

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة —
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

HUILE DE GERME DE MAÏS
ANALYSES PAR TECHNIQUES
SPECTROSCOPIQUES

Proposé par : Pr. R. BELABBES Etudié par : N. MASSALA Dirigé par : Pr. R. BELABBES

PROMOTION : JANVIER 86

DEDICACES

A la mémoire de ma tante,
A mon père et ma mère,
A mes frères et soeurs,
A mes oncles, KILOKOTO Jean
MANTSOUAKA Daniel
MABOUNANA-MBOUNGOU Gaston

Je dédie ce modeste travail qui couronne mes longues années d'études et de persévérance.

REMERCIEMENTS

Le travail qui fait l'objet de ce projet de fin d'études a été réalisé au laboratoire du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Professeur R.BELABBES, Directeur de la Post-Graduation et professeur au Département de Génie Chimique.

Qu'il trouve ici l'expression de ma très profonde et sincère gratitude pour les conseils et la bienveillance qu'il m'a sans cesse prodigués tout au long de mon travail. J'exprime mes sincères remerciements au Professeur S.E.CHITOUR pour l'honneur qu'il me fait de présider mon jury.

Mes remerciements vont également à l'endroit de Mmes R.DERRICHE et S.CHARCHARI et Mr A.AMAMARIA pour avoir accepté de faire parti de mon jury.

Je ne saurai oublier tous mes amis et particulièrement MPICKA- MBOUNGOU Abel, MARIE L.R NZACUHT Barthel, KAYA Joachin , MANTSOUNGA Albert et KORILA Fortuné Bienvenu pour leur apport moral.

MEMBRES DU JURY
=====

Président; :Mr S.E CHITOUR Professeur à l'E.N.P

Examinateurs:: R.DERRICHE Maitre Assistante à l'E.N.P

S.CHARCHARI Maitre Assistante à l'E.N.P

Mr A. AMAMRIA Maitre Assistant à l'E.N.P

Promoteur :Mr R.BELABBES Professeur à l'E.N.P

INSTITUT NATIONAL D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

INSTITUT NATIONAL D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

Département : SCIENCES CHIMIQUES

Directeur : Pr. R. BELABBES

Titre de l'étudiant : N. MASSALA

العنوان : زينت حر الدراسة. تسلسلات سبکت و سکوبیکیت
الملخص :

و ذات الودعه دروس فنادق سور بستان على حراريها الطبيعية
التيار و استدانت و مساعدة التحليل الكيميائي لحرفي العناصر
التيار. كما في الماء و الماء و الماء و الماء و الماء و الماء
والنار و الماء
التيار و الماء
التيار و الماء
التيار و الماء
التيار و الماء و الماء و الماء و الماء و الماء و الماء و الماء

Subject : HUILE DE GERME DE MAIS - ANALYSES PAR TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Résumé : A cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'huile de germe de maïs et son altérabilité à température ambiante.

Pour cela, nous avons utilisé la méthode d'analyses chimiques pour déterminer les propriétés physico-chimiques de l'huile, des techniques spectroscopiques d'analyse U.V et I.R pour analyser quantitativement les produits d'oxydation et la torche à plasma d'argon pour voir l'influence des ions métalliques sur le phénomène d'oxydation.

Subject :

Abstract: This purpose study the qualitative oil corn and his alterability at the ambiante temperature. We have used sucessly chemical methods for determination of chemical physics properties, U.V. and I.R. spectroscopy for analysis the products oxydation and the "torche à plasma" d'argon" for study the effect of metal ions on the phenomena of oxydation.

2010-11-12 10:00:00 2010-11-12 10:00:00

- 2 -

On peut également sur les feuilles végétales

- unités de production
 - composition et classification
 - caractères physico-chimiques et biologiques

00.00 - Migration to Little

- anatomie
 - pathologie
 - clinique

Chirurgies endoscopiques et chirurgies T.V et R.T

Ch. 17 - Radio Communication

IV.1 - Propriétés physico-chimiques

- Node optimization
 - Results
 - Discussion

IV.2 - Etude en spectroscopie U.V

- Node optimisation
 - Results
 - Discussion

27.3 - Attole en spectroscopie N.M.R.

- Node operators
 - Adulterants
 - Discussion

UV-Vis - étude en spectroscopie d'absorption (ordre à plasma d'air en)

- Méthode expérimentale
 - Résultats
 - Discussion.

Q3. 7 - Conclusion of article

LISTE DES TABLEAUX

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

TABLEAU	T I T R E	REF.	PAGE
1	Composition en acides gras de l'huile de germe de maïs en % du total des acides gras.	3	4
2	Composition en insaponifiable et leur teneur dans les corps gras.	1	5
3	Composition en acides gras d'une huile de germes de maïs.	2	6
4	Composition tocophérolique de huile végétales	17	7
5	Composition en acides gras des principales huiles végétales (en % du total des acides gras)	4	9
6	valeurs expérimentales des propriétés physiques.	-	30
7	valeurs théoriques des propriétés chimiques.	20	31
8	valeurs expérimentales des propriétés chimiques	-	35
9	Longueurs d'ondes d'absorption U.V	-	47
10	valeurs des absorptions molaires pour le cas de S1.	-	54
11	valeurs des absorptions molaires pour le cas de S2.	-	54

L'analyse des lipides dans les industries agro-industrielles vise trois objectifs bien distincts : doser la teneur globale en lipides du produit analysé, déterminer la composition de ces lipides et enfin préciser leur qualité.

L'importance relative de ces trois analyses est très différente suivant les produits et les industries utilisatrices. En effet, dans le cas des graines oléagineuses, les déterminations essentielles concernent la teneur et la qualité de l'huile, sa composition présentant le plus souvent beaucoup moins d'intérêt. Par contre, pour un acheteur d'huile (qu'il s'agisse d'un huillier se proposant de raffiner une huile brute ou d'une société de distribution veulent contrôler les produits qu'elle va mettre sur le marché) la teneur globale en huile n'est que de peu d'importance par rapport aux déterminations de contrôle de pureté et de qualité.

Le mot "qualité" recouvre, suivant les cas, des idées bien différentes :

- Il peut concerner l'état d'~~assietation~~^{altération} plus ou moins important d'un corps gras.

- Il peut traduire la volonté de classer les corps gras en différentes catégories : Huiles brutes, huiles raffinées, huiles vierges, etc...

- Dans le cas de corps gras raffinés, transformés ou conditionnés, il peut correspondre à un jugement de valeur sur la façon dont l'opération technologique a été conduite,

- Il peut définir l'aptitude du corps gras à l'emploi auquel on le destine.

Aussi, nous sommes nous intéressés au premier aspect qualitatif en utilisant la méthode d'analyses chimiques pour la détermination des propriétés physico-chimiques et les techniques spectroscopiques d'analyses U.V et I.R pour analyser les produits d'oxydation, la torche à plasma d'argon pour étudier l'influence des ions métalliques sur le phénomène d'oxydation.

Nous avons pris pour référence l'huile de germe de maïs "DURELL" pour étudier l'huile de germe de maïs algérienne, fabriquée par l'E.N.C.G (Entreprise Nationale des corps gras).



CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES HUILES VEGETALES.

2/ GÉNÉRALITÉS SUR LES HUILES VÉGÉTALES

2.1 - Origine et production des huiles végétales :

2.1.1. Origine

Les huiles sont des corps gras liquides à la température ordinaire de 20°C.

Si elles sont obtenues à partir d'une seule espèce de graines ou de fruits, elles portent le nom de leur origine.

S'il s'agit de mélanges, elles s'appellent "huiles végétales" et les constituants du mélange sont indiqués sur l'étiquette dans l'ordre décroissant.

Les huiles riches en acide linoléique (tri-insaturé) doivent porter la mention "pour assaisonnement", leur emploi en friture étant déconseillé, les autres portent la mention "pour friture et assaisonnement".

Les huiles vierges sont celles qui ont été obtenues uniquement par pression et n'ont subi aucun raffinage, hormis une filtration. En pratique seules certaines qualités d'huile sont consommées ainsi.

Les huiles d'origine végétale peuvent être classées de deux manières [3]:

- celles qui sont comestibles,
- celles qui sont à l'usage industriel,

ou encore selon leur degré de siccavitité (siccatif: qui active la dessication) c'est à dire en huiles siccatives (lin, tournesol, colza, huile de citron, abrusin), huiles demi-siccatives (maïs, coton, sésame, colza, sésame) huiles non siccatives (olive, arachide, ricin, amendo).

2.1.2 - Production :

Les huiles et graisses végétales proviennent soit des fruits soit des graines oléagineuses. Leurs méthodes d'obtention sont à des détails pris similaires [4].

La pression, s'exerce soit sur la pulpe des fruits soit sur les graines broyées ou aplatis et chauffées à 80°C afin de conjurer les protéines et faciliter l'écoulement de l'huile. L'effet de la pression fournit une huile brute. Elle doit être soigneusement filtrée et séparée des écailles ou tourteaux qui contiennent encore 10 à 20% de l'huile originelle.

- L' extraction, au moyen de solvants, s'adresse soit aux graines telles que les notamment les moins riches, par exemple le soja, soit aux écailles venant de la pression. Le solvant employé habituellement l'hexane est mis en contact avec la graine ou les écailles broyées. L'huile passe en solution dans le solvant et ce dernier est éliminé de la solution d'huile et du tourteau épuisé par chauffage, distillation et finalement par injection de vapeur sous pression réduite.

Les huiles et les graines brutes ne sont pas utilisables en l'état car leur goût et leur aspect s'y opposent. Les traitements ou ou le raffinage qui rendent une huile comestible comprennent :

- La déémulsification ou dégommage, qui élimine des impuretés mal définies. Habituellement une simple hydratation vers 80°C suivie d'une décantation ou d'une centrifugation suffit.

- La neutralisation ou désacidification, pour éliminer les acides gras libres de l'huile. La soude, combinée aux acides gras libres, donne des savons insolubles dans l'huile.

Nous pouvons aussi après purification soignée, distiller les acides gras libres. Ce procédé plus moderne est encore assez répandu ^{peu}.

- La décoloration qui élimine les matières colorantes de l'huile par adsorption sur une terre décolorante (terre à foulon). Une filtration retient la terre ayant absorbé les colorants.

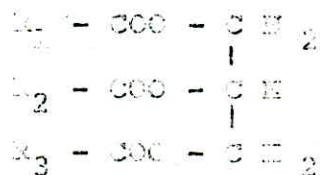
- La décolorisation, est destinée à éliminer les produits odorants présents dans les huiles brutes. Il s'agit d'un entraînement à la vapeur à 150 - 180°C sous 2 à 10 m. de Hg (pour éviter l'action de l'oxygène), qui en 3 à 5 heures fournit l'huile raffinée neutre, décolorée et déodorisée prête à la consommation directe ou à la préparation d'autres nutriments gras ou alimentaires.

II. 2 - Composition et classification des huiles végétales.

II. 2.1 - Composition

Un corps gras brut, tel que rencontré à l'état naturel est constitué par trois groupes essentiels de produits : les lipides, les phosphatides et les insaponifiables [3].

a/ - Les lipides entrant pour 99 % environ dans la composition d'un corps gras, sont des esters d'acides gras R - COOH et de glycérol. CH₂ OH - CH - CH₂ OH ayant pour formule générale :



R₁, R₂, R₃ étant des radicaux d'acides organiques à chaîne droite (rarement ramifiée) dont le nombre d'atomes est pair et généralement compris entre 4 et 28.

Ces esters peuvent être partiels; une ou deux fonctions alcool de la glycérine pouvant rester libres.

Ces acides peuvent être saturés ou insaturés.

Exemple : Acide stéarique : CH₃ - (CH₂)₁₆ - COOH (saturé)

Acide oléique : CH₃ - (CH₂)₇ - CH = CH (CH₂)₇ - COOH (monoinsaturé).

Les acides polyinsaturés constituent les "acides gras essentiels" auxquels on attribue des propriétés biologiques particulières.

Dans le tableau I, nous avons présenté la composition de l'huile de germes de maïs en acides gras [3].

Tableau I :

Composition en acides gras de l'huile de germe de maïs en % du total des acides gras [3].

ACIDE	DEGRE DE C	SATURATION MONÈRE DE =	MME S % DU TOTAL DES ACIDES GRAS.
Caprilique	8		
Caprique	10		
Laurique	12		
Myristique	14		
Palmitique	16		10,1 - 15,0
Stéarique	18		1,5 - 2,7
Oléique	18	1	27,5 - 43
Linoléique	19	2	42 - 60
Linolénique	20	3	0,1 - 1,9
Arachidique	20		
Eruçique	22	1	
Lignocélique	24		

b) - Les glycéritides ou phospholipides contenus à 0,1 % dans un corps gras constituent plusieurs classes de composés où entrent les acides gras, le glycérol, l'acide phosphorique et dans certains cas, des bases alcooliques azotées ou des acides aminés. Parmi ces classes on peut citer :

- Les esters glycérophosphoriques
- Des phosphatides proprement dits
- Des phosphoglycérides
- Des phosphonocitoïdes
- Des phosphoglycéro-acétols.

Tous ces phosphatides constituent la partie essentielle des mucilages (substances végétales composées de pectines ayant la propriété de gonfler dans l'eau).

Certains ont la propriété de s'hydrolyser et de précipiter, d'autres, sous l'action de réactifs comme le phosphate de soude ou de traces d'acides minéraux (HCl ou HNO₃) précipitent également.

Ils sont plus ou moins solubles dans l'hexane qui est un solvant utilisé lors de leur extraction des graines.

C / - Les insaponifiables forment un ensemble de composés plus ou moins complexes autres qu'esters.

La teneur des corps gras en ces produits est généralement très faible, inférieure à 1 %.

Le tableau 3 [3] indique la composition de ces insaponifiables ainsi que leur teneur.

Tableau 3

Composition de l'insaponifiable en mg/100g d'huile

Tocophérols	90 - 520
Alcools triterpéniques	150 - 300
Sterols	300 - 1000
Campestérols	20 %
Stigmastérols	6 %
β - sitostérol	74 %

Selon J.P. WOLFF, la composition en acides gras d'une huile démicoquante de gernes de maïs est donnée dans le tableau 3, en se limitant cependant, aux acides ayant une teneur supérieure à 0,1%.

Tableau 3 : Composition en acides gras d'une huile de gernes de maïs [1].

ACIDES	LIMITES EXTREMES EN %	MOYENNES EN %	ACIDES	LIMITES EXTREMES EN %	MOYENNE EN %
C16	10,1 - 15,0	11,3	C 16 ²⁼	42,0 - 60,0	55,0
C16 ¹⁼	0,1 - 0,3	0,2	C 16 ³⁼	0,1 - 1,9	1,5
C 18	1,5 - 2,7	2,2	C 20	0,1 - 1,0	0,7
C 18 ¹⁼	27,5-43,0	28,9	C 20 ¹⁼	0,1- 0,3	0,2

Certains acides non mentionnés peuvent exister dans les huiles à l'état de traces. Ainsi, l'acide myristique ne se rencontre pratiquement pas dans les huiles végétales non lauriques (à l'exception de l'huile de coton et de celle de palme). La présence de l'acide myristique en dose appréciable dans une huile végétale est donc la preuve de sa pilature ou de sa falsification par une huile animale (ou par les huiles de coton et de palme). Mais si la chromatographie est effectuée avec une sensibilité assez grande, on constate que pratiquement toutes les huiles végétales renferment des quantités d'acide myristique comprises entre 0,01 % et 0,05 %. Elles renferment même en dose plus faible de l'acide C 13.

Nous noterons également que les corps gras sont des produits naturels dont la composition dépend du lieu de production, de l'année de récolte et de la variété botanique.

