



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

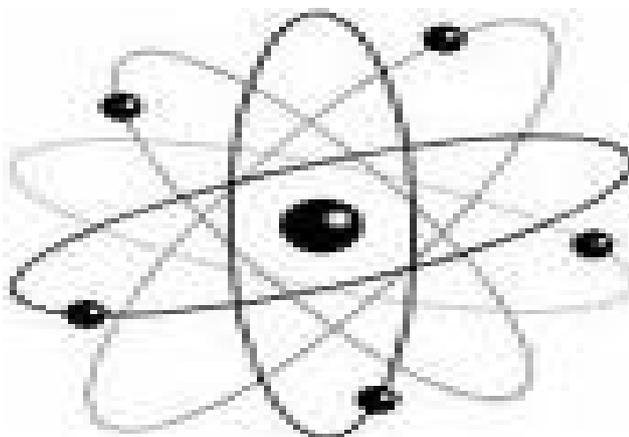


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*Suivi de la dégradation d'une huile de table lors de friture
par spectroscopie infrarouge*

Présenté par : Guerrouf Asma

Devant le Jury :

Boussehel Hamida

Boukraa Aissam

Zekri Afaf

Maître de conférences, Univ. Biskra

Maître assistant, Univ. Biskra

Maître assistant, Univ. Biskra

Présidente

Rapporteur

Examinatrice

2017-2018



Dédicace

Par le soin d'Allah et tout le courage et la patience qu'il m'a apporté en ses années d'étude,
pour que j'arrive aujourd'hui à voir le fruit de ce modeste travail

Mon mémoire

Je dédie ce modeste travail à :

Aux prunelles de mes yeux ceux qui m'ont envahi de leur tendresse qui n'ont jamais cessé de me pousser moralement. Mes parents, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

Aux fleurs de ma vie, à mes frères et mes sœurs, mes cousins et mes cousines.

A toute ma famille sans exception.

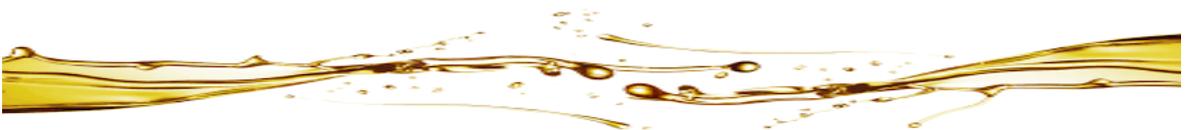
À mes chères amies qui ont toujours été présentes pour
m'encourager et m'aider surtout dans les moments difficiles

Aux plus chères personnes dans ma vie M.L.I

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'achèvement

De ce modeste travail

Asma





Remerciements

En premier, à la fin et à l'infini je remercie Dieu tout puissant de m'avoir permis d'arriver à ce stade, de m'avoir octroyé courage, patience et santé pour achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur Monsieur Boukraa Aissam ,Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Un profond remerciement d'avoir accepté , examiné et évalué ce modeste travail en leur qualité d'examinatrice et membre du jury Madame Boussehel Hamida , Madame Zekri Afaf.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui, par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, «Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

Je tiens à remercier en particulier mes amies, pour leur amitié, leur soutien inconditionnel et leur encouragement.

Enfin, je remercie tous mes Ami(e)s de la promotion ,pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.





Sommaire

Dédicace.

Remerciements.

Liste des abréviations.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale. 01

Chapitre I : Etude des huiles végétales

I- Introduction	02
II- Composition des huiles végétales	02
II-1-Composition de la fraction saponifiable	04
II- 1-1-Les glycérides	04
II-1-1-a -Les triglycérides	04
II-1-1-b- Glycérides partiels	04
II-1-2- Les acides gras	05
II-1-2-a-Les acides gras saturés	05
II-1-2-b-Les acides gras mono-insaturés	06
II-1-2-c-Les acides gras polyinsaturés	07
II-1-3 Les phosphatides	07
II-2 Composition de la fraction insaponifiable	08
II-2-1 Les hydrocarbures	09
II-2-2-Les stérols	09
II-2-3-Les pigments colorés	10
II-2-3-a- Les chlorophylles	10
II-2-3-b- Les caroténoïdes	12
II-2-4- Les tocophérols	13





Sommaire

II-2-5- Les alcools terpéniques	13
II-2-6 Les composés phénoliques	14
II-2-7- Les cires	15
Références bibliographiques	16

Chapitre II : Etude des huiles de friture

I-Introduction	18
II-Le processus de friture	18
III-Dégradation des huiles de friture	19
IV-Réactions de dégradation des huiles de friture	21
IV-1- Réactions d'oxydation	21
IV-2- Réactions de polymérisation	22
IV-3- Réactions d'hydrolyse	23
V-Risques de l'huile de friture sur la santé	24
VI-Contrôle analytique de l'huile de friture	25
VI-1- Teneur en composés polaires	25
VI-2- Indice de peroxyde	26
VII- Précautions à prendre pour éviter la dégradation de l'huile de friture	26
Références bibliographiques	28

Chapitre III : Matériaux et méthodes

I-Méthodes	29
I-1 Spectroscopie infra-rouge (IR)	29
I-2 Fonctionnement du spectromètre FT-IR	29
I-3 La spectroscopie UV- visible	30
I-4 Mesure d'acidité libre	31
II-Matériaux	33
II-1 Fonctionnalités de friteuse qui utilisé	33
Références bibliographiques	34





Sommaire

Chapitre IV : Résultats et discussions

I-Présentation de l'huile utilisée	35
I-1-Différents types d'huiles commercialisées en Algérie et leur composition	35
I-2-Characterisation de l'huile utilisée par spectroscopie IRTF	36
II-Evolution de l'huile lors de friture	37
II-1-Evolution de l'huile à 170°C et 190 °C lors des sept premières fritures	37
II-1-1- Les bandes de vibration d'élongations asymétrique et symétrique du groupe CH ₂ et symétrique du groupe CH ₃ .	38
II-1-2- Les bandes de vibration des groupes C=O et C-O	40
II-1-3- Les bandes des vibrations d'élongation "cis" et de déformation "trans" du groupe =C-H.	42
II-2-Evolution de l'huile à 170°C et 190 °C après la septième friture	45
II-2-1- Les bandes de vibration d'élongations asymétrique et symétrique du groupe CH ₂ et symétrique du groupe CH ₃ .	47
II-2-2- Les bandes de vibration des groupes C=O et C-O	48
II-2-3- Les bandes des vibrations d'élongation "cis" et de déformation "trans" du groupe =C-H.	51
III-Test d'acidité et absorbance au rayonnement UV	54
Références bibliographiques	59
Conclusion générale	60
Résumé.	





Liste des abréviations

<u>Symboles</u>	<u>Noms</u>
ALP	Acides lysophosphatidiques
C	carbone
Cu	civre
C₃₀H₅₀	Squalène
C₄₀H₅₆	Les caroténoïdes
DGCERF	Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes
DTGS	Deuterated Tri-glycine Sulfate
F	Friture
fe	Fer
FT-IR	Fonctionnement du spectromètre
H	Hydrogène
HCl	hydrogen chloride
HDL	lipoprotéines à haute densité
HN₃	Nitric acid
HP	Huile pure
Hz	Hertz
IR	Infra rouge
KOH	Hydroxyde de potassium
LDL	Lipoprotéine de basse densité
MCT	Mercure Cadmium Tellure
NaCl	chlorure de sodium
nm	Nanomètre
O₂	l'oxygène





Liste des abréviations

OH	Hydroxide
ppm	partie par million
R*	radical libre activé.
RH	matière grasse
ROO*	radical hydroperoxyde.
ROOH	Hydropéroxyde
TF	Transformed Fourier
UV	Ultra-violet
V	Volte
W	Watts





Liste des figures

Figure. I.1:	Structure générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison	02
Figure .I.2:	Constituants des huiles végétales	03
Figure .I.3:	Acide gras saturé	06
Figure .I.4:	structure d'un 3phosphoryl glycérol	07
Figure .I.5:	structure d'un acide phosphatidique forme (A) et (B)	08
Figure .I.6:	structure d'un acide lysophosphatidique (1) et (2)	08
Figure .I.7:	structure de hydrocarbure	09
Figure .I.8:	structure des stéroïdes	09
Figure .I.9:	structure de chlorophylle	10
Figure.I.10 :	Formation des radicaux libres.	11
Figure .I.11:	Formation d'un hydroperoxyde en position α de la double liaison d'un acide gras insaturé (cas de l'acide linoléique au cours du phénomène d'autooxydation)	11
Figure.I.12:	Formation des hydroperoxydes.	11
Figure.I.13:	peroxyde cyclique	12
Figure.I.14:	composés carbonylés	12
Figure.I.15:	Les caroténoïdes	12
Figure.I.16:	Les tocophérols	13
Figure .I.17:	Transformation de l' α -amirine	14
Figure .I.18:	Transformation du β -amirine	14
Figure. I.19:	Composés phénoliques d'une huile végétale	15
Figure.II.1 :	Echanges entre les aliments frits et l'huile de friture pendant le processus de friture	19
Figure. II.2:	Cycle de vie de la graisse de friture	20
Figure II.3:	Structure d'une réaction d'hydrolyse	24





Liste des figures

figure II.4 :	Cet instrument permet de déterminer le taux des composés polaires issus de la dégradation des huiles de friture provoquée par la chaleur	25
Figure.III.1:	Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	30
Figure.III.2:	L'appareille de spectrophotomètre UV-visible utilisé.	31
Figure.III.3:	Avant titrage de huile.	32
Figure.III.4:	Après titrage de huile.	32
Figure.III.5:	Friteuse 1600 watts FR 3649 - Noir Clatronic .	33
Figure.IV.1:	Spectre IR de l'huile Elio pure.	36
Figure.IV.2:	Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 170 °C.	37
Figure.IV.3:	Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 190 °C.	38
Figure.IV.4:	Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes: CH ₂ à 2924 cm ⁻¹ et à 2854 cm ⁻¹ , CH ₃ à 2958 cm ⁻¹ dans l'huile au cours du chauffage à 170 °C (zoom de la Figure IV.2).	39
Figure.IV.5:	Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes: CH ₂ à 2924 cm ⁻¹ et à 2854cm ⁻¹ , CH ₃ à 2958 cm ⁻¹ dans l'huile au cours du chauffage à 190 °C (zoom de la Figure IV.3).	39
Figure.IV.6:	Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes C=O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.2).	40
Figure.IV.7:	Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C=O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.3).	40
Figure.IV.8:	Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C-O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.2).	41
Figure.IV.9:	Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C-O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.3).	41
Figure.IV.10:	Stabilité de l'intensité d'absorbance de la bande de vibration de déformation du groupe CH ₂ autour de 720 cm ⁻¹ dans l'huile pendant le chauffage à 170 °C (Zoom de la figure IV.2).	42
Figure.IV.11:	Stabilité du groupe "cis" =C-H vers 3012 cm ⁻¹ dans l'huile au	43





Liste des figures

	cours du chauffage à 170 °C (Zoom de la figure IV.2).	
Figure.IV.12:	Stabilité de l'intensité d'absorbance de la bande de vibration de déformation du groupe CH ₂ autour de 720 cm ⁻¹ dans l'huile pendant le chauffage à 190 °C (Zoom de la figure IV.3).	43
Figure.IV.13:	Stabilité du groupe "cis" =C-H vers 3012 cm ⁻¹ dans l'huile au cours du chauffage à 190 °C (Zoom de la figure IV.3).	44
Figure.IV.14:	Aucune trace du groupe trans" =C-H dans l'huile au cours du chauffage à 170 °C (Zoom de la figure IV.2).	44
Figure.IV.15:	Commencement de formation du groupe trans" =C-H dans l'huile au cours du chauffage à 190 °C (Zoom de la figureIV.3).	45
Figure.IV.16:	Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 170 °C (Après la septième friture).	46
Figure.IV.17:	Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 190 °C (Après la septième friture)	46
Figure.IV.18:	Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes: CH ₂ à 2924 cm ⁻¹ et à 2854 cm ⁻¹ , CH ₃ à 2958 cm ⁻¹ dans l'huile au cours du chauffage à 170 °C (zoom de la FigureIV.16).	47
Figure.IV.19:	Diminution de l'intensité d'absorbance des groupes: CH ₂ à 2924 cm ⁻¹ et à 2854 cm ⁻¹ , CH ₃ à 2958 cm ⁻¹ dans l'huile au cours du chauffage à 190 °C (zoom de la FigureIV.17).	48
Figure.IV.20:	Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes C=O (Zoom de la figure IV.16)	49
Figure.IV.21:	Décalage de l'intensité d'absorbance du groupe C=O (Zoom de la figure IV.17).	49
Figure.IV.22:	Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C-O (Zoom de la figure IV.16).	50
Figure.IV.23:	Diminution de l'intensité du groupe C-O (Zoom de la figure IV.17).	50
Figure.IV.24:	Dégradation de l'isomère <i>cis</i> et naissance de l'isomère <i>trans</i> .	53





Liste des figures

Figure.IV.25:	Evolution de l'acidité de l'huile de friture à 170 °C et 190 ° C	55
Figure.IV.26:	Evolution de l'absorbance à 232 nm au cours de friture à 170 °C et 190 ° C.	57
Figure.IV.27:	Evolution de l'absorbance à 270 nm au cours de friture à 170 °C et 190 ° C.	58





Liste des Tableaux

Tableau .I-1 :	Acides gras saturés existant dans les huiles végétales	06
Tableau .I-2 :	Acides gras monoinsaturés existant dans les huiles végétales	07
Tableau .IV-1:	Composition centésimale en huiles	35
Tableau .IV-2:	Composition centésimale en acides gras	35
Tableau .IV-3:	Evolution de l'acidité de l'huile de friture à 170 °C et 190 °C	55
Tableau .IV-4:	Evolution de l'absorbance à 232 nm au cours de friture à 170°C et 190 °	56
Tableau .IV-5:	Evolution de l'absorbance à 270 nm au cours de friture à 170 °C et 190 ° C	56





Introduction générale

Lors de traitements thermiques modérés en présence d'air (170–190°C), l'huile subit une dégradation essentiellement de type oxydatif, la formation de composés oxygénés étant importante. On peut citer d'autres réactions beaucoup plus anecdotiques se produisant à ces températures : l'isomérisation "trans", et la formation de polymères non oxydés, ou de composés cycliques.

Dans le cas du chauffage des huiles, les phénomènes oxydatifs mettent en jeu des réactions complexes, qui associent une dégradation oxydative (autoxydation) et une dégradation thermique. Les mécanismes de peroxydation radicalaire prédominent à basse température, alors que les réactions non-radicalaires thermiques (élimination ou substitution nucléophile) deviennent majoritaires à haute température.

Pendant la friture, l'huile subit un ensemble complexe de réactions chimiques comme l'oxydation, la polymérisation, des hydrolyses, l'isomérisation cis/trans et la cyclisation. Ces réactions ont des effets sur les caractéristiques fonctionnelles, nutritionnelles et organoleptiques de l'huile, et peuvent aboutir à la formation de composés qui ont des effets nocifs sur la santé. Certes, Les produits d'oxydation des acides gras de l'huile (peroxydes lipidiques) peuvent aboutir à des modifications du matériel génétique. Certains produits de dégradation secondaire des lipides comme le MDA ou les 4-hydroxycénals peuvent avoir des effets inhibiteurs sur les systèmes enzymatiques membranaires (chaîne respiratoire) et sur la synthèse protéique.

Ce travail a pour but d'utiliser la spectroscopie FTIR pour proposer une explication chimique qualitative aux phénomènes spectraux observés, et de caractériser ainsi l'influence du traitement thermique sur la composition et la qualité des huiles végétales sur plusieurs phénomènes: (1) l'isomérisation "cis-trans"; (2) le degré d'oxydation de l'huile; (3) et la longueur relative des chaînes carbonées.

Pour ce faire, notre étude est répartie sur quatre chapitres dont le premier est intitulé étude des huiles végétales alors que le deuxième est consacré à l'étude de friture ainsi que les phénomènes qui en résultent. Dans un troisième chapitre, on parle des méthodes de caractérisation et d'analyse utilisées et on achève notre étude avec la discussion des résultats obtenus.





I-Introduction

Les huiles végétales appartiennent à la catégorie des lipides, qui font partie des sept constituants de base de notre alimentation que sont, les glucides, les protéines, les vitamines, les oligo-éléments, minéraux et l'eau. Ce sont les graisses ou le gras de la vie courante. Ils sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau : on dit qu'ils sont hydrophobes. lipides.

Les matières grasses, ou lipides, doivent faire partie intégrante du régime alimentaire car elles contribuent à la synthèse des hormones, de la fertilité, permettent l'absorption des vitamines A, D, E et K, fournissent de l'énergie, abaissent le cholestérol sanguin. Elles sont également le constituant du système nerveux (gaines de myéline) et sont aussi de formidables matériaux de construction pour toutes les cellules du corps : peau, rétine **(Figure. I.1) [1]**.

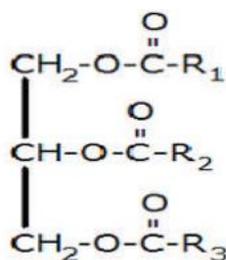


Figure. I.1: Structure générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et diffèrent en longueur et nombre de double liaison [1].

I- Composition des huiles végétales

Les corps gras, provenant du règne végétal, correspondent à la partie « graisse neutre » de la fraction lipidique totale. Ces graisses neutres s'accumulent sous forme de microgouttelettes dans certains tissus dans les graines oléagineuses ou dans les fruits oléagineux et constituent ainsi des réserves énergétiques très importantes. Les triglycérides, triesters d'acides aliphatiques supérieurs ou acides gras, sont les constituants essentiels de ces graisses neutres. Ils doivent aux longues chaînes hydrocarbonées des acides gras leurs propriétés physiques principales comme la polarité et l'hydrophobie. Les techniques d'extraction des corps gras à partir des fruits ou des graines provoquent une destruction partielle des cellules oléifères.

Ainsi des constituants cellulaires liposolubles sont entraînés dans les triglycérides.

Ces constituants sont dits mineurs et sont toujours présents dans les corps gras bruts et raffinés. Parmi ces constituants on rencontre les phospholipides, les phosphatides les stéroïls, les alcools gras, les pigments colorés, les cires, les hydrocarbures [2].





Les techniques d'extraction provoquent également une hydrolyse partielle des triglycérides avec la formation de mono et diglycérides et des acides gras libres. L'hydrolyse partielle des triglycérides peut se produire aussi au cours du stockage du corps gras.

On peut ainsi parler de deux fractions dans les corps gras :

- une fraction saponifiable représentant un pourcentage massique de 98 à 99% ;
- une fraction insaponifiable représentant un pourcentage massique de 1 à 2%.

La composition de chacune de ces deux fractions est donnée dans la figure I-2.

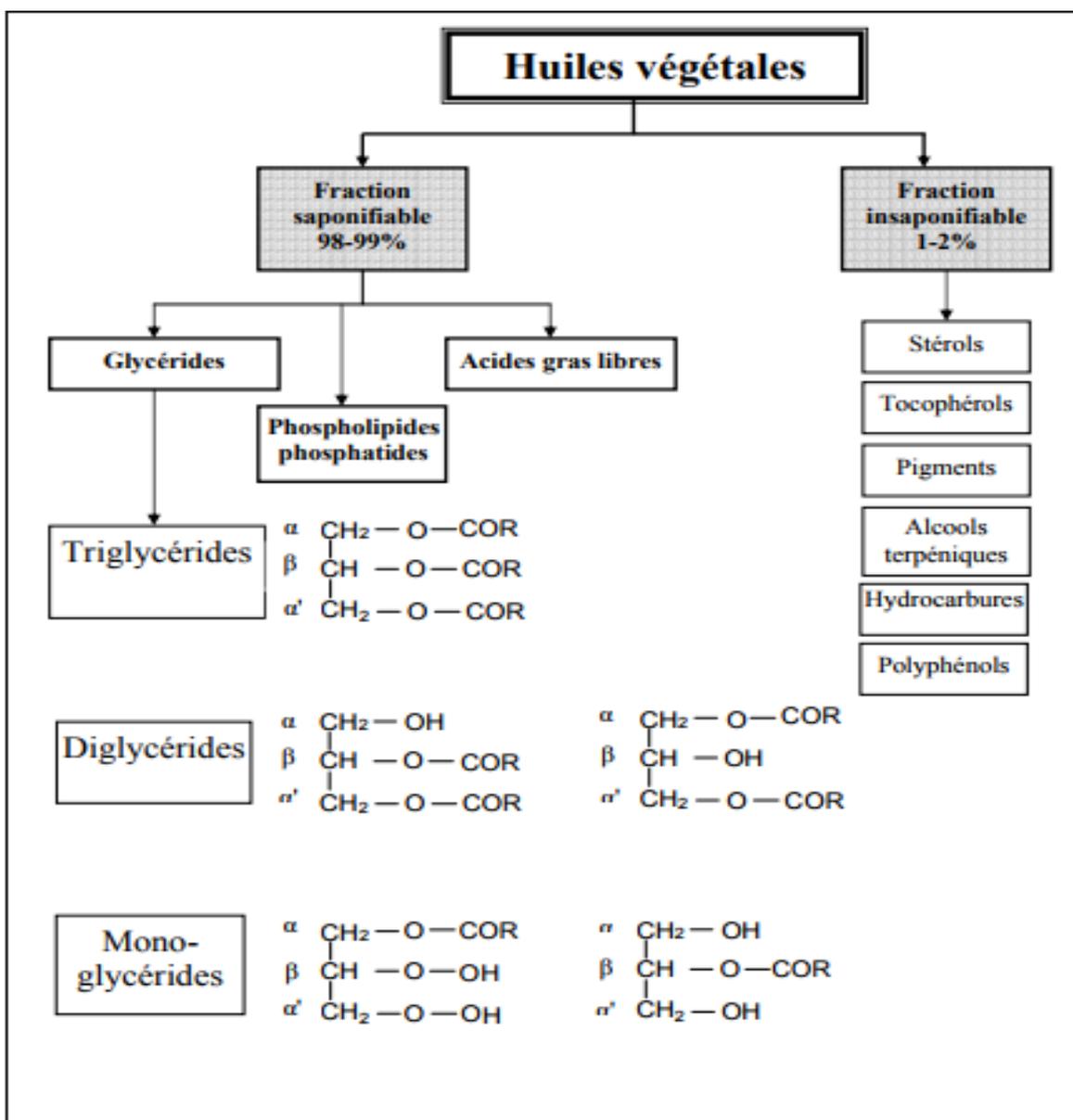


Figure .I.2: Constituants des huiles végétales [2].





