

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université « Mouloud Mammeri » de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences Biologiques et Agronomiques
Département d'Agronomie



Mouloud MAMMERI
(1917 - Oth' Youni, Kabylie 1989)
Ecrivain, anthropologue et ethnologue
berbère d'Algérie



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : Sciences alimentaires

Spécialité : Agroalimentaire et contrôle de qualité

Thème

**EFFET DU CHAUFFAGE SUR LES CARACTERISTIQUES
PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE DE TOURNESOL
RAFFINEE « Fleurial »**

Proposé et dirigé par :

M. SADOUDI R

Réalisé par :

M^{lle} HAFRAD Miliza

M^{lle} HAMITECHE Naïma

Devant le jury :

Président : M. AMIR Y

Professeur à l'UMMTO

Examineur : M. BENGANA M

Maître-assistant, classe à l'UMMTO

Promotion : 2020/2021

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon Dieu de nous avoir donné le courage pour mener à terme ce modeste travail.

Nous voudrions exprimer nos vives gratitudee et nos sincères remerciements à :

M.SADOUDI R., notre promoteur d'avoir accepté de nous encadrer.

M.METNA B., pour nous avoir aidées dans la réalisation de l'étude statistique.

M.AMIR Y., professeur au département d'Agronomie à l'UMMT-O qui nous a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

M.BENGANA M., chargé de cours au département d'Agronomie à l'UMMT-O qui nous a fait l'honneur d'examiner notre document.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents

Ma sœur Thanina

Ma camarade Naima



Mifiza

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents

Mes frères Nabil, Omar, Younes

Ma sœur unique Lamia et son mari

Mes cousins et cousines

Toute ma famille

Ma camarade Miliza



Naima

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction01

Etude bibliographique

I. Huiles végétales02

I.1. Historique.....02

I.2.Définition.....02

I.3.Production03

I.4. Raffinage des huiles.....05

1.4.1. Définition du raffinage.....05

I.4.2. Types du raffinage.....05

I.4.2.1. Raffinage chimique.....05

I.4.2.2. Raffinage physique et enzymatique06

I.4.3. Effet du procédé de raffinage sur la qualité et la stabilité de l'huile.....07

I.5. Huile de tournesol.....08

I.5.1. Origine.....08

I.5.2. Définition.....08

I.5.3. Caractéristiques08

I.5.4. Composition09

I.5.5. Composition en insaponifiables10

I.5.6. Valeur nutritionnelle moyenne.....11

I.5.7. Contaminants11

I.5.8. Utilisation de l'huile de tournesol.....12

I.5.8.1. Alimentation humaine12

I.5.8.2. Alimentation animale12

I.5.8.3. Biocarburant13

I.5.8.4. Industries Pharmaceutique et cosmétique.....13

II. Altérations des huiles végétales.....14

II.1. Altération biologique14

II.2. Altération chimique	14
II.2.1. Altération par Hydrolyse	14
II.2.1. Hydrolyse chimique.....	14
II.2.2. Hydrolyse enzymatique.....	14
II.2.2. Polymérisation.....	15
II.2.3. Isomérisation.....	15
II.2.4. Altération oxydative.....	16
II.2.4.1. Auto-oxydation	16
II.2.4.2. Photo-oxydation	18
II.2.4.3. Oxydation enzymatique.....	19
II.3. Altération thermo-oxydative.....	20
II.4. Différents produits de la thermo-oxydation.....	20
II.4.1. Produits primaires.....	21
II.4.2. Produits secondaires.....	21
II.4.2.1. Produits volatiles.....	21
II.4.2.2. Produits non volatiles	22
II.4.2.2.1. Composés polaires.....	22
II.4.2.2.2. Polymères thermiques.....	22
II.4.3. Facteurs influant l’oxydation des huiles	23
II.5. Conséquences de l’oxydation.....	24
II.6. Maîtrise de l’oxydation	25
II.7. Impact des huiles de friture usagées	25
II.7.1. Sur la santé du consommateur	25
II.7.2. Sur l’environnement	25
II.8. Valorisation des huiles de friture	26
III. Antioxydants.....	27
III.1. Définition	27
III.2. Mécanismes d’action	27
III.2.1. Antioxydants primaires	28
III.2.2. Antioxydants secondaires.....	28
III.3. Utilisation des antioxydants.....	29

III.4. Classification des antioxydants	29
III.4.1. Antioxydants synthétiques	29
III.4.2. Antioxydants naturels	30
III.4.3. Antioxydants synergiques	32
III.5. Propriétés des principaux antioxydants	33

Etude expérimentale

Matériel et méthodes

I. Objectif de l'étude	34
II. Conduite expérimentale	34
II.1. Choix de l'huile	34
II.2. Procédure de chauffage.....	35
II.3. Echantillonnage	36
III. Analyses physico-chimiques	37
III.1. Analyses chimiques	37
III.2. Analyses physiques	39
IV. Analyses statistiques	41

Résultats et discussion

I. Evolution des paramètres physico-chimiques de l'huile chauffée	42
I.1. Critères chimiques	42
I.1.1. Acidité	42
I.1.2. Indice de peroxyde	44
I.1.3. Indice d'iode	47
I.2. Critères physiques	50
I.2.1. Densité	50
I.2.2. Humidité	52
I.2.3. Viscosité	53
Conclusion	56

Références bibliographiques

Annexes

Résumé

Abstract

Liste des abréviations

FAO: Food and Agriculture Organization;
AFNOR : Association française de normalisation ;
AG : Acide gras ;
AGS : Acide gras saturé ;
AGI : Acide gras insaturé ;
AGL : Acide gras libre ;
AGMI : Acide gras mono insaturé ;
AGPI : Acide gras polyinsaturé ;
BHA : Butylhydroxyanisole ;
BHT: Butylhydroxytoluene;
CG: Corps gras;
ECN : Espèce chimique nouvelle ;
A (%) : Acidité ;
I_i : Indice d'iode ;
I_p : Indice de peroxyde ;
MG : matière grasse ;
PET : Polyéthylène téréphtalate ;
R° : Radical libre ;
RH : Acide gras ;
ROO° : Radical peroxyde ;
ROOH : Hydroperoxydes ;
Sen : Sensibilisateur ;
TG : Triglycéride ;
TBHQ : Tertiobutyl-hydroxyquinon ;
Ppm : Partie par million ;
Meq : Milliéquivalent ;
PG : Gallate de propyle ;
CSH : Conseil Supérieur de la Santé ;
ISO : Organisation Internationale de normalisation ;
Aw : Activité de l'eau ;

Liste des figures

N°	Titre	Page
1	Consommation mondiale par type d'huile végétale en 2018	3
2	Production et consommation des huiles végétales dans le monde (millions de tonnes)	4
3	Raffinage par voie chimique : étapes et composés éliminés	7
4	Huile et fleur de tournesol	8
5	Composition en acides gras d'huile de tournesol	10
6	Réaction d'hydrolyse	15
7	Isomérisation Cis et Trans	15
8	Mécanisme de la réaction d'autoxydation des AG insaturées	18
9	Délocalisation du radical sur une structure d'AG insaturé	18
10	Formation des radicaux libres oxyacides	21
11	Produits volatils d'altération thermo-oxydative	21
12	Formation des composés cycliques	22
13	Réaction de formation des polymères acycliques à partir de l'acide oléique pendant la friture	23
14	Structure chimique du BHT, BHA I et BHAI	29
15	Sites potentiels de chélation des métaux chez les flavonoïdes	31
16	Structure de la vitamine E	32
17	Structure des caroténoïdes	32
18	Huile de tournesol	34
19	Friteuse électrique « ARCODYM »	36
20	Echantillons d'huile « Fleurial » analysées.	36
21	Balance de précision (photo originale)	39
22	Etuve (photo originale)	40
23	Viscosimètre à bille (photo originale)	41
24	Evolution de l'acidité des huiles en fonction du temps de chauffage.	43
25	Evolution de l'indice de peroxyde au cours de chauffage.	46

Liste des figures

26	Cinétique de la peroxydation des lipides	47
27	Evolution de l'indice d'iode en fonction du temps de chauffage.	49
28	Evolution de la densité en fonction du temps de chauffage.	51
29	Evolution de l'humidité en fonction du temps de chauffage.	53
30	Evolution de la viscosité en fonction du temps de chauffage.	54

Liste des tableaux

N°	Titre	page
I	Caractéristiques physicochimiques d'huile de tournesol	9
II	Composition en acides gras d'huile de tournesol	10
III	Ca valeur nutritionnelle moyenne d'huile de tournesol par 100g	11
IV	Contaminants d'huile de tournesol	12
V	Type et mécanisme d'oxydation des lipides	16
VI	Principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique	20
VII	Exemples de sources naturelles d'antioxydants	30
VIII	Propriétés des principaux antioxydants	33
IX	Caractéristiques d'huile de tournesol « Fleurial »	35
X	Evolution de l'acidité de l'huile chauffée « Fleurial »	42
XI	Résultats de la mesure de l'indice de peroxyde (meq d' O ₂ /Kg d'huile)	45
XII	Résultats de la mesure de l'indice d'iode (g d'iode/100g d'huile)	48
XIII	Résultats de la mesure de la densité l'huile « Fleurial » (20°C/eau à 20°C).	50
XIV	Résultats de la mesure de l'humidité (%).	52
XV	Résultats de la mesure de la viscosité (c. P0).	54

Introduction



Introduction

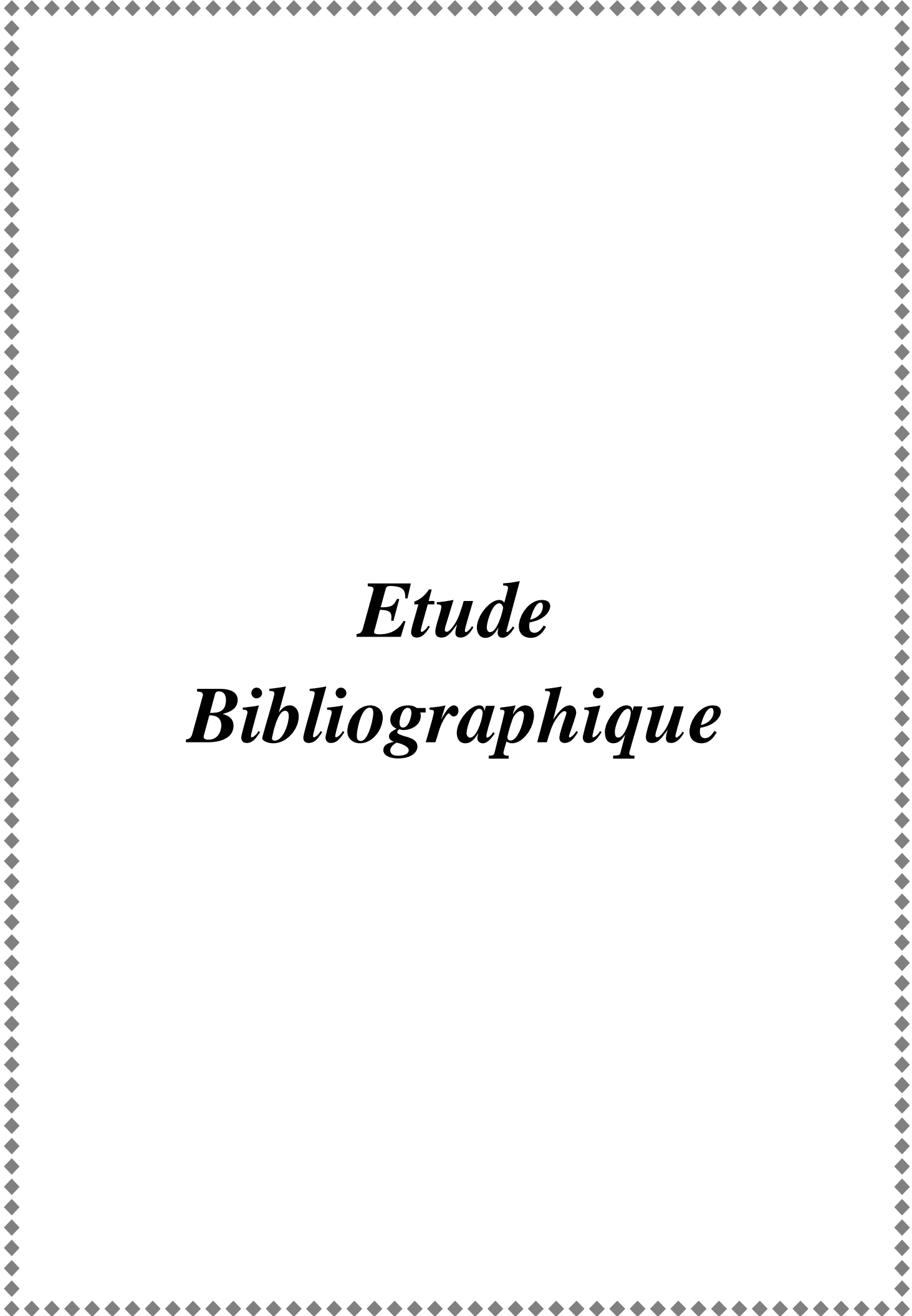
Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans l'alimentation de l'Homme. Elles contribuent grandement à l'apport d'énergie, nécessaire au fonctionnement normal de l'organisme. Elles constituent une source d'acides gras indispensables, en particulier les acides linoléique et α -linoléique et des vitamines liposolubles (E et D) non synthétisés par les voies endogènes. Enfin, elles apportent à l'organisme d'autres constituants d'intérêt nutritionnel comme des phytostérols et des composés phénoliques à activité anti-oxydante (*CUVELIER et MAILLARD, 2012*).

De plus, elles contribuent également à la qualité organoleptique des aliments en leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une saveur spécifique. Par ailleurs, les huiles assurent des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur en cuisson (friture), agent d'enrobage et de démoulage ou comme supports d'arômes et de colorants lipophiles (*CUVELIER et MAILLARD, 2002*).

L'huile de tournesol représente 80% de la production mondiale en huiles. C'est une huile végétale comestible de haute qualité nutritionnelle. En plus de son rôle énergétique, elle présente un goût et une apparence légers ; elle est la plus riche en vitamine E. Elle est utilisée dans la cuisson, la friture et dans la fabrication de la margarine.

Cependant, sa richesse en acides gras polyinsaturés l'expose au risque d'altération par la chaleur et l'oxygène. Ces deux facteurs altèrent ses caractéristiques fonctionnelles, nutritionnelles et organoleptiques induisant la formation de composés nocifs pour la santé du consommateur (*JUDDE, 2004*).

C'est dans cette perspective que s'inscrit cette étude. Une huile 100% tournesol de marque « Fleurial » est soumise à un traitement thermique à 180°C pendant 8 heures en continu dans une friteuse électrique fermée. Des échantillons de cette huile chauffée sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (après 30 min, 2h, 4h, 6h et 8h) pour suivre l'évolution de certains critères physico-chimiques déterminant la qualité de cette huile. Les résultats obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel STAT BOX et comparés aux normes et aux résultats obtenus sur d'autres huiles raffinées.



Etude
Bibliographique

I. Les huiles végétales

I.1. Historique

A un moment donné de la préhistoire, on inventa le pressoir à l'huile ; on ne sait pas à quand remonte exactement cette invention, mais on a retrouvé des mentions à ce sujet dans les écrits védiques de l'Inde ancienne, tandis que, dans le bassin méditerranéen, les pressoirs se répandent à partir du 3^{ème} millénaire avant notre ère.

L'histoire des huiles végétales et de leur usage, sera directement liée aux avancées technologiques qui ont permis de passer, au fil du temps, du pressoir à main aux techniques modernes en passant par l'ouvrage gigantesque creusé dans le rocher ou bâti en pierre, et alimenté par le courant d'une rivière.

Les premières huiles seront celles que l'on tire de l'olive à l'Ouest, et de la graine de sésame, à l'Est. Leur extraction n'exigeait aucune cuisson préalable et ne demandait qu'une force mécanique relativement faible, elles resteront les seules huiles comestibles pendant longtemps. Puis s'ajouteront les huiles de fruits secs, noix, noisettes, pistache, des fruits de divers palmiers : cocotiers, noix de palmiste, motarde, colza, et coton (*BOUTAYEB, 2013*).

I.2. Définition

L'huile végétale est une matière grasse onctueuse et épaisse, souvent liquide à température ambiante et qui est insoluble dans l'eau. Ce sont des composants majeurs de l'énergie de l'organisme de l'Homme car les matières grasses fournissent des calories en grande quantité (*BOUTAYEB, 2013*).

Selon le *Codex alimentarius (2018)*, les huiles végétales comestibles sont produites à partir de fruits, de graines et de noix. En fait, toutes les amandes et graines et tous les fruits contiennent de l'huile, mais seuls, sont appelés « oléagineux » les produits cultivés qui servent à une production industrielle de l'huile (*VAITILINGON, 2007*).

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans l'alimentation humaine. Elles assurent tout d'abord une fonction nutritionnelle : apportent des nutriments essentiels à l'organisme : acides gras essentiels non synthétisés par l'organisme et des vitamines ; de plus, la vitamine E est un puissant antioxydant, elle protège la membrane cellulaire, notamment celle des globules rouges et des globules blancs (cellules du système immunitaire). Enfin, les huiles végétales participent à la régulation du cholestérol sanguin (*PILLET, 2015*).

Les huiles végétales contribuent également à la qualité organoleptique des produits, leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une saveur spécifique. Enfin, elle assure des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur en cuisson (exemple des huiles de friture), agents d'enrobage et de démoulage ou comme supports d'arômes et de colorants lipophiles (CUVELIER et MAILLARD, 2012).

Les huiles végétales sont habituellement subdivisées en deux classes principales : Les huiles végétales fluides : les huiles d'arachide, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de Soja et d'olive ; les huiles végétales concrètes (graisse) : coprah (provenant de la noix de coco), huile de Palme (UZZAN, 1992).

I.3. Production d'huiles végétales

Les huiles végétales sont principalement faites à base de grains oléagineux (colza, tournesol, etc.), de légumineuses (arachide, soja, etc.), de noix (huiles de palme et de palmiste) et de fruits (huile d'olive, etc.) (JULIUS, 2020).

En 2018, les quatre huiles végétales qui ont dominé le marché mondial (tant au chapitre des quantités produites que des quantités consommées et utilisées) étaient l'huile de palme, l'huile de soja, l'huile de tournesol et l'huile de canola ou de colza. Ensemble, les huiles de palme et de soya ont formé un peu moins de la production globale. L'huile de canola ou de colza occupait la troisième place, suivie de l'huile de tournesol (Figure 1).

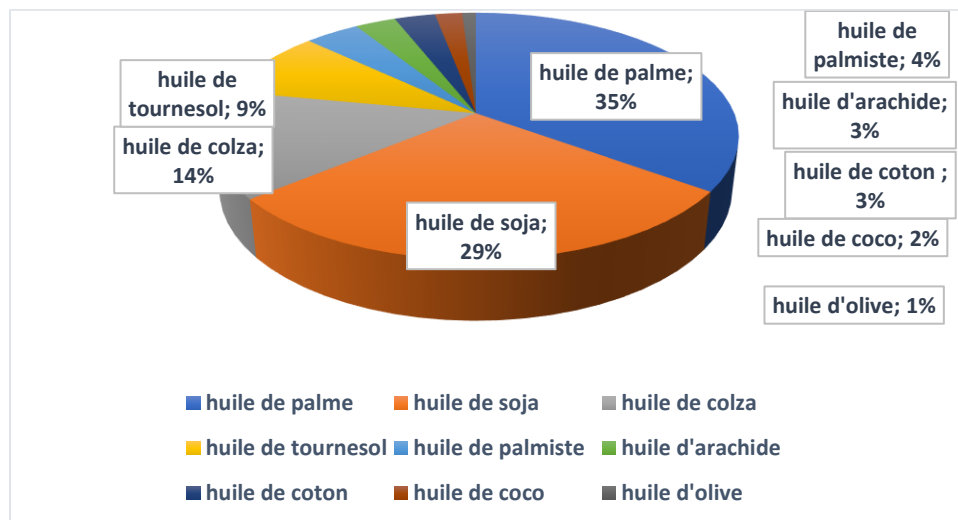


Figure 1 : consommation mondiale par type d'huile végétale en 2018 (JULIUS, 2020).

En 2018, les premiers pays consommateurs et utilisateurs étaient la Chine, les pays de l'Union européenne, l'Inde et les États-Unis (*figure 2*). Ce classement reflète l'importance que revêtent le poids démographique et le niveau de développement industriel parmi les facteurs déterminant la consommation et l'utilisation des huiles végétales. Bien que certains de ces pays comptent aussi parmi les principaux producteurs, le volume de leur production demeure en deçà de leurs besoins nationaux. Dans ce contexte, les exportations internationales accaparent une large part de la production mondiale d'huiles végétales, soit environ 44% en 2018 (*JULIUS, 2020*).

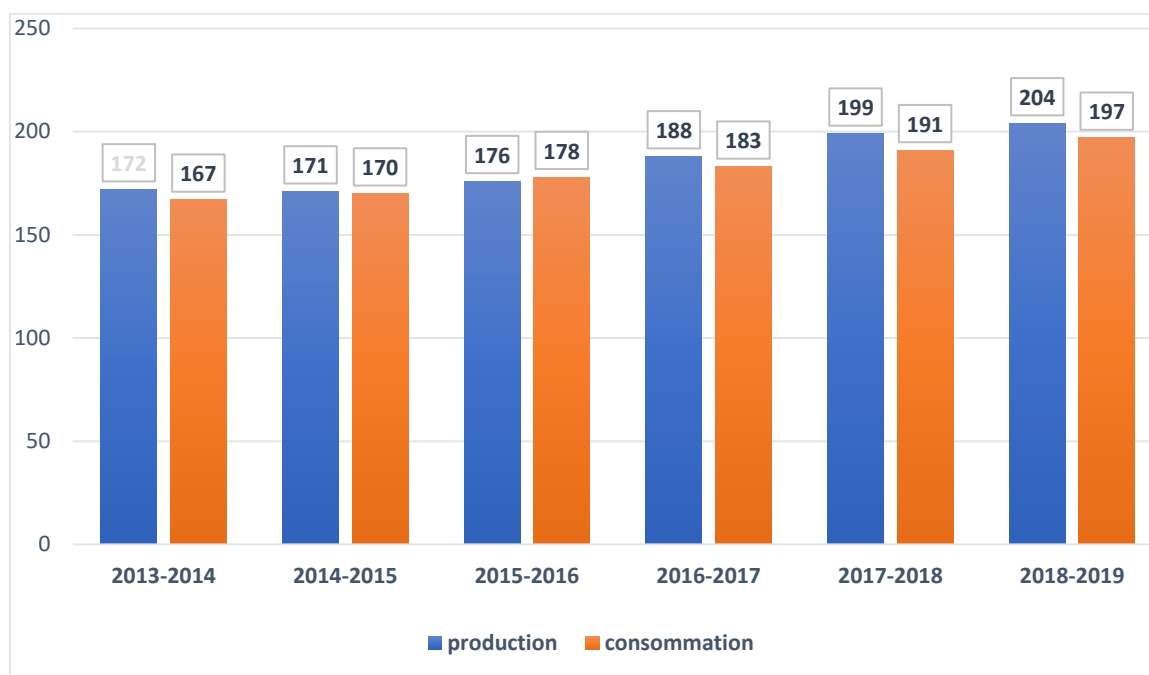


Figure 2 : production et consommation des huiles végétales dans le monde (millions de tonnes) (*JULIUS, 2020*).

