

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Abderrahmane Mira de Bejaia  
Faculté des sciences de la nature et de la vie  
Département des sciences alimentaires

## Mémoire de fin de cycle

*En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en contrôle de  
qualité et analyse*

# Thème

*Le suivi de la stabilité de la margarine de  
feuilletage au cours de la conservation*

Réalisé par :

M<sup>lle</sup> AZI ABLA.

M<sup>lle</sup> AMROUCHE ASMA.

Membre de jury :

Président : M<sup>r</sup> BOUAOUDIA A.

Promotrice : M<sup>me</sup> GUERFI F.

Examinatrice 1 : M<sup>me</sup> DJELLILI F.

Examinatrice 2: M<sup>me</sup> HASSISSANE N.

2012- 2013



## *Remerciements*

*Avant tout, on tient à remercier le Bon Dieu tout puissant qui nous à accordé santé et courage pour mener à fin ce travail.*

*On exprime notre gratitude à M<sup>me</sup> GUERFI F pour avoir accepté de nous encadrer, pour ses nombreux conseils, sa gentillesse et ses aides illimités.*

*On remercie M<sup>r</sup> BOUAOUDIA A., M<sup>me</sup> DJELLILI F et M<sup>me</sup> HASSISSANE N d'avoir accepté de faire parti du membre de jury. Sans oublier l'ensemble des enseignants ayant contribué à notre formation durant notre cycle d'étude.*

*Tous nos remerciements vont vers M<sup>me</sup> LYNDIA et M<sup>r</sup> HAMO, pour leur aide inestimable durant notre stage pratique et même après. Nos vifs remerciements s'adressent également à toute l'équipe de laboratoire de margarine chez cévital particulièrement SONIA et ZINA.*

*On remercie aussi M<sup>r</sup> TOUNSI. Chef de service de laboratoire de contrôle de qualité chez cévital. On tient également à remercier M<sup>r</sup> MOKRANI qui nous a donné la chance de réaliser ce stage pratique dans des meilleures conditions au sein de cette unité.*



# Dédicaces



*Merci Allah de m'avoir appris, protégé, guidé tout au long  
de ma vie.*

*Les sentiments de la plus profonde humilité, je dédie ce modeste travail :*

*A ma très chère mère et mon très cher père qui m'ont toujours soutenue  
et je les remercie d'autant que je ne remercierai personne*

*A mes deux chères grand- Mère et mon très cher grand père. Que dieu les protège.*

*A mon adorable sœur : Souhila*

*A mes très chers frères : Bissam, Zakaria, Anas*

*A mon cher fiancé : Abdelmalek, ainsi que ma belle famille*

*A ma cousine : Linda*

*A mon oncle et tantes: Khaleed, Rachida, Siham, Azza, Ghania*

*A tous mes amis (es) sans exception*

*A ma binôme et tout ca famille*

*A mes chères copines de chambre : Saida, Lynda, Baya, Lynda, Nadia.*

*A tout la famille AMROUCHE*

*A tout la promotion CQA (2012-2013)*

*Dans le souci de n'oublier personne,  
que ceux qui m'ont aidé de près où de loin, trouve dans ces lignes l'expression ma  
gratitude*

*ASMA*



# Dédicaces



*Avec l'aide du dieu le tout puissant,*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers et précieux parents qui m'ont toujours soutenue,  
et à l'intérêt qu'ils ont toujours porté pour mes études, c'est avec émotion  
que je leurs exprime toute mon affection, mon admiration et mon profond  
respect, que Dieu me les protège.*

*A ma chère grand- Mère et mon très cher grand père.*

*A mes très chère sœurs : Latifa, Saloua, Amira*

*A mes chères frères: Morad, Adel, Imed, Anis*

*A ma tante: Hafsa*

*A ma Binôme ASMA qui était très patiente avec moi*

*A tous mes amis (es) sans exception*

*A mes chères copines de chambre : Nadjet, hassina, djida*

*A tout la famille AZZI*

*A tout la promotion CQA (2012-2013)*

*Dans le souci de n'oublier personne que ceux qui m'ont aidée de près où  
de loin, trouve dans ces lignes l'expression ma gratitude.*