II-1-Composition de la fraction saponifiable

II- 1-1-Les glycérides

II-1-1-a -Les triglycérides

Les corps gras sont constitués par des mélanges de triesters entre les acides gras et le glycérol. Le nombre élevé des acides gras présents dans chaque corps gras et les multiples possibilités de leurs combinaisons avec les molécules de glycérol font que les corps gras sont des mélanges très complexes de composés dont les structures et les propriétés varient de façon minime d'un triglycéride à son isomère le plus proche. La nature et les proportions de chacune des chaînes grasses présentes dans un corps gras sont des facteurs importants quant aux propriétés physiques, à la réactivité chimique et au comportement physiologique de celui-ci. La manière dont les acides gras sont associés pour former les diverses molécules de triglycérides, c'est à dire la structure glycéridique du corps gras, joue également un grand rôle : en effet deux corps gras renfermant qualitativement et quantitativement les mêmes acides gras, auront si ces acides sont repartis différemment dans les triglycérides, des caractéristiques physiques, chimiques ou physiologiques différentes. Lorsqu'une molécule de glycérol est liée à trois molécules d'un même acide gras, le triglycéride formé est dit « homogène ». Dans le cas contraire, le triglycéride est dit « mixte ou hétérogène » [2-4].

II-1-1-b- Glycérides partiels

L'acylation du glycérol par une ou deux chaînes grasses seulement conduit aux glycérides partiels : monoacylglycérol ou monoglycéride et diacylglycérol ou diglycéride. Les monoglycérides, résultant de l'estérification d'une molécule de glycérol par une seule molécule d'acides gras, existent sous deux formes isomères de position selon que la chaîne grasse est portée par la fonction alcool primaire ou par la fonction alcool secondaire (monoglycéride 2). Les esters sur une fonction alcool primaire existent sous deux formes isomères optiques.

L'estérification d'une molécule de glycérol par deux molécules d'un même acide gras entraîne la formation d'un diglycéride dont deux isomères de position existent :

- les deux chaînes grasses étant portées par les deux fonctions alcool primaires (diglycéride 1,3) ;
- une chaîne grasse étant portée par une fonction alcool primaire et l'autre chaîne grasse par la fonction alcool secondaire.

Dans ce dernier cas deux stéréoisomères sont possibles. Si deux acides gras différents sont



combinés au glycérol, les diglycérides 1,3 existent sous forme de deux stéréoisomères et les diglycérides 1,2 se présentent sous forme de deux isomères de position. Les glycérides partielles ne sont pas des composants naturels des corps gras. Ils existent uniquement dans les corps gras ayant subi une hydrolyse partielle des triglycérides (**figure I-2**) [2].

II-1-2- Les acides gras

Les acides gras sont les composants pondéralement majoritaires des triglycérides. Ils représentent 90 à 96% de la masse molaire du corps gras. Les acides gras connus sont extrêmement nombreux, en particulier dans le règne végétal. Plusieurs acides différents sont présents dans un même corps gras et des acides identiques se retrouvent dans de nombreux corps gras [2]. La chaîne hydrocarbonée d'un acide gras peut être saturée, mono-insaturée ou poly-insaturée.

II- 1-2-a-Les acides gras saturés

Si le nombre d'atomes d'hydrogène accrochés aux chaînes de carbone est le nombre maximum d'atomes d'hydrogène qu'elles peuvent supporter, on parle d'acides gras « saturés » (**figure I-3**). Dans ces chaînes, une valence sur quatre (les « bras » des atomes de carbone) est « saturée ».

Ces acides gras sont « saturés et inertes », et donc très stables. En ce qui nous concerne ici, cela signifie qu'ils supportent des températures élevées et peuvent être stockés longtemps.⁸ Un acide gras saturé très fréquent est l'acide stéarique, contenant 18 atomes de carbone (**figure I-3**). Les liaisons simples entre deux atomes de carbone (C-C) tournent librement. La molécule d'acide gras est donc très mobile et les chaînes de carbone des acides gras peuvent prendre une forme droite, nécessitant donc peu de place. C'est pourquoi les graisses contenant de nombreux acides gras saturés sont solides à température ambiante. En raison de leur faible réactivité, les graisses présentant une teneur élevée en acides gras saturés doivent être privilégiés pour les fritures [2].

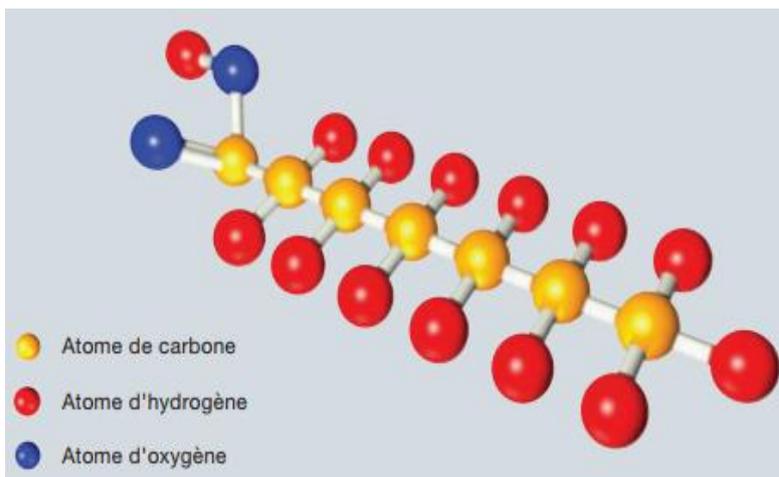


Figure .I.3: Acide gras saturé [2].

Le tableau (I-1) présente les principaux acides gras saturés rencontrés dans les huiles végétales [1,5].

Tableau. I-1 : Acides gras saturés existant dans les huiles végétales [5].

Symbole	Nom usuel	Nom systématique
C ₁₀ :0	caprique	décanoïque
C ₁₂ :0	laurique	dodécanoïque
C ₁₄ :0	myristique	tétradécanoïque
C ₁₆ :0	palmitique	hexadécanoïque
C ₁₈ :0	stéarique	octadécanoïque
C ₂₀ :0	arachidique	eicosanoïque
C ₂₂ :0	béhénique	docosanoïque
C ₂₄ :0	lignocérique	tétracosanoïque

II-1-2-b-Les acides gras mono-insaturés

Ce sont des monoacides aliphatiques dérivant des hydrocarbures monoéthyléniques. L'existence d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonée donne lieu à deux types d'isomères : l'isomère cis et l'isomère trans. Le principal composant de l'huile d'olive et l'huile de grignon d'olive est l'acide oléique. C'est un acide monoéthylénique à 18 atomes de carbone de configuration cis noté C₁₈ Δ⁹.

Les acides gras monoinsaturés que l'on rencontre dans les corps gras naturels sont sous la forme cis et sont liquides dans les conditions ordinaires [1,6]. Les principaux acides gras monoinsaturés, rencontrés dans les huiles végétales, sont regroupés dans le tableau (I-2).





Tableau .I-2 : Acides gras monoinsaturés existant dans les huiles végétales [6].

Symbole	Nom usuel	Nom systématique
C ₁₆ Δ ₉ cis	palmitoléique	hexadécénoïqueΔ ₉
C ₁₈ Δ ₉ cis	oléique	octadécénoïqueΔ ₉
C ₂₀ Δ ₉ cis	gadoléique	eicosénoïqueΔ ₉
C ₂₂ Δ ₁₃ cis	érucique	docosénoïqueΔ ₁₃
C ₂₄ Δ ₁₅ cis	nervotique	tétracosénoïqueΔ ₁₅

II-1-2-c-Les acides gras polyinsaturés

Ce sont des acides gras à 2, 3 ou 4 doubles liaisons qui se trouvent dans les huiles végétales avec des proportions variables.

L'acide linoléique, appelé aussi acide octadécadiénoïque et noté C₁₈Δ₉Δ₁₂cis, se trouve en quantité importante dans les huiles polyinsaturées [1].

L'acide linoléique qui présente des insaturations sur les positions 9, 12 et 15, de forme géométrique cis se trouve également en quantité très importante dans les huiles végétales polyinsaturées appelées huiles siccatives.

II-1-3 Les phosphatides

Les phosphatides présents dans les corps gras bruts sont essentiellement des phosphoglycérides, c'est-à-dire des dérivés du 3-phosphoryl glycérol, autre fois nommé acide L-α-glycérophosphorique :

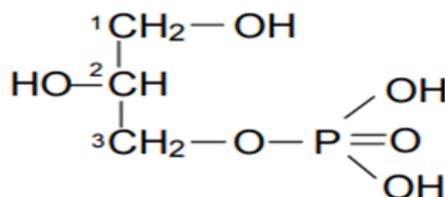


Figure .I.4: structure d'un 3phosphoryl glycérol [2].

L'acylation du 3-phosphoryl glycérol par deux molécules d'acides gras conduit aux acides phosphatidiques (désignés AP) forme (A) 2 et forme (B)



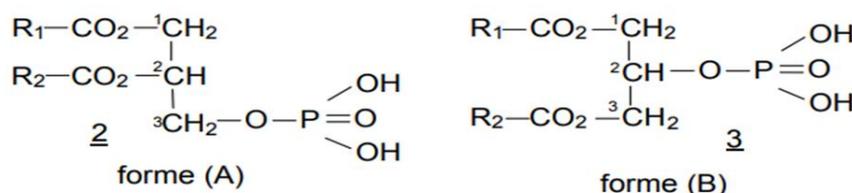


Figure .I.5: structure d'un acide phosphatidique forme (A) et (B) [2].

Les acides phosphatidiques ne sont pas normalement présents dans les huiles brutes, mais peuvent occasionnellement y être rencontrés comme conséquence d'une hydrolyse enzymatique des phosphoglycérides dans la graine.

L'hydrolyse d'une seule liaison ester gras aboutit à la formation des acides lysophosphatidiques (ALP) :

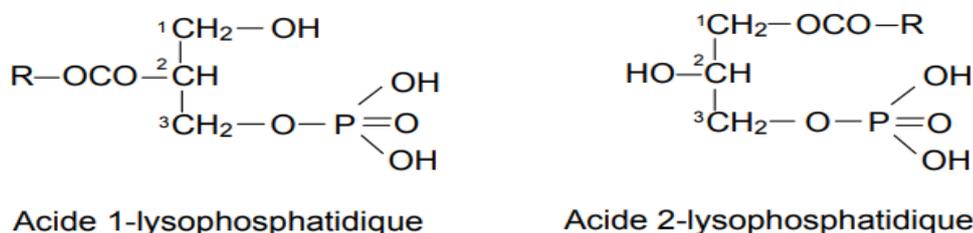


Figure .I.6: structure d'un acide lysophosphatidique (1) et (2) [2].

Les acides phosphatidiques, par l'intermédiaire de la seconde fonction acide de leur reste orthophosphorique forme des esters soit avec des aminoalcools (phosphatidyl aminoalcools) soit avec les polyols (phosphatidyl-polyols). Ces esters sont les constituants principaux des phosphatides présents dans les corps gras bruts[2].

Les phospholipides constituent la partie essentielle des mucilages. Certains d'entre eux s'hydratent et précipitent en milieu neutre. D'autres sous l'action de réactifs comme NaCl, le phosphate de soude, ou des traces d'acides minéraux (HCl ou HNO₃), précipitent également. Ces composés sont éliminés au cours du raffinage des huiles végétales par l'opération de démucilagination [6].

II-2 Composition de la fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'une huile végétale comprend les constituants qui sont recueillis après saponification du corps gras par un hydroxyde alcalin (hydrolyse basique) et extraction à l'aide d'un solvant spécifique [5].

Le fractionnement de l'insaponifiable par chromatographie sur couche mince (CCM) a fait





l'objet de nombreux travaux et mises au point [9-11]. Cette méthode, utilisant des couches de silice et des mélanges de solvants de polarités ajustées (hexane/oxyde d'éthyle 50:50 V/V, hexane:acétate d'éthyle 80:20 V/V), permet de séparer la plupart des familles de constituants des insaponifiables. Parmi ces constituants, on peut citer en particulier, les hydrocarbures aliphatiques, les vitamines (tocophérols), les stérols, les alcools terpéniques, les pigments (carotènes et chlorophylles) et les composés phénoliques [11].

II-2-1 Les hydrocarbures

Les hydrocarbures présents dans les huiles végétales sont à chaînes linéaires ou cycliques, saturées ou insaturées.

Le représentant essentiel des hydrocarbures est le squalène ($C_{30}H_{50}$) 4 (polyterpène). On distingue aussi parmi les hydrocarbures insaturés les caroténoïdes dont les α , β et γ carotènes.

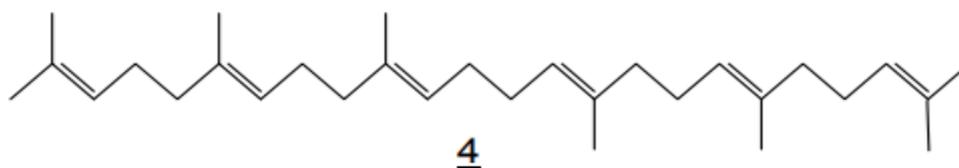


Figure .I.7: structure de hydrocarbure

II-2-2-Les stérols

Les stérols (Figure .I.8) sont des alcools tétracycliques en C27, C28 et C29 possédant un groupe OH en C3 et une chaîne aliphatique greffée en C11 5 [2].

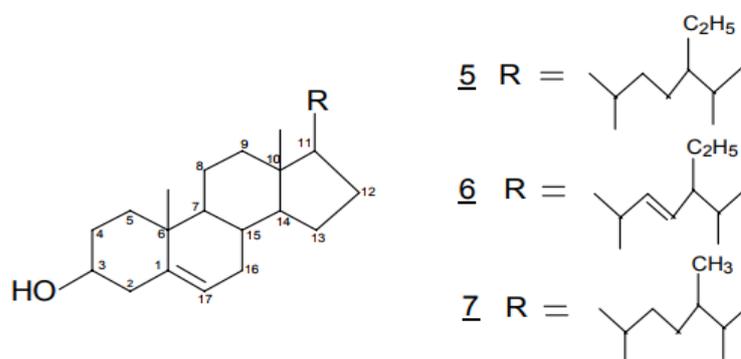


Figure .I.8: structure des stérols [2].

Les stérols sont présents dans l'huile de grignon d'olive brute et raffinée sous forme libre ou estérifiée avec les acides gras.





II-2-3-Les pigments colorés

II-2-3-a- Les chlorophylles

Les chlorophylles (Figure .I.9) se trouvent sous les formes a et b 9. Elles sont constituées de quatre noyaux pyrroliques formant un système cyclique plan chélatant un atome de magnésium, responsable de la couleur verte des huiles. Ces pigments se dégradent

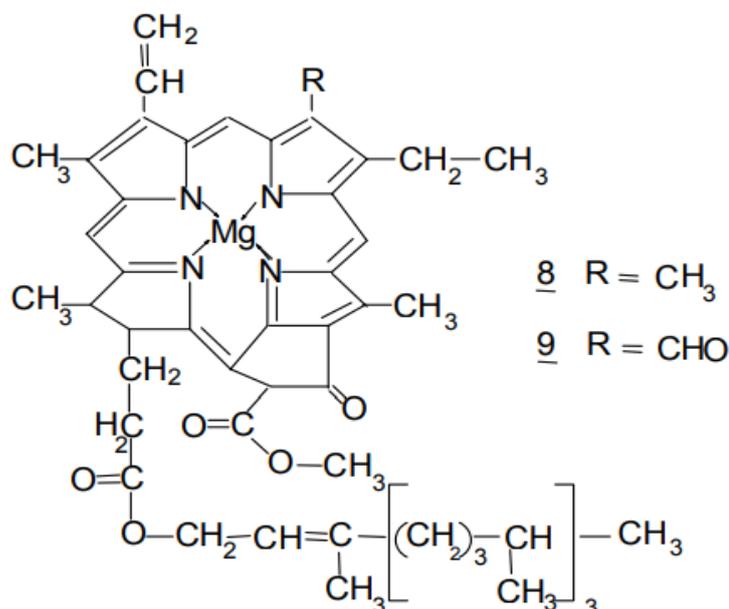


Figure .I.9: structure de chlorophylle [16].

facilement sous l'action de la lumière, en phéophytines a et b de couleur marron suite à la perte de l'atome de Magnésium responsable de la couleur verte de ces composés [15]. Les chlorophylles et phéophytines correspondantes peuvent être dosées directement dans le corps gras par spectrophotométrie visible.

Ces pigments doivent être éliminés en raison de leur effet négatif sur la stabilité des huiles végétales notamment à l'oxydation [16].

L'oxydation des huiles végétales implique généralement un mécanisme radicalaire comportant les étapes suivantes [24-26] :

- **Phase d'initiation**

Il y a en premier lieu formation de radicaux libres puis de radicaux hydroperoxydes en position α de la double liaison. La réaction peut être schématisée ainsi :



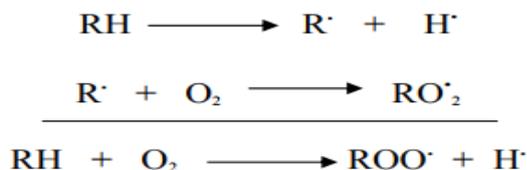


Figure J.10 : Formation des radicaux libres.

RH : matière grasse.

R. : radical libre activé.

ROO. : radical hydroperoxyde.

Les composés les plus facilement attaqués sont ceux comportant une ou plusieurs doubles liaisons (figure I-11).

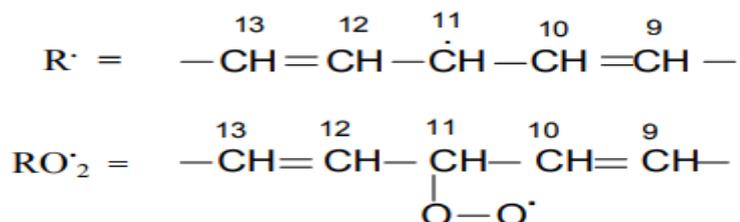


Figure I-11: Formation d'un hydroperoxyde en position α de la double liaison d'un acide gras insaturé (cas de l'acide linoléique au cours du phénomène d'autooxydation)

- **Phase de propagation**

On assiste à une formation plus accélérée d'hydroperoxydes suite à l'accumulation de radicaux libres R., ce qui se traduit par une forte consommation de l'oxygène gazeux. Au cours de cette étape, il se forme autant d'hydroperoxydes qu'il s'en détruira au cours des étapes ultérieures.



Dans le cas de l'acide linoléique :

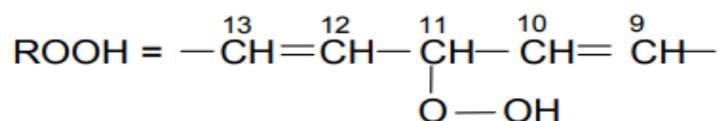


Figure I-12: Formation des hydroperoxydes.





efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens [21].

L'effet protecteur du β -carotène ne se manifeste qu'à des teneurs supérieures à 1mg par Kg d'huile, soit 1 ppm [28].

II-2-4- Les tocophérols

Les tocophérols sont des composés importants dans les huiles végétales en raison de leur contribution à la stabilité oxydative et aux qualités nutritionnelles de l'huile (provitamine E) [20].

Sur le plan structural, ces composés de nature terpénique analogue aux stéroïdes, se présentent essentiellement sous quatre formes α 11, β 12, γ 13 et δ 14. La forme α est majoritaire

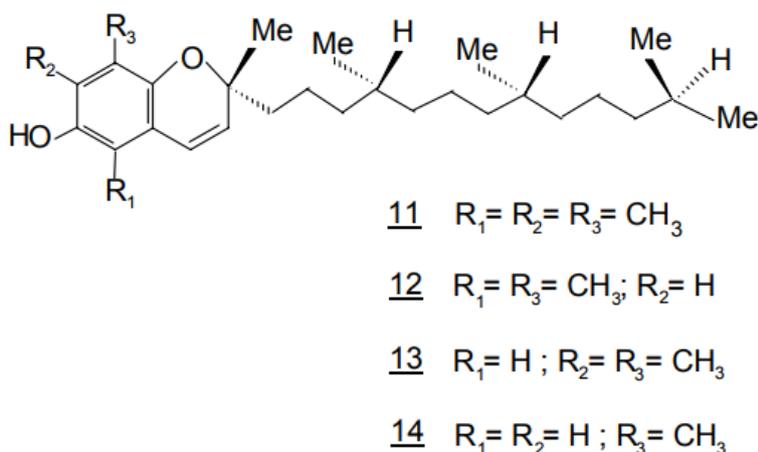


Figure I-16: Les tocophérols [20].

Ces composés se trouvent le plus souvent à l'état libre non estérifié. Le rapport tocophérols/acides gras polyinsaturés diffère d'une huile à une autre.

L'effet protecteur des tocophérols à l'oxydation est d'autant plus important que la concentration de ces composés est plus élevée. Cet effet protecteur se manifeste essentiellement dans les premières heures de la photo-oxydation. Les tocophérols sont donc rapidement décomposés pour former des quinones et des époxyquinones [29,30].

II-2-5- Les alcools terpéniques

Les alcools terpéniques les plus fréquents dans l'huile d'olive et l'huile de grignon d'olive sont le cycloarthénol, le 24-Méthylène-cycloarthénol, l' α -amirine 15 et le β -amirine 16.

Dans les conditions du raffinage chimique, les alcools peuvent subir des modifications, notamment l' α -amirine se transforme par oxydation en acide ursolique 17 qui conduit après réduction à un alcool triterpénique bifonctionnel : L'uvaol 18.



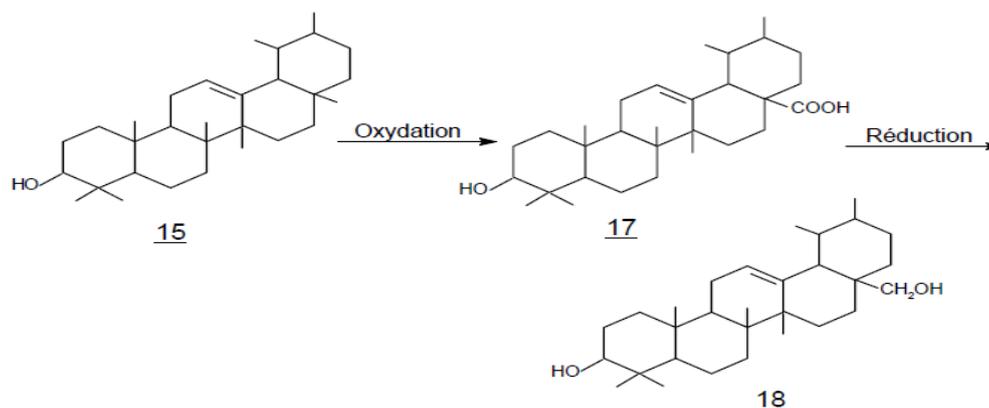


Figure I-17: Transformation de l' α -amirine [29].