En Algérie, après l'indépendance la consommation nationale en huiles végétales n'a pas cessé d'augmenter. En 2009, la consommation d'huiles végétales s'établissait à un peu plus de 12 kg/habitant en Algérie (contre 17 kg en Tunisie et 12 au Maroc).

L'huile d'olive, produit traditionnel ne représente que 13% de cette consommation. Elle est largement supplantée aujourd'hui par l'huile de soja, de tournesol, de colza et d'arachide (*figure 2*). À l'exception de l'huile d'olive, les autres huiles sont importées. Au total, le marché intérieur représenterait environ 430 000t (*RATION et BENABDERAZIK, 2014*).

L'Ukraine est le premier fournisseur d'huiles végétales brutes de l'Algérie suivie de l'Allemagne, du Brésil, et de l'Espagne. (*RASTOIN et BENABDERRAZIK, 2014*).

L'industrie des oléagineux a pour objet de triturer des graines ou des fruits en vue d'en extraire de l'huile, avec en coproduits des tourteaux destinés à l'alimentation animale dans le cas des graines (première transformation), puis de raffiner les huiles brutes pour les rendre comestibles (deuxième transformation). L'Algérie ne dispose pas à ce jour d'unités industrielles de trituration de graines oléagineuses. On note une petite production, à caractère artisanal d'huile d'olive, d'arachide, de colza et de tournesol, pour un total de 70 000 tons d'huiles végétales brutes en moyenne 2008-2.

I.4. Raffinage des huiles

1.4.1. Définition du raffinage

Le raffinage a pour but de maintenir ou d'améliorer les caractéristiques organoleptiques (goût et odeur neutres, limpidité, couleur jaune clair), les caractéristiques nutritionnelles et la stabilité des huiles.

Pour cela, le raffinage met en œuvre plusieurs étapes pour éliminer les composés indésirables (gommes, cires, acides gras libres, pigments, traces métalliques, composés odorants volatils) et les contaminants potentiellement présents dans les matières premières, tout en contrôlant la formation de nouveaux composés indésirables.

En d'autres termes, le raffinage est une succession d'étapes de traitements physiques et chimiques dans un ordre et un nombre variables selon le degré de raffinage de l'huile que l'on souhaite obtenir (*SOULEYMANE et al., 2020*).

1.4.2. Types de raffinage

Le raffinage d'un corps gras met en œuvre une série d'étapes qui présentent chacune ses objectifs. Il existe deux types principaux de raffinage : le raffinage chimique et le raffinage physique. Dans le raffinage chimique, les acides gras libres, et la plupart des phospholipides et d'autres impuretés sont éliminés à l'étape de neutralisation avec des solutions de bases, le plus souvent de la soude (cas de l'huile de soja et maïs). Dans le raffinage physique, les acides gras libres sont éliminés par distillation à température élevée.

Le choix entre raffinage physique et chimique se fait en fonction de la nature de l'huile, de sa qualité et des objectifs visés (*XAVIER et al., 2012*).

1.4.2.1. Raffinage chimique

Le raffinage chimique s'effectue en quatre étapes (*figure 3*) (*EVARD et al., 2007*) :

-Démucilagination : consiste à ajouter de l'acide et/ou l'eau (acide phosphorique à 75% ou acide

citrique) aux huiles brutes, qui permet l'élimination des phospholipides qu'elles contiennent.

-Neutralisation : permet d'extraire les acides gras libres (dont la teneur dans les huiles varie entre 0,3 et 5%) par précipitation alcaline (hydroxyde de sodium dilué) à chaud. La neutralisation élimine également les savons, les phospholipides, les métaux, certains pigments, les produits d'oxydation et certains contaminants.

-Blanchiment ou la décoloration : fait intervenir un agent d'adsorption tels que les terres décolorantes qui sont introduites et mis en contact pendant 30 min sous agitation et sous vide poussé (90-110°C). L'huile est ensuite refroidie et filtrée pour extraire les pigments colorés ainsi que les traces résiduelles de savon et les phospholipides, les produits d'oxydation polaires et les contaminants.

-Désodorisation : élimine les composés volatils, les arômes, les hydro peroxydes et certains contaminants présents dans l'huile par entraînement à la vapeur d'eau sous vide (180-240°C).

EVARD et al., (2007) ont montré qu'il existe une autre étape appelée " winterisation " ou déparaffinage encore appelée cristallisation elle a lieu le plus souvent entre la décoloration et la désodorisation ; elle consiste à provoquer la cristallisation des cires contenues dans certaines huiles en refroidissant l'huile à 0-4°C (huile de tournesol, huile de coton, huile de maïs, huile de pépins de raisin, huile de grignons d'olive, huile de carthame).

I.4.2.2. Raffinages physique et enzymatique

Le raffinage physique ou raffinage par distillation neutralisante suit les mêmes étapes que le raffinage chimique sauf qu'il n'y a pas d'étape de neutralisation à la soude. Cette opération est généralement conduite sur huile brute dégommée à l'eau, prétraitée à l'acide (phosphorique ou citrique), traitée sur terres décolorantes, « winterisée » (cas de l'huile de tournesol) (*SOULEYMANE et al., 2020*).

Il existe également un autre type de raffinage appelé raffinage enzymatique encore appelé procédé EnzyMax. Le procédé enzymatique consiste à transformer les phospholipides non hydratés en lyso-phospholipides hydrophiles sous l'action de la phospholipase. Ce dégommage enzymatique ou déémulsionnement enzymatique est un procédé physique puissant qui permet d'obtenir des rendements en huile plus élevés (*SOULEYMANE et al., 2020*).

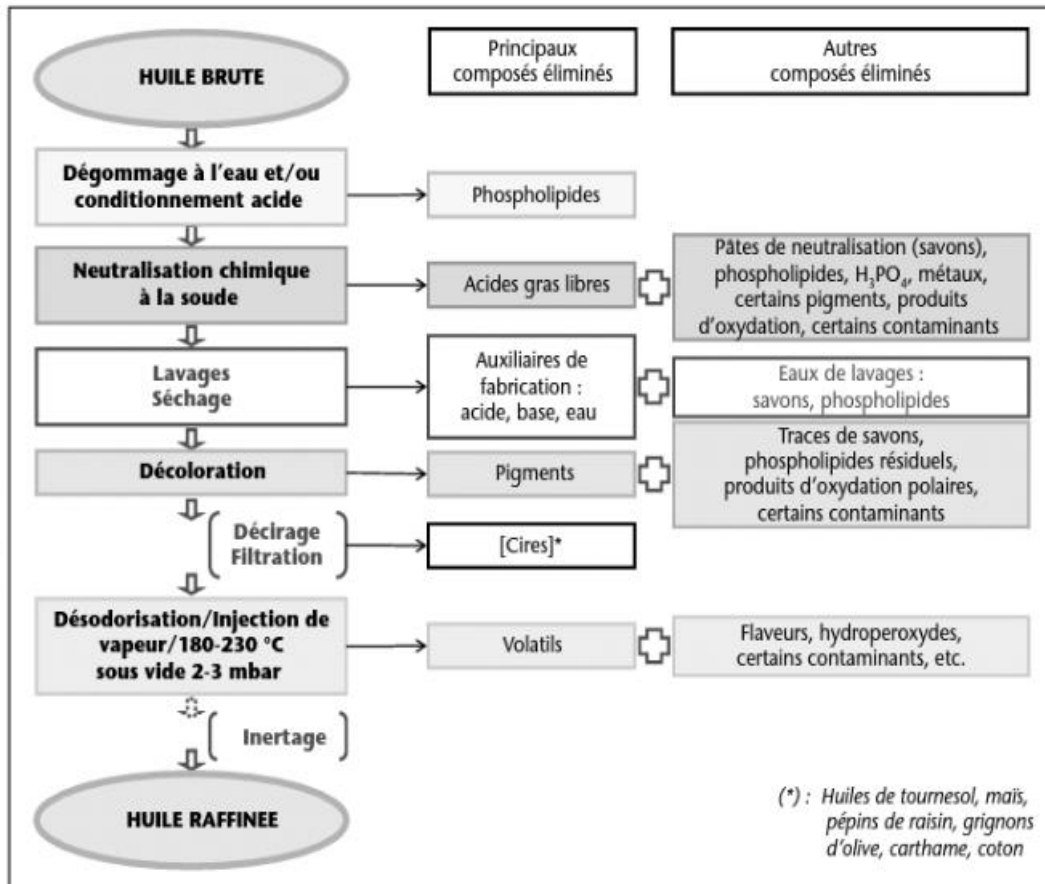


Figure 3 : raffinage chimique : étapes et composés éliminés (XAVIER *al.*, 2010)

I.4.3. Effet des procédés de raffinage sur la qualité et la stabilité de l'huile

Les procédés industriels permettent de détacher la quasi-totalité de l'huile des graines ou des fruits, néanmoins, les différentes opérations d'extraction au solvant suivi du raffinage en altèrent la composition en diminuant la quantité des composés bénéfiques tels que les antioxydants, la vitamine E et en faisant apparaître des acides gras *Trans*, néfastes pour la santé (COMBE *et CASTERA*, 2010 ; GLADINE *et al.*, 2010)

Ainsi, la qualité et la stabilité d'une huile dépend d'une part de ses caractéristiques chimiques telles que sa composition en acides gras et de sa teneur en antioxydants (tocophérols, tocotriénols, flavonoïdes,) mais celle-ci est également très influencée par les différents procédés d'extraction et de raffinage ainsi que les conditions de stockage (présence de lumière et d'oxygène) (VERLEYEN, 2002 ; VELASCO *et DOBARGANES*, 2002).

Bien que le but du raffinage de l'huile soit d'étendre la durée de sa conservation en éliminant les composés indésirables, les pertes en tocophérols et en phytostérols pendant le procédé, surtout

lors de la désodorisation-, demeurent conséquentes.

I.5. Huile de tournesol

I.5.1. Origine

Le nom scientifique du tournesol, *Helianthus annuus Linnaeus*, fait référence à la forme caractéristique de son inflorescence composée, le capitule. Il provient des mots grecs *Helios* et *Anthos* qui signifient respectivement « soleil » et « fleur ». Le tournesol est donc en quelque sorte la « fleur du soleil » (*sunflower* en langue anglaise). L'appellation française provient quant à elle de la tendance de la plante à se tourner vers le soleil pendant la journée (*PHILIPPE, 2008*).

Cette huile, originaire d'Amérique centrale et du sud d'où elle a été ramenée en Europe au XVI^{ème} siècle. La graine contient de 36% à 44% d'huile et fournit en plus environ 25% de protéines valorisées dans l'élevage du bétail (*CLAUDE, 2013*).

I.5.2. Définition

L'huile de tournesol est d'une couleur jaune pâle est l'une des plus équilibrées en raison de la nature des acides gras qui la composent : elle contient seulement 12 % d'acides gras saturés et un nombre important d'acides gras mono ou polyinsaturés comme l'acide oléique et surtout l'acide linoléique, essentiel dans la nutrition humaine. Par ailleurs, certains sélectionneurs ont mis au point des variétés de tournesol dont l'huile peut contenir près de 90 % d'acide oléique (*RICHARD, 2011*).



Figure 4 : huile et fleur de tournesol

I.5.3. Caractéristiques

I.5.3.1. Caractéristiques organoleptiques

L'huile de tournesol est d'une couleur jaune pâle, avec absence de troubles, d'un goût et d'une odeur neutre ; elle est liquide à 20°C.

I.5.3.2. Caractéristiques physicochimiques

L'huile de tournesol est liquide à température ambiante. Elle est légère en goût et en apparence et a une teneur élevée en vitamine E. Selon la *FAO (2010)*, l'huile raffinée doit être claire, légèrement ambrée et dégage une odeur légèrement grasse et présente les caractéristiques portées dans le *tableau I*.

Tableau I : Caractéristiques physicochimiques d'huile de tournesol (*FAO 2010*).

Les paramètres	Valeurs
Densité à 20°C	0.918 - 0.923
Indice de refraction	1.461 - 1.468 n40D
Indice de saponification	188 – 194 KOH mg / 1g
Indice d'iode calculé	118 – 141
Humidité	≤ 0.07 %
Acide Oléique	≤ 0.10 %
Alcalinité	≤ 6 ppm
Phosphore totale	≤ 5 ppm
Indice de peroxyde	
-livraison en citerne	≤ 1 meqO ₂ /kg
-livraison en bouteille	≤ 2 meq O ₂ /kg

I.5.3.4. Composition

Selon *les services centraux des fiches techniques (2016)* l'huile de tournesol est majoritairement constituée de triglycérides ou triacylglycérols (95 à 99% d'huile), contenant les acides gras. Les 1 à 5% restants renferment des composés dits « mineurs » tels que des hydrocarbures, des alcools aliphatiques et triterpéniques, des tocophérols et des stérols.

L'huile de tournesol contient principalement des acides linoléique, oléique, palmitique et stéarique (*tableau II et figure 5*) ; elle contient également de la lécithine, des caroténoïdes et des cires.

Il existe plusieurs types d'huiles de tournesol, telles que les huiles à haute teneur en acide linoléique avec une teneur de 69%, à haute teneur en acide oléique avec une teneur d'au moins 82% et à moyenne teneur en acide oléique.

La variation du profil des acides gras insaturés est fortement influencée par la génétique et

le climat. Selon la *FAO (2010)*, des lignées d'huile de tournesol à haute teneur en acide stéarique ont été développées en Espagne pour remplacer les huiles végétales hydrogénées, en industrie alimentaire.

Tableau II : composition en acides gras d'huile de tournesol (*SCFT 2016*)

Acides gras	Valeur
Myristique (C14:0)	≤ 0.2
Palmitique (C16:0)	5 - 7.6
Palmétoleïque (C16 :1)	≤ 0.3
Stéarique (C18:0)	2.7 -6.5
Oléique (C18 :1)	14 - 39.4
Linoléique (C18 :2)	48.3 – 74
Linoléique (C18 :3)	≤ 0.3
Arachidique (C20:0)	0.5
Gadoléique (C20 :1)	≤ 0.3
Béhénique (C22:0)	0.3 - 1.5
Erucique (C22 :1)	≤ 0.3
Lignocérique(C24:0)	≤ 0.5

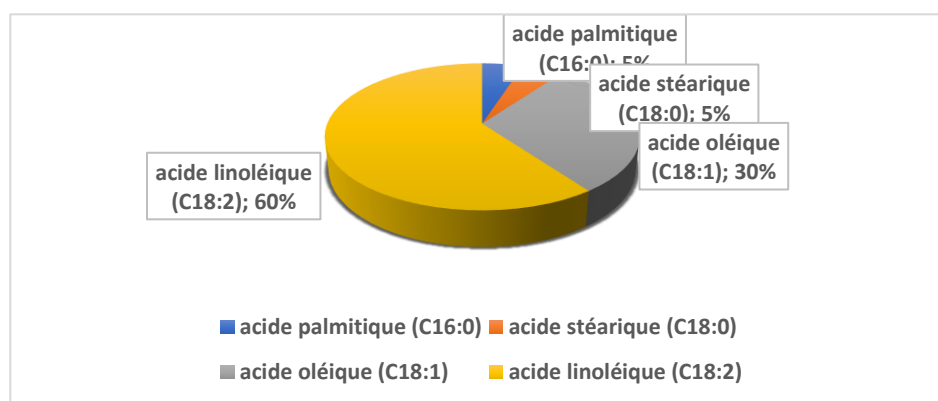


Figure 5 : composition en acides gras de l'huile de tournesol (*BORREDON et al., 2011*).

I.5.3.5. Composition en insaponifiables

Les composés mineurs (insaponifiables) de l'huile de tournesol ont des qualités particulières qui peuvent avoir un impact positif sur le plan nutritionnel. On distingue : les

tocophérols : sont essentiellement représentés par l' α – tocophérol ; les phytostérols : représentés essentiellement par le β -sitostérol et par le stigmastérol et le compestérol ; enfin, les hydrocarbures : présents en très faible quantité dans les huiles de tournesol. Ces substances sont de nature très diverses (glucides, stérols et antioxydants) et une faible teneur en cires (<0,3%) (KARTIKA, 2005).

I.5.3.6. Valeur nutritionnelle moyenne

L'huile de tournesol agit comme un antioxydant riche en vitamine E tocophérols qui aident à neutraliser les radicaux libres qui causent le cancer et endommagent les cellules et le système immunitaire (SCFT 2016).

Tableau III : la valeur nutritionnelle moyenne d'huile de tournesol pour 100g (SCFT 2016).

Densité de l'huile : 0.92	pour 100g
Energie	900kcal/3700kj
Matière grasse dont les acides gras :	100
-saturés	8.1 – 17.2
-mono insaturés	14.0 – 40.4
-polyinsaturés	48.3 – 74.6
Glucides, sucres, fibres, protéines, sel	0
Vitamines E	60 mg

I.5.3.7. Contaminants éventuels

Les métaux contaminent les huiles et facilitent leurs rancissements, les principaux métaux contaminants l'huile de tournesol sont portés dans le tableau suivant (SCFT 2016)

Tableau IV : les contaminants d’huile de tournesol (*SCFT 2016*)

Contaminants	Valeurs
Métaux lourds :	
Fer (Fe)	≤ 1.5 ppm
Cuivre (Cu)	≤ 0.1 ppm
Plombe (Pb)	≤ 0.1 ppm
Arsenic (As)	≤ 0.1 ppm
Résidus de pesticides :	
- Organophosphorés (<i>OP</i>)	<LMR (limite maximale résiduelle)
- Organochlorés (<i>OC</i>)	<LMR
- Pyréthriinoïdes (<i>P</i>)	<LMR
Microbiologie	L’huile en tant que produit anhydre ne permet pas la prolifération bactérienne
Huile minérale, analyse des hydrocarbures de C10 a C56	≤ 50 mg/kg
Hexane	≤ 1 mg/kg
Césium 134 et 137	≤ 600 Bq/kg

I.5.3.8. Utilisation

I.5.3.8.1. Alimentation humaine

L’huile de tournesol est excellente pour l’alimentation humaine. Son profil en acides gras, oléique et polyinsaturés essentiels, sont le garant d’un bon équilibre nutritionnel de l’alimentation. Elle est conditionnée seule ou en mélange avec un autre type d’huile L’huile de tournesol sert aussi à la fabrication de margarines et d’autres produits alimentaires plus élaborés (*BAUDET et al., 2012*).

I.5.3.8.2. Alimentation animale

Les tourteaux de tournesol qui contiennent entre 32 et 36 % de protéines sont utilisés pour l’alimentation des animaux d’élevage : ruminants, porcs et volailles. Les quantités à apporter dans les aliments pour animaux sont adaptées à chaque conduite d’élevage. Ils peuvent se substituer en partie ou en totalité au tourteau de soja importé. A titre d’exemple, le tourteau de colza associé au

pois peut constituer l'unique source de protéines pour l'alimentation des porcs en croissance (BAUDE, 2012).

I.5.3.8.3. Biocarburant

L'huile végétale de tournesol peut être transformée en biocarburant diester (ou ester d'huile végétale) par la réaction de trans-estérification. Ce produit est ensuite incorporé dans les gazoles d'origine renouvelable ; son utilisation permet d'éviter plus de 50% d'émissions de gaz à effet de serre par rapport au gazole (BAUDET, 2012).

I.5.8.3.4. Produits Pharmaceutiques et cosmétiques

L'huile de tournesol est une matière première agricole principalement utilisée pour la cuisson. Les connaissances médicales et les progrès des biotechnologies et de la génomique ont permis de créer de nouvelles variétés de tournesol pour répondre aux besoins des consommateurs et aux besoins d'industries pharmaceutiques et cosmétique (FRANCO, 2018).

II. Altérations des huiles végétales

Le problème d'altération des huiles alimentaires constitue un problème majeur en industrie des corps gras. En effet, il est évident que l'oxydation des huiles conduit en général à des conséquences indésirables en portant préjudice aux qualités organoleptiques, nutritionnelles et dans des conditions extrêmes, des substances toxiques peuvent se former. Ces altérations peuvent causer des pertes considérables tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique.

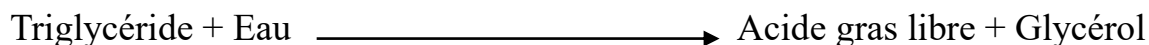
II.1. Altération biologique

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes ; elles subissent surtout des changements physico-chimiques. Cependant, les germes lipolytiques peuvent parfois participer à des phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation, pourtant le contrôle microbiologique des huiles est rarement appliqué (*GUIRAUD, 2003*).

II.2. Altération chimique

II.2.1. Hydrolyse

L'hydrolyse rompt les liaisons entre le glycérol et les acides gras favorisant ainsi l'apparition des mono- et di-acylglycérols, des acides gras libres et glycérol (*BELITZ et al., 2004*) selon cette réaction :



La dégradation des lipides par hydrolyse des triglycérides provoque l'apparition d'un goût et d'une odeur de rance. Il existe deux types d'hydrolyse :

II.2.1.1. Hydrolyse chimique

Appelée aussi saponification, ou les lipides peuvent être hydrolysés en milieu acide (acide sulfurique) mais la façon la plus utilisée est celle qui consiste à traiter à chaud (80 à 100 °C) et en milieu alcalin (en présence de potasse ou de soude) pour donner l'alcool et l'acide gras qui se retrouve alors sous la forme de sel (savon). L'indice de saponification est un de paramètres qui permet d'apprécier la qualité d'une l'huile végétale (*BENACHENHOU, 2013*).

II.2.1.2. Hydrolyse enzymatique

Cette réaction met en jeu un substrat insoluble ou peu soluble dans un milieu aqueux avec une enzyme soluble. Il est donc nécessaire que la réaction s'effectue en présence d'agents émulsifiants qui permettront la fabrication de micelles. La réactivité des lipases va dépendre de la nature de substrat (mono, di ou triacylglycérol), de la nature des acides gras (chaîne courte,

moyenne ou longue, présence ou non d'insaturation), et de la stéréochimie du substrat (BENACHENHO, 2013).

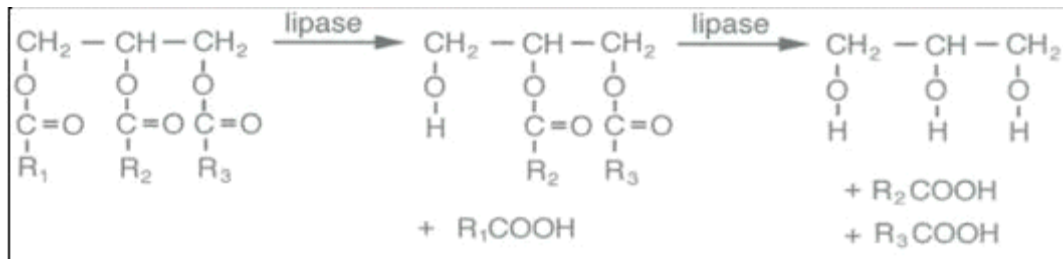


Figure 6 : Réaction d'hydrolyse (CLINQUART, 2014).

II.2.2. Polymérisation

Elles sont responsables de réarrangements inter et intramoléculaire qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles.

Selon DGCERF (201) des composés semblables à des résines peuvent alors mousser à la surface du bain de friture et sur les parois.