Les valeurs du tableau 3 concernant l'huile de maïs ne sont que des valeurs habituellement observées. Un échantillon s'en écartant n'est donc pas nécessairement falsifié et peut correspondre alors à des conditions de production exceptionnelle.

Les variations de composition des acides gras et les différences d'indice d'iodé permettent d'obtenir des mélanges d'huiles non siccative et demi-siccative avec l'huile de maïs. Aussi ces mélanges sont difficiles à déceler.

La forte teneur en insaponifiables de l'huile de maïs fait que la composition de l'insaponifiable est peu affectée par les mélanges.

Les tocophérols constitutants mineurs des corps gras végétaux possèdent à la fois un pouvoir vitaminique et des propriétés antioxygènes. De plus la composition tocophérolique d'un corps gras donné peut parfois être caractéristique et représenter donc un critère analytique intéressant pour le contrôle de la pureté. Il existe principalement huit (8) tocophérols naturels dont quatre (4) tocophérols vrais α , β , γ et δ et quatre (4) tocotriénols.

Le tableau suivant 4 [17] donne pour certaines huiles végétales les teneurs observées en différents tocophérols.

Tableau 4 : composition tocophérolique de quelques huiles végétales

[17]

HUILE (CRANS GRS)	α EN %	β EN %	γ EN %	δ EN %
Arachide raffinée	41,4	3,3	54,5	0,6
Soja raffinée	13,1	2,7	57,1	27,2
Colza primeur brute	32,5	1,6	64,3	1,5
Tournesol raffinée	39,0	7,2	1,7	2,1
Maïs raffinée	23,4	1,7	71,7	3,3
Olive vierge	92,7	2,3	2,6	2,4
Palme brute	{ 28,3 (16,9)	1,7 (3,1)	7,6 (22,5)	2,2 (22,4)

() : valeur concernant les tocotriénols.

L'huile de maïs brute étant un sous produit de l'industrie de la maïserie est en général assez oxydée. Cet état oxydé est souvent observé en spectroscopie U.V. et mesuré par la valeur de son extinction spécifique.

L'extinction spécifique à 270 nm est habituellement supérieure à 1 pour les huiles brutes et peut atteindre 2 soit une moyenne de 1,30. Pour les huiles raffinées, l'extinction spécifique à 270 nm est comprise entre 2,5 et 4,0 et la somme des extinctions spécifiques à 270 et 232 nm ($S = \frac{E_1}{270} + \frac{E_2}{232}$) est généralement comprise entre 5,7 et 8,0, la moyenne étant proche de 6,7.

Habituellement, l'étude de la composition d'une huile vise deux objectifs essentiels, en tout premier lieu le contrôle de sa pureté qui en raison de sa provenance, peut avoir été adulterée accidentellement ou volontairement et la détermination dans la mesure du possible de la composition du mélange de corps gras provenant d'un produit élaboré.

1.2.2 - Classification

Nous distinguons parmi les huiles celles qui sont riches en acides gras saturés telle l'huile d'arachide, celles riches en acides gras monoinsaturés l'huile d'olive et enfin celles riches en acides gras polyinsaturés telles que les huiles de colza, de carthame, de maïs, de soja, de tournesol et de pépin de raisin.

Les huiles riches en acides gras saturés ont une grande stabilité à la friture (arachide) de même que les huiles riches en acides gras monoinsaturés (olive).

Les huiles riches en acides gras polyinsaturés ne doivent pas être utilisées pour la friture car elles s'oxydent rapidement et les produits d'oxydation sont certainement irritants et très vraisemblablement cancérogènes.

Les huiles polyinsaturées diminuent le taux de cholestérol sanguin par contre les huiles saturées l'augmentent, quant aux huiles monoinsaturées elles n'ont pas d'effet sur ce taux.

Le tableau 5 suivant résume la composition en acides gras des principales huiles végétales.

Tableau 5 : Composition en acides gras des principales huiles végétales (en % du total des acides gras) [4].

HUILE	D'INDICE D'ACIDE	ACIDES GRAS SATURÉS	ACIDES GRAS MONOIN- SATURÉS	ACIDE GRAS POLYIN- SATURÉS
Arachide	85 - 96	21	57	22
Olive	75 - 94	12	61	7
Colza (peuvre en drueigne)	110-120	7	64	29
Carthame	65 - 96	9,3	13,3	77,4
Mais	10 - 120	13,5	28,9	57,6
Noix	140-150	7	20	73
Pépin de raisin	123-140	7	20	73
Soja	125-135	16,5	25,5	58
Tournesol	120-134	14	22	64

L'huile de maïs connaît une grande faveur comme huile de régime au raison de sa forte teneur en acide linoléique (55%).

B/ PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

Pour présenter les caractéristiques de divers corps gras végétaux nous devons tenir compte de leur classification en graisses végétales, huiles non siccatives, huiles de crucifères, huiles semi-siccatives et huiles siccatives.

D.1 - Propriétés Physiques

Les corps gras sont liquides ou solides à la température ambiante suivant leur composition chimique [3].

Les glycérides qui les constituent sont d'autant plus solides qu'ils sont plus saturés et que leur poids moléculaire est plus élevé.

Parmi les principales caractéristiques physiques nous citerons :

- La masse volumique ou "densité" qui est la masse de l'unité de volume exprimée en grammes par cm³ à la température t en °C.
- L'indice de réfraction qui mesure le pouvoir réfractant d'un corps gras et ce au moyen d'un réfractomètre par rapport à la raie D du sodium.
- Le spectre d'absorption dans le domaine de l'ultra-violet qui caractérise la double liaison dans une molécule insaturée de corps gras.
- Le pouvoir rotatoire, qui mesure la déviation de la lumière polarisée.
- Le point de fusion et le point de solidification qui permettent d'apprécier le degré de pureté d'un corps gras.
- La viscosité à une température donnée exprimée par le coefficient de friction moléculaire interne.

Nous pouvons noter également quelques caractères particuliers des glycérides : En effet, nous remarquons pour les glycérides saturés que le point de fusion croît avec le nombre d'atomes de carbone, par contre la solubilité dans l'eau et dans les solvants décroît avec le nombre d'atomes de carbone.

Pour les glycérides insaturés et pour une même longueur de chaîne, le point de fusion décroît avec le nombre de doubles liaisons. Quant à la solubilité dans les solvants celle-ci croît avec le nombre de doubles liaisons.

Concernant l'influence de la forme géométrique, le point de fusion des cis est plus bas que celui des trans et la solubilité dans les solvants est plus grande pour les cis que pour les trans.

2 - 2 - Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des glycérides dépendent essentiellement de celles des acides gras qui les constituent [3].

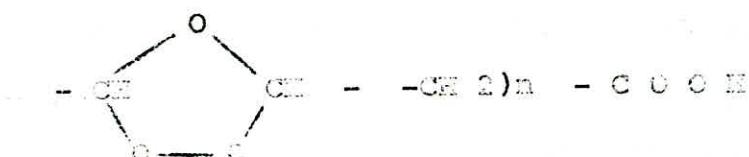
Généralement, les acides gras sont caractérisés par une seule fonction acide, une chaîne droite non ramifiée et un nombre pair d'atomes de carbone.

Nous distinguons les acides gras saturés et insaturés.

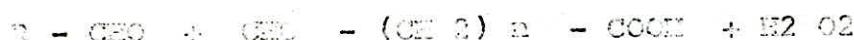
Les acides saturés sont solides, stables et ne peuvent avoir que des dérivés de substitution. C'est le cas de l'acide stéarique en C 18 et de l'acide palmitique en C 16. Par contre, les acides insaturés tels que l'acide :

- possède en C 18 une double liaison
- possède en C 18 deux doubles liaisons et
- possède en C 18 trois doubles liaisons sont liquides et favorisent les réactions d'oxydation et d'hydroxylation.

La dénaturation de l'acide conduit à la formation d'oxonides de type :

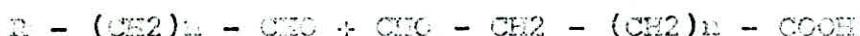
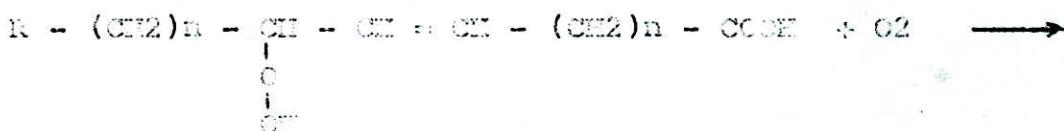


dont la destruction par l'eau fournit :



L'Hydroxylation s'effectue par oxydation des acides insaturés au permanganate de potassium KMnO_4 : $\text{CH} = \text{CH} - \rightarrow \text{C}(\text{OH}) - \text{CH} -$

L'oxydation par action de l'oxygène de l'air conduit à la formation d'hydropéroxides. Ces hydropéroxides instables se décomposent de la manière suivante : Il y a coupure de la molécule avec formation d'aldéhydes correspondants, puis oxydation de ces aldéhydes pour donner un monoxyle qui se décompose à son tour pour donner de l'acide formique et un aldéhyde ayant un carbone de moins que le précédent. L'action se poursuit jusqu'à l'obtention de l'aldéhyde le plus simple le formol se transformant à son tour en acide formique puis en gaz carbonique et eau. L'on attribue aux traces de ces produits d'oxydation la saveur rance des corps gras.



Pratiquement, il y a épaissement des huiles par oxydation par l'air à chaud.

Les principales caractéristiques cliniques des corps gras sont :

- l'indice d'acide soit le nombre de mg de potassium nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1 g d'huile.

- L'indice de saponification mesuré par le nombre de mg de potasse caustique (KOH) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés, d'un gramme d'huile.

- L'indice d'iode qui est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g d'huile caractérise le degré d'insaturation de l'huile.

- L'indice de péroxyde : il en existe plusieurs expressions suivant la nature des péroxydes. Nous pouvons dire qu'il mesure la quantité d'oxygène actif capable de libérer l'iode des iodures.

- L'insaponifiable qui est la matière non décomposée par la potasse et restant soluble dans les solvants habituels.

B.3 - Propriétés Biologiques

Les acides polyinsaturés désignés sous le nom d'acides gras "essentiels" ou "indispensables" tels que les acides linoléique (plus spécialement l'acide cis-cis), linolénique et arachidique jouent un rôle physiologique très important [3]

En effet, ils ont la propriété de former avec le cholestérol du sang des esters fluides diminuant ainsi les accidents cardio-vasculaires causés par ce cholestérol. Aussi est ce une "vertu" particulière des corps gras que de transformer des acides gras insaturés en fortes proportions tels que l'huile de maïs, l'huile de tournesol, l'huile d'olive et l'huile de soja.

CHAPITRE II
ALTERATION DE L'HUILE.

IV / GRAS ET HUILES

L'oxydation est un phénomène fondamental et inévitables dans toutes les industries des corps gras : huilerie, margarine, savonnerie, cosmétique, alimentation du bétail.

Les phénomènes d'altération d'une huile sont très divers. En effet, une huile peut subir une altération au cours des quatre principales opérations avant sa mise à la consommation à savoir [3]

- La réception et le stockage des graines
- L'extraction de l'huile
- Le raffinage
- La conservation

D'un point de vue conservation de graines oléagineuses, les principaux facteurs d'altération sont :

- L'action des micro-organismes. En présence d'humidité tel que les moisissures, les levures et les bactéries,
- L'action des enzymes,
- L'action de l'eau

et interaction de certains constituants.

1°) Altération par action des micro-flores et micro-organismes
Cette altération peut-être due à trois types de micro-flores et micro-organismes.

a) Les moisissures :

Les moisissures champignons microscopiques se développent souvent en présence de l'eau et de préférence dans les atmosphères chaudes et humides. Elles ont parfois pour effet d'introduire des enzymes. Les aspergillus sont les agents responsables le plus souvent de l'acidification des graines oléagineuses. Leur action se manifeste davantage plus que l'humidité du milieu est plus élevée. Le résultat de cette action est donc essentiellement l'hydrolyse des glycérides conduisant à la formation de di et de monoglycérides et parfois libération du glycériol.

Certaines moisissures peuvent déposer sur la graine des produits toxiques. C'est le cas de l'Aspergillus flavus qui secrète l'aflatoxine, redoutable poison. Cette sécrétion ne passe généralement pas dans l'huile au cours de l'extraction de celle-ci par l'hexane et reste donc dans les tourteaux; mais de toute façon elle serait détruite au cours du raffinage. Le comportement de l'aflatoxine vis à vis des solvants organiques est résumé dans le tableau ci-dessous [3] :

Huile	ne dissout pas la toxine
chlorure de méthylène	-
Acétone	-
Trichloréthylène	dissout partiellement la toxine
Tétrachlorure de carbone	dissout bien la toxine
Chloroforme	-
Alcool méthyllique	-
Alcool éthylique	-

Les seuils de sécurité pour l'homme sont de 0,03 mg/kg de ration (soit 0,03 ppm ou 30 ppb) ou encore de 0,3 micro-gramme par kg de poids vif. L'humidité relative nécessaire au développement des moisissures varie suivant les espèces de 70 à 94% soit 15 à 20 % de la teneur en eau des graines.

a) les levures :

Elles sont composées d'une seule cellule. L'altération qu'elles provoquent consiste surtout à se nourrir au détriment des graines avec lesquelles elles sont en contact. Leur développement s'observe au dessus d'une humidité relative, supérieure à 80% soit une teneur en eau de 10,5% et principalement sur les glucides présents dans les graines.

c) les bactéries

Ce sont des organismes semblables mais beaucoup plus petits qui se reproduisent par simple scission de leur cellule. Ces bactéries se développent de préférence dans les milieux légèrement alcalins et saturés d'humidité de l'ordre de 90 %.

Comme certaines levures, elles peuvent à la fois contaminer la matière l'hydrolyser.

2°/ Altération par les enzymes.

Les enzymes sont des composés définis, complexes agissant comme catalyseurs.

- La "lipase", hydrolyse les triglycérides provoquant ainsi une double perte en huile :

La partie hydrolysée composée d'acides gras et de glycérine, et la partie qui sera entraînée ultérieurement avec les savons formés lors du contact avec la soude.

- La "lipoxydase", oxyde les acides gras en donnant des composés impropre à la fabrication ultérieure du savon.

- La "aglycosinase" du colza qui transforme les thioglucosides en sévenols, responsables du goûtre chez les bovins,

- La "linase" ou liz. qui agit également sur un glucoside (la linamarine) en libérant de l'acide cyanhydrique, etc...

Tous ces enzymes et les micro-organismes exercent leur action sur les corps gras animaux.

3°/ Altération par l'air :

Les constituants instables sont particulièrement sensibles à l'oxydation par l'air même à la température ordinaire et ce d'autant plus que cette température est plus élevée.

Il se forme des dérivés hydroxylés et leurs réactions ajoutées aux autres contribuent à créer un accroissement de la chaleur au sein du siège.

Ce genre d'altération est surtout sensible au-dessous d'une humidité relative de 20 à 25 % car une forte humidité est défavorable à l'auto-oxydation.

4°/ Altération par les intéractions de certains constituants

Suivant la température à laquelle se trouvent soumises les graines et leur durée de stockage, il peut se produire les modifications.

Il en observe des variations dans les teneurs en protéines et particulièrement dans celles des acides aminés qui se combinent aux sucres réduisants. Cette modification se produit pour des humidités relatives comprises entre 25 et 70%, à des températures supérieures à 100°C et se déveleope avec la durée du chauffage. Il en constate également la formation de complexes lipo-proteïques.

Ces transformations nuisent donc au rendement en huile et à sa qualité.

