauffe le ballon à la température de l'évaporation de l'hexane (environ 70°C). Au début la couleur du solvant est incolore dans le ballon et dans réservoir. Pour que l'extraction soit totale, on compte 16 à 18 siphonages jusqu'à ce que le solvant soit presque incolore et dans le ballon un liquide de couleur jaunâtre. Chaque siphonage dure environ de 20 mn et l'opération dure environ de 6 heures de temps.



Figure 11 : Chauffage du ballon

Avant de filtrer le liquide jaunâtre (qui contient de l'hexane et l'huile de pépin de raisin), on presse le cartouche pour récupérer les solvants résiduels.

I.3. Extraction en discontinue au solvant

C'est une extraction par macération à froid dans une bouteille de 6 litres pendant 2h avec agitation permanente.

I.3.1. Les matériels utilisés

- Une bouteille de 6 litres
- Un entonnoir
- Hexane purifié
- Balance de précision
- Un papier filtre
- Agitateur

I.3.2. Opération d'extraction

- Peser le pépin de raisin broyé
- Tremper dans l'hexane 1 l à froid le pépin de raisin broyé et agiter avec un agitateur pendant environ une heure et demi
- Laisser le se décanter et on enlève la solution de l'hexane contenant de l'huile
- Dissoudre à nouveau le pépin broyé à ½ l d'hexane et agiter pendant 30mn
- Filtrer l'hexane contenant de l'huile

Cette méthode est qualifiée de discontinue car le rendement de l'extraction change selon l'opérateur (c'est lui qui décide du nombre de fois qu'il va dissoudre) et le temps de macération. Or dans le soxhlet le nombre de fois ou le pépin est dissout à nouveau dans l'hexane pur après les siphonages est constante et le temps est réglé automatiquement.

I.4. Filtration

Nous avons filtré le produit obtenu dans le ballon sur un papier filtre pour éliminer les impuretés végétales de pépin raisin. Et nous avons eu une solution totalement limpide



Figure 12 : Filtration de l'hexane contenant les substances extraites

I.5. Evaporation du solvant

L'évaporation est nécessaire pour séparer l'huile de pépin et le solvant. L'opération se fait à l'aide d'un appareil appelé « rotavapor » monté à 45°C, cela permet d'enlever le solvant dans la solution. L'opération dure environ une heure, et on obtient l'huile brute de mélange de couleur jaune-vert.



Figure 13 : Rotavapor



Figure 14 : Huile brute obtenue après évaporation du solvant

I.6. Rendement

On a pesé l'huile obtenue après l'évaporation et on obtient d'huile brute de pépin de raisin.

Le rendement est exprimé par la formule suivante :

$$\text{Rendement}^{\%} = \frac{\text{masse de l'huile obtenue}}{\text{masse de pépin de raisin à extraire}} \times 100$$

Tableau 6 : Rendement en huile de pépin de raisin

Mode d'extraction	Pépin de raisin à extraire (g)	Huile de pépin de raisin obtenue (g)	Rendement (en %)
Au Soxhlet	827,01	98,3	11,88
Par Macération	428.8	44.9	10.47

Source : Auteur

Interprétation :

Le rendement d'extraction par macération est sensiblement inférieur à celui de l'extraction au soxhlet

II. Résultats des analyses

Caractéristiques physico-chimiques

II.1. Densité

La détermination se fait à l'aide d'un pycnomètre, on pèse le flacon à vide de masse m_0 après le flacon rempli d'eau distillé de masse m_1 et le flacon rempli d'huile de masse m_2 . On note la densité par d , d'où la formule est :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Avec $m_0 = 29.3548$ g

$m_1 = 41.2127$ g

$m_2 = 40.1044$ g

Donc $d = 0.9065$

Interprétation :

La densité trouvée est en dehors du norme CODEX

II.2. Indice de réfraction

A l'aide d'un réfractomètre, on a trouvé la valeur de l'indice de refraction suivante

$$n_D^{20} = 1.4665$$

Interprétation :

La valeur trouvée est dans la norme CODEX

II.3. L'indice d'acide

C'est le nombre qui exprime en mg la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres présents dans 1 g d'huile. On le note par I_A et calculé par la formule suivante :

$$IA = \frac{V \cdot T \cdot 56,1}{m}$$

Où : $V = 1.6$ ml

$T = 0.102$ N

$m = 2.124$ g

L'indice d'acide calculé est de $IA = 4,31$

Interprétation :

L'indice d'acide trouvé est très supérieur à la norme (inférieur à 0.6)

Notre huile extraite est plus ou moins acide

II.4. L'indice d'iode

L'analyse s'effectue à la Direction de la protection des végétaux au niveau de Laboratoire de Contrôle des Pesticides se trouve à Nanisana Antananarivo.