II.2.3. Isomérisation

À des températures élevées (au-dessus de 200°C), les doubles liaisons des AGPI sont susceptibles de subir des réactions d'isomérisation en formant le plus souvent des systèmes conjugués. Les doubles liaisons qui ont migré prennent alors la configuration géométrique Trans (plus stable que la forme cis) ; cette réaction intervient généralement au cours de la désodorisation des huiles végétales (POKORNY, 2003).

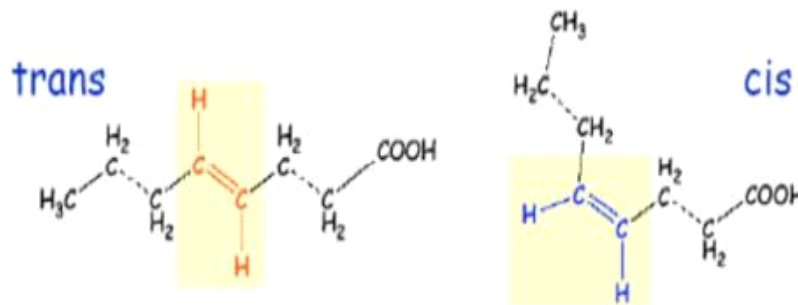


Figure 7 : Isomérisation Cis et Trans (LEGER, 2005).

II.2.4. Altération oxydative

Elle représente la principale altération des huiles insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif. D'après (EYMARD, 2003), l'oxydation peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs : l'auto-oxydation catalysée par la température, les ions métalliques, etc. ; la photo-oxydation, initiée par la lumière en présence de photo-sensibilisateurs et l'oxydation enzymatique initiée par la lipoxygénase. Cette réaction conduit à une perte de vitamines, une diminution de la valeur nutritionnelle (AGE), une détérioration du goût (composés volatils à flaveur caractéristique, rancissement) et même parfois à l'apparition de substances toxiques (aldéhydes, hydrocarbures, cétones, etc.) (POKORNY, 2003).

Les acides gras saturés ne s'oxydent qu'à une température supérieure à 60°C, tandis que les acides polyinsaturés s'oxydent même lors de l'entreposage des aliments à l'état congelé. Le principal problème posé par ces réactions réside dans la formation de composés volatils d'odeur désagréable (rancissement) et la formation des peroxydes qui sont des molécules cancérigènes (EL ATYQY, 2010).

En fonction des agents initiateurs, on classe l'oxydation des lipides en trois types qui sont résumés dans le *tableau V*.

Tableau V : Type et mécanisme d'oxydation des lipides (GRAILLE, 2003).

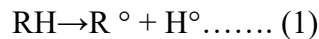
Type d'oxydation	Lipides oxides	Catalyseurs	Agents oxydants	Prévention
Auto oxidation	Tous les AGI	Métaux lourd, radicaux libre	Oxygène triplet	Antioxydants
Oxydation enzymatique	Lipides polyinsaturés	Lipoxygénases	Oxygène triplet	Inactivation des enzymes
Photo-oxydation	Tous les lipides insaturés	Molécules photosensibles	Oxygène Singulet	Piégeurs d'oxygène singulet

II.2.4.1. Auto-oxydation

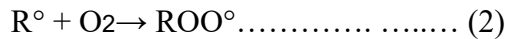
L'auto-oxydation dépend de plusieurs facteurs comme la composition initiale de l'huile, la présence et la teneur en composés mineurs à activité pro ou anti-oxydante (minéraux,

tocophérols, carotène, chlorophylles), et les conditions de stockage. Elle est également liée à la structure chimique des corps gras. En effet, les triesters peuvent s'hydrolyser et donner des glycérides partielles et des AG libres. Les chaînes insaturées réagissent avec l'oxygène de l'air pour former des produits d'oxydation responsables du rancissement des corps gras (*ALMECK et al., 2008*).

L'auto-oxydation aboutit à la formation de nombreux composés allant de la formation des produits primaires de type hydro peroxydes jusqu'à celles des produits terminaux (aldéhydes, composés cyclique, composés polaires et polymères). L'auto-oxydation est considérée comme une suite de réactions réparties en trois phases principales (*figure 8*): l'initiation du phénomène d'oxydation correspond à la formation des radicaux lipidiques libres (R°) par rupture homolytique d'un atome d'hydrogène adjacent à une double liaison allylique ou bis allylique. L'initiation peut s'effectuer par action directe sur l'acide gras insaturé. Dans ce cas, le lipide RH perd un atome d'hydrogène pour former un radical libre (R°). Cette réaction se fait en présence d'un initiateur de l'oxydation (*ROMAN, 2012*).

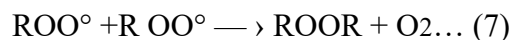
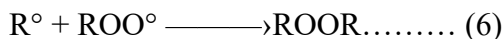
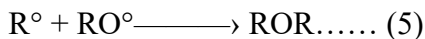
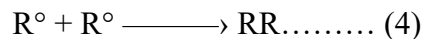


Durant l'étape de propagation le radical alkyle R° formé après l'initiation entre rapidement en réaction avec du dioxygène (O_2), et forme un radical peroxyde ROO° . Ce dernier va réagir avec un AGPI voisin ($R'H$) en lui arrachant un atome d'hydrogène, entraînant la formation d'un hydroperoxyde $ROOH$ et d'un nouveau radical alkyle R° (*KELLER, 2016*).



La première étape correspond à l'apparition des peroxydes, puis l'évolution de ces derniers en composés secondaires d'oxydation.

Pendant cette phase, les espèces radicalaires réagissent entre elles pour donner des espèces non radicalaires, mettant ainsi fin aux cycles réactionnels (*PERREALT, 2015*).



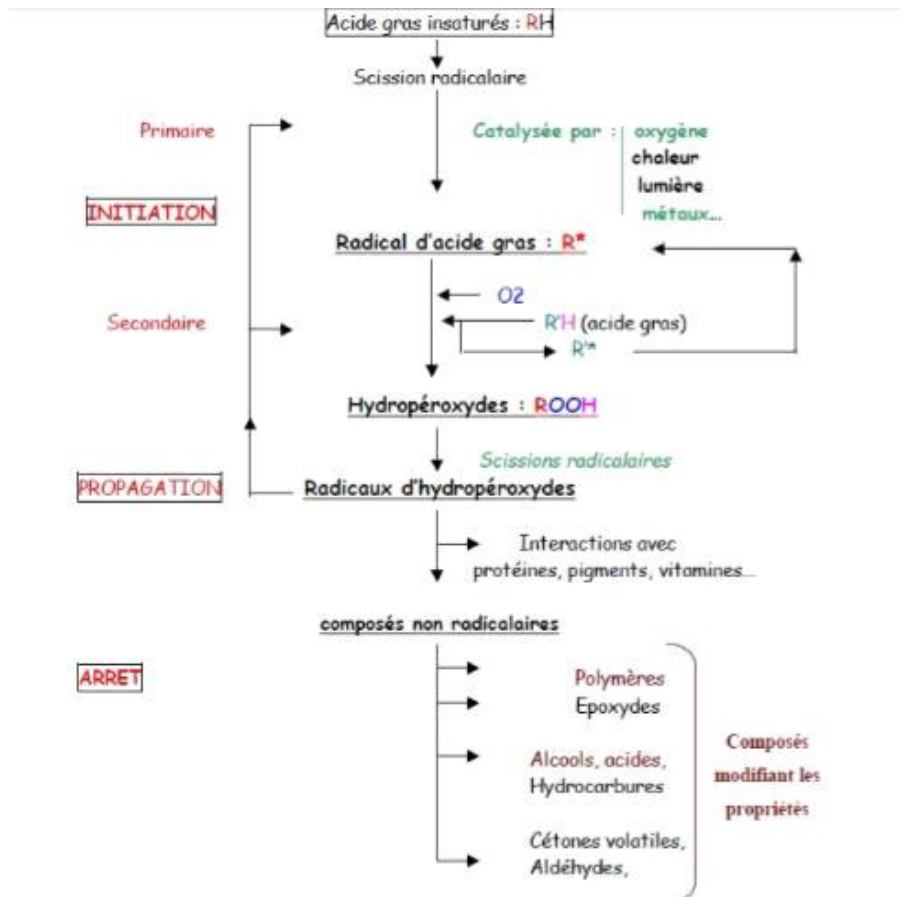


Figure 8 : Mécanisme de la réaction d'auto-oxydation des AG insaturés (PERREAULT, 2015).

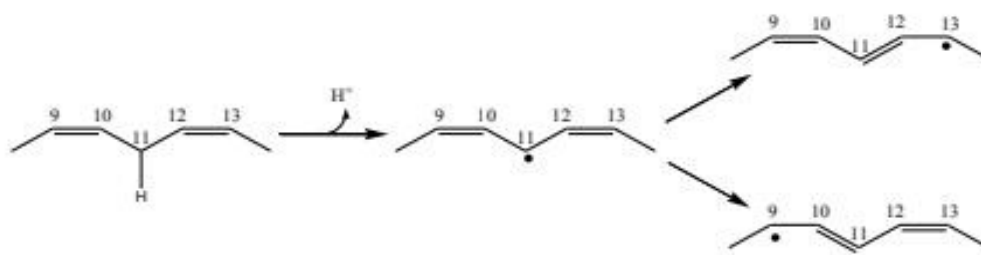


Figure 9 : Délocalisation du radical sur une structure d'AG insaturé (CLEMENTS et DECKER, 2007)

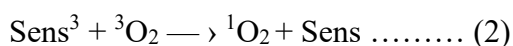
II.2.4.2. Photo-oxydation

La photo-oxydation est une voie de peroxydation lipidique initiée par les substances photosensibilisatrices. La photo-oxydation correspond à la dégradation oxydative des lipides en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs (CHOE et MIN, 2006 ; 2009) tels que les hémoprotéines, la chlorophylle ou la riboflavine. Pour ce qui est du mécanisme, les photo-sensibilisateurs (Sens) absorberaient l'énergie lumineuse afin d'atteindre un état de triplet

excité ($Sens^3$). Ces photo-sensibilisateurs interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes : le premier type de mécanisme est induit par des photo-sensibilisateurs (type I), tels que la riboflavine, qui agissent comme des radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, elles arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules lipidiques pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène (COULIBALY *et al.*, 2010).



Le second type de mécanisme : les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité ($Sens^3$) avec l'oxygène triplet auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène *singulet* (1O_2) (COULIBALY *et al.*, 2010).



L'oxygène *singulet* ainsi formé est très électrophile et peut réagir directement sur un acide gras insaturé (RH) formant ainsi un hydroperoxyde (ROOH) (COULIBALY *et al.*, 2010).



L'oxydation par l'oxygène *singulet* n'implique pas la formation de radicaux lipidiques. Ainsi, les hydro peroxydes formés peuvent présenter à la fois des doubles liaisons non conjuguées et conjuguées, alors que la formation d'hydro peroxydes non conjuguées n'est pas observée lors de l'auto-oxydation. Les mécanismes de décomposition des hydro peroxydes formés par la photo-oxydation sont les mêmes que ceux rencontrés en auto-oxydation, mais les produits sont obtenus dans des proportions différentes (CHOE, 2017).

II.2.4.3. Oxydation enzymatique

Les mécanismes de l'oxydation enzymatique sont sensiblement les mêmes que ceux rencontrés dans l'auto-oxydation. Ils mettent en jeu un enchainement de réactions radicalaires, conduisant à la formation d'hydro peroxydes qui se décomposent par la suite (AHN *et MIN*, 2005)

Les deux enzymes principalement impliquées sont la lipoxygénase et la cyclooxygénase ; la lipoxygénase catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé et aboutit à la formation d'hydro peroxydes. Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés.

La cyclooxygénase est une lipoxygénase qui incorpore deux molécules d'oxygène au niveau d'un acide gras insaturé pour former des hydroperoxydes spécifiques. L'oxydation enzymatique se produit même à basse température. Durant le stockage à l'état congelé l'activité enzymatique est ralentie. Cependant, une fois la décongélation amorcée et des températures de 0°C à 4°C atteintes, cette activité reprenne et s'accroît. A -40 °C, l'oxydation enzymatique des lipides

est complètement arrêtée (*EL ATYQY, 2010*).

II.3. Altération thermo-oxydative

Les CG alimentaires peuvent être soumis à différents types de traitements thermiques, aussi bien au stade de raffinage, qu'au stade de l'utilisation ménagère ou industrielle (friture), en présence d'air, cela se traduit par nombreuses transformations et modifications chimiques. Celles-ci résultent de la destruction des liaisons insaturées, de l'addition d'oxygène aux molécules, de la scission des TG en AGL et en AG à courte chaîne (*GRANDGIRARD, 1992*).

. Les différents produits d'altération au cours d'un traitement thermique d'un CG sont présentés dans le *tableau VI*.

Tableau VI : Principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique (*DANA D et SAGUY IS, 2003*)

Altération	Facteur déclenchant	Composés produits
Hydrolytique	Eau Enzyme	Acide gras libre, glycéride partiels, mono et di glycérides.
Thermique	Chauffage	Réaction de polymérisation, Cyclisation
Oxydative : La stabilité des corps gras à l'oxydation est influencée négativement par l'air, la lumière et plus précisément par l'énergie rayonnée par les radiations courtes (UV), les traces métalliques (Fe et surtout Cu) sont des catalyseurs d'oxydation.	Air	1. formation de composés Volatils responsable du phénomène du rancissement 2. formation des produits non volatils : composés polaire d'oxydation polymérisés ou non polymérisés

II.4. Différents produits de la thermo-oxydation

L'oxydation des lipides conduit à la formation de produits primaires : hydroperoxydes, radicaux libres, diènes conjugués, très instables et rapidement décomposés en produits secondaires : aldéhydes, alcools, cétones. Ainsi, lors du développement des réactions d'oxydation

vont successivement apparaître les produits primaires et secondaires de l'oxydation (EYMRAD et GENOT, 2003).

II.4.1. Produits primaires

Les produits primaires de l'oxydation des huiles se composent essentiellement d'hydroperoxydes variés. Même lorsque la plus grande partie de l'oxygène a été consommée dans les réactions secondaires. La raison repose sur l'instabilité des hydroperoxydes qui sont rapidement décomposés en deux radicaux libres (JOAQUIN et CARMEN, 2002 ; VILLERE et GENOT, 2006).

II.4.2. Produits secondaires

Les hydroperoxydes, produits primaires de la réaction, sont des molécules instables. Ils se décomposent sous l'effet de la chaleur ou des métaux en donnant naissance à des produits secondaires (figure 10). Parmi ces derniers, les composés volatils sont à l'origine de la modification de l'odeur des produits oxydés (JOAQUIN et CARMEN, 2002 ; VILLERE et GENOT, 2006).

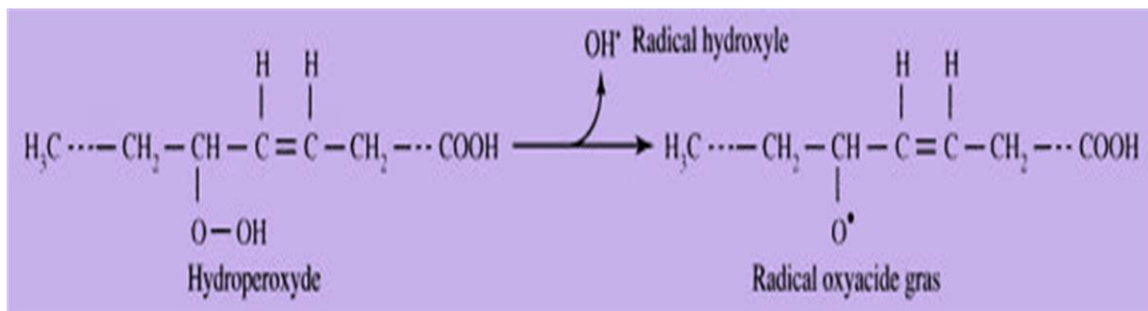


Figure 10 : Formation des radicaux libres oxyacides (FRENOT et VIERLING, 2001).

II.4.2.1. Produits volatiles

Ces produits volatils (figure 11) à la température de friture ne resteront pas dans l'aliment frit et ne seront pas ingérés avec lui. Ils sont responsables de l'odeur de friture (FRENOT et VIERLING, 2001).

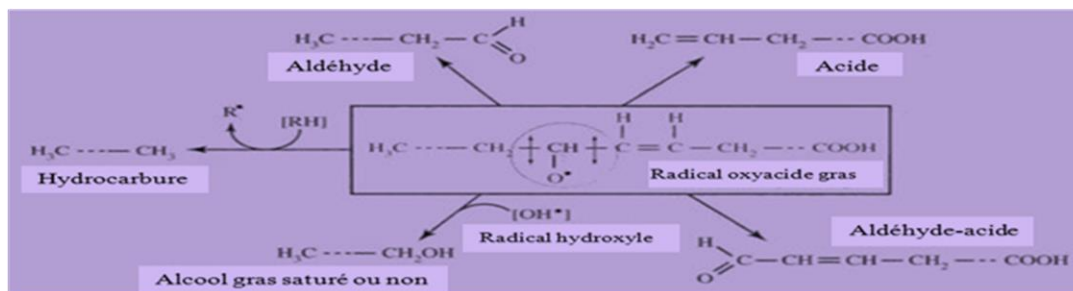


Figure 11 : Produits volatils d'altération thermo-oxydative (FRENOT et VIERLING, 2001).

II.4.2.2. Produits non volatiles

Les molécules, ainsi produites peuvent atteindre 500 espèces chimiques nouvelles (ECN). En général, elles sont formées à l'état de trace. Les ECN ne sont toxiques que lorsque leur concentration augmente au cours de chauffage à des températures excessivement élevée (220°C) (*FRENOT et VIERLING, 2001*). Parmi ces composés, on distingue :

II.4.2.2.1. Composés polaires

Ce sont des composés formés à partir de la polymérisation des mono-et des di glycérides et des AGL formés par l'hydrolyse des triglycérides (*FARHOOSH et TAVASSOLI-KAFRANI, 2010*). Par polymérisation thermique, il se forme des oxy-polymères. Les composés polaires sont des paramètres essentiels dans l'étude de la qualité nutritionnelle des huiles chauffées (*VIERLING, 2003*).

Les composés non polaires forment dans le bain d'huile par l'hydrolyse et cyclisation sous l'action de la chaleur (*VIERLING, 2003*). Parmi ces produits, on trouve les monomères cycliques ; en présence d'air, les acides gras polyinsaturés comme l'acide linoléiques cyclisent en dérivés du cyclohexane plus ou moins insaturé (aromatisation) (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

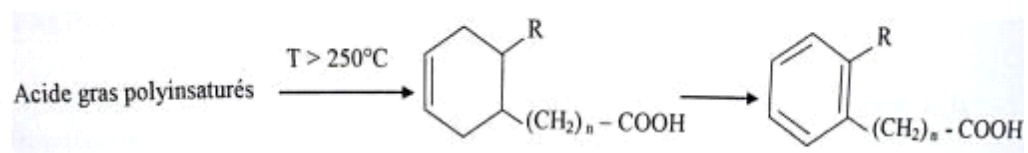


Figure 12 : Formation des composés cycliques (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

II.4.2.2.2. Polymères thermiques

Ils sont formés par un pontage carbone-carbone ou une liaison éther entre deux AG appartenant ou non à deux triglycérides différents. Ces polymères thermiques essentiellement des dimères ; mais on trouve également des trimères et même des polymères (*GRANDGIRARD, 1992*).

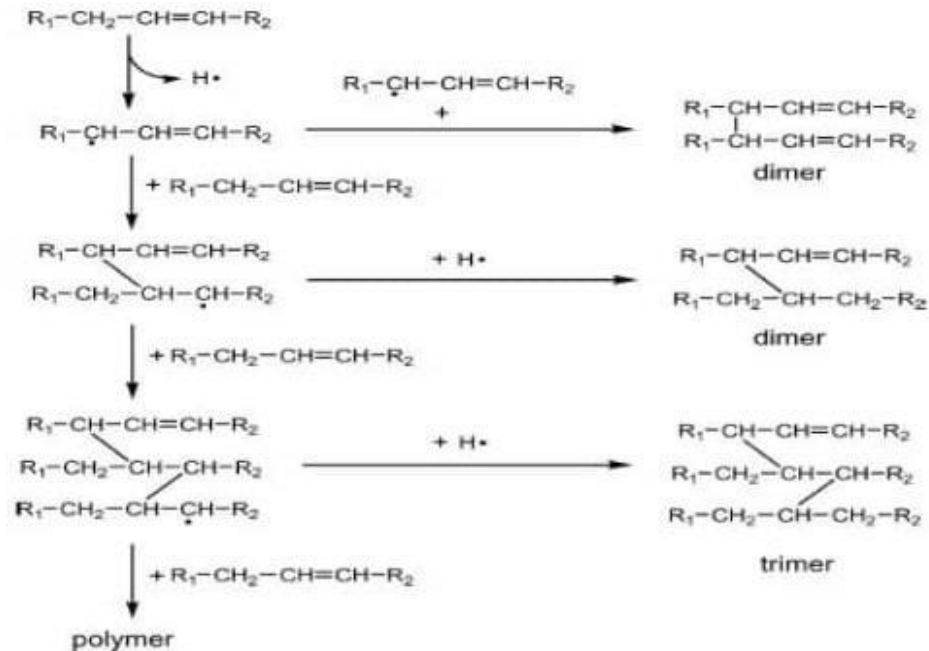


Figure 13 : Réaction de formation des polymères acycliques à partir de l'acide oléique pendant la friture (CHE et MIN, 2007).

II.4.3. Facteurs influents l'oxydation des huiles

L'oxydation d'une huile végétale est inévitable une fois que les acides gras sont extraits des cellules végétales oléifères où ils sont habituellement stockés. Il est donc impossible d'empêcher une huile de s'oxyder. En revanche, il est possible de jouer sur la « cinétique » de cette réaction, c'est-à-dire de réduire sa vitesse pour qu'elle apparaisse le plus tard possible.

II.4.3.1. Activité de l'eau (A_w)

L'activité de l'eau d'un système influence les réactions d'oxydation des lipides. En effet, l'eau permet la mobilisation des substances pro-oxydantes ou anti-oxydantes. En général, une activité d'eau (A_w) comprise entre 0,2 et 0,3 correspond aux vitesses d'oxydation les plus faibles. Ces valeurs correspondent à la formation d'une couche mono-moléculaire d'eau autour des constituants. Par contre, une activité de l'eau (A_w) comprise entre 0,6 et 0,8 correspond aux vitesses d'oxydation les plus grandes. L'oxydation des lipides génère des hydro-péroxydes. (IBOURAHMA et al., 2010).

II.4.3.2. PH

L'influence du pH dans le déroulement de l'oxydation se manifeste par le biais de plusieurs

mécanismes. Premièrement, pour les réactions d'oxydoréductions faisant intervenir des protons (H⁺), le potentiel redox décroît linéairement avec le pH. Un pH acide favorise donc la réaction d'oxydation (*IBOURAHMA et al., 2010*).

II.4.3.3. Abondance d'O₂

La présence d'oxygène augmente la vitesse des réactions d'oxydations des lipides. Lorsque l'énergie est apportée à l'oxygène, celui-ci passe à l'état *singulet* et présente la forme active qui peut oxyder de nombreuses molécules (*VEILLIER et GENO, 2006*).