B°/ ALTÉRATION BIOLOGIQUE :

Des micro-organismes sont généralement introduits par l'atmosphère ambiante, par les emballages, par les contacts humains, par les insectes, etc...

Certaines conditions de température et de l'^{humidité} du milieu (supérieure à 5%) favorisent leur croissance.

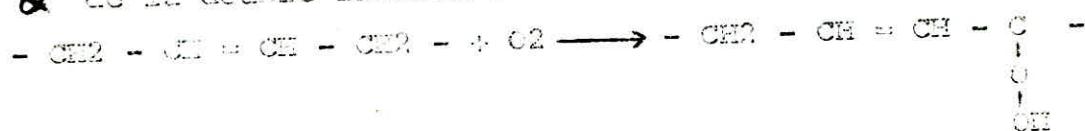
L'action de ces micro-organismes a pratiquement pour résultat la formation d'enzymes génératrices d'acides gras, de produits d'oxydation, d'alliarylés et de cétones, ce qui se traduit par des modifications d'apparence, de texture, de saveur et également par l'apparition de toxicité.

Comme il n'est pratiquement pas possible de prétendre à la perfection malgré toutes les précautions d'hygiène prises, nous sommes toujours amenés à ajouter aux corps gras raffinés certains produits fungistatiques ou bactériostatiques, autorisés par les services d'hygiène.

C/ DESTRUCTION CHIMIQUE

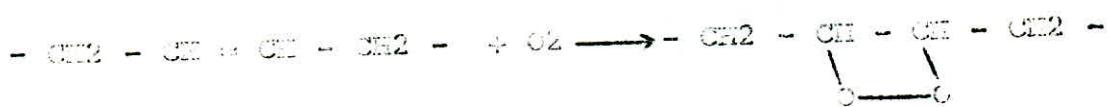
L'oxydation chimique des corps gras insaturés par l'oxygène de l'air aboutit par la formation d'un peroxyde. Cette réaction étant une réaction autocatalytique (d'où le nom d'autoxydation qui lui est souvent donné), commence très lentement, puis après une période d'induction où l'oxydation est pratiquement indécelable, s'accélère de façon exponentielle.

L'Oxygène se fixe sur les chaînes grasses de façon différente suivant la température à laquelle a lieu l'oxydation. Au-dessous de 60°, la réaction prédominante est la formation d'un hydroperoxyde où de la double liaison :



La fixation d'oxygène s'accompagne d'un déplacement de la double liaison qui conduit pour les acides polinsaturés plus facilement oxydables que les acides monoinsaturés, à la formation de systèmes diéniques conjugués, en majeure partie sous forme trans.

Entre 60 et 130°C, le mode de formation du peroxyde est différent puisque l'oxygène se fixe sur la double liaison pour donner un épiperoxyde.



Au-dessus de 130°C, les peroxydes se forment encore sont détruits immédiatement pour donner naissance à des "composés secondaires" d'oxydation.

Cette destruction a lieu également à plus basse température et accompagne toujours la formation des peroxydes dès que la peroxydation devient notable.

Ces composés secondaires d'oxydation peuvent être classés en trois catégories :

a) les "produits de scission" sont le résultat de la coupe de la chaîne grasse au niveau de la double liaison qui donne toute une série de composés à chaîne courte dont les plus importantes sont les aldéhydes et les cétones. Ces aldéhydes peuvent eux-mêmes se peroxyder puis se dégrader en un aldéhyde à un atome de carbone de moins que l'aldéhyde primitif et en acide formique.

Ces produits de scission sont responsables en fait de l'odeur des corps gras rance.

b) les produits oxydés de même longueur de chaîne que l'acide de départ, cétones insaturées, dicétones et hydroxyacides constituent la plus grande partie des "acides oxydés".

Sous l'influence des ions H^+ , les peroxydes insaturés se décomposent pour donner un acide insaturé ayant une double liaison de plus que l'acide de départ, la totalité des doubles liaisons du nouveau composé formé étant conjuguée.

Ainsi l'hydroperoxyde linoléique engendrera un triène conjugué et l'hydroperoxyde linolénique un tétraène conjugué.

Les ions H^+ ne sont pas les seuls responsables de cette décomposition. Celle-ci s'observe également dans des corps gras ayant subi des centrifugations accompagnées accidentellement d'une oxydation.

c) les produits d'oxydation de poids moléculaire supérieur à ceux des acides de départ résultent de la polymérisation de deux ou plusieurs chaînes oxydées, liées entre elles soit par des ponts oxygène soit par des liaisons carbone-carbone.

Les systèmes diéniques et triéniques conjugués paraissent donner plus facilement naissance à des produits de polymérisation qu'à des produits volatils lors de leur oxydation.

La polymérisation de ces acides peut également s'accompagner d'une cyclisation conduisant pour l'acide oléostérique par exemple à la formation d'un acide possédant un cycle à 6 carbones et 2 dou liaisons.

Les métaux comme le sodium, le fer et surtout le cuivre catalysent l'oxydation des corps gras. Au contraire, certaines substances organiques inhibent l'oxydation des corps gras en s'oxydant préférentiellement aux acides gras et en empêchant pendant un certain temps leur oxydation :

Ce sont les antioxygènes, naturels comme les tocophérols ou synthétiques comme les gallates, le dibutylhydroxytoline, etc... contre l'activation des métaux présents, on utilise des additifs tel que le sorbitol, l'acide phosphorique à 6,303 d'une solution à 75 %. Avant démucilégination, l'acide citrique 0,005 à 0,01 % d'une solution à 50 %.

Les tocophérols étant des antioxygènes naturels se trouvent dans les huiles de graines à l'état libre ou parfaitement estérifié.

Ils constituent la vitamine E liposoluble et représentent aussi les antioxygènes naturels les plus importants. La vitamine E n'est pas détruite au cours du raffinage et ce en raison de sa stabilité.

Les tocophérols constituent une friction intéressante de la partie insaponifiable de l'huile de maïs. Ils protègent l'huile contre une oxydation rapide en dépit de sa forte teneur en esters linoléiques. Les tocophérols totaux représentent 1 % du poids de l'huile et sont constitués principalement par des dérivés dont le pouvoir antioxygène est relativement élevé.

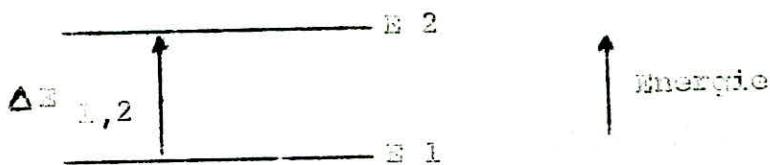
CHAPITRE III

TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES D'ANALYSES U.V ET I.R.

L'étude en U.V et I.R a pour but d'identifier les composés en tenant compte de la façon dont ils réagissent à diverses formes d'énergie, manière de réagir qui se traduit en fait sous forme de spectres : - Spectres d'absorption infra-rouge et d'absorption ultra-violette [5].

L'absorption d'une radiation électromagnétique par les gaz monoatomiques comme la vapeur de sodium provoque des transformations fortement spécifiques dans les configurations électroniques. Le tracé de l'absorption en fonction de la longueur d'onde montre une série de bandes ou de raies d'absorption très fines. Chaque raie d'absorption correspond à une modification de l'énergie électronique due à l'excitation d'un électron d'une orbite à une autre.

Pour une raie particulière qui résulte du passage de l'état normal ou fondamental "E1" à un état énergétique plus élevé "E2", la variation d'énergie est $\Delta E_{1,2}$



Cette variation d'énergie $\Delta E_{1,2}$ est reliée à la fréquence ν (Hertz) ou à la longueur d'onde λ (cm) de la radiation absorbée par excitation fondamentale :

$$\Delta E_{1,2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2,998 \cdot 10^{10}}{\lambda}$$

$h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ erg.s - constante de PLANCK

$c = 2,998 \cdot 10^{10}$ cm/s - vitesse de la lumière

λ - longueur d'onde (cm)

ν - fréquence de la radiation incidente (Hertz)

La spectroscopie se divise en 2 parties : celle d'émission et celle d'absorption [9].

- Un spectre d'émission est obtenu par l'analyse d'une source de lumière comme une flamme ou un arc électrique. Ce phénomène est provoqué par l'excitation des atomes par un moyen thermique ou électrique, l'énergie absorbée fait passer les électrons de l'état fondamental à un état excité. Leur durée de vie dans cet état instable est courte et ils retournent à l'état fondamental en émettant de la lumière. Si la durée de vie est plus longue dans l'état excité l'émission continue après l'arrêt de l'excitation, ce phénomène constitue la phosphorescence.

- Un spectre d'absorption est obtenu en placant une substance dans le coupartiment échantillon du spectromètre qui analyse alors la fraction d'énergie transmise par rapport à l'énergie incidente de la source pour une longueur d'onde déterminée. Les durées de vie sont souvent faibles.

Les régions possédant un intérêt important sont :

280 - 400 nm = U. V.

400 - 800 nm = Visible

2 - 16 μm = I. R.

Les principaux types de spectroscopie sont [11] :

- Pour les atomes :

. Spectroscopie d'absorption atomique appelée aussi spectres atomiques ou spectres de raies impliquant une excitation électronique.

- Pour les molécules on distingue particulièrement :

. La spectroscopie infrarouge qui implique une excitation vibrationnelle et rotationnelle.

. La spectroscopie ultra-violette qui implique une excitation électronique accompagnée des modifications vibrationnelles et rotationnelles.

A / Spectroscopie ultra-violette

L'absorption moléculaire dans la région ultra-violette du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt en chimie organique car elle dépend de la structure électronique de la molécule.

Un spectre U.V ou spectre électronique est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise aux rayonnements ultraviolets : le tracé de cette courbe représente, en effet, l'intensité de l'absorption sous la forme de la densité optique ou de la transmission en fonction de la longueur d'onde. Ces résultats spectraux sont également souvent représentés par la variation de l'absorption moléculaire ϵ ou $\log \frac{I_0}{I}$ en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres ultraviolets donnent souvent moins de renseignements structuraux que les spectres infra-rouges. Si tous les composés organiques possèdent une absorption caractéristique dans l'infra-rouge, beaucoup d'entre eux sont par contre transparents dans le proche ultraviolet. Cependant, de nombreux composés, de structure, électronique particulière (cétones, aldéhydes, composés éthyliques, composés aromatiques), présentent une absorption caractéristique dans l'U.V. L'énergie absorbée est restituée à l'état de lumière provoquant parfois des réactions photochimiques.

On exprime l'intensité de l'absorption par la transmission définie comme :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

I_0 - intensité incidente de la radiation frappant l'échantillon.

I - Intensité transmise

La loi de BEER - LAMBERT relie la densité optique, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration du composé absorbant :

$$D.O. = K \cdot C \cdot l = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

K = constante caractéristique du soluté

C = concentration du soluté

l = épaisseur de l'échantillon

D.O. = densité optique

Si l'on exprime C en moles par litre et l en cm, on a :

$$D.O. = \mathcal{E} \cdot C \cdot l$$

\mathcal{E} = Coefficient d'extinction molaire ou absorption molaire.

Lorsque le composé absorbant a une structure inconnue, son absorption molaire peut-être exprimée par :

$$\frac{D.O.}{l \text{ cm}} = \frac{D.O.}{C \cdot l}$$

C = concentration en g pour 100 cm³ de solution

l = épaisseur de l'échantillon en cm.

B/ Spectrophotométrie infra-rouge

Les radiations infra-rouge constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celle du visible et inférieures à celles des ondes radio ultracourtes.

Le domaine qui présente le plus grand intérêt en chimie organique est très limité et s'étend en nombre d'ondes de 4000 cm⁻¹ (2,5 μm) à 660 cm⁻¹ (15 μm).

Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leur énergie de vibration. La représentation graphique du pourcentage d'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde exprimée en microns ou de la fréquence exprimée en nombre d'ondes(cm⁻¹) constitue le spectre infra-rouge.

Les radiations infra-rouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 μm sont absorbées par les molécules modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée, aussi un spectre de rotation moléculaire présente-t-il un ensemble de raies fines.

Les longueurs d'onde comprises entre 1 et 100 μ correspondent à des transitions dans les énergies des vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration n'en présentera pas moins des bandes plus ou moins larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer diverses transitions d'énergie de rotation [8].

Les intensités des bandes sont indiquées soit par leur transmission T , soit par leur densité optique.

La transmission est le rapport de l'énergie du faisceau infrarouge après traversée de l'échantillon à l'énergie du même faisceau avant l'échantillon.

La densité optique est le logarithme à base 10 de l'inverse de la transmission.

$$D.O. = \log_{10} \frac{1}{T}$$

Dans l'infrarouge, l'énergie est transformée en chaleur, la température de la substance croît donc pendant que le spectre est déterminé.

La spectrophotométrie I.R considérée actuellement comme un moyen d'investigation classique, permet de confirmer la présence de certains groupements fonctionnels, assurant ainsi l'économie de la plupart des réactions de caractérisation.

c/ Application de la spectroscopie à l'étude des corps gras.

L'analyse des méthodes physico-chimiques à l'étude analytique des corps gras et de leurs dérivés a permis, sur le plan purement théorique, d'améliorer les connaissances de la structure des huiles et des graisses et de mieux comprendre le mécanisme de réactions complexes comme l'oxydation.

Les résultats de ces recherches théoriques ont été suffisamment probants pour avoir introduit en quelques années, certaines de ces techniques dans les contrôles industriels des corps gras et de leur dérivés : en particulier, les chromatographies et spectrophotométries [13].

C.- Spectroscopie ultraviolette

Le domaine de l'U.V correspond aux radiations de longueurs d'ondes inférieures à 400 nm.

L'absorption par un corps quelconque en lumière ultraviolette est due à la présence de doubles liaisons. Les liaisons isolées absorbent au dessous de 220 nm et leur spectre n'est accessible qu'avec des appareils opérant sous vide.

La spectrophotométrie U.V trouve des applications importantes dans l'étude des corps gras par le fait que les liaisons multiples conjuguées absorbent entre 220 et 320 nm. Plus une molécule est insaturée, plus son spectre d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'ondes et plus son absorption augmente.

Les isomères cis absorbent à des longueurs d'ondes plus élevées que les trans et ont des extinctions molaires plus faibles.

D'autre part, on sait avec certitude que les absorptions dans l'U.V ont pour origine la présence dans les huiles de produits d'oxydation des acides gras polyinsaturés. Les publications du spectre U.V des corps gras insaturés au cours de leur oxydation naturelle ou provoquée étaient dues à la formation de diènes, triènes et tétrènes conjugués [2].

MICHEL et KALYANAMIRI firent en évidence que les absorptions à 232 nm étaient dues à des systèmes triéniques conjugués. Ils montrèrent également que : le traitement par les terres activées produisait une forte augmentation de l'absorption à 270 nm, la quantité de triènes conjugués formés atteignait rapidement une valeur maximale, et un certain degré d'oxydation de l'huile brute était nécessaire pour qu'apparaisse, une absorption notable à 270 nm après décoloration sur terres. Ils en tirèrent les conclusions suivantes :

- La décoloration par les terres activées des huiles contenant de l'acide linoléique est cause de l'absorption à 270 nm. De même, les huiles contenant de l'acide linoléique absorbent à 270, 300 et 316 nm.

L'absorption à 270 nm est due à un système triénique conjugué formé à partir des acides linoléique et linolénique et celles à 300 et 316 nm sont dues à un tétrubine conjugué provenant de l'acide linolénique.

- L'oxydation des huiles est le stade intermédiaire nécessaire à la formation des systèmes conjugués lors du passage sur terres activées [2].

