

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Thème :

**Préparation et caractérisation physico-chimiques
d'une émulsion O/W à base d'huile de grains de millet**

Préparé par :

Mme. Fatiha Nasri
Mme. Halima Elhamdi

Membres de jury d'évaluation :

M.Younes Bakache	Président	MAA	Univ. Adrar
M. Samir Chadli	Encadreur	MCB	Univ. Adrar
M.Ahmed Tahri	Examineur	MRA	URER-MS. Adrar

Année Universitaire : 2020/2021



شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): شاذلي ميسر

المشرف مذكرة الماستر.
الموسومة بـ : preparation et caractérisation physique-chimiques d'une émulsion o/w à base d'huile de grains de millet

من إنجاز الطالب(ة): فاطمة فتيحة

و الطالب(ة): المهدي خليفة

كلية: علوم وتكنولوجيا

القسم: محروقات والطاقة المتجددة

التخصص: هندسة كيميائية

تاريخ تقييم / مناقشة:

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والإلكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في : 4 جويلية 2021

مساعد رئيس القسم:

و. خليفة عمير
رئيس قسم المحروقات والطاقات المتجددة
بكلية العلوم والتكنولوجيا

S. Chahli

Dédicace

Aux personnes les plus chères et les plus proches de mon cœur ,qui sont mon cher et cher père, qui ont été mon soutien et mon soutien, et leur supplication bénie a eu le plus grand impact dans le fonctionnement du navire de recherche qui aancré sur cette image , et je vais pas oublier mon grand-père et ma grande-mère pour la camionnette ne m'a pas Akhala leur supplication.

Amon soutien et companon de vie mon cher mari, qui a facilité mes difficultée et n'acessé de m'encourager et de se tenir à mes cotés .

A celui qui a partagé avec moi les moments de ma tristesse et de ma joie, mafatigue et mon réconfort mon fils qui grandit dans mon ventre, que Dieu bénisse .

A mes cher frère Omar et ma soeur Rahma

A mon oncle et son mari pour leurs soutient, sacrifices et tout les efforts consentis à mon éducation ,et Mabrouk et tout ma famille.

Et à ma chère amie qui a été patient avec moi et a fait l'effort pour que ce travail soit sans fait.



FATIHA

Dédicace

*A celui qui m 'a appris le succès et la patience A ceux qui la manquent face aux
difficultés Et le monde ne m 'a pas permis de se satisfaire de sa tendresse. Ma chère
maman, que Dieu bénisse*

*Et à qui les mots se précipitent-ils pour exprimer leur moi intérieur Au propriétaire
d 'une biographie parfumée et d 'une pensée éclairée... Mon père bien-aimé - que
Dieu prolonge sa vie*

*Aux personnes les plus proches de moi et de mon Compagnon à vie mon cher mari
Au morceau qui s 'est séparé de mon âme à mon petit ange Adam*

À l'exemple du don, de la fierté et du sacrifice Mes frères et mes sœurs

*Et à ma chère amie qui a été patient avec moi et a fait l'effort pour que ce travail soit
sans faille*

A mes professeurs qui n 'ont pas hésité à me tendre la main

Mille merci, qu 'Allah vous récompense avec tout le meilleur

Halima

REMERCIEMENTS

*Avant tout, nous remercions **ALLAH** tout puissant, pour nous avoir accordé la volonté, la force et la patience pour l'accomplissement de ce travail.*

*Nous exprimons nos profonds remerciements et notre vive connaissance à notre promoteur **Mr CHADLI Samir**, dans l'Université Africaine d'Adrar, pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, sa disponibilité, son soutien moral, ses conseils, la confiance qu'il nous a accordé afin de réaliser ce travail, et d'avoir nous plongé dans le domaine de recherche scientifique.*

Nous remercions les membres du jury :

M: Younes Bakache Maitre-assistant classe A dans Université d'Adrar

M: Ahmed Tahri Maitre-R classe A dans Université d'Adrar

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **Mr BOUKHETACHE Ishak** et tout le personnel de Laboratoire Pédagogique de Chimie Université d'Adrar.*

Aussi, nous remercions enseignants du département de science de la technologie pour leur volonté de nous conduire à la réussite tout au long de notre cursus universitaire.

Enfin, nous tenons à manifester nos reconnaissances à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail

Merci à tous ...

Liste des abréviations

E/H : Eau-dans-Huile

E/H/E : Eau dans Huile dans Eau

O/W ou H/E : Huile-dans-Eau

H/E/H : Huile dans Eau dans Huile

HLB : Hydrophile Lipophile Balance.

TW : Tween

CMC : Concentration Micellaire Critique

HPC : Hydroxy Propyl Cellulose

Nomenclatureur

NDF :NeutrsDetergent Fibres (fibres insolubles dans les détergents neutres)

ADF :Acides Détergents Fibres (fibres insolubles dans les détergents acides)

ADL : AcidesDétergents Lignines (fibres insolubles dans les détergents lignines)

MGA : Mill Gamme Arabique(La concentration de la gamme arabique dans les émulsions)

H :hauteur de la préparation.

Hs : Hauteur de la couche de sérum.

Is : L'indice de stabilité.

Lettres romaines

Symbole	Désignation	Unité
γ_{int}	tension interfaciale	
dF	variation d'énergie libre	
dS	la variation de surface notée	
γ	la tension interfaciale à la limite de séparation	N/m
R	rayon de la gouttelette	m
Π	la pression de Laplace	N

ملخص

بذور الدخن لها فوائد غذائية عديدة , حيث يعتبر الدخن مصدرا مهما للفيتامينات أ,ب,ه...و الأحماض الدهنية غير المشبعة مثل حمض النيكوتين,والمعادن مثل : البوتاسيوم , الفوسفور, الزنك والحديد. فالهدف الرئيسي من هذا العمل هو استخدام الزيت النباتي لحبوب الدخن في مستحلبات مستقرة وأكثر ثبات.

يتم استخلاص الزيت من بذور الدخن باستخدام الهقزان كمذيب , فيتم تشتيت هذا الزيت في الماء بتركيز 20% لتكوين مستحلب من نوع الكريمة مثبت بواسطة مستحلب الصمغ العربي بتركيز مختلفة (تتراوح من 2 إلى 10 غ) من منتجات الاتساق والمواد حافظة. حيث أظهرت نتائج التوصيف أن ثبات المستحلب يزداد مع زيادة تركيز الصمغ العربي عكس حجم القطرات فهو ينخفض بزيادة تركيز الصمغ العربي خلال الأيام الأربعة.

الكلمات المفتاحية : بذور الدخن, الزيت النباتي, الثبات, المستحلب, حجم الحبيبات

Résumé

Les graines de millet ont un intérêt nutritionnel très intéressant, Le millet est une source importante de vitamines A ,B, E ... et des acides gras non saturés comme l'acide nicotinique, et de minéraux comme le potassium, le phosphore, le fer et le zinc. L'objectif principal de ce travail est d'utiliser l'huile végétale de grain de millet dans une formulation alimentaire d'émulsion stable, plus structurée et consistante. L'huile est extraite via les graines de millet en utilisant l'hexane comme un solvant. Cette huile est dispersée dans de l'eau (H/E) en 20 % de concentration pour formuler une émulsion de type crème stabilisée par l'émulsifiante gomme arabique à différentes concentrations (allant de 0,2 jusqu'à 10 g) avec des produits de consistance et de conservation. Le résultat de la caractérisation montre que la stabilité d'émulsion augmente avec la concentration d'émulsion et la diminution de la taille des gouttelettes pendant les quatre premiers jours.

Mots-clés : Graines de millet, Huile végétale, stabilité, émulsion, Granulométrie

Abstract

Millet seeds have a very interesting nutritional interest, Millet is an important source of vitamins A,B,E...and unsaturated fatty acids such as nicotinic acid, and minerals such as potassium, phosphorus, iron and zinc. The main objective of this work is to use millet grain vegetable oil in a stable, more structured and consistent food formulation of emulsion. This oil is extracted via the millet using hexane as a solvent. The oil is dispersed in water (O/W) at 20% concentration to formulate a cream-type emulsion stabilized by the Gum Arabic emulsifier at different concentration ranging from 2 to 10 g with consistency and preservation products. The result of the characterization shows that the emulsion stability increases with the emulsion concentration and the decrease in droplet size during the first four days.

Keywords: Millet seeds, Vegetable oil, stability, emulsion, Grain size

Liste des figures

Chapitre 1

Extraction des huiles végétales

Figure I.1 : Vue interne d'une presse a Barreaux	7
Figure I.2 : Vue interne d'une presse a vis	7
Figure I.3: Principe de l'extraction liquide-liquide	11
Figure I.4: Extraction solide-liquide	11
Figure I.5 : Principe de l'extraction solide-liquide	12
Figure I.6 : Schéma de l'extracteur Soxhlet.....	15
Figure I.7 : Rota-vapeur utilisé.....	16

Chapitre II

Huile de grains de millet

Figure II.1 : Carte présente la situation géographique de grains de millet	18
Figure II.2 : Culture d'Eleusine coracana.....	19
Figure II.3 : Culture d'un millet des oiseaux	19
Figure II.4 : Type chandelle du mil	19
Figure II.5 : Type commun du mil	19
Figure II.6 : les composent d'un Type chandelle du mil	21

Chapitre 3

Les émulsions

Figure III.1 : Représentation schématique d'une émulsion	29
Figure III.2: Représentations schématiques d'une émulsion directe et inverse (en bleu l'eau, en jaune l'huile)	30
Figure III.3 : Représentations schématiques de deux types d'émulsions simples.....	31
Figure III.4 : Représentations schématiques de deux types d'émulsions multiples	31
Figure III.5 : Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion	32
Figure III.6 : Schéma structural d'un tensioactif	33
Figure III.7 : Schéma de l'orientation des tensioactifs dans deux types d'émulsion.....	34
Figure III. 8 : Les présentations des micelles	36
Figure III.9 : Différentes phases d'instabilités d'une émulsion.....	36
Figure III.10 : Mûrissement d'Ostwald	37
Figure III.11 : Flocculation	38
Figure III.12 : Crémage et Sédimentation	38

Figure III.13 : coalescence.....	39
Figure III.14 : l'inversion de phase	39

Deuxième partie :

Etude Expérimentale

Chapitre IV

Matériel et méthodes

Figure IV.1 : a) Panicules de Pennisetum b) Grains du millet c) Appareil de broyage d) farine du Grain du millet	42
Figure IV.2 : Appareil Soxhlet (capacité 250 ml)	43
Figure IV.4 : Appareil Evaporateur rotatif.....	44
Figure IV.5 : Ballon d'évaporation	45
Figure IV.6 : Photo démonstrative de l'opération de récupération d'huile de grains de millet	45
Figure IV.7: La gomme arabique	46
Figure IV.8 : Formule semi-développée du Tween 80	46
Figure IV.9 : Formule semi-développée du HPC	47
Figure IV.10 : Acétate de sodium	47
Figure IV.11 principe de rotor/stator	48
Figure IV.12: Le PH mètre	48
Figure IV.13 : Microscope optique	49
Figure IV.14: Photo présente l'agitation du deux solutions	50
Figure IV.15: l'agitation de la phase huileuse dans la phase aqueuse	50
Figure IV.16: Fenêtre principale d'Image J	51

Chapitre V

Résultats et discussions

Figure V.1 : Photos de mise en évidence de la stabilité des différentes émulsions à base d'huile HGM à différentes concentrations de GA après la préparation, 24 heures et 5 jours.	54
Figure V.2: la variation de l'indice de stabilité en fonction du temps	55
Figure V.3: la variation du PH en fonction du temps	56
Figure V.4 : Présentation des microphotographies des émulsions à base d'huile de grains de millet	57

Liste des tableaux

Tableau I.1 Structure chimique et caractéristiques de certains solvants	12
Tableau II.1 Taxonomie de Pennisetum glaucum	23
Tableau II.2 Principaux producteurs de mil, 1990 (FAO, 1991).....	25
Tableau II.3 Composition chimique des grains du mil à chandelle	26
Tableau II.4. Analyse de la composition approximative du Millet Marocain	27
Tableau II.5 Composition en aides gras (%) de l'huile du Millet Marocain	28
Table III.1 Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions	35
Tableau IV.1 résumé l'ensemble des compositions de chaque échantillon formulé. ..	52

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	5
Première partie :	
Synthèse Bibliographique	
Chapitre 1	
Extraction des huiles végétales	
I.1 Introduction de l'extraction	9
I.2 Définition de l'extraction	9
I.3 Les méthodes d'extraction des huiles végétales.	9
I.3.1 Extraction par presse mécanique.....	9
I.3.1.1 Presse à barreaux.....	9
I.3.1.2 Presse à vis	10
I.3.2 Extraction par solvant	11
I.3.2.1 Définition de solvant.....	11
I.3.2.2 Propriétés physico-chimiques	11
I.3.2.3 Types d'extraction par solvant.....	13
I.3.2.3.1 Extraction directe.....	13
I.3.2.3.2 Extraction liquide-liquide	13
I.3.2.3.3 Extraction solide-liquide	13
I.4 Paramètres influençant sur l'extraction solide-liquide	16
I.4.1 la taille et la forme des particules	16
I.4.2 la porosité	16
I.4.3 L'humidité	16
I.4.4 Nature du solvant	17
I.4.5 la température	17
I.5 Extraction par Soxhlet.....	17
I.5.1 Composition de l'appareil Soxhlet.....	18

I.6 Evaporation	18
-----------------------	----

Chapitre II

Huile de grains de millet

II.1 Introduction de huile de grains de millet	21
II.2 Situation géographique	21
II.3 Types de millets	22
II.4 Production des grains de millet	24
II.5 Composition chimique des grains du mil	25
II.6 Consommation et utilisation du millet.....	28
II.5.1 L'alimentation humaine.....	28
II.6.2 L'alimentation animale.....	28
II.7 Application pharmacologiques de grains du millet	28

Chapitre 3

Les émulsions

III.1 Introduction	31
III.2 Domain application	31
III.2.1 es émulsions alimentaires.....	31
III.2.2 Les émulsions cosmétiques et pharmaceutiques	32
III.3 Définition d'une émulsion	32
III.4.1 Les différents types d'émulsions	33
III.4.1.1 Sens de l'émulsion	33
III.4.1.1.1.Emulsions simples	33
III.4.1.1.2.Emulsions multiples	34
III.4.2. Taille d'émulsion.....	34
III.5 Interface	36
III.6 Les Tensioactifs.....	36
III.6.1 les différents types des molécules tensioactives.....	37
III.6.1.1 Classement selon la charge	37
III.6.1.2 Classement selon la balance HLB	38
III.6.1.3 Classement selon La concentration micellaire critique CMC	38
III.7. Stabilité des émulsions	39
III.7.1 Mûrissement d'Ostwald	40
III.7.2 Flocculation	40

III.7.3 Sédimentation et Crémage	41
III.7.4 Coalescence	41
III.7.5 L'inversion de phase	42

Deuxième partie :

Etude Expérimentale

Chapitre IV

Matériel et méthodes

IV.1 .Introduction	45
IV.2 Matériels et produits utilisés pour l'extraction	45
IV.2.1 Echantillonnage et préparation de la matière végétale	45
IV.2.2 Le solvant Hexane	46
IV.2.3 Préparation de l'huile	46
IV.3 Les Matériels et les produits utilisés Pour l'émulsion	49
IV.3.1 Les produits utilisés	49
IV.3.2 Les matériels utilisés	50
IV.4 La Méthode utilisée	52
IV.4.1 La préparation des émulsions	52
IV.4.2 L'homogénéisation des émulsions	53
IV.5 Caractérisation des émulsions	54
IV.5.1 Visualisation de la séparation des phases.....	54
IV.5.2 Mesure de pH	54
VI.5.3 Analyse microscopique	54

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1 Introduction	56
V.2 Visualisation de la séparation des phases	56
V.3 Description de l'indice de stabilité	58
V.4 Description de la courbe de pH	58
V.5 Evaluation granulométrique des émulsions d'huile de millet.....	59
Conclusion général.....	62
Références bibliographiques	64

Introduction générale

Les émulsions sont trouvées partout dans la vie quotidienne. Elles sont très utilisées dans l'industrie, notamment dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, et agroalimentaire. On trouve dans l'industrie alimentaire à titre exemplaire le lait, la mayonnaise, le beurre etc. Du fait de cette large étendue d'utilisations, de nombreuses études sont en cours d'évaluer et de comprendre le comportement des émulsions (Samir Chadli et al .2018) et (Anvari et Joyner (Melito).2017) (N. Benalia et al, 2021).

Les émulsions thermodynamiquement sont instables, cela signifie qu'il y'a des changements dans les propriétés de l'émulsion au cours du temps, tels que la coalescence, la floculation, le crémage et la maturation d'Ostwald (Tadros, 2004). Ce problème présente un intérêt ancien aux chercheurs dans le cadre de la recherche scientifique et aussi dans la vie industrielle.