Le β -amirine se transforme par oxydation en acide oléanolique 19 pour aboutir après réduction à l'érythrodiol 20, qui est le constituant principal des diols triterpéniques, selon le schéma réactionnel suivant :

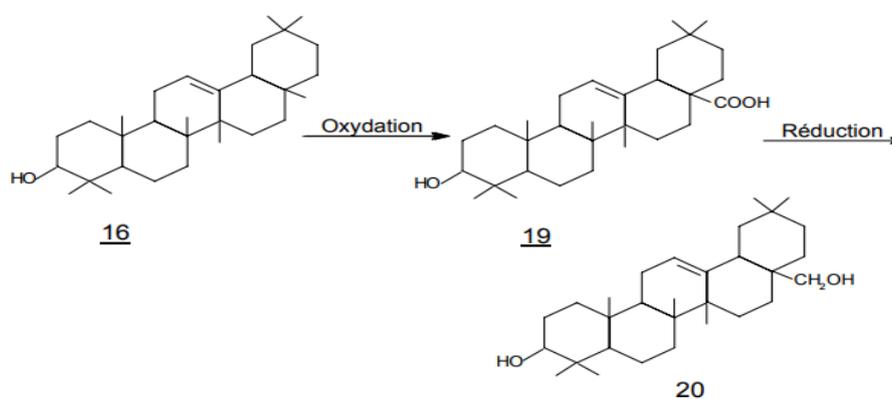


Figure I-18: Transformation du β -amirine [29].

Les huiles de grignon d'olive extraites par un solvant possèdent une teneur beaucoup plus importante en érythrodiol 20 que les huiles d'olive obtenues par pression. Le dosage de ce composé permet la détection de l'huile de grignon d'olive raffinée dans les huiles d'olive [31].

Selon la norme commerciale[12], les huiles d'olive et de grignon d'olive sont caractérisées par un rapport R de formule :

$$R = \frac{\text{érythrodiol} + \text{uvaol}}{\text{stérols totaux}} \times 100 .$$

Le dosage de l'érythrodiol et de l'uvaol est réalisé par la même méthode que celle utilisée pour les stérols [12].





II-2-6 Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont d'une grande diversité. On rencontre des phénols acides mono-di-tri hydroxylés, des phénols neutres (esters, éthers...) mais les plus connus sont le tyrosol (4-hydroxyphényléthanol) 21, l'hydroxytyrosol (3,4- dihydroxyphényléthanol) 22 , l'acide caféique (acide 3,4-dihydroxycinnamique) 23 et l'oleuropéine 24 qui est le composé phénolique principal de la graine d'olive [32,33].

Des études du pouvoir anti-oxydant de divers composés phénoliques ont montré qu'à concentrations molaires égales dans l'huile d'olive, l'hydroxytyrosol possède le pouvoir antioxydant le plus élevé [34]:

Hydroxytyrosol > acide caféique > oleuropéine > tyrosol .

En plus de son pouvoir anti-oxydant assez important, l'hydroxytyrosol possède des propriétés hypotensives cicatrisantes, anti-inflammatoires et hypoglycémiantes[5, 32].

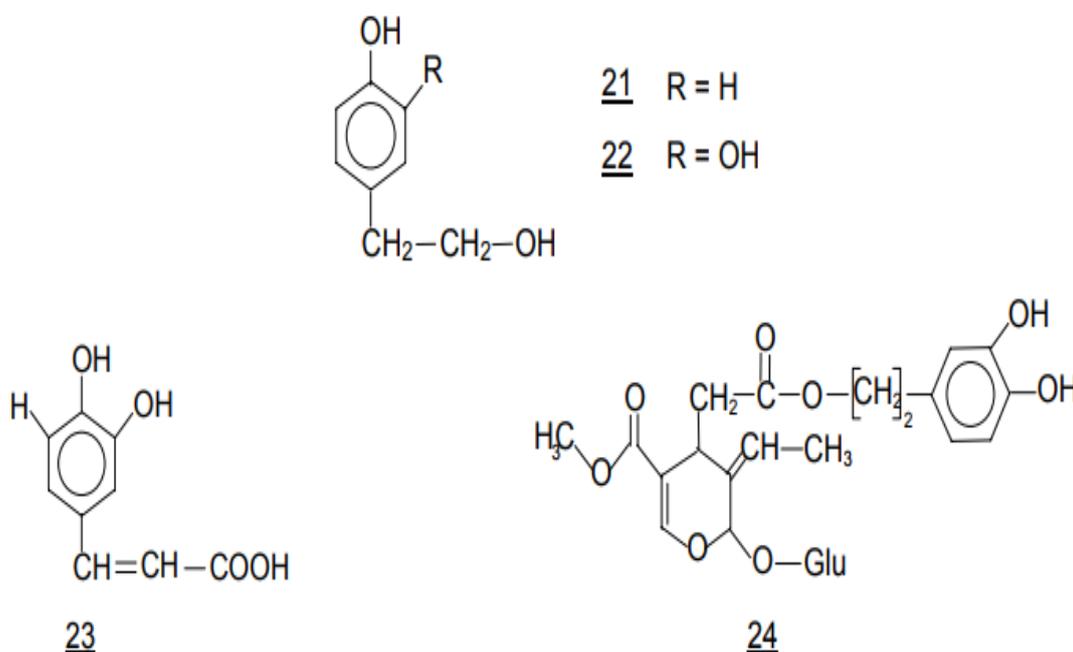


Figure I-19: Composés phénoliques d'une huile végétale[5].

II-2-7- Les cires

Ce sont des mélanges complexes d'esters d'acides gras et d'alcools gras (C18 à C30). Chez les végétaux, elles contribuent à la formation des pellicules protectrices des graines et des fruits. Elles peuvent également s'accumuler dans certains tissus (jojoba) [2].





Références bibliographiques

- [1] J. P. Wolf, Manuel des corps gras, Ed. Lavoisier, Paris (1992).
- [2] J.P. Wolf , "Manuel chis corps gras", A. Karleskind - éd, Lavoisier Paris (1992).
- [3] International Olive Oil Council (IOOC)- International trade standards applying to olive oils-residue. COVT, 15NCN°1. Madrid, Spain (1984).
- [4] Barley's Industrial Oil and Fat products. Vol. 1,4th Ed. Edited by Swerm , D. John Wiley and Sons , New York (1979).
- [5] J.L. Perrin, Rev. Fr. Corps Gras, 39, 25 (1992).
- [6] J. Denise, "Le raffinage des corps gras", Editions des Beffrois, (1983).
- [7] A.K. Kiritsakis, Olivae, 72, 28 (1990).
- [8] M.S. Rana, A.A. Ahnced, J. Am. Oil Chem. Soc., 58,630 (1981).
- [9] H. Kallel, GC-MS C. R. Acad. Sei., 274 C, 152 L (1972).
- [10] F. Mordret, Thè~e de Doctorat, Université Paris (1971).
- [11] A. Karleskind "Manuel des corps gras", tome II, édition Lavoisier, p1174.
- [12] Conseil Oléicole International (Norme commerciale applicable à l'huile d'olive et à l'huile de grignon d'olive) (1995).
- [13] B Rossel , Proceeding of 2nd A.S.A. Symposium on Soybean ProcessingBorgerhout (1981).
- [14] M. Jawadi, W. Lebensm , U-Technol, 155 (1984).
- [15] W.I. Degeyt, Effect of physical refining on selected minor components in vegetable oils, p 6 (1998).
- [16] K.S. Tanlow , C.L. Chong , J. Sei. Food Agric., 66,479 (1994).
- [17] B. G. Rojas , M.I. Minguz mosquera , J. Am. Oil Chem. Soc., 72, 31 (1996).
- [18] F.S. Interesse , P.Ruggiero, M. Vitaglino , Industrie Agrarie. 2., 318 (1971).
- [19] M. Rahmani , Studies of factors affecting olive oil quality with special reference to Marroco, Thèse pk-D-Université de Minnesota- USA (1987).
- [20] M. Rahmani , Rev. Fr. Corps Gras, 6, 1, 257 (1985).
- [21] M. Rahmani, Olivae, 26, 30 (1989).
- [22] A.K. Kiritsakis , L.R. Dugan , J. Am. Oil Chem. Soc., 26,892 (1985).
- [23] B.R. Rawls , P. Vansanten , Tel. Letters, 14, 1675 (1968).
- [24] B.R. Rawls , P. Vansanten , Ann. New York. Acad. Sci.1, 171 (1970).
- [25] E.N. Frankel , Prog. Lipid. Res. 1, 19 (1980).





- [26] J.C. Cheftel , B. Cheftel , Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Technique et documentation, Entreprise moderne, 1, 303 (1978).
- [27] B.W. Gardner, B.W.S. Chan, éd- Academic Press London, p51-93 (1987).
- [28] M. Rahmani , A.Sadik , Rev. Fr. Corps Gras, 36, 355 (1989).
- [29] G.T. Gutfan, J. Am. Oil Chem., 58, 966 (1981).
- [30] A.J. Speek, J. Schrijver , W.H.P. Schreurs , J. Food. Agric., 46, 503 1 (1985) .
- [31] M. Choukroun, D. Faye, M. Marteau, M. Solere, D. Sudraud, G. Sudraud , Rev. Fr. Corps Gras, 4, 2, 191 (1984).
- [32] J. Pellecuer , Le Nouvel Olivier, J,59 (1985).
- [33] A. Ranalli, Ind. Alimentari , li, 513 (1992).
- [34] H. Chimi, A. Sadik, B. Letutour, M. Rahniani, Rev. Fr. Corps Gras, J2, 339 (1988).
- [35] Aufbau der Fette, S. 10; aus: Natürlich mit Pflanzenöl, 2. Aufl., Margarine-Institut; Hamburg.



I-Introduction

Les huiles frites sont essentielles à la maison, car les aliments frits sont parmi les plus délicieux et les plus rapides à préparer. Mais malheureusement, beaucoup d'entre nous ont utilisé la même huile plusieurs fois dans la friture, ou d'ajouter la quantité d'huile pour le reste de l'épargne ou de la paresse, ce qui entraîne des risques dangereux pour la santé : hypertension, cholestérol, cardiopathie, infection, Cancer

II-Le processus de friture

La friture est tout d'abord un processus de déshydratation ; en d'autres termes, l'eau et les substances solubles dans l'eau sont rejetées dans la graisse de friture par les aliments frits. Dans un même temps, les aliments frits absorbent la graisse environnante. Lorsque les aliments sont placés dans la graisse chaude, l'eau en surface s'évapore et l'eau contenue à l'intérieur des aliments frits migre vers leur couche extérieure de manière à compenser les pertes. L'eau ainsi libérée migrant peu volontiers des surfaces appréciant l'eau (« hydrophiles ») des aliments vers la graisse de friture rejetant l'eau (« hydrophobe »), une fine couche de vapeur se forme entre la graisse et l'aliment frit. Celle-ci stabilise la surface de l'aliment ; en d'autres termes, elle protège la surface contre la pénétration de la graisse jusqu'à ce que l'eau s'évapore de l'aliment. Dans un même temps, cette couche de vapeur empêche les aliments d'attacher et de brûler (**Figure II.1**). C'est sous la protection de cette vapeur d'eau qu'une couche constituée de nombreux pores et cavités se forme à la surface des aliments frits.

Une fois la plus grande partie de l'eau évaporée, les aliments frits absorbent la graisse dans les cavités alors libérées et l'intérieur de l'aliment cuit. Le refroidissement à la surface de l'aliment diminue alors sans cesse. La température ainsi croissante cause ce que l'on appelle une « réaction de Maillard ». Les éléments constitutifs des protéines (acides aminés) réagissent alors avec le sucre, entraînant le brunissement. Les aliments développent également un arôme agréable [2].

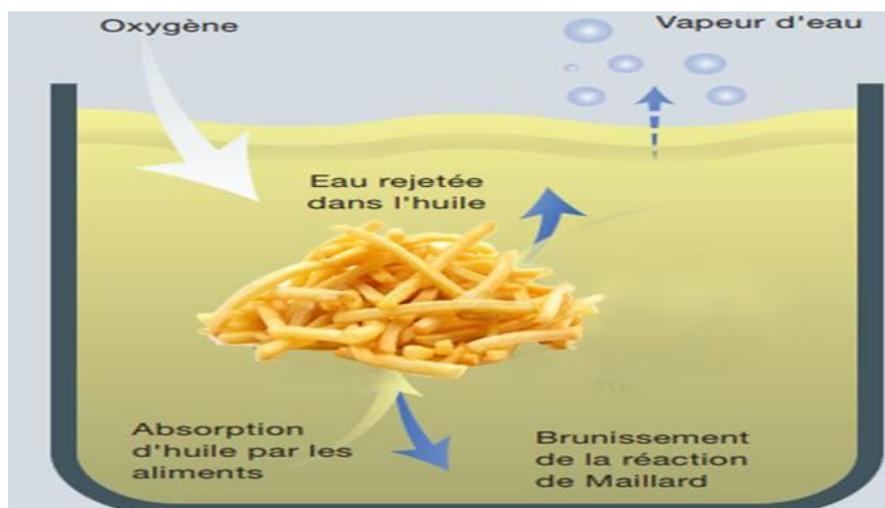


Figure .II. 1: Echanges entre les aliments frits et l'huile de friture pendant le processus de friture[1].

III-Dégradation des huiles de friture

Pendant un cycle de friture, la graisse de friture est sans cesse soumise à des réactions chimiques liées à sa composition et à différents facteurs extérieurs. Le cycle de vie des graisses de friture peut être subdivisé en différentes phases (**Figure II.2**). Au cours de la première phase (a), on parle d'huile de friture fraîche et inutilisée. La graisse n'a pas encore été chauffée et n'a pas encore été en contact avec des aliments. Lorsqu'elle est fraîche, l'huile de friture ne dégage encore aucun arôme de friture et ne contient aucune substance transportant de l'eau (composés polaires). Celles-ci n'apparaissent qu'avec le vieillissement de la graisse. L'eau ne s'évapore que très lentement et reste longtemps à la surface des aliments frits. Les aliments cuisent alors trop et deviennent pâteux, mais gardent la même couleur. Au cours de la phase (b), la teneur en substances polaires augmente. Les contacts entre la graisse et l'oxygène atmosphérique, ainsi que son échauffement entraînent sa décomposition en un grand nombre de liaisons souhaitées, responsables pour une bonne part des odeurs de friture typiques agréables. Les substances responsables des odeurs et goûts typiques des aliments frits aident également l'huile à atteindre sa plage de friture optimale (c). L'eau est alors évacuée de manière idéale, sans que trop d'eau ne s'échappe. Dans un même temps, la réaction de Maillard démarre également grâce à une meilleure évacuation de l'eau. La graisse dispose alors d'un temps de contact suffisant pour brunir idéalement les aliments frits et leur donner le goût typique recherché. Au cours du cycle de vie des graisses, la courbe décroît fortement après avoir atteint son point le plus haut. Des





Chapitre II : Etude des huiles de friture

liaisons apparaissent dans l'huile et causent une dégradation de son état phase [d]. Dans un même temps, la qualité des aliments frits se dégrade également. Plus la dégradation progresse, plus la graisse fonce et plus son goût devient rance et âcre. Au cours de cette phase, les aliments frits absorbent plus de graisse car l'eau est rapidement évacuée en raison de la teneur élevée en composés polaires. Les frites deviennent alors creuses, par exemple. Plus l'eau quitte la graisse rapidement, plus le contact entre la graisse et les aliments frits est prolongé et plus la quantité de graisse pénétrant dans les aliments est importante.

Lors de la dernière phase (e), la graisse de friture n'est plus propre à la consommation et doit donc être remplacée ou rafraîchie par de l'huile fraîche .

La courbe décrite ici est le fruit de différentes réactions, déclenchées entre autres par les effets de l'oxygène atmosphérique, de la lumière ou de la chaleur. Les acides gras insaturés jouent un rôle important dans ces réactions car les liaisons doubles peuvent réagir très rapidement. Il existe ici essentiellement trois réactions principales[4].

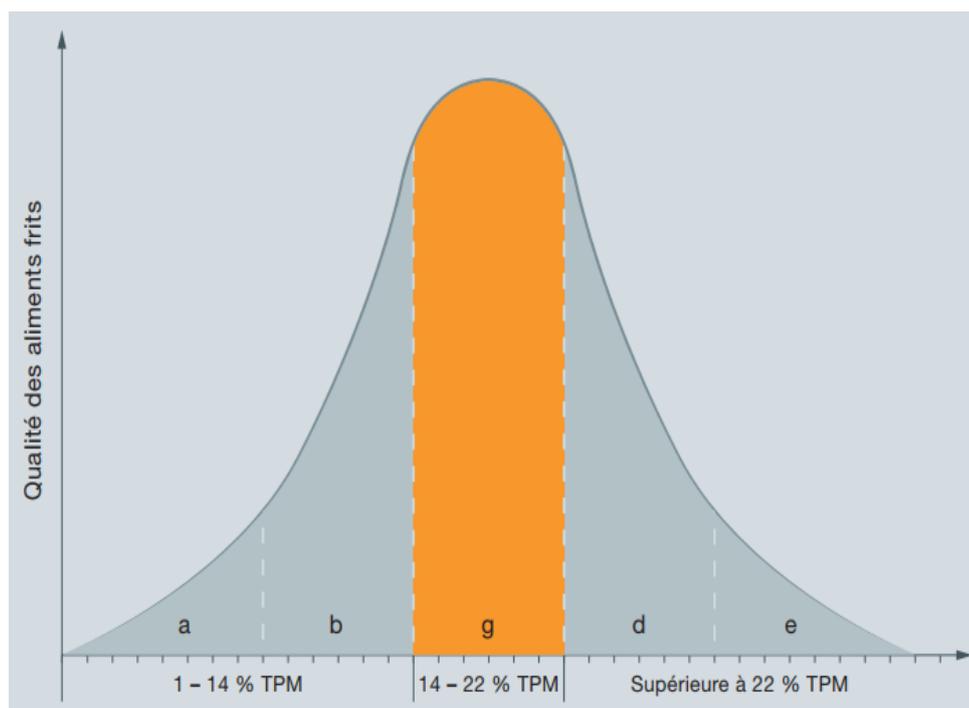


Figure. II.2: Cycle de vie de la graisse de friture [3].





IV-Réactions de dégradation des huiles de friture

A des températures élevées, en présence d'eau et d'oxygène, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse

IV -1- Réactions d'oxydation

L'oxydation est responsable du vieillissement des graisses en raison de l'apport d'oxygène atmosphérique. Celle-ci a lieu avant même que la graisse de friture soit chauffée. La vitesse d'oxydation double à chaque fois que la température augmente de 10 °C. Si, par exemple : deux radicaux se forment à température ambiante (25 °C), il y en aura déjà 16 à 55 °C et 16 384 à 155 °C. Pour la graisse, cela signifie que plus la quantité de radicaux est grande, plus ses composants se dégradent rapidement et plus elle vieillit vite. Outre la température, la lumière joue également un rôle essentiel dans la dégradation. La lumière se compose, entre autres, de rayons ultraviolets, appelés UV, favorisant le début de l'oxydation. Les graisses sont des substances organiques pouvant s'oxyder, et ce, d'autant plus facilement que la quantité de liaisons doubles dans leurs acides gras est élevée. En raison des nombreux acides gras insaturés .

L'oxydation produit de nombreux produits de décomposition au goût intense, comme les acides gras, mais aussi des mono- et diglycérides. Pendant le processus de friture, l'eau s'évapore des aliments frits et une croûte se forme. La graisse ne peut alors pas pénétrer profondément dans les aliments.

Après un certain temps, une grande partie de l'eau s'est évaporée la croûte n'est plus refroidie. La température élevée de la graisse confère alors le brunissement souhaité aux aliments frits. Plus les composés polaires dans la graisse augmentent, plus l'eau peut s'évaporer aisément et rapidement dans la graisse. Au fur et à mesure que l'évaporation accélère, la formation de la croûte est plus lente, mais le brunissement est plus rapide car la couche extérieure des aliments n'est plus aussi bien refroidie. Dans le cas des frites, celles-ci deviennent creuses à l'intérieur. Lorsque les graisses présentent une teneur élevée en composés polaires, l'évaporation plus rapide de l'eau laisse pénétrer une plus grande quantité de graisse dans les aliments.

Le processus de décomposition lié à l'oxydation se subdivise en plusieurs phases. La « phase d'induction » représente le point de départ de l'oxydation. C'est à ce moment que des radicaux libres (R^* , R = résidus d'acides gras) apparaissent, entre autres, sous



Chapitre II : Etude des huiles de friture

l'influence de la chaleur, de la lumière ou des métaux lourds (Cu, Fe). Au contact de l'oxygène (O_2) de l'air, ces radicaux libres réagissent alors pour former des radicaux peroxydes (ROO^*). Pendant la croissance de la chaîne, le radical peroxyde d'un acide gras ROO^* capture un atome d'hydrogène H d'un autre acide gras, formant ainsi un hydroperoxyde** ($ROOH$). Les acides gras capturés forment alors un nouveau radical et réagissent à nouveau avec l'oxygène présent. L'hydroperoxyde instable ($ROOH$) se décompose en grande partie en différents produits radicaux (RO^* et *OH) et réagit avec l'oxygène présent ou les acides gras liés présents dans l'environnement (réaction de ramification de la chaîne). Plus la quantité de radicaux formés est grande, plus la probabilité que des radicaux se rencontrent est grande. Lorsqu'ils se rencontrent, deux radicaux libres créent une liaison, ce qui entraîne une réaction de rupture de la chaîne.

Les radicaux sont « capturés » et ne partent plus à la chasse à l'hydrogène .

Les piègeurs de radicaux (antioxydants), tels que les vitamines E ou C, mettent également ce processus à profit. Ils attirent les radicaux comme des « aimants » et empêchent les réactions en chaîne ou les retardent en piégeant les radicaux. L'antioxydant se détruit lui-même en capturant les radicaux [5] .

IV-2- Réactions de polymérisation

La polymérisation est une réaction chimique lors de laquelle les acides gras insaturés présents dans la graisse de friture réagissent pour former des dimères (deux molécules de graisse assemblées), puis des polymères (de nombreuses molécules assemblées) sous l'effet de la chaleur, de la lumière ou de métaux (Cu, Fe) et par dissolution des liaisons multiples.