II.4.3.4. Lumière et les UV

Les UV jouent un rôle d'accélérateur des réactions d'oxydation. Elle intervient dans la photo oxydation qui constitue une voie importante de production d'hydro peroxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo sensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine. Les radiations visibles et ultraviolettes sont les plus actives, elles ont une action catalytique très intense sur la détérioration des AG polyinsaturés (*KAHOULI, 2010*).

II.4.3.5. La température

L'augmentation de la température accélère les phénomènes d'oxydation, Cependant l'oxydation des matières grasses peut se produire même au cours du stockage en froid négatif. En effet, il faut descendre jusqu'à -35°C pour ralentir significativement la cinétique d'oxydation (*DELACHARLERIES et al., 2008*).

II.4.3.6. Nature des acides gras

Les acides gras libres ou estérifiés sous forme de mono ou diglycérides vont s'oxyder à des vitesses différentes et toujours plus rapidement que les triglycérides (*CHOE et MIN, 2006*). Dans les triglycérides l'oxydation des AGPI dépend également de leurs positions sur le glycérol et de longueur de chaîne des acides gras voisins (*ROMAN, 2012*).

II.4.3.7. Métaux lourds

La décomposition des lipides peut être significativement accélérée par la présence des métaux tels que le fer, le cuivre, le manganèse ou le cobalt (*CHEFTEL, 1980*).

II.5. Conséquences de l'oxydation

L'oxydation des lipides a des conséquences néfastes sur la fonctionnalité des matières premières, la qualité sensorielle et nutritionnelle des aliments, et engendre des pertes économiques. La conséquence la plus perceptible de l'oxydation des lipides est l'apparition d'une saveur désagréable souvent qualifiée de rance ; qui modifie les caractéristiques sensorielles des

aliments , donc son appréciation par le consommateur .L'oxydation des lipides conduit également à une modification de la couleur et parfois de la texture , ainsi qu'a des pertes en nutriments et micronutriments essentielles (*CHOE et MIN , 2009*).

II.6. Maîtrise de l'oxydation

FRÄNKEL (2005) mentionne les possibilités suivantes en vue de maîtriser l'oxydation :

- Utilisation des antioxydants.
- protection contre la lumière, l'oxygène et l'humidité grâce à l'emballage.
- modification de la composition en acides gras par des techniques génétiques.
- mélange d'huiles polyinsaturées avec des huiles plus stables.
- Hydrogénation partielle des huiles polyinsaturées.
- Inactivation de pro-oxydants comme les métaux.
- Traitement optimal lors du raffinage pour éliminer les pro-oxydants et limiter les pertes en antioxydants, comme les tocophérols.

II.7. Impact des huiles de friture usagées

II.7.1. Sur la santé du consommateur

L'effet de dégradation des huiles de friture est dû à leur utilisation à plusieurs reprises et au chauffage lent, ainsi que la présence d'oxygène, à ceci s'ajoute le nombre d'insérations dans les constituants de l'huile. Cette dernière a des conséquences néfastes sur le consommateur, si elle contient une certaine concentration de produits toxiques formés (*BOUZZAF et al., 2010*).

Selon le Conseil Supérieur de la Santé (*CSH 7945*) les radicaux libres et le stress oxydatif engendré lors de la friture, peuvent être la cause primaire de plusieurs maladies telles que : cancer, diabète, Alzheimer, athérosclérose et maladies cardiovasculaires.

II.7.2. Sur l'environnement

Certaines personnes se débarrassent de leurs huiles dans les canalisations en les jetant dans les éviers, les WC ou les égouts. Ce geste comporte trois conséquences négatives :

- Un risque de boucher les canalisations puisque les graisses se figent.
- Les dépôts graisseux créent des zones anaérobies conduisant à des effets néfastes.
- Si elles arrivent jusqu'aux égouts, les huiles finiront dans une station d'épuration des eaux usées et compliqueront très fort son fonctionnement ou pollueront des cours d'eau.

(*STAINIER, 2013*).

II.8. Valorisation des huiles de friture

Les huiles de friture utilisées comme matière première dans les processus de cuisson des restaurants, cantines, friteries, industries alimentaires. Les huiles de friture usagées que nous collectons sont valorisées par recyclage à partir d'un traitement de ces déchets gras. Les huiles alimentaires usagées collectées sont régénérées et transformées en matières destinées à la production de plusieurs produits (Production d'énergie, production de biocarburants ou biodiesel ...) (*SITE, 2019*).

III. Antioxydants

Les lipides sont principalement présents dans les aliments sous forme de triglycérides et de phospholipides constitués d'acides gras saturés (AGS), mono insaturés (AGMI) et polyinsaturés (AGPI). Les acides gras insaturés sont sensibles aux réactions de l'oxydation. L'activité antioxydant des composés phénoliques, quant à elle, peut être utilisée pour lutter contre ces réactions indésirables (*O'KEEFE et SARNOSKI, 2017*).

III.1. Définition

Selon CE (2008) les antioxydants peuvent être définis comme des substances capables de prolonger la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations provoquées par l'oxydation

En termes d'aliments, les antioxydants peuvent être définis comme toutes les substances qui sont capables de retarder ou empêcher le développement de la rancidité ou de toute autre détérioration de saveur dans les aliments due à l'oxydation. Les antioxydants retardent le développement des mauvaises odeurs en étendant la période d'induction. L'addition des antioxydants après la fin de cette période tend à être inefficace à retarder le développement de rancidité (*GULCIN, 2011*).

III.2. Mécanisme d'action

Un antioxydant est une molécule naturelle ou synthétique qui est capable d'inhiber le processus de l'oxydation, il peut agir de différentes façons :

- piéger les composés qui initient la réaction radicalaire.
- piéger les ions métalliques tels que le Fe^{2+} .
- Neutraliser l'anion super oxyde pour éviter la formation de peroxydes.
- Terminer la réaction de propagation dans la réaction radicalaire mise en place.
- Réduire la concentration en O_2 .

(*YEHYE et al., 2015*).

Ces modes d'intervention conduisent à classer les antioxydants en deux catégories : les antioxydants dits "primaires" ou "anti radicalaires" qui vont agir directement sur les radicaux lipidiques (mode d'intervention 1), et les antioxydants dits "secondaires" ou "préventifs" qui vont inhiber indirectement les réactions d'oxydations *via* leurs effets sur les initiateurs de l'oxydation lipidique (mode d'intervention 2) (*BERSET, 2006 ; CILLARD et CILLARD, 2006 ; CHOE et MIN, 2009*) La plupart des molécules antioxydants ne sont pas associées à un seul et unique mode

d'intervention et par ailleurs, plusieurs mécanismes peuvent se combiner pour protéger, dans un même milieu, les lipides de l'oxydation (BERSET, 2006 ; LAGUERRE et al., 2007).

III.2.1. Antioxydants primaires

La structure chimique des composés phénoliques leur permet d'être des antioxydants primaires très efficaces : c'est leur principal mécanisme d'action antioxydant. En effet, ils sont capables de céder, par rupture homolytique de la liaison O-H, un atome d'hydrogène aux radicaux peroxydes ROO[•], alkoxydes RO[•] ou alkyles R[•], limitant ainsi les réactions de propagation (ELIAS et DECKER, 2017). Ainsi, les antioxydants sont plus efficaces s'ils sont introduits avant les étapes d'initiation ou de propagation de l'oxydation des lipides puisque ces réactions étant irréversibles, il ne sera jamais possible de revenir vers un état non oxydé des lipides (BERSET, 2006 ; ELIAS et DECKER, 2017). Les antioxydants primaires agissent préférentiellement au niveau des ROO[•] et RO[•] selon les réactions suivantes (TAVADYAN et al., 2007).



Les antioxydants primaires peuvent être aussi d'origine synthétiques, tels que le BHT et BHA, ou d'origine naturelle. C'est le cas par exemple pour le α -tocophérol et des dérivés de l'acide cinnamique (ANTOLOVICH et al., 2002).

III.2.2. Antioxydants secondaires

Les antioxydants secondaires permettent de limiter l'oxydation en ayant un rôle sur les paramètres inducteurs de l'oxydation C'est le cas par exemple de certains composés phénoliques qui possèdent la capacité de complexer des ions métalliques (BERSET, 2006 ; DANGLES, 2006 ; LEOPOLDINI et al., 2011). La classification de ces antioxydants se présente comme suit :

- **Les antioxydants secondaires synergistes** : ce sont des substances qui prolongent la durée de vie des antioxydants primaires, comme par exemple, l'acide ascorbique.
- **Les antioxydants secondaires chélateurs de métaux** : ils piègent les métaux pro-oxydants (fer et cuivre) ; c'est le cas de l'acide citrique et des lécithines qui présentent une efficacité pour des doses d'incorporation faibles, à partir de 50 ppm.
- **Les antioxydants secondaires ayant un rôle spécifique et agissant sur l'oxygène** : le carotène est capable de piéger l'oxygène sous sa forme *singulet* et peut donc intervenir dans le cas d'une oxydation photo-sensibilisée (ROLLAND, 2004).

III.3. Utilisation des antioxydants

-Dans l'industrie chimique : pour éviter le durcissement du caoutchouc ou en métallurgie pour protéger les métaux de l'oxydation.

-Dans l'industrie agro-alimentaire : pour éviter le rancissement des corps gras.

-Dans l'industrie teinturerie : pour éviter l'oxydation des colorants au soufre ou des colorants de cuve lors de la teinture.

III.4. Classification des antioxydants

Les antioxydants peuvent être classés en trois catégories :

- antioxydants naturels
- antioxydants synthétiques
- antioxydants synergistes

III.4.1. Les antioxydants synthétiques

Les antioxydants artificiels ou de synthèse, vu leur efficacité, leur faible cout et leur disponibilité, sont largement utilisés dans les aliments comme additifs dans le but de prévenir la rancidité (GUO *et al.*, 2006). Parmi les antioxydants synthétiques les plus fréquemment utilisés :

-**L'hydroxytoluènebutylé (BHT)** : est un antioxydant utilisé comme conservateurs dans l'industrie agro-alimentaire.

-**L'hydroxyanisolebutylé (BHA)** : est également utilisé dans le domaine agro-alimentaire et possède deux isomères (I) et (II). L'isomère (II) a une activité antioxydant plus élevée que l'isomère (I) (YEHYE *et al.*, 2015).

-**Le gallate de propyle (PG) et la tert-butylhydroquinone (TBHQ)**: Utilisés dans l'industrie alimentaire pour la conservation des aliments (sont ajoutés principalement aux huiles végétales et à la margarine pour les empêcher de rancir et pour préserver leur goût (HAMID *et al.*, 2010) .

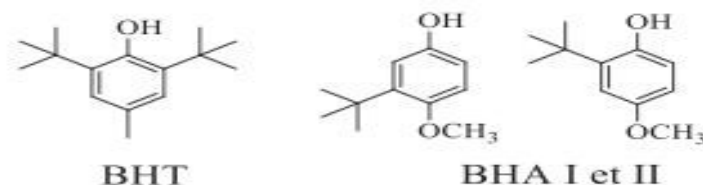


Figure 14 : structure chimique du BHT, BHA I et BHAI (YEHYE *et al.*, 2015)

III.4.2. Les antioxydants naturels

Les plantes constituent des sources très importantes d'antioxydants dont leur efficacité est plus reconnue dans l'industrie agroalimentaire que pour la santé humaine (HELLAL, 2011). La majorité des antioxydants naturels sont les composés phénoliques, et les groupes les plus importants sont les tocophérols, les flavonoïdes et les acides phénoliques (GULÇIN, 2011).

Tableau VII : Exemples de sources naturelles d'antioxydants (BRUNETON, 2009 ; ATTA-UR-RAHMAN et ELSEVIER, 2013 ; TORTORELLO et al., 2014).

Source	Antioxydants
Thé vert <i>Camellia sinensis</i>	Acide gallique, catéchine Epigallocatechine Polyphénols
Romarin <i>Rosmarinus officinalis</i>	1,8-cinéole, α -pinène, acétate de bornyle, camphre Terpénoides et dérivés cétones Acide rosmarinique Polyphénols
Curcuma <i>Curcuma longa</i>	Curcumine Polyphénols
Germe de blé <i>Triticum aestivum</i>	Tocophérols, acide linoléique, acide linoléique Tocophérols, acides gras insaturés
Tournesol <i>Helianthus annuus</i>	α -tocophérols Acide linoléique Tocophérols, acides gras insaturés

III.4.2.1. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques permettent de limiter l'oxydation grâce à leur capacité de complexer des ions métalliques : il s'agit des molécules possédant un noyau catéchol ou deux groupement C=O et O-H coplanaires et proches (BERSET, 2006 ; DANGLES, 2006 ; LEOPOLDINI et al., 2011). Les composés phénoliques sont constitués de trois grandes catégories : les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tanins (BALK et al., 2010).

-Acides phénoliques : Les acides caféiques, sinapiques, férulique et p--coumarique sont

respectivement plus actifs que les acides protocatéchiques, syringique, vanillique et p-hydroxy benzoïque. Les graines de tournesol sont riches en acide chlorogénique (47 % des composés phénoliques totaux), mais d'autres acides phénoliques sont également détectés (acides caféique et procatéchique en particulier) (RAMLI, 2010).

-Les flavonoïdes : Le flavonoïde est une classe majeure de composé poly phénolique et se trouve principalement dans légumes, fruits, céréales, graines, feuilles, fleurs, écorces, etc. comme le gingembre et le curcuma, sont également de bonnes sources de composé poly phénolique, par exemple le gingérol est obtenu à partir des rhizomes de gingembre, tandis que la curcumine est le principal composant bioactif du curcuma et est connu pour posséder une bonne activité antioxydant (BISWAS *et al.*, 2005).

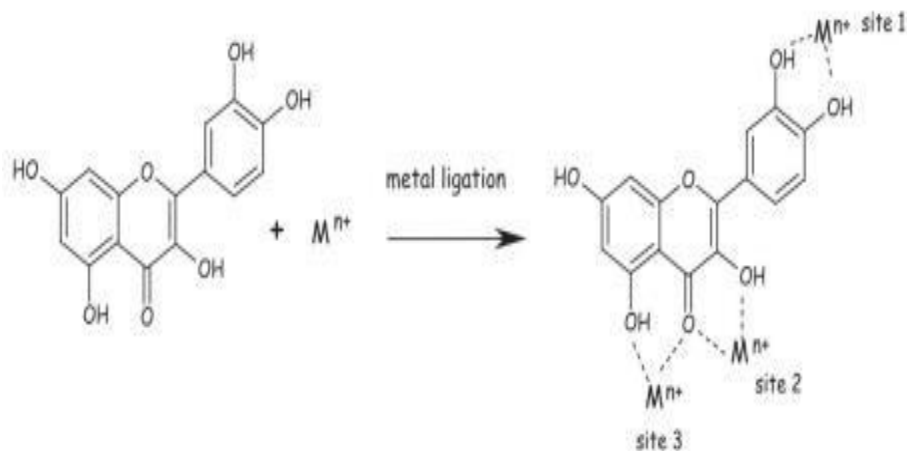


Figure 15 : Sites potentiels de chélation des métaux chez les flavonoïdes (LEOPOLDINI *et al.*, 2011).

III.4.2.2. La vitamine E

La vitamine E est composée d'une ou de plusieurs substances de nature phénolique appelées tocophérols ou tocotriénols. Sa grande solubilité dans les huiles et les graisses fait d'elle le meilleur antioxydant naturel lipidique. Pour les huiles végétales, il y a une corrélation positive entre l' α -tocophérol et l'acide linoléique et probablement entre le γ -tocophérol et l'acide linoléique (SEBEI *et al.*, 2007).

La vitamine E est un antioxydant naturel, dont l'être humain est incapable de synthétiser et doit être apportée par l'alimentation (COHEN, 2002 ; PASTRE, 2005 ; BARUS, 2008).

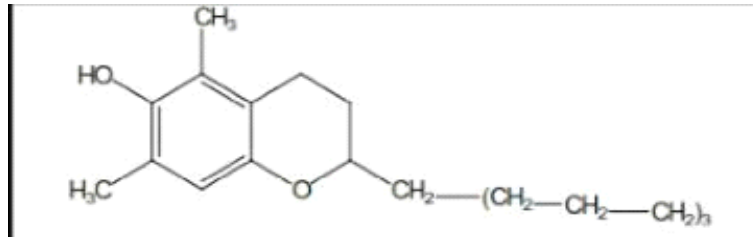


Figure 16 : structure de la vitamine E (DIARRA, 2006).

III.4.2.3. Caroténoïde

Le caroténoïde se compose de β -carotène, lycopène, de lutéine et de zéaxanthine. Ils sont des composés colorés trouvés dans les fruits et légumes. On trouve du β -carotène principalement dans les aliments de couleur radis-orange-vert, y compris les carottes, les patates douces, abricots, potiron, mangues et cantaloup avec quelques légumes verts et feuillus, y compris le chou vert, les épinards et le chou frisé (HAMID *et al.*, 2010). La lutéine est surtout connue pour son rôle dans la protection de la rétine contre l'action nocive des radicaux libres et prévient également l'athérosclérose (SIKORA *et al.*, 2008).

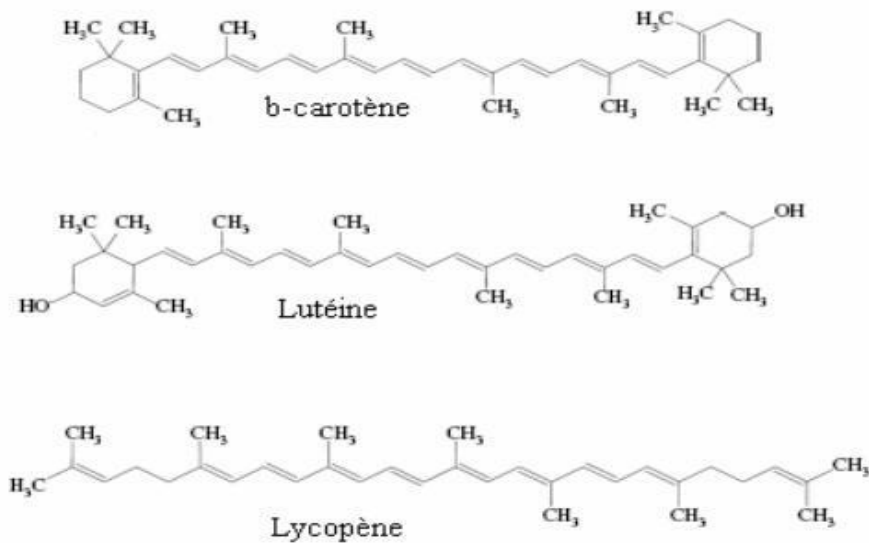


Figure17 : structure des caroténoïdes (SMIRNOFF, 2005).

III.4.3. Les antioxydants synergiques

Les antioxydants synergiques sont des substances qui ne sont guère actives en tant qu'antioxydants, et dont les propriétés apparaissent surtout en présence des autres antioxydants. Il

en est ainsi des lécithines, des acides citrique et tartrique, des acides aminés, de certains flavonoïdes. Leurs propriétés peuvent s'expliquer par un effet chélatant de métaux comme le fer ou le cuivre, dont on connaît bien l'effet pro-oxydant à faible dose (MARIE-CLAUDE, 2004).

III.5. Les propriétés des principaux antioxydants

L'antioxydant alimentaire idéal doit être facilement incorporable, efficace à faible dose, non toxique, n'entraîne ni coloration, ni odeur, ni saveur indésirable, soluble dans les lipides, résiste aux processus technologiques et reste stable durant le chauffage sans apporter de changement remarquable sur la qualité de l'aliment par rapport à une longue durée de stockage (KAHOULI, 2010). Le tableau VIII montre quelques propriétés des principaux antioxydants

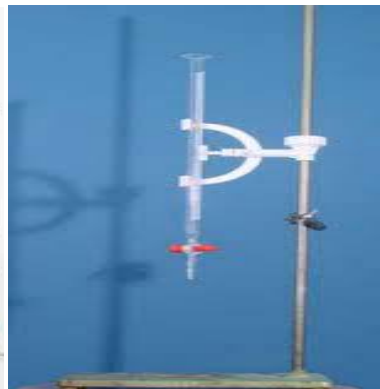
Tableau VIII : les propriétés des principaux antioxydants (MULTON, 2002).

Nature	Solubilité	Stabilité à la chaleur	Remarque
Tocophérol	Liposoluble	Stable	Présent naturellement dans les huiles végétales, vitamines E synergie avec l'acide ascorbique
Acide ascorbique	Hydrosoluble	Peu stable	
Acide érythorbique	Hydrosoluble	Peu stable	
Palmitate d'ascorbyle	Peu liposolubles	Peu stable	
BHA	Très liposolubles	Très stable	Action de transfert, synergie avec BHT et gallate
BHT	Liposoluble	Stable	Synergie avec BHA formation de colorations jaunes en présence de fer
Gallate	Moyennement liposolubles	Thermosensible	Formation de colorations bleues avec le fer en présence d'eau
TBHQ	Très liposolubles	Très stable	Peu volatile, sensible au PH

Etude expérimentale



Matériel et méthodes



I. Objectif de l'étude

Le but de cette étude expérimentale consiste à évaluer le degré de résistance d'une marque d'huile végétale raffinée à la thermo-oxydation lors de son chauffage à 180°C pendant une durée de 8 heures en continue.

Cette huile est dénommée « Fleurial » (*figure 18*) ; elle est fabriquée par le groupe industriel *spa Cévital* de *Bejaïa, Algérie*. Cette huile est 100% tournesol ; la principale particularité de cette huile est sa forte teneur en un acide gras essentiel, l'acide linoléique ; elle est aussi riche en vitamines A, D et E. Elle est utilisée dans la cuisson et les fritures.

II. Conduite expérimentales

II.1. Choix de l'huile

Notre choix a porté sur l'huile la plus répandue sur le marché et la plus utilisée dans la cuisson et les fritures, même si son prix est plus élevé que les autres huiles raffinées. Cette huile a été achetée dans le commerce à *Freha* ; elle est conditionnée dans un emballage en matière plastique (PET) de 4litres ; l'échantillon d'huile est entreposé au réfrigérateur réglé à +4°C jusqu'à la réalisation de l'expérience.



Figure 18 : huile de tournesol « Fleurial »

Les caractéristiques portées sur les étiquettes des emballages de chaque huile sont intégrées dans le *tableau IX*.

Tableaux IX : Caractéristiques de l’huile de tournesol « Fleurial »

Dénomination	Composition	Conseil d’utilisation	Date d’utilisation
Fleurial	-100% tournesol -Riche en OMEGA 6 -Riche en vitamines A, D, et E.	-Mettre la bouteille à l’abri de la lumière, du soleil, et des sources de chaleur. -renfermer la bouteille après chaque utilisation -éviter de laisser fumer l’huile et de renouveler la totalité du bain après une dizaine de friture -température maximale conseillée : 180 c°	F : 21-05-2021 E : 20-05-2023

II.2. Procédure de chauffage

Pour que la température reste la même tout au long de ce traitement thermique, on a choisi un mode de chauffage électrique par l’utilisation d’une friteuse électrique de marque « ARCODYM », model XJ-6K116, de 1200 W (*figure 19*), d’une contenance de 1,2 litres, en acier inoxydable, et protégée contre la surchauffe ; elle possède une fonction de contrôle manuel de la température. Cette friteuse comporte un couvercle amovible.