Les émulsions sont en général formées de trois composants une phase aqueuse appelée hydrophile, une phase huileuse appelée lipophile et un tensioactif (émulsifiant). L'intérêt principal de l'émulsification est de réduire la taille des gouttes pour avoir une grande stabilité avec le temps et donner des propriétés sensorielles bien spécifiques aux produits formulés. C'est pour cette raison, la présence des émulsifiants dans la formulation d'émulsion augmente cette stabilité avec la réduction des tailles de gouttelettes. La gomme arabique est un émulsifiant naturelle n'a pas des effets secondaires. Il permet de donner une stabilité pour l'émulsion.

Les émulsions destinées à la consommation humaine contenant les huiles végétales ont une grande application dans la vie agroalimentaire. L'huile de grains de millet est une bonne source de glucides, de fibres, de vitamines, de minéraux et de composés organiques qui favorisent la santé humaine.

Pour avoir cette huile il faut faire une extraction solide liquide on utilise le hexane comme un solvant

L'extraction solide-liquide est un phénomène lente qui permet d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant liquide, La plupart des solides utilisés dans ces industries sont presque des matières végétales L'huile de grains de millet est extraite dans cette étude via l'appareille de Soxhlet.

Dans cette étude, nous avons dispersé une quantité de 20% d'huile de millet dans de l'eau pure pour formuler une émulsion stable par l'émulsifiante gomme arabique avec d'autres produits de consistance et de conservation.

Notre mémoire est divisé en deux parties, une partie théorique comprend l'étude bibliographique sur émulsions et les huiles végétales en particulier l'huile de grains de millet, et la partie pratique correspond à la formulation et la caractérisation d'émulsion en présence d'huile de grains de millet.

Le chapitre I décrit l'extraction des huiles végétales ; L'extraction solide liquide est utilisée pour extraire le huile de grains de millet à partir la appareille de soxhlet et on choisi le hexane comme un solvant

Le chapitre II décrit les grains de millet on parle sur son

Le chapitre III présente de façon synthétique le phénomène d'émulsion et sa définition, classification, formulation, stabilisation et leurs caractéristiques ainsi que le domaine d'application

La partie expérimentale est organisée en deux chapitres :

Le chapitre IV décrit sur les produits et les matériaux utilise et en suite la méthode de préparation pour l'extraction et pour l'émulsion.

Le chapitre V présente les résultats et discussions de stabilisation l'émulsion à partir la séparation de phase, indice de stabilité, la variation de PH et l'évaluation granulométrique des émulsions d'huile de millet.

Finalement nous avons terminé par une conclusion générale.

Première partie
Synthèse Bibliographique

Chapitre 1
Extraction des huiles végétales

I.1 Introduction

L'extraction est une opération très ancienne, rencontrée surtout dans les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et de la parfumerie. La plupart des solides utilisés dans ces industries sont presque des matières végétales. Pour s'assurer de la qualité des procédés à mettre en œuvre, les industries doivent faire des études préliminaires concernant les plantes surtout sur les mécanismes d'extraction des composants d'une matière qu'ils veulent exploiter. On va suivre ce processus d'extraire pour l'huile végétale grains de millet.

I.2 Définition de l'extraction

L'extraction est une opération de séparation ou un procédé de transfert d'un ou plusieurs composants contenus dans leurs phases d'origine vers une autre phase. Elle est l'une des étapes la plus importante des procédés utilisés industriellement comme dans le domaine cosmétique, pharmaceutique, agro-alimentaire, etc. Plusieurs types d'extractions existent mais les plus utilisées, en génie chimique, sont l'extraction liquide-liquide et l'extraction solide-liquide.

I.3 Les méthodes d'extraction des huiles végétales.

Les méthodes les plus utilisées pour l'obtention de l'huile sont:

- _ soit par pressage mécanique
- _ Soit par extraction à l'aide d'un solvant

I.3.1 Extraction par presse mécanique

Toutes les presses sont équipées d'une vis, mais selon la cage de presse et la forme de la vis. On distingue :

- Les presses à barreaux
- Les presses à vis. Intérêt de l'extraction

I.3.1.1 Presse à barreaux

L'huile passe à travers des barreaux ou des anneaux dont l'espacement peut être réglé suivant le type de graines à presser. Les tourteaux sortent sous la forme de plaquettes ou écailles. La vitesse de pressage est de 40kg/h à plus de 2 000 kg/h pour les grandes productions d'huiles végétales brutes (Apria, 1969).

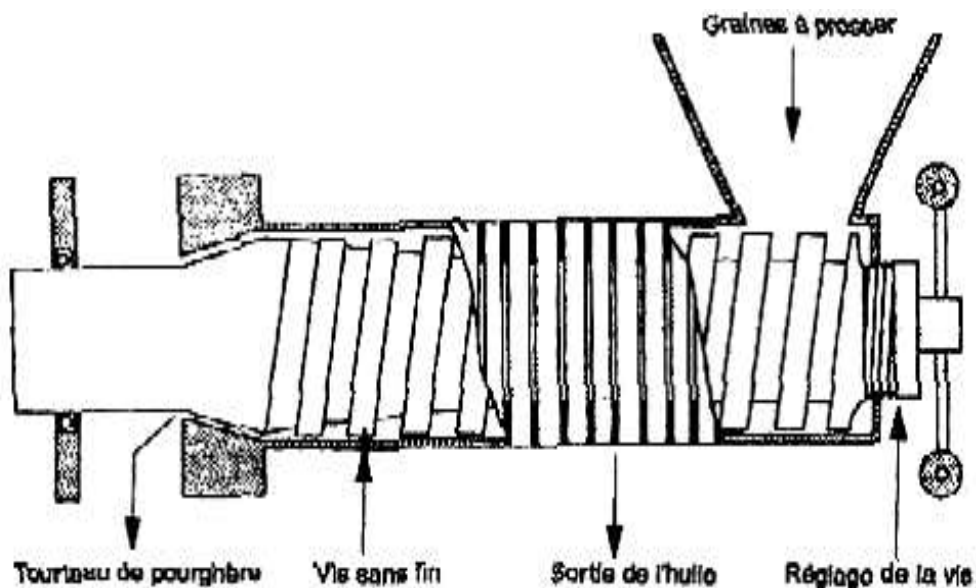


Figure I.1 : Vue interne d'une presse a Barreaux (Apria,1969)

I.3.1.2 Presse à vis

Le corps de la presse est percé pour permettre l'écoulement de l'huile au fur et à mesure du pressage. La vis présente un diamètre croissant pour augmenter la pression en fin de parcours des graines. Les tourteaux passent dans des buses interchangeables dont ils épousent la forme. Les tourteaux sortent sous forme de granulés. La vitesse de pressage est de (< 50 kg/h) pour les faibles productions d'huiles. Il faut privilégier une pression à basse température (à froid). On ne dispose pas d'étude comparative précise sur les différences d'élévation de températures de l'huile selon les deux systèmes (Apria .1969).

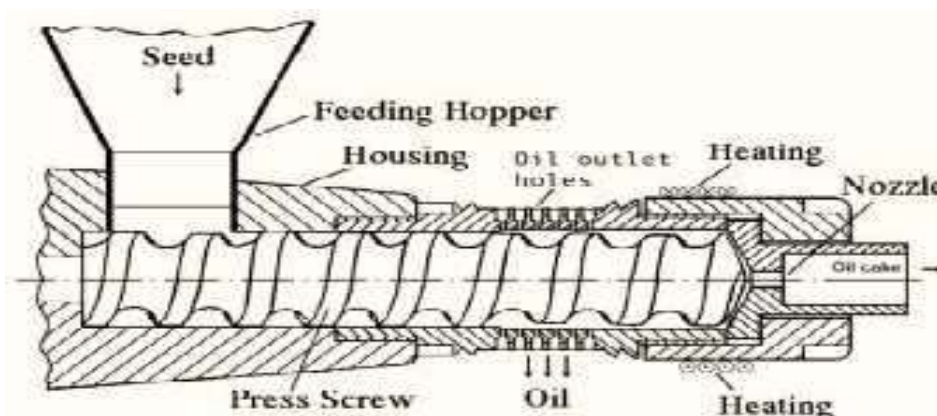


Figure I.2 : Vue interne d'une presse à vis (Apria. 1969)

I. 3.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant a été développée pour le traitement des graines oléagineuses à faible teneur en huile. Aujourd'hui, la combinaison d'une presse à vis et de l'extraction par solvant est la technique industrielle développée même pour les graines riches en huile (Kirk . 1992). Les propriétés recherchées pour les solvants sont une forte solubilité de l'huile, une faible solubilité de l'eau, une absence de toxicité pour les applications alimentaires (Johnson et al, 1983).

I.3.2.1 Définition de solvant

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. C'est un liquide qui permet, après ajout des réactifs, d'obtenir une phase liquide homogène. Un solvant organique est un composé chimique ou un mélange qui est liquide entre 0°C et 200°C approximativement, qui est volatil et relativement inerte chimiquement. Les solvants peuvent aussi être utilisés pour extraire les composés solubles d'un mélange.

I.3.2.2 Propriétés physico-chimiques

Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique. Certains solvants organiques se dissolvent dans l'eau. D'autres ne se mélangent pas, mais plutôt qu'ils forment une couche séparée avec une limite visible entre eux.

Et certains solvants ont une température de fusion faible et s'évaporent facilement et faire bouillir à basse température, tandis que d'autres s'évaporent plus lentement et faire bouillir / des températures élevées. La plupart des solvants organiques ont une densité inférieure à celle de l'eau, tandis que quelques-uns sont plus denses que l'eau. A l'exception des solvants halogénés, la plupart des solvants sont plus légers que l'eau. Comme le montre le (tableau I.1).

Généralement, on veut ensuite évaporer le solvant pour récupérer l'extrait seul, il faudra donc aussi que le solvant soit volatil (température d'ébullition faible).

Le choix du solvant obéit à trois critères et nécessite la connaissance d'un paramètre physique caractéristique de ce solvant.

✓ L'état physique du solvant: Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.

✓ La miscibilité du solvant: Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.

✓ La solubilité: Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).

✓ La densité du solvant: Il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au dessus ou en dessous de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.

✓ Les solvants d'extraction doivent être aussi:

Facilement éliminés après extraction et donc avoir un point d'ébullition bas. Leur point d'ébullition doit être le plus éloigné possible de celui des produits à extraire.

✓ Inertes chimiquement vis-à-vis de la solution à extraire.

✓ Peu toxiques que possible.

Tableau I.1: Structure chimique et caractéristiques de certains solvants.

Solvant	Formule Chimique	Température d'ébullition	Constante Diélectrique	Masse volumique
Solvants aprotiques apolaires				
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80,75 °C	1,9	0,7786 g·ml ⁻¹
Hexane	CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃	69 °C	2,0	0,655 g·ml⁻¹
Benzène	C ₆ H ₆	80 °C	2,3	0,879 g·ml ⁻¹
Toluène	C ₆ H ₅ -CH ₃	111 °C	2,4	0,867 g·ml ⁻¹
Éther diéthylique	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	35 °C	4,3	0,713 g·ml ⁻¹
Chloroforme	CHCl ₃	61 °C	4,8	1,498 g·ml ⁻¹
Acétate d'éthyle	CH ₃ -C(=O)-OCH ₂ -CH ₃	77 °C	6,0	0,894 g·ml ⁻¹
Solvants aprotiques polaires				
1,4-Dioxane	/-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ -CH ₂ -O-\	101 °C	2,3	1,033 g·ml ⁻¹
Tétrahydrofurane	/-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ -	66 °C	7,5	0,886 g·ml ⁻¹

(THF)	CH ₂ \			
Dichlorométhane (DCM)	CH ₂ Cl ₂	40 °C	9,1	1,326 g·ml ⁻¹
Acétone	CH ₃ -C(=O)- CH ₃	56 °C	21	0,786 g·ml ⁻¹
Diméthylformamide (DMF)	H- C(=O)N(CH ₃) ₂	153 °C	38	0,944 g·ml ⁻¹
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	CH ₃ -S(=O)- CH ₃	189 °C	47	1,092 g·ml ⁻¹

Actuellement, la majorité des procédés d'extraction utilise l'hexane comme solvant (Proctor et Al, 1996). Elle présente un bon rendement d'extraction parce que elle est densité égale 0,66 et facile à éliminer mais Très inflammable et coûteuse.

I.2.2.3 Types d'extraction par solvant

Il existe plusieurs types d'extraction par solvant.

I.2.2.3.1 Extraction directe

L'espèce chimique est extraite d'un produit naturel par macération puis filtration (par exemple l'extraction des arômes des zestes d'orange).

I.2.2.3.2 Extraction liquide-liquide

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

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

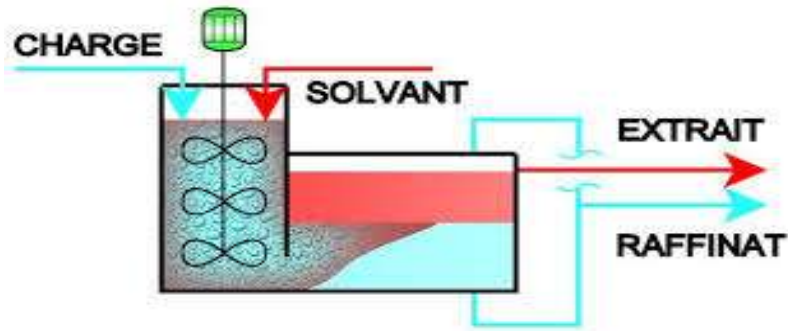


Figure I.3: Principe de l'extraction liquide-liquide

I.2.2.3.3 Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est une opération unitaire ayant pour but d'extraire, de prélever ou de dissoudre, à l'aide d'un liquide, une ou plusieurs espèces chimiques contenues dans un solide. D'une autre manière, elle est une opération physique de transfert ou d'échange de matière entre la phase solide, contenant le composé à extraire et la phase d'extraction ou la phase liquide. Lors du contact entre le solvant d'extraction et le solide, le composé à extraire est solubilisé et se déplace vers la phase d'extraction. La quantité de soluté dans le solide diminue et celle dans le solvant augmente. Le transfert s'arrête lorsque la concentration dans les deux phases est en équilibre. Dans le cas où le solvant est renouvelé, il continue jusqu'à l'épuisement en soluté du solide. Le composé obtenu lors de l'extraction est appelé extrait ou surverse et le reste du solide appelé résidu ou sousverse (figure I.2).

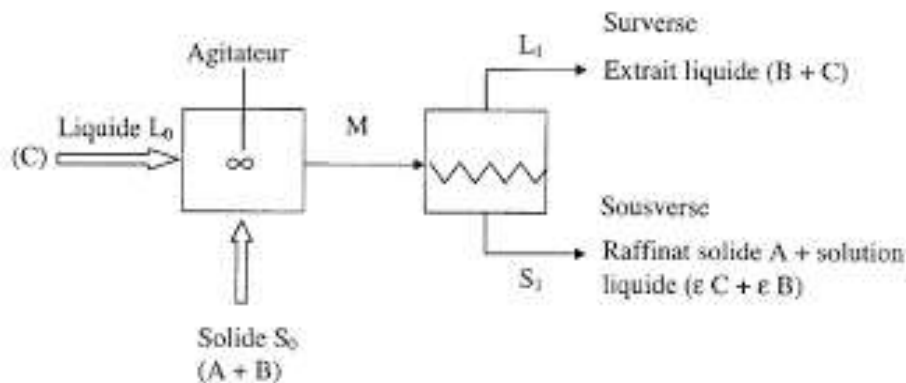


Figure I.4: Extraction solide-liquide

Pour appliquer l'extraction solide-liquide, différentes méthodes peuvent être utilisées comme la lixiviation ou lessivage, la percolation, la décoction, l'infusion, la macération, la digestion et l'élution.

- La percolation est le fait que le solvant très chaud passe sur un lit de solide finement divisé en dissolvant les solutés dans ce solide.

- La décoction est l'extraction des parties solubles d'un solide bouilli dans un liquide.

- L'infusion est une opération dans laquelle le solide est mis dans un liquide chaud proche de l'ébullition pour extraire les constituants utiles. Cette opération est suivie d'un refroidissement.

- La macération est une opération ayant pour but d'extraire les parties solubles d'un solide par un solvant. La mise en contact entre le solide et liquide est plus ou moins prolongé et cette opération est réalisée à froid.

- La digestion est une opération identique à la macération mais elle est effectuée à chaud.

- L'élution est une opération qui a pour objet d'enlever les solutés fixés à la surface d'un solide par un simple contact avec le solvant d'extraction.

Le contact entre les deux phases peut s'effectuer à co-courant ou à contre-courant. Une extraction peut être discontinue, continue ou semi-continue. L'extraction peut se réaliser à un seul étage théorique (figure I.3) ou en utilisant plusieurs étages.