La formation de chaînes à partir des molécules rend l'huile plus visqueuse. L'eau ne peut alors plus s'évaporer aussi facilement de l'huile, ce qui a pour conséquence que, comme dans la graisse fraîche, la chaleur ne peut pas correctement parvenir jusqu'aux aliments, ceux-ci ne brunissent pas, deviennent secs et flétrissent. Dans un même temps, la graisse adhère fortement aux aliments lorsqu'on les retire de la friteuse, causant des pertes de graisse importantes au niveau de la friteuse, comme avec de la graisse fraîche.

La polymérisation réduit la quantité de substances volatiles au-dessus de la graisse.

Les graisses très usées ne fument donc plus autant. Outre une modification de leur couleur, les graisses de friture présentant une teneur élevée en polymères sont également visibles à une formation importante de mousses à pores minces. Comme pour l'oxydation, la première étape est l'induction. Un radical (R^*) apparaît ici sous l'effet de la lumière,



Chapitre II : Etude des huiles de friture

la chaleur ou les métaux lourds (Cu, Fe). Plutôt que de réagir avec l'oxygène, ce radical s'attaque à la liaison double d'un acide gras, celle-ci représentant une partie de la molécule de graisse. Après la réaction, la molécule de graisse complète est devenue un radical. Lorsque le radical d'une molécule de graisse attaque une autre molécule de graisse présentant une liaison double, la liaison double se casse et le radical de la molécule de graisse s'y attache. C'est ainsi qu'apparaît dans un premier temps une chaîne composée de deux molécules de graisse. Au fil de la polymérisation, une chaîne peut contenir plusieurs centaines de molécules de graisse (polymères).

Lorsque deux de ces radicaux de molécules de graisse se rencontrent, la chaîne est rompue. Ces deux radicaux s'associent (en vert) et n'attaquent plus aucune autre molécule de graisse. Parfois, il arrive qu'un radical de graisse s'attaque à la liaison double d'un acide gras propre. Ceci entraîne une cyclisation à l'intérieur même de la molécule. Le produit d'une telle réaction est appelé « liaison cyclique ».

IV-3- Réactions d'hydrolyse

L'hydrolyse est principalement déclenchée par l'ajout d'eau dans la graisse de friture et favorisée par certaines substances, telles que les levures chimiques.

L'hydrolyse est sujette à controverse dans la littérature spécialisée. Les avis des chercheurs divergent sur la question de savoir si l'ajout d'eau a ou non des effets positifs sur la graisse. On sait, par exemple, que l'eau qui s'évapore entraîne avec elle des produits de décompositions volatils, tels que les acides gras à chaîne courte ou les alcools, hors de la graisse et contribue donc au nettoyage et à la stabilisation de la graisse.

L'eau (H_2O) s'évapore au-dessus de la graisse de friture et libère ici les monoet diglycérides, ainsi que les acides gras libres.

Lors de l'hydrolyse, l'eau attaque les liaisons entre la glycérine et les acides gras et se scinde elle-même en deux parties. Une première partie (un atome H, rouge) s'accroche au résidu de glycérine. L'autre partie (résidu OH) reste accrochée au résidu d'acide gras.

La décomposition des molécules de graisse fait baisser le point de fumée et la modification des molécules donne un autre goût à la graisse.

Si des levures chimiques (alcalines) sont amenées dans la graisse par les aliments frits, les acides gras se saponifient. C'est pourquoi l'hydrolyse est également appelée « saponification ».



Chapitre II : Etude des huiles de friture

Les levures chimiques se composent, en partie, de sodium. Lorsque les levures chimiques réagissent avec les acides gras, elles produisent de petites quantités de savon de Marseille[5].

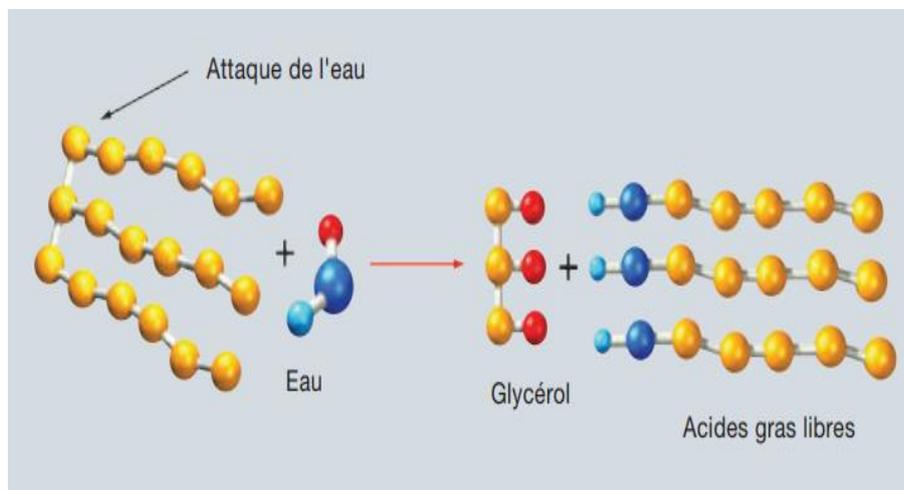


Figure II.3: Structure d'une réaction d'hydrolyse

V-Risques de l'huile de friture sur la santé

1- Les réactions chimiques se produisent lorsque l'utilisation répétée de la même huile dans la friture conduit à des composés chimiques qui détruisent les vitamines dans l'huile, empêchent l'absorption des graisses dans le corps.

2- Selon une étude espagnole, les personnes qui utilisent la même huile plus d'une fois pour la friture, souffrent d'hypertension artérielle. Comme l'huile est réchauffée à chaque utilisation, la pourriture et la libération des corps gras absorbés par les aliments frits pénètrent dans le corps.

3- Lorsque vous répétez le réchauffage des huiles végétales qui contiennent des acides gras, des aliments contenant ces toxines augmentent les risques de maladies cardiovasculaires, et d'Alzheimer et des maladies du foie, comme la bile et l'estomac.

4- Le réchauffage d'huile forme les peroxydes à la suite de l'oxydation de l'huile pour des températures élevées.

5- Les bactéries anaérobies pénètrent et se nourrissent des résidus d'huile et de nourriture, les bactéries qui sont principalement responsables d'un type d'intoxication alimentaire.

6- L'oxydation résultant des fritures répétées à l'apparition de nombreux composés dangereux dans le corps qui provoquent le cancer [6].





VI-Contrôle analytique de l'huile de friture

Le contrôle de la conformité des huiles de friture destinées à la consommation s'effectue par les agents de la répression des fraudes au niveau de la restauration collective et commerciale (restaurants, fast-food, gargotes...) pour évaluer leur niveau de dégradation et qualifier l'infraction s'il y a lieu .

Ce contrôle technique repose essentiellement sur la détermination de deux indicateurs importants à savoir la teneur en composés polaires et l'indice de peroxyde [7] .Ce que nous allons expliquer dans le point suivant :

VI-1- Teneur en composés polaires

Cette procédure consiste à contrôler ces huiles sur le terrain à l'aide du testeur d'huile.

A ce titre, il y a lieu de préciser que l'article 30 de la loi 09-03 du 25 février 2009 relative à la protection du consommateur et à la répression des fraudes, autorise l'utilisation d'instruments de mesure pour effectuer ce type d'analyse sur le terrain.

Le mode opératoire détaillé quant à l'emploi de cet instrument se trouve dans le guide d'utilisation de la valisette de contrôle de la qualité élaboré par la DGCERF.

Cet indice peut éventuellement être complété, si c'est nécessaire, par des analyses plus approfondies au niveau des laboratoires de la répression des fraudes



figure II.4 : Cet instrument permet de déterminer le taux des composés polaires issus de la dégradation des huiles de friture provoquée par la chaleur [7].



Chapitre II : Etude des huiles de friture

VI-2- Indice de peroxyde

En effet, cet indice s'intéresse au nombre d'oxygène actif dans les chaînes organiques d'une huile (lipides, acides gras libres, mono-, di- et triglycérides). Cet oxygène actif peut être sous forme d'époxyde ou sous forme d'hydroperoxydes. Cet indice permet d'évaluer le degré d'oxydation des acides gras insaturés de la matière grasse (rancissement). Plus celui-ci est élevé, plus la matière grasse est oxydée. Cependant, cet indice n'est qu'un indicateur de début d'oxydation : celui-ci augmente pour atteindre un pic puis diminue avec l'état d'oxydation avancée. Les peroxydes forment alors des composés aldéhydiques volatils (exemple : éthanedial (glyoxal)) et non volatils (aldéhydes à longue chaîne carbonée).

Ces composés peuvent être (pour les aldéhydes à longue chaîne) reliés à un autre indice, l'indice d'anisidine qui prend en compte les composés aldéhydiques non volatils.

Le mode opératoire détaillé pour l'utilisation du testeur.

Au regard de l'importance de la détermination de ce paramètre, une méthode d'analyse relative à cet indice a été officialisée par arrêté ministériel.

- Les normes internationales
- le taux de composés polaires ne doit pas dépasser 25 % ;
- l'indice de peroxyde ne doit pas dépasser le seuil maximum fixé à 20 méq.d' O₂/kg. [7]

VII- Précautions à prendre pour éviter la dégradation de l'huile de friture

1. L'utilisateur doit être attentif aux signes indiquant l'altération de l'huile, il s'agit :

- brunissement de l'huile ;
- apparition de mousse ;
- huile devenant plus visqueuse ou trop épaisse ;
- apparition de fumées ;
- apparition d'odeurs incongrues.

2. Filtrez le bain d'huile après chaque usage afin d'éliminer les débris qui risqueraient de carboniser lors de la friture suivante et contribueraient par conséquent à sa dégradation ;

3. Ne pas laisser l'huile plus de 2 ou 3 semaines dans la friteuse sans la réutiliser : la stocker de préférence dans un récipient fermé (bouteille en verre), dans un endroit frais à l'abri de la lumière et de l'air afin d'éviter toute oxydation ;

4. Ne pas utiliser l'huile plus de 6 à 7 fritures ;



Chapitre II : Etude des huiles de friture

5. Jetez l'huile qui a fumé, qui est trop foncée, trop visqueuse, qui a une odeur rance, qui mousse et ne bouillonne pas lorsqu'on ajoute les aliments.
6. Ne jamais dépasser la température de 180°C pour le bain de friture.
7. Plongez lentement l'équivalent d'un volume d'aliment dans trois volumes d'huile.
8. Séchez le plus possible les aliments limiter l'introduction d'eau dans le bain d'huile .
9. Evitez de faire frire différents types d'aliments en utilisant le même bain d'huile .
10. Filtrez quotidiennement les huiles de friture après leur utilisation .
11. Nettoyez correctement la friteuse pour éliminer les éléments carbonisés .
12. Protégez les huiles de friture de l'air de la lumière et de la chaleur pour éviter une éventuelle oxydation [7].



Références bibliographiques

- [1] Vorlage für Umzeichnung aus, Vorgänge zwischen Frittiergut und Frittierfett während des Frittierens; aid Verbraucherdienst, 42. Jg., S. 56, Abb, 1.März 1997.
- [2] <http://www.margarine-institut.de/presse2/index.php3?id=88>. Etat : 8 avril 2014 .
- [3] Vorlage für Umzeichnung aus, Qualität des Frittiergutes in Abhängigkeit von Erhitzungsdauer nach Blumenthal (1991); aid Verbraucherdienst, 42. Jg., S. 57, Abb. 2.März 1997.
- [4] Aid Verbraucherdienst, 42. Jahrg., S. 57 – 59, März 1997.
- [5] W. Baltes, Lebensmittelchemie (3Berlin/Heidelberg 1992) S. 71.
- [6] <http://www.danger-sante.org/acide-gras-trans-alimentaire>.
- [7] http://www.dcwaindefla.dz/images/docs_fr/consommateur/guidhuilfr.pdf .





I-Méthodes

I-1 Spectroscopie infra-rouge (IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier : est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements chimiques présents dans le matériau. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [01].

I-2 Principe et Fonctionnement du spectromètre FT-IR.

Le principe de Transformation de Fourier (TF) se base sur le fait que chaque fonction peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoïdale étant définie par deux valeurs : sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité).

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (**Figure.III.1**) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type
 - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
 - photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte [01].

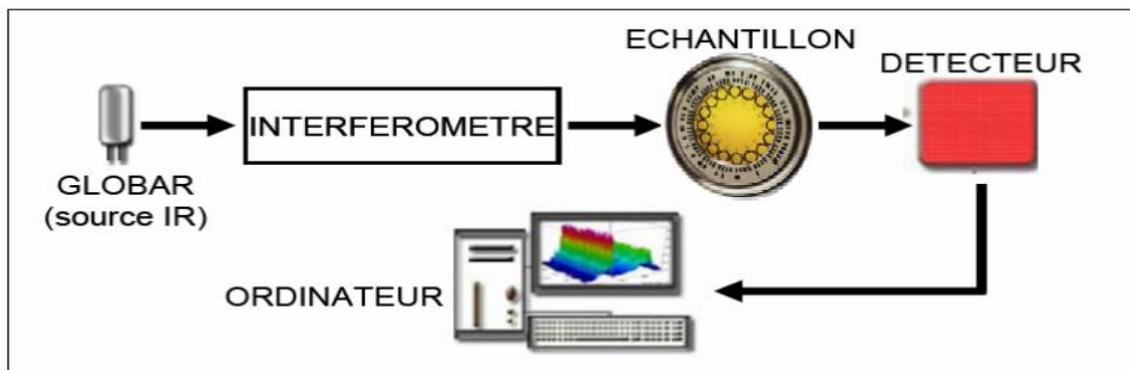


Figure .III.1: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [1].

- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique
- L'appareil utilisé, dans notre travail, est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dont le domaine de longueurs d'ondes est compris entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Figure.III.2) [01] .



Figure .III.2: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier utilisé.

I-3 La spectroscopie UV- visible

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.



Chapitre III : Matériaux et méthodes

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Le principe de la spectroscopie UV - visible repose sur des transitions électroniques, i.e. le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques correspondent à des changements d'orbitales moléculaires de groupes fonctionnels spécifiques (chromophores). Ainsi, les spectres d'absorption d'un composé peuvent être utilisés pour sa caractérisation. La spectroscopie UV - visible a ainsi été utilisée par de nombreux auteurs pour caractériser les substances humiques. dans les régions UV (200 - 400 nm) et visible (400 - 800 nm). Dans le cas des composés organiques, ces transitions électroniques [2].

Dans notre étude on a utilisé un spectrophotomètre UV/visible de type « Perkin Elmer UV/VIS Spectromètre Lambda 25(**Figure .III.2**).



Figure .III.2: spectrophotomètre UV-visible utilisé.

I-4 Mesure d'acidité libre

- Le dosage de l'acidité libre est réalisé à l'acide d'une solution de soude titrée.

L'acidité est exprimée en pourcentage massique d'acide linoléique. Cette mesure repose sur le schéma réactionnel suivant [3].





Chapitre III : Matériaux et méthodes

- **Mode opératoire**

On pèse 1 gramme d'huile dans un erlenmeyer de 100ml puis on ajoute 25ml d'éthanol à 95% et 25 ml d'ether-diéthylique et quelques gouttes de phénol phtaléine dans la solution comme indicateur coloré. Après agitation, on dose à l'aide d'une solution de éthanolique de KOH(0.1) La fin du dosage est marquée par l'apparition de la couleur rose (**figureIII.4**) devant persister au moins 15 secondes après agitation et noter avec précision le volume de KOH.



Figure III.3 : Avant titrage de huile.



Figure III.4 : Après titrage de huile.



- **Méthode de calcul**

$$A\% = \frac{N \times V \times M}{m \times 1000} \times 100$$

V : le volume en ml de la solution titrée de KOH utilisé

N : normalité de la solution d'hydroxyde de potassium KOH en mol/l.

M : masse molaire de l'acide linoléique 280.5 g/mol

m : masse de la prise d'essai en g.

II-Matériaux

II-1 Fonctionnalités de friteuse qui utilisé

Une friteuse de qualité : Friteuse Clatronic FR 3649 2,5 L 1600W noire [4]

- Côtés en acier inoxydable
- Capacité : 2,5 litres de graisse / d'huile
- Réservoir d'huile (avec revêtement anti- adhésif)
- Couvercle avec fenêtre amovible (amovible)
- Thermostat réglable en continu (130°C - 190°C)
- 2 témoins de contrôle pour la température / fonctionnement
- Filtre anti-graisse et anti-odeur
- Dispositif d'égouttage
- Poignées de transport (isolées de la chaleur)
- Protection contre la surchauffe
- 230 V, 50 Hz, 1600 W.



Figure.III.5: Friteuse 1600 watts FR 3649 - Noir Clatronic .



Références Bibliographiques

- [1] A. Nefzaoui, " Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits " Olivae iv Tunisie, Janvier 1987.
- [2] R. Albrecht, Thèse "Co-Compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts": Nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2007.
- [3] Norme Internationale, I.S.O.660 ,ième édition Française(1996).
- [4] <https://www.conrad.com/ce/fr/product/1498174/Friteuse-Clatronic-FR-3649-25-1-noir>



I-Présentation de l'huile utilisée

I-1-Différents types d'huiles commercialisées en Algérie et leur composition

Actuellement, il existe sur le marché algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires fabriquées localement ou importées, quelle soient pures (huile de soja, huile de tournesol et huile de palme) ou mélangées, celles-ci sont destinées pour l'assaisonnement, la cuisson ou pour la friture. Les huiles à base de soja et de tournesol sont les plus répandues sur le marché national. Il est à préciser que les plus importantes unités de raffinage des huiles végétales sont : Cevital, Afia, Labelle, Cogral et Prolipos.

Tableau. IV -1 : Composition centésimale en huiles

Opérateurs	Marque	Composition
Cevital	Elio	80% soja ,20% tournesol
	Fleurial	100 % tournesol
Afia	Afia	95% soja, 5% maïs
	Huilor	100 % soja
Labelle	Bonal	100 % soja
Prolipos	Lynor	90% soja, 10% palme
Cogral	Safia	100 % soja

Tableau. IV -2 : Composition centésimale en acides gras

C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
10.64	traces	4.20	23.97	54.43	6.76
C16:0 : Acide palmitique ; C18:1 : Acide oléique ; C16:1 : Acide palmitoléique ; C18:2: Acide linoléique ; C18:0 : Acide stéarique ; C18:3 : Acide linoléique[01].					





I-2- Caractérisation de l'huile utilisée par spectroscopie IRTF

Les bandes observables dans la région 3000 à 2800 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des groupes CH_2 et CH_3 . Une bande intense à 2930 cm^{-1} est attribuable à la vibration d'élongations symétrique du groupe CH_2 . Dans la région des basses fréquences, seule la vibration de déformation du groupe CH_2 est observable. Les bandes à 1463 et 1384 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de déformation de cisaillement en dehors du plan.

Une bande située aux alentours de 720 cm^{-1} est attribuable à la vibration d'élongation "cis" du groupe C=C-H.

La bande la plus intense du spectre est observable vers 1747 cm^{-1} . Cette bande est attribuable à la vibration d'élongation du groupe C=O, caractéristique des esters.

La région des basses fréquences contient souvent des bandes de faible intensité. La seule bande clairement observable se situe à 1162 cm^{-1} , cette bande est attribuable à la vibration d'élongation du groupe C-O des esters (**Figure IV.1**).

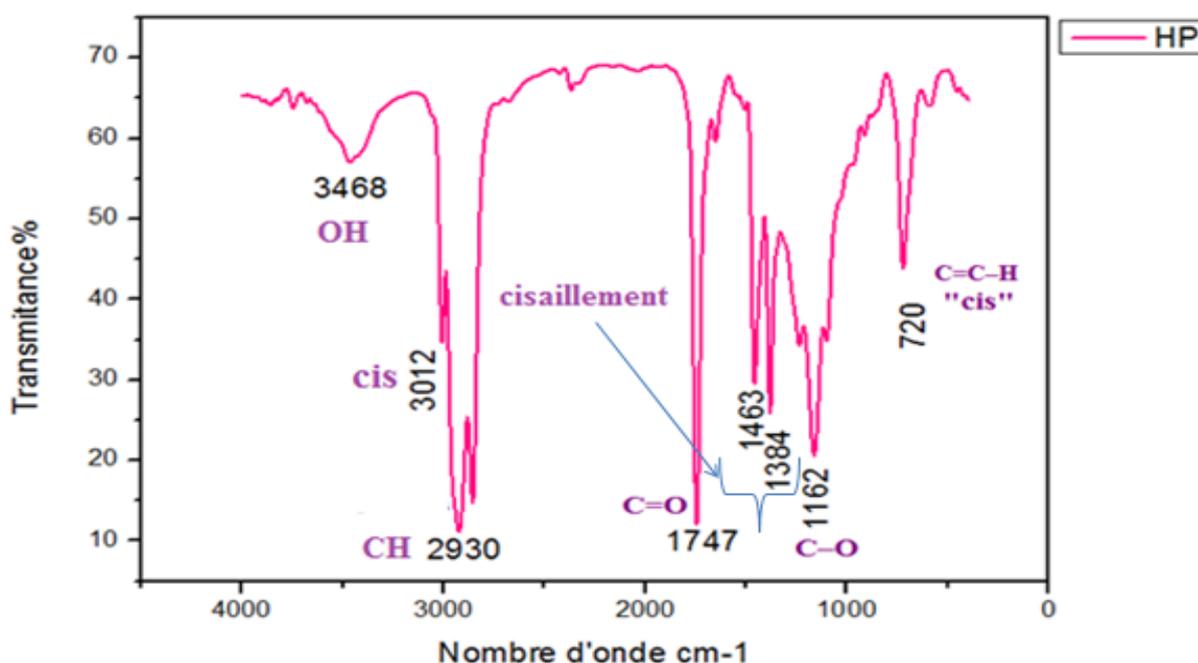


Figure .IV.1: Spectre IR de l'huile Elio pure.





II-Evolution de l'huile lors de friture

La température de l'huile ne doit pas chuter au moment où l'aliment est immergé. Il ne faut donc pas cuire une trop grande quantité d'aliments à la fois car la température de l'huile risque de baisser et les aliments absorberont plus de graisses. On dose en général un volume d'aliment pour trois volumes d'huile et on trempe l'aliment lentement. Le choix de la température varie selon le type d'aliments :

150°/160 °C pour les légumes et poissons ; 160°/170 °C pour les poulets et beignets ;

170°/190 °C pour les frites

II-1-Evolution de l'huile à 170°C et 190 °C lors des sept premières fritures

La première vue montre que les spectres IRTF de l'huile chauffée à 170 °C (**Figure IV.2**) et à 190 °C (**Figure IV.3**) ont le profil d'un spectre ou tous les groupes fonctionnels ne présentent pas aucun changement au cours des sept premières fritures en terme des bandes de vibration d'élongations asymétrique et symétrique du groupe CH₂ et symétrique du groupe CH₃ et les bandes de vibration des groupes C=O et C-O, tandis que l'huile chauffée à 190 °C montre que l'isomère "trans" commence à avoir lieu.