*ABLA*



## *Liste des abréviations*

**AGPI:** Acides gras polyinsaturés

**AGL :** acide gras libre

**AGT :** acide gras trans

**AH2 :** santioxydant

**BHA:** Butylhydroxyanisol

**BHT:** Butylhydroxytoluène

**I P :** Indice de peroxyde

**IRTF :** infrarouge à transformée de Fourier

**L• :** alkyl insaturés

**MSA :** Margarine sans antioxydant

**MAA :** Margarine avec antioxydant

**M :** Margarine

**RH :** acide gras insaturé

**RMN:** Résonance Magnétique Nucléaire

**R° :** radical alcoyle

**ROO° :** radical peroxy

**ROOH :** Peroxyde

**TIR :** Temps d'Induction au test Rancimat

**SFC:** Solid Fat Cont

**UV:** ultra violet

## *Liste des figures*

Figure n° 1 : Diagramme de fabrication de la margarine « Cevital ».....	7
Figure n°2 : Structure du BHA.....	13
Figure n°3: Structure du BHT.....	13
Figure n°4: Résultats des analyses physico-chimiques de la margarine avec et sans antioxydant.....	21
Figure n° 5: Taux de solide pour la margarine de feuilletage.....	23
Figure n°6 : La stabilité oxydative au test Rancimat de margarine avec antioxydant.....	24
Figure n°7: La stabilité oxydative au test Rancimat de margarine sans antioxydant .....	24
Figure n°8: Evolution de l'indice de peroxyde de la margarine avec et sans antioxydant conservée à 10°C en fonction de la durée de stockage.....	26
Figure n°9: Evolution de l'indice de peroxyde de la margarine avec et sans antioxydant Conservé à 25°C en fonction de la durée de stockage.....	27
Figure n° 10 : Evolution des absorbances à $\lambda= 232$ nm des margarines avec et sans antioxydant à température 10°C en fonction de la durée de stockage. ....	28
Figure n° 11: Evolution des absorbances à $\lambda= 232$ nm des margarines avec et sans antioxydant à température 25°C en fonction de la durée de stockage.....	29
Figure n° 12 : Evolution des absorbances à $\lambda= 270$ nm des margarines avec et sans antioxydant à température 10°C en fonction de la durée de stockage. ....	30
Figure n° 13 : Evolution des absorbances à $\lambda= 270$ nm des margarines avec et sans antioxydant à température 25°C en fonction de la durée de stockage.....	30
Figure n° 14: Evolution de humidité de la margarine avec et sans antioxydant Conservé à 10°C et 25°C en fonction de la durée de stockage.....	31
Figure n°15 : Spectre IRTF de la margarine avec antioxydant.....	32
Figure n°16: Evolution de l'intensité des absorbances des groupements fonctionnels de la margarine.....	33
Figure n°17: Evolution de l'intensité des absorbances des groupements fonctionnels de la margarine .....	34

## *Liste des figures en annexe*

Figure n°1 : Mécanisme général des réactions d'oxydation des lipides

Figure n°2: Photo du spectromètre à résonance magnétique nucléaire (RMN) basse résolution type (minispec mq 20, Germany)

Figure n°3 : Photo du spectromètre IR Affinity-1 FTIR

Figure n°4: Appareil de Rancimat

Figure n°5: Photo du dessiccateur de type (RADWAG 50/ NP)

Figure n°6 : Photo du Spectrophotométrie ultra violette

Figure n° 7 : Les spectres FTIR de la margarine à 10°C après une conservation de 2 mois

Figure n° 8: Les spectres FTIR de la margarine à 25°C après une conservation de 2 mois

Figure n°9 : Les spectres FTIR de la margarine à 10°C après une conservation de 3 mois

Figure n°10 : Les spectres FTIR de la margarine à 25°C après une conservation de 3 mois

# Sommaire

Introduction .....	1
--------------------	---

## *Première partie*

### *Partie théorique*

#### Chapitre I : Généralités sur la margarine

I-1 Définition et composition de la margarine .....	2
I-1-1 Phase grasse .....	2
I-1-2 Phase aqueuse .....	2
I-1-3 Les additifs .....	3
I-1-3-1 Les ingrédients liposolubles .....	3
I-1-3-2- Ingrédients hydrosolubles .....	4
I-2 Les différents types de margarines .....	5
I-3-Technologie de fabrication de la margarine .....	6
I-4 Caractéristiques de la margarine .....	7
I-5 Facteurs de détérioration de la margarine .....	7