L'U.V est aussi utilisée à l'examen des constituants non glycéridiques polyinsaturés présents ou ajoutés dans les huiles et les graisses. Donc à défaut de dosage précis des composés d'oxydation, la spectroscopie U.V fournit des renseignements qualitatifs sur l'état d'oxydation des huiles et des graisses.

C2 / Spectroscopie infra-rouge

A l'exception peut-être de la chromatographie en phase gazeuse, l'infra-rouge est la plus puissante des méthodes souvent utilisées. Cependant, c'est elle qui est la moins utilisée en pratique. Les limitations de la spectrophotométrie infra-rouge dans l'étude des corps gras proviennent de la puissance même de la méthode. En effet :

- Les huiles et les graisses, mélanges de très nombreux acides gras ayant des structures assez voisines, présentent tous des spectres très analogues comportant un très grand nombre de bandes d'absorption dont la plupart sont communes à tous les corps gras. Sauf quelques huiles structure très particulière (comme isole et le bois de chêne) les spectres sont trop peu différenciés pour que l'on puisse espérer déterminer les altérations par cette méthode [14].

- La spectroscopie infra-rouge est difficilement quantitative. La loi de BEER n'est que très approximativement vérifiée en solution (dans le sulfure de carbone par exemple en raison de la multiplicité de bandes relativement étroites et du manque de monochromatricité du faisceau incident).

- La méthode n'a que de sensibilité en raison des faibles valeurs des extinctions spécifiques de la plupart des constituants des corps gras [13].

L'interprétation d'un spectre moléculaire est basée sur des rapports empiriques et sur une grande accumulation des résultats. Nous pouvons donc en déduire qu'une absorption donnée est due à tel groupement d'atomes présents dans la molécule. Afin de chercher la structure d'un composé inconnu, on emploie tous les moyens physiques dont nous disposons et qui donnent de meilleurs résultats que les méthodes classiques.

L'instrumentation n'est pas très différente pour les spectroscopies U.V., visible et I.R. On peut distinguer quatre parties principales :

- Une source de radiation (un tube à décharge d'hydrogène pour l'U. V., une lampe incandescente au tungstène pour le visible et un filament de MESS ou GLOWI pour l'I.R.).

Un dispositif optique qui sépare la lumière provenant de la source en un faisceau de référence et un faisceau qui traverse l'échantillon, ce dispositif effectue également l'analyse spectrale de la radiation au moyen d'un prisme ou d'un réseau.

- Un porte échantillon qui permet à la radiation de traverser les molécules étudiées, ainsi qu'une cuve de référence dans laquelle on dispose le solvant pur s'il y a lieu.

- Le détecteur, constitué de tubes photomultiplicateurs pour l'U.V. - visible et d'un thermocouple ou d'un bolomètre pour l'I.R. [14].

CHAPITRE IV
ETUDES EXPERIMENTALES.

Chapitre IV
Etudes expérimentales

ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons travaillé avec trois échantillons d'huile dénommés tout au long de notre étude, HL1 , HL2 et HD

HL1 désigne l'huile de germe de maïs ancienne datant de mars 1965 et supposée altérée, HL2 étant la nouvelle datant d'octobre 1965 et supposée non altérée et enfin la HD l'huile de germe de maïs "DIETEX" prise comme référence datant d'octobre 1965.

Nous tenons cependant à préciser que ces dates ne correspondent pas nécessairement à l'âge réelle c'est à dire à la date de raffinage de chaque huile mais plutôt aux dates de leur acquisition par notre laboratoire.

Le but de cette étude est de mettre en œuvre toutes les opérations nécessaires à l'analyse d'huile de germe de maïs.

Dans cette étude nous donnerons les modes opératoires pour la détermination des caractéristiques physicochimiques, l'analyse des produits d'oxydation de l'huile et les différents résultats expérimentaux

IV - 1 - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

IV - 1.1 - Propriétés physiques

Les propriétés physiques qui caractérisent une huile sont : la densité, la viscosité, l'indice de réfraction et le pouvoir rotatoire.

La littérature nous donne les valeurs théoriques de quelques propriétés physiques [20] .

$$0,917 < \rho < 0,924$$

$$1,472 < n_d^{20} < 1,476$$

Nous avons effectué trois essais pour chaque propriété étudiée et la valeur définitive nous ait donnée par la valeur moyenne.

Nous avons utilisé la méthode du pycnomètre pour la détermination de la densité à la température t °C.

La norme NF T60 - 214 sept. 1969 corrige la densité en se référant à la température de 20°C d'après la relation suivante [19]:

$$\rho_t = \rho_{t_1} + 0,00068 (t_1 - t)$$

dans laquelle ρ_{t_1} désigne la densité mesurée à la température t_1 ,
 ρ_0 , la densité rapportée à 20°C
 t_1 la température à laquelle la mesure a été faite,
 t , la température de référence égale à 20°C et $0,00068$ le coefficient moyen de correction.

Pour déterminer la viscosité de l'huile, nous avons utilisé le viscosimètre de UBBELOHDE de constante $C = 5$ grâce à la formule : $C_{st} = C_{xt} t$ où C indique la constante du viscosimètre : $C = 5$ et t le temps d'écoulement de l'huile, en secondes.

L'indice de réfraction a été déterminé à 22°C . Nous avons utilisé un refractomètre SOELEM n° 3275 FINANC.

La norme NF T 60 - 212 Décembre 1963 corrige l'indice de réfraction à la température de 20°C d'après la relation :

$n_D^t = n_D^{t_1} + 0,00035 (t_1 - t)$ où t est la température de référence égale à 20°C , t_1 , la température à laquelle a été effectuée la mesure, n_D^t l'indice de réfraction à la température t_1 , n_D^t l'indice de réfraction corrigé et $0,00035$ étant le coefficient de correction [19].

Quant à la détermination du pouvoir rotatoire de l'huile nous avons utilisé le polarimètre type HILGER - UNITES.

L'étude expérimentale a donné les valeurs regroupées dans le tableau ci-après :

Tableau 6 : Valeurs expérimentales des propriétés physiques.

	Propriété Essais	Indice de réf- raction à 20°C	Densité à 20°C	Viscosité	Pouvoir Rotatoire
HD	1	1,47478	0,91961	65	50,97
	2	1,47478	0,92031	63,5	51,22
	3	1,47478	--	62,5	63,43
	Moyenne	1,47478	0,91996	63,7	50,53
HL2	1	1,47470	0,92216	63,5	53,66
	2	1,47470	0,92055	64,5	65,00
	3	1,47470	--	63,5	50,54
	Moyenne	1,47470	0,92150	63,6	52,95

	1	1,47405	0,92144	66,5	146,34
	2	1,47405	0,92247	66	139,02
HL1	3	1,47405	--	65,5	112,10
	Moyenne	1,47405	0,92195	66	132,52
	Valeur théorique	1,472 - 1,476	0,917 - 0,924	--	--

L'examen des valeurs de ce tableau montre que les valeurs expérimentales coïncident avec les valeurs théoriques. Cependant on peut noter que toutes les propriétés physiques de HL1 ont des valeurs plus élevées que celles de HL2 et HD.

IV - 1.2. - Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques caractérisant une huile sont l'indice d'acide "Ia", l'indice de saponification "Is", l'indice d'iode "Xi" et l'indice de peroxyde "Ip". Les valeurs théoriques des propriétés chimiques sont données par le tableau ci-dessous :

Tableau 7 : valeurs théoriques des propriétés chimiques [2].

$$\begin{aligned} 107 < I_a &< 196 \\ 170 < X_i &< 123 \\ I_p &< 12 \\ I_a &< 0,5 \end{aligned}$$

IV - 1.2.1 indice d'acide

Il indique le nombre qui exprime en mg la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres présents dans 1 g de substance.

Le mode opératoire est le suivant :

Nous dissolvons 10 g d'huile dans 100 ml d'un mélange de volumes égaux d'alcool éthylique et d'éther que l'on aura neutralisé au préalable par l'hydroxyde de potassium 1 N jusqu'au virage au rose persistant pendant 15 secondes au moins. Soit n le nombre de millilitres d'hydroxyde de potassium employés, l'indice d'acide "Ia" est donné par la relation :

$$I_a = \frac{n \times 5,61}{10} [10]$$

IV - 1.2.2 - indice de saponification

C'est le nombre qui exprime en mg, la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides gras libres et à la saponification des esters présents dans 1 g de substance. Une autre définition de l'indice de saponification peut être formulée [1].

L'indice de saponification est le nombre de mg de potasse caustique nécessaires pour transformer en savon les acides gras et les glycérides d'un gramme de corps gras.

Le protocole expérimental se résume ainsi.

Nous pesons au mg près dans un erlenmeyer cu dans un ballon à fond plat, 2g de matière grasse (huile). Nous ajoutons 25 ml, exactement mesurés de potasse alcoolique (0,5 N) et portons à l'ébullition sous un réfrigérant à reflux. Il est conseillé d'ajouter dans l'erlenmeyer un régulateur d'ébullition (pierre pouce, billes de verre, morceaux de porcelaine,...) L'ébullition est maintenue pendant 1 heure en agitant de temps en temps. Il convient de prolonger l'ébullition dans le cas des corps à haut point de fusion. L'excès d'alcali dans la solution savonneuse chaude est titrée avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 N en présence de phénolphthaleine. Un essai à blanc est fait dans les mêmes conditions pour titrer la liqueur alcoolique de potasse [1].

L'indice de saponification est donné par la relation :

$$x_s = \frac{(C_1 - C_2) \times 25}{M} \text{ dans laquelle}$$

M désigne la masse en g de la prise d'essais,

C1 le nombre de ml de HCl utilisés dans l'essai à blanc,

C2 le nombre de ml de HCl utilisés dans l'essai avec l'huile.

x_s est exprimé sans décimale

IV - 1.2.3 - Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est le nombre qui exprime en milliéquivalents d'oxygène actif la quantité de peroxyde contenue dans 1000 g de substance.

Le mode opératoire est le suivant :

Nous dissolvons 10 g d'huile dans un flacon bouché à l'étanchéité, on ajoute 25 ml d'un mélange de 3 volumes d'acide acétique et de 2 volumes de chloroforme, puis 0,5 ml de solution saturée d'iodure de potassium.

Nous agitons pendant 60 secondes exactement puis nous laissons reposer 5 mn à l'obscurité et nous ajoutons 60 ml d'eau distillée et 0,5 ml d'empois d'amidon.

Nous titrons alors par le thiosulfate de sodium 0,1 N. Soient n_1 , le nombre de ml de thiosulfate de sodium (0,1N) utilisés dans l'essai avec l'huile et n_2 le nombre de ml de thiosulfate de sodium 0,1 N utilisés dans l'essai à blanc effectué dans les mêmes conditions, l'indice de peroxyde est donnée par la relation :

$$I_P = \frac{(n_1 - n_2) \times 10}{P} \quad \text{où}$$

P indique la masse de la prise d'essais [10].

IV 1.2.4 - Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre qui exprime en g la quantité d'halogène calculée en iode susceptible d'être fixée par la matière grasse.

Parmi toutes les méthodes proposées dans la littérature nous avons choisi la méthode de WIJS et ce en raison de la disponibilité des réactifs. La préparation du réactif de WIJS s'effectue de la façon suivante. L'on dissout environ 9 g de trichlorure d'iode dans 1 l d'un mélange de 700 ml d'acide acétique glacial (titrant au moins 99 %) et de 300 ml de tétrachlorure de carbone. La détermination de la concentration de l'halogène se fait de la manière suivante : à l'aide d'une pipette ou d'une burette, nous prenons 5 ml de la liqueur, ajoutons y 5 ml d'iodure de potassium à 10 % et 30 ml d'eau distillée et titrons avec du thiosulfate de sodium 0,1N en présence d'empois d'amidon comme indicateur. Nous ajoutons ensuite 10 g d'iode pulvérisé et agitons pour dissoudre jusqu'à ce que la teneur en halogène déterminée de la même manière ait atteint une fois et demie la valeur de la première détermination. Il importe de dépasser légèrement cette limite, afin d'être bien sûr qu'il ne reste nulle trace de trichlorure d'iode, ce dernier rendant la solution instable et pouvant causer des réactions secondaires.

Ensuite, nous filtrons ou décentrons le liquide clair, le diluons avec l'acide acétique glacial ou avec un mélange d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone jusqu'à ce que 5 ml équivalent précisément à 10 ml de thiosulfate de sodium 0,1 N.

La valeur des prise d'essais en fonction de l'indice présumé est donné par le tableau ci-dessous :

Indice présumé	Prise d'essais en g
0 - 50	1
50 - 100	0,6
100 - 150	0,3
150 - 200	0,2
	0,15

Pour la détermination de l'indice d'iode, l'on introduit la prise d'essais exactement pesée dans un flacon de 300 à 500 ml, bouchant à l'émeri, préalablement lavé et séché et la dissoud dans 15 ml de tétrachlorure de carbone puis ajouter 25 ml, exactement mesurés du réactif. Nous bouchons, agitons légèrement et plaçons le flacon à l'abri de la lumière, pendant 1 ou 2 heures (dans la plupart des cas 1 heure suffit, pour les huiles polymérisées ou oxydées, 2 heures sont nécessaires).

Au bout de ce temps, nous ajoutons 20 ml d'une solution à 10 % d'iodeure de potassium pur (exempt d'iode et d'iodate) et environ 150 ml d'eau. Ensuite nous agitons et titrons l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium 0,1 N en présence d'empois d'amidon comme indicateur. À la fin du titrage, il faut agiter vivement.

Un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions que l'essai avec l'huile. Soient V et V₀ les volumes en ml de liqueur de thiosulfate de sodium 0,1 N versés dans l'essai avec l'huile et dans l'essai à blanc, P, le poids en g de l'huile en expérience, l'indice d'iode est donné par la relation : [1].

$$I = \frac{V_0 - V}{P} \times 1,269$$

Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Valeurs expérimentales des propriétés chimiques.

Propriété Essai \	Indice d'acide	Indice d'iode	Indice de péromyle	Indice de saponifica- tion
H2	1,112	120,55	0,2	153
	2	111,64	0,3	176
	3	105,33	0,4	183
	Moyenne	112,31	0,3	173
HL2	0,337	129,44	0,2	190
	2	126,26	0,3	193
	3	116,02	0,2	192
	Moyenne	124,57	0,23	191
HL1	-	-	5,6	-
	2	-	6,5	-
	3	-	6,5	-
	Moyenne	-	6,56	-
Valeur théorique	< 0,5	108 - 120	< 12	107 - 109

L'absence des valeurs des indices d'acide, d'iode et de saponification de la HLL s'explique par le fait que nous n'avions pas la quantité d'huile suffisante pour effectuer ces déterminations, ainsi, nous sommes-nous intéressés à la mesure de l'indice de péromyle en raison de sa capacité quasiment limitée de nous renseigner sur l'état d'oxydation de l'huile.

L'ensemble des valeurs expérimentales du tableau montre qu'elles cadrent avec les valeurs théoriques. En comparant les valeurs de l'indice de péromyle des trois échantillons nous constatons que l'indice de péromyle de la HLL est très élevé. Nous pouvons ainsi dire que la HLL présente des signes d'altération.

IV - 3 - Étude en spectroscopie I.R

IV - 3.1. - Mode Opératoire

Nous avons effectué des analyses avec et sans solvant. Le solvant utilisé est le n - hexane.

L'huile pure analysée directement donne les spectres représentés en pages 37, 38, et 39.

La deuxième analyse consiste en la dissolution de 1 ml d'huile dans 10 ml d'hexane. Les spectres obtenus sont donnés pages 40, 41 et 42.