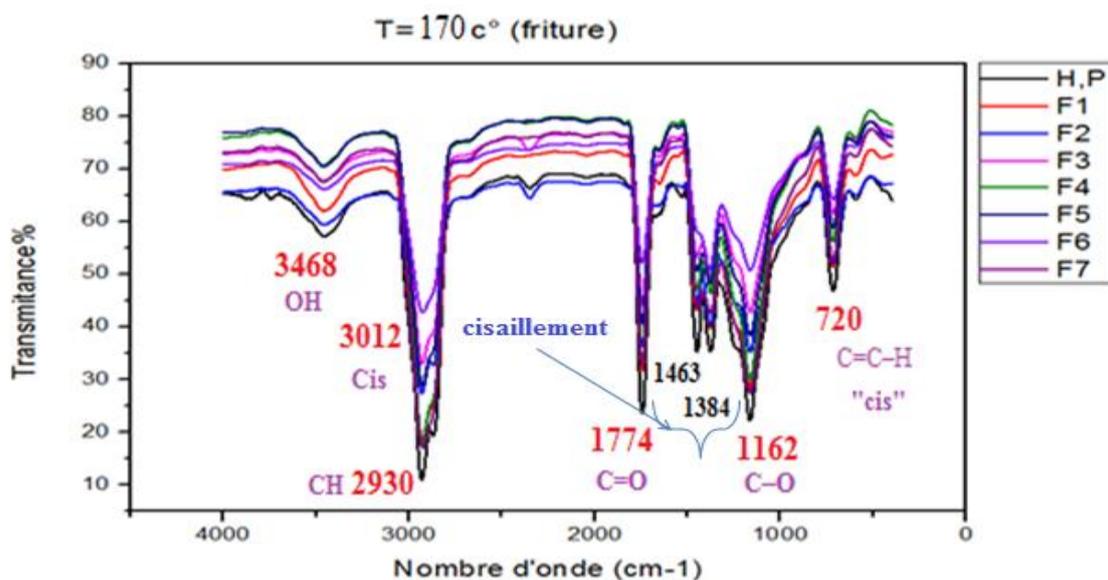


Figure IV.2 : Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 170 °C.



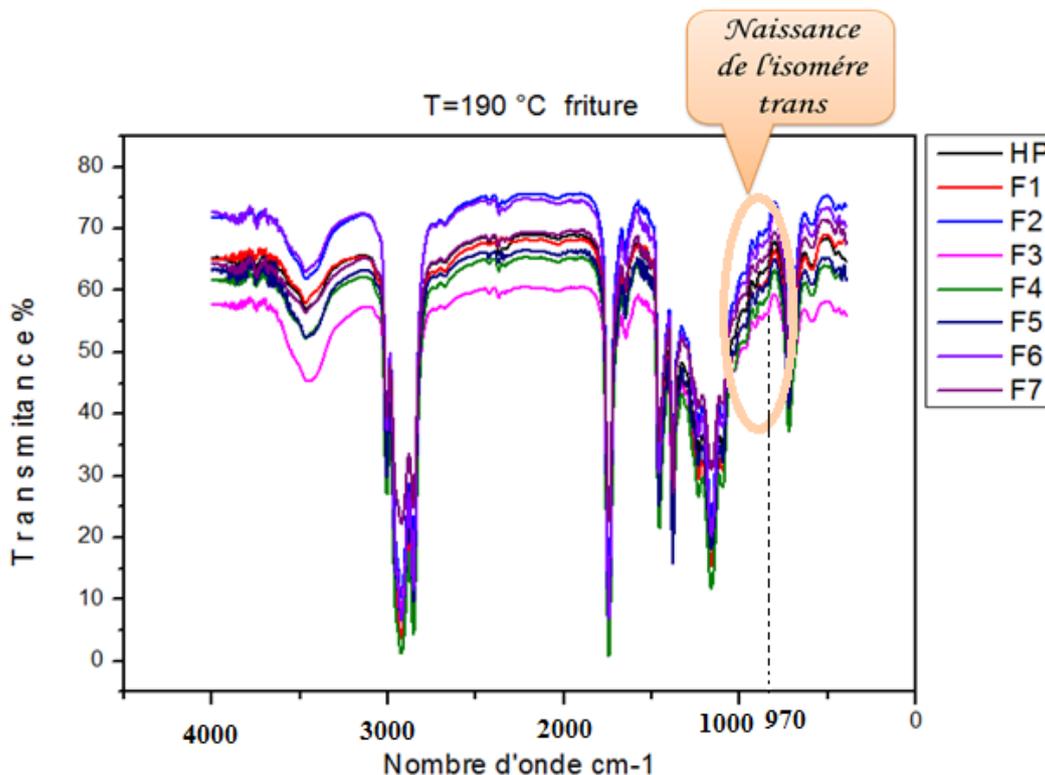


Figure IV.3: Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 190 °C.

II-1-1- Les bandes de vibration d'élongations asymétrique et symétrique du groupe CH₂ et symétrique du groupe CH₃.

Les Figure IV.4 et IV.5 montrent que l'intensité d'absorbance des deux pics à 2924 cm⁻¹ et à 2854 cm⁻¹, attribués respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique du groupe CH₂ des huiles, garde presque son allure au cours du chauffage jusqu'à la sixième friture (170°C et 190): à partir de la septième friture l'intensité commence à diminuer. Ceci pourrait indiquer que la longueur de chaîne carbonée des acides gras de l'huile ne change pas au cours des six premières fritures, alors que le pic vers 2958 cm⁻¹, attribuable aux vibrations asymétriques du groupe CH₃ reste stable au cours du chauffage.



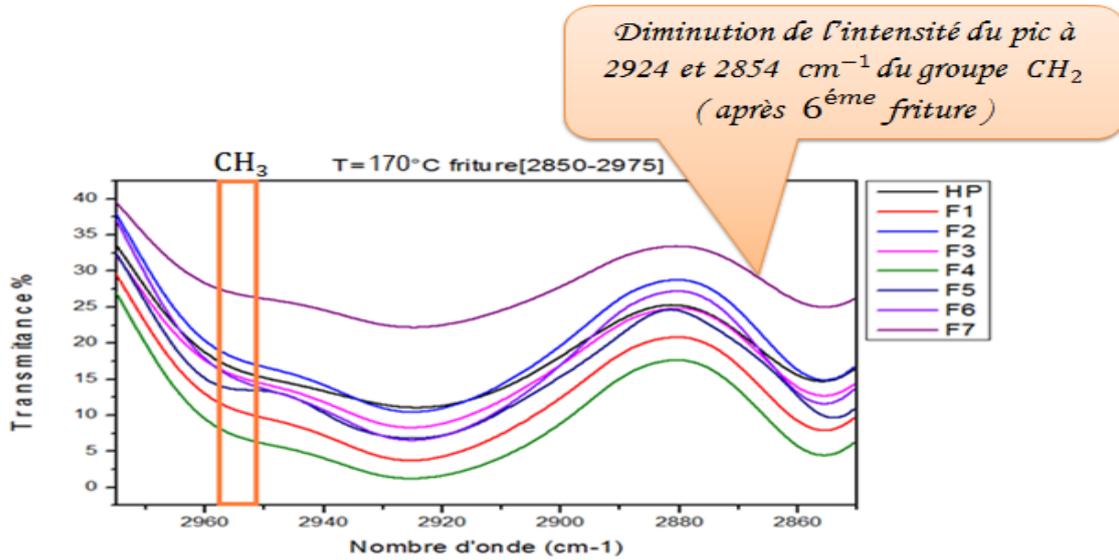


Figure IV.4 : Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes: CH_2 à 2924 cm^{-1} et à 2854 cm^{-1} , CH_3 à 2958 cm^{-1} dans l'huile au cours du chauffage à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à la sixième friture (Zoom de la **Figure IV.2**).

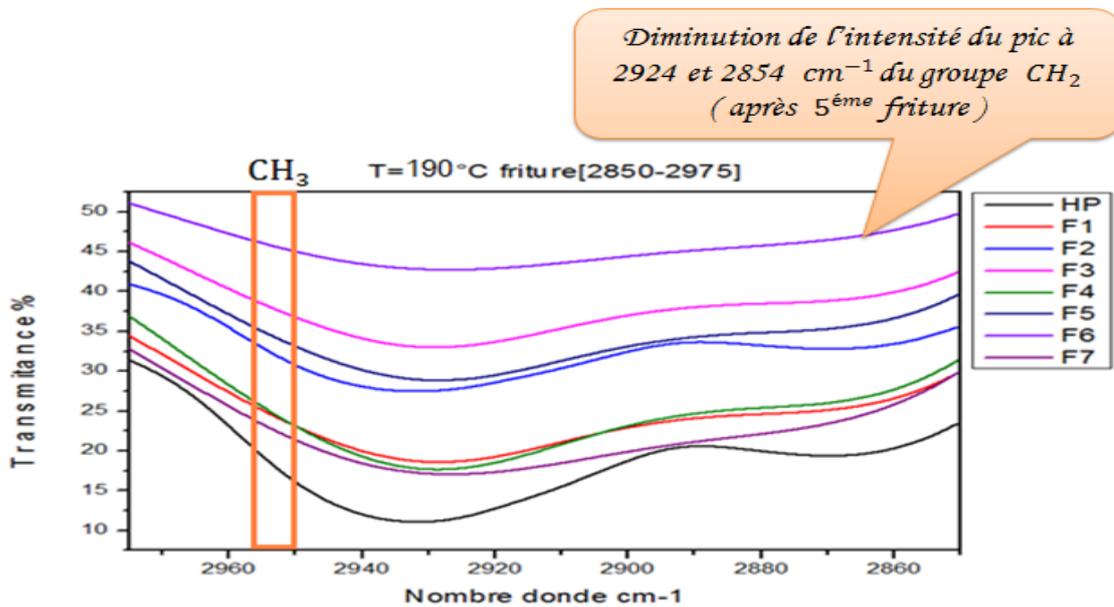


Figure IV.5 : Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes: CH_2 à 2924 cm^{-1} et à 2854 cm^{-1} , CH_3 à 2958 cm^{-1} dans l'huile au cours du chauffage à $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (zoom de la **Figure IV.3**).





II-1-2- Les bandes de vibration des groupes C=O et C–O

Les Figure IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9 montrent qu'après la sixième friture, la concentration relative en C=O et C–O reste presque stable. A partir de la septième friture, on remarque bien que le pic relatif à C=O et C–O commence à perdre son intensité.

Les groupes C=O à 1739 cm^{-1} et C–O à 1162 cm^{-1} ont un comportement similaire.

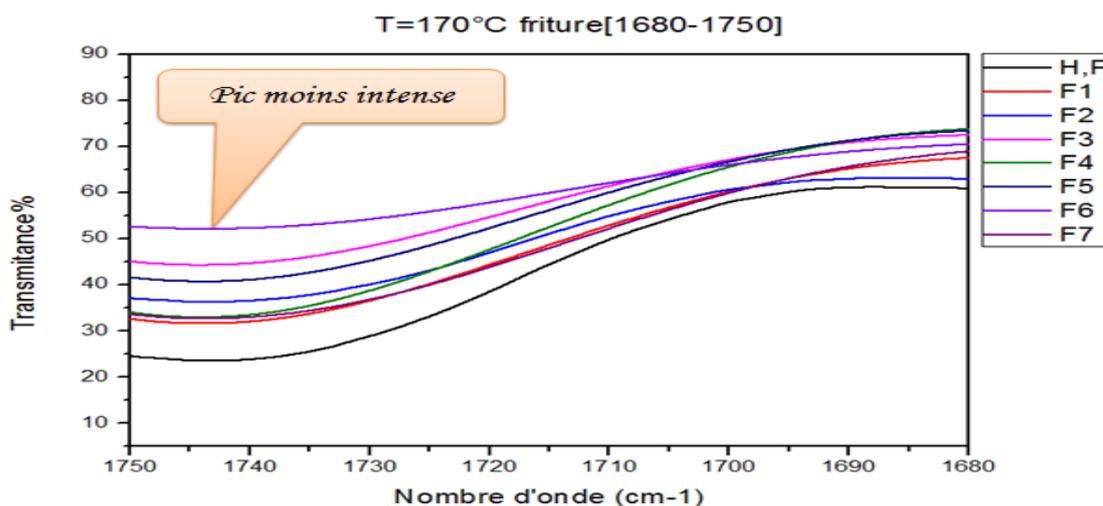


Figure IV.6 : Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes C=O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.2).

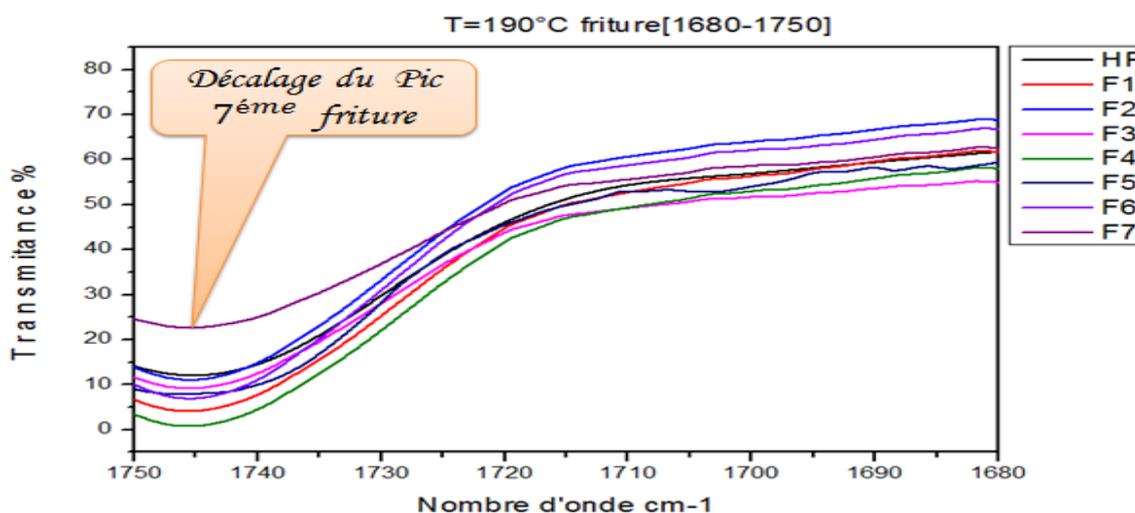


Figure IV.7 : Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C=O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.3).



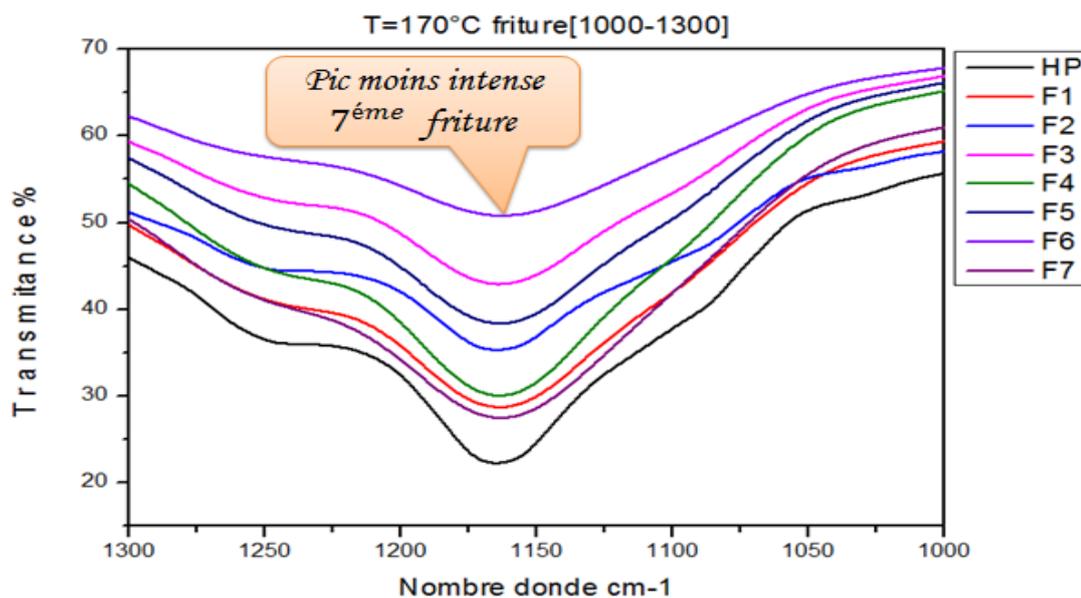


Figure IV.8 : Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C–O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.2).

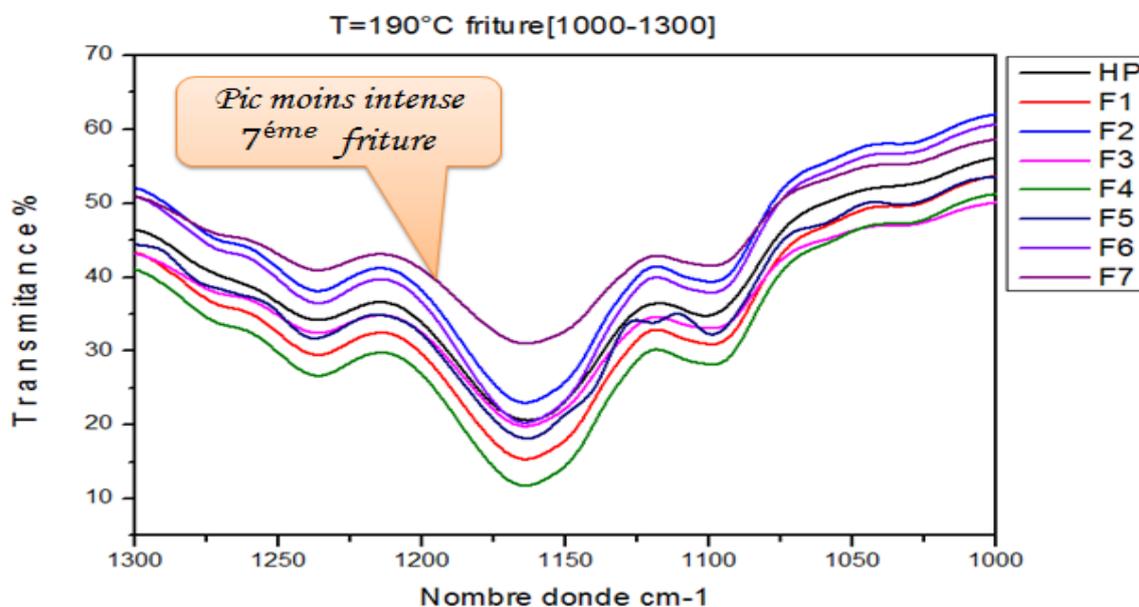


Figure IV.9 : Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C–O jusqu'à la sixième friture (Zoom de la Figure IV.3).





II-1-3- Les bandes des vibrations d'élongation "cis" et de déformation "trans" du groupe =C-H.

Le degré d'insaturation de l'huile est représenté par deux pics vers 3012 cm^{-1} et 720 cm^{-1} , attribuables à la vibration d'élongation du groupe =C-H "cis" et par un pic vers 970 cm^{-1} , attribuable à la vibration de déformation du groupe =C-H "trans". Les figures IV.10, IV.11, IV.12, IV.13 montrent que le pic correspondant au groupe =C-H "cis" reste toujours stable, au cours de chauffage jusqu'à la sixième friture, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'antioxydants naturels dans l'huile (polyphénols) qui limitent la dégradation de l'huile.

Nous constatons qu'après la septième friture, aucune trace d'isomère "trans" n'a lieu au cours du chauffage à 170 °C par contre on constate bien que ce groupe commence à se former au cours du chauffage à 190 °C .

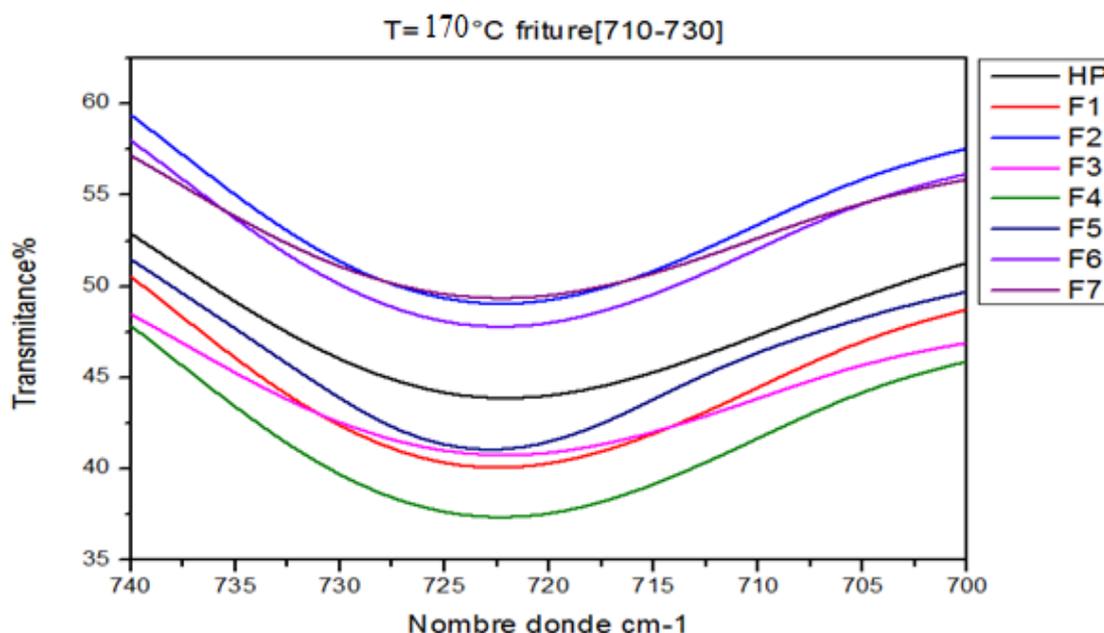


Figure IV.10 : Stabilité de l'intensité d'absorbance de la bande de vibration de déformation du groupe CH₂ autour de 720 cm^{-1} dans l'huile pendant le chauffage à 170 °C (Zoom de la figure IV.2).