#### Chapitre II : L'oxydation et les antioxydants

II-1-Mécanisme de l'oxydation des lipides .....	9
II-2- Les facteurs influençant l'oxydation lors de la conservation .....	10
II-3 Les antioxydants .....	10
II-3-1 Le rôle d'un antioxydant .....	11
II-3-2 -Les types des antioxydants .....	12
II-3-2-1 Les antioxydants naturels .....	12
II-3-2-2 L'antioxydant synthétique .....	12
II -4 -Toxicité des antioxydants .....	14

## *Première partie*

### *Partie Pratique*

#### Chapitre III : Matériels et méthodes

III-1 Conduite expérimentale .....	15
III-2 Les caractéristiques physico-chimiques de la margarine.....	15
III-2-1Détermination de la Teneur en eau.....	15
III-2-2 Détermination du point de fusion.....	15

III-2-3 Détermination du pH de la phase aqueuse .....	15
III-2-4 Détermination de la teneur en sel.....	16
III-2-5 Détermination les indice de qualité .....	16
III-2-5-1 Détermination de l'indice de peroxyde .....	16
III-2-5-2 Indice d'iode .....	17
III-2-6 Détermination du taux de solide .....	18
III-3 Test de Rancimat .....	19
III-4 Spectrophotométrie ultra violette .....	20
III-5 Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	20

## Chapitre VI : Résultats et discussions

IV-1 Résultats physico-chimiques et rhéologiques de la qualité initiale de la margarine .....	21
IV-1-1 Les caractéristiques physico-chimiques .....	21
IV-1-2 Résultats des analyses rhéologiques (SFC) de la margarine .....	22
IV-2 La stabilité oxydative .....	23
IV-3 L'évolution des indices au cours de la conservation .....	25
IV-3-1 L'indice de peroxyde .....	25
IV-3-2 Spectrophotométrie ultra violette .....	28
IV-3-3 La Teneur en eau (Humidité) .....	31
IV-4 L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	32