On applique la méthode de Hübl pour la détermination de l'indice d'iode, en utilisant la formule suivante :

$$Ii = 1.269 \times \frac{(V_2 - V_1)}{m} \times f_{t0.1}$$

Et le résultat est présenté sur le tableau ci-dessous :

Tableau 7 : Résultat de l'indice d'iode

N° ESSAI	Prise d'essai (g)	Volume Na ₂ SO ₄ (ml)	C° Na ₂ SO ₄ (mol/l)	Indice d'iode analysé	Moyenne	Valeurs indicatives *
01	0,2120	16,30	0,1	141,565	135,13	131
02	0,2022	18,45	0,1	128,695		

Source : Auteur ; * Les Lys Blanc de VENUS : Tableau d'indice de saponification et d'indice diode. Février 2007

- Catégorisation des huiles par rapport à la valeur de leur Indice d'iode
- Huiles non siccatives : 60<Indice d'iode<100
- Huiles semi-siccatives : 100<Indice d'iode<130
- Huiles siccatives : Indice d'iode>130

Interprétation :

- L'échantillon analysé est supérieur à 130, ayant une Indice d'iode de (135,13) donc classé parmi les huiles siccatives
- Cette huile analysée est conforme à la norme CODEX

II.5. Indice de saponification

Dans un bécher contenant 2g d'huile, on ajoute 25 ml de potasse éthanolique de normalité 0,514N. On le porte à l'ébullition durant une heure puis on titre la solution

obtenue en ajoutant de la phénolphtaléine avec de la solution d'acide chlorhydrique HCl 0,534N jusqu'au virage de couleur. Nous avons effectué en même temps un essai à blanc dans les mêmes conditions.

L'indice de saponification est calculé à partir de la formule suivante :

$$IS = V_0 - V_1 \times T \times 56,1/m$$

Où :

$$- V_0 : 21.1\text{ml} \quad V_1 : 12.8 \text{ ml} \quad m : 2.102\text{g} \quad T = 0.514\text{N}$$

L'indice de saponification de l'échantillon calculé est de $IS = 113.86$

Interprétation :

La valeur de l'indice de saponification de l'échantillon est très inférieure à la norme CODEX ($188 < IS < 194$)

II.6. Le teneur insaponifiable

Le teneur en insaponifiable se calculé par la formule suivante :

$$T = \frac{m_0}{m_1} \times 100$$

$$m_0 = 0.049 \text{ g}$$

$$m_1 = 2.102 \text{ g}$$

Après le calcul, on a : **T= 2,33% ou 23.3g/kg**

Interprétation :

La quantité de l'insaponifiable contenu dans l'huile étudié est sensiblement dans la norme CODEX ($Ins < 20\text{g/kg}$)

III. Analyse chromatographique en phase gazeuse

L'analyse était effectuée dans le Laboratoire de Contrôle des Pesticides à la Direction de la protection des végétaux (DPV) au sein de ministère de l'agriculture à Nanisana Antananarivo.

III.1. Conditions opératoires de l'analyse chromatographique

- Colonne capillaire, BP20 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm)
- Four : 190°C
- Température du détecteur (FID) : 260°C
- Température d'injecteur : 240°C
- Gaz vecteur : Azote U
- Débit : 3ml/mn
- Volume injecté : 1µl
- Logiciel utilisé pour la chromatographe : WINILAB II

III.2. Le détecteur à ionisation de flamme (FID)

Après le passage dans la colonne capillaire, les acides gras sont détectés au détecteur. Le détecteur à ionisation de flamme est le plus utilisé. On le considère comme un détecteur non spécifique car il peut déceler pratiquement tous les composés combustibles c'est-à-dire les composés organiques. Son principe est basé sur l'ionisation des molécules combustibles dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène et en la mesure du courant résultant.

III.3. Préparation de l'ester méthylique

Le corps gras est transformé préalablement en ester méthylique avant l'analyse chromatographique proprement dite. Cette opération est détaillée en « annexe 7 »

III.4. Le profil chromatographique

Le profil est donc un diagramme dont l'abscisse représente le temps de rétention des acides gras dans la colonne et l'ordonnée représente la tension du courant fourni par l'ionisation. La surface des pics s'appelle « la surface d'intégration ».