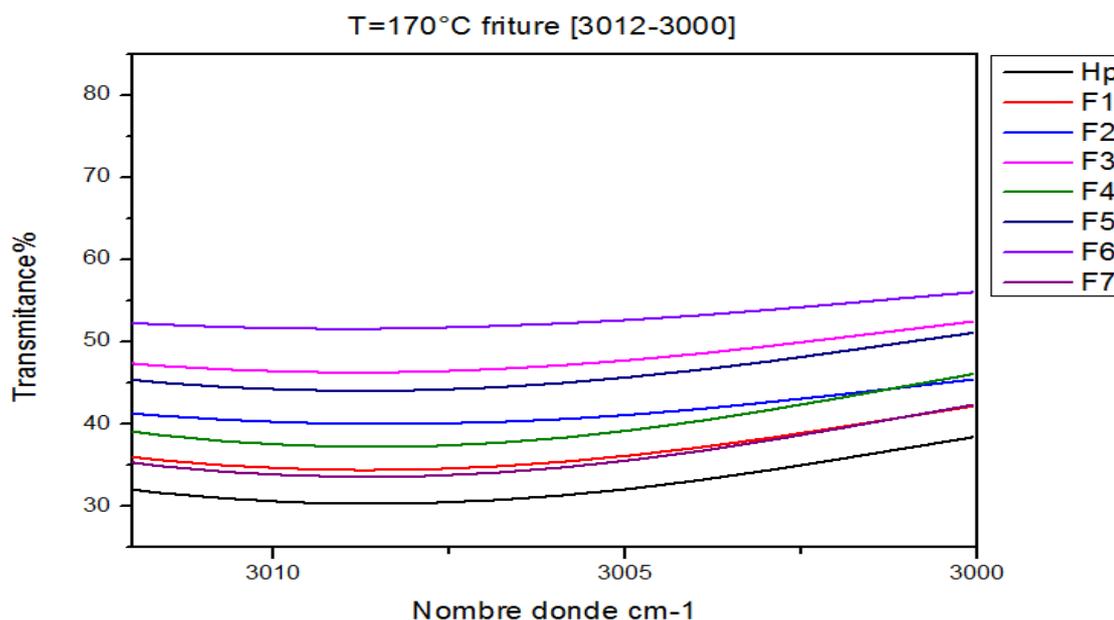


Figure IV.11 : Stabilité du groupe "cis" =C–H vers 3012 cm^{-1} dans l'huile au cours du chauffage à 170 °C (Zoom de la figure IV.2).

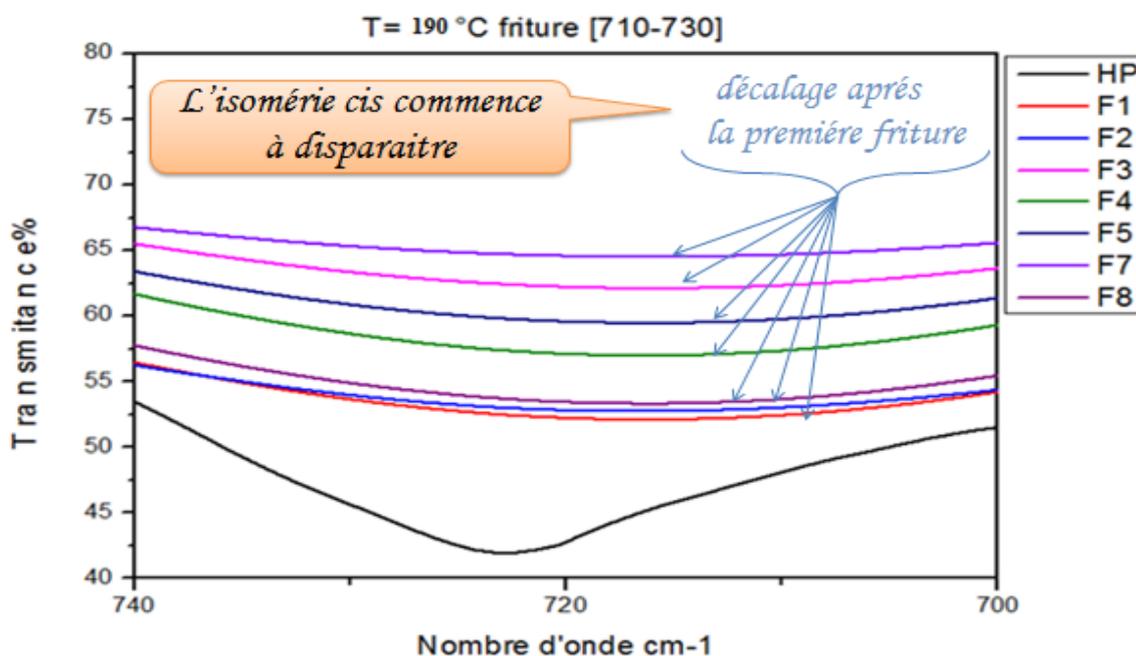


Figure IV.12: Stabilité de l'intensité d'absorbance de la bande de vibration de déformation du groupe CH_2 autour de 720 cm^{-1} dans l'huile pendant le chauffage à 190 °C (Zoom de la figure IV.3).



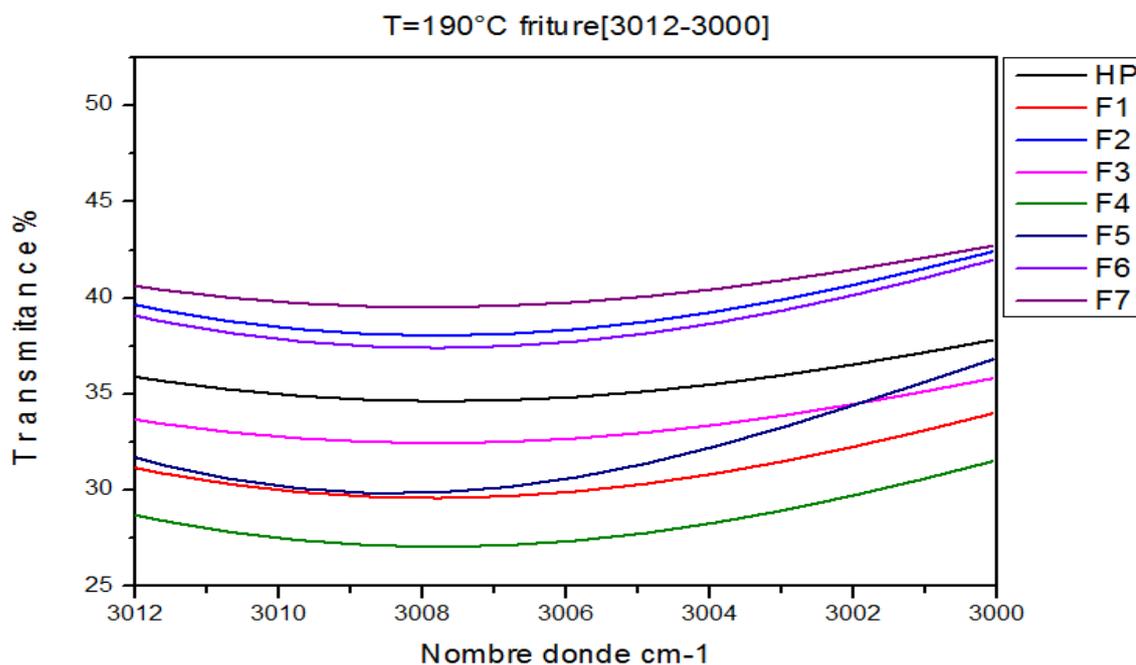


Figure IV.13: Stabilité du groupe "cis" =C–H vers 3012 cm⁻¹ dans l'huile au cours du chauffage à 190 °C (Zoom de la figure IV.3).

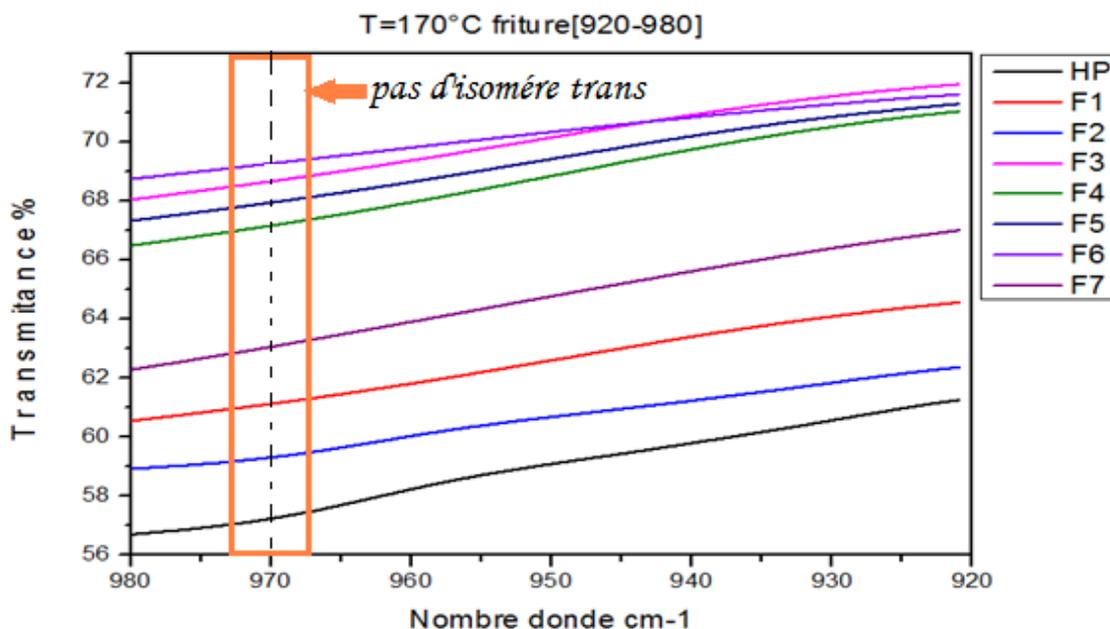


Figure IV.14: Aucune trace du groupe trans" =C–H dans l'huile au cours du chauffage à 170 °C (Zoom de la figure IV.2).



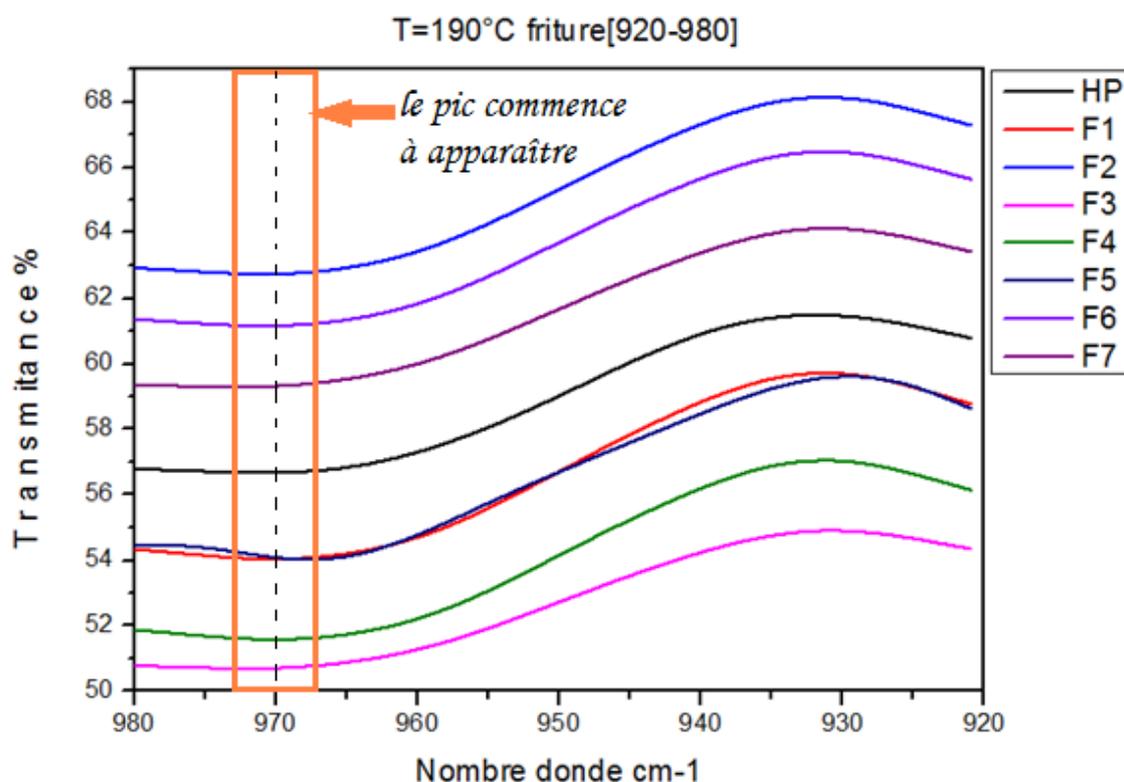


Figure IV.15 : Commencement de formation du groupe trans" =C–H dans l'huile au cours du chauffage à 190 °C (Zoom de la **figure IV.3**).

II-2-Evolution de l'huile à 170°C et 190 °C après la septième friture

Les **Figures IV.16, IV.17** présentent une évolution d'intensité des bandes d'absorptions de valence dans les régions vers 3012 cm^{-1} , 2954 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} . Il s'agit respectivement de la vibration de la double liaison =CH– "cis", de la vibration d'élongation asymétrique du groupe CH_2 et de la vibration d'élongation symétrique du groupe CH_2 ; une évolution d'intensité des bandes de vibrations d'élongation du groupement C=O vers 1745 cm^{-1} et du groupe C–O vers 1150 cm^{-1} ; une évolution d'intensité de la bande de déformation du groupe CH_2 dans la gamme des basses fréquences.



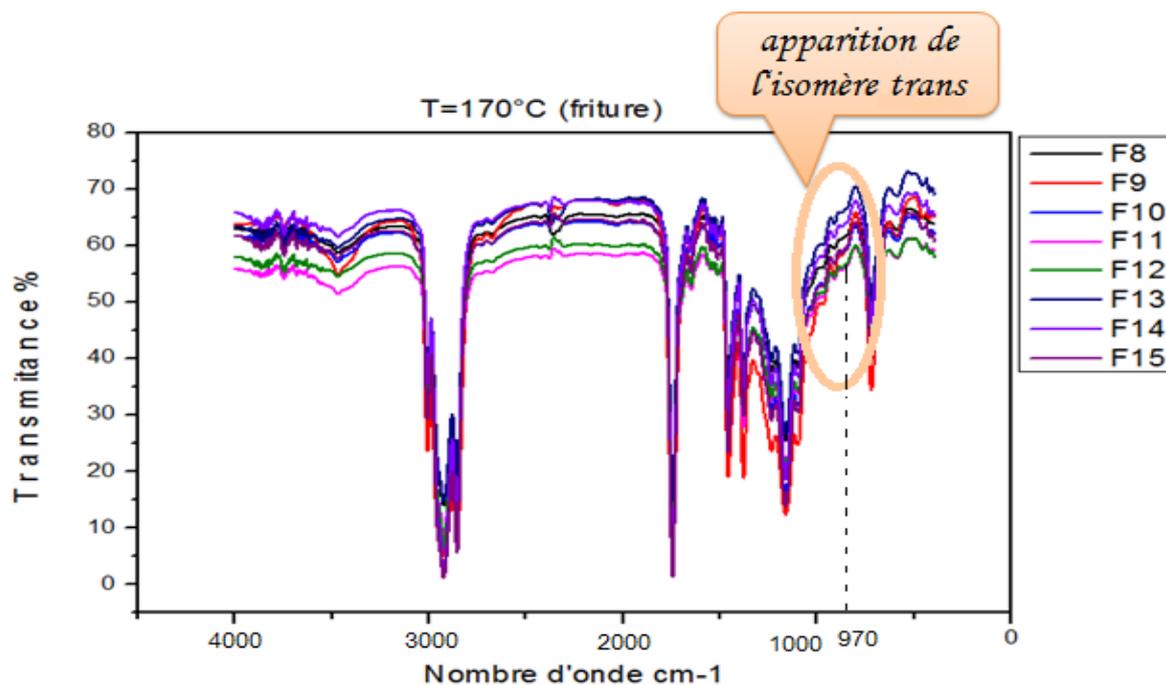


Figure IV.16 : Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 170 °C (Après la septième friture).

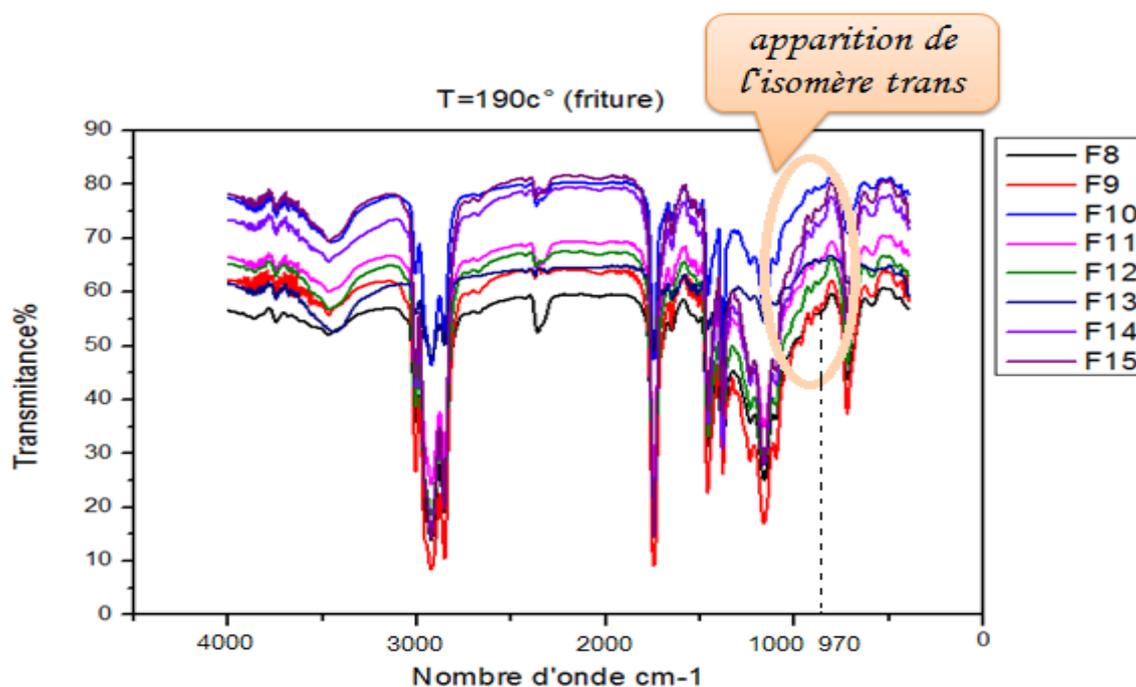


Figure IV.17 : Spectres FTIR pour l'huile chauffée à 190 °C (Après la septième friture)





II-2-1- Les bandes de vibration d'élongations asymétrique et symétrique du groupe CH_2 et symétrique du groupe CH_3 .

Après la septième friture, l'intensité d'absorbance des deux pics à 2924 cm^{-1} et à 2854 cm^{-1} , attribués respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique de groupement CH_2 des nouvelles chaînes carbonées des huiles chauffées à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ reste inchangée (**figure IV.18**). Le contraire se dit des huiles chauffées à $190 \text{ }^\circ\text{C}$, où on remarque bien que les intensités diminuent au cours du chauffage (**figure IV.19**).

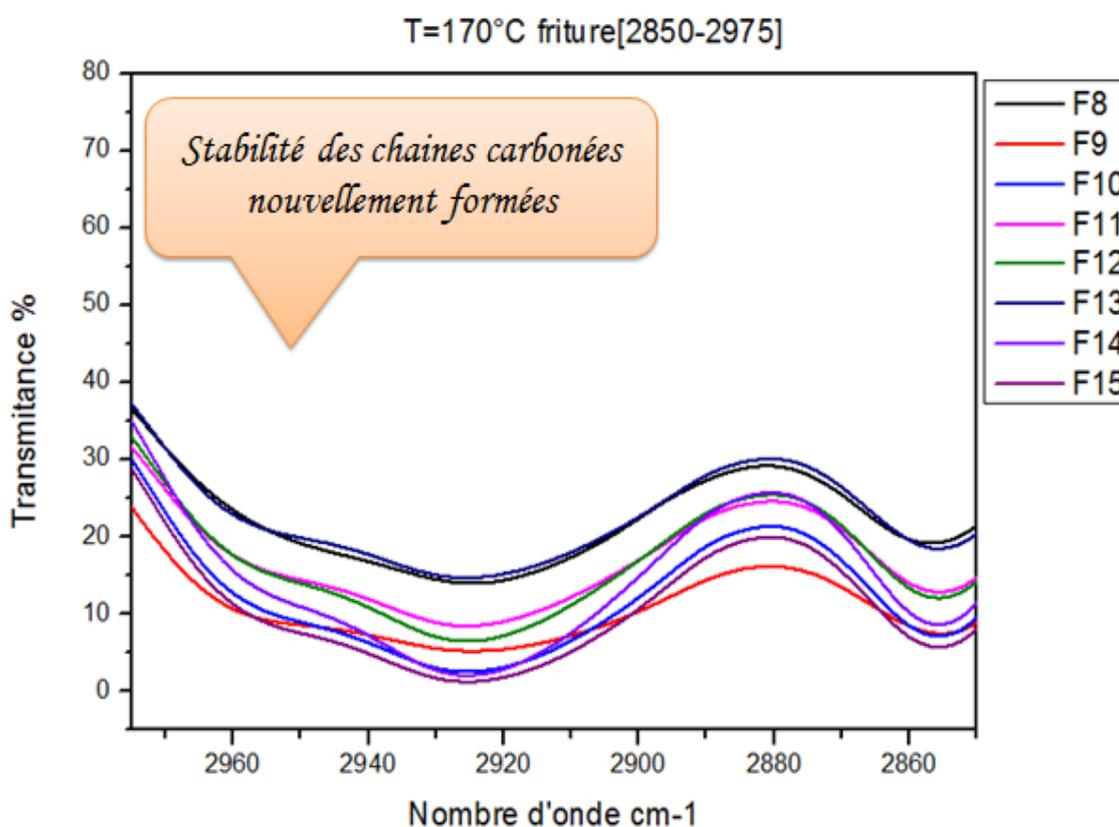


Figure IV.18 : Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes: CH_2 à 2924 cm^{-1} et à 2854 cm^{-1} , CH_3 à 2958 cm^{-1} dans l'huile au cours du chauffage à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (zoom de la **figure IV.16**).