Conclusion

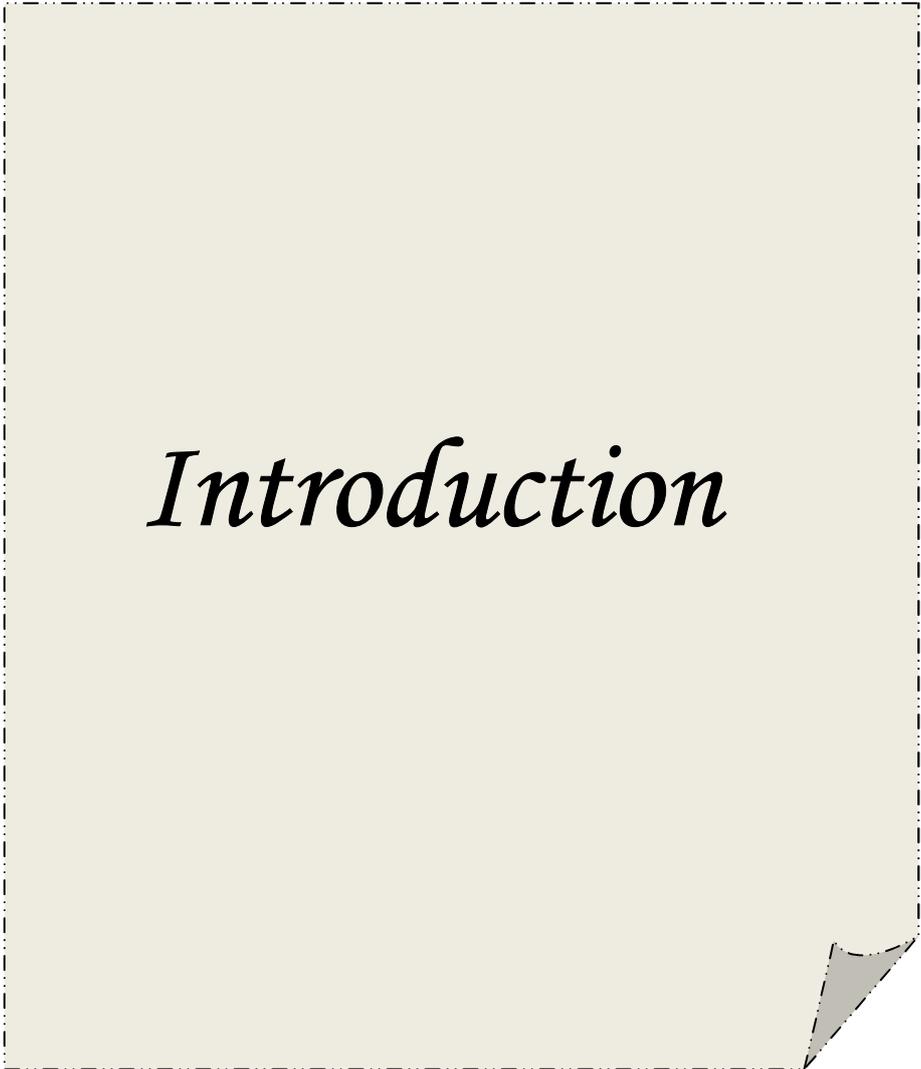
Références bibliographiques

Annexes



# *Synthèse Bibliographique*





*Introduction*

### *Introduction*

La révolution industrielle a permis le progrès technologique par l'installation d'usines agro-alimentaires de transformation et de fabrication à grande échelle. L'utilisation de ces technologies, en particulier dans la fabrication des margarines, a permis de fournir pour l'homme des produits de qualité, de haute importance en raison de leurs apports nutritifs, énergétiques et leur richesse en vitamines.

Si la consommation de matières grasses végétales (margarine) riches en acides gras polyinsaturés, présente des avantages nutritionnels, néanmoins, elle peut entraîner des risques pour la santé, liés à leurs possibilités d'altération par oxydation.

L'oxydation des lipides est une cause majeure de dégradation de la margarine lors de sa fabrication et de sa conservation. La conséquence la plus perceptible de celle-ci est l'apparition d'odeurs désagréables. Le produit ne serait plus consommable du point de vue olfactif ou gustatif (**Prior, 2003**). Ainsi, pour garantir une durée de conservation prolongée, des antioxydants sont largement utilisés. L'action de ces derniers se manifeste par un allongement de la phase d'initiation et un retard de démarrage du processus d'oxydation ; Cet effet est limité dans le temps, une fois que l'antioxydant est progressivement consommé. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail dont l'objectif est l'étude de l'effet des antioxydants sur la stabilité oxydative de la margarine de feuilletage depuis la production jusqu'à sa consommation.

Cette étude est structurée en deux parties, initiée par une synthèse bibliographique mettant l'accent sur les généralités sur la margarine, l'oxydation et les différents types d'antioxydants ainsi que leur mécanisme d'action.

La représentation des résultats est divisée en deux parties: la première étant consacrée à la caractérisation physico-chimique d'une margarine de feuilletage avec et sans antioxydant et la résistance de la margarine à l'oxydation qui a été évaluée par le test de Rancimat.

La deuxième partie traite l'évaluation de l'efficacité de l'antioxydant à travers la détermination de l'indice de peroxyde, de l'extinction spécifique et une caractérisation par le spectromètre infrarouge. Les échantillons de la margarine avec et sans antioxydant ayant fait l'objet de ce travail sont stockés à des températures 10°C et 25°C à l'obscurité et à la lumière successivement en fonction de la durée de conservation.



*Partie*

*Théorique*



*Généralités  
sur la margarine*

## La margarine

En 1869, Napoléon III chercha à résoudre le problème qui se posait pour les équipages des navires, qui se plaignaient de la nourriture et notamment du rancissement des beurres. Il institua un prix ayant pour le but de découvrir un produit propre à remplacer le beurre ordinaire pour la marine d'un prix inférieur, apte à se conserver longtemps sans s'altérer sa valeur nutritive.

La margarine, fabriquée au début à partir de graisse de bœuf est considérée comme un substitut bon marché du beurre, elle ne fit pas pour autant l'unanimité (**Chrysam, 1985**). Dans les années 1950, l'industrie de la margarine modernise l'image du produit, fabriqué entre temps à base d'huiles végétales, en s'appuyant sur les nouvelles préoccupations des consommateurs : la santé et la minceur (**Roger, 1974**). Avec l'appui des laboratoires pharmaceutiques, les partisans plaident en faveur des acides gras insaturés (**Laia et al., 2000**), et de la réduction du cholestérol dans les aliments afin de réduire le nombre d'infarctus (**Baljit et al., 2002**).