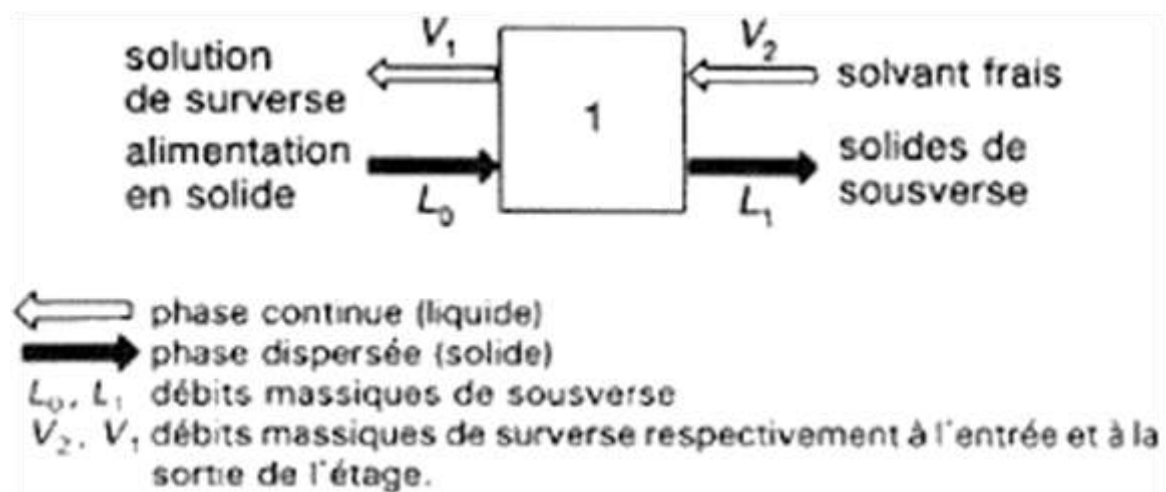


Figure I.5: Principe de l'extraction solide-liquide

I.4 Paramètres influençant sur l'extraction solide-liquide

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'extraction solide-liquide. La vitesse du transfert dépend également de ces paramètres (Bouthaina, 2008). La nature de la matière végétale peut influencer l'extraction. Les facteurs les plus influents sont la taille et la forme des particules, ainsi que la porosité et l'humidité.

I.4.1 la taille et la forme des particules

En général, les particules végétales se présentent sous différentes formes telles que plane, cylindrique ou sphérique. Mais plus souvent la forme est assimilée à des sphères pour simplifier les équations. La taille des particules est un facteur affectant la vitesse d'extraction. Pour faciliter l'extraction, il faut que la surface de contact entre le solide et le solvant soit la plus grande possible. La vitesse d'extraction et la taille des particules sont inversement proportionnelles ; plus la taille des particules, contenant le soluté, diminue, plus la vitesse d'extraction augmente. Il est donc nécessaire de travailler avec des particules fines. Cependant, une taille de particules trop fine risque de boucher certains matériels pendant la manipulation conduisant à des problèmes techniques ou également des problèmes de mouillage (Leandro, 2013)

I.4.2 la porosité

Comme il a été vu précédemment, l'augmentation de la surface de contact amène ainsi à un meilleur transfert et donc un meilleur rendement, or les composés ayant une surface spécifique étendue possède une structure fortement poreuse ou spongieuse. Les pores sont classés selon leurs tailles, les micropores renfermant des pores de largeur inférieure à 2 nm, les méso pores contenant des pores avec une largeur comprise entre 2 nm et 50 nm et les macropores pour les pores ayant une largeur supérieure à 50 nm. La nature de la porosité prend un rôle important durant l'extraction ; elle a donc une influence majeure sur l'extraction.

I.4.3 L'humidité

La majorité des matières végétales sont séchées pour pouvoir être stockées et pour faciliter leur conditionnement. Un excédent d'humidité dans le solide risque de détériorer la matière végétale mais peut également modifier la nature du solvant

d'extraction. En effet, en utilisant des solvants hydrophobes, la diffusivité et la teneur en eau du solide sont inversement proportionnelles (Rachel .2007).

I.4.4 Nature du solvant

Le solvant est utilisé pour pouvoir séparer un produit intéressant dans un mélange. Il a pour fonction de former une solution homogène avec d'autres composés. Le choix du solvant dépend de la nature des composés à dissoudre ; de ses propriétés physiques c'est-à-dire sa viscosité, sa densité, son point d'ébullition, sa chaleur spécifique ; et surtout de ses caractéristiques économiques et son coût (Leandro .2013). En général, la sélection du solvant repose sur une faible viscosité, sur une grande capacité de dissolution et sur une température d'ébullition moyenne. En plus, il est préférable qu'il soit non inflammable, non explosif et non toxique.

I.4.5 la température

L'accroissement de la température favorise la solubilité et la diffusivité de la solution et réduit la viscosité mais elle diminue la sélectivité des produits qui conduit à l'extraction d'autres composés inutiles. Par ailleurs, cette élévation de température risque d'endommager les solutés thermosensibles dans la phase solide. Elle est aussi limitée par la sécurité de l'installation (Lovasoa .2007).

I.5 Extraction par Soxhlet

L'extracteur Soxhlet est une pièce de verrerie permettant d'effectuer l'extraction solide-liquide avec une grande efficacité. L'appareil porte son nom selon l'inventeur : Franz Von Soxhlet.

L'extraction par l'appareil Soxhlet (nous allons l'appeler simplement Soxhlet) est une méthode simple et convenable nous permettant de répéter infiniment le cycle d'extraction avec du solvant frais jusqu'à épuisement complet du soluté dans la matière première, d'où vient son efficacité.

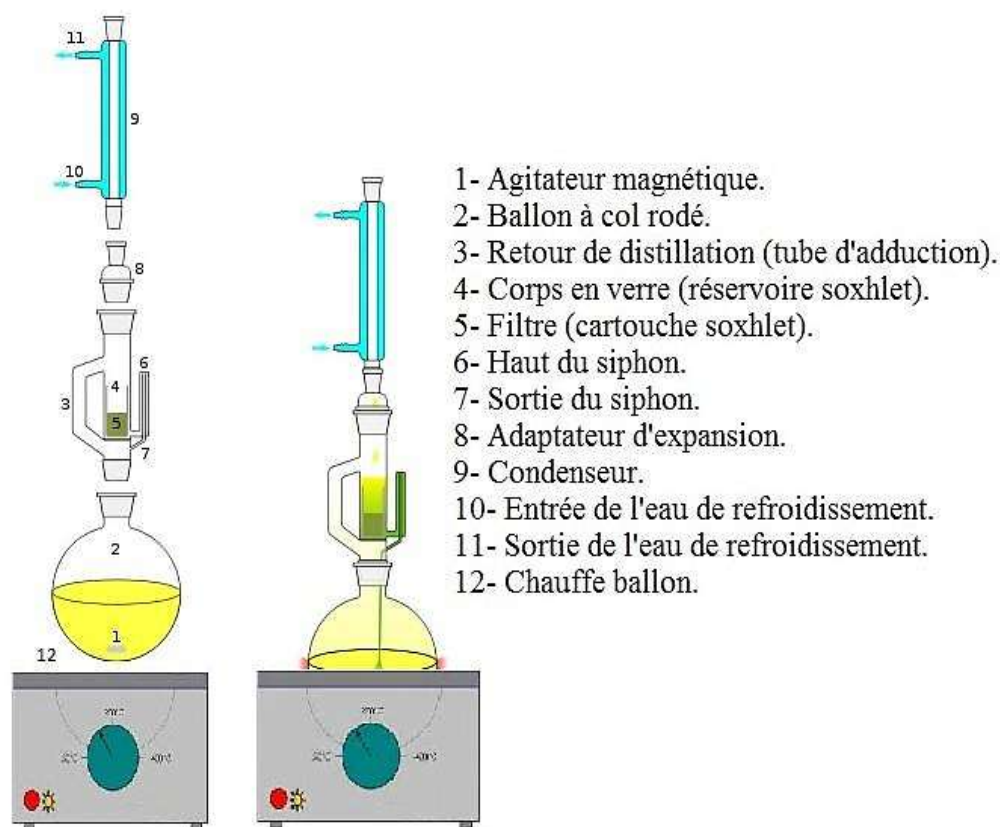
Cependant, le Soxhlet possède quelques désavantages comme, par exemple, le temps d'extraction relativement long, la possibilité de dégradation des composés à cause d'une surchauffe locale, le choix limité du solvant, les difficultés d'utilisation de mélanges de solvants, etc.

Dans cette étude l'extraction solide-liquide par Soxhlet a été utilisée pour extraire le huile de grain de millet.

I.5.1 Composition de l'appareil Soxhlet

Le Soxhlet est constitué d'un (FigureI.6):

- ✓ Ballon contenant une réserve de solvant.
- ✓ Extracteur proprement dit permettant le contact entre le solvant et le solide dans unecartouche poreuse.



FigureI.6:Schéma de l'extracteur Soxhlet

- ✓ Siphon qui permet l'évacuation de la solution vers le ballon.
- ✓ Réfrigérant à eau qui permet la condensation des vapeurs de solvant dans la cartouche.

Le solide est toujours en contact avec le solvant pur grâce au remplissage régulier de la cartouche, ce qui présente une meilleure capacité de solubilisation des composés à extraire.

I.6 Évaporation

L'évaporateur rotatif (rota-vapeur) est un appareil utilisé en chimie afin de distiller rapidement les solvants, dans le but de concentrer partiellement ou totalement 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. (Rihaneet.2013).

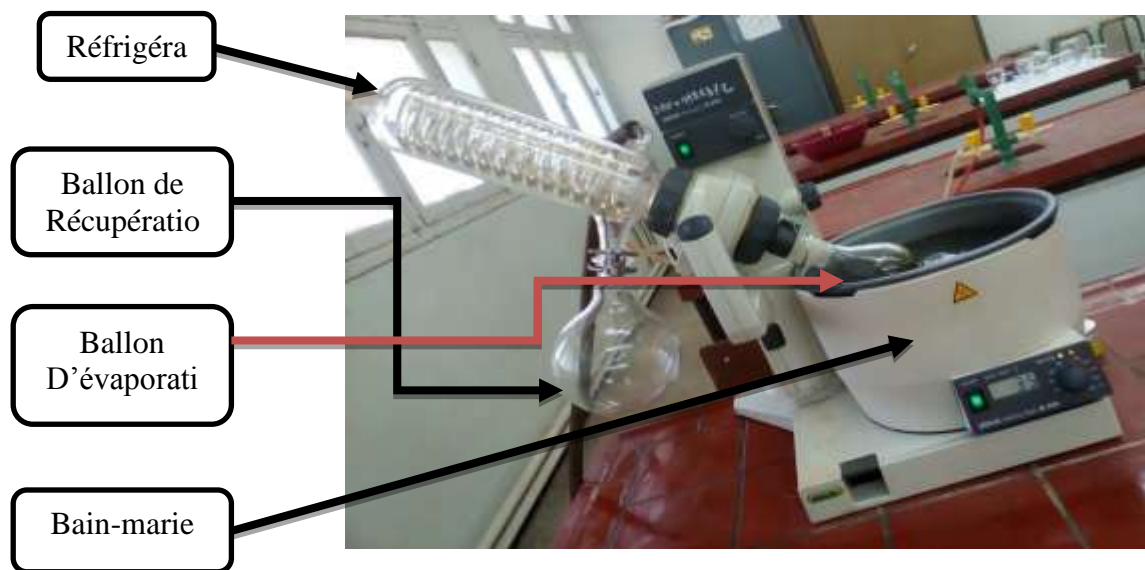


Figure I.7 : Rota-vapeur utilisé.

Chapitre II
Huile de grains de millet

II.1 Introduction

Les céréales constituent le pilier de l'alimentation de plusieurs populations dans le monde. Elles présentent une source importante d'énergie, des hydrocarbures, des protéines, des fibres alimentaires, des minéraux et des oligo-éléments. Les grains de millet sont considérés comme une base importante de l'alimentation quotidienne des 50 millions d'habitants des zones sahariennes (la Gambie, Mali, Niger, Nigeria, Sénégal et le Tchad). Extrêmement résistant à la sécheresse et bien adapté aux sols pauvres, il reste la seule culture correspondant véritablement aux conditions du milieu et aux habitudes alimentaires traditionnelles.

Le « millet » est un terme générique qui désigne plusieurs espèces dont les grains servent dans l'alimentation humaine et animale. Le plus souvent, le terme réfère toutefois à une espèce particulière, le millet perlé (*Pennisetum glaucum*) qui appartient à la famille des Poacées. C'est l'espèce la plus répandue dans le monde. En Amérique du Nord, on la retrouve surtout sous sa forme décortiquée ou alors moulue en farine.

II.2 Situation géographique

Le millet est une céréale cultivée depuis plus de 3500 ans dans tout le Sahel (la Gambie, Mali, Niger, Nigeria, Sénégal et le Tchad) et les pays tropicaux d'Afrique de l'Ouest. Originaire du Niger et du Mali, sa culture s'est diffusée en Afrique équatoriale puis vers l'Inde, notamment grâce à une adaptation génétique à différents climats, un des facteurs clés de la domestication et de la diffusion des plantes cultivées (Vigouroux, 2009) comme le montre la figure II.1.



Figure II.1 : la situation géographique superficies cultivées en millet

En Algérie sa culture est surtout répandue au Sud-Ouest du pays. Dans la région d'Adrar, il est anciennement cultivé partout dans les oasis de différentes régions (Touat, Gourara et Tidikelt) (Rahalet al ,2006).

II.3 Types de millets

Il existé plusieurs types dans la famille de *Poacées*, on distingue la section *Penicillariad* dont les plants appartenant à cette section se caractérisent par la présence d'une touffe de poils sur l'apex des étamines. L'espèce *Pennisetum glaucum* (synonymes : *P. americanum*, *P. typhoides*) est connue sous les noms de mil à chandelle, mil pénicillaire ou mil perlé en français, de « pearl millet », « bulrush millet », « candle millet » ou « cattail millet » en anglais (Lestienne .2004). Les mils mineurs sont également appelés « petits mils ».



Figure II.2 : Culture d'Eleusine coracana (Peer. 2020).



Figure II.3 : Culture d'un millet des oiseaux (Peer. 2020).

Ils comprennent l'éleusine (*Eleusine coracana*, ang : « Finger millet »), le millet d'Italie ou millet des oiseaux (*Setaria italica*, ang: « foxtail millet »), le millet commun (*Panicum miliaceum*, ang: « Proso millet »), le petit mil (*Panicum sumatrense*, ang : « little millet»), le moha du Japon (*Echinochloa crusgalli*, ang: « barnyard millet») et le millet indigène (*Paspalum scrobiculatum*, ang : « kodo millet»).

Les espèces les plus importants pour la nourriture sont le mil à chandelle, l'éleusine, le millet commun et le millet des oiseaux. Le mil à chandelle compte pour près de la moitié de la production mondiale du grain de millet.



Figure II.4 :Type chandelle du mil



Figure II.5 :Type commun du mil (*Panicum miliaceum*) (Peer.2020)

Le type chandelle de grains de millet (*Pennisetum glaucum*) est l'un des céréales le plus tolérantes à la sécheresse. Il est cultivé dans des régions où la pluviométrie se situe entre 150 et 800 millimètres par an (André et al ,1997). Le mil est mieux adapté que la plupart des autres cultures aux sols secs et infertiles. Il est souvent cultivé dans des conditions extrêmes, températures élevées, précipitations faibles et irrégulières, saisons brèves, sols acides, très peu fertiles et ayant une faible capacité de rétention en eau (Latham .2002).

Tableau II.1 : classification botanique du millet chandelle

Classification	Nom scientifique et nom commun
Règne	Plantae – Plantes
Sous-Règne	Tracheobionta – Plantes vasculaires
Super-Division	Spermatophyta – Plantes à graines
Division	Magnoliophyta – Plantes à fleurs
Classe	Liliopsida – Monocotylédones
Sous – Classe	Commelinidae
Ordre	Cyperales
Famille	Poaceae – Famille d'herbe
Genre	<i>Pennisetum</i> Rich. ex Pers – herbe de fontaine
Epèces	<i>Pennisetum glaucum</i> (L.) R. Br. – petit-mil

Les semences s'effectuent au début d'été, et la maturité a lieu dans 50 à 60 jours (Myers et Ph D, 2002). La hauteur de la plante varie entre 1 et 3 m. Dans les zones humides, les plantes peuvent même atteindre 4 m de hauteur.