Un volume de 1,2 litres d’huile a été transvasé dans cette friteuse et aussitôt fermée ; la température a, ensuite, été réglée à 180°C, soit la température de friture. Après un temps d’attente de 15 minutes, le chronomètre est enclenché ; ce temps d’attente permet à l’huile d’atteindre la température souhaitée.

Ce traitement thermique est réalisé en continue pendant une durée de 8 heures durant laquelle la friteuse a été maintenue fermée au cours de ce long processus thermique ; des échantillons ont été prélevés à des temps réguliers pour les analyser.



Figure 19 : friteuse électrique « ARCODYM »

II.3. Echantillonnage

Après chaque deux heures de traitement thermique, un volume de 200ml d'huile est prélevé après homogénéisation du bain. L'huile prélevée est mise aussitôt dans des flacons en verre, recouverts de papier aluminium (*figure 20*) ; après refroidissement à la température ambiante, l'huile prélevée est conservée dans un réfrigérateur réglé à +4°C.



Figure 20 : les échantillons d'huile « Fleurial » analysés.

Les échantillons ainsi obtenus ont fait l'objet de plusieurs analyses pour suivre l'évolution de sa qualité, et par conséquent mettre en évidence la stabilité ou la sensibilité de cette huile lors de ce traitement thermique. Certaines de ces analyses n'ont pas été effectuées à cause de l'indisponibilité du matériel et de certains réactifs.

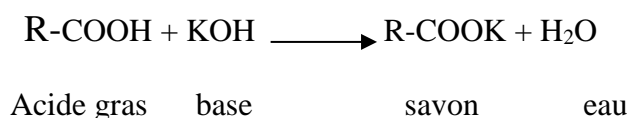
III. Analyses physico-chimiques

Pour évaluer le degré de résistance ou de sensibilité de l'huile « Fleurial » au cours de son chauffage, une série d'analyses physico-chimiques ont été effectuées sur les échantillons de cette huile : l'acidité, indice de peroxyde, la viscosité, l'humidité, la densité et l'indice d'iode ont été évaluées sur les huiles à l'état frais et sur les huiles prélevées à différents temps de ce traitement thermique.

III.1. Analyses chimiques

III.1.1. Acidité AFNOR-NF T60-204,1988).

L'acidité est l'expression conventionnelle en pourcentage d'acide gras libre selon la nature du corps gras. Généralement, l'acidité est estimée selon le taux d'acide oléique pour l'ensemble des CG. La détermination de l'acidité a une grande importance dans la mesure où elle permet de mesurer le degré d'altération (hydrolyse des triglycérides) de la matière grasse. Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres à l'aide d'une solution de KOH en présence de phénolphaléine comme indicateur coloré (*Annexe 01*), selon la réaction suivante :



L'acidité est donnée par la formule suivante :

$$A\% = \frac{V \cdot N \cdot m}{10 \cdot M}$$

Soit :

A : acidité exprimée en pourcentage ;

V : volume en (ml) de la solution KOH utilisée pour le titrage ;

N : normalité de la solution KOH qui égale à 0.1 N ;

m : masses-en (g) de la prise d'essai ;

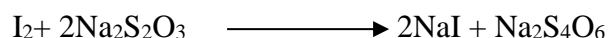
M : masse molaire de l'acide oléique (282.5g/mol).

III.1.1.2. Détermination d'indice de peroxyde (AFNOR NF T60-220,1988).

L'indice de peroxyde est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode.

Le principe de cette méthode consiste à un traitement d'une quantité d'huile en solution dans l'acide acétique et le chloroforme, par une solution d'iodure de potassium (KI).

Le titrage d'iode libéré se fait par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 0.01N en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré (Annexe 02), selon la réaction suivante :



L'indice de peroxyde est donné par la formule suivante :

$$I_{p(\text{meqO}_2/\text{Kg})} = \frac{N \times (V - V_0)}{m} \times 10^3$$

Soit :

IP : indice de peroxyde en milliéquivalent d'oxygène actif/ Kg d'huile.

m : masse en gramme de la prise d'essai ;

V : Volume en ml de KOH utilisé pour le titrage

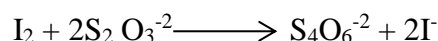
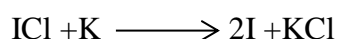
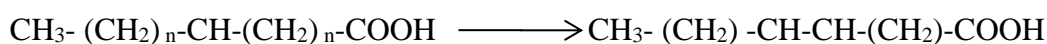
V0 : volume de la solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée pour l'essai à blanc en ml.

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0.01 N).

III.1.1.3. Détermination d'indice d'iode (AFNOR-NFT60-203).

L'indice d'iode (I_i) est la quantité de l'iode en gramme fixée par 100g de corps gras. Le principe consiste d'ajouter une solution de mono chlorure d'iode dans un mélange d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone.

Après un temps de réaction donné (30min), on détermine l'excès d'halogène par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau distillée, puis par titrage de l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Les réactions qui se passent sont les suivantes :



L'indice d'iode est exprimé par :

$$I_i(\text{gI}_2/100\text{g}) = N(V_0 - V) \times 12.69/P$$

Soit :

Ii : indice d'iode ;

V0 : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc en ml ;

V : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode en ml ;

N : normalité de thiosulfate de sodium ;

P : poids en gramme de la prise d'essai

12.69 : masse d'iode correspondant à 1ml de thiosulfate de sodium pour 100g de corps gras.

III.2. Analyses physiques

III.2.1. Détermination de la densité à 20°C (AFNORNFT606-21,1984)

La densité relative à 20°C (D20) d'une huile ou d'une graisse est le quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de ce corps gras à une température (°C) par la masse de même volume d'eau distillée à 20°C.

La densité est déterminée en pesant dans une éprouvette de 5 ml le même volume d'eau et d'huile prises à la même température. La densité est exprimée par la relation suivante

$$D = \frac{m_1 - m}{m_0 - m}$$

Soit :

m : poids du bécher vide ;

m1 : poids du bécher pleine d'huile ;

m0 : poids du bécher pleine d'eau.



Figure 21 : balance de précision (photo originale)

III.2.2. Détermination de l'humidité (AFNOR NF T606-201,1984)

La teneur en eau et en matière volatile d'un CG est définie comme étant la perte de masse subit par ce produit après son chauffage à 103±2°C pendant un temps suffisamment court pour éviter l'oxydation, mais suffisamment long pour permettre l'élimination totale de l'eau.

Le principe consiste à chauffer une prise d'essai à 103±2°C dans une étuve pendant 1 heure de temps (l'élimination complète de l'eau). La teneur en eau est donnée par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

Soit :

m0 : masse en gramme de la boîte de pétrie

m1 : masse en gramme de la boîte de pétrie et de la prise d'essai ;

m2 : masse en gramme de la boîte de pétrie et du résidu de la prise d'essai après chauffage



Figure 22 : étuve (photo originale)

III.2.3. Détermination de la viscosité

La viscosité est définie comme étant le coefficient de frottement intramoléculaire. C'est la mesure du temps que nécessite une balle en métal pour s'écouler dans un capillaire d'un viscosimètre rempli d'huile. La viscosité est exprimée par la formule suivante :

$$\mu(C. po) = K(\rho_f - \rho)t$$

Soit :

μ : La viscosité en Centpoise

ρ_f : La densité de la balle de métal qui est égale à 8,02 g/ml ;

ρ : Densité de l'huile ;

t : Le temps de descente en minute ;

K : Constante du viscosimètre qui est égale à 35.



Figure 23 : viscosimètre à bille (photo originale)

IV. Analyses statistiques

Le traitement statistique des résultats d'analyses physico-chimiques obtenues dans notre étude (densité, acidité, indice de peroxyde...etc.) est réalisé grâce au logiciel Stat box. C'est une analyse de la variance à deux facteurs de variabilité étudiés (le temps de chauffage et la marque d'huile utilisée).



Résultats et discussion

I. Analyses physico-chimique

Durant cette étude, l'huile de marque « Fleurial » a été soumise à un traitement thermique de 180°C pendant 8 heures en continue dans une friteuse électrique fermée, sans incorporation d'aliments. C'est une huile raffinée 100% tournesol commercialisée par le groupe industriel « Cevital ».

Pour rappel, cette huile est utilisée dans la préparation des aliments frits par des ménages et dans des industries alimentaires. Elle est particulièrement riche en acides gras polyinsaturés ; *SADOUDI et al, (2017)* ont dosé ces AGPI à 64,769 et 64,442% d'acide linoléique.

Dans la présente étude, des analyses physico-chimiques ont été réalisées sur des échantillons d'huile chauffée prélevés à des intervalles de temps réguliers pour suivre les modifications induites sur ces critères suite à ce traitement thermique appliqué.

I.1. Analyses chimiques

I.1.1. Acidité

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'Hydroxyde de Potassium (KOH) nécessaires pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme de matière grasse ; tandis que l'acidité d'un corps gras est le pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement en acide oléique (*HOUNBA et al., 2016*). Les valeurs des échantillons dans notre étude expérimentale sont intégrées dans le *tableau X*.

Tableau X : Evolution de l'acidité de l'huile au cours du chauffage

Temps de Chauffage (h)	Acidité (A%)
T ₀ = 0	0.169 ±0.05
T ₁ = 0.5	0.339±0.00
T ₂ = 2	0. 339±0.00
T ₃ = 4	0.452 ±0.00
T ₄ = 6	0.508±0.05
T ₅ = 8	0.508±0.05
% augmentation	49,85%

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

L'acidité de l'huile fraîche analysée dans notre étude a été estimée à 0,169%. Cette valeur est inférieure à celle enregistrée par *BENAISSA (2017)* ayant analysé la même marque d'huile « Fleurial ». Par contre, elle est identique à celle enregistrée par *CHELOUCHE et SMAIL (2017)* ayant analysé la marque « Fleurial ».

Résultats et discussion

D'après les résultats obtenus, l'acidité d'huile fraîche utilisée est conforme à la norme algérienne (NA-1169-1990), qui exige une valeur de l'acidité inférieure à 0.20%.

Les liaisons insaturées des AGL de l'huile réagissent avec l'oxygène de l'air pour former des produits d'oxydation responsables du rancissement de cet aliment gras. Ces deux phénomènes sont la cause des deux principales formes d'altération des corps gras alimentaires (acidification et oxydation) (KONDRATOWICZ et OSTASZ, 2000).

Selon BONNEFIS (2005), les AGL ont tendance à s'oxyder beaucoup plus rapidement surtout lorsqu'ils sont insaturés. C'est pourquoi, l'acidification est accompagnée de l'oxydation. Les résultats obtenus dans notre étude sont illustrés par la figure 24.

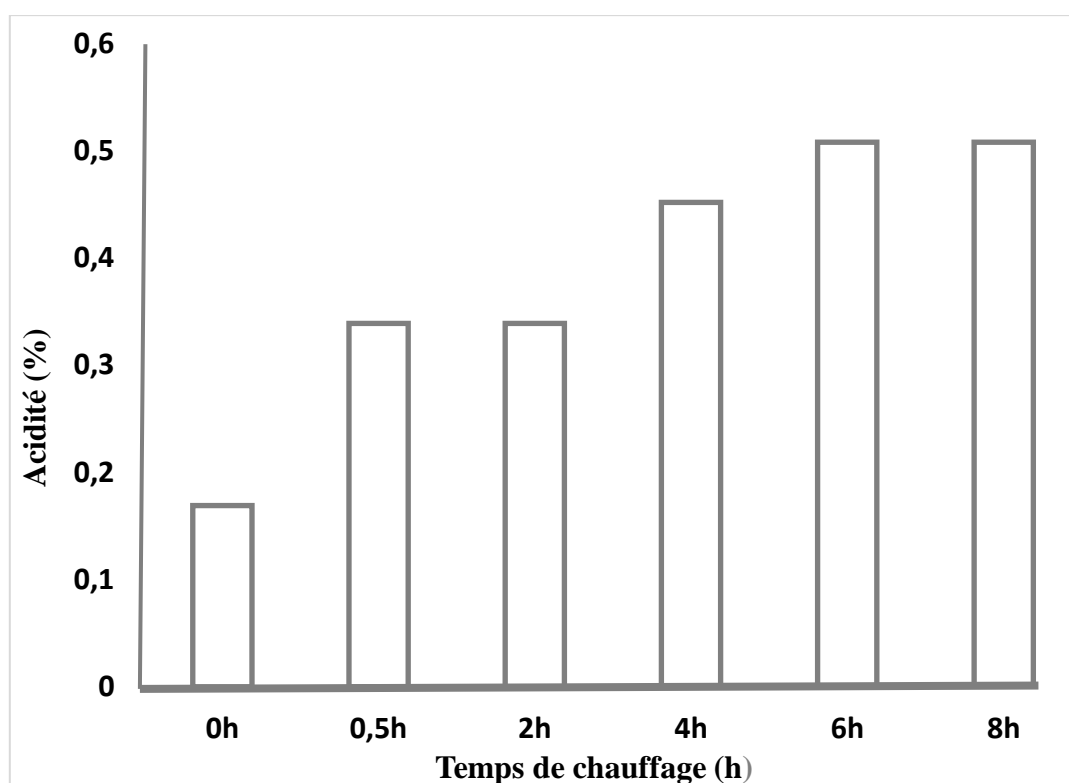


Figure 24 : Evolution de l'acidité de l'huile en fonction du temps de chauffage.

Les résultats obtenus durant notre expérimentation, et qui sont représentés par la figure 24 montrent une augmentation de façon hautement significative de cet indice chimique au fur et à mesure que le temps de chauffage augmente. L'acidité augmente de 0,339% au premier chauffage (T1) et atteint une valeur maximale après 8h ; la valeur notée est de 0,508%. Le pourcentage d'augmentation de l'acidité est de 49,85% de 49,85%.

AMARI et KHELIFA (2017) ayant analysé trois marques d'huiles « Oléor » et « Elio » et « Labelle » pour lesquelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 0,848 ; 0,735 et 0,904% après 8 heures de traitement thermique. Avec un pourcentage d'augmentation de l'acidité est de 114 ; 116 et 128 % respectivement pour les huiles chauffées « Oléor » et « Elio » et « Labelle ».

La variation d'acidité de l'huile « Fleurial » (100% tournesol), comparée aux huiles « Labelle » ; « Oléor » (100% soja) et « Elio » (80% soja et 20% tournesol) pourrait être due aux types de raffinage utilisés. Elle dépend aussi de plusieurs facteurs, notamment la qualité des graines oléagineuses, conditions de stockage de ces graines, leur conditionnement, mode d'extraction, transport de l'huile brute.

Selon *TCHIEGANG-MEGUENI (2003)* une faible valeur d'acidité caractérise la pureté et la stabilité d'une huile à la température ambiante. Ainsi, le raffinage de l'huile de tournesol serait plus aisé que le raffinage de l'huile de soja.

Nos valeurs obtenues sont également inférieures à celles obtenues par *BOUCHAIR et TOURECHE (2009)* ayant analysé la même marque d'huile, mais avec incorporation d'aliment ; la valeur notée est de 3,51% après 3h et 30 min de friture. Ainsi, la friture semble accélérer l'acidification de l'huile, à cause de l'action combinée de la chaleur et de l'eau apportée par l'aliment à frire.

D'après tous ces résultats, on suggère que la différence de l'acidité entre l'huile chauffée sans aliment et l'huile chauffée avec l'aliment (friture), pourrait être due à l'activité de l'eau provenant de la pomme de terre. En effet, l'acidification d'une huile serait due à la réaction d'hydrolyse des TAG ; ce processus peut être favorisé par la chaleur et l'eau contenue dans l'huile même sous forme de traces (*IQBAL et BHANGER, 2007*).

Selon *POKORNY (1989)* l'eau hydrolyse l'huile plus vite que la chaleur. Néanmoins, l'action catalytique de l'eau est accentuée par le chauffage.

L'augmentation de l'acidité de notre huile peut être expliquée par le déroulement du processus hydrolytique durant le chauffage. Selon *BOUREGHDA et al., (2013)* l'acidification de l'huile est due à la libération continue d'AGL.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un facteur qui est le temps de chauffage (*Annexe 7*). Le temps de chauffage agit d'une façon hautement significative ($p=0,00704$) sur l'acidité de l'huile utilisée dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 2 groupes homogènes (*A, et B*) (*Annexe 8*).

I.1.2. Indice de peroxyde

L'oxydation des huiles commence après que les graines soient cueillies, et continue pendant le stockage des fruits et leur traitement. En présence de certains facteurs (lumière, eau, air, chaleur, traces de métaux...), les huiles peuvent s'oxyder.

Cette oxydation conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes (ou hydroperoxydes) par fixation d'une molécule d'oxygène sur le carbone situé en position α par rapport à une liaison éthylénique des acides gras insaturés constitutifs des glycérides (*GHARBY*

et al, 2015). Si l'oxydation se poursuit, des produits secondaires en particulier les aldéhydes et les cétones se forment, et sont à l'origine de l'apparition du goût désagréable d'une huile.

L'indice de peroxyde permet d'évaluer le degré d'oxydation des AGI de la MG (rancissement). Plus celui-ci est élevé, plus la MG 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. L'IP sert également à évaluer l'état de conservation d'une MG au cours de son stockage, et à évaluer la quantité de peroxydes présents dans l'huile (JUDDE, 2004).

La majorité des AG libérés suite à l'hydrolyse des triglycérides sont oxydés partiellement au cours de la friture en peroxydes (BONNEFIS, 2005). Les résultats obtenus dans notre étude sont groupés dans le *tableau XI*.

Tableau XI : Résultats de la détermination de l'indice de peroxyde (meq d'O₂/Kg d'huile).

Temps de chauffage (h)	IP (meq. O ₂ /kg)
T ₀ = 0	1.6±0.00
T ₁ =0.5	12 ±0.00
T ₂ = 2	13,75±0.05
T ₃ = 4	14 ±0.0
T ₄ = 6	14,75±0.05
T ₅ =8	12±0.00
% d'augmentation	821,87%

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

D'après ces résultats, l'indice de peroxyde de l'huile fraîche analysée dans notre étude a été estimé à 1,6 meq O₂/kg. Cette valeur est inférieure à la norme ISO 3960 qui exige une valeur maximale de 10 meq O₂/Kg d'huile ; elle est, également, nettement inférieure à celle obtenue par BENAÏSSA (2017) ayant analysée la même marque d'huile « Fleurial » pour laquelle la valeur enregistrée est de 6,90 meq O₂/Kg d'huile.

CHELOUCHE et SMAÏL (2017) ont enregistré une valeur de 6 meq d'O₂/Kg d'huile de la même marque ; cette valeur est nettement supérieure à celle obtenu dans notre étude.

AMARI et KHELIFA (2017) ont enregistré des valeurs de 1,75 ; 1,7 et 2,5 meq d'O₂/Kg respectivement pour les huiles thermo-oxydées « Elio » ; « Labelle » et « Oléor » ; ces valeurs sont supérieures à celle obtenu dans notre étude.

Certains facteurs comme les conditions d'extraction, de conditionnement et le transport peuvent être la cause de production des peroxydes dans des huiles fraîches. De plus, les

conditions de récolte, de raffinage et de stockage, etc. peuvent, également, être à l'origine de la formation des peroxydes dans l'huile fraîche.

Selon *CONSTANTIN (2000)* ; *O'BRIEN (2009)* la formation de ces peroxydes pourrait être influencée par : la présence de l'oxygène de l'air (O_2), l'action de la chaleur (effet combiné de la température et du temps de chauffage) et la destruction de tocophérols, présents dans l'huile, qui jouent un rôle d'antioxydant.

Une diminution plus au moins accélérée de cet indice est notée vers la fin du traitement thermique. Le pourcentage de diminution est de 18,64%. Elle se traduit par la transformation des peroxydes en aldéhydes et en cétones volatiles.

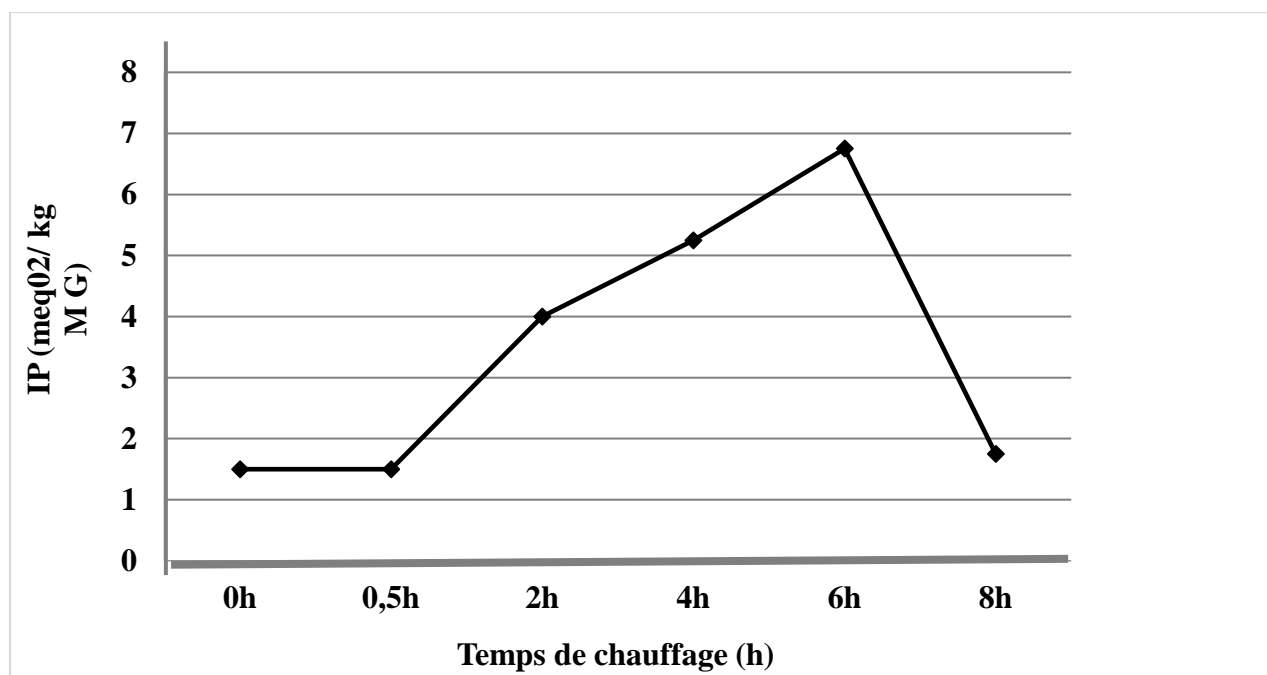


Figure 25 : Evolution de l'indice de peroxyde au cours de chauffage.

Selon cette *figure*, l'allure de la variation de l'indice de peroxyde peut être subdivisée en deux phases séquentielles : une augmentation suivie d'une diminution.

Durant la première étape, Les valeurs de l'indice de peroxydes augmentent de façon continue et d'une façon très hautement significative jusqu'à la sixième (6^{ème}) heure de chauffage en donnant un indice maximal de 14,75 meq. *AMARI et KHELIFA (2017)* ont enregistré une valeur maximale (10,5meq) au quatrième (4^{ème}) chauffage réalisé avec l'huile « Oléor » (100% Soja).

Cette variation peut s'expliquer par le fait que les AGL s'oxydent plus rapidement lorsqu'ils sont insaturés. Ceci montre bien la grande sensibilité de notre huile aux températures élevées.