### I-1 Définition et composition de la margarine

La margarine est une émulsion de type eau dans huile (W/O) qui comprend deux phases essentielles. Une phase continue (phase grasse) et une phase dispersée (phase aqueuse), elle contient aussi des additifs comme la lécithine, les monoglycérides, le sel, les colorants, les antioxydants, les conservateurs et les vitamines qui sont repartis en partie dans la phase grasse et en partie dans la phase aqueuse (**Karleskind, 1992**).

#### I-1-1 Phase grasse

Cette phase représente la partie la plus importante de l'émulsion, la margarine peut être élaborée à partir d'une seule huile (huile tournesol en général) ou d'un mélange des huiles végétales (soja, palme et tournesol) ou des huiles d'origine animale, d'une proportion de 80 à 82% de la composition globale (**Roger, 1974**).

#### I-1-2 Phase aqueuse

Cette phase représente 16 à 18% de la composition de la margarine, elle est constituée soit de l'eau pure, soit d'un mélange (eau / lait). C'est la phase la plus sensible des constituants de la margarine à la contamination microbienne, elle nécessite de ce fait une pasteurisation préalable (**Roger, 1974**).

## I-1-3 les additifs

Pour faciliter la conservation, et donner aux produits des caractères organoleptiques conformes au goût du consommateur, des ingrédients sont ajoutés dans les deux phases constitutives de la margarine (Faur, 1992).

### I-1-3-1 Les ingrédients liposolubles

D'après Faur (1992), les ingrédients liposolubles sont :

#### ➤ Les émulsifiants

Les émulsifiants sont des composés ayant des propriétés tensio-actives, dues à leur caractère amphipatique, leur structure chimique étant composée à la fois de groupes hydrophiles et lipophiles ce qui leur permet de se dissoudre dans les deux phases, permettant leur union sous forme d'émulsion homogène.

Les émulsifiants comprennent deux composants: la lécithine et les mono et diglycérides.

- La lécithine est habituellement ajoutée à des teneurs de 0.1 à 0.2%, connue pour son effet anti-éclaboussant lors de l'émulsification, et permet une libération plus rapide du sel dans la bouche.
- Les monoglycérides d'acides gras saturés (C14 à C22) sont les plus utilisés à des quantités très faibles, à raison de 0,3 à 0,5%.

#### ➤ Les colorants

Ce sont des substances naturelles qui ont pour but de rapprocher la couleur de la margarine de celle du beurre ; Les plus utilisés sont à base de caroténoïde «  $\beta$  carotène » ou « provitamine A ».

#### ➤ Les arômes

L'addition dans les margarines de parfums, d'essences, d'arômes chimiques artificiels ou autres similaires est interdite, à l'exception du diacétyl, il s'emploie à des doses très faibles, de l'ordre de 0.1 mg pour 100 g.

#### ➤ Les vitamines

Afin de réduire les risques de carences en vitamines A dans la margarine, certains pays européens avaient depuis longtemps invité les fabricants de margarine à introduire 20 à 30 UI /g de vitamine A et 2 à 3 UI/g la vitamine D et la vitamine E de dans leurs produits.

### ➤ Les antioxydants

La margarine est un produit très sensible à l'oxydation. Sa meilleure protection s'obtient par la conservation à l'abri de l'oxygène et par l'ajout des antioxydants comme la vitamine C et ses sels, ainsi que la vitamine E (les tocophérols), ou des antioxydants synthétiques : BHA, BHT, qui ont pour rôle d'éviter l'oxydation des huiles en retardant l'apparition du rancissement qui peut affecter la qualité organoleptique de la margarine.

### I-1-3-2- Ingrédients hydrosolubles

#### ➤ L'eau

C'est le constituant le plus important de la phase aqueuse des margarines sans lait. Cette eau doit être hygiéniquement propre, neutre de goût et d'odorat. Elle ne devrait pas non plus contenir des sels de fer ou de manganèse (Faur, 1992).