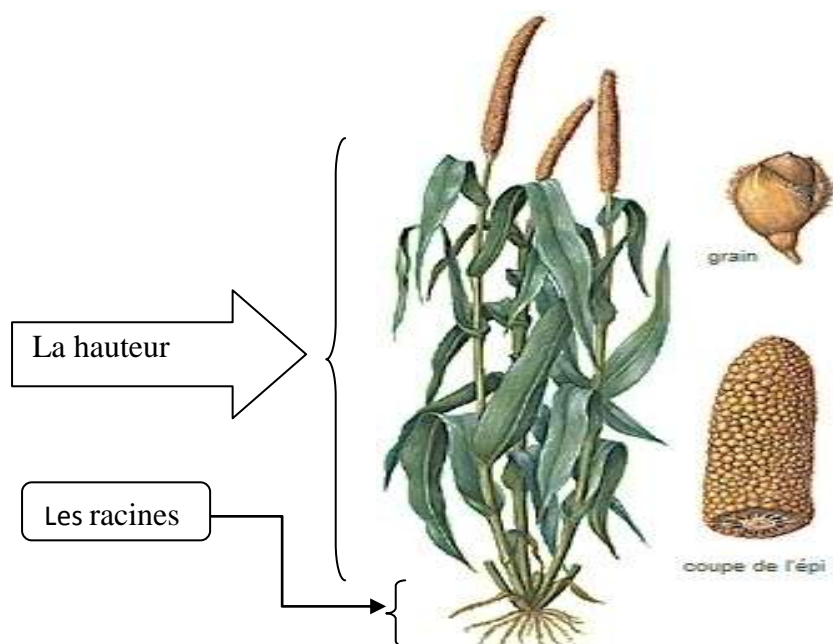


Figure II.6 : éléments de milchandelle.

Le système racinaire est concentré dans les trente premiers centimètres du sol, mais certaines racines peuvent descendre jusqu'à trois mètres de profondeur. Les feuilles ont une longueur variant de 20 à 100 cm pour une largeur variant entre 5 et 50 mm. La longueur de panicule (ou chandelle) varie de 10 cm à plus de 100 cm (CIRAD. 2002).

II.4 Production des grains de millet

Plusieurs types de mils sont cultivés dans le monde. Les chiffres de la FAO sur la superficie, le rendement et la production de l'ensemble des mils sont donnés sous la rubrique générale «mil».

Le mil à chandelle, l'éleusine cultivée et le millet commun représentent une grande proportion de la production mondiale, qui est passée de 26 millions de tonnes en 1979-1981 à 31 millions de tonnes en 1988 et a été analogue en 1989 et 1990. L'Asie, l'Afrique et l'ex-URSS produisent la presque totalité des mils cultivés dans le monde. En 1990, les principaux producteurs de mil étaient l'Inde (39 %), la Chine (15 %), le Nigéria (13 %) et l'URSS (12 %) (Tableau II.2)

Tableau II.2 : Principaux producteurs de mil, 1990 (FAO, 1991).

PAYS	SUPERFICIE		PRODUCTION	
	(milliers d'ha)	(% du total)	(milliers de tonnes)	(% du total)
INDE	17000	45,3	11500	38,6
CHINE	2 601	6,9	4401	14,8
NIGERIA	4000	10,7	4000	13,4
URSS	2903	7,7	3647	12,2
NIGER	3100	8,3	1133	3,8
MALI	900	2,4	695	2,3
OUGANDA	400	1,1	620	2,1
BURKINA FASO	1150	3,1	597	2,0
SENEGAL	865	2,3	514	1,7
NEPAL	200	0,5	240	0,8
TOTAL	33119	88,2	27347	91,7
MONDE(1990)	37565		29817	
MONDE(1989)	37409		29962	

II.5 Composition chimique des grains du mil

Celui du millet occupe une plus grande proportion du grain entier. Puisqu'une grande part des nutriments (vitamines, minéraux, protéines et lipides) est contenue dans le germe, cela lui confère une bonne valeur nutritive. Par contre, la teneur et la disponibilité de la plupart de ces nutriments est diminuée par le décorticage et les différents procédés de raffinage du grain.

Le millet entier est une source importante de vitamines du complexe B particulièrement la thiamine et la riboflavine, de vitamine E, de l'acide nicotinique, et de minéraux comme le potassium, le phosphore, le fer et le zinc, ce qui confère au millet entier une bonne valeur nutritive.

La composition en sels minéraux des graines du mil est extrêmement variable. Plus que les facteurs génétiques, ce sont les conditions écologiques des régions de culture qui ont une incidence sur la teneur en sels minéraux de ces céréales (FAO, 1995). Comparé aux autres céréales, le millet contient une teneur considérable en lipides, ainsi les protéines du millet sont jugées de bonne valeur nutritive dû de leur richesse en lysine que la plus part des céréales sont en déficitaires. La composition chimique est présentée dans le(tableau II.3).

Et le contenu en acides aminés du mil à chandelle diffère d'une partie à l'autre de la plante, ainsi qu'en fonction des différents stades de sa croissance (Bhatia et Thakur .1992).

Tableau II.3 : Composition chimique des grains du mil à chandelle(Adeola et Orban,1995).

Nutriment	Grains du millet			
	Mil variété A (Adeola O 1995)	Millet variété B	Millet C	Mils (Awika JM 2004)
Matière sèche %	89,08	90,12		
Protéine brute %	10,03	12,06		11,8
Energie brute %	4132,00	4307,00		353,0
Fibre %	3,84	3,62		1,9
Minéraux mg/kg				
Zinc	35,00	43,00	0,004	2,0
Phosphore	3148,00	3343,00	0,00	339,0
Manganèse	11,00	12,00	0,147	0,8
Fer	40,00	51,00	0,003	9,80
Magnésium	1239,00	1351,00		114,0
Calcium	153,00	208,00	0,211	37,0
Cuivre	5,00	6,00		0,5 mg
Acides aminés %				
Acide aspartique	0,83	0,91		
Acide glutamique	1,90	2,16		
Serine	0,49	0,55		
Glycine	0,27	0,29		
Histidine	0,27	0,39		
Arginine	0,56	0,63		
Thréonine	0,42	0,42		
Alanine	0,79	0,91		

Par les traitements industriels les grains du mil contiennent plus de 27 à 32% de protéines avec une concentration élevée en acides aminés, une concentration 2 fois supérieure en graisse et une importante énergie brute en comparaison à celle des autres céréales notamment le maïs et le sorgho(Davis et al ,2003). Environ 75% de leur matière grasse sont des acides gras polyinsaturés (Nambiaret al ,2011). L'oméga-3 et l'acide linoléique (C18 :3n-3) (LNA) représente 4% des acides gras totaux des huiles du mil (Rooney. 2004). Le mil renferme des

huiles riches en acide linoléique ce qui explique sa densité supérieure en acides polyinsaturés (n-3) comparée à celle de maïs qui représente 0,9% en acides gras totaux (Kaur et al, 2012)

Les mils contiennent deux types d'acides phénoliques isolés : l'acide hydroxycinnamique et l'acide hydroxybenzoïque. L'acide hydroxybenzoïque inclut l'acide p-hydroxybenzoïque, vanilique, syringique et l'acide protocatéchique, alors que l'acide hydroxycinnamique inclut le coumarique, l'acide caféique et sinapique (Kaur et al, 2012)

Tableau II.4 : Analyse de la composition approximative du Millet Marocain

Eléments	Valeur nutritionnelle(%)	FAO
Cellulose	2,22 ± 0,07	N,r
Protéines	10,84 ± 0,22	11,8
ADL	0,58 ± 0,07	N,r
NDF	3,81 ± 0,29	N,r
Humidité	10,99 ± 0,15	N,r
Zn	40,19 ± 1,06	N,r
Ca (mg/100g)	211,01 ± 5,12	42,00
ADF	3,81 ± 0,29	N,r
Fe	30,11 ± 2,11	11,00
Mg	174,04 ± 3,12	N,r
Graisse	6,45 ± 0,12	4,8

NDF : NeutrsDetergent Fibres (fibres insolubles dans les détergents neutres), ADF : Acides Détergents Fibres (fibres insolubles dans les détergents acides), ADL : Détergents Lignines (fibres insolubles dans les détergents lignines) ; Ca : calcium, Fe : fer, Mg : magnésium, Zn : zinc.

L'analyse comparative du mil à chandelle commercialisé au marché marocain et celui de la Tunisie (tableau II.5) montre quelques différences majeures, qui pourraient être significatives pour cette espèce. Le mil d'origine Tunisienne est hautement riche en acide palmitique et en acide linoléique. En revanche, le mil commercialisé au Maroc a des teneurs élevées en acide oléique.

Tableau II.5 : Composition en aides gras (%) de l'huile du Millet Marocain (Ben Mustapha et al, 2014).

Acide gras du mil	Acide gras du mil Marocain (%)	Acide gras du mil Tunisien (%) (Ben Mustapha M 2014)
Acide Palmitique	0,63	17,64
Acide Palmitoleique	0,63	N,r
Acide Stéaritique	4,66	3,89
Acide Oléique	38,39	30,82
Acide Linoléique	36,61	45,78
Acide Arachidique	0,90	N,r
Acide gadoléique	0,27	N,r
Acide Linoléique	2,06	1,84

II.6 Consommation et utilisation du millet

II.5.1 L'alimentation humaine

La consommation du mil par habitants varie grandement d'une région à l'autre, des zones de productions aux centres urbains. Elle est plus élevée dans le monde rural avec plus de 70% de l'alimentation en céréales locales. La façon d'apprêter le mil varie d'un milieu à un autre en fonction des habitudes d'alimentation. Il s'agit surtout du couscous, du « Fondé », du « Lakh », de la bouillie, de la boisson alcoolisée, des gâteaux etc.

II.6.2 L'alimentation animale

Dans la zone d'étude, les grains de mil occupent une part importante dans la nourriture des chevaux. En outre, à l'intérieur du pays plus de 80% de l'alimentation animale à base de mil est destinée aux équins. Par ailleurs, les petits ruminants et les bovins sont parfois alimentés par du son de mil en cas de besoin énergétique très forte coïncidant avec la rareté des aliments de bétails vers Mai-Juin-industrielles améliorées.

II.7 Application pharmacologiques des grains de millet

Les plantes médicinales sont de plus en plus utilisées aussi bien en médecine traditionnelle que associées à la médecine moderne, de plus cette utilisation n'est plus l'apanage des pays pauvres mais aussi dans les pays riches puisque l'utilisation des plantes est le moyen le plus sain et le plus proche de la nature. La promotion de l'usage des plantes médicinales et leur intégration dans le système de santé, font partie des priorités de l'OMS. En France depuis le

décret du 15 juin 1979, la liste des plantes « libérées » c'est-à-dire susceptibles d'être utilisées comme plantes médicinales s'est considérablement allongée (Lamendin et Requirand,2004).

L'utilisation du Mil à chandelle (*Pennisetum glaucum* (L.)) est largement répandue dans la pharmacopée marocaine.

Les grains du mil grâce à leur richesse en phénols et en flavonoïdes sont dotés d'effets antioxydant et anti-inflammatoire manifestes (Kaddafi et al, 2015). Les activités antioxydantes et anti-inflammatoires sont essentielles dans le traitement et la prévention de la sénescence, des cancers, de l'ostéoporose... L'activité anti-oxydante des composés phénoliques des grains des mils jouent un rôle important contre la peroxydation liposomique induite par la lumière UVA (Chandrasekara et Shahidi,2011). Les bioactivités de ces plantes peuvent être attribuées aux différents composants phénoliques et des ions ferreux trouvés dans les extraits des grains du mil à chandelle (Chandrasekara et Shahidi,2011).

Par ailleurs de nombreuses études ont montré que les graines de céréales contiennent des composés variés tels que les β -glucanes, les lignanes et les phytostérols qui jouent un rôle important dans la prévention des cancers du sein, de la prostate, du cancer colorectal et d'autres cancers (Kaur et al, 2012). Dans cette catégorie, on trouve également le mil à chandelle.

Les extraits des grains du mil donnent une grande efficacité pour réduire le taux de glycémie. Nani avec leur équipe ont montré que la consommation des grains entiers des millets donnent un intérêt thérapeutique contre l'athérosclérose, le choc ischémique, le diabète et l'insu lino-résistance(Nani et al, 2011), avec un effet hypothyroïdien(Nagarathna.2013). De plus, l'apport élevé en fibres céréalières est constamment associé à une diminution du risque de développer le diabète (Willett et al, 2002). Les acides gras polyinsaturés (n-3) jouent un rôle important dans les mécanismes physiologiques, y compris l'agrégation plaquettaire, l'accumulation du cholestérol LDL et le système immunitaire. Les acides gras oméga-3 pourraient jouer un rôle bénéfique dans la prévention et le traitement des maladies cardiovasculaires, des diabètes, d'arthrites et certains types de cancers. Les grains du mil contiennent des proportions élevées en fibres alimentaires solubles(Kaur et al, 2012), qui inhibent la scission de l'ADN, l'oxydation de liposomes et la prolifération de cellules HT-29 d'adénocarcinome (Chandrasekara et Shahidi,2011). Il ressort de notre revue de la littérature concernant le mil qu'il n'y fait pas mention.

Chapitre 3
Les émulsions

III.1 Introduction

Les émulsions font partie de la famille des colloïdes, que l'on peut définir comme un système composé de deux phases distinctes en suspension et dont la dimension caractéristique (diamètre des gouttelettes ou longueur des discontinuités) se situe entre le micromètre et le nanomètre. Il existe une grande variété de classes de colloïdes en fonction de la nature des deux phases

Les émulsions font sans aucun doute partie des systèmes complexes, bien que côtoyées par tout un chacun dans tous les aspects de la vie quotidienne. Elles se rencontrent dans le domaine alimentaire (lait, mayonnaise, etc.), les cosmétiques (crèmes et lotions), la pharmacie (crèmes, dérivés vitaminés ou hormonaux, etc.) et dans un grand nombre de produits liés à l'activité agricole (insecticides ou herbicides). Ces émulsions peuvent être des produits naturels ou formulés, recherchés pour des propriétés particulières, ou à l'inverse, des systèmes non souhaités qui apparaissent dans le cadre d'un procédé industriel.

III.2 Domain application

III.2.1 Les émulsions alimentaires

Les opérations d'émulsification sont mises en œuvre dans le domaine alimentaire soit pour améliorer des émulsions naturelles (exemple du lait entier), soit pour créer des émulsions à partir de phases au départ non dispersées

La formulation alimentaire se fait sur la base d'exigences organoleptiques, parfois nutritionnelles. Les ingrédients alimentaires comportent souvent des molécules participant à la stabilisation de l'émulsion, notamment des protéines. Les éventuels émulsifiants rajoutés doivent être choisis dans la liste des additifs autorisés à des doses respectant la réglementation. Presque toutes les émulsions alimentaires sont de type aqueux, à l'exception notable du beurre et des margarines. La stabilisation fait très souvent intervenir plusieurs éléments. Par exemple, dans le cas d'une margarine, la stabilité cinétique est largement assurée par la forme cristallisée du produit mais le choix des émulsifiants est déterminant pour l'homogénéité et la stabilité de l'émulsion avant cristallisation. Les émulsions à base de lait sont stabilisées par des tensioactifs de faible poids moléculaire.

Les sauces sont les émulsions alimentaires les plus proches des émulsions modèles, dans la relative simplicité de leur structure. La mayonnaise peut être prise comme exemple type d'émulsion alimentaire, sans oublier sa particularité d'être une émulsion concentrée de haute viscosité.

III.2.2 Les émulsions cosmétiques et pharmaceutiques

La formule et les procédés de fabrication des émulsions cosmétiques et pharmaceutiques les plus courantes, destinées à une application topique, sont assez proches. Leur composition est très contrôlée pour des raisons sanitaires, les choix d'ingrédients obéissant dans les deux cas à des contraintes réglementaires. Leur structure est simple par rapport à celle de nombreuses émulsions alimentaires mais les voies d'administration des émulsions pharmaceutiques sont variées et les contraintes de formulation et de structure (finesse) plus grandes. Enfin, dans le cas des émulsions pharmaceutiques comme dans celui des cosmétiques, l'action du produit sur l'organisme implique le plus souvent une rupture de l'émulsion, dont les conséquences, en terme d'effet physiologique ou sensoriel, doivent être prises en compte.

III.3 Définition d'une émulsion

Une émulsion se définit comme la dispersion de deux phases liquides non miscibles. C'est un mélange de solutions lipophile et hydrophile se caractérisant par la présence de deux phases distinctes dont l'une est dispersée dans l'autre. On appelle phase dispersée ou phase discontinue, le liquide formant des gouttelettes, alors que l'on désigne le second fluide comme étant la phase dispersante ou la phase continue (FRIBERG et al,2017). Les émulsions faisant partie des colloïdes, la dimension des gouttelettes est située entre le micromètre et le nanomètre.

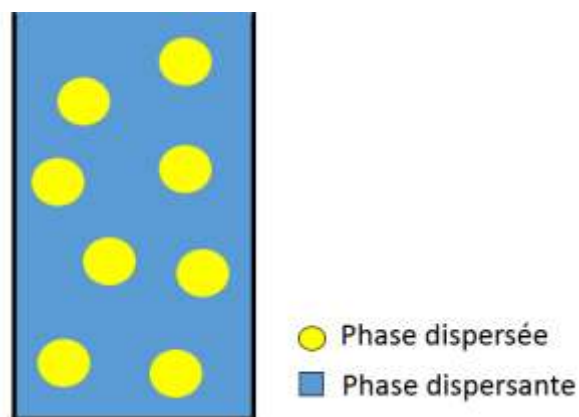


Figure III.1 : Représentation schématique d'une émulsion

Une émulsion possède un aspect macroscopique homogène alors que sa structure microscopique est hétérogène.