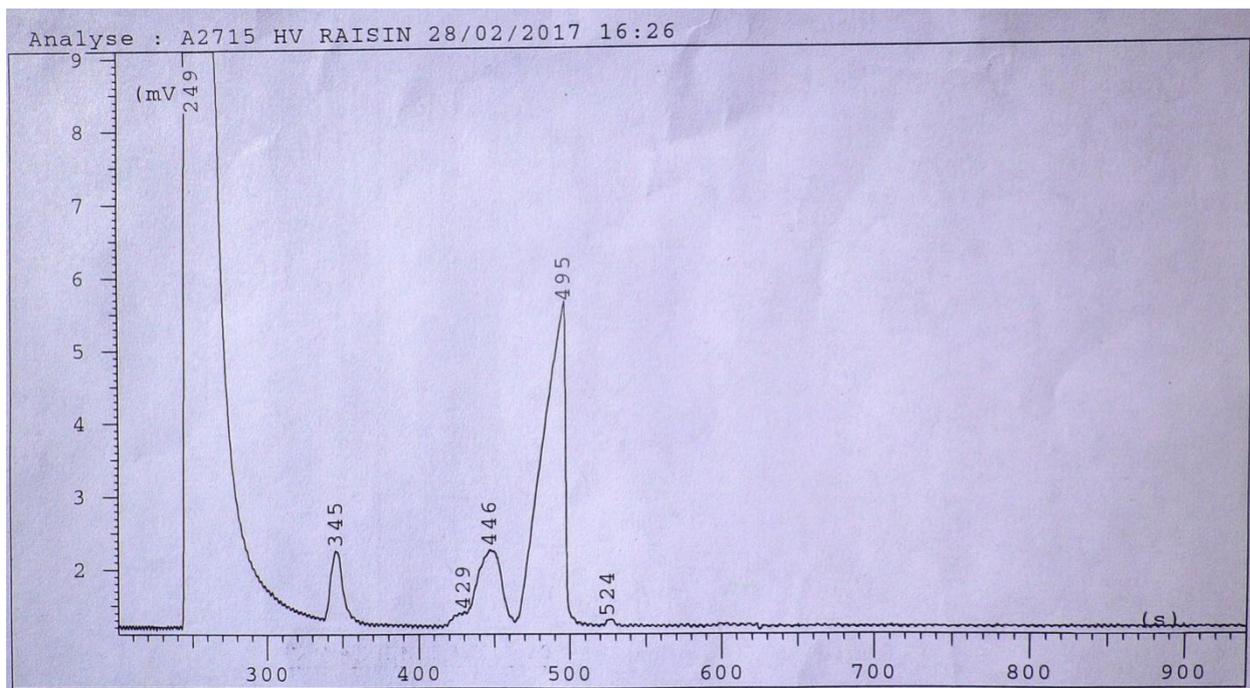


Figure 15 : Profil chromatographique de pépin de raisin

III.5. Détermination des acides gras à partir des pics

Les acides gras sont représentés sur les profils par des pics ayant un temps de rétention bien défini. La détermination de ces acides gras se fait à partir de la formule de LCE. La valeur calculée ensuite rapportée dans une table des valeurs des LCE pour savoir l'acide gras correspondant à cette dernière.

III.6. Résultat de l'analyse

Le calcul des teneurs, proportionnellement aux surfaces respectives des constituants par rapport à la surface totale des composés est représenté par le tableau ci-dessous :

Tableau 8 : Présentation du résultat GPG

Acide gras	Symbole	Lot analysé (%)	Norme CODEX(%)
Acide palmitique	16 :0	8,49	5.5-11
Acide palmitoléique	16:1w7	-	ND-1.2
Acide stéarique	18:0	0,35	3-6.5
Acide Oléique	18 :1w9	15,90	12-28
Acide linoléique	18 :2w6	74,51	58-78
Acide linoléinique	18 :3w3	0,74	ND-1
Acide arachidique	20 :0	-	ND-1

Source : Auteur

Interprétation :

Le profil chromatographique de l'échantillon analysé est dans l'ensemble comparable à celui de l'huile végétale de PEPIN DE RAISIN habituellement rencontrée présentant comme constituant majoritaire l'Acide linoléique (74,51%); mais seul l'acide stéarique est très inférieur à la norme 0.35% (3-6.5%).

Le pépin de raisin contient une quantité importante en acide Linoléique qui est un acide gras essentiel.

IV. Vertus de l'huile de pépin de raisin

IV.1. Vertus dermatologiques, cosmétiques, et pharmaceutiques de l'huile de pépins de raisin [12] [13] [4]

L'huile de pépins est utilisée en dermatologie et en cosmétologie pour sa capacité à régénérer les membranes cellulaires : elle restructure les tissus et protège la peau. Cette huile fait partie de la classe des huiles linoléiques, c'est à dire qu'elle est riche en acide linoléique. C'est cet acide gras qui aide à la restructuration des tissus et protège la peau.

Ses propriétés anti-oxydantes contribuent à lutter contre le vieillissement de la peau.

L'huile de pépins de raisin en fournit et, absorbée par la peau, la nourrit en acide linoléique.

Elle a également des propriétés éclaircissantes : elle donne de l'éclat à un teint terne ou vieilli. Elle est également conseillée pour les massages car riche en minéraux, vitamines et protéines car elle améliore la qualité de la peau (surtout pour les peaux rugueuses et sèches car le manque d'acide linoléique se caractérise par une peau sèche). Elle pénètre bien l'épiderme et l'hydrate parfaitement. On peut l'appliquer sur les mains pour les rendre plus douces, sur les lèvres, et sur les cheveux



Figure 16 : Exemples de produits cosmétiques et dermatologiques (huiles de soins pour les mains, le corps, les visages, et huile de bain).

IV.2. Vertus gastronomiques et diététiques de l'huile de pépins de raisin

Selon certains sites, l'huile de pépins de raisin est réputée pour résister aux hautes températures car elle ne dégage pas de goût désagréable en chauffant. Néanmoins il existe une température critique pour chaque huile: au-delà de cette température l'huile devient toxique et il ne faut plus l'utiliser. Tous les sites qui parlent de la température critique de l'huile de pépins de raisin sont unanimes pour dire que la température maximale à laquelle on peut la chauffer est 150°C. Or une friture s'effectue en moyenne à 180°C. Nous déduisons donc qu'il ne faut pas utiliser l'huile de pépins de raisin en friture

L'huile de pépins de raisin convient merveilleusement bien pour les macérations de viande car déjà elle n'a presque aucun goût, contrairement à l'huile d'olive, et en plus

elle « nourrit » bien la viande et la protège : les morceaux de viandes recouverts d'huile de pépins de raisin se trouvent isolés de l'air et peuvent se garder deux ou trois jours ainsi. Après avoir macéré dans l'huile de pépins de raisin, la viande ressort beaucoup plus moelleuse et tendre qu'avant.



Figure 17 : Exemple de l'huile de pépin de raisin en gastronomie

En diététique...

L'huile de pépin de raisin grâce à sa teneur élevée en Oméga6 et sa faible teneur en acides gras saturés est recommandée pour les personnes ayant des problèmes de cholestérol. Egalement, la présence d'Oméga9 en fait une huile bonne pour lutter contre les risques de maladies cardiovasculaires. Enrichie en acides gras insaturés et avec une richesse particulière en vitamine E, elle a de nombreux intérêts nutritifs et énergétiques mais cependant, il faut la consommer avec précaution.