#### ➤ Le lait

Il doit être écrémé, pasteurisé, et généralement additionné de ferments lactiques sélectionnés pour développer un arôme agréable voisin de celui du beurre (Trémolières, 1990).

#### ➤ Le sel

Le sel est un additif important, qui à travers ses propriétés bactériostatiques peut contribuer à la protection du produit contre la dégradation microbiologique et en même temps d'améliorer la sapidité du produit à la consommation (François, 1974).

#### ➤ Les conservateurs

Pour la conservation de la margarine le recours à l'acide sorbique ou à ses sels de sodium ou de potasse est usuel. Présente un bon effet fongistatique, et par fois bactériostatique inhibant essentiellement *Escherichia coli* et *Pseudomonas fluorescens*. Les quantités à incorporer sont de l'ordre de 0,5 à 1,5 % sur la base du poids du produit fini.

Pour une bonne conservation du produit final, le pH doit être maintenu dans une fourchette de 3 à 5,5 (Faur, 1992).

#### ➤ Les correcteurs de pH

L'acide citrique, lactique et leurs sels de sodium, potassium et calcium sont autorisés, à une dose maximale de 1 g/kg; Ces deux acides peuvent être employés en tant que correcteur de pH ou stabilisateur de l'oxydation (Faur, 1992).

## ➤ Révélateur

L'amidon est considéré comme étant un révélateur, à une dose de 0.2 % ; il permet de différencier la margarine du beurre (**Koca et al., 2010**).

## ➤ Sucre

Le sucre augmente les qualités organoleptiques, il est utilisé dans les margarines de tables à raison de 0.2 à 0.3 %.

## I-2 Les différents types de margarines

La composition des margarines varie selon la composition de la phase grasse et l'usage auxquelles sont destinées, on distingue :

### ➤ Margarine de table

C'est une margarine à usage domestique. Elle est suffisamment ferme à 20°C, tartinable aisément, elle contient une teneur en eau entre 16% et 18%. Selon, la teneur en acide gras polyinsaturés, différentes margarines peuvent être obtenues :

- margarines semi-dures (10 à 20% AGPI) ;
- margarines molles (20 à 30% AGPI) ;
- margarines extra-molles (plus de 30% AGPI).

### ➤ Margarine allégée

Elle est facilement tartinable à la température du réfrigérateur. Ces produits à 50% d'eau sont stabilisés grâce à l'emploi d'émulsifiant comme le phosphate disodique ou la gélatine.

### ➤ Margarine pour l'industrie alimentaire

Selon l'usage, soit stables à haute température (graisses pour la friture), soit présentent une bonne plasticité dans un large éventail de température (biscuiterie et pâtisserie). Il existe donc deux types de graisses à usage industriel : la margarine de feuilletage destinée à la fabrication des gâteaux, pâtisseries à pâte feuilletée et les graisses émulsifiables ou shortening (**Alis et Linden, 2003**).

## I-3-Technologie de fabrication de la margarine

La fabrication de la margarine de feuilletage comprend succinctement les phases suivantes : préparation, émulsification, pasteurisation, refroidissement, cristallisation, malaxage, conditionnement et stockage (Faur, 1992).

### ➤ Préparations des deux phases

La préparation proprement dite de la phase grasse consiste à dissoudre les ingrédients liposolubles dans un mélange d'huiles végétales hydrogénées.

Cette opération s'effectue en envoyant une certaine quantité d'huile de l'un des bacs de stockage de la chambre 45°C à l'aide d'une pompe pour de dissolution. Quand le volume de l'huile est atteint, la totalité des additifs liposolubles sont pesés manuellement et ajoutés dans des bacs de dissolution.

La margarine de feuilletage est une margarine dite à eau, elle ne contient pas de lait, la phase aqueuse est constituée des ingrédients hydrosolubles ; Ces additifs sont dissoutes dans un bac mélangeur de l'eau osmosée.

Le mélange de ces deux phases circule pour arriver à l'émulsificateur où il y'aura une homogénéisation d'une façon à avoir une dispersion équilibrée des gouttelettes d'eau dans la phase grasse.

### ➤ Pasteurisation

Après l'obtention d'une émulsion stable, cette dernière va passer dans le pasteurisateur, où elle reçoit un flash thermique de 80 °C pendant 3 à 4 secondes sous une pression de vapeur de 5 bars, et refroidie par la circulation d'une eau recyclée à 30°C.