Cette répartition des deux liquides s'explique par la présence d'une énergie de surface au niveau de l'interface appelée tension inter faciale. Lorsque cette force est faible, on a besoin d'apporter moins d'énergie pour augmenter la surface des gouttelettes. L'émulsion est alors plus stable car on favorise la séparation des phases.

III.4.1 Les différents types d'émulsions

Selon le sens et la taille d'émulsion, on distingue plusieurs types émulsion.

III.4.1.1 Sens de l'émulsion

On différencie deux types d'émulsions selon la répartition des différentes phases employées. Une émulsion est dite directe (notée H/E pour Huile dans Eau) lorsque la phase dispersante est hydrophile et que la phase dispersée est lipophile. Au contraire, une émulsion inverse (notée E/H pour Eau dans Huile) se caractérise par une phase dispersante lipophile et une phase dispersée hydrophile. (Figure III.2) (Doumeix .2017).

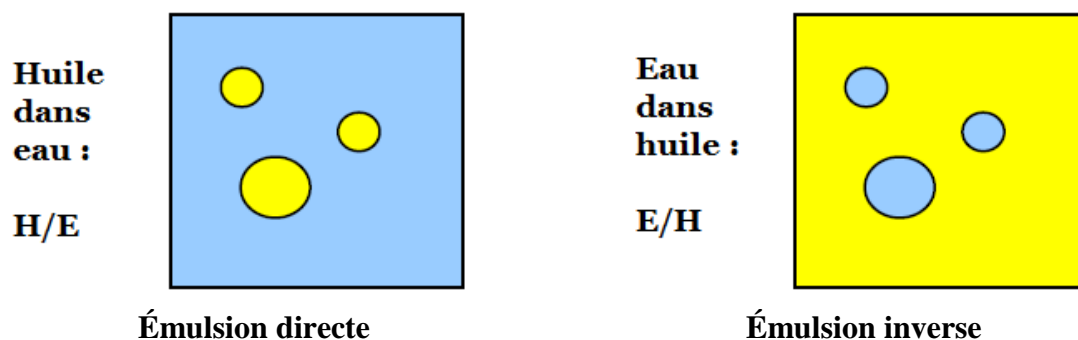


Figure III.2: Représentations schématiques d'une émulsion directe et inverse (en bleu l'eau, en jaune l'huile)

Lorsque l'émulsion est composée uniquement de deux phases, on la qualifie de "simple". À l'inverse, si le mélange se présente sous plus de deux phases imbriquées les unes dans les autres, le système est désigné comme "multiple" ou est appelée "émulsion d'émulsion". Celle-ci se caractérise par une première émulsion dans laquelle est présente des gouttelettes composées elles même d'une émulsion.

III.4.1.1.1 Emulsions simples

Les émulsions simples sont composées de deux phases, une phase hydrophile et l'autre phase lipophile plus un émulsifiant (Felton .2013). En fonction de la distribution de l'huile et la phase aqueuse, les émulsions simples sont regroupées en deux types (Tatar et al ,2017).

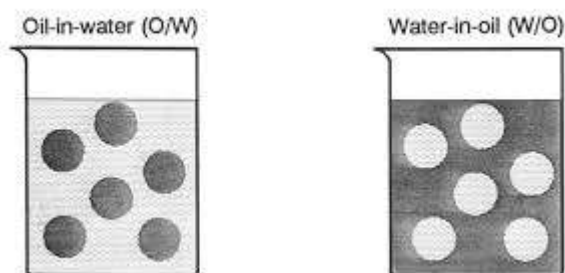


Figure III.3 : Représentations schématiques de deux types d'émulsions simples

III.4.1.1.2 Emulsions multiples

Les émulsions multiples sont des systèmes complexes et peuvent être décrites comme étant des émulsions incorporées dans d'autres émulsions. Les deux principaux types d'émulsions multiples sont les émulsions doubles eau-dans-huile-dans-eau (E/H/E) et huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H) (Tatar et al. 2017).

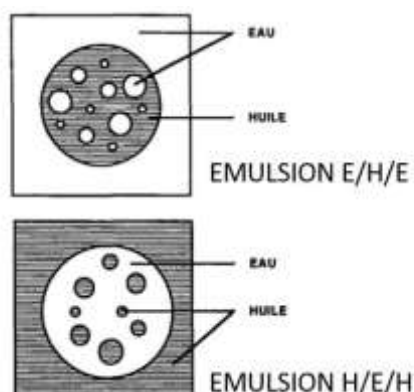


Figure III.4: Représentations schématiques de deux types d'émulsions multiples

- Les émulsions huile-dans-eau (H/E), dans lesquelles des gouttelettes d'huile sont dispersées dans une phase aqueuse. Exemple : La mayonnaise, le lait, la crème, les soupes et les sauces.
- Les émulsions eau-dans-huile (E/H) dans lesquels des gouttelettes d'eau sont dispersées dans une phase huileuse comme la margarine, le beurre et les pâtes à tartiner.

III.4.2 Taille d'émulsion

On distingue trois grandes catégories d'émulsion selon la dimension des gouttelettes présentes dans la phase dispersée. En les classant dans l'ordre croissant de taille, on trouve les microémulsions, nano-émulsions, et macro-émulsions. De plus chacun de ces types d'émulsion possède des caractéristiques qui lui sont propres. (Danielsson et Lindman, 2017)

Table III.1 : Caractéristiques des différentes catégories d'émulsion

Propriétés :	Macro-émulsion :	Nano-émulsion :	Micro-émulsion :
Apparence	Opaque	Transparent ou légèrement turbide	Transparent ou légèrement turbide
Stabilité	Thermodynamiquement instable	Thermodynamiquement instable mais cinétiquement stable	Thermodynamiquement stable
Durée de vie	Courte	Courte	Longue
Taille gouttelettes	Supérieur à 1 μm	Entre 20 et 500 nm	Entre 10 et 100 nm
Energie nécessaire à la formation	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthode à faible énergie (formation spontanée)
Coût pour la formation	Peu important	Important	Peu important
Pourcentage de tensioactif	Inférieur à 5%	Entre 5 et 10%	Supérieur à 10%

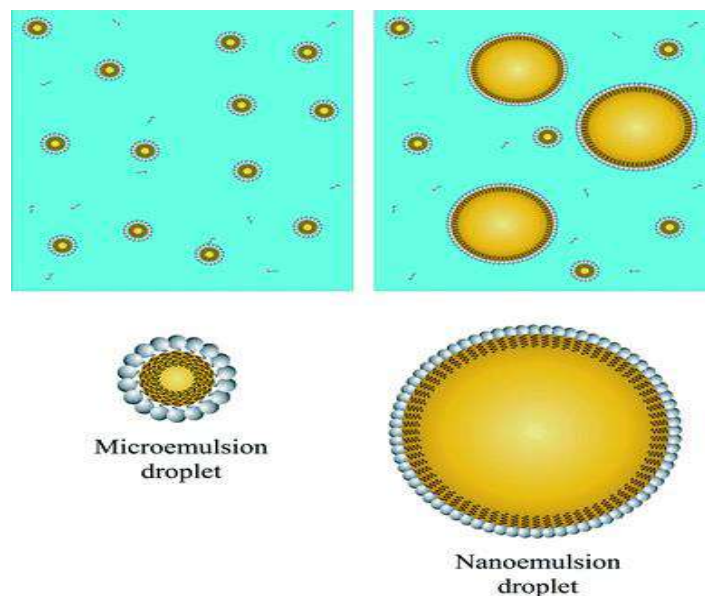


Figure III.5: Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion

Une des propriétés des émulsions est qu'elles ne sont pas naturellement stables. Il est donc nécessaire d'appliquer un traitement (mécanique ou chimique) pour garantir sa stabilité dans le temps.

III.5 Interface

Lors de l'élaboration d'une émulsion, on retrouve de nombreuses surfaces de séparation entre les différentes phases, appelées interfaces. Celles-ci se caractérisent par des propriétés physico-chimiques caractéristiques. En effet, cet espace est dans un état énergétiquement différent due à la présence d'une tension interfaciale (notée γ_{int}). Celle-ci s'explique par une réorganisation des molécules au niveau de la zone de contact induisant de nouvelles interactions. Cette force correspond à l'énergie qu'il faut apporter pour attirer les molécules vers l'interface. On peut déterminer sa valeur en faisant le rapport entre la variation d'énergie libre dF et la variation de surface notée dS . $\gamma_{int} = dF/dS$ (Ziyani, 2013)

Cette force doit être la plus réduite possible afin d'assurer la stabilité temporelle de l'émulsion. Les molécules tendent ainsi à réduire la surface séparant les deux phases ce qui se traduit par l'apparition de gouttelettes de forme sphériques assurant un rapport volume/surface optimal. Un des objectifs majeurs lors de la formulation d'une émulsion stable est donc de réduire la tension interfaciale. Cela est possible en ajoutant des molécules capables d'abaisser cette barrière énergétique.

III.6 Les Tensioactifs

Un tensioactif, connu aussi sous différents noms tels que détergent, émulsifiant, agent mouillant ou encore surfactant est une substance chimique bien particulière. ILS 'agit d'une substance amphiphile, c'est-à-dire qu'il présente deux parties de polarités différentes, l'une est lipophile, constituée d'une chaîne hydrocarbonée et apolaire, et l'autre est hydrophile, contenant des hétéroatomes (O, P, S et N) polaire La molécule tensioactive, d'origine naturelle ou synthétique, se compose conjointement d'une partie hydrophile et d'une autre hydrophobe (figure III.6) ce qui lui confère son caractère amphiphile.

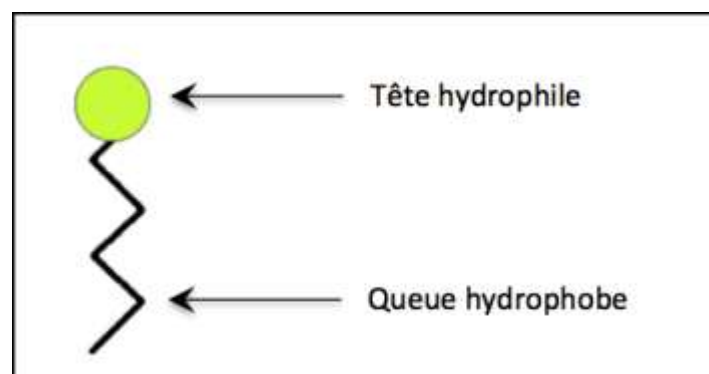
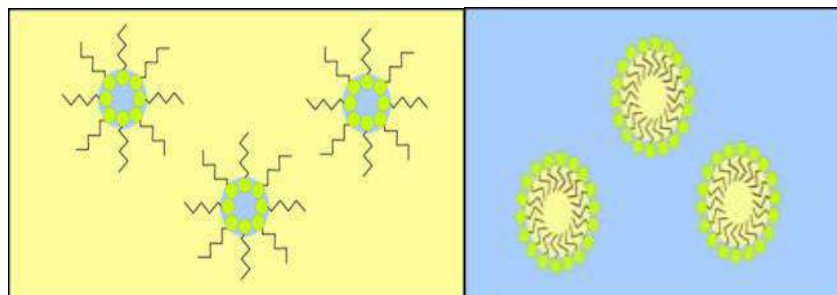


Figure III.6 : Schéma structural d'un tensioactif

Grâce à la “tête” hydrophile et à la “queue” hydrophobe, le tensioactif a une affinité avec les phases hydrophiles et les phases non hydrophiles (lipophiles par exemple). Il se place donc à l'interface de ces deux phases et permet de faire chuter la tension interfaciale. Ceci permet donc de solubiliser deux phases initialement non miscibles.

Dans le cas des émulsions, le tensioactif utilisé est appelé émulsifiant ou émulsionnant. Il aura une affinité avec la phase hydrophile (aqueuse) et une affinité avec la phase lipophile (grasse). Les tensioactifs sont essentiels dans les émulsions. Ce sont eux qui facilitent, en abaissant la tension interfaciale, la formation de l'émulsion. Lors de la préparation d'une émulsion, une étape d'agitation permet aux tensioactifs de faciliter la dispersion d'une phase dans l'autre sous forme de gouttelettes. Ils assurent également la stabilité d'une émulsion dans le temps (de manière relative) en inhibant la coalescence des gouttes.

En fonction du type d'émulsion, l'orientation des tensioactifs ne sera pas la même. En effet, dans le cas d'une émulsion Huile dans l'eau, la tête hydrophile est placée à l'extérieur des gouttelettes et inversement dans le cas d'une émulsion Eau dans l'huile (Doumeix .2017)



a. Cas émulsion H/E b. Cas émulsion E/H

Figure III.7: Schéma de l'orientation des tensioactifs dans deux types d'émulsion.

III.6.1 les différents types des molécules tensioactives

Les tensioactifs peuvent être : soit des petites molécules (phospholipides, monoglycérides, diglycérides, ...) soit des molécules de tailles plus importantes, comme des protéines (caséine du lait par exemple).

III.6.1.1 Classement selon la charge

Il existe de nombreuses molécules tensioactives très différentes les unes des autres. On peut classer ces molécules en fonction de la charge de la tête hydrophile (Lattes, 2017). On peut classer ces molécules en fonction de la charge de la tête hydrophile

- ✓ Les tensioactifs anioniques : La tête polaire est chargée négativement. Par exemple, les ions carboxylates ou sulfonates. (BOURGAULT et al.2017)
- ✓ Les tensioactifs cationiques : La tête polaire est chargée positivement. Par exemple, les amines protonées ou encore les ammoniums quaternaires. Cependant, ce type de tensioactifs regroupe des molécules toxiques et irritantes, leur utilisation est donc limitée.
- ✓ Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : La tête hydrophile porte à la fois une fonction acide et basique. En fonction du pH du milieu, le tensioactif ne libère pas le même ion. En milieu basique, ce tensioactif se comporte comme un anion et en milieu acide comme un cation. C'est le cas des phospholipides (comme les lécithines) mais aussi des bétaines. (BOURGAULT et al.2017).
- ✓ Les tensioactifs non ioniques : La tête polaire n'est pas chargée mais elle possède des groupements polaires susceptibles de créer des liaisons hydrogènes. Par exemple, les esters de glycol ou encore des éthers d'alcool gras.

III.6.1.2 Classement selon la balance HLB

Afin de connaître le caractère plutôt hydrophile ou lipophile d'un tensioactif, on peut se référer à la balance empirique hydro-lipophile HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance) mise au point par Griffin en 1949 (GRIFFIN et al.1949) (. Elle permet de classer les tensioactifs selon leur lipophilie et leur hydrophilie. Ainsi, on attribue à chaque tensioactif un indice HLB, compris entre 0 et 20, traduisant le caractère du tensioactif :

- Si l'indice HLB < 8, alors l'amphiphile est lipophile.
- Si l'indice HLB > 12 alors l'amphiphile est hydrophile. (Plus la valeur est proche de 20, plus la solubilité dans l'eau est grande)
- De plus, on utilisera un tensioactif pour une émulsion Huile dans l'eau si HLB > 12 et un tensioactif pour une émulsion Eau dans l'huile si HLB < 8.

III.6.1.3 Classement selon La concentration micellaire critique CMC

C'est la concentration exacte de tensioactif qui permet le début de la formation des micelles (une auto-association des composés du tensioactif), il s'agit de la concentration en tensioactif où toutes les interfaces sont saturées en monomère Les molécules utilisées des micelles géantes (Figure III.8) qui s'enchevêtrent comme des polymères afin de rendre la solution visqueuse.

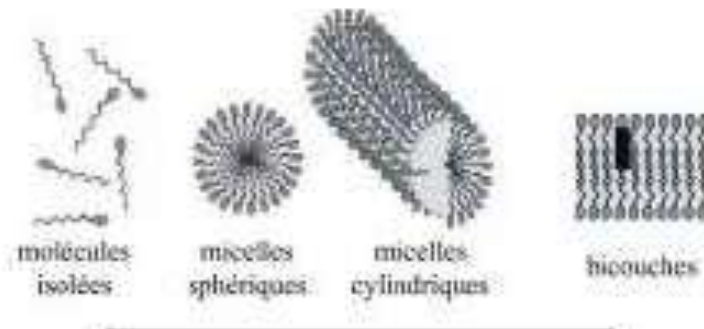


Figure III. 8: Les présentations des micelles

III.7 Stabilité des émulsions

Une émulsion est un système métastable : ce sont des systèmes thermodynamiquement instables mais potentiellement cinétiquement stables sur une échelle de temps modérée. Ainsi, afin de tendre vers le minimum d'énergie libre du système, des phénomènes de déstabilisation de phases apparaissent, de nature réversible ou irréversible. Ce minimum d'énergie est atteint lorsque l'aire minimale de contact entre les deux phases (H/E) est observée, ce qui conduit à une séparation de phases. (Dupasquier et al, 2017).