C'est une huile reconnue pour soigner les rhumatismes ou l'arthrite ; on peut aussi lui reconnaître des *effets laxatifs*...

PARTIE 3. ETUDE

COMPARATIVE SUR

L'HUILE DE PÉPIN DE

RAISIN ET L'HUILE DE

SOJA

I. Comparaison de l'huile de soja et l'huile de pépin de raisin

Dressons maintenant un tableau présentant la composition des deux huiles alimentaires

Tableau 9 : Comparaison des acides gras et le rendement pour les deux huiles

Acides gras	Huile de pépin de raisin	Huile de soja
Acide palmitique	8,49	11,29
Acide stéarique	0,35	3,20
Acide oléique	15,90	25,11
Acide linoléique	74,51	53,53
Acide linoléique	0,74	6,22

Source : Auteur

Tableau 10 : Comparaison du rendement des deux huiles

Huile	Rendement en %
Huile de pépin de raisin	12
Huile de soja	20

Source : Auteur

Le diagramme ci-dessous montre les quantités des acides gras présentes dans les deux huiles

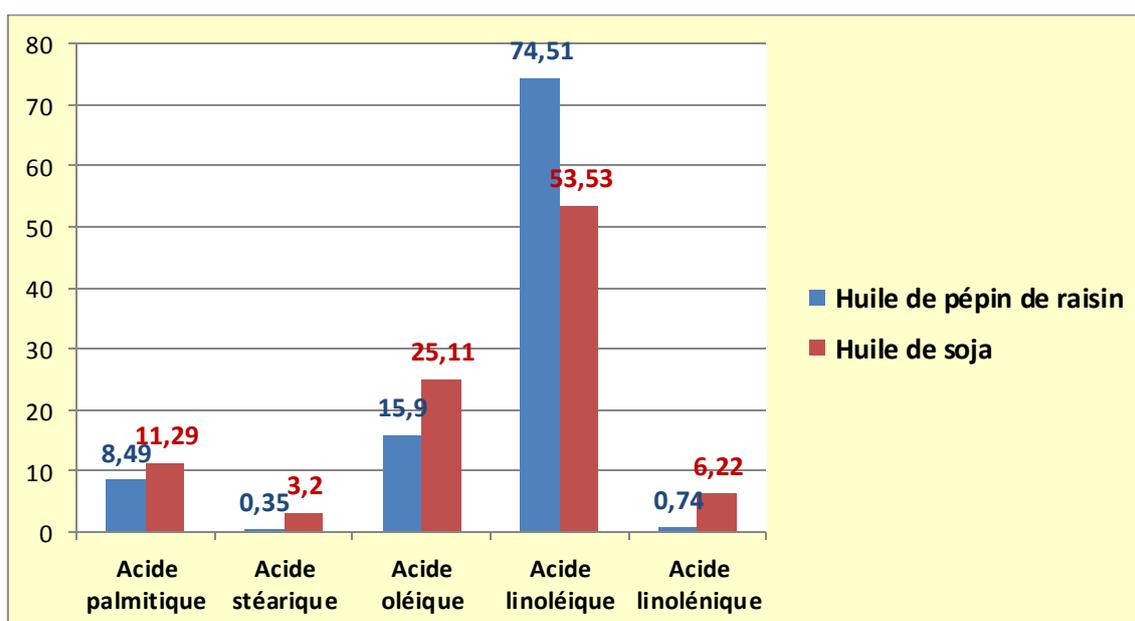


Figure 18 : Diagramme représentant la quantité des acides gras dans les deux huiles

Interprétation :

L'étude comparative de deux profils chromatographiques nous montre que l'huile de soja contient une teneur dix fois plus en acide stéarique.

L'huile de pépin de raisin contient un peu moins en acide oléique (15.90) et un peu plus en acide linoléique (74.51) que celle de l'huile de soja (25,11 et 53.53%)

Par contre, l'huile de soja contient dix fois plus d'acide linoléique que celle de l'huile de pépin de raisin.

II. Sur le domaine médical, gastronomique et cosmétologie

Tous les deux huiles ont une propriété antioxydant. L'huile de pépin de raisin est siccatrice donc on utilise dans le domaine médical et l'huile de soja est spécialement pour toute la cuisson de la cuisine.

Sur la cosmétique et pharmaceutique, l'huile de pépin de raisin joue un rôle important à cause de son propriété. Cette huile riche en acide linoléique, bénéficie de vertus régénératrices. Avec ses propriétés réparatrices sur cheveux fins, cassants et abîmés, elle est aussi connue pour nourrir la fibre capillaire.

CONCLUSION

Tous au long de cette étude, nous avons tenté de démontrer le mode d'obtention de l'huile de pépin de raisin et ces composants en acides gras. Les pépins de raisin renferment des lipides, d'où la possibilité d'en extraire une huile. Dans le pépin de raisin, on obtient environ 12% d'huile. C'est pourquoi il faut des dizaines de kilos de pépins de raisin pour obtenir un litre d'huile. Mais, il est quand même intéressant de la produire car lors de la fabrication du vin, le pépin est bien entendu mis de côté et dans des sociétés à Madagascar qui produisent de vin, de très grosses quantités sont mise de côté et on peut ainsi en extraire beaucoup d'huile.