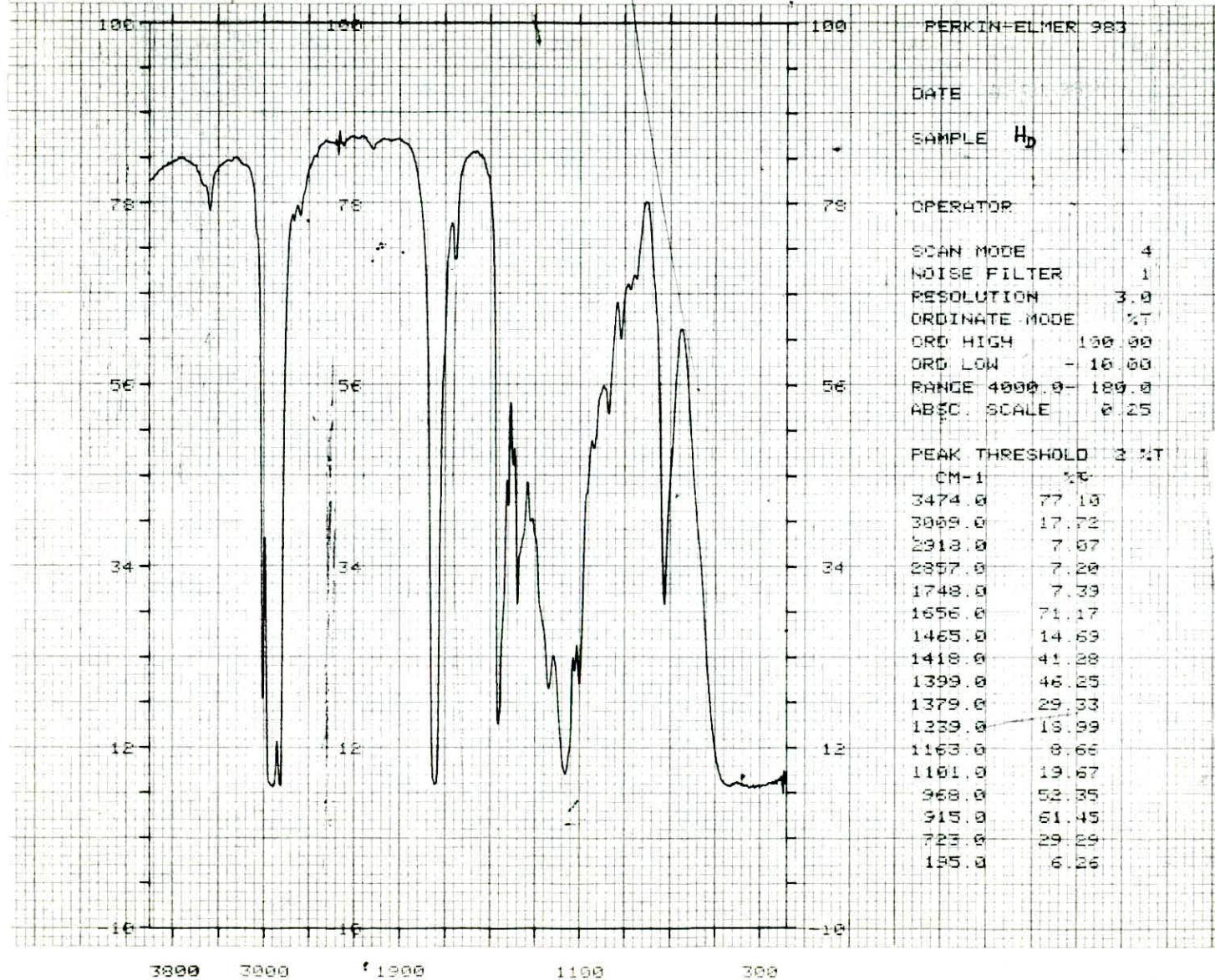
Pour cette étude nous avons utilisé un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 903 G INFRARED SPECTROPHOTOMETER.

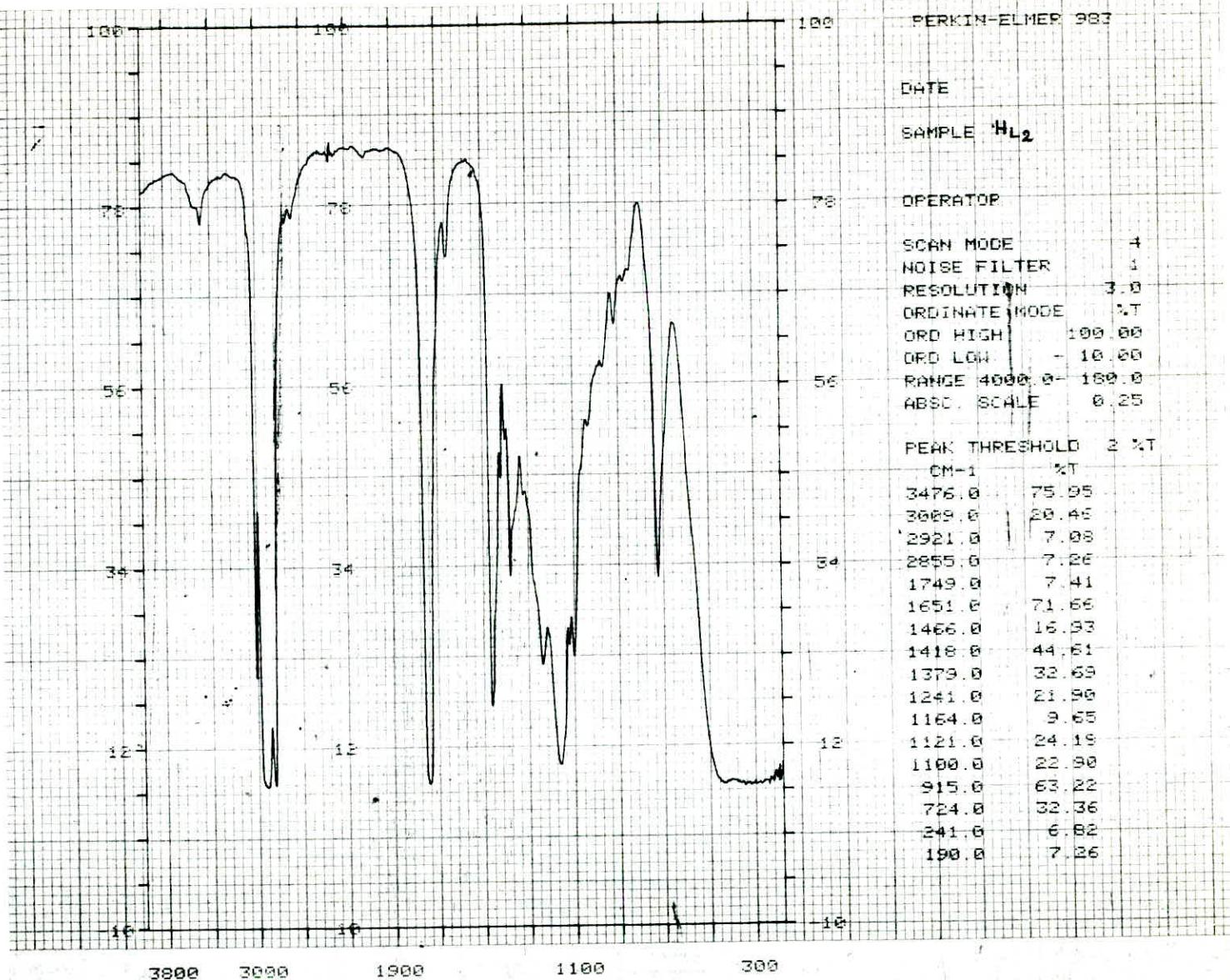
IV - 3.2 - Discussion

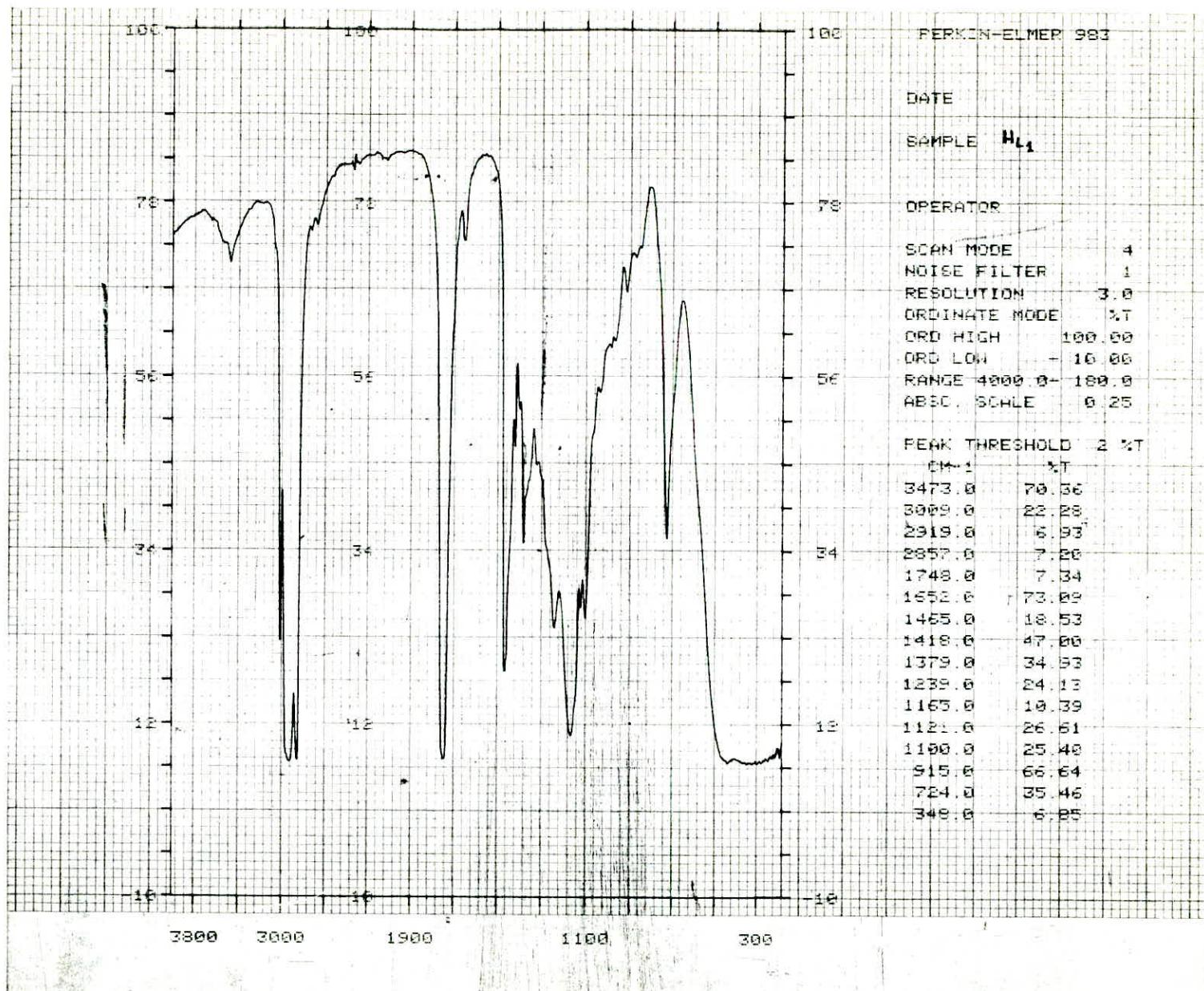
Si nous nous référons à J.A. GAUTIER [12], l'examen des spectres d'huile pure montre des bandes à 3473, 3474 ou 3476 cm^{-1} due à l'absorption du groupement CH des alcools ou encore résultant de l'oxydation. A 2273 et 840 cm^{-1} , nous avons en principe des groupements acétyléniques et dans les trois enregistrements nous n'avons pas de bandes à ces fréquences. Nous pouvons donc, affirmer que nos échantillons ne renferment pas de groupements acétyléniques. Entre 1600 et 952 cm^{-1} , nous avons en principe l'absorption des dérivés trans et nous remarquons que seul l'échantillon HD présente une bande à 960 cm^{-1} que nous pouvons attribuer aux dérivés trans isolés absorbant généralement à 967 cm^{-1} .

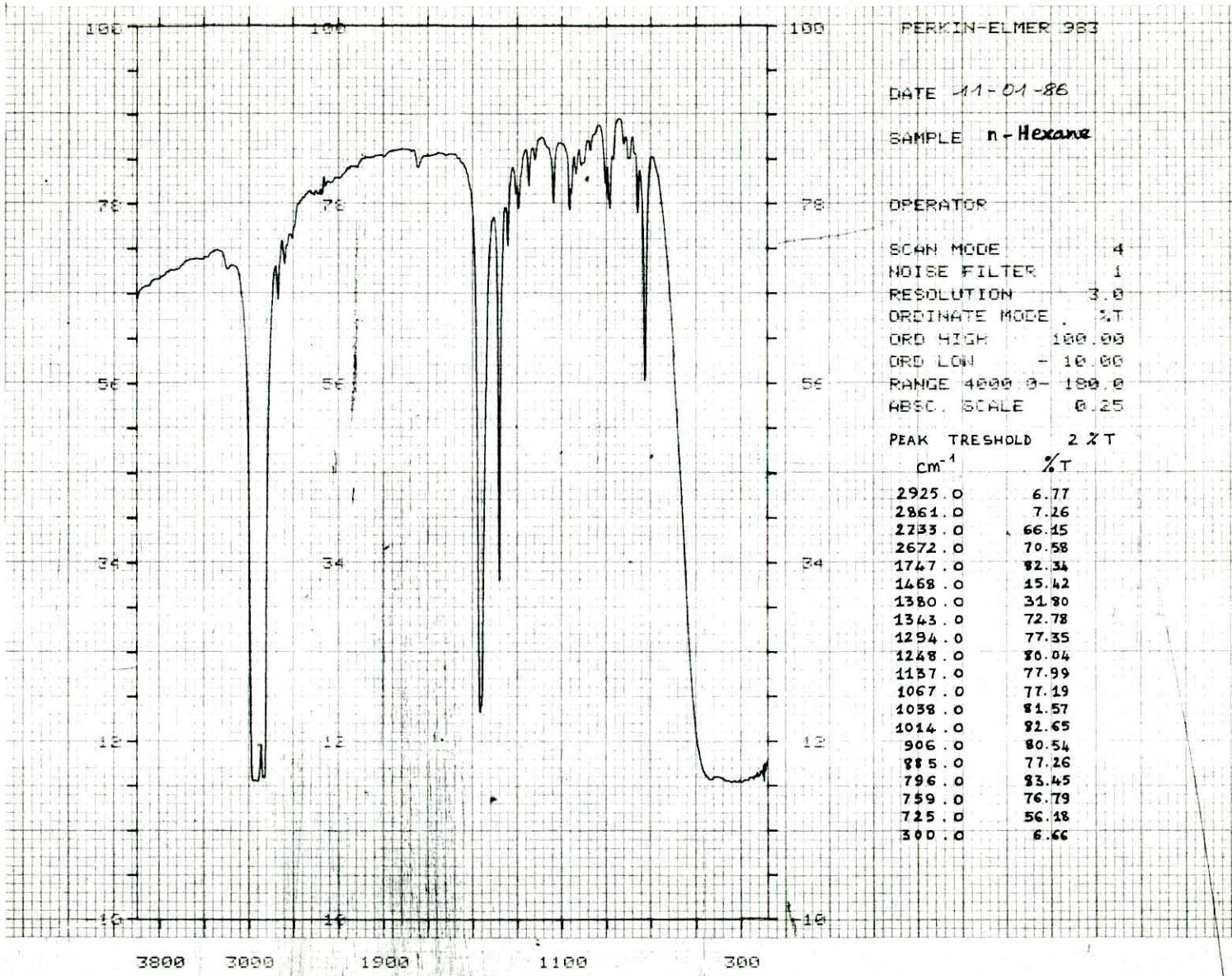
L'objet de ce travail étant l'étude du phénomène d'oxydation, ce qui sera intéressant dans ces spectres c'est de pouvoir mettre en évidence les groupements des différents produits d'oxydation tels les peroxydes, les aldéhydes, les cétones ou les alcools.