On peut alors dénombrer plusieurs types de déstabilisation :

- Des phénomènes conduisant à une augmentation de taille des gouttelettes : coalescence et mûrissement d'Ostwald.
- Des phénomènes liés à la migration des gouttelettes : crémage et floculation
- Inversion de phase.

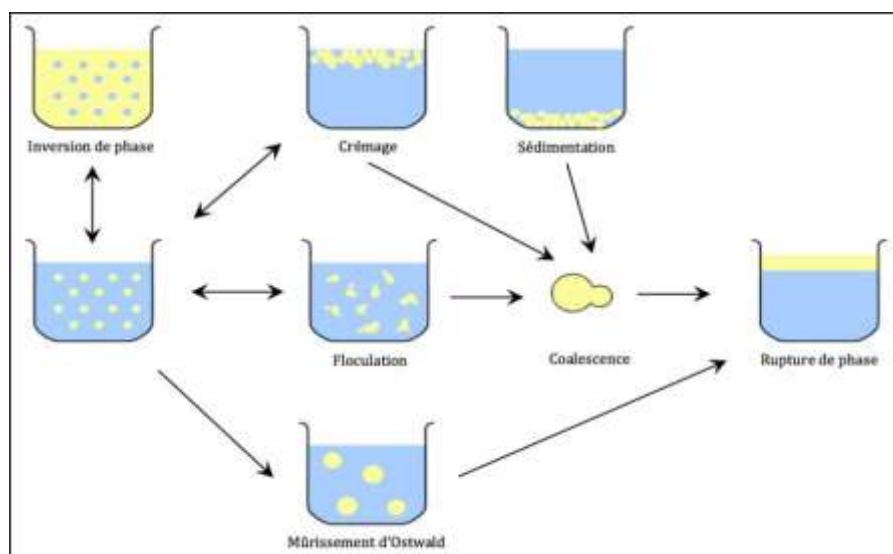


Figure III.9: Différentes phases d'instabilités d'une émulsion

III.7.1 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène irréversible pendant lequel les plus petites gouttelettes en solution dans la phase continue se dissolvent et se déposent sur des gouttelettes plus grosses afin d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable dans lequel le rapport surface / surface est minimisé. (Figure 10). La force motrice pour le mûrissement d'Ostwald est la différence de pression de Laplace entre petites et grandes gouttelettes. La pression plus élevée chez les plus petites gouttes les mène à migrer vers les gouttes de diamètre plus important (Rondon.2017). Dans une gouttelette de rayon R , la pression de Laplace est donnée par la formule suivante :

$$\Pi=2\gamma R$$

Avec :

γ = la tension interfaciale à la limite de séparation (N/m)

R = rayon de la gouttelette (m)

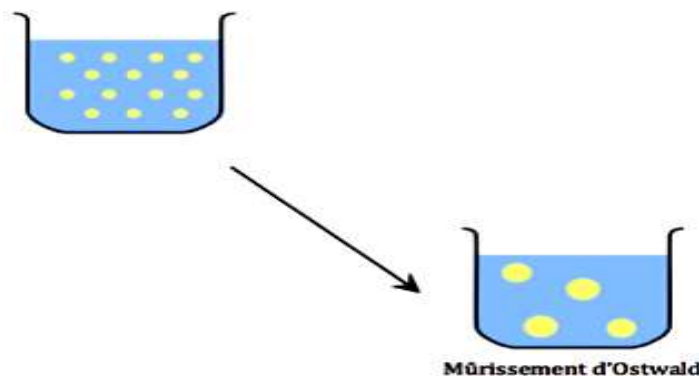


Figure III.10: Mûrissement d'Ostwald

III.7.2 Flocculation

La flocculation résulte de l'agrégation des gouttelettes dispersées dans la phase continue sous l'action d'interactions attractives (comme les forces de Van Der Waals ou la déplétion). Des agrégats ainsi formés sont appelés floccs dans lesquels les gouttelettes conservent leur intégrité et forment des entités séparées. Ce phénomène, tout comme le crémage et la sédimentation est non destructif et donc réversible.

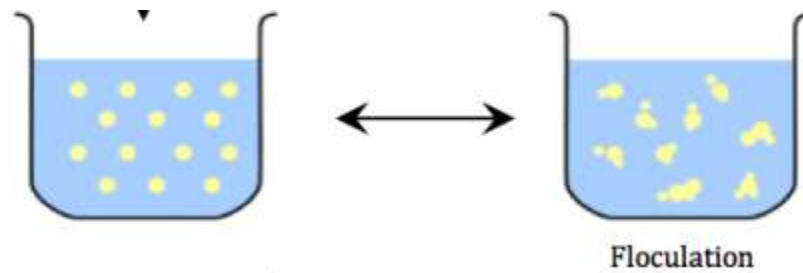


Figure 11 : Floculation

III.7.3 Sédimentation et Crémage

Pour des huiles à densité moindre par rapport à celle de l'eau, un phénomène de crémage est observé. On retrouve ainsi la phase dispersée, moins dense, en haut du système. L'inverse se passe pour le phénomène de sédimentation où la phase dispersée est plus dense (phase aqueuse).

Ce phénomène de crémage est contrecarré par une force, le Mouvement Brownien, qui résulte de l'agitation thermique des molécules (Rondon .2017).

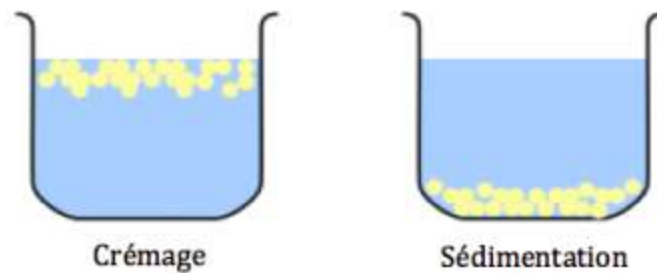
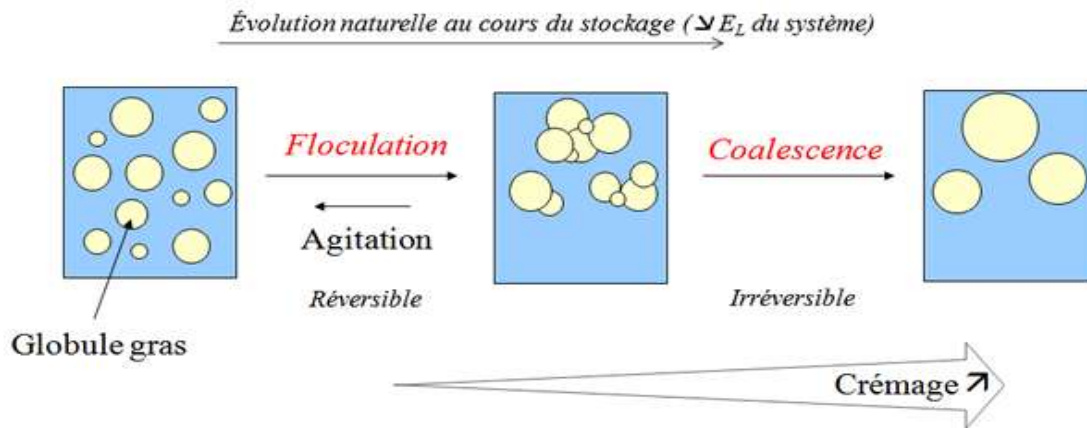


Figure III.12: Crémage et Sédimentation

III.7.4 Coalescence

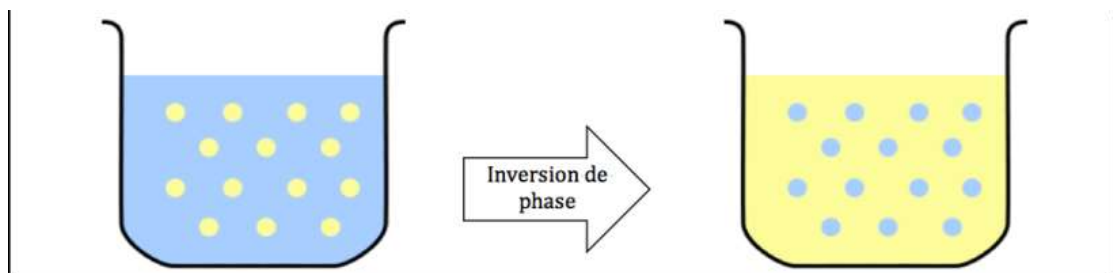
La coalescence est un phénomène irréversible qui résulte de la rupture du film interfacial entre les gouttelettes de la phase dispersée. Elle engendre une réduction de la surface interfaciale, ainsi les forces qui s'exercent sur la gouttelette sont moindres, aboutissant à un état plus stable (Rondon .2017).

Ces interactions entre gouttelettes sont à contrôler : il s'agira de stabiliser l'interface, jouant avec les forces répulsives pour contrecarrer les forces attractives, de nature électrostatiques (tensioactifs ioniques chargés au niveau de la surface des gouttelettes) ou stériques.



III.7.5 L'inversion de phase

L'inversion de phase est la transformation de l'émulsion H/E à l'émulsion E/H, ou l'inverse. Ce phénomène d'inversion de phase indiqué peut modifier les propriétés physico-chimiques de l'émulsion. Cette dernière peut être maîtrisée en contrôlant la concentration de l'émulsion, la température, le type et la concentration de l'émulsifiant.



Deuxième partie
Etude Expérimentale

Chapitre IV

Matériel et méthodes

IV.1.Introduction

Dans cette présente étude, on s'intéresse d'utiliser l'huile de grains de millet dans une formulation d'émulsion alimentaire stable, plus structurée et consistante. Le millet contient des composés qui sont réputés par leurs effets bénéfiques sur la santé humaine. Nous avons commencé par l'extraction d'huile végétale de grains de millet (Le mil perlé). Pour cela, nous utilisons l'hexane comme un solvant pour l'extraction.

Après l'obtention de l'huile végétale, dans cette tentative expérimentale, l'huile de millet est dispersée dans de l'eau (H/E) en 20% de concentration pour formuler une émulsion stabilisée par l'émulsifiante gomme arabique à différentes concentrations en présence des produits de consistance et de conservation.

La caractérisation des différents échantillons d'émulsions préparées s'effectue en plusieurs étapes, juste après la préparation, 24 heures et 5 jours. Après les tests de stabilité qui consiste à mettre en évidence le phénomène de séparation de phase, on effectue les mesures granulométriques en utilisant des observations microscopiques.

Toutes les expériences sont réalisées au sein du Laboratoire Pédagogique de Chimie Université d'Adrar.

IV.2 Matériel et produits utilisés pour l'extraction

IV.2.1 Echantillonnage et préparation de la matière végétale

Le cultivate du mil perlé (*Pennisetum glaucum*) qui fait l'objet de notre étude chimique, sous forme de poudre. Appartenant à la famille des Poacées (graminées) ont été obtenu du marché local de la ville d'Adrar. Ce cultivar qui sont connu par les appellations vernaculaires Bechna (petites graines rondes et jaunes) a été broyé à l'aide d'un broyeur à lame, puis conservés dans des flacons sombres en verre pour des analyses ultérieures.



Figure IV.1 : a) Panicules de *Pennisetum* b) Grains du millet c) Appareil de broyage d) farine du Grain du millet

IV.2.2 Le solvant Hexane

L'hexane est aujourd'hui le seul solvant employé industriellement pour l'extraction des huiles végétales. Il a été sélectionné depuis de nombreuses années pour ses propriétés apolaires qui lui confèrent une grande affinité pour les lipides. En outre, il présente l'avantage d'être très sélectif vis-à-vis des huiles et d'avoir une chaleur latente de vaporisation assez faible (330 kJ/kg) ce qui permet de l'évaporer facilement, de façon très poussée, et pour un coût énergétique limité. Le recours à l'hexane dans le procédé de trituration des graines oléagineuses, permet d'assurer un rendement d'extraction de l'ordre de 97 % contre seulement 89 % par recours aux seuls moyens mécaniques. Sa formule chimique est: C_6H_{14} et le rendement massique d'extraction égale 58,0 m/m.

IV.2.3 Préparation de l'huile

Principe d'extraction

L'extraction de l'huile du millet est réalisée dans un appareil approprié de type soxhlet avec un solvant organique (n-hexane). Après l'élimination du solvant d'extraction, l'extrait obtenu représente la matière grasse contenue dans la prise d'essai.

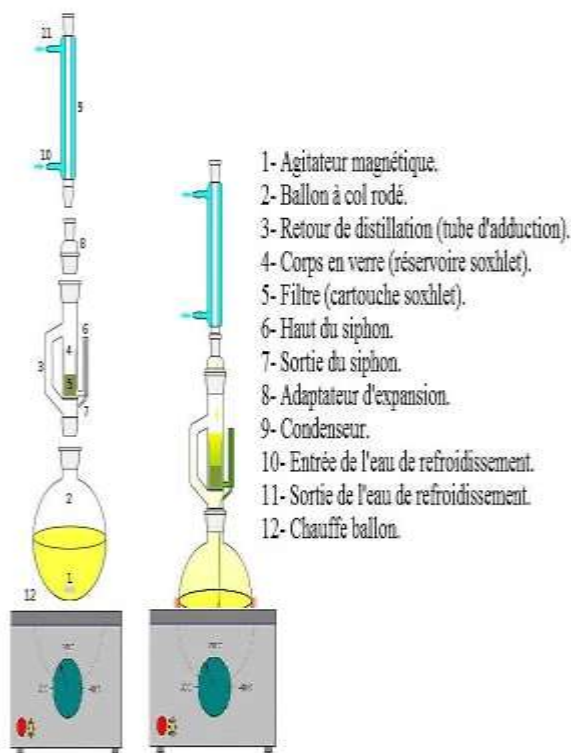


Figure IV.2 : Appareil Soxhlet (capacité 250 ml)

Mode opératoire

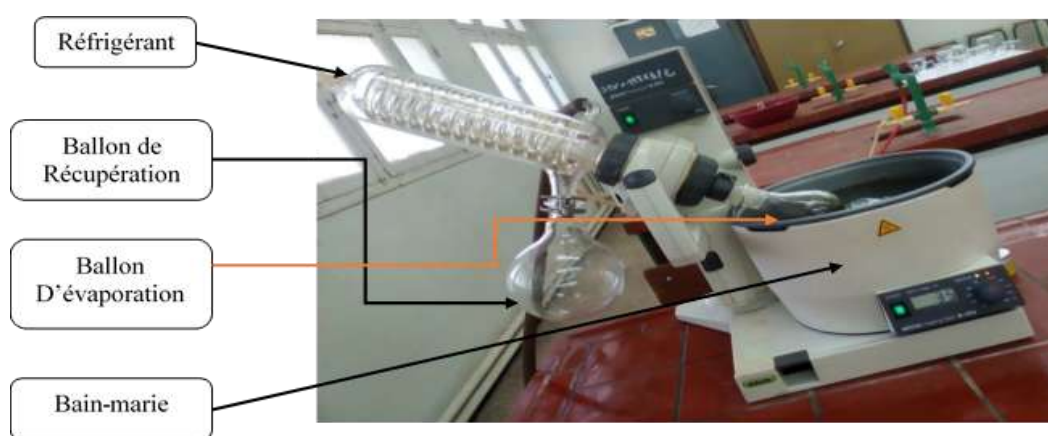
✓ On met la cartouche qui contient la farine des grains de millet (broyée) dans un papier. On met aussi 250 ml de l'hexane dans le ballon (2), cette dernière partie s'appelle phase mobile. Le tout est placé dans le support de l'appareil.

✓ On fait le chauffage de l'hexane via le ballon de chauffage. Après l'ébullition, la vapeur montante de l'hexane (3) se condense sur la cartouche (4) via le refroidisseur (9).

✓ L'opération est répétée 10 fois pour renouveler la poudre et avoir un bon rendement d'extraction.

Evaporation et récupération du solvant

Après l'opération de l'extraction : Mettre l'extrait d'appareil «Evaporateur – rotatif».



FigureIV.4 :Appareil Evaporateur rotatif

L'évaporateur rotatif (rota-vapeur) est un appareil utilisé en chimie afin de distiller rapidement les solvants, dans le but de concentrer partiellement ou totalement 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.

Le protocole d'évaporation est le suivant :

- Mettre la solution dans le ballon d'évaporation ;



Figure IV.5 :Ballon d'évaporation

- Mettre en marche le chauffage du Rota-vapeur rotatif (figure IV.4);
- Le séchage est effectué par la suite en évaporant le solvant mélangé avec l'huile pour récupérer l'huile pur.



Figure IV.6 :Photo démonstrative de l'opération de récupération d'huile de grains de millet

La disparition complète du solvant est effectuée à la température 45°C et la vitesse de rotation de 3 r/m) comme il est montrée à la figure IV.6.

IV.3 Matérielset produits utilisés pour l'émulsification

IV.3.1 Les produits utilisés

Les produits utilisés dans la formulation d'émulsion sont : L'huile de millet, des agents émulsionnants, des produits de consistances et de conservation.