Elle présente une concentration importante en oméga-6, en tocophérols et en composés phénoliques (OPC et procyanidine). Sa richesse en acide linoléique lui confère une qualité nutritionnelle très intéressante : ses nombreuses vertus, notamment ses propriétés anti-cholestérol et sa contribution dans la prévention des maladies cardio-vasculaires ont été mises en évidence par des études scientifiques. Cette huile est également réputée pour être désincrustante. Notre huile est siccatrice donc on utilise mieux dans le domaine médical et peinture. Mais aussi l'huile a des propriétés et vertus : elle est nutritive et riche en vitamines, et a des propriétés pharmaceutiques, cosmétiques et gastronomiques intéressantes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Emilie DEMELIN, *Le raisin et des applications thérapeutiques.*: Université de Limoges Faculté de pharmacie, 2012. consulté le 25/01/17
- [2] RANDRIANAIVOMANANA Jean, "La vigne," Mémoire de fin d'étude 1971-1972. consulté le 18/01/17
- [3] Aroma zone. Huile végétale de pépin de raisin. [Online]. consulté le 28/01/17
- [4] "Les aliments et la sante," *Science et Vie*, no. 182, 1993. consulté le 17/02/17
- [5] wikipedia. Huile de pépin de raisin. [Online]. consulté le 28/01/17
- [6] Toussaint Frédéric, *Le grain de raisin.*, 2001. consulté le 15/02/17
- [7] N FEIN BERG. J.C. Favier, *Repertoire générale des aliments*, Technique et documentation Lavoisier, Ed. Paris: INRA. consulté le 20/02/17
- [8] Ndéye Anta KANDJI, *ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE LA QUALITE D'HUILES VEGETALES ARTISANALES CONSOMMEES AU SENEGAL.*: FACULTE DE MEDECINE, DE PHARMACIE ET D'ODONTO-STOMATOLOGIE, 2001. consulté le 02/03/17
- [9] Benoît DIFRENNE, Sabine HUMBERT Juliette COSSUT, *Le corps gras: entre tradition et modernité.*: Gestion de la qualité nutritionnelle et marketing des produits alimentaires, 2001-2002. consulté le 28/01/17
- [10] HBS.FT.H.Pr., *Fiche technique de l'huile de raisin.*, 2015. consulté le 26/02/17
- [11] Chekroune Nabila, *Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales : huile Afia.* Algerie: Mémoir du master , 2013. consulté le 02/03/17
- [12] Jean BRUNETON, *Phytochimie et Plantes Medicinales*, 2nd ed., Lavoisier, Ed. Paris: Technique et documentation, 1993. consulté le 16/02/17
- [13] *Huile végétale de pépin de raisin.*: Aroma zone. consulté le 30/01/17
- [14] L.C Craig. JD. Gregory et W. Hausman, "Versatile laboratory concentration device," *Anal. Chem*, vol. 22, 1950. consulté le 18/02/17
- [15] Pascal CHATONNET Ph.D, *Intérêts Thérapeutiques des Molécules Extractibles du Raisin de Vitis Vinifera.* France: Laboratoire EXCELL 33700 MERIGNAC. consulté le 20/02/17
- [16] Le village ceriferme. [Online]. consulté le 28/01/17

Liste des annexes

ANNEXE 1 MESURE DE LA DENSITE NTF 60 214

Manipulation :

- Nettoyer avec soin le pycnomètre avec l'alcool puis sécher dans l'étuve
- Refroidir
- Lorsque l'équilibre avec la salle de balance est réalisé, peser le pycnomètre vide à 1mg près
- Remplir le pycnomètre avec de l'eau distillée. Laisse reposer, ajuster si nécessaire et essuyer l'extérieur.
- Lorsque l'équilibre avec la salle de balance est réalisé, peser le pycnomètre vide à 1mg près
- Effectuer la manipulation en remplaçant l'eau par l'échantillon.

Mode de calcul :

La densité est donnée par :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

m_0 = masse en gramme de pycnomètre vide

m_1 = masse en gramme du pycnomètre rempli d'eau

m_2 = masse en gramme du pycnomètre remplie d'huile

ANNEXE 2

DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION NF ISO 6320

Réactif : hexane

Matériel: Refractomètre muni d'un thermomètre

Mode opératoire:

- Laver le prisme de l'appareil avec de l'hexane puis essuyer avec un chiffon sec
- Régler la température du refractomètre de façon à ce qu'elle ne s'écarte pas de plus de 3°C de la température qui est de 20°C
- Maintenir cette température à 0,5°C près pendant toute l'essai.
- Mettre deux gouttes de l'échantillon sur le prisme en évitant d'inclure des bulles d'air.
- Fermer le refractomètre et attendre 2 a 3mn pour que l'échantillon versé prenne la température de l'appareil.
- Lire l'indice réfraction a 0,002 près en valeur absolue.
- Effectuer deux autres mesures et calculer la moyenne arithmétique des trois mesures.