CLERGE et al (2004) suggèrent que la phase d'augmentation correspondrait à la phase d'initiation de l'oxydation donnant des hydroperoxdes ; par contre, la diminution de l'indice de

peroxyde serait la conséquence de la décomposition des peroxydes pour la formation des produits secondaires de l'oxydation.

La vitesse de la réaction d'oxydation d'une huile soumise à un traitement thermique étant liée à la concentration en peroxyde de cette huile à l'état frais. De manière générale, l'oxydation est plus marquée dans le cas des huiles stockées à température ambiante. Ceci peut s'expliquer par l'effet de la lumière et de la disponibilité de l'oxygène.

A la deuxième étape, La valeur de l'indice de peroxyde diminue à la huitième heure de chauffage ; la valeur enregistrée chute à 12 meqd'O₂/Kg AMARI et KHELIFA (2017) ont enregistré une diminution très hautement significative de l'IP de l'huile de la marque d'huile « Elio » (80% soja et 20% tournesol) au quatrième chauffage (6h) ; la valeur enregistrée est de 10,5 meq O₂/kg.

L'indice de peroxyde augmente pour atteindre un pic puis diminue avec l'état d'oxydation avancée. Cette diminution se traduit par la transformation des hydro peroxydes en divers composés secondaires d'oxydations telles que les aldéhydes et les cétones, responsables du goût et des odeurs rances. Ce mécanisme est illustré dans la figure 26

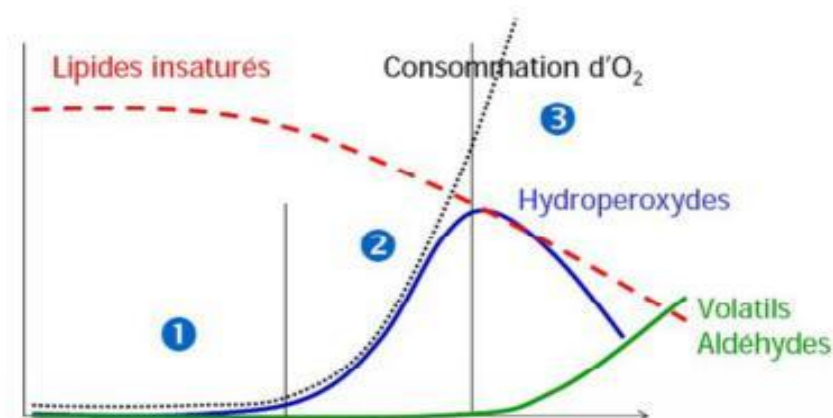


Figure 26 : cinétique de la peroxydation des lipides (COJOCARU, 2010).

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un facteur qui est le temps de chauffage (Annexe 9). Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0,00002$) sur l'indice de peroxyde de l'huile utilisée dans notre étude Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 3 groupes homogènes (A, B, et C) (Annexe 10).

I.1.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est un moyen de mesurer le degré d'insaturation des acides gras contenus d'une huile. Il renseigne comme l'indice de peroxyde sur le degré d'oxydation des CG.

Résultats et discussion

Plusieurs travaux indiquent que la vitesse d'oxydation augmente dans les huiles les plus insaturées (MILANEZ *et al.*, 2014). De plus, plus une huile est insaturée, plus son indice d'iode est élevé. Les valeurs de cet indice enregistrées sur l'huile à l'état frais et après avoir subi un traitement thermique sont portées dans le *tableau XII*.

Tableau XII : Résultats de la détermination de l'indice d'iode (g d'iode/100g d'huile)

Temps de chauffage (h)	Indice d'iode (g d'iode / 100g d'huile)
T ₀ =0	124,362 ±0.200
T ₁ = 0.5	122,141±0.200
T ₂ =2	117,699 ±0.05
T ₃ =4	111 ,037 ±0.700
T ₄ =6	109,768±0.55
T ₅ =8	106,278 ±0.500
% de diminution	14,54%

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

La valeur de l'Ii enregistrée sur l'huile fraîche « Fleurial » est conforme à la norme nationale comprise entre 120 – 143 g I₂/100g d'huile ; Cependant, elle est légèrement inférieure à celle notée par SADOUDI *et al.*, (2014) qui a obtenu une valeur de 125,84 g I₂/100g d'huile de la même marque.

CHELOUCHE *et* SMAIL (2017) ; HAFFAF *et* LARDJANE (2018) ont enregistré des valeurs inférieures, qui sont respectivement de 118,02 ; 109,012 g I₂/100g.

La valeur de l'Ii enregistrée sur l'huile fraîche étudiée, est supérieure à celles trouvées par AMARI *et* KHELIFA (2017) sur trois marques d'huiles « Elio » ; « LaBelle » et « Oléor » pour lesquelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 122,459 ; 121,507 et 120,555g I₂/100g.

Selon KPROVIESSI *et al.*, (2004), ces différences seraient dues à la composition différente en acides gras de ces huiles, et ainsi aux nombre d'insaturation. En effet, l'huile de soja contient 13% d'AGS et 78% d'AGI, tandis que l'huile de tournesol renferme 90% d'AGI dont 60% d'AGPI et seulement 10% d'AGS (SADOUDI *et al.*, 2014).

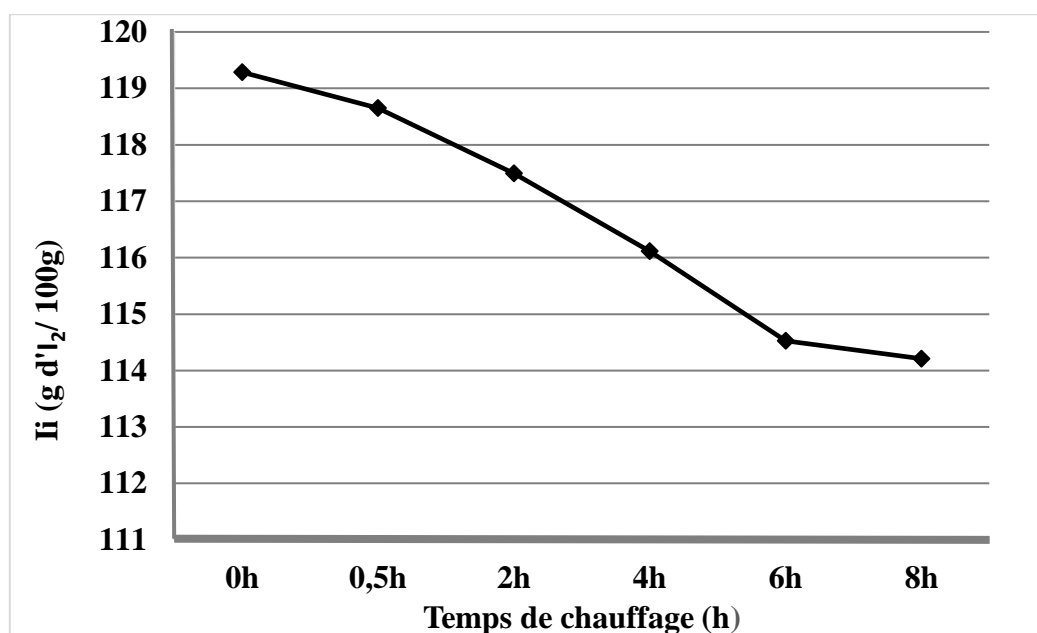


Figure 27 : Evolution de l'indice d'iode en fonction du temps de chauffage.

D'après la *figure 27*, l'indice d'iode de l'huile diminue de façon très hautement significative au fur et à mesure que le temps de chauffe avance. Cet indice diminue d'une valeur de 125,362 g I₂/100 g d'huile jusqu'à 106,278 g I₂/100 d'huile après 8 heures de chauffage, avec un pourcentage de diminution de 15%. Par contre, les valeurs enregistrées par *AMARI et KHELIFA (2017)* après 8h de chauffage sont de 111.038, 116.114 et 115.797 respectivement pour les huiles « Elio », « Labelle » et « Oléor ». Les pourcentages de diminution du nombre d'insaturations de ces huiles sont inférieurs. Ceci témoigne de la forte peroxydation de l'huile de tournesol testée dans notre étude par rapport aux autres huiles à base de soja. L'huile de tournesol est plus insaturée que l'huile de soja ; ainsi, plus les AG sont insaturées, plus leur oxydation est plus facile.

Selon *SANCHEZ-GIMENO et al, (2008)*, l'indice d'iode est inversement proportionnel au nombre de fritures ; ceci est due la formation de produits oxydés suite aux réactions qui se produisent au niveau des insaturations, diminuant ainsi leur nombre dans les chaînes hydrocarbonées.

Cette diminution serait la conséquence des réactions d'oxydations et de polymérisation qui se produisent au cours de fritures. C'est la raison pour laquelle, l'indice d'iode est considéré comme un bon indicateur du degré d'altération des huiles (*MILLER et WHITE, 1988*).

L'abaissement de l'indice d'iode est le reflet d'une diminution sensible de l'insaturation globale de l'huile dégradée. Cette destruction résulterait de l'action combinée de la chaleur (favorisant les réactions de polymérisation) et de l'oxygène (favorisant les réactions d'oxydation) sur les doubles liaisons des AGI de l'huile fraîche *GERTEZ (2008)*. Plus une huile

est insaturée, plus la perte en AGI est importante et par conséquent une diminution du nombre de doubles liaisons des chaînes hydrocarbonées.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un facteur : le temps de chauffage (*Annexe 11*). Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0,00001$) sur l'indice d'iode de l'huile de table utilisée dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 5 groupes homogènes (*A, B, C, D, et E*), (*Annexe 12*).

I.2. Analyses physiques

I.2.1. La densité

C'est l'un des critères de pureté qui indique la présence de corps étrangers. La masse volumique renseigne sur le groupe auquel appartient une huile. Les résultats de la densité de l'huile utilisée dans notre étude sont portés dans le tableau *XIV*

Tableau XIII : Résultats de la mesure de la densité de l'huile « Fleurial » (20°C/eau à 20°C).

Temps de chauffage(h)	Densité
T ₀ =0	0,914±0.00
T ₁ = 0.5	0,924 ±0.03
T ₂ =2	0,922±0.011
T ₃ =4	0,937±0.016
T ₄ =6	0,945±0.034
T ₅ =8	0,956±0.011

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

Cette valeur est supérieure à celles trouvée par *AIT GANA et AZZOUNE (2019)* ; *SADOUDI et al., (2014)* ayant analysé la même marque d'huile « Fleurial » ; les valeurs enregistrées ont été respectivement de 0,911 et 0,910. Cependant, *HAFFAF et LARDJANE (2018)* ; *BENAISSA (2017)* ont enregistré des valeurs plus élevées 0,914 et 0,917 sur la même marque d'huile. Les huiles 100% soja de marques « Labelle » et « oléor » analysées par *AMARI et KHELIFA (2017)* ont des valeurs de densité inférieures (0,880 et 0,873) à l'huile 100% tournesol analysée dans notre étude.

Il a été admis que les densités des huiles fraîches diffèrent légèrement entre les types d'huile, ces différences sont dues à des différences dans la composition (*FORMO et al., 1979*). Les résultats de l'évolution de la densité de notre huile « Fleurial » au cours de chauffage sont illustrés par la *figure 28*.

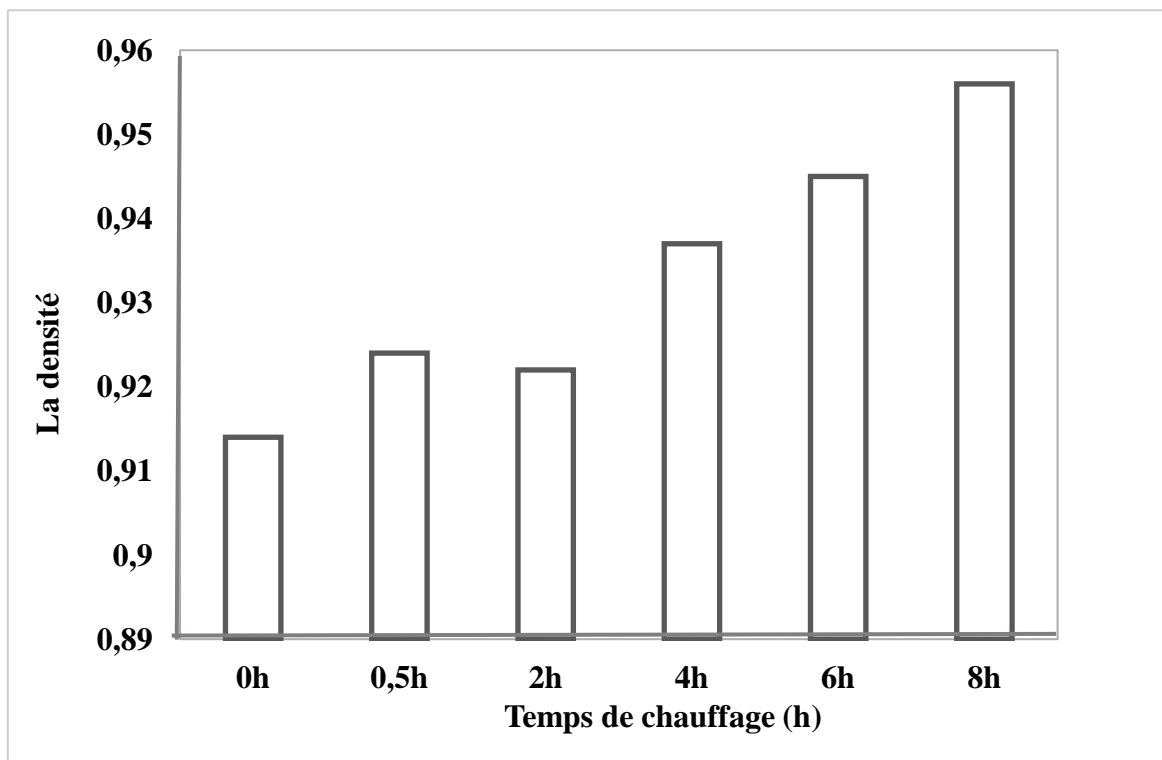


Figure 28 : Evolution de la densité en fonction du temps de chauffage.

D'après les résultats illustrés par la *figure 28*, on remarque une augmentation continue et hautement significative de la densité durant toute la période de chauffage.

La densité de l'huile atteint une valeur de 0,956 après huit heures de chauffage (T_5) ; la densité a augmenté de 4% par rapport à celle de l'huile fraîche de départ.

Ce phénomène est favorisé dans les bains profonds et à des températures élevées au cours des fritures répétées (*KALOGIANNI et al.2011*). Selon *GERTZ (2008)*, l'élévation de la densité au cours des fritures répétées est due à la polymérisation des TG.

Après deux heures de chauffage la densité de notre huile diminue, cette diminution peut être expliquée selon *GERTZ (2008)* par la formation d'AGL de faible poids moléculaire (composés primaires d'oxydation de chaînes plus au moins courtes) par hydrolyse suite à l'augmentation de la teneur en eau).

Contrairement à nos résultats, *AMARI et KHELIFA (2017)* ont enregistré un abaissement de la densité après 2h ; les valeurs notées sont 0.85, 0.876 et 0.881 respectivement pour les huiles « Elio », « Labelle » et « Oléor » après avoir subi un traitement thermique ; et une augmentation au-delà de 2h, les valeurs maximales notées sont respectivement 0,897 ; 0,89 et 0,910.

La diminution de la densité des AG et des glycérides est proportionnelle à leur poids moléculaire et inversement proportionnelle à leurs degrés d'insaturations. Par ailleurs, la

densité d'une huile est fonction non seulement de son insaturation mais aussi de son état d'oxydation ou de polymérisation (ANONYME, 2012).

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un facteur qui est le temps de chauffage (Anexxe13). Le temps de chauffage agit d'une façon hautement significative ($p=0,001842$) sur la densité des temps de chauffage d'huile de table utilisée dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 2 groupes homogènes (A et B) (Annexe 14).

I.2.2. Humidité

Selon les normes fixées par le *Codex Alimentarius* (1992), les huiles raffinées fraîches ne doivent pas contenir de trace d'eau. Lors du traitement technologique, notamment à l'étape de désodorisation, l'humidité contenue dans l'huile brute est éliminée. La présence d'humidité favorise l'hydrolyse des triglycérides et par conséquent la dégradation de l'huile.

Les résultats obtenus sont groupés dans le *tableau XIV*.

Tableau XIV : Résultats de la mesure de l'humidité (%).

Temps de chauffage(h)	Humidité %
T ₀ =0	0.038
T ₁ = 0.5	0.012
T ₂ =2	0.002
T ₃ =4	0.002
T ₄ =6	0.004
T ₅ =8	0.018

Ces valeurs correspondent à une seule répétition.

L'humidité de l'huile raffinée fraîche « Fleurial » utilisée dans notre étude expérimentale est de 0,038. Cette valeur est supérieure à celle de l'huile utilisée par *HAFFAF et LARDJANE* (2018) pour laquelle la valeur notée est de 0,004 %. Par contre, elle est proche de celle obtenue par *AIT GANA et AZZOUNE* (2019) qui est de 0,037enregistrésur la même marque d'huile.

De plus, l'humidité de notre huile fraîche est inférieure à celle notée par *SADOUDI et al.*, (2014) ayant travaillé sur la même marque d'huile ; la valeur enregistré est de 0,100%.

La présence de l'eau même à l'état de trace pourrait être liée au mode de traitement thermique appliqué lors de l'étape de désodorisation dans la raffinerie où cette huile a été élaborée. L'évolution des résultats obtenus dans notre étude sont illustrés par la *figure29*.

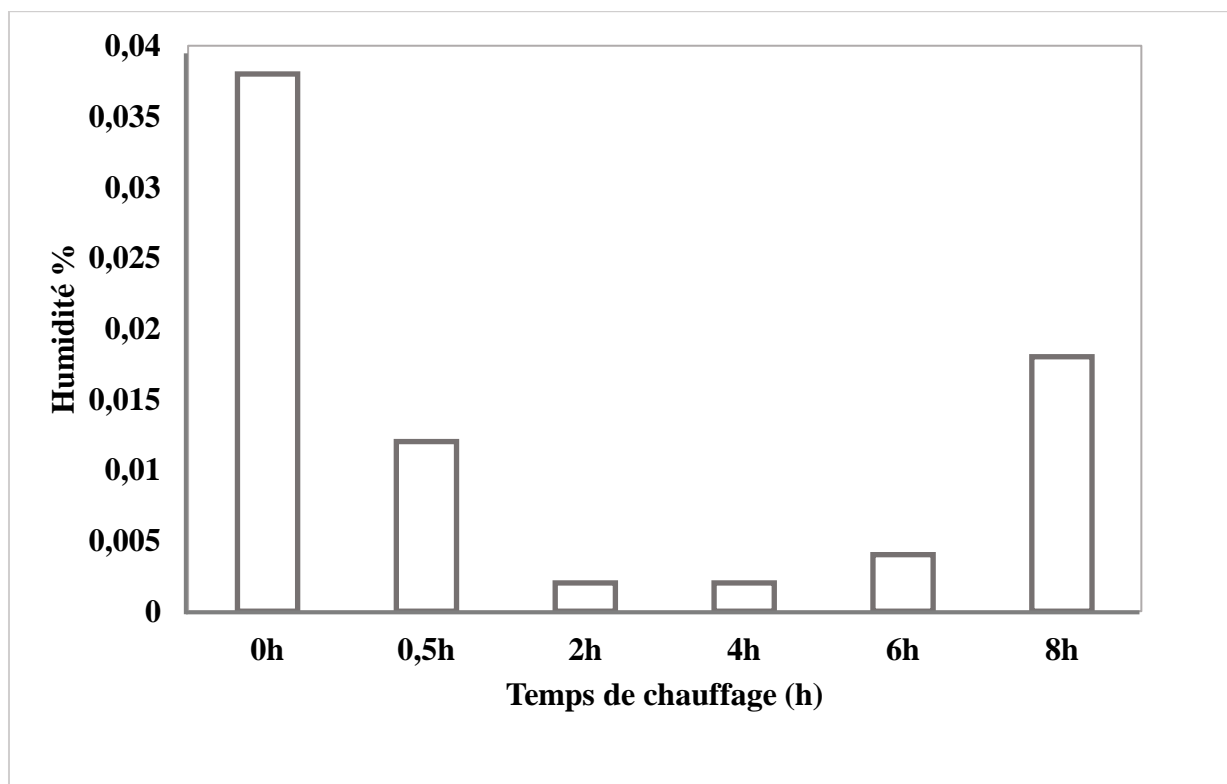


Figure 29 : Evolution de l'humidité en fonction du temps de chauffage.

L'humidité d'huile utilisée dans notre étude expérimentale diminue durant le traitement thermique. L'humidité initiale d'huile atteint une valeur maximale après 8 heures de traitement thermique ; la valeur notée est de 0,018 %.

La diminution de taux d'humidité de l'huile lors du chauffage est une conséquence de l'évaporation de l'eau sous l'effet de chaleur.

Par contre, un traitement thermo-oxydatif de cette même marque d'huile menée par *SADOUDI et al., (2014)* a induit une forte humidification de cette huile. Ceci serait dû à l'altération avancée de l'huile suite au barbotage de l'air, ce qui a conduit à une forte accumulation de peroxydes. Ainsi, la formation d'eau et des matières volatiles serait due à la formation des produits terminaux d'oxydation de l'huile que sont l'eau et le CO₂.

L'utilisation de cette huile en friture a induit une augmentation de son humidité, *BOUCHAIR et TOURECHE (2009)* ont noté un taux d'humidité de 0,2% après 210 min de chauffage. Ceci pourrait être dû à l'eau apportée par les tranches de pomme de terre fraîche à frire.

I.2.3. Viscosité

L'altération thermo-oxydative se traduit par l'augmentation de la viscosité des corps gras ; de ce fait la mesure de la viscosité pourrait être un bon test apprécier l'état d'altération d'une huile (*BESBES et al, 2005 ; SANCHEZ-GIMENO et al, 2008*).

Résultats et discussion

La valeur enregistrée dans notre étude sur l'huile « Fleurial » à l'état frais est de 37,69 c. P0. Cette valeur est inférieure à celle enregistrée par *HAFFAF et LARDJANE (2018)* ayant analysé la même marque d'huile, pour laquelle la valeur de 43,866 c. P0 a été notée.

Cette viscosité est proche à celle obtenue par *AIT GANA et AZZOUNE (2019)* qui ont étudié la stabilité des huiles de table (Afia, Elio et Fleurial) lors des fritures répétées. Les résultats obtenus dans notre étude sont groupés dans le *tableau xv*.

Tableau XV : Résultats de la mesure de la viscosité (c. P0).

Temps de Chauffage (h)	Viscosité (c.P0)
T ₀ =0	37,69± 0.02
T ₁ = 0.5	38,35±0.03
T ₂ =2	39,64±0.03
T ₃ =4	40,20 ±0.02
T ₄ =6	41,13± 0.01
T ₅ =8	42,12± 0.007

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétions.