La gomme arabique

Ce produit naturel est issue de la sève de l'Acacia. Plus précisément, c'est un exsudat de sève descendante solidifiée, souvent réduite sous forme de poudre. La gomme arabique ou arabinose est un polysaccharide qui présente de nombreuses ramifications. Contrairement aux molécules chimiques présentées ci-dessus, la formule de la gomme arabique est plus complexe. Elle est hydrophile et est donc solubilisée dans la phase aqueuse. En effet, la présence de polysaccharides dans sa composition fait que la gomme arabique devient d'une consistance visqueuse au contact de l'eau, De plus la concentration de la gomme dans une solution est élevée, plus celle-ci est visqueuse. Cette gomme est également très utilisée en industrie alimentaire (soda, bonbons) pour ses propriétés émulsifiantes et épaississantes en tant qu'additif (LAURINE et al .2017).



FigureIV.7: La gomme arabique

Tween®80 (TW80)

Est un ester de polyéthylène sorbitol, avec un poids moléculaire calculé de 1310 daltons, en supposant 20 unités d'oxyde d'éthylène, 1 sorbitol et 1 acide oléique comme acide gras primaire, est miscible à l'eau (0.1ml/ml) et donne une solution jaune pâle limpide à légèrement trouble. Il serait miscible à l'huile de mille (mélanger l'eau et l'huile du mélange).

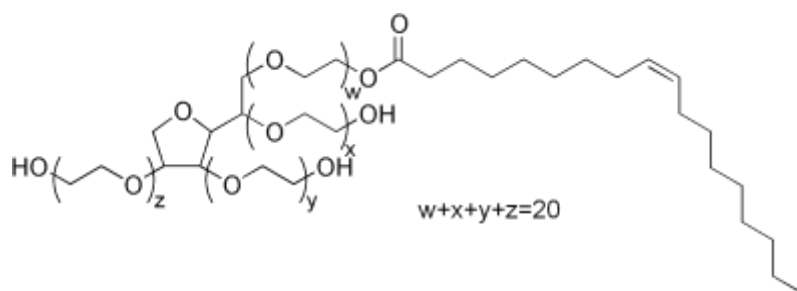
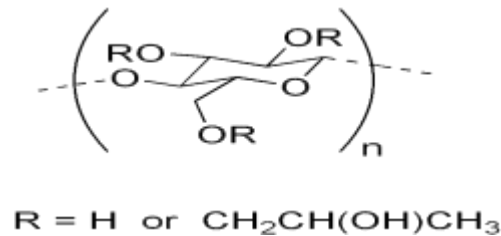


Figure IV.8 :Formule semi-développée du Tween 80

L'hydroxypropylcellulose (HPC)

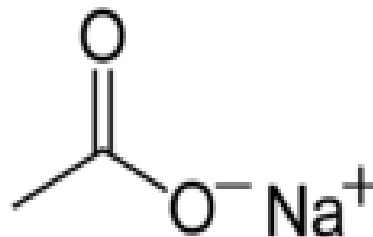
HPC est un dérivé de la cellulose à la fois hydrosoluble et organique. Il est utilisé comme excipient et comme agent protecteur et lubrifiant ophtalmique topique.



FigureIV.9 :Formule semi-développée du HPC

L'acétate de sodium

Est un composé de formule $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$. Il est soluble dans l'eau et constitue une bonne source d'ions acétate. Sa solution aqueuse est basique en raison de la réaction :



FigureIV.10 :Acétate de sodium

IV.3.2 Les matériels utilisés

Le matériel utilisé pour l'émulsification

- Les bechairs
- Les tubes
- L agitateur
- Le balance électronique
- Les pipettes

Matériel utilisé pour la caractérisation

L'homogénéisateur: L'homogénéisateur à haute vitesse est le système rotorstatorqui est le système le plus couramment utilisé. C'est un équipement muni d'un statorpercé d'orifices ou de

fentes plus ou moins serrées et d'un rotor tournant à grande vitesse. Cet appareil exerce une dispersion/homogénéisation grâce à une vitesse élevée.

L'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requise, la taille des gouttes passant de l'ordre de 10 à 100 μm à une valeur inférieure au micromètre

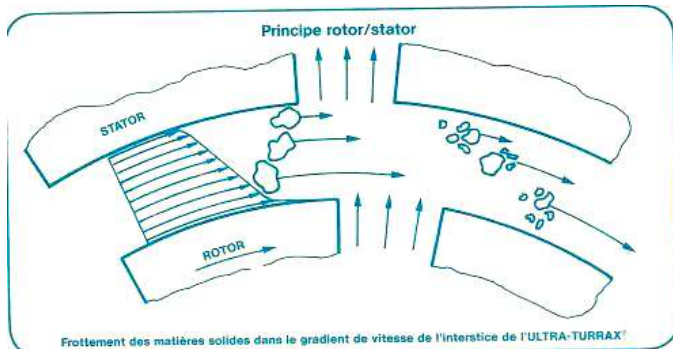


Figure IV.11: principe de rotor/stator

pH-mètre : La valeur du pH a été déterminée à l'aide d'un pH-mètre est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur.



Figure IV.12: Le pH mètre

Le microscope optique

L'outil microscope nous a permis d'observer les gouttelettes formées dans les différents échantillons d'émulsions grâce à un logiciel appelé **Image Focus**, nous avons également pu voir à l'aide de logiciels **Image J** la taille des gouttelettes avec la distribution des gouttelettes .



Figure IV.13: Microscope optique

IV.4 La méthode utilisée

IV.4.1 La préparation des émulsions

Cette étape nécessite une préparation de la phase huileuse et de la phase aqueuse.

La phase huileuse est constituée par l'huile de millet et une quantité de TW80. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 70 °C en utilisant un bain d'eau et agité jusqu'à la fusion complète des composants.

La phase aqueuse est constituée par deux solutions, la première est préparée par la dissolution de 0,025 de HPC dans l'eau distillée et la deuxième est préparée par la dissolution de la gomme arabique dans l'eau distillée à diverses concentrations comme le montre le tableau IV.1

Tableau IV.1 : Composition de l'émulsion en g/g

ECHANTILLON	GA	HPC	ACETATE SODIUM	TWEEN 80	HUILE DE MIL	EAU DISTILLE
1	2	0,025	0,2	0,5	10	18,88
2	3	0,025	0,2	0,5	10	18,38
3	5	0,025	0,2	0,5	10	17,38
4	8	0,025	0,2	0,5	10	15,8875
5	10	0,025	0,2	0,5	10	14,8875

Le tableau IV.1 Résume l'ensemble des compositions de chaque échantillon formulé.

Les deux solutions précédentes sont restées sous agitation pendant 24 heures et après, on met les deux dans un seul bicher et on ajoute l'acétate de sodium.



Figure IV.14: Photo présente l'agitation du deux solutions

La formulation finale est obtenue en ajoutant lentement la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation comme le montre la figure IV.15. Puis on poursuit l'agitation pendant 5 à 10 min.



Figure IV.15: Photo présent l'ajout la phase huileuse dans la phase aqueuse.

IV.4.2L'homogénéisation des émulsions

Pour une préparation homogène de consistance onctueuse, on fait passer les différentes émulsions dans un homogénéisateur pour un temps déterminé, alors dans cette étape les grosses gouttelettes se divisent en petites gouttelette grâce à l'effet mécanique de l'homogénéisateur.

Finalement, les émulsions préparées sont stockées dans des tubes et flacons en verre pour effectuer les mesures nécessaires comme l'observation de la séparation de phase, les valeurs de pH et l'évaluation microscopique des émulsions. Ces échantillons sont stockés à 8°C dans un réfrigérateur pendant une (01) semaine.

IV.5 Caractérisation des émulsions

IV.5.1 Visualisation de la séparation des phases

Nous effectuons un examen macroscopique des émulsions pour mesurer la différence des distances de séparation de phases dans les échantillons pendant une semaine. L'observation est effectuée pendant une (01) semaine.

IV.5.2 Mesure de pH

Pour mesurer le pH, on prend 1g d'émulsion et diluant dans 10g d'eau distillée, puis, on met dans le pH-mètre. Cette opération est effectuée pour toutes les émulsions quotidiennement pendant une (1) semaine .

VI.5.3 Analyse microscopique

Le microscope optique permet d'évaluer la dispersion des gouttelettes dans la phase continue ainsi que l'appréciation de leurs tailles et leurs stabilités.

Ce test s'effectue en met une goutte d'émulsion entre lame et lamelle, et plaçant dans microscope. La mesure microscopique des émulsions est réalisée de 0 jusqu'à 5 jours après la préparation à l'aide d'un microscope optique de grossissement X100. Le microscope est équipé d'une caméra reliée à un ordinateur qui permet de prendre des images précises de l'émulsion à l'aide de logiciel **Image Focus**. Le traitement des différentes images microscopiques est assuré par le logiciel Image J.

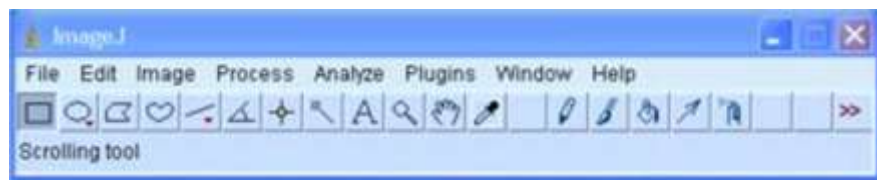


Figure IV.16: Fenêtre principale d'ImageJ

Chapitre V
Résultats et discussions

V.1 Introduction

Les différentes émulsions préparées sont caractérisées au moyen de la visualisation macroscopique et microscopique comme il est indiqué au chapitre précédent. Dans le présent chapitre, on va présenter et discuter le résultat de chaque test de 0 jusqu'à cinq (jour) après la préparation.

Pour préparer une émulsion alimentaire stable à base d'huile de grains de millet, nous avons utilisé la gomme arabique comme émulsifiant à différentes concentrations avec l'HPC et le Tween 80.

Afin d'évaluer la stabilité de différentes émulsions, il est nécessaire de déterminer la séparation de phases, la visualisation de la taille des gouttelettes de la phase dispersée ainsi que la variation du pH.

V.2 Visualisation de la séparation des phases

La stabilité de l'émulsion est déterminée via l'observation de la séparation physique des phases juste après la préparation jusqu'à le cinquième (5) jours. D'après la figure V.1, on observe une séparation de phase à l'échantillon (M2GA) directement juste après la préparation. Les échantillons (M3GA) et (M5GA) ont montrés la séparation après 24 heures. Par contre, les autres échantillons (M8GA) et (M10GA) ont appariaient instables après le cinquième 5 jours. La séparation des phases qui est produite dans toutes les émulsions est de type crémage avec de volume déférent, ceci est dû à la concentration de l'émulsifiante gomme arabique. Alors, on peut dire que les concentrations élevées d'émulsifiante gomme arabique utilisées sont augmentées la stabilité de l'émulsion pour temps court.

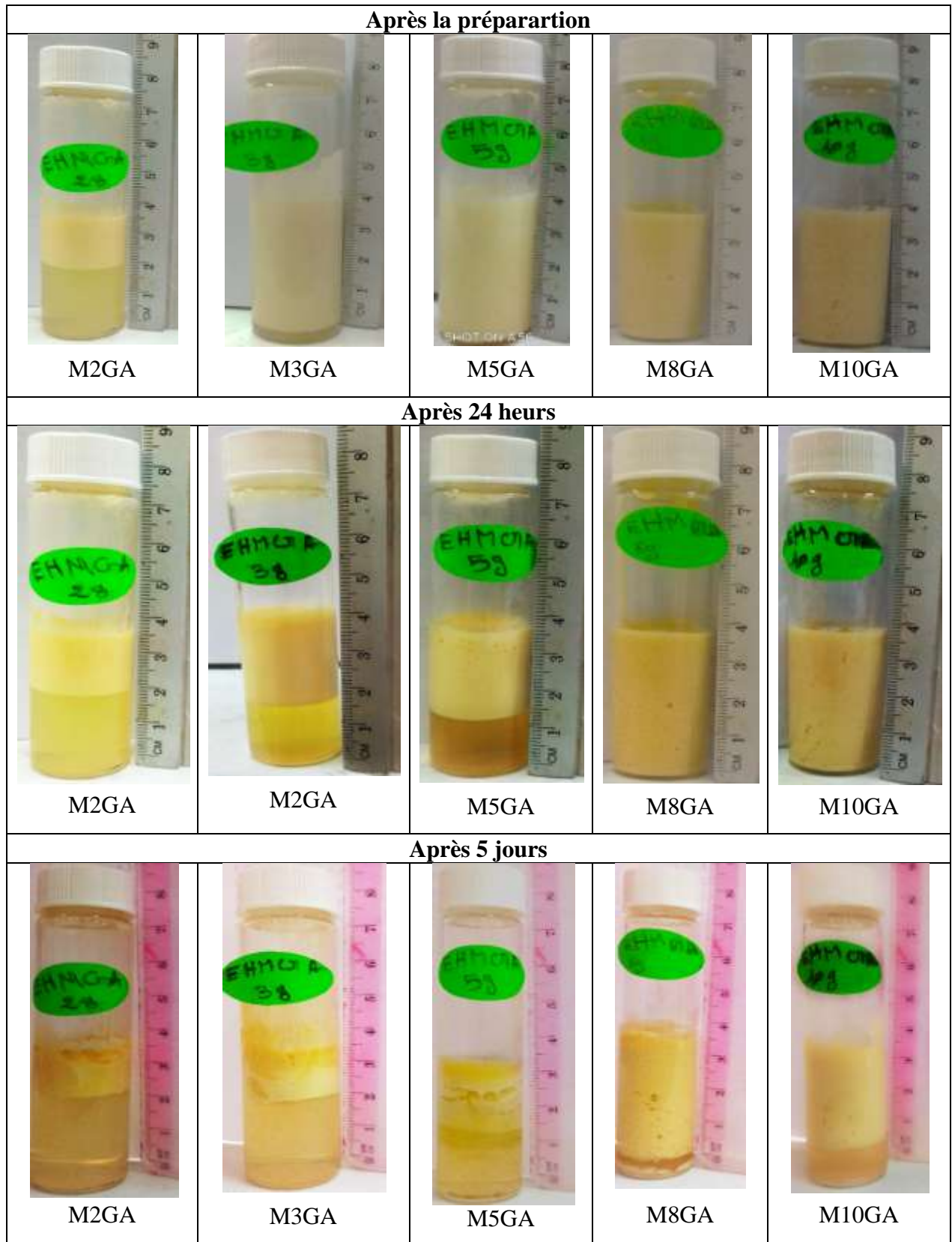


Figure V.1 : Photos de mise en évidence de la stabilité des différentes émulsions à base d'huile HGM à différentes concentrations de GA après la préparation, 24 heures et 5 jours.

V.3 Description de l'indice de stabilité

L'indice de stabilité est un rapport entre la hauteur de la phase aqueuse séparée et la hauteur initiale de l'émulsion. Il est donné comme suit :

$$I_s = 100 X \left(\frac{H_s}{H} \right) \text{ avec :}$$

I_s : indice de stabilité H : hauteur de la préparation. H_s : hauteur de la couche de sérum.

La figure V.2 présente la variation de l'indice de stabilité en fonction du temps des différents échantillons d'émulsions.

D'après la figure, l'indice de stabilité est diminué pour les concentrations 2, 3 et 5 de GA, en revanche, il est stable pour les autres concentrations jusqu'à le quatrième jour.

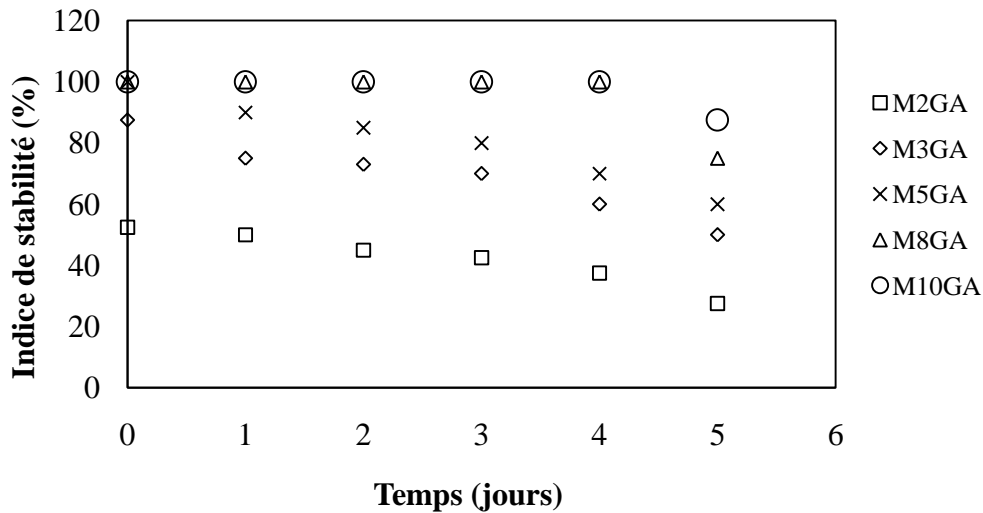


Figure V.2: la variation de l'indice de stabilité en fonction du temps

D'après la figure V.2, l'indice de stabilité est augmenté avec la concentration de la gomme arabique, ce qui permet de maintenir la stabilité des émulsions. Ceci est claire pour les échantillons M8GA et M10GA. Ces émulsions présentent une certaine stabilité d'indice de stabilité pour les quatre (4) premiers jours.