ANNEXE 3
MESURE DE L'INDICE D'ACIDE NFT 60 204

Réactifs :

- Potasse dans l'éthanolique a 0,1 N
- Phénolphtaléine a 1%
- Soude à 0,1 N

Matériels :

- Peser dans une fiole 2 à 5g de corps gras selon l'acidité présume
- Ajouter 3ml d'alcool éthanolique préalablement avec la soude
- Titrer avec la solution éthanolique de KOH a 0,1 N après avoir ajoutée 4 à 5 gouttes de phénolphtaléine a 1%. Noter le volume versé

Expression du résultat :

$$IA = \frac{V \cdot T \cdot 56,1}{m}$$

V : volume en millilitre du KOH utilisée

T : titre de la solution KOH

m : masse en gramme de la prise d'essai

ANNEXE 4
MESURE DE L'INDICE D'IODE SELON LA METHODE DE HUBL WALLER
NTF 60 203

Réactifs :

- Eau distillée
- Iodure de potassium 30%
- CCl₄
- Réactif de Hübl
- Thiosulfate de sodium : 0,1 mol/l
- Empois d'amidon : 5g d'amidon dans 1l d'eau bouillante

Préparation de réactif de Hübl :

- Dissoudre 25g d'iode dans 500ml d'alcool éthylique à 96°
- Dissoudre 20g de chlorure mercureux dans 500ml d'alcool éthylique
- Mélanger ces deux solutions 24h avant l'utilisation

Mode opératoire :

- Dans une fiole de 500ml, dissoudre 0,2g d'huile avec de CCl₄ ou de chloroforme
- Ajouter 25ml de réactif de Hübl
- Boucher, agiter et placer à l'obscurité pendant 12h
- Ajouter 20ml d'une solution d'iodure de potassium à 30% et 100ml d'eau distillée
- Titrer avec la solution de thiosulfate jusqu'à ce que la couleur jaune due à l'iode disparaisse
- Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon et poursuivre le dosage jusqu'à la disparition complète de la couleur bleue
- Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions

L'indice d'iode est donné par :

$$Ii = 1.269 \times \frac{(V_2 - V_1)}{m} \times f_{t0,1}$$

V1 : Volume du thiosulfate de sodium pour l'essai en millilitre

V2 : Volume du thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc en millilitre

m : prise d'essai en gramme

f_{t0,1} : facteur de thiosulfate 0,1 M (titre/0,1)

ANNEXE 5
DETERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION NF ISO 3657 T 60~206
AFNOR 1996

Réactifs :

- Potasse dans l'éthanol à 95% : 0,5 mol/l
- Acide chlorhydrique 0,5 mol/l
- Phénolphtaléine dans l'éthanol a 95% : 10g/l
- Régulateur d'ébullition

Matériels :

- Fiole conique à col rodé 250ml
- Réfrigérant à reflux
- Burette de 50ml
- Pipette de 25ml

Mode opératoire :

- Peser de 0,001g près de 2g d'échantillon dans la fiole conique
- Ajouter 25ml de potasse éthanolique à l'aide d'une pipette
- Placer le réfrigérant à reflux au-dessus de la fiole, et mettre la fiole sur le dispositif du chauffage
- Faire bouillir pendant une heure en agitant de temps à temps
- A la solution chaude, ajouter 0,5 a 1ml de Phénolphtaléine
- Titrer la solution savonneuse encore chaude par l'acide chlorhydrique jusqu'à la disparition de la couleur rose et noter le volume nécessaire pour le titrage
- Effectuer l'essai à blanc avec les mêmes conditions

Expression des résultats :

Le calcul est donné par la formule suivante :

$$IS = V_0 - V_1 \times N \times 56,1/m$$

V₀ : volume de HCl en millilitre utilise pour l'essai à blanc

V₁ : volume de HCl en millilitre utilise pour l'essai avec l'huile

m: masse de la prise d'essai en gramme

ANNEXE 6

PREPARATION ET DOSAGE DE L'INSAPONIFIABLE NTF 60 205-2

Matériels :

- Ballon rodé muni d'un réfrigérant et chauffe ballon
- Ampoule à décanter
- Balance analytique
- Etuve isotherme
- Evaporateur rotatif

Réactifs :

- Hexane normale pur
- Ethanol 10%
- Potasse éthanoïque 0,5N

Mode opératoire

- Mettre la prise d'essai (prise d'essai $5 \pm 0,001$ g de liquide)
- Additionner 50ml de potasse éthanoïque à l'échantillon, adapter le réfrigérant ascendant au ballon, puis chauffer le contenu pendant 1h environ à compter de la première goutte
- Arrêter le chauffage puis ajouter 100 d'eau distillée et agiter
- Tester le pH du milieu réactionnel à l'aide de la phénolphthaléine ; une coloration rosée intense indique un excès de potasse, c'est-à-dire que la réaction est complète
- Transvaser la solution dans une ampoule à décanter
- Rincer le ballon (deux fois) avec 100ml d'hexane, et verser les liquides de rinçage dans l'ampoule à décanter
- Agiter le mélange et laisser reposer jusqu'à la séparation complète de deux phases : la phase savonneuse aqueuse et la phase hexadique contenant l'insaponifiable
- Soutirer la phase savonneuse inférieure
- Laver la phase hexadique avec 100ml d'éthanol à 10%
- Laisser reposer, puis soutirer la phase inférieure contenant la solution hydro alcoolique
- Récupérer la phase hexadique contenant l'insaponifiable dans un ballon préalablement taré, évaporer

Expression des résultats :

$$T = \frac{m_0}{m_1} \times 100$$

m_0 : masse du résidu en gramme

m_1 : masse de la prise d'essai en gramme

T : pourcentage d'insaponifiable

ANNEXE 7
PREPARATION DES ESTERS METHYLIQUES METHODE A LA POTASSE
ETHANOLIQUE NF ISO 3961 (1996)

Réactifs :