### ➤ Refroidissement, cristallisation et malaxage

La cristallisation est le passage d'un état désordonné liquide à un état ordonné solide. Les phénomènes de cristallisation jouent un rôle très important, car ils vont permettre la création de la structure du produit et contribuer à sa stabilité.

L'émulsion est acheminée par une pompe à haute pression vers le refroidisseur. Le refroidissement provoque un échange thermique considérable et par conséquent une cristallisation de l'émulsion.

Le produit devient de plus en plus épais et subit un traitement mécanique qui provoque le malaxage et permet de ramollir la margarine.

### ➤ Conditionnement et stockage

Le conditionnement a pour but de préparer les produits pour la distribution et la vente, mais il doit aussi veiller à conserver les propriétés essentielles de la margarine. S'effectue par des machines qui fournissent des pains de margarine. Le produit va séjourner dans une chambre froide à une température de 5°C à 8°C où la stabilité du produit se poursuit.

#### I-4 Caractéristiques de la margarine

La margarine est une émulsion par le fait que l'eau se trouve dispersée dans le corps gras sous forme des fines gouttelettes de quelques microns de diamètre, elle est caractérisée par sa plasticité, et sa grande stabilité en raison des liaisons entre les phases lipophiles et hydrophiles renforcées par des émulsifiants.

Les caractéristiques sont assez variables du fait qu'il ya plusieurs sortes de margarine selon les pays, les emplois et les périodes de fabrication. Les paramètres intéressants à connaître et que l'on détermine les plus souvent sont :

- La composition en acides gras de la phase grasse et en particulier la teneur en acides gras essentiels et les acides gras trans.
- La nature et la teneur en divers éléments non glycéridiques de la phase grasse.
- L'indice de degré de fraîcheur : l'acidité, indice de peroxyde.

La valeur nutritive des corps gras est intéressante par leur apport en énergie (qui peut atteindre 760Kcal par 100g de margarine), en vitamines et provitamines liposolubles et en acides gras indispensables (François,1974).

#### I-5 Facteurs de détérioration de la margarine

Les facteurs d'altération de la margarine peuvent être d'ordres physique ou chimique et surtout bactériologique. La margarine, étant formée d'un pourcentage élevé de matières grasses, elle est sensiblement exposée à l'oxydation. Cette dernière est à l'origine de l'odeur de rance, elle est liée à :

- la lumière : en particulier les rayons UV qui exercent une action catalytique ;
- la température élevée et la durée de stockage ;
- la présence des germes lipolytiques ;
- le taux d'insaturation que contient la phase grasse ;
- l'exposition de la margarine à l'oxygène atmosphérique (Genot *et al.*, 2003).

L'altération physique est due à la modification de la consistance de la margarine. Elle est due à son tour au phénomène de recristallisation. La formation de ces cristaux entraîne la réduction de la phase liquide par rapport à la phase solide et conduit en général à la perte de la texture, la flaveur et l'apparence recherchée (Clement *et al.*, 2000).