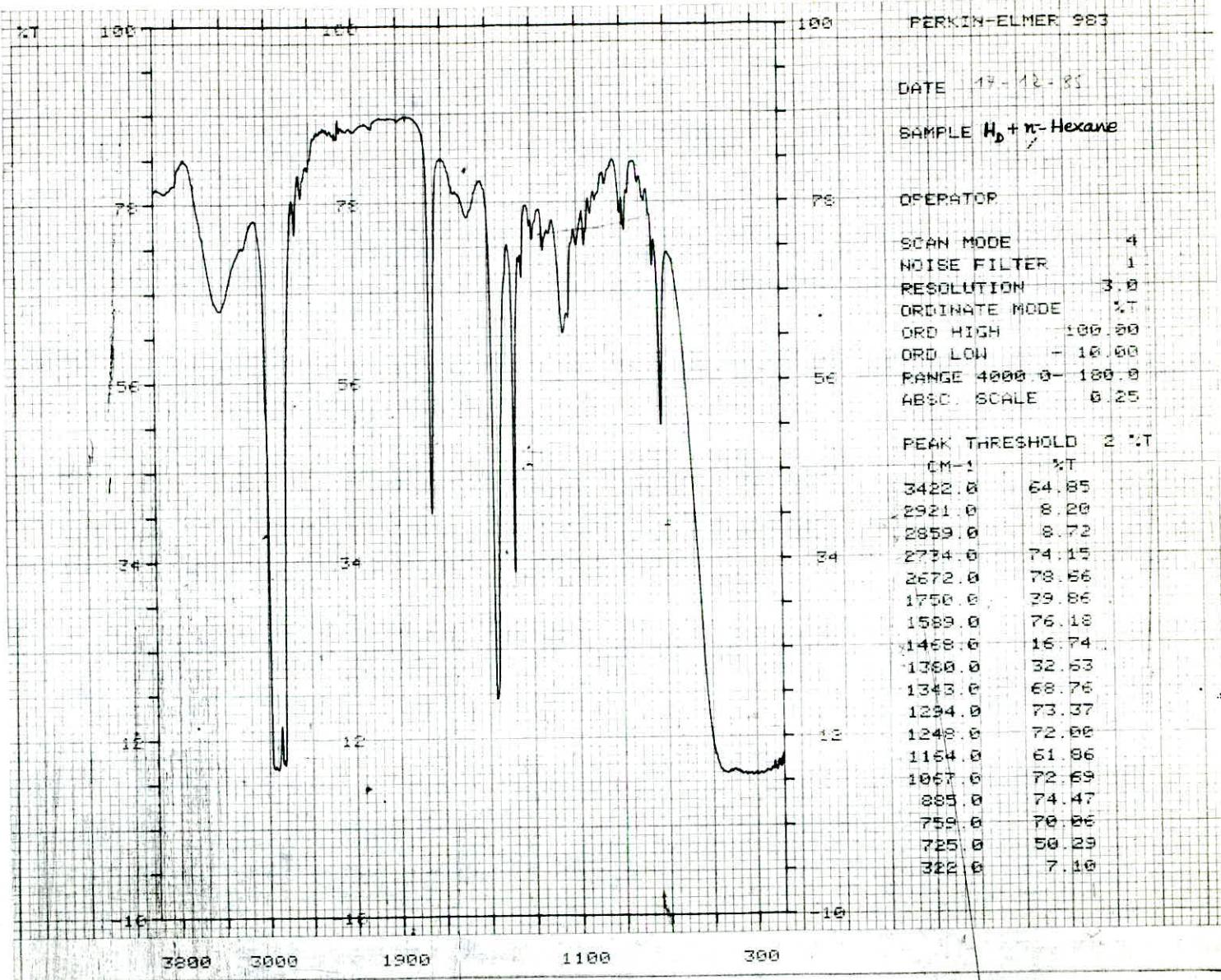
Ainsi en examinant les trois spectres, nous pouvons observer et confirmer tout d'abord les fréquences caractéristiques des corps gras. Nous pouvons donc attribuer la fréquence 1740 cm^{-1} au groupement COOH des acides carboxyliques. A 1379 cm^{-1} nous avons vrai semblablement le groupement éthylénique - CH = CH - cis conjugué qui y吸orbe. Cette hypothèse est confirmée par la bande apparaissant à 1652 cm^{-1} fréquence à laquelle absorbe le groupement - CH = CH trans conjugué et par celle à 2919 cm^{-1} .

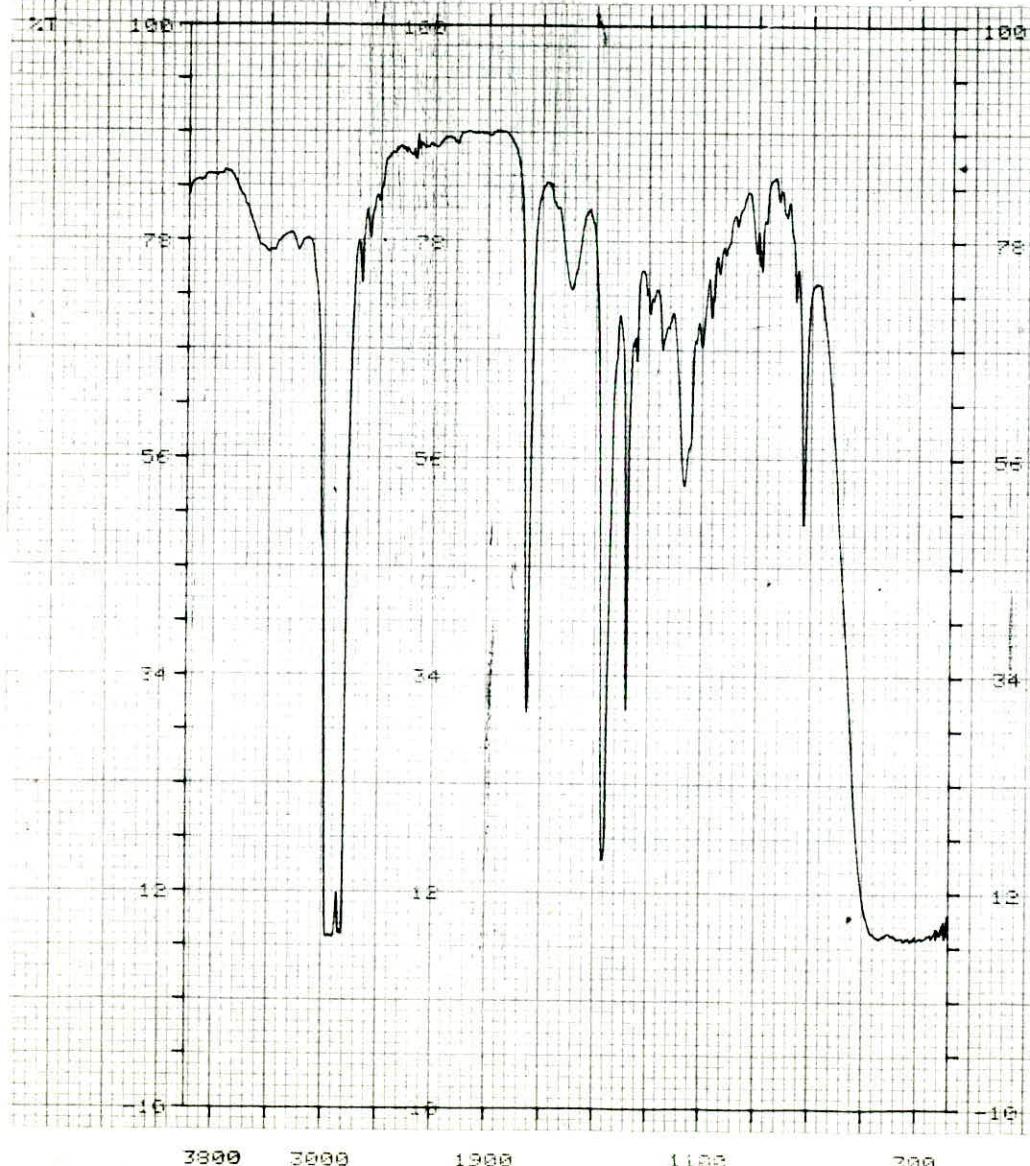












PERKIN-ELMER 383

DATE 17.12.85

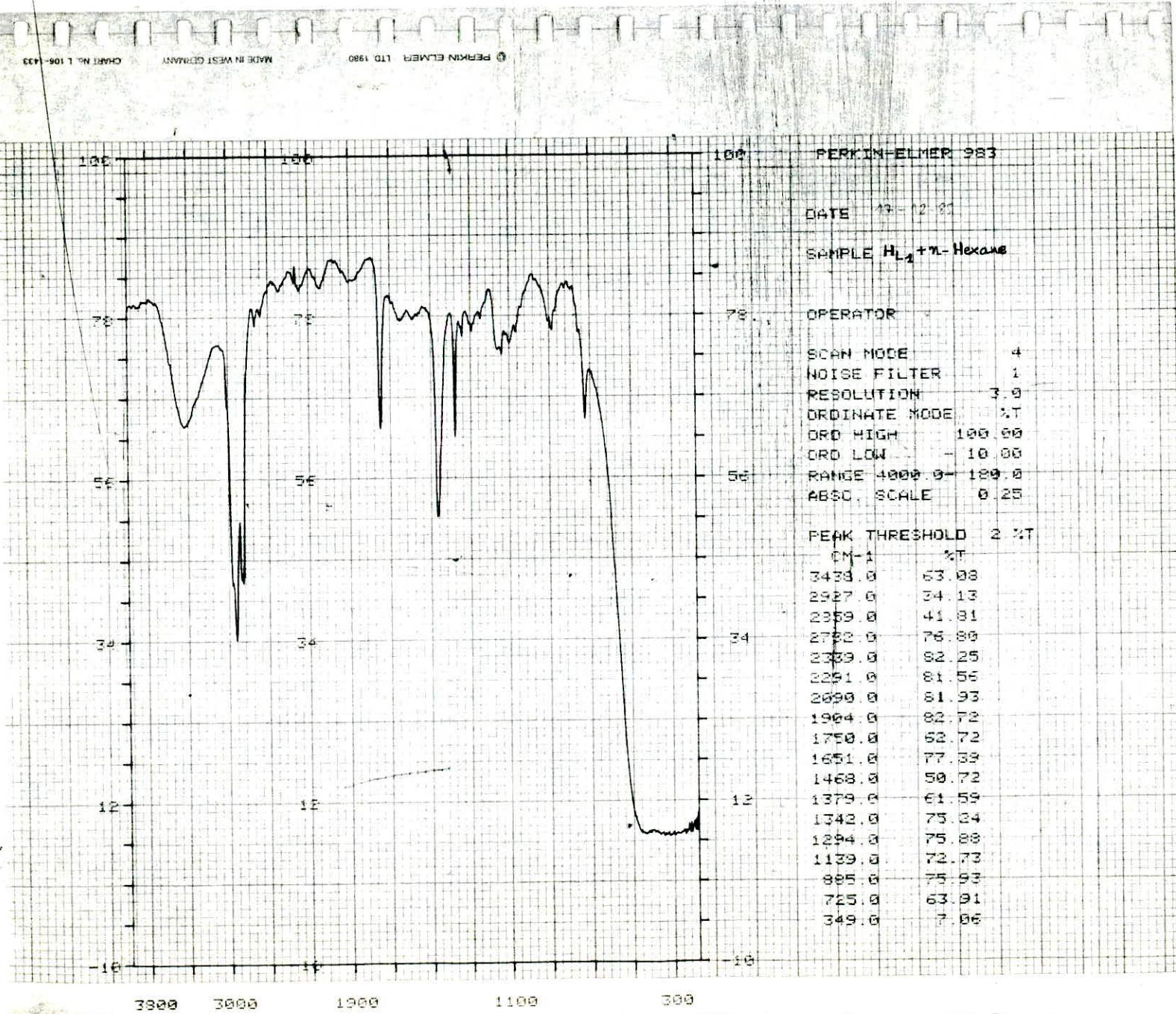
SAMPLE $\text{H}_2\text{L}_2 + n\text{-Hexane}$

OPERATOR

SCAN MODE 4
NOISE FILTER 1
RESOLUTION 3.0
ORDINATE MODE %T
ORD HIGH - 100.00
ORD LOW - 10.00
RANGE 4000.0 - 1000.0
ABSC. SCALE 6.25

PEAK THRESHOLD 2 %T
 cm^{-1}

3414.0	76.76
2958.0	7.22
2859.0	7.59
2733.0	73.69
2675.0	78.31
2361.0	85.59
1750.0	30.12
1589.0	73.08
1467.0	15.24
1380.0	30.73
1343.0	65.87
1294.0	70.63
1247.0	67.06
1163.0	53.14
1100.0	67.34
1067.0	70.38
986.0	76.91
985.0	75.00
759.0	71.95
725.0	49.25
322.0	7.02



seulement, il serait peut-être un peu plus prudent d'attribuer cette fréquence (1652 cm^{-1}) aux groupements suivants :

- CH - CH₂ ; >C = CH₂ ; >C = CH - aussi. L'existence du groupement - CH = CH - cis conjugué est aussi confirmée par l'apparition d'une forte bande à 724 cm^{-1} . La bande à 1418 cm^{-1} peut être due au groupement - CH₂ tandis que 968 cm^{-1} (HD) pourrait être la fréquence d'absorption du groupement éthyénique trans - CH = CH - et que le groupement - CH = CH₂ peut être responsable de l'absorption à 915 cm^{-1} dans les spectres de IHL et HL2.

Les bandes apparaissant à 1465 cm^{-1} (HD, HLL), 1466 cm^{-1} (HL2) et 1418 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration de cisaillement du groupement méthylène - CH₂ à 1465 cm^{-1} et - CH₂ - C = O à 1466 cm^{-1} et 1418 cm^{-1} . Mais l'existence des absorptions à 2919 et 2857 cm^{-1} nous fait penser à une bande déboulée en raison de l'existence d'une double liaison adjacente au groupement - CH₂ ou CH₃. Autrement dit, nous pouvons avoir soit un groupement - CH₂ - C = O à cause des bandes à 1418 cm^{-1} d'une part et 2919 et 2857 cm^{-1} d'autre part soit CH₃ - C = O à cause des bandes à 1465 cm^{-1} d'une part et 2919 et 2857 cm^{-1} d'autre part.

Examinons quelques fréquences susceptibles d'être celles des produits d'oxydation.

Les bandes à 3473 , 3474 et 3476 cm^{-1} , respectivement pour HLL, HD et HL2 peuvent être attribuées à la fréquence d'allongement du groupement OH. Il semble cependant plus probable qu'il appartienne à un alcool polyhydroxylé car nous ne remarquions aucune modification des fréquences tout du moins au voisinage de cette bande dans les différents spectres obtenus avec le mélange huile.- Huile. Nous pouvons donc penser à la présence des alcools secondaires et tertiaires dans nos échantillons. En effet, les fréquences suivantes 1160 cm^{-1} (HLL, HL2) et 1121 cm^{-1} (HD) peuvent être celles de l'allongement du groupement C - OH des alcools tertiaires. Les bandes à 1121 cm^{-1} (HLL, HL2) et 1163 cm^{-1} (HD) peuvent être dues à l'allongement du groupement CH - OH des alcools secondaires. Cependant la forte absorption observée à 1165 cm^{-1} peut confirmer l'existence des alcools tertiaires. Cette existence ainsi que celle des alcools secondaires est aussi confirmée par la bande apparaissant à 1379 cm^{-1} .