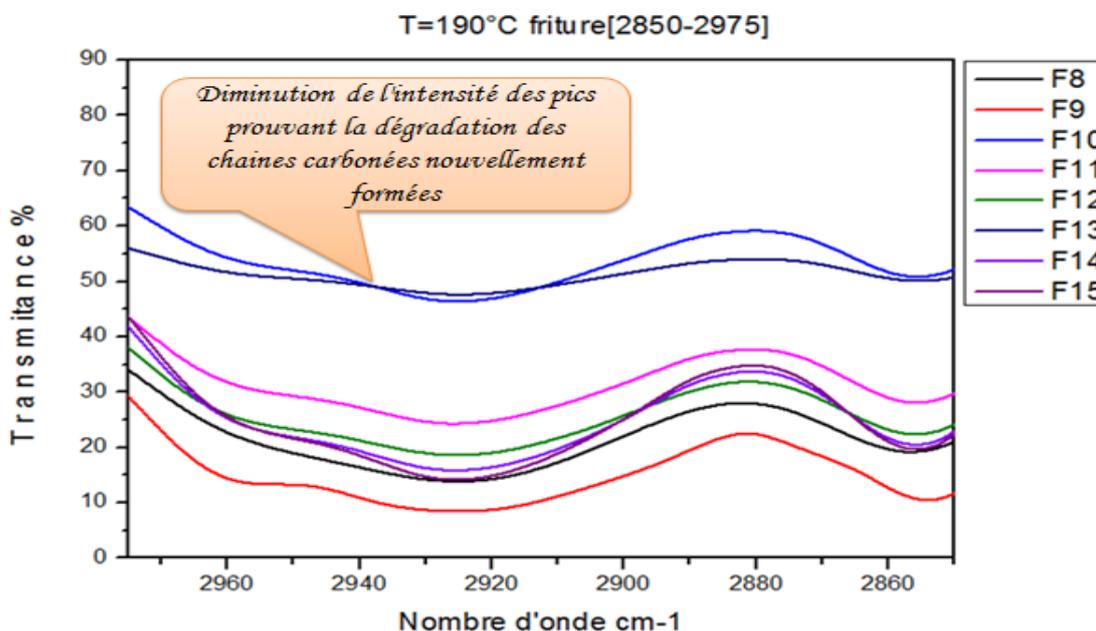


Figure IV.19 : Diminution de l'intensité d'absorbance des groupes: CH₂ à 2924 cm⁻¹ et à 2854 cm⁻¹, CH₃ à 2958 cm⁻¹ dans l'huile au cours du chauffage à 190 °C (zoom de la **figure IV.17**).

II-2-2- Les bandes de vibration des groupes C=O et C-O

La concentration relative en C=O et C-O reste stable dans l'huile au cours du chauffage à 170 °C (**figure IV.20**).

Un décalage est observé pour la bande de vibration du groupe C=O de 1745 cm⁻¹ à 1739 cm⁻¹, (**figure IV.21**), qui serait dû à la formation d'esters plus petits au cours du chauffage. Le groupe C=O dans les esters éthyliques ou propanoïques, par exemple, absorbe aux alentours de 1739 cm⁻¹, tandis que le groupe C=O dans les triglycérides absorbe autour de 1745 cm⁻¹. Nous constatons également un changement du spectre autour de 1738 cm⁻¹. En effet, les hydroperoxydes se dégradent au cours du chauffage, et ils forment des composés des produits secondaires d'oxydation comme les aldéhydes et les cétones, qui absorbent vers 1728 cm⁻¹.

Les groupes C=O à 1739 cm⁻¹ et C-O à 1162 cm⁻¹ ont un comportement similaire (**figures IV.22** et **IV.23**).



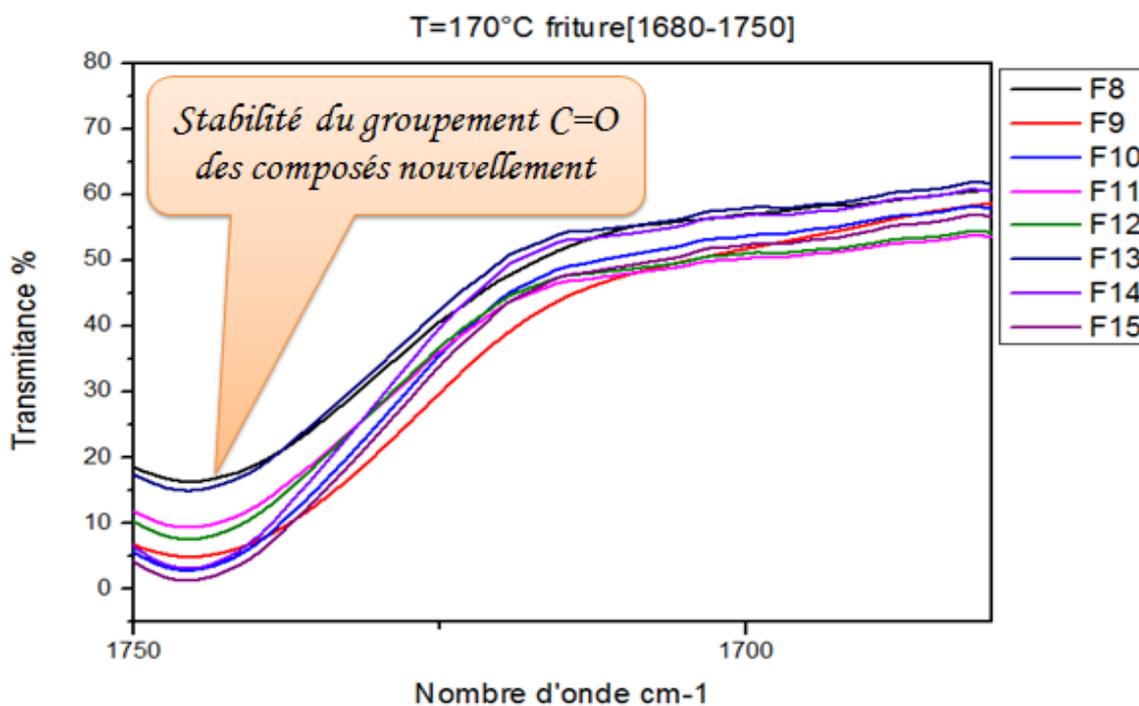


Figure IV.20: Stabilité de l'intensité d'absorbance des groupes C=O
(Zoom de la figure IV.16)

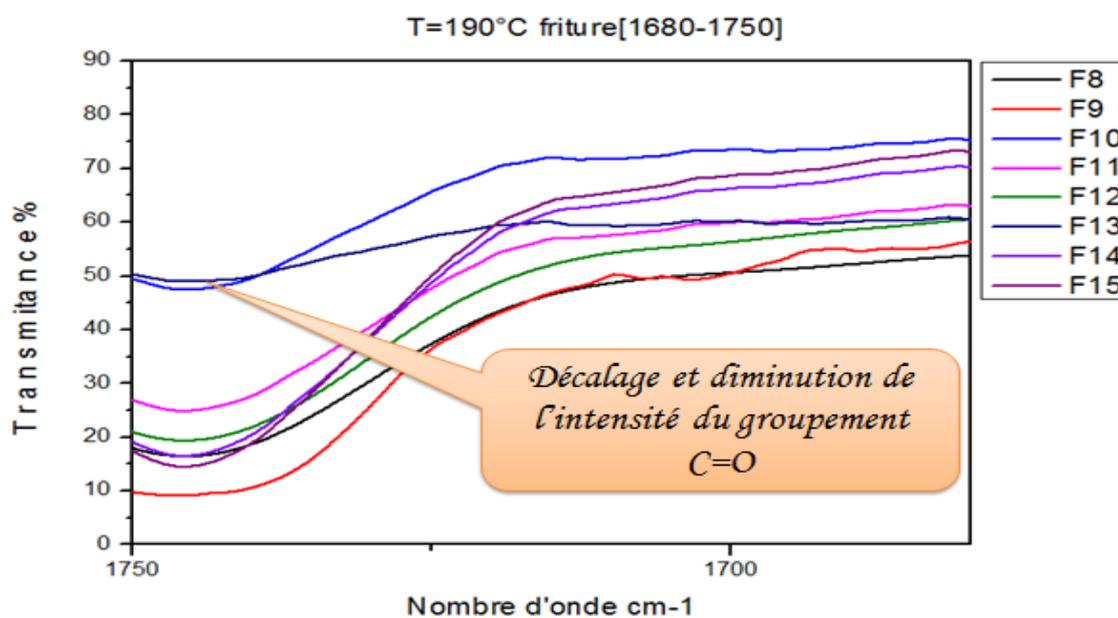


Figure IV.21 : Décalage de l'intensité d'absorbance du groupe C=O
(Zoom de la figure IV.17).



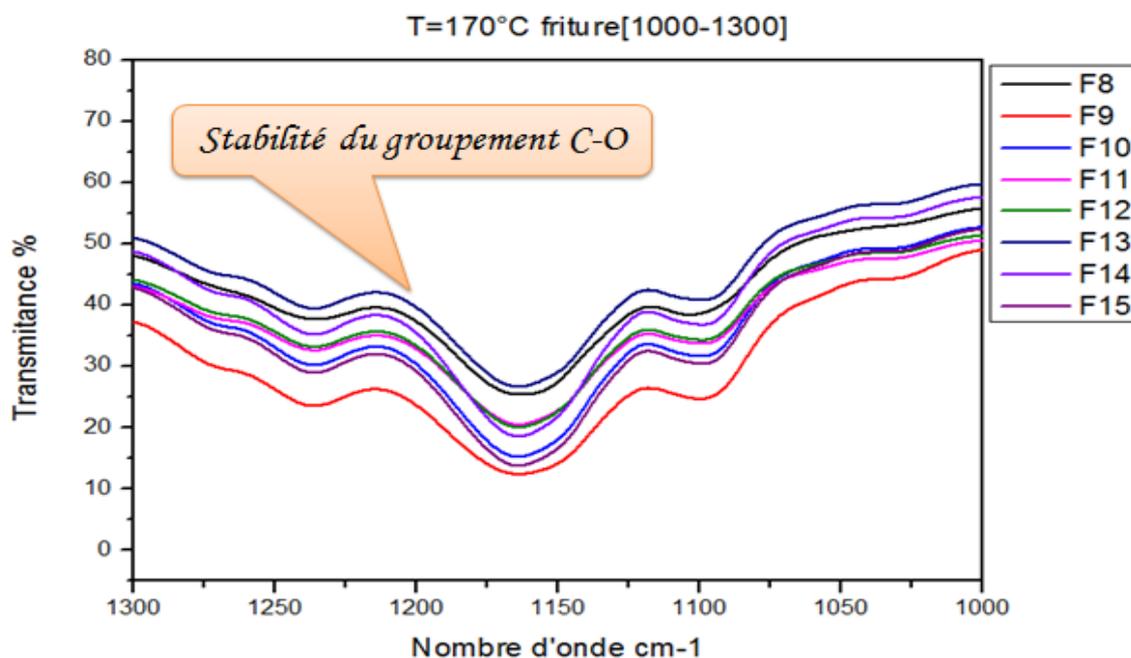


Figure IV.22: Stabilité de l'intensité d'absorbance du groupe C–O (Zoom de la figure IV.16).

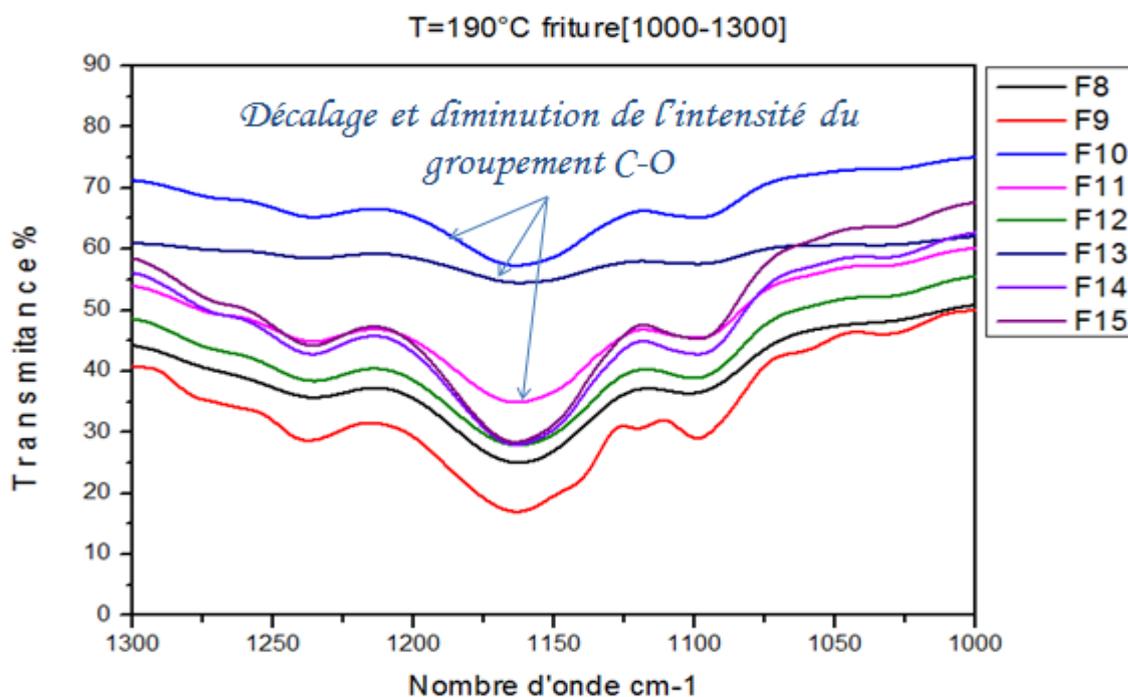


Figure IV.23: Diminution de l'intensité du groupe C–O (Zoom de la figure IV.17).

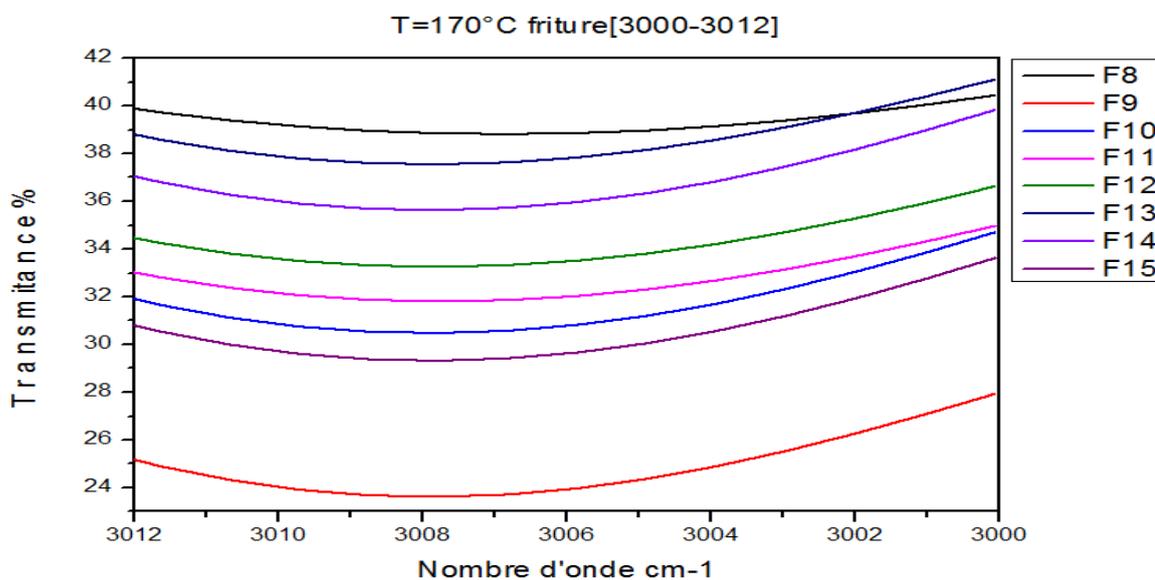
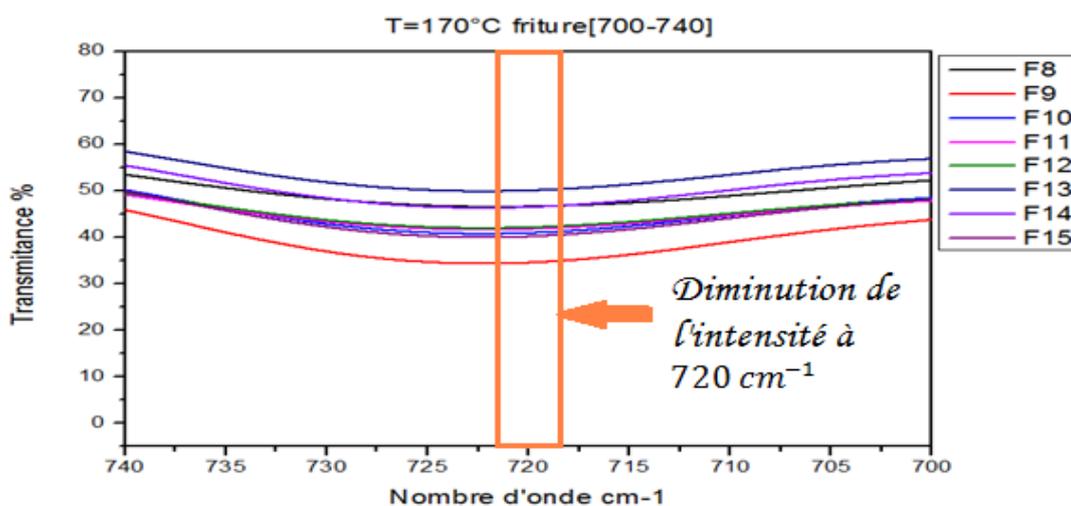




Chapitre IV : Résultats et discussions

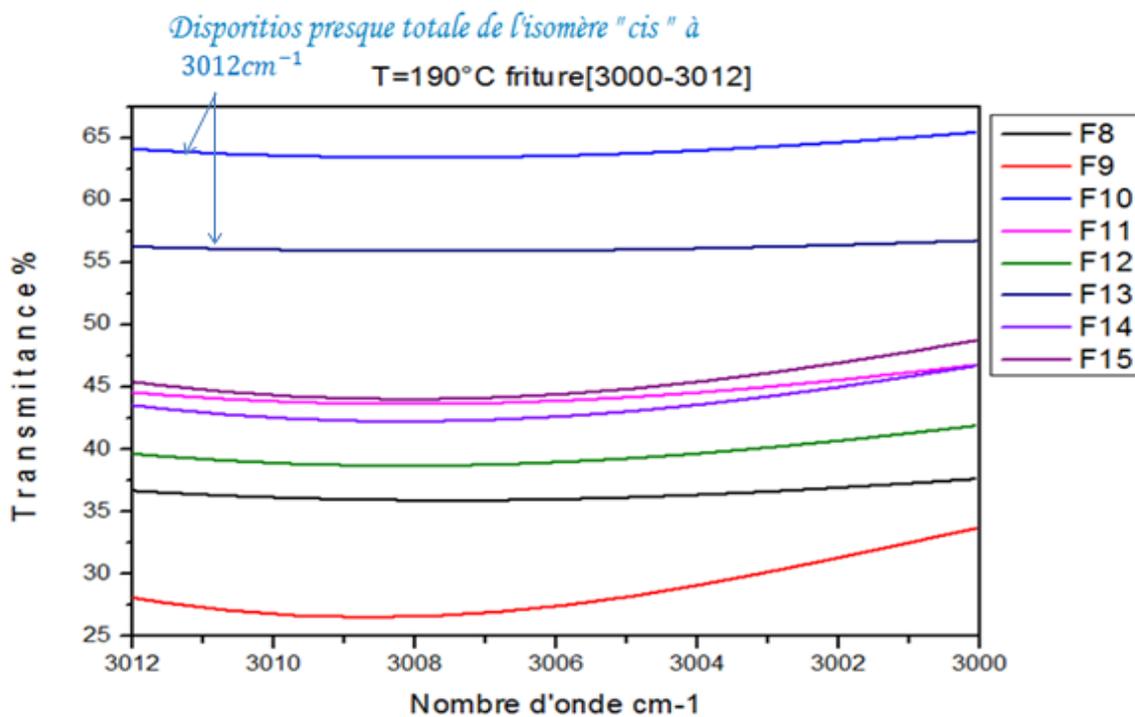
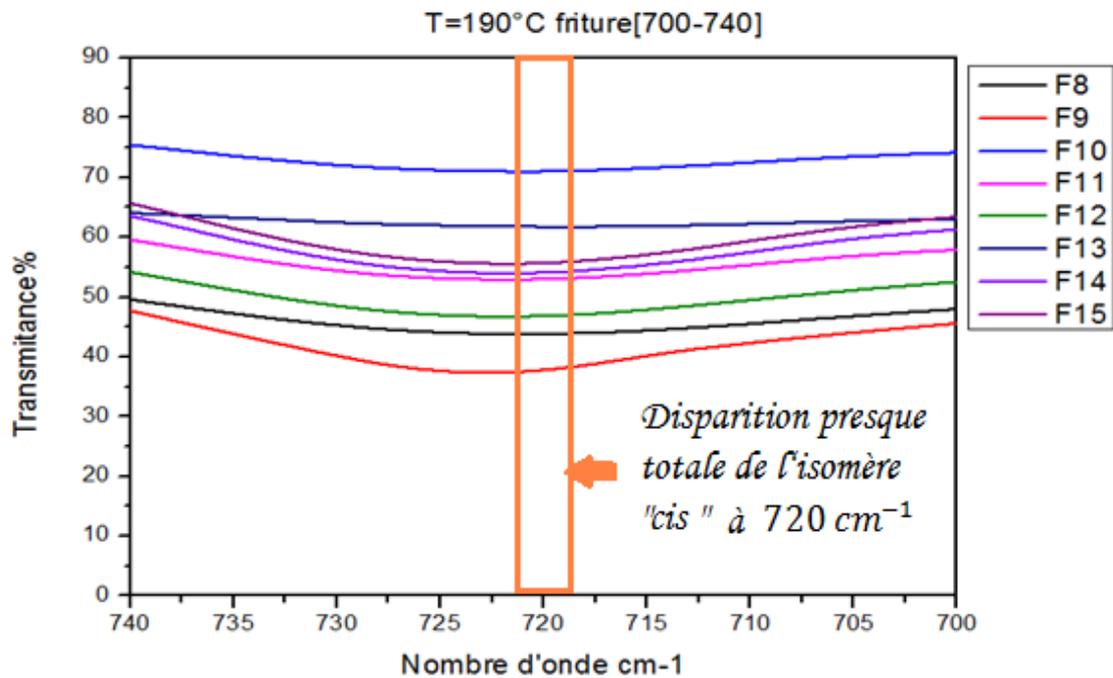
II-2-3- Les bandes des vibrations d'élongation "cis" et de déformation "trans" du groupe =C-H.