V.4 Description de la courbe de pH

La figure V.3 présente la variation de pH en fonction du temps de stockage pour toutes les émulsions.

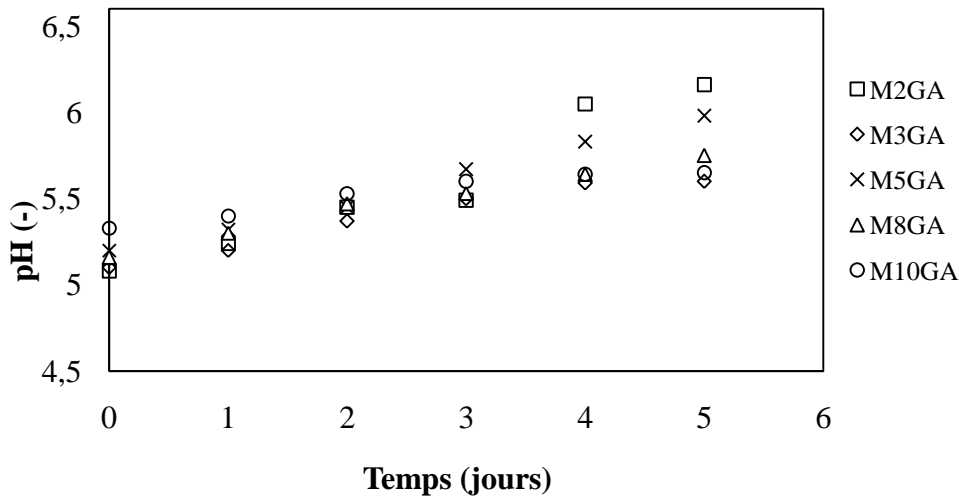


Figure V.3: la variation du pH en fonction du temps

D'après les résultats illustrés dans la figure V.3, on constate que la valeur de pH varie de 5 à 5,4 juste après la préparation. Cette variation est augmentée en fonction du temps de stockage. Donc les émulsions sont présentées une mauvaise stabilité. Ceci, signifie que le pH des échantillons joue un rôle très important pour suivi la stabilité des émulsions.

V.5 Evaluation granulométrique des émulsions d'huile de millet

On utilise un logiciel de traitement d'images commerciale nommé *Image J*, pour déterminer les distributions des tailles des gouttelettes dédié pour des microphotographies du même type que celles obtenues sous le microscope optique et l'influence de la concentration de l'émulsifiant gomme arabique sur la distribution des tailles des gouttelettes .

D'après la figure V.4, la taille et l'homogénéité des gouttelettes des émulsions sont liées à la concentration de la gomme arabique. On remarque dans le premier échantillon la plus faible concentration de la gomme arabique (2g) que les gouttelettes sont grosses (environ de 15 μm) et hétérogène. La taille des gouttelettes diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de la gomme arabique jusqu'à 1 μm pour l'échantillon de 10 g de GA.

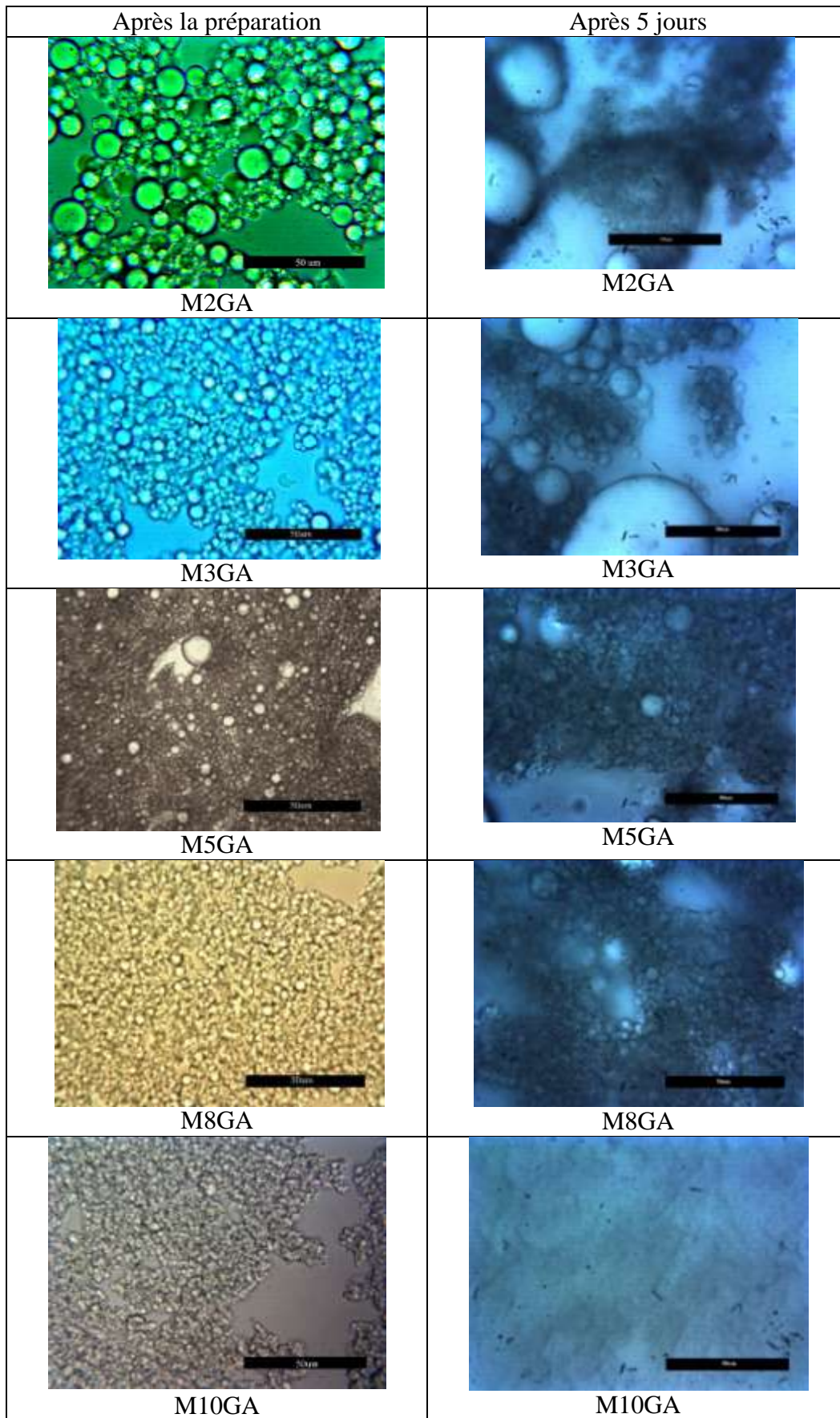


Figure V.4 :Présentation des microphotographies des émulsions à base d'huile de grains de millet.

Après cinq jours, nous notons que la taille des gouttelettes est devenue plus grande et moins homogène pour les échantillons qui ont 2 et 3 g de GA. Par contre, cette taille reste presque inchangeable pour les autres échantillons.

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons étudié la stabilité d'une émulsion alimentaire H/E en fonction de la concentration de l'émulsifiante gomme arabique durant une période d'un (01) mois d'âge. Des études physicochimiques sont appliquées pour l'évaluation de la stabilité des différentes émulsions.

L'émulsion préparée à base d'huile des grains de millet est orientée vers la consommation nutritionnelle due à la richesse en vitamines, minéraux, acides gras ...

L'huile de grains de millet extraite par l'hexane présente un indice de réfraction $n_D = 1.469$ et une masse volumique 0.962 g/m^3 .

L'observation macroscopique des émulsions a indiqué qu'il y avait une séparation de phase dans toutes émulsions avec des proportions différentes, mais, la concentration de 8 g de l'émulsifiante gomme arabique a atteint à maintenir la stabilité de l'émulsion

Concernant l'étude microscopique des émulsions, la gomme arabique a contribué à homogénéiser et diminuer les tailles des gouttelettes jusqu'à $0,8 \mu\text{m}$. Ceci permet d'augmenter la stabilité.

D'après les résultats obtenus, nous concluons que pour obtenir des émulsions plus stables, il faut augmenter la concentration de gomme arabique.

Finalement, nous n'avons pas atteint au résultat souhaité, qui est la stabilité complète des émulsions en raison du temps réduit et des concentrations de gomme arabique utilisées dans les émulsions. Par conséquent, nous recommandons de poursuivre l'étude en utilisant d'autres émulsifiants et conservateurs avec des agents de viscosité pour avoir la stabilité réelle. Ainsi la caractérisation rhéologique pour déterminer la consistance de l'émulsion.

Références bibliographiques

- Adeola O, Orban J. "Chemical Composition and Nutrient Digestibility of Pearl Millet (*Pennisetum glaucum*) Fed to Growing Pigs." *J Cereal Sci* 1995; 22: 177-184.
- André C., Michel J., Serge H., Dominique N. L'amélioration des plantes tropicales, 1997 Cirad. Orstom 482. France.
- Anvari, M., et Joyner (Melito), H. S. (2017), Effect of fish gelatin and gum arabic interactions on concentrated emulsion large amplitude oscillatory shear behavior and tribological properties, *Food Hydrocolloids* , 1 – 8
- Apria, 1969. Utilisation des déchets végétaux. Ass. Prom. Ind. Agr. Ed Paris., pp. 115-139.
- Awika J.M., Rooney L. "Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health." *Phytochemistry* 2004; 65(9): 1199-1221.
- Ben Mustapha M., Bousselmi M., Jerbi T., Ben Bettaieb N., Fattouch S "Gamma radiation effects on microbiological, physico-chemical and antioxidant properties of Tunisian millet (*Pennisetum Glaucum* L.R.Br.)." *Food Chem* 2014; 154: 230-237.
- Bhatia J.N., Thakur D.P. "Biochemical Components of Pearl Millet (*Pennisetum glaucum* L. R. Br.) Tissues in Healthy and Diseased State Induced by *Sclerosporagraminicola* (Sacc.) Schroet." *Biochem Physiol Pflanzen* 1992; 188: 349-353.
- Bouthaina BEN AMOR, Maitrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de Principes actifs; texturation par détente instantanée contrôlée (DIC), Thèse, Université de la Rochelle, 2008, p 3-10
- Chandrasekara A., Shahidi F. "Antiproliferative potential and DNA scission inhibitory activity of phenolics from whole millet grains." *J functional foods* 2011; 3: 159-170.
- Danielsson I. Lindman B, The definition of micro-emulsion, *Colloids and Surfaces*, 1981 Volume 3, Pages 391 à 392. [Consulté le 5 décembre 2017].
- Davis A.J., Dale N.M., Ferreira F.J. "Pearl Millet as an Alternative Feed Ingredient in Broiler Diets." *J Appl Poult Res* 2003; 12: 137-144. De master université mentour constantine.
- Doumeix Olivier, Les émulsions [Consulté le 1er décembre 2017]
- Dupasquier .M., Nazari A. Fontaine-vive F. Fernandez X, Golebiowski J, CDIEC, Université de Nice Sophia Antipolis, Formulation cosmétique, Les émulsions. [en ligne]. Disponible sur 43
- Dupasquier .M., Nazari A. Fontaine-vive F. Fernandez X, Golebiowski J, CDIEC, Université de Nice Sophia Antipolis, Formulation cosmétique, Les émulsions

- Dykes L., Rooney L. "Sorghum and millet phenols and antioxidants." J Cereal Sci 2006; 44: 236-251.
- FAO. (1991). Annuaire de la production 1990. Vol. 44. Série statistique de la FAO n° 99. Rome.
- Felton L. (2013). Remington: Essentials of pharmaceuticals. Philadelphia. Pharmaceutical press. 448- 449. Flavonoïdes d'extraits à partir de deux plantes médicinales : *artémisia herba alba*
- Friberg Stig E., Larsson Kare and Sjobom J, Food Emulsions Fourth Edition [Consulté le 1er décembre 2017].
- Griffin, WC., Classification of Surface-Active Agents by HLB, 1949, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, p.311.
- <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01932691.2018.1468266> Emulsion (Anvari et Joyner (Melito), 2017,;)
- Johnson, L.A., Lusas, E.W, 1983, Comparison of alternative solvents for oils extractions, J. Am. Oil Chem.
- Kaddafi A., Daoudy K., Marmouzi I. and al. In vitro antioxidant and anti-inflammatory activities of extracts of pearl millet *Pennisetum glaucum* L. Jcpr 2015, 7(6), 1-6
- Kaur KD, J. A., Sabikhi L, Singh A.K. ("Significance of coarse cereals in health and nutrition: a review." J Food Sci Technol 2012; 51(8): 1429-1441.
- Kirk-Othmer, 1992. Encyclopedia of chemical technology Vol. 10, John Wiley and Sons, New York
- Lamendin H., Requirand P. "Phytothérapie et aromathérapie buccodentaires." EMC Dentisterie 2004 ; 1: 179-192.
- Latham, M. C. Céréales, racines amyloacées et autres aliments riches en glucides 2002. Lanutrition dans les pays en développement. FAO 2001, Département de l'agriculture : 505.
- Lattes Armand Lattes. CNRS [en ligne]. Disponible sur <<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/tensio.html>> [consulté le 14 novembre 2017].
- Leandro GALVAN d'ALESSANDRO, Eco-procédés pour la récupération sélective d'antioxydants à partir d'*Aronniame lanocarpa* et ses co-produits, Thèse, Université Lille 1, 2013, p 21-29

- Lestienne I. (2004). Contribution à l'étude de la biodisponibilité du fer et du zinc dans le grain de mil et conditions d'amélioration dans les aliments de complément. Thèse de Doc+torat. Université de Montpellier II.
- Lovasoa RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA et al. , Solid-liquid extraction of protopine from *Fumariaofficinalis* L.-Analysis determination , kinetic reaction and model building, *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 253-261.
- *N. Benalia et al., Published by EDP Sciences, 2021*
- Nagarathna P.K.M., J. D. "Study on Antithyroid Property of Some Herbal Plants." *Int J Pharm Sci Rev Res* 2013; 23(2): 203-211.
- Nambiar V.S., D. J., Sareen N., Shahu .T, Desai R. "Potential Functional Implications of Pearl millet (*Pennisetum glaucum*) in Health and Disease." *J Appli PharmaSci* 2011; 1(10):62-67.
- Nani A., B. M., Soualem Z., Ghanemi F.Z., Borsali N., Amamou F. "Study of the impactof millet (*Pennisetum glaucum*) on the glucidic metabolism in diabetic rats." *Annals ofBiological Research* 2011 ;2(4): 21-23.
- Peer Schilperoord .Plantes cultivées en Suisse –Les millets – le millet commun, le millet des oiseaux, le millet à balai.février 2020
- Proctor, A., Bowen, D.J, 1996, Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexaneand isopropanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73
- Rachel POIROT, Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007, p 8-16(133).
- Rahal-Bouziane H, Mossab-Bouaboud K, Kharsi M. (2006). Fourrages Cultivés des oasis du Touat, Gourara et Tidikelt : caractéristique ethnobotaniques, morphologiques et valeur alimentaire. pp39.
- Rheology and Its Applications Chapter 17, 437-457.
- Rihane K et Benlaharche R. (2013) activité antibactérienne des polyphénols et
- Rondon Villate Céline,Thèse: Étude des mécanismes de libération d'actifs nanodisperses : Application au traitement de puits, décembre 2010. Université de Bordeaux I Disponible
- Rooney L.W. "Sorghum and pearl millet lipids." *Cereal Chem* 1978; 55: 584-590.
- Samir Chadli, Lounis Mourad, Abdellah El-Hadj, Mouhamed Aissou & Fatiha Boudjema Pages 346-354 | Received 22 Feb 2018, Accepted 19 Apr 2018, Published online: 11 Sep 2018

- Tatar B.C., Sumnu G., Sahin S. (2017). Rheology of Emulsions. *Advances in Food*
- Vigouroux Y. (2009). Le mil, aliment du futur au Sahel. Institut de recherche pour le développement (IRD).Fiche n°325.
- Willett W., M. J., Liu S. "Glycemic index, glycemic load, and risk of type 2 diabetes." *Am J* 87. Dykes L., Rooney L. "Sorghum and millet phenols and antioxidants." *J Cereal Sci* 2006;44: 236-251.
- Ziyani Layella. Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral- Application à la formulation de Bétons Bitumineux à l'Émulsion (BBE). Matériaux. Université Nantes Angers Le Mans, 2013. Français. Page 30