Observons les bandes relatives aux groupements carboxyliques (C=O). La bande à 1748 cm⁻¹ peut être attribuée au groupement C = O appartenant aux peroxydes d'aryles ou d'acryoles. Or il s'avère que pratiquement à la même fréquence à lieu l'absorption du même groupement appartenant aux cétones et aux aldéhydes. Cependant, étant donné que nous n'observons aucune bande au voisinage de 2720 cm⁻¹ pouvant présager de l'existence d'un aldéhyde, nous pouvons donc retenir l'hypothèse d'une cétone. En effet, le groupement C = O d'une cétone absorbe entre 1747 et 1714 cm⁻¹ dans une substance liquide sans solvant.

L'absorption à 1652 cm⁻¹ pourrait être celle du groupement C = C - C = O qui aurait alors abaissé la fréquence d'absorption de C = O à 1652 cm⁻¹ ceci à cause de la conjugaison des deux doubles liaisons car habituellement C = O absorbe entre 1725 et 1705 cm⁻¹. Cette fréquence pourrait être abaissée davantage s'il y a une autre conjugaison.

Pour les spectres huile-solvant, nous remarquons une modification très nette du spectre $H_L + \text{Hexane}$ par rapport à ceux de $HD + \text{Hexane}$ et $HL_2 + \text{Hexane}$. On pourrait attribuer ces modifications au différentes transformations chimiques s'étant produites dans cet échantillon (HL_1).

IV = 2 = FLUORE EN SPECTROSCOPIE U.V

Tous les corps contiennent plus ou moins en faible quantité de l'acide linoléique. Leur oxydation conduirait donc à la formation d'hydroperoxyde linoléique, dième conjugué qui absorbe au voisinage de 232 nm.

Si l'oxydation se poursuit, il se forme des "produits secondaires d'oxydation" en particulier des dicétones et des cétones insaturées qui absorbent vers 270 nm. L'extincteur à 232 nm et à 270 nm d'un corps gras brut peut donc être considérée comme une image de son état d'oxydation.

Plus l'extinction à 232 nm est forte, plus l'huile est péricyklée et plus l'extinction à 270 nm est forte, plus l'huile est riche en produits secondaires d'oxylation.

Cette méthode d'évaluation de l'oxydation étant directement liée à la composition chimique de l'huile (en particulier à ses teneurs respectives en acides oléique, linoléique et linolénique) ne peut être appliquée que de façon comparative à des huiles de compositions chimiques voisines.

En outre, elle ne peut s'appliquer à des corps gras contenant, lorsqu'ils ne sont pas oxydés, des triènes conjugués, comme par exemple les suifs. Dans ce cas, ce qui sera significatif d'une oxydation n'est donc pas la valeur de l'extincteur à 260 nm qui au contraire diminuera au début de l'oxydation, mais la disparition de la structure triénique prouvée par la présence d'un pic secondaire au voisinage de 232 nm.

Dans le cas des huiles sur terres, la spectrophotométrie U.V ne permet pas de juger de façon simple l'état d'oxydation des huiles. En effet le spectre des triènes conjugués masquent complètement celui des produits secondaires d'oxydation, seule la somme des diènes et des triènes conjugués présents dans l'huile peut donner une idée de l'état d'oxydation de l'huile avant le passage sur terre décolorantes. Plus elle est élevée, plus l'huile était riche en péroxydes au moment de la décoloration. Si l'huile raffinée étudiée contient de l'acide linolénique en proportion importante (5 à 10 %) après passage sur terres, elle contient également des tétraènes conjugués dont il faut tenir compte pour juger de la qualité de l'huile brute.

Les acides diéniques conjugués possèdent une forte bande d'absorption dans l'U.V au voisinage de 232 nm. Les acides triéniques conjugués possèdent une bande d'absorption triple au voisinage de 260 nm. Les produits d'oxydation des acides gras insaturés, lorsqu'ils ont une structure diénique conjuguée par exemple l'hydroperoxyde linoléique, absorbent au voisinage de 232 nm. Les produits secondaires d'oxydation tels que les dicitone éthyliques absorbent au voisinage de 260 nm.

La détermination de l'absorbance à 232 nm ou au voisinage de 260 nm permet la détection et éventuellement le dosage des acides gras conjugués ou des produits d'oxydation conjugués présents dans les corps gras [1].

IV -2.1 Mode opératoire

Nous dissolvons 100 mg dans 10 ml de solvant. Nous diluons 10 fois cette solution et mesurons sur la solution à 0,1 % cl tenue l'extinction à 270 et 232 nm. La répétabilité des mesures est à l'ordre de 0,01.

Nous avons utilisé un Model 34 spectrophotometer BECKMAN avec enregistreur à recorder.

Les spectres obtenus sont donnés pages 48 - 49 - 50 - 51 - 52 et 53
Ils ont été obtenu en utilisant deux solvants différents, le cyclohexane et l'hexane.

Les conditions opératoires sont les suivants :

$$vp = 5 \text{ mm/mn}$$

$$v = 20 \text{ mm/mn}$$

$$\text{sensibilité} = 2 \text{ A}$$

$$\lambda_0 = 340 \text{ nm}$$

où vp désigne la vitesse du déroulement du papier

v la vitesse du déroulement des longueurs d'onde

λ_0 la longueur d'onde initiale

λ_f la longueur d'onde finale et si nous désignons par S1 le cyclohexane et S2 l'hexane, les valeurs des longueurs d'ondes sont représentées dans le tableau ci-dessous.

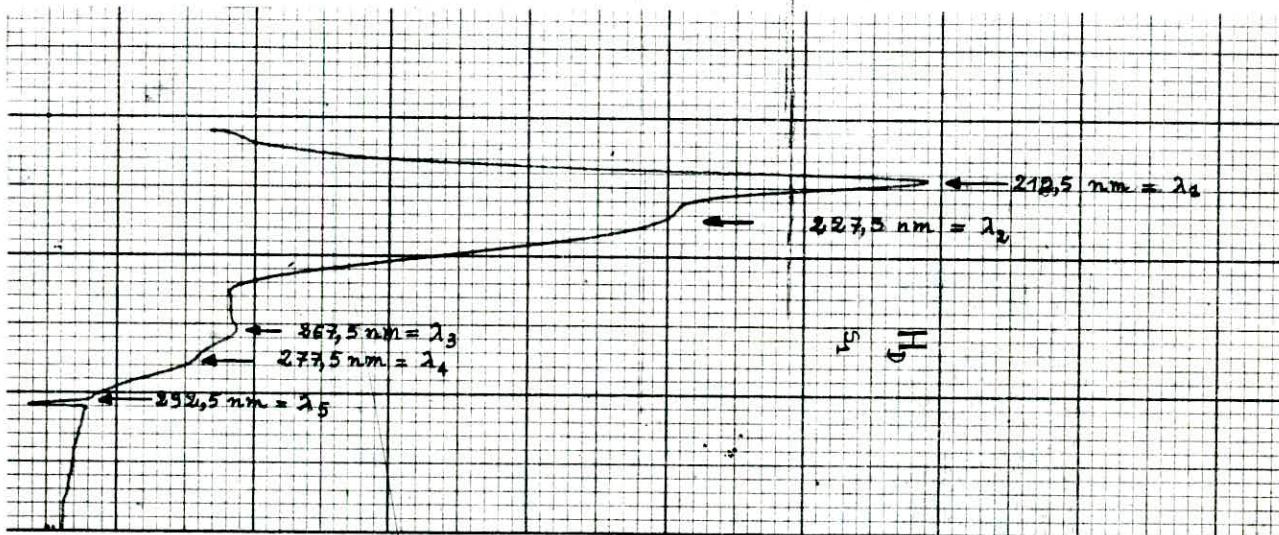
Tableau 9 = Longueurs d'ondes d'absorption U.V

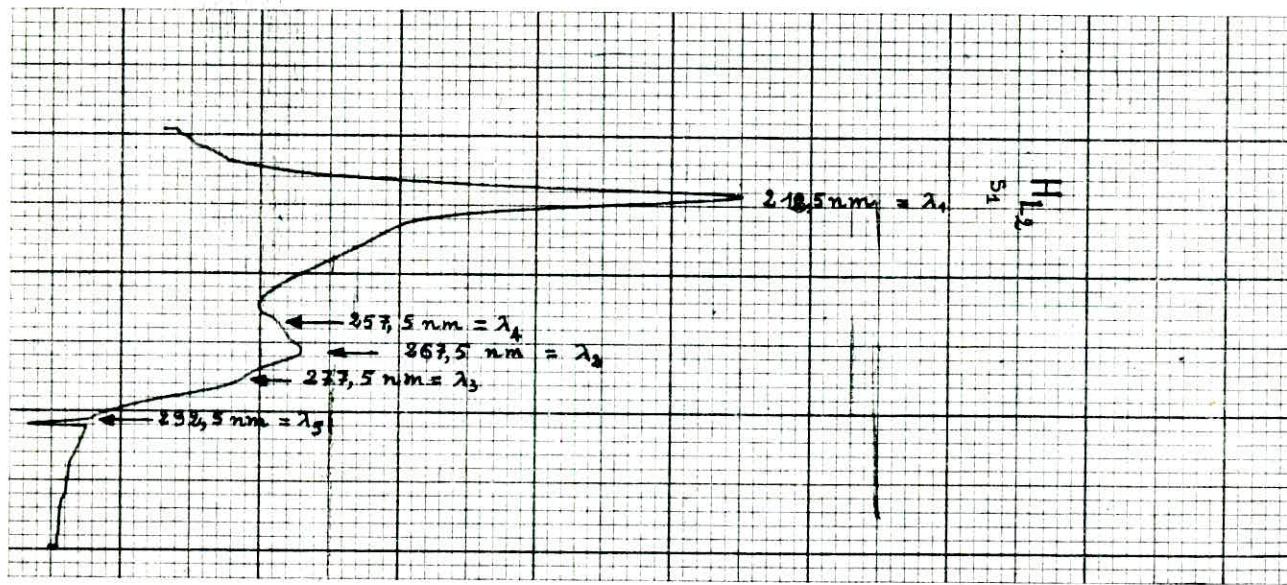
S1 = CYCLOHEXANE			S2 = HEXANE		
HL1	HL2	ID	HL1	HL2	ID
340	340	340	340	340	340
190	189	195	186,5	186,6	186,6
230	212,5	212,5	234,5	210,25	210,5
215	267,5	227,5	212,5	260	227,5
268,75	277,5	267,5	267,5	270	267,5
263	257,5	277,5	277,5	260	277,5
295	292,5	292,5	293,75	295	295

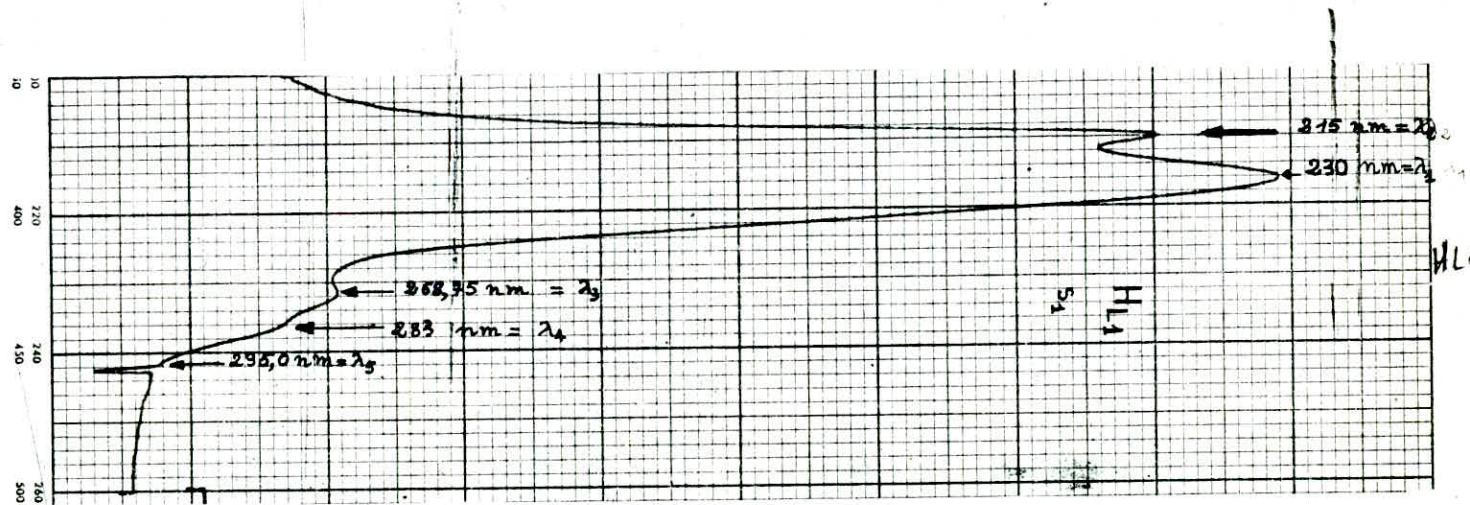
A partir de la relation de BEER-LEMBETT, nous avons calculé l'absorption molaire ϵ pour chaque longueur d'onde suivant l'expression

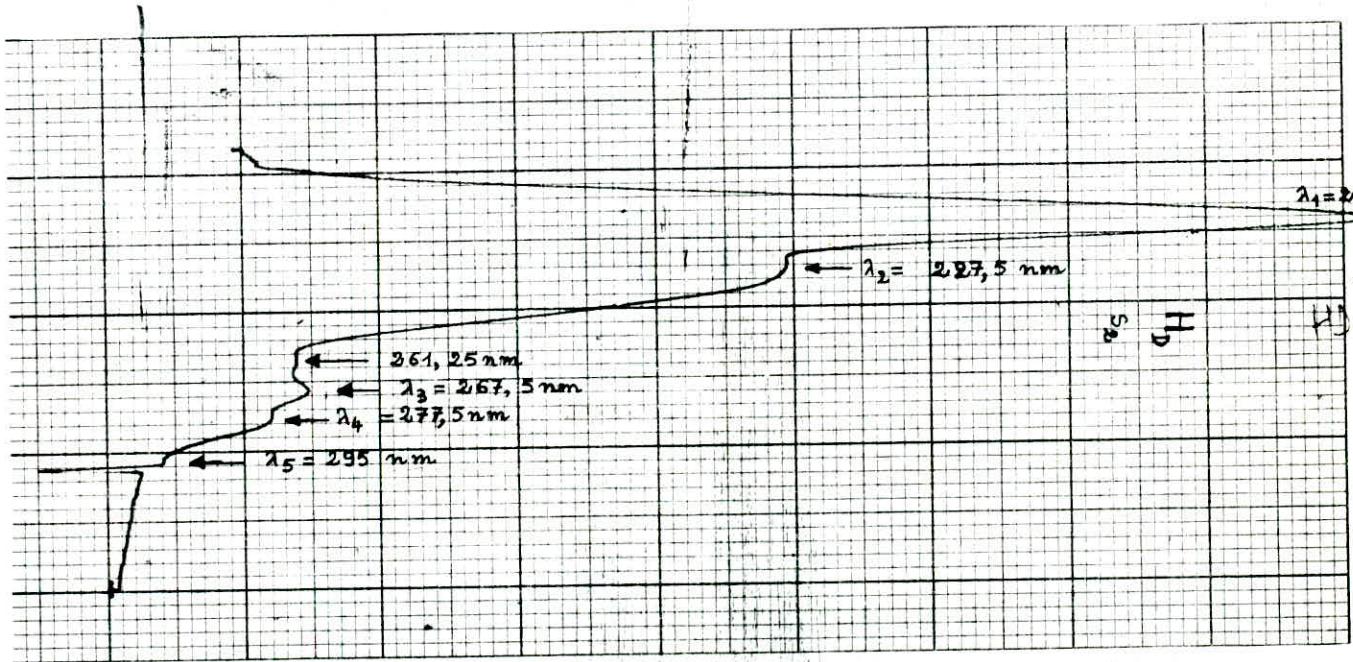
$\epsilon = \frac{D_0}{c}$ dans laquelle c représente la concentration de la solution, l'épaisseur de l'échantillon et D₀ la densité optique.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après:

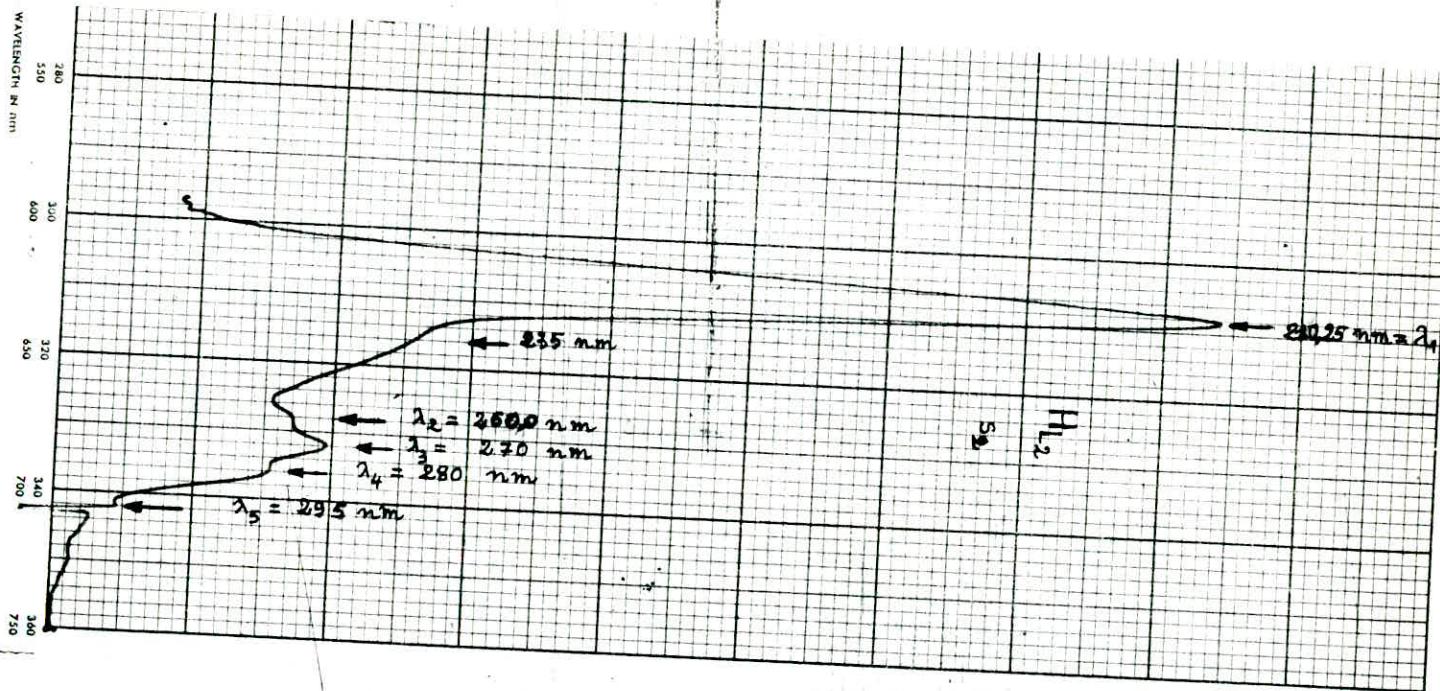








BECKMAN INSTRUMENTS, INC.,
FULLERTON, CALIF.
PRINTED IN U.S.A.
REORDER BECKMAN PART
H.D. 4



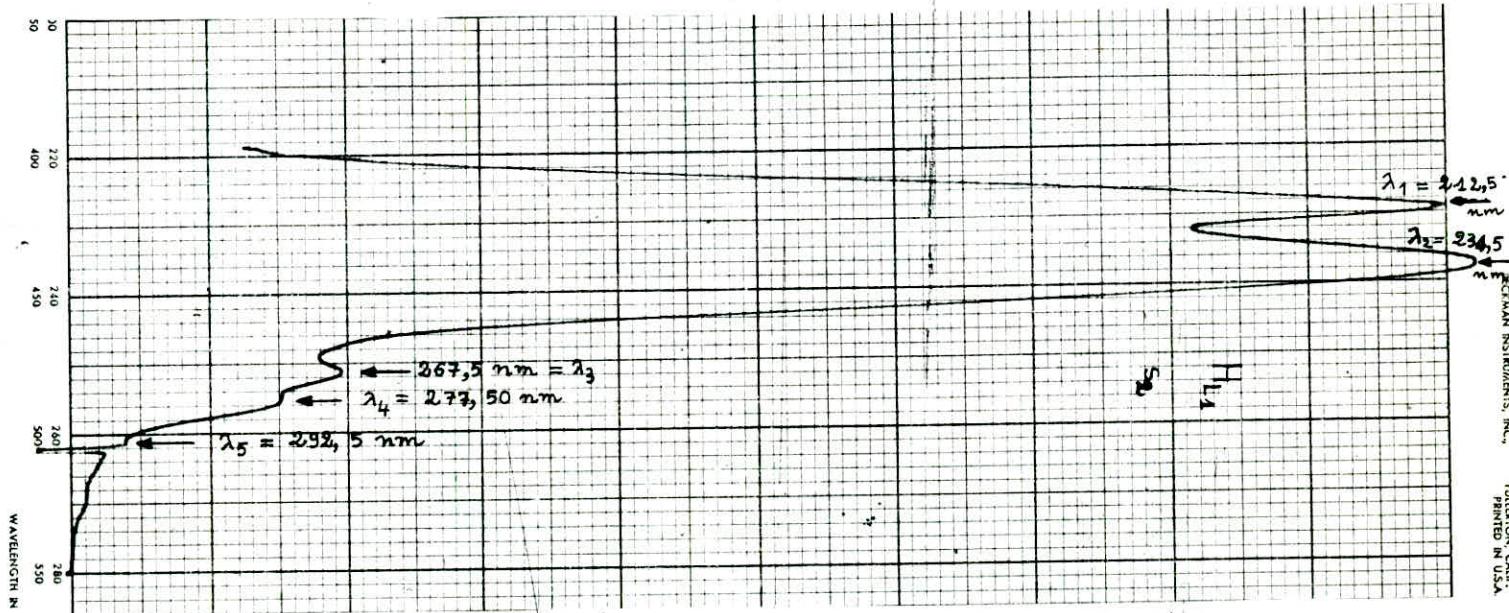


Tableau 10 : Valeurs des basorptions molaires pour le cas de S1.

H D		H L 1		H S 2	
λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
212,5	2560	215	3620	212,5	2000
227,5	1800	230	3360	257,5	560
267,5	536	268,75	636	267,5	720
277,5	436	283	460	277,5	536
292,5	130	295	116	292,5	130

Tableau 11 : Valeurs des absorptions molaires pour le cas de S2.

H D		H L 1		H S 2	
(nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
210,5	3600	212,5	3600	210,25	3360
227,5	1900	234,5	4100	260	600
267,5	560	267,5	780	270	760
277,5	460	277,5	616	280	620
295	160	295	160	295	180

Le type de solvant utilisé dans l'analyse en U.V est un paramètre important qui doit être préciser. On constate en effet un déplacement de certaines longueurs d'ondes d'absorption selon que nous utilisons le cyclohexane ou l'hexane.

L'examen des spectres obtenus avec la solution hexane-huile montre qu'au delà de 360 nm nous n'observons aucune absorption. Nous pouvons donc penser que nous n'avons pas de composés tétraéniques dans nos échantillons, ce rapprochement entre 302 et 316 nm en présentant une bande double caractéristique. Ceci est aussi justifié par la faible teneur en acide linéaire de l'huile de germe de maïs.

L'absorption des hydroxyaldehydes présente une bande à 232 nm tandis que celle des dières conjugués présente une bande au voisinage de 232 nm [14].

Dans le spectre de HLL, nous observons une absorption à 234,5 nm que nous pourrons attribuer aux dièn^{es} conjugués.

Le spectre de HD ne présente aucune bande à 232 nm ou à son voisinage cela nous fait penser à l'absence d'hydropéroxides et de dièn^{es} conjugués.

L'épaulement que l'on observe à 235 nm dans le spectre HDL2 est un début d'altération. Cette bande d'absorption serait due aux dièn^{es} conjugués.

Les cétones insaturées et les dicétones possédant des bandes d'absorption caractéristique dans l'U.V dont le maximum est situé entre 260 et 280 nm [14]. Nous pensons que nos trois échantillons renferment des composés cétoniques à cause des différentes absorptions observées entre 260 et 280 nm.

Les cétones insaturées et les dicétones se formant lors des phénomènes secondaires d'oxydation et qui s'accompagnent en nom de la coupure de la chaîne grasse n'ont pas encore été isolés à l'état pur, et l'aspect de leur spectre, ainsi que la valeur de leur coefficient d'extinction ne sont pas connus rendant impossible la précision souhaitée sur les bandes d'absorption [12].

Comme pour le cas de la solution hexane - huile, les trois échantillons ne présentent aucune absorption pour des longueurs d'ondes supérieures à 300 nm dans l'ensemble des spectres cyclohexane-huile.

Cela nous fait penser à l'absence de tétrabanes conjugués.

La TD et la HDL2 ne présentent pas de bandes d'absorption à 232 nm ni à son voisinage, ce qui nous amène à penser qu'il n'y a ni hydropéroxides ni dièn^{es} conjugués dans ces deux échantillons. En revanche nous observons une absorption à 230 nm voisin de 232 nm dans le spectre de la HDL. Elle peut être due aux dièn^{es} conjugués.

Entre 260 et 280 nm tous les échantillons présentent des bandes que nous pouvons attribuer à l'absorption des composés cétoniques selon [12].

IV - 4 - Etude en spectroscopie d'émission (torche à plasma d'argon).

Cette étude a pour but de voir l'influence des ions métalliques parti culièrement ceux du fer pouvant catalyser l'oxydation des huiles.

En fait, nous avons tout d'abord déterminé la composition de l'acier utilisé en guise d'emballage et ce grâce à la spectrographie d'émission. A partir des spectres obtenus et interprétés qualitativement nous avons mis en évidence que l'acier utilisé est constitué de fer (Fe), manganèse (Mn) et de silicium (Si), les deux premiers éléments étant prédominants.

CHAPITRE V
CONCLUSION

Les informations obtenues par les différentes méthodes chimiques et physico-chimiques d'analyses semblent assez incomplètes pour donner une appréciation systématique sur l'état d'oxydation de l'huile.

En effet, la valeur de l'indice de peroxyde élevé pour la HLL, les fréquences à 3373, 3474 ou 3475 cm^{-1} pouvant être attribuées à l'absorption des groupements OH des alcools polyhydroxydés d'une part et la fréquence à 1740 cm^{-1} pouvant être celle des groupements cétoniques $C=O$ d'autre part ainsi que l'étude en U.V présentant une absorption de voisinage de 232 nm dans le spectre de HLL pouvant être celle des diènes conjugués, les absorptions entre 260 et 280 nm pouvant être celles des composés cétoniques, nous conduisent à la conclusion qu'il s'est effectivement produit des transformations **chimiques** notables au sein de la HLL par suite d'une altération.

Nous avons pu montrer que l'analyse de la HLL à la spectroscopie d'émission (torche à plasma d'argon revêtu la présence des ions de fer (ferriques ou ferreux) qui auraient éventuellement catalysé l'oxydation de l'huile.

Parmi ailleurs, nous tenons à faire remarquer que le spectre de la HLL dans le cyclohexane ne présente pas de longueur d'onde à 235 nm alors que celui de la HLL dans l'érème présente un épaulement que nous avons qualifié de début d'altération, les diènes conjugués en étant responsables. Cette absorption ayant été prise en compte avec beaucoup de réserve ne remet pas en cause notre conclusion sur l'absence des diènes conjugués.

Il est intéressant d'ajouter que d'autres techniques et notamment la chromatographie sont en phase avec ce qui a été mis en évidence aurait été complémentaires et d'un apport certain quant à l'identification des produits d'altération, produits relativement légers et facilement détectables.

S

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - Manuel d'analyse des corps gras.
J.P WOLFF - Paris, AZOURY Editeur 1968
- 2 - Activités de recherche du laboratoire central SOCIÉTÉ
(Fascicule) année 1975
- 3 - Les industries des corps gras
Roger FRANÇOIS - Technique et Documentation 1974
- 4 - Diététique et Nutrition (Méthodisé)
M. ROPHELIUM , C. VOLLAT , P. WILLEMS
Masson - Paris 1982
- 5 - Manuel d'analyses alimentaires et d'expertises usuelles
Tome II. Raoul LECOCQ
Edition DORI DEREM et Cie 1965
- 6 - LEPELLE - Technique d'analyses et de contrôle dans les industries agro-alimentaires - Volume 4
Analyse des constituants alimentaires
B. DEYNIE , J.L MULON , D. SIMON
Edition Technique et Documentation
- 7 - Cours de chimie : Jean AXEL , DUNOD - 1969
- 8 - Identification spectrométrique des composés organiques.
J. SLYVESTER , G.C. BLOSSER
Masson et Cie - Gauthier - Villars , Paris 1963
- 9 - Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques
G.L. DYER - DUNOD Paris 1967
- 10 - Spectroscopie organique
P. LANGE - P.J . STING
Hermann - Paris 1972
- 11 - Chimie organique moderne
J.D. ROBERTS ET N.C. CASERIO
Paris Ediscience, 1966
- 12 - Mise au point de chimie analytique et d'analyse bromatologique (6ème Série).
J.L GRUTIER - Ed. Masson et Cie Paris 1958
- 13 - Revue : Industries agricoles et alimentaires - 1959
"Méthodes physico-chimiques d'analyse des corps gras et de leurs dérivés " par J.P WOLFF.
Pages 639 - 640

- 14 - Revue : Institut des corps gras
Journées d'information 1967 sur l'huilerie
Paris 13 - 17 Juin 1967
"Formation des tribunes - Moyens de les réduire" par
R. GUILLUMIN.
- 15 - Revue : Industries agricole et alimentaire - 1959
"Sur l'altération des matières grasses" par C. MELIOT
Pages 715 - 717
- 16 - Revue : INERIS - Techniques d'analyses et de contrôle dans les industries agro-alimentaires. Volume 4 - 13 Avril 1981
- 17 - Revue : Revue française de corps gras - R.F.C.G.E.
Vol 25 n° 5 - Mai 1976 - Pages 217 - 286
"Application de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire de verre à l'analyse des tocophérols
"Page 245.
- 18 - Analyses d'huiles de germes de maïs par techniques chromatographiques.
M. LIEGUE (Projet de fin d'études E.M.P - Juin 1965
- 19 - Normes INERIS des corps gras
- 20 - Méthodes générales d'analyses - Revue - Octobre 1976.