- Potasse éthanoïque 2N (dissoudre les pastilles dans l'éthanol à 96 en volume)
- Hexane
- Acide chlorhydrique 5N
- Méthanol chlorhydrique 2N
- Sulfate de sodium anhydre

Matériels :

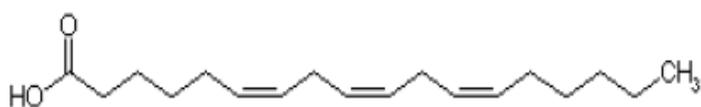
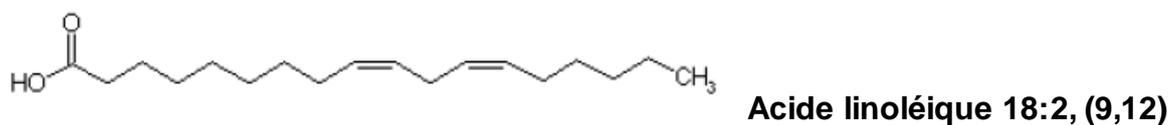
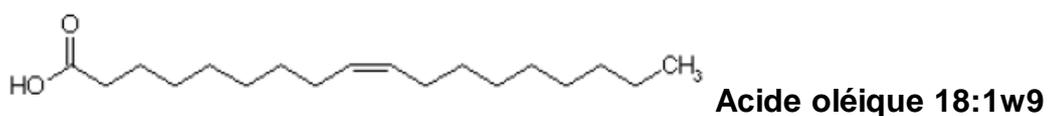
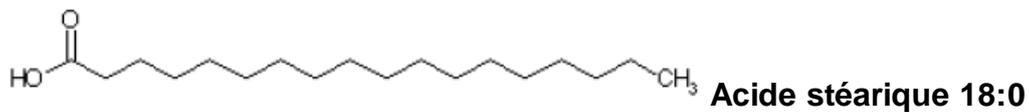
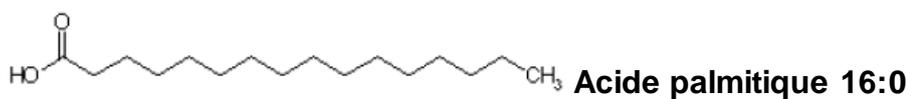
- Balance analytique
- Etuve isotherme à chauffage électrique
- Bain marie

Mode opératoire :

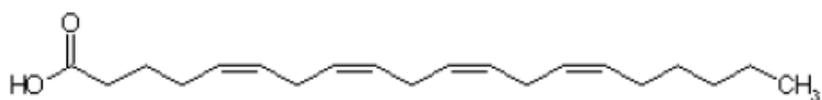
- *Phase de saponification : elle a pour but de libérer les acides gras engagés dans les glycérides*
 - Peser 0,1g d'échantillon à 0,001 près dans un petit flacon
 - Ajouter 2ml de solution éthanolique
 - Introduire dans l'étuve à 80°C pendant 30 mn puis refroidir
 - Extraire deux fois avec 2ml d'hexane. Soutirer les phases supérieures contenant les matières insaponifiables
 - Ajouter 2ml d'acide chlorhydrique à la phase inférieure, on obtient une solution trouble
 - Extraire deux fois avec 2ml d'hexane
 - Soutirer les phases supérieures contenant les acides gras dans un flacon préalablement taré
 - Evaporer puis peser le contenu

- *Phase de méthylation*
 - Ajouter de méthanol chlorhydrique
 - Porter à l'ébullition sur bain marie pendant 20mn
 - Ajouter 4ml d'eau distillée
 - Ajouter 4ml d'hexane
 - Soutirer la phase supérieure contenant les esters méthyliques
 - Sécher par le sulfate de sodium anhydre pendant une minute
 - Filtrer sur papier filtre
 - Injecter dans le chromatographe

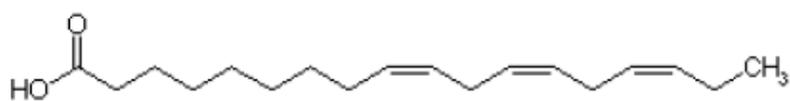
ANNEXE 8 : STRUCTURES DES QUELQUES ACIDES GRAS



Acide gamma-linolénique 18:3,(6,9,12)



Acide arachidonique 20:4, (5,8,11,14)



Acide alpha-linolénique 18:3 (9,12,15)

Table des matières

Liste des tableaux.....	iii
Liste des figures.....	iv
INTRODUCTION.....	1
Partie 1. Etudes bibliographiques.....	2
I. PRESENTATION DE LA MATIERE VEGETALE	3
I.1. Le raisin [1]	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Classification botanique de la vigne [2]	4
I.1.3. Description botanique [2].....	4
I.1.4. Exigences écologiques de la vigne.....	6
I.1.5. Valeur nutritionnelle du raisin [5]	7
I.2. Le pépin de raisin [6].....	8
II. Généralités sur les huiles	9
II.1. Les lipides [7] [8] [9]	9
II.1.1. Définition :	9
II.1.2. Classification des lipides.....	9
II.2. Les acides gras [7].....	10
II.2.1. Nomenclature	10
II.2.2. Les propriétés des acides gras fréquemment rencontrés dans les huiles végétales [8] 12	
II.2.3. Les acides gras les plus abondants dans l'alimentation [5].....	12
III. Les différents modes d'obtention des huiles	15
III.1. Extraction par presse	15
III.2. Extraction en discontinue par solvant ou macération	15
III.3. Extraction en continue par solvant au soxhlet	15
III.1.1. Principe de l'extraction	16
III.1.2. Choix de l'appareil	16
III.4. Choix du solvant d'extraction.....	16
III.5. Evaporation par l'évaporateur rotatif (ou rotavapor ou rotavap)	17
III.6. Le raffinage de l'huile	17
IV. Les modes des déterminations des caractéristiques physico-chimiques	18
IV.1. Densité NTF 60 214.....	18
IV.2. Indice de réfraction NF ISO 6320	18