L'évolution de ce paramètre physique au cours du traitement thermique est illustrée par la *figure 30*

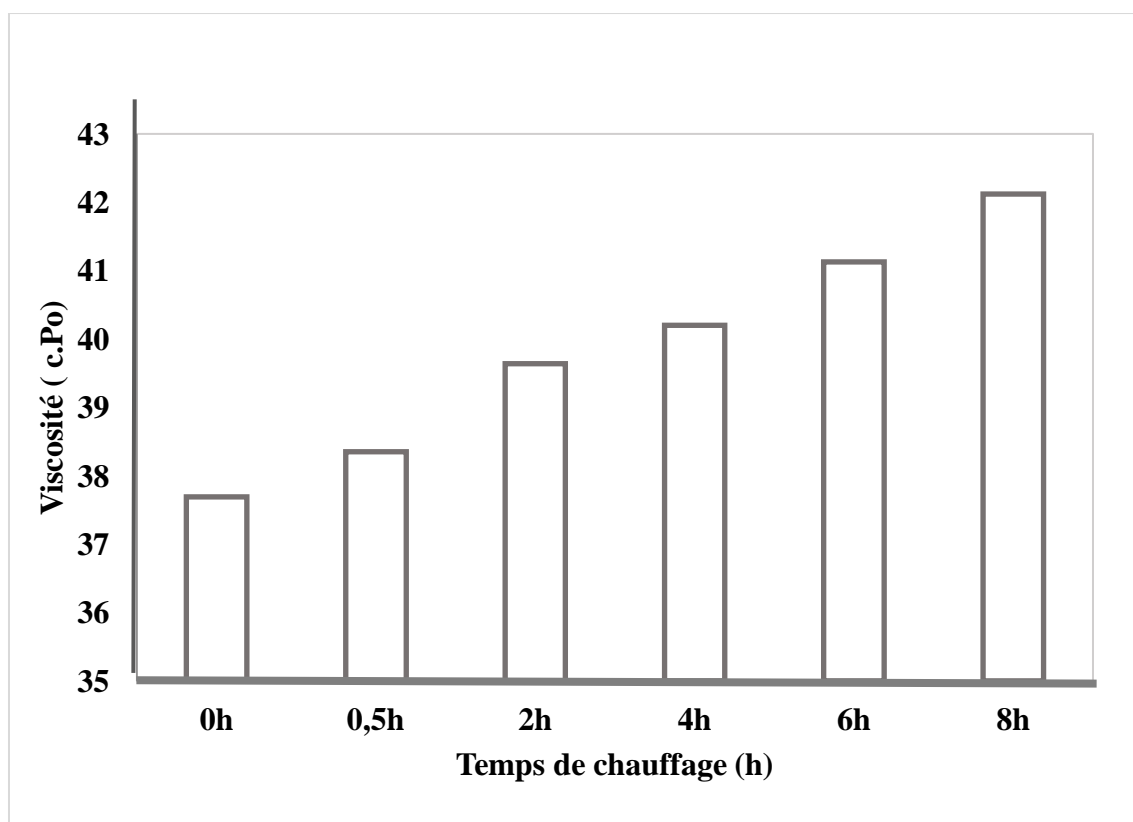


Figure30 : Evolution de la viscosité de l'huile en fonction du temps de chauffage

Résultats et discussion

La viscosité de l'huile « Fleurial » thermo-oxydée augmente au fur et à mesure que le temps de traitement thermique augmente. Le pourcentage d'augmentation est de 11%.

La viscosité de « notre » huile atteint la valeur de 42,12 c. P0 après 8h de chauffage. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par *AIT GANA et AZZOUNE (2019)* ayant effectué quatre fritures à la poêle, chaque friture dure 4 à 5 min ; la valeur notée à la dernière friture est de 48,102 c. P0. La friture sans couvercle facilite la diffusion de l'oxygène dans l'huile, ce qui favorise la polymérisation thermique, qui se traduit une augmentation plus marquée de la viscosité.

L'augmentation de la viscosité est la conséquence d'un chauffage intensif des corps gras. Ceci pourrait être dû aux réactions de polymérisations et de cyclisations des triacylglycérols et à la formation de composés de haut poids moléculaire.

Selon *GRAILLE (2003)*, l'accroissement de la viscosité de l'huile au cours des fritures répétées serait dû à la formation des composés secondaires non volatils de haut poids moléculaire (polymères). Cette augmentation confère à l'huile une consistance sirupeuse, ce qui engendre un taux de cisaillement élevé (*KALOGIANNI et al., 2011*).

Dans le cas d'un chauffage électrique (friteuse fermée), la formation de ces polymères résulte de la polymérisation thermique, plutôt que la polymérisation oxydative (*GERTZ et KOCHAAR, 2001*).

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un facteur qui est le temps de chauffage (*Annexe 15*). Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0,00004$) sur la viscosité de l'huile de table utilisée dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 5 groupes homogènes (*A, B, C, D, et E*) (*Annexe 16*).



Conclusion

Conclusion

Au terme de cette étude qui a porté sur l'effet du traitement thermique sur la qualité de l'huile de tournesol raffinée de marque « Fleurial », et en s'appuyant sur les résultats d'analyse physico-chimique obtenus, nous pouvons conclure que l'huile étudiée est très sensible à la chaleur.

La particularité de cette huile est sa forte teneur en acides gras polyinsaturés, tel que l'acide linoléique et sa carence en molécules anti-oxydantes du fait du raffinage subi. En dépit de cette composition, cette huile est utilisée dans la cuisson, la friture et dans la fabrication de la margarine.

Dans cette étude, nous avons soumis cette huile 100% tournesol à une température de 180°C, sans incorporation d'aliment, dans une friteuse électrique fermée. La durée de chauffage est de 8 heures en continue. Après un intervalle de temps régulier de 30 minutes, des échantillons de cette huile ont été prélevés.

L'évolution de l'altération thermique de cette huile a été suivie grâce à la détermination de certains indices chimiques : les indices de peroxyde, d'acidité, d'iode, et physiques telle la densité, la viscosité et l'humidité.

Les résultats obtenus ont révélé plusieurs modifications dans la composition de l'huile utilisée par rapport à l'huile de départ (huile fraîche, échantillon) :

-L'acidité augmente d'une façon hautement significative ($p=0,00704$) de 0.169% jusqu'à 0.508% après 6h du chauffage. Ce résultat confirme que sous l'action de la chaleur, les triglycérides sont convertis en acides gras libres et en glycérol, ce qui provoque une acidification de notre huile.

-L'indice de peroxyde a augmenté très hautement significative ($p=0,00002$) de 1,6 meq. O₂/kg jusqu'à 14,75meq O₂/kg après 6h du chauffage ; le taux de peroxydes diminue ensuite jusqu'à la fin du traitement thermique (8h de chauffage). Ce résultat confirme l'instabilité des hydroperoxydes aux températures élevées et leur transformation en produits secondaires.

-L'indice d'iode diminue très hautement significative ($p=0,00001$) tout au long de la durée de chauffage. Les valeurs de cet indice chutent de 124,362 gI₂/100g à 106,278 gI₂/100g à la fin du traitement thermique. La diminution de cet indice indique une diminution du nombre d'insaturation de l'huile, donc le nombre de molécule d'acide gras essentiel (acide linoléique), confirmant ainsi les résultats obtenus sur l'indice de peroxydes.

-Les indices physiques tels que la densité et la viscosité, augmentent hautement significativement ($p=0,01842$; $p=0,00004$) les valeurs de ces deux paramètres augmentent respectivement de 0,914 à 0,956 et de 37,69 à 42,12 c. P0. Ceci est dû au déroulement des

réactions de dimérisation et polymérisation accentuées par le prolongement du temps de chauffage.

Il serait judicieux de compléter cette étude en tentant, dans un premier temps, de confirmer les résultats obtenus dans la présente, et réaliser d'autres analyses, comme la chromatographie en phase gazeuse pour estimer la perte en acide linoléique, substrat de toutes les réactions d'altération et suivre également la perte en alpha et bêta-tocophérols, principaux composés mineurs antioxydants afin de déterminer la durée de validité des huiles raffinées largement utilisées par les ménages Algériennes dans la préparation des frites.



*Références
bibliographiques*

A

ABDELILAH BOUTAYEB (2013). Mémoire de fin d'étude, étude bibliographique sur les huiles essentielles et végétales université ibn Tofail 2013.

ALMECK K ; ABOUBAKAR DANDJOUMA ; CLERGE TCHIEGANG ; MICHEL PARMENTIER. (2008). Evolution de quelques paramètres de qualité physico- chimique de l'huile de la pulpe des fruits de canarium Schweinfurth. Engl. Au cours de stockage. International journal of biological and chemical sciences ;

AMARI Sabrina et KHELIFA Chehrazed (2017). Effet du traitement thermique sur la stabilité de trois huiles raffinées « Elio », « Labelle » et « Oléor » université de mouloud Mammeri tizi ouzou mémoire de master.2017.

ANTOLOVICH M., PRENZLER P. D., PATSALIDES E., MCDONALD S. ET ROBARDS K. (2002). method for testing antioxidant activity. Analyse t. pp: 127, (1), 183- 198.) 2002.

ATTA-UR-RAHMAN, ELSEVIER, (2013). Kusumawati I, Indrayanto G. in Studies in Natural Products Chemistry Vol. 40, 513 p., Ch. 15 Natural Antioxidant's in Cosmetics p. 485-505 2013.

B

BARUS C. (2008). Etudes électrochimique de molécules antioxydants et de leurs associations en milieu homogène et biphasique, application aux produits dermocosmétique. Thèse université de Toulouse.

BERSET (2006). Antioxydants phénoliques Structure, propriétés, sources végétales. In P. Sarni-Manchado & V. Cheynier (Ed.), Les polyphénols en agro-alimentaire (Tec & Doc, pp. 265–294). Paris, France: Lavoisier.2006.

BELITZ H.D., GROSCH W., P. (2004). Food Chemistry. 3ème ed. Springer, Heidelberg-Germany. 1124 p.

BENACHENHOU C.M., (2013). Détermination de la capacité antioxydant des huiles végétales : Elio Cévitale Mémoire de Master en Chimie Option : Chimie Physique et Analytique Académique, Faculté des Sciences Département de Chimie, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

BENSEGHIR et KHAMED. (2014). Huiles alimentaires de grinespinuspinea extraction et caractérisation physique-chimique. Mémoire technologie alimentaire. Université KasdiMerbah, Ouargla.

BELAID DJAMEL. (2015). La production d'oléagineux en Algérie.2015.

Références bibliographiques

BISWAS SK, MCCLURE D, JIMENEZ LA, MEGSON IL, RAHMAN I(2005). Curcumin induces glutathione biosynthesis and inhibits NF-kappa activation and interleukin-8 release in alveolar epithelial cells: mechanism of free radical scavenging activity. *Antioxid Redox Signal* 7(1–2) :32–41.

BORREDON M.E ET AL (2011). Innovation agronomique 14 2011 page 19-38 débouchés actuels et futurs du tournesol produit en France_ critères de qualité.20.

BOUHADJRA K (2011). Étude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge. Mémoire de magister. Chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou ;2011.

BOUAZZA F., et al (2010). « L'utilisation des ultrasons pour l'évaluation de l'huile de friture », article, université Ibn Zohr, BP 8106 Dakhla, Agadir-Maroc, avril 2010.10ème Congrès Français d'Acoustique. Lyon, 12-16 – Avril- 2010.

BOSKOU., (2006). Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science Technology*. 17 (9), p. 505-512.

BRUNETON J (2009). Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. 4ème édition, 1268 p. (Tec & Doc, Lavoisier, 2009).

C

CE (2008). Règlement (CE) n° 1333/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires. JO N° L 354 Du 31 Décembre 2008.

CHEFTEL J.C. (1980). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments Paris, Tome 1 et 2.

CHOE et MIN, (2006). Mechanisms of antioxidants in the oxydation of foods. *comprehensive reviews in food science and food safety.*, 5(4) p.169-186;

CHOE.E et MIN.D.B. (2009). mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *comprehensive reviews in food science and food safety.*; 8(4) p. 345-358.

CHOE, E. (2017). Effects and Mechanisms of Minor Compounds in Oil on Lipid Oxidation. In C. C. Akoh (Ed.), *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology* (pp. 567–590). Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group.

CILLARD & CILLARD (2006). Mécanismes de la peroxydation lipidique et des anti-oxydations. *OCL - Oléagineux Corps Gras Lipides*, 13(1), 24–29.2006.

CLODOVEO.M; HACHICHAHBAIB; KOTTI.F; MUGNOZZAG; GARGOURI.M. (2014). Mechanical strategies to increase nutritional and sensory quality of virgin olive oil bymodulating

Références bibliographiques

the endogenous enzyme activities. *Comprehensive reviews in food science and foodsafety* 13(2) : 135-54.

CLAUDE (2013). Les lipides nutrition et santé. (Huile de soja page 25, huile de tournesol page 27/28).2013.

COULIBALY. H ; ROBIN DUBOIS ; SABINE DANTHINE ; LAMIA MAJAD ; THAMI MEJOUR. ; JACQUELINE DESTAIN ; FRANÇOIS BERA ; JEAN-PAUL ; PHILIPPE THON ART (2010). Technique de séchage des starters et mécanismes effectuant la viabilité cellulaire suite à la lyophilisation.

CODEX ALIMENTARIUS (2018). Commission du codex alimentarius 2018 programme mixte FAO/oms sur les normes alimentaires comité du codex sur les contaminants dans les aliments douzième session annexe 1.2018.

COHEN M. (2002). Stress oxydant, glycation protéique, vieillissement et maladies liées à l'âge. *La phytothérapie européenne*. 6, pp :18-26.

CSH 7945. Recommandations et allégations concernant les acides gras oméga-3, version 2004, pp. 78-80).

CUVELIER M.E., MAILLARD M.N., (2012). Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oil seeds Fats Corps and Lipids*, 19(2): 125-132.

D

DANA D. and SAGUY I. S. (2003). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Food chemistry*, 50:143-152.

DANGLES, O. (2006). Propriétés chimiques des polyphénols. In P. Sarni-Manchado & V. Cheynier (Ed.), *Les polyphénols en agro-alimentaire* (Tec&Doc). Paris, France : Lavoisier.2006.

DELACHARLERIE M., BIOURGE S., SINDIC S., CHENE M. et DEROANNE

C. (2008). HACCP organoleptique. In : guide pratique. Presses agronomiques. Gembloux, p.59-62.

DGCERF, (2012). Guide de contrôle des huiles de friture.2012.

DIARRA y, (2006). Étude de la phytochimie et des activités biologiques, de *acanthospermum hispidum* dc (astraracea), et *curculigo, pilosa, schum et thonn*, (hypoxidaceae), deux plantes utilisées dans le traitement traditionnel de l'hypertrophie bénigne de la prostate (hbp). Thèse de doctorat en pharmacie, université de Bamako pp 4.

E

EL ATYQY. (2010). Réactions chimiques des aliments. Science et techniques des aliments.

ELIAS, R. J., & DECKER, E. A. (2017). Antioxidants and their mechanisms of action. In C. C. Akoh (Ed.), *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology* (Fourth edit, pp. 543–566). Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.2017.

EVERARDS, J., X.P.X. PAGES, C. ARGENSON AND O. MORIN, (2007). Processes for obtaining and nutritional compositions of sunflower, olive and rapeseed oils. *Nutrition and Diet Books*, 1(42): 13-23. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0007-9960\(07\)91235-3.2007](https://doi.org/10.1016/S0007-9960(07)91235-3.2007).

EYMAR, S. AND GENOT, C. (2003). A modified xylenol orange method to evaluate formation of lipid hydroperoxides during storage and processing of small pelagic fish. *European Journal of lipid and science technology* 105 497-501.

F

FAO (2010). Food and Agriculture Organization of the United Nations sunflower crude and refined oils 2010.

FARHOOSH R. et TAVASSOLI-KAFRANI M.H. (2010). Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary - butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. *Food Chemistry*, vol.122, pp: 381 – 385.

FRANCO.R et al (2018). nutrition and food science, international journal, sunflower oil fonctional properties for speciality food, volume 5 issue 4, February 2018.

FRENOT M ; et VIERLING E. (2001). *Biochimie des aliments : Diététique du Sujet bien portant.* 2eme edition : Doin éditeur. PP : 79-94.

FORMO M.W., JUGERMANN E., NORRIS F.A. et SONNTAG N.O.V. (1979). Physical properties of fats and fatty acids, 4^{ème} edition: Swern, D. Bailey's Industrial Oil. and Fat Products, vol. 1 John Wiley and Sons, New York, pp: 177 – 232.

FRÄNKEL (2005). Fränkel ED. Control of Oxidation in: The Oily Press, editor. *LipidOxidation* .2 Ed. Bridgewater, Uk: PJ Bammes, P.J & Associates ;2005, 470p.

G

GARCIA, A., BRENES, M., GARCIA, P., ROMERO, C. ET GARRIDO, A. (2003). Phenolic content of commercial olive oils. *European Food Research and Technology*. 216 (6), p. 520-525.

GLADINE C., EUNIER N., ADELIN B., LUCILE B., PAGES X., GAUD M. E., FLOTER Z., METIN A., ROSSIGNOL N., CANO J., AND CHARDIGNY M. (2010). Preservation of

Références bibliographiques

micronutrients urging rapeseed oil refining: A tool to optimize the health value of edible vegetable oils: Rationale and design of the Optim'Oils randomized clinical trial. Contemporary Clinical Trials 2010.

GRAILLE. (2003). Lipides et corps gras alimentaires, Ed Tech et doc (collection des sciences et techniques agroalimentaires), 469p.

GRANDGIRARD A. (1992). Transformation des lipides au cours des traitements Thermiques, effet nutritionnels et toxicologiques. In : aspect nutritionnel des constituants des aliments influence des technologies. Edition. Tec et Doc, Paris. PP: 49-63.

GULCIN, (2011). Antioxidant activity of food constituents: an overview. Arch Toxicol.1-50 pp2011.

GUIRAUD J.P. (2003). Microbiologie alimentaire. Edition : Duodi, Paris. P143.

H

HALLAL Z. (2011). Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydants de certaines huiles essentielles extraites des Citrus. Application sur la sardine (*Sardina pilchardus*). Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.2011.

HAMID AA, AIYELAAGBE OO, USMAN LA, OM, LAWAL A (2010). Antioxidants: its medicinal and pharmacological applications. Afr J Pure Apple Chem 4(8) :142-151.2010.

I

IBOURAHMA C, ROBINE D-D, SABINE D, LAMIA M, THAMI M, JACQUELINE D, BERA F, JEAN PAUL W. (2010). Techniques de séchage des starters lactiques et mécanismes affectant la viabilité cellulaire suite à lalyophilisation. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2011 15(2), 287-299.

IPEMED J-L RASTOIN (2015). La filière des oléo protéagineux en Algérie. Caractérisation de la filière.2015.

ISO 660 (2009). Corps gras d'origine animale et végétale-détermination de l'indice d'acide et de l'acidité.

ISO 3960 (2007). Corps gras d'origine animale et végétale-détermination de l'indice de peroxyde-détermination avec point d'arrêt iodométrique.

ISO 662 (2016). Corps gras d'origine animale et végétale-détermination de la teneur en eau et en matières volatiles.

J

JEAN-PIERRE POISSON, MICHEL NACER. (2003). Chapitre I, VII. In : Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. Pp : 1. pp 252.

J. J. BAUDET, ET AL (2012). Des grains aux huiles et protéines végétales, Filière française des huiles et protéines végétales, PROLEA, Paris.2012.

JOAQUIN ET CARMEN, (2002) ; VILLERE ET GENOT, (2006). Etude de l'évolution des indices de qualité d'une huile raffinée "Elio " CEVITAL au cours du stockage 17 juin 2015.

J O R A (2012). Journal Officiel de la République Algérienne. N°68. Méthode de détermination de l'indice d'acide dans les corps gras d'origine animale et végétale. In : Méthodes Officielles D'analyses Physico-chimiques et Microbiologiques 2016.

JULIUS O. (2020). Actualité bioalimentaire de la Direction de la planification, des politiques et des études économiques Vol. 28, n° 1, 21 janvier 2020.

K

KAHOULI I. (2010). Les effets antioxydants des extraits de plantes (*laurusnobilis* L, *Rosmarinusoffinalis*, *origanummajorana*, *Olea Europa*. L) dans l'huile de Canola chauffée. Thèse de l'université Laval Québec, pp : 22-25.

KARTIKA IA (2005). Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse de Doctorat de Sciences des Agro ressources. L'institut national polytechnique, Faculté de Chimie Agro-Industrielle, Toulouse, 339p.2005.

KELLER J, (2016). Le 4-hydroxynonénal, un produit d'oxydation des lipides alimentaires : étude du métabolisme et du rôle dans l'inflammation et la cancérogénèse colorectale. Thèse de doctorat. Spécialité : pathologie, toxicologie, génétique et nutrition. Université de Toulouse.

KANSCI G. (2010). Effet du chauffage continu sur la qualité nutritionnelle et les composés néoformés des chips de banane / plantain préparés par les petits producteurs au Cameroun. In : 2ème journées Scientifiques du Réseau de Chercheurs GP3A de l'Agence Universitaire de la Francophonie, Université Laval). Génie des Procédés Appliqué à l'Agro-alimentaire Québec, Canada, p : 45.

Références bibliographiques

L

LAGUERRE, M., LECOMTE, J., & VILLENEUVE, (2007). Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. *Progress in Lipid Research*, 46(5), 244–282. 2007.

LEGER C.L. (2005). Risques et bénéfices pour la santé des acides Trans apportés par les aliments. Rapport afssa : agence française de sécurité sanitaire des aliments p17.

LEOPOLDINI, M., RUSSO, N., & TOSCANO, (2011).M The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 125(2), 288–306.2011.

M

M'baye B. K., Alouemine S. O., Lô B. B., Bassene E., (2012). Étude de l'effet de la température sur les huiles alimentaires en mauritanie : dosage des indices de peroxyde. *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 19: 26 – 33.

M. PHILIPPE E. (2008). Nouveau procédé de bio raffinage du tournesol plante entière par fractionnement thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis : étude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agro matériaux par thermo moulage 2008.

MARIE-CLAUDE, (2004). Les antioxydants. Actifs et additifs en cosmétologie. Ed. Tec &Doc :337-352.

ME CLEMENTS ET DECKER, (2007). Me Clements, D. J; Decker, E, Lipids. In Fennema's Food Chemistry, Fourth ed; Damodaran, S; Parkin, K; Fennema, O.R., Eds. CRC Press: New York,2007.

MIN, B., & AHN, D. (2005). Mechanism of Lipid Peroxidation in Meat and Meat Products -A Review. *Food Science and Biotechnology*, 14(1), 152–163.

MILLER L.A. ET WHITE P.J. (1988). high temperature stabilities of low linolenate, high stearate and common soybean oils. *j.a.o.c.s.* vol 8, p.1324-1326.

O

O'KEEFE & SARNOSKI (2017). O'Keefe, S. F., &Sarnoski, P. J. Nomenclature and Classification of Lipids. In C. C. Akoh (Ed.), *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology* (Fourth edi, pp. 3–36). Boca Raton : Taylor & Francis Group.2017.

Références bibliographiques

P

PASTER C.O. (2005). Intérêt de la supplémentation en antioxydant dans l'alimentation des carnivores domestiques. Thèse université de Toulouse, pp : 22.

PERREAULT, V (2015). Développement d'antioxydants pour les huiles de friture et contribution à l'étude du mécanisme de formation des monomères cycliques à partir d'acides gras pmèga-3 ; Mémoire de maîtrise en science et technologie des aliments ; Université Laval Canada (En igné) consulté le 24 Novembre 2015.

PISTOR. (2013).Huiles et graisses, La brochure complète, www.pistor.ch/graisses.

PILLET F. (2015). La petite bible des huiles végétales, p 12.2015.