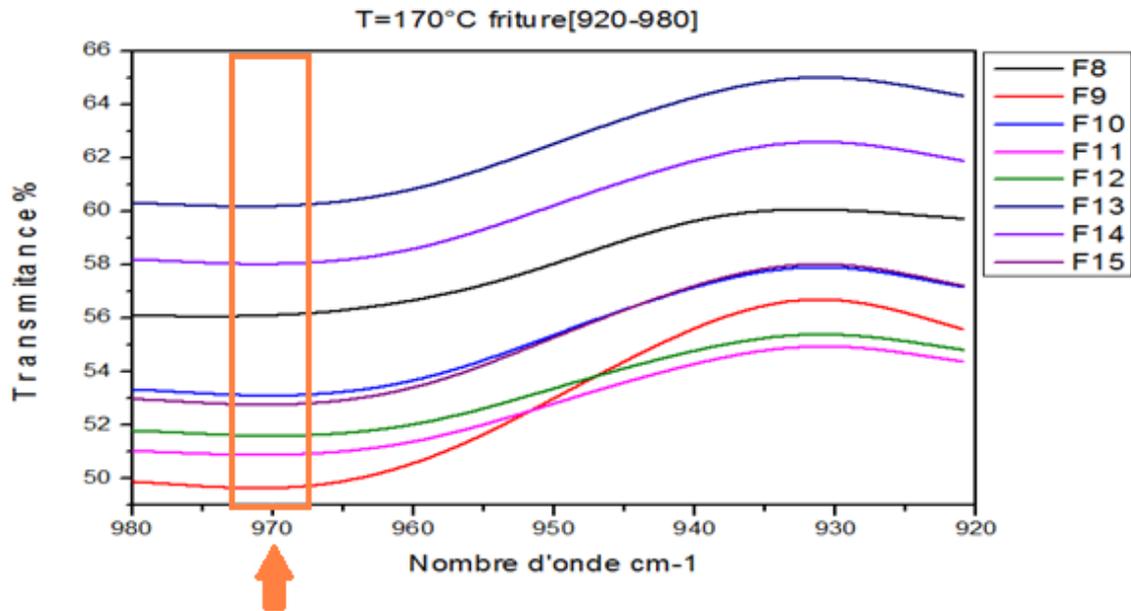
Les figures ci-dessous montrent que le pic "cis" continue à se dégrader lentement jusqu'à la fin du chauffage, tandis que l'isomère "trans" commence à se former au moment de la dégradation du groupe "cis".



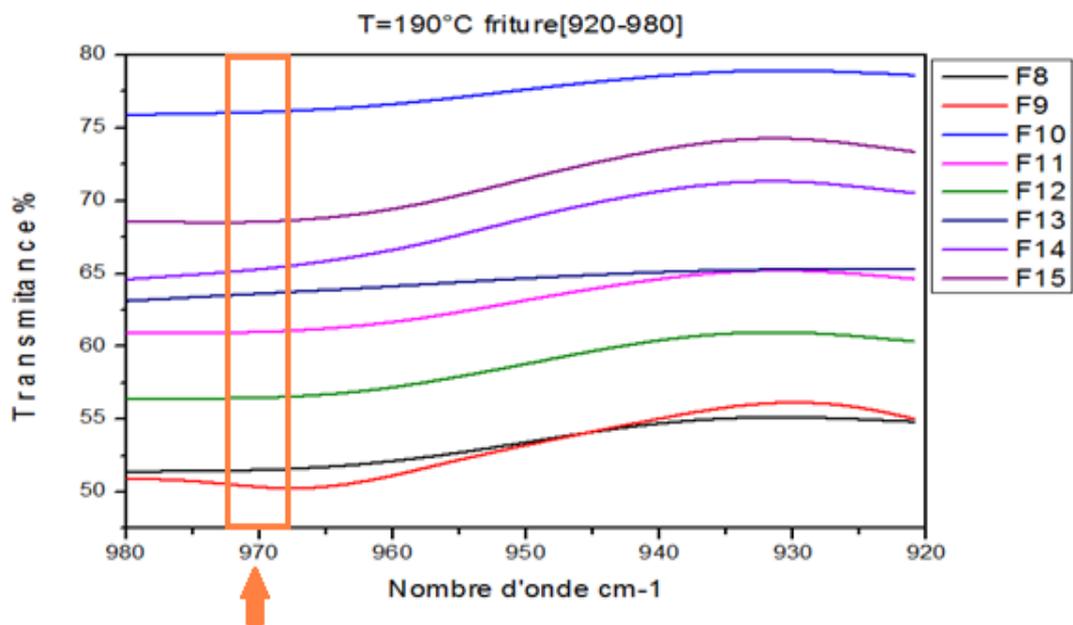


Chapitre IV : Résultats et discussions





les pics attribués à l'isomère trans s'intensifient



l'isomère trans disparaît progressivement (oxydation)

Figure IV.24: Dégradation de l'isomère *cis* et naissance de l'isomère *trans*.





Chapitre IV : Résultats et discussions

Il faut signaler que les acides gras trans ont la même structure que les acides gras saturés, en conséquence, les effets qu'ils ont sur les membranes cellulaires sont les mêmes.

La plupart des tissus humains absorbent et incorporent les acides gras trans des aliments à des taux qui reflètent le régime alimentaire. Leur conversion en énergie se produit à un taux à peu près semblable à celui des acides gras saturés, ce qui signifie qu'ils ne s'accumulent pas dans les tissus à des taux plus élevés que les autres gras.

L'acide gras trans peut aussi causer une augmentation du taux du mauvais cholestérol dans le sang mais ils ne le font pas généralement dans les mêmes proportions que les acides gras saturés. Les scientifiques n'ont pas encore découvert le mécanisme par lequel les gras trans élèvent le taux de cholestérol dans le sang.

Les acides gras trans élèvent aussi apparemment le taux de lipoprotéines, un facteur favorisant les maladies cardiaques [2].

Les gras trans risquent d'agir plus au moins comme les gras saturés pour ce qui est des effets provoqués sur les lipides du sang, il est important que le patient cardiaque connaisse la quantité des gras à la fois saturés et trans qu'il a consommé.

Les acides gras trans et les acides gras saturés sont mauvais pour la santé, car ils ont tendance à augmenter les risques de maladie du cœur.

Pour consolider ce qu'on vient de dire, on recourt à la mesure de l'acidité et l'absorbance au rayonnement UV.

III-Test d'acidité et absorbance au rayonnement UV

Selon le **tableau.IV.3** et la **figure IV.24**, on remarque bien qu'au cours du chauffage, à 170 °C, il y a une certaine stabilité de l'acidité ce qui laisse à supposer que le taux des acides libres ne change pas, alors que dans le cas de chauffage à 190 °C, on remarque bien la diminution de l'acidité, un résultat qui prouve, en premier lieu, que le chauffage de l'huile diminue sa stabilité soit en terme de qualité soit en terme de son aptitude à être oxydée. En effet, au cours du chauffage, on voit bien que la stabilité de l'huile se dégrade en perdant le squelette original de l'huile qui est le squelette des triglycérides ce qui entraîne l'oxydation facile des acides libres qui perdent leur longueur de chaînes carbonées ainsi la transformation probable de ces acides en aldéhydes, des cétones ou même des peroxydes et hydroperoxydes.





Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau.IV.3: Evolution de l'acidité de l'huile de friture à 170 °C et 190 ° C

Huile	170 °C	190 °C
0	0,8415	0,8415
1	0,561	0,8475
2	0,8415	0,8475
3	0,8415	0,565
4	0,561	0,8475
5	0,561	0,8455
6	0,561	0,8446
7	0,8415	0,8475
8	0,8415	0,8415
9	0,8415	0,561
10	0,8415	0,561
11	1,122	0,561
12	0,8415	0,561
13	1,122	0,2805
14	1,122	0,2805
15	0,8415	0,2805

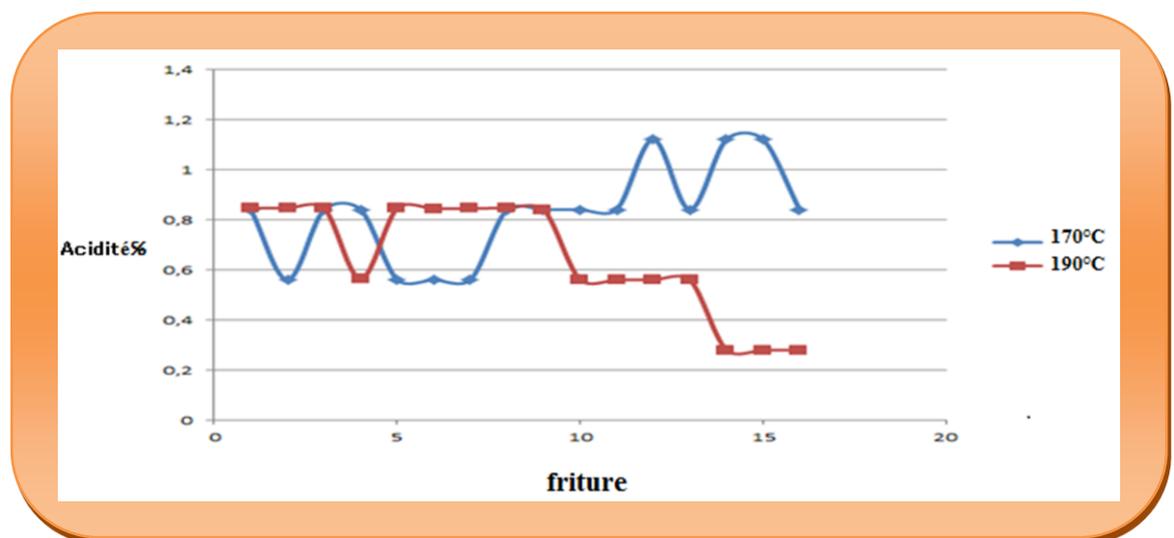


Figure IV.25: Evolution de l'acidité de l'huile de friture à 170 °C et 190 ° C





Chapitre IV : Résultats et discussions

D'après le **tableau.IV.4** et la **figure IV.25**, les absorbances à 232 nm ont tendance à augmenter. Les valeurs les plus petites sont observées dans les huiles chauffées à **170 °C**. Par ailleurs, toutes les huiles chauffées à **190 °C** présentent une augmentation durant toute la période de friture. Ils sont donc à la première étape de propagation qui correspond à la formation des peroxydes mais pas des hydroperoxydes.

L'oxydation des lipides croît avec la concentration en composés résultants de la dégradation des hydroperoxydes, cela est confirmé par une augmentation des valeurs de l'absorbance à 270 nm. L'extinction à 270 nm permet de déterminer la prolifération de l'oxydation, les produits secondaires d'oxydation. Cette évolution de l'absorbance pour les échantillons de l'huile Elio est donnée par le **tableau.IV.5** et la **figure IV.26**.

Tableau 2: Evolution de l'absorbance à 232 nm au cours de friture à 170 °C et 190 °C

Huile	170 °C	190 °C
1	4,045	4,519
2	4,413	4,598
3	4,221	4,82
4	4,045	4,82
5	4,288	4,519
6	4,765	4,452
7	3,92	4,996
8	4,84	6.193
9	4,84	5,414
10	4,4	5,113
11	4,664	5,1315
12	4,743	5,129
13	4,539	5,1351
14	4,597	5,1325
15	4,328	4,891



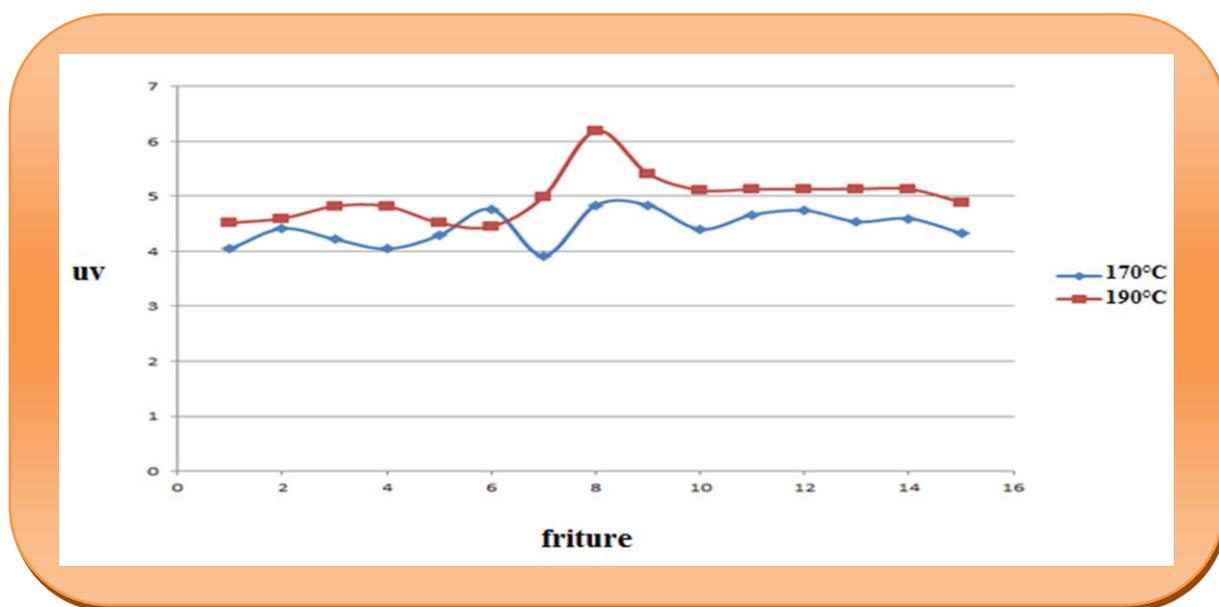


Figure IV.25: Evolution de l'absorbance à 232 nm au cours de friture à 170 °C et 190 °C

Tableau.IV.5: Evolution de l'absorbance à 270 nm au cours de friture à 170 °C et 190 °C

Huile	170 °C	190 °C
1	10	10
2	10	10
3	3,934	5,11
4	3,859	4,207
5	4,058	3,964
6	5,138	4,069
7	5,189	4,265
8	3,845	3,728
9	3,727	3,718
10	4,193	3,409
11	4,353	3,409
12	4,131	3,417
13	4,103	3,464
14	4,028	3,473
15	4,21	3,381



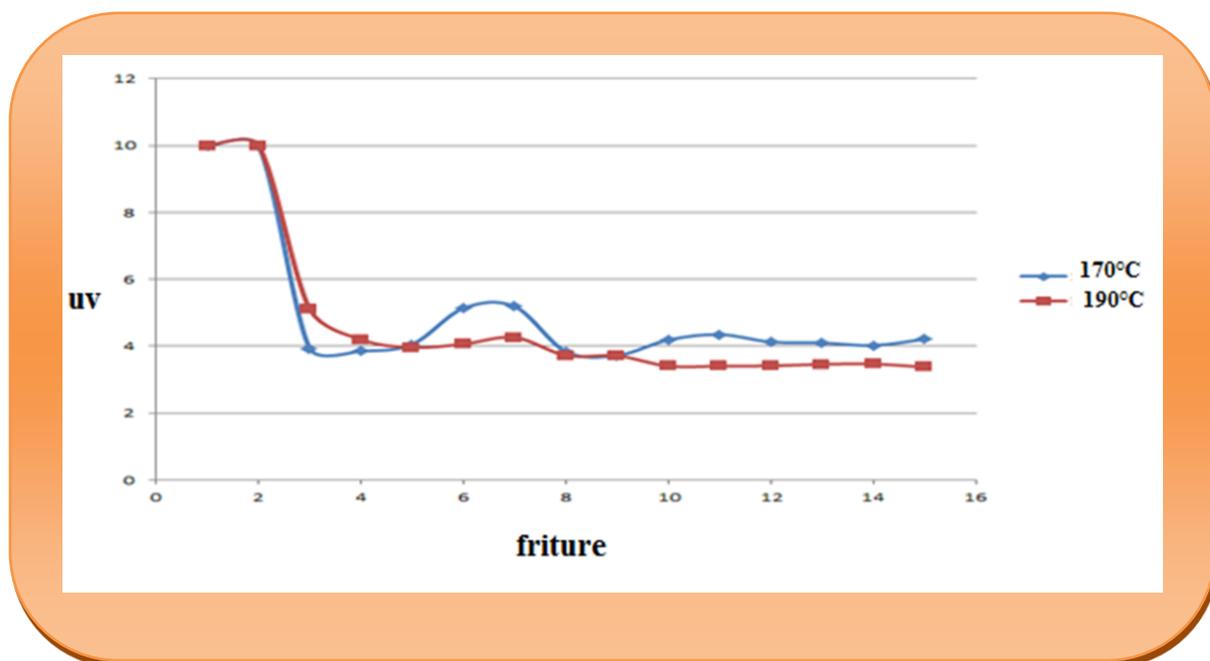


Figure IV.26: Evolution de l'absorbance à 270 nm au cours de friture à 170 °C et 190 °C

Ces résultats sont en parfaite concordance avec les résultats obtenus par la spectroscopie infra rouge.

On peut conclure que la température ne doit pas dépasser 170 °C. Utiliser un mode de chauffage conçu de manière à limiter les surchauffes locales qui favorisent la dégradation des corps gras. A partir de 190 °C, les corps gras se dégradent : transformations chimiques de leurs constituants.





Références bibliographiques

- [1] Bulletin Ministère du Commerce 2013, p 21-22
- [2] <http://www.danger-sante.org/acide-gras-trans-alimentaire>.





Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'explorer le potentiel de la spectroscopie FTIR comme approche rapide pour estimer la qualité des huiles végétales (en particulier, l'huile Elio chauffée à deux températures différentes (170 °C et 190 °C)).

La spectroscopie FTIR a montré l'effet du traitement thermique sur la qualité de l'huile de table en fonction de la température de chauffage sur les points suivants:

- une diminution des longueurs des chaînes carbonées dans les huiles au cours du chauffage. Ce phénomène est à l'origine de la diminution des intensités d'absorbances des bandes de vibration d'élongation symétrique (2854 cm^{-1}) et asymétrique (2924 cm^{-1}) et de la bande de déformation du groupe CH_2 vers de 724 cm^{-1} .
- une augmentation du taux de l'estérification (visible au niveau des groupes $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}$), et qui est indicatif d'une augmentation du degré d'oxydation de l'huile.
- une augmentation de la quantité de l'isomère "*trans*" (bande de vibration de déformation du groupe $=\text{C}-\text{H}$ vers 972 cm^{-1}), qui a lieu en même temps que la diminution de la quantité de l'isomère "*cis*" (la bande de vibration d'élongation du groupe $=\text{C}-\text{H}$ à 3010 cm^{-1}).

En effet, nous avons vu, d'une part, que les huiles chauffées à 170 °C sont plus stables que les mêmes huiles chauffées à 190 °C soit en terme de formation des produits secondaires soit en terme de formation de l'isomère *trans*.

De l'autre part, après la septième friture les huiles chauffées à 170 °C restent presque stables à l'exception de la formation de l'isomère *trans*. Idem pour les huiles chauffées 170 °C à qui continuent à se dégrader d'où la recommandation de ne plus dépasser la sixième friture tout en maintenant la température à 170°C et non 190°C.



Résumé

Cette étude a un objectif principal qui est de développer et d'explorer le potentiel de la méthode spectrale infrarouge comme approche rapide d'évaluation de la qualité d'une huile au cours du chauffage.

La spectroscopie IRTF a montré l'effet du traitement thermique sur la qualité des huiles végétales en fonction du temps et de la température de chauffage sur les points suivants: une diminution des longueurs des chaînes carbonées dans les huiles au cours du chauffage. Ce phénomène est à l'origine de la diminution des intensités d'absorbances des bandes de vibration d'élongation symétrique (2854 cm^{-1}) et asymétrique (2924 cm^{-1}) et de la bande de déformation du groupe CH₂ vers de 724 cm^{-1} ; une augmentation du taux de l'estérification (visible au niveau des groupes C=O et C-O), et qui est indicatif d'une augmentation du degré d'oxydation de l'huile et enfin une augmentation de la quantité de l'isomère "trans" (bande de vibration de déformation du groupe =C-H vers 972 cm^{-1}), qui a lieu en même temps que la diminution de la quantité de l'isomère "cis" (la bande de vibration d'élongation du groupe =C-H à 3012 cm^{-1}).

Mots clés : Huile Elio/ Dégradation/ spectroscopie infrarouge.

Abstract

This study has a main objective which is to develop and explore the potential of the infrared spectral method as a quick approach to evaluate the quality of oil during heating.

FTIR spectroscopy has shown the effect of heat treatment on the quality of vegetable oils as a function of time and temperature of heating on the following points:

A decrease in the lengths of the carbon chains in the oils during heating.

This phenomenon is at the origin of the decrease of the absorbance intensities of vibration bands of symmetrical elongation (2854 cm^{-1}) and asymmetrical (2924 cm^{-1}) and of the band of deformation of group CH₂ towards 724 cm^{-1} ;

an increase in the rate of esterification (visible at the C = O and C-O groups), which is indicative of an increase in the degree of oxidation of the oil and finally an increase in the amount of "trans" isomer (strain band of the group = C-H at about 972 cm^{-1}), which occurs at the same time as the decrease in the amount of the "cis" isomer (the stretching vibration band of the group = C-H at 3012 cm^{-1}).

Keywords: Elio oil, Degradation, infrared spectroscopy.

ملخص

هذه الدراسة لها هدف رئيسي وهو تطور و استكشاف إمكانات طيف الأشعة تحت الحمراء كنهج سريع لتقييم جودة الزيت أثناء التسخين.

أظهر التحليل الطيفي FTIR تأثير المعالجة الحرارية على جودة الزيوت النباتية وفقا للوقت و درجة حرارة التسخين في النقاط التالية: تقليل أطوال سلاسل كربون في الزيت أثناء التسخين. مصدر هذه الظاهرة هو انخفاض شدة الامتصاص للشرائط الاهتزاز ذو استطالة متمائلة (2854 سم^{-1}) و غير المتمائلة (2924 سم^{-1}) و للشريط التشوه المجموعة CH₂ إلى 724 سم^{-1} ; زيادة في معدل الأسترة (ملاحظة في المجموعات C = O و C-O)، و التي تشير إلى زيادة في درجة أكسدة الزيت و أخيرًا زيادة في كمية الأيزومر "trans" (شريط اهتزاز التشوه للمجموعة =C-H إلى 972 سم^{-1})، الذي يحدث في نفس الوقت مع انخفاض كمية أيزومر "cis" (اهتزاز الاستطالة للمجموعة =C-H إلى 3012 سم^{-1}).

الكلمات المفتاحية: زيت إيليو/ تدني/ التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.