IV.3.	Indice d'acide NFT 60 204.....	19
IV.4.	Indice de saponification (AFNOR ISO 3657)	19
IV.5.	Indice d'iode NTF 60 203	20
IV.6.	Le teneur en insaponifiable (AFNOR NT 60-205).....	20
V.	Analyse chromatographique de l'huile [8]	20
V.1.	L'appareil chromatographe à phase gazeuse.....	21
V.1.1.	L'injecteur.....	21
V.1.2.	La colonne.....	21
V.1.3.	Le détecteur.....	21
V.2.	La longueur de chaine équivalent ou LCE [9]	21
VI.	Norme CODEX STAN 210 de l'huile de pépin de raisin [10]	22
VI.1.	CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES.....	22
VI.2.	ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES.....	23
VI.3.	COMPOSITION EN ACIDES GRAS.....	23
VI.4.	CARACTERISTIQUES NUTRITIONNELLES MOYENNES.....	24
VII.	L'huile de Soja « Glycine Max » [11].....	24
VII.1.	Définition	24
VII.2.	Description.....	24
VII.3.	Caractéristique physico-chimique de l'huile de soja	25
VII.4.	Composition chimique de l'huile de soja	25
VII.5.	Propriétés	26
VIII.	L'utilisation de l'huile de soja	26
VIII.1.	Huile de soja propriétés médicinales	26
VIII.2.	Huile de soja en gastronomie	27
VIII.3.	Contre-indication	27
Partie 2.	28
ETUDES EXPERIMENTALES	28
I.	Méthodes d'extraction d'huile de pépin de raisin	29
I.1.	Traitements préliminaire	29
I.1.1.	Broyage de pépin de raisin séché.....	29
I.1.2.	Purification du solvant.....	30
I.2.	Extraction continue par solvant à l'aide d'un soxhlet	30
I.2.1.	Matériels	30
I.2.2.	Installation.....	30

I.2.3.	Chauffage.....	31
I.3.	Extraction en discontinue au solvant	32
I.3.1.	Les matériels utilisés.....	32
I.3.2.	Opération d'extraction.....	32
I.4.	Filtration.....	32
I.5.	Evaporation du solvant	33
I.6.	Rendement.....	34
II.	Résultats des analyses.....	35
II.1.	Densité	35
II.2.	Indice de réfraction	35
II.3.	L'indice d'acide	35
II.4.	L'indice d'iode.....	36
II.5.	Indice de saponification	36
II.6.	Le teneur insaponifiable	37
III.	Analyse chromatographique en phase gazeuse.....	38
III.1.	Conditions opératoires de l'analyse chromatographique	38
III.2.	Le détecteur à ionisation de flamme (FID)	38
III.3.	Préparation de l'ester méthylique	38
III.4.	Le profil chromatographique	38
III.5.	Détermination des acides gras à partir des pics	39
III.6.	Résultat de l'analyse	39
IV.	Vertus de l'huile de pépin de raisin.....	40
IV.1.	Vertus dermatologiques, cosmétiques, et pharmaceutiques de l'huile de pépins de raisin [12] [13] [4]	40
IV.2.	Vertus gastronomiques et diététiques de l'huile de pépins de raisin 41	
Partie 3.	Etude comparative sur l'huile de pépin de raisin et l'huile de soja	43
I.	Comparaison de l'huile de soja et l'huile de pépin de raisin	44
II.	Sur le domaine médicinal, gastronomique et cosmétologie	45
	CONCLUSION	46
	BIBLIOGRAPHIE.....	vi
	Liste des annexes	vii

UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE
INSTITUT D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR D'ANTSIRABE VAKINANKARATRA
GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS
Option : Sciences et Techniques de l'Environnement

Nom : RAFALIMANANA Ifaharantsoa Sederaniaina

Encadreur : RAZAFIMANDEFITRA André

Titre : CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMIQUE ET ALIMENTAIRE DE L'HUILE DE PEPIN DE RAISIN

Nombre de page : 46

Nombre des figures : 18

Nombre des tableaux : 10

RESUME

Les études bibliographiques nous ont éclairés en ce qui concerne à la valorisation des déchets de la production du vin. La partie expérimentale porte sur l'essai d'extraction de l'huile à partir de pépin de raisin. Ainsi que la présentation des appareillages et analyses nécessaires pour l'extraction de l'huile. Enfin, nous avons apporté les propriétés, vertus gastronomiques et sanitaires de l'huile de pépin de raisin.

Mots clés : pépin de raisin, extraction, huile

SUMMARY

Bibliographical studies enlightened us with regard to valuation of waste from the production of wine. The experimental part relates to the extraction test of grape seed oil. As well as the presentation of the equipment and analyzes required for the extraction of the oil. Finally, we have brought the properties, gastronomic and sanitary virtues of the grape seed oil.

Keywords: grape seed, extraction, oil