POKORNY J. (2003). Problème de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In : Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. Pp : 51-74.

R

RASTOIN J. L ET BENABDERRAZIK H. (2014). Céréales et oléo-protéagineux au Maghreb. Institut de prospective économique du monde méditerranéen(IPEMED). P 22-26. 2014.

RAMLI F. (2010). Valorisation des antioxydants du colza, du soja et du tournesol dans le but de protéger les acides gras polyinsaturés des huiles correspondantes au cours de la conservation et de la friture profonde. 344 p. Thèse des sciences alimentaires. AgroParisTech, UMR 1145 GENIAL. Massy.

RICHARD R, (2011). Trans estérification Ethanolique d'Huile Végétale dans des Microréacteurs : Transposition du Batch au Continu', Thèse de Doctorat, Décembre 2011.

ROLLAND, (2004). Antioxydants naturels végétaux, OCL VOL. 11 N° 6.2004.

ROMAN.O.(2012). Mesure et prédiction de réactivité des lipides au cours du chauffage d'huiles végétales à haute température. Thèse. L'institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (Agro Paris Tech).

S

SADOUDI R., and ALI AHMED D. (2017). Studies on physico-chemical characteristics and fatty acid composition of commercially available Algerian frying edible oils. International Food Research Journal 24(1) : 60-67.

SCFT 2016. Services centraux fiche technique Huile décriée et raffinée de tournesol, LSR/CLT/SP/049 indice 6 .29 Quai Aulagnier. 2 4/03/2016.

Références bibliographiques

SEBEI K., BOUKHCHINA S. et KALLEL H (2007). Evolution des Tocophérols en relation avec les acides gras insaturés au cours de la maturation des graines de Colza de printemps (*Brassic napus* L). C.R. Biologies 330, 55-61.

SMIRNOFF, N (2005). antioxidants and reactive oxygen species in plants Blackwell publishing Ltd Exeter. Australie.

SIKORA E, CIESLIK E, TOPOLSKA K (2008). The sources of natural antioxidants. ActaSci Pol Techno Aliment 7(1) :5–17.

SOULEYMANE ZIO HAMA CISSE OUMAROU ZONGO FILBERT GUIRA FRANÇOIS TAPSOBA NAMWIN SIOURIME SOMDA FATOUMATA HAMA-BA LAURENCIA TOULSOUMDE SONGRE-OUATTARA CHEIKNA ZONGO YVES TRAORE ALY SAVADOGO (2020). journal of food technology research, 2020 vol 7 n°1 pp 9-47 The oil refining process and contaminants in edible oil: à review.2020.

STAINIER E. (2013). Une opération bien réelle des huiles et graisses De friture usagées en biodiesel ,4p.

T

TAVADYAN, L., KHACHOYAN, A., MARTOYAN, G., & KAMAL-ELDEN, A. (2007) (Numerical revelation of the kinetic significance of individual steps in the reaction mechanism of methyl linoleate peroxidation inhibited by α -tocopherol. Chemistry and Physics of Lipids, 147(1), 30–45.2007.

TORTORELLO M L ET AL (2014). 41 Nychas G.J.E., Tasso C.C. in Encyclopaedia of Food Microbiology. 2ème edition, 3248 p. Preservatives, Traditional Preservatives - Oils and Spices p. 113-118 (Tortorello M.L., Batt C.A., Academic Press, Elsevier, 2014.

U

UZZAN A., (1992). Olive et huile d'olive. In « Manuel des corps gras » Karleskind A. Tome1. Ed : Lavoisier. Paris. P 221-228.

V

VAITILINGON, G. (2007). Extraction, conditionnement et utilisation des huiles végétales pures carburant. Enjeux et perspectives des biocarburants pour l'Afrique.

VERLEYEN, (2002). Stability of minor components during vegetable oil refining. Applied biological sciences: Chemistry. University of Gent. Gant. (277). 2002.

Références bibliographiques

VELASCO ET DOBARGANES, (2002). Analysis of Lipid Hydroperoxydes, Eur. J. Lipid. Sci. Technol. (104): 420-428 2002.

VIERLING E. (2003). Aliments et boissons : Filière et produits. 2eme édition : Doin Éditeur. PP : 187-208.

X

XAVIER P X P, (2012). Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Techniques de l'Ingénieur. F.60706-10.2012.

XAVIER PAGES, Odile MORINE, Céline GAUD, Stéphane FAZEUILH, Morgan GOUBAND (2010). Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants, institut des corps gras, 11, rue Gaspard-Monge, 33600 Pessac, France OCL VOL 17 N° 2 mars avril 2010.

Y

YEHYE W. A., RAHMAN N. A., ARIFFIN A., ABED HAMID S.B., ALHADI A.A., KADAR F.A., YAEGHOobi M (2015). European Journal of Medicinal Chemistry 2015 ,101, 295 -312; dx.doi.org /10.1016/j.ejmech .2015 .06.026.



Annexes

Les modes opératoires

I. La fraction saponifiable

I.1. Les analyses chimiques

Annexe 01 : Détermination de l'acidité

Matériel

Erlenmeyers

Burette

Pipette graduée

Balance analytique

Agitateur magnétique

Réactifs

Éthanol à 96%

Solution d'hydroxyde de potassium dans l'éthanol (0.1N)

Phénolphtaléine : solution 10g/l dans l'éthanol à 96%

Mode opératoire

Dissoudre une prise d'essai (10g) dans 50ml d'éthanol ;

Ajouter quelques gouttes de la solution de phénolphtaléine ;

Titrer en agitant avec la solution d'hydroxyde de potassium jusqu'à l'apparition de la couleur rose persistante pendant 10 secondes ;

Déterminer le volume (V) de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée.

Annexe 02 : Détermination de l'indice de peroxyde

Matériel

Erlenmeyers

Pipettes graduées

Béchers

Balance analytique

Burette

Réactifs

Chloroforme.

Acide acétique.

Solution aqueuse saturée d'iodure de potassium exempte d'iode et d'iodates.

Solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 0.01N.

Solution d'empois d'amidon à 1%.

Mode opératoire

Peser 2g d'huile dans un ballon ;

Ajouter 10ml de chloroforme ; puis 15ml d'acide acétique ;

Additionner 1ml d'iodure de potassium KI (solution aqueuse saturée préparer juste avant son emploi) ;

Boucher aussitôt le ballon ;

Agiter le mélange pendant 1mn, le laisser à l'abri de la lumière pendant 5mn ;

Ajouter 75ml d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon à 1%, la coloration bleue noirâtre apparaît ;

Titre l'iode libéré jusqu'à la décoloration complète avec la solution de thiosulfate de sodium à 0.01N, soit V ce volume ;

Faire en parallèle un essai à blanc sans matière grasse ;

Annexe 03 : Détermination de l'indice d'iode (AFNOR NFT 60-203)

Matériel

Erlenmeyers (ou ballons à fond plat)

Béchers

Balance analytique

Pipettes

Agitateur magnétique

Burette

Réactifs

Thiosulfate de sodium (0.1N)

Empois d'amidon

Iode alcoolique (0.2N)

Éthanol à 96%

Mode opératoire

Peser 0,2g d'huile ;

Ajouter 10 ml d'éthanol, puis 10 ml d'iode alcoolique (0.2N), après 30 ml d'eau distillée ;

Agiter vigoureusement pendant 5 min et placer à l'abri de lumière pendant 30 min (environ)

Titre avec le thiosulfate de sodium (0.1N) jusqu'à l'apparition de coloration jaune ;

Ajouter à la solution 1 ml de la solution d'amidon à 1% pour avoir une coloration bleu foncée

Continue à titrer la solution par le thiosulfate de sodium jusqu'à la disparition de la Couleur bleue ;

Effectuer de la même façon un essai à blanc.

I.2. Les analyses physiques

Annexe 04 : Détermination de la densité

Matériel

Balance de précision.

Pipette graduée de 10 ml.

Bécher de 50ml.

Mode opératoire

Prélever à l'aide d'une pipette graduée 10ml d'huile ;

Les verser dans un bécher de 50ml de poids connu (m) ;

Mettre le bécher sur la balance de précision et noter le poids de l'échantillon d'huile (m0) ;

Refaire la même expérience avec de l'eau distillée et noter le poids (m1).

Annexe 05 : Détermination de l'humidité

Matériel

Balance analytique avec précision de 0.0001g.

Béchers.

Étuve isotherme à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Dessiccateur contenant un déshydratant (le gel de silice).

Mode opératoire

Régler l'étuve à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$;

Sécher un bécher en verre, le refroidir dans un dessiccateur puis le peser (soit m0 son Poids) ;

Peser 5g d'huile dans ce bécher (soit m1 son poids) ;

Placer le bécher contenant l'échantillon dans l'étuve pendant 1heure ; Sortir le bécher, le refroidir dans le dessiccateur et peser une autre fois le bécher avec le résidu (soit m2 son poids)

Annexes 06 : Détermination de la viscosité

Matériel

Viscosimètre à bille

Chronomètre

Mode opératoire

Remplir le viscosimètre à bille de l'huile à analyser ;

Vérifier l'absence des bulles d'air à l'intérieur de viscosimètre ;

Chronométrer le temps nécessaire pour que la bille traverse les deux traits indiqués sur le viscosimètre.

Les analyses statistiques

Annexe 07 : analyse de la variance de l'acidité

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	0,19	11	0,017				
VAR.FACTEUR 1	0,17	5	0,034	10,599	0,00704		
VAR.RESIDUELLE 1	0,019	6	0,003			0,057	14,86%

Annexe 08 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de l'acidité

Facteur : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
5.0	T4	0,505	A	
6.0	T5	0,505	A	
4.0	T3	0,45	A	
2.0	T1	0,33	A	B
3.0	T2	0,33	A	B
1.0	T0	0,17		B

Annexe 09 : analyse de la variance de l'indice d'iode

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	531,626	11	48,33				
VAR.FACTEUR 1	529,417	5	105,883	287,535	0,00001		
VAR.RESIDUELLE 1	2,209	6	0,368			0,607	0,53%

Annexe 10 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de l'indice d'iode

Facteur : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
1.0	T0	124,358	A				
2.0	T1	122,141		B			
3.0	T2	117,7			C		
4.0	T3	111,037				D	
5.0	T4	109,769				D	
6.0	T5	106,279					E

Annexe 11 : analyse de la variance de l'indice de peroxyde

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	233,817	11	21,256				
VAR.FACTEUR 1	232,567	5	46,513	223,264	0,00002		
VAR.RESIDUELLE 1	1,25	6	0,208			0,456	4,08%

Annexe 12 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de l'indice de peroxyde**Facteur** : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES		
5.0	T4	14,75	A		
4.0	T3	14	A		
3.0	T2	12,75		B	
6.0	T5	12		B	
2.0	T1	12		B	
1.0	T0	1,6			C

Annexe 13 : analyse de la variance de la densité

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	0,003	11	0				
VAR.FACTEUR 1	0,002	5	0	6,984	0,01842		
VAR.RESIDUELLE 1	0	6	0			0,008	0,90%

Annexe 14 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de la densité**Facteur** : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
6.0	T5	0,956	A	
5.0	T4	0,945	A	B
4.0	T3	0,937	A	B
2.0	T1	0,925		B
3.0	T2	0,923		B
1.0	T0	0,914		B

Annexe 15 : analyses de la variance de la viscosité

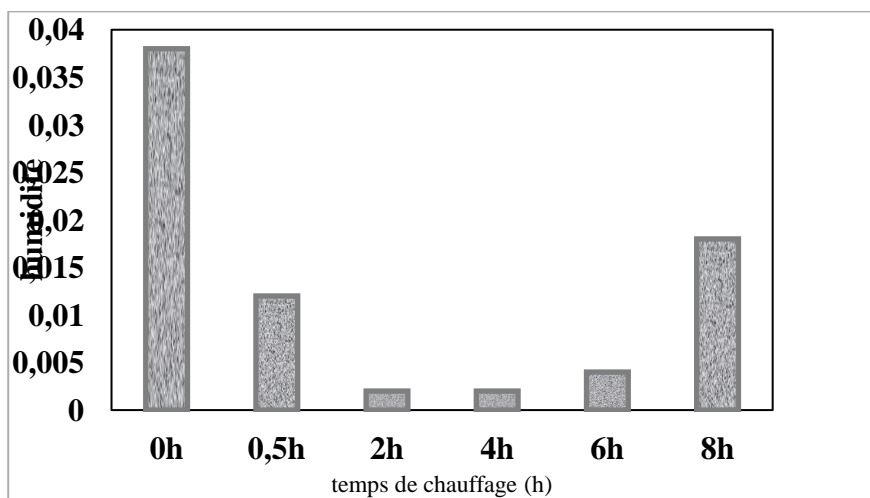
	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	32,606	11	2,964				
VAR.FACTEUR 1	32,304	5	6,461	128,335	0,00004		
VAR.RESIDUELLE 1	0,302	6	0,05			0,224	0,56%

Annexe 16 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de la viscosité

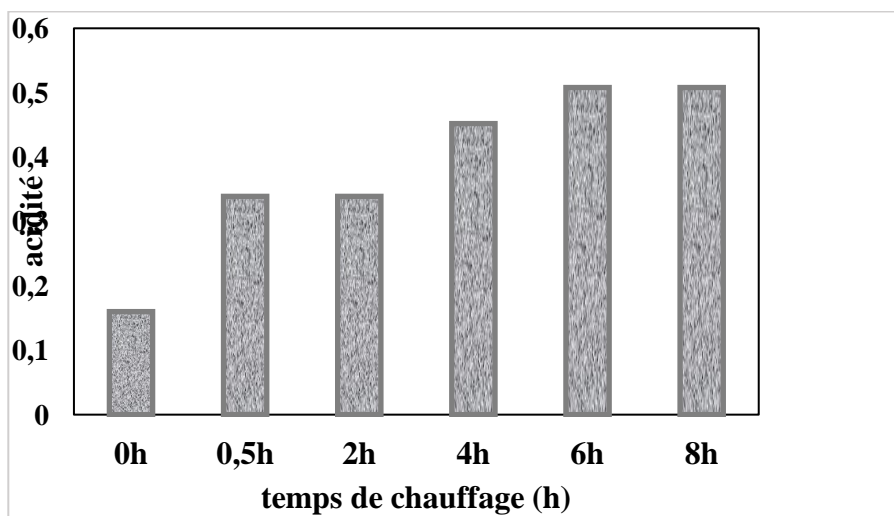
Facteur : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
6.0	T5	42,89	A				
5.0	T4	41,1		B			
4.0	T3	40,03			C		
3.0	T2	39,865			C		
2.0	T1	38,49				D	
1.0	T0	37,925					E

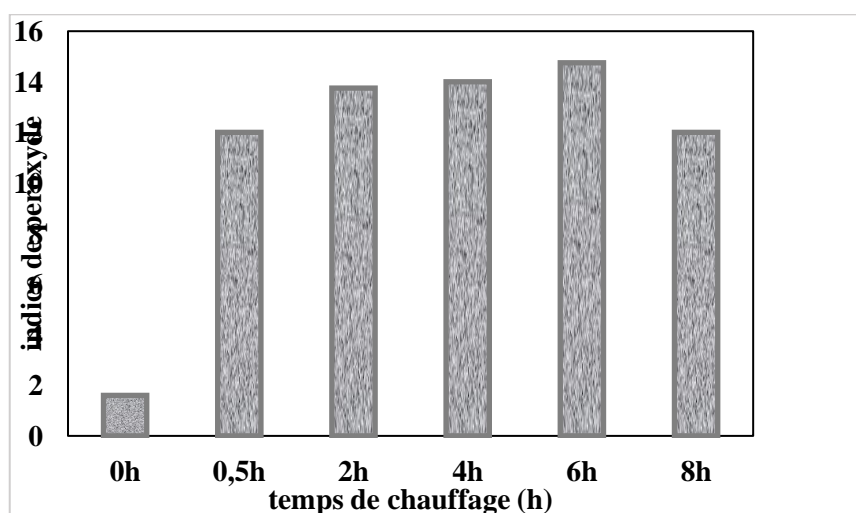
Annexe 17 : évolution de l'humidité en fonction du temps de chauffage



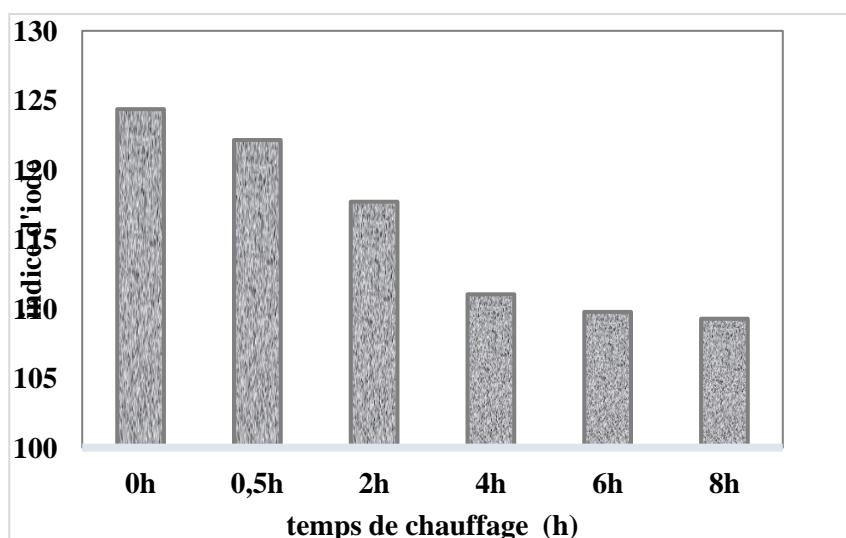
Annexe 18 : évolution de l'acidité en fonction du temps de chauffage



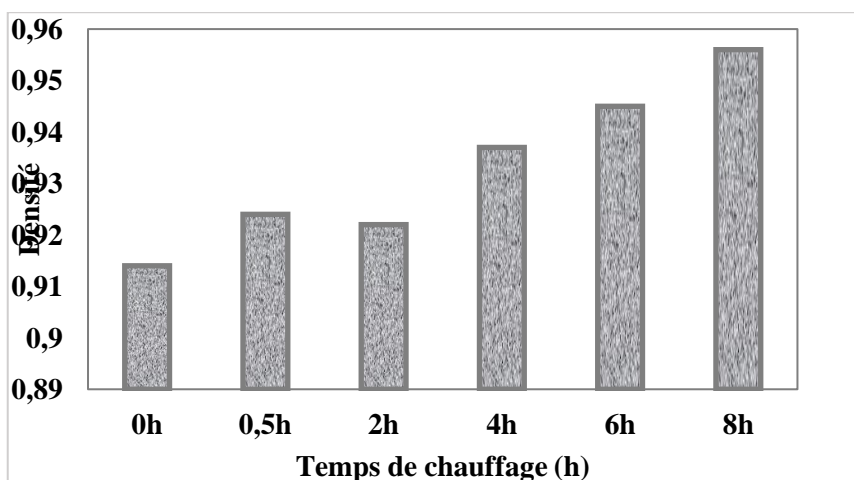
Annexe 19 : évolution de l'indice de peroxyde en fonction de temps de chauffage



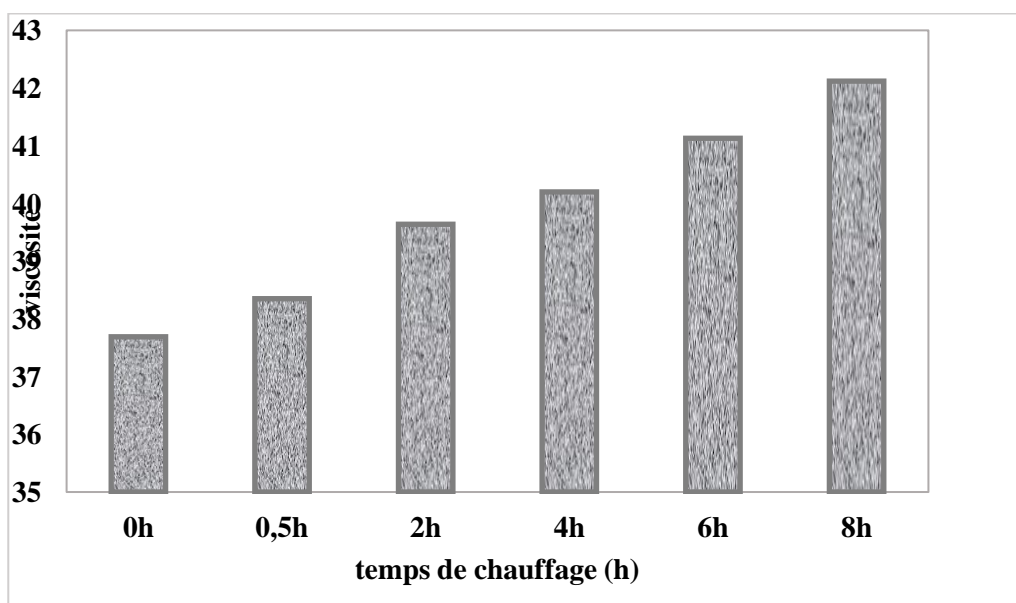
Annexe 20 : évolution de l'indice d'iode en fonction du temps de chauffage



Annexe 21 : évolution de la densité en fonction du temps de chauffage



Annexe 22 : évolution de la viscosité en fonction du temps de chauffage



Résumé

Comprendre le processus de détérioration de l'huile alimentaire végétale durant les cycles de chauffage à des températures de friture (180°C) est une préoccupation de nombreuses recherches scientifiques à cause des maladies liées à la toxicité des produits d'oxydation des acides gras polyinsaturés contenus dans l'huile utilisée en friture.

L'objectif de notre étude expérimentale était d'évaluer le degré de résistance ou sensibilité aux réactions thermiques et oxydatives de l'huile de tournesol au cours de son chauffage à une température de 180°C pendant 8 heures. Cette huile est disponible sur le marché sous l'appellation « Fleurial ». Les taux de peroxydes, considérés comme critère de l'oxydation des AGI des MG, sont inférieurs à la norme *ISO 3960*. La valeur enregistrée est de 12 meq après 8h du traitement thermique. Il est important aussi de signaler que l'acidité de notre huile atteint une valeur de 0,508 % après 8 heures, cette valeur est conforme à la norme algérienne (*NA-1169-1990*), qui exige une valeur d'acidité inférieure à 0.20%.

Mots clés : Les huiles végétales ; chauffage ; l'huile de tournesol ; sensibilité ; résistance ; température de chauffage ; les peroxydes ;

Abstract

Understanding the process of deterioration of edible vegetable oil during cycles of heating to frying temperatures (180 ° C) is a concern of many scientific researches due to diseases linked to the toxicity of oxidation products of polyunsaturated fatty acids. Contained in oil used in frying.

The objective of our experimental study was to assess the degree of resistance or sensitivity to thermal and oxidative reactions of sunflower oil during its heating at a temperature of 180 ° C for 8 hours. This oil is available on the market under the name "Fleurial". The peroxide levels, considered as a criterion for the oxidation of AGIs from GMs, are lower than the *ISO 3960* standard. The recorded value is 12 meq after 8 hours of heat treatment. It is also important to note that the acidity of our oil reaches a value of 0.508% after 8 hours, this value complies with the Algerian standard (*NA-1169-1990*), which requires an acidity value of less than 0.20%.

Keywords: Vegetable oils; heating; sunflower oil; sensitivity; resistance; heating temperature; peroxides.