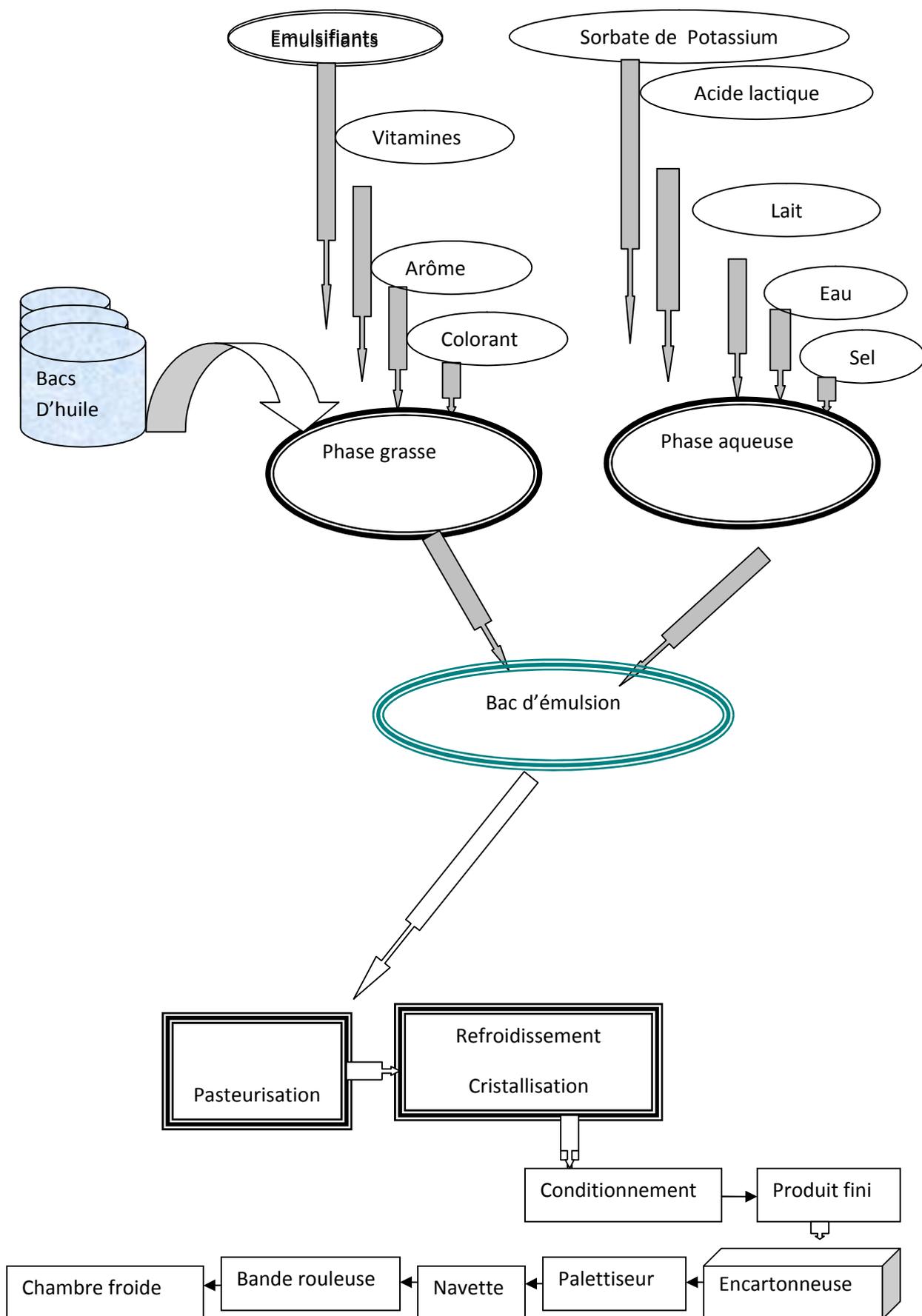


Figure n° 1 : Diagramme du processus de la fabrication et du conditionnement de la margarine « Cevital »

*L'oxydation et les  
antioxydants*

## L'oxydation et les antioxydants

L'oxydation des lipides est une cause majeure de dégradation de la margarine lors de sa fabrication et de sa conservation. La dégradation oxydative se déclenche au niveau des doubles liaisons des molécules des acides gras insaturés. Donc La présence dans la margarine de ces acides gras polyinsaturés (AGPI) particulièrement sensibles à l'oxydation pose un problème de la maîtrise de la stabilité, car la conséquence la plus perceptible de l'oxydation des lipides est l'apparition d'odeurs et de saveurs désagréables. Ces odeurs conduisent souvent au rejet du produit par le consommateur. Cette oxydation peut également induire une modification de la couleur des produits par co-oxydation des pigments qu'ils soient liposolubles ou hydrosolubles, c'est le cas des caroténoïdes dans la margarine (**Prior, 2003**).

### II-1-Mécanisme de l'oxydation des lipides

Les acides gras insaturés, libérés à partir des triglycérides ou des phospholipides réagissent avec l'oxygène pour former, dans un premier temps, des hydroperoxydes, qui génèrent par dégradation des petits molécules telles qu'hydrocarbures, aldéhyde, acides et cétones (**Prior, 2003**). C'est une réaction radicalaire en chaîne généralement schématisée en trois étapes (voir l'annexe II).

La première étape dans la phase d'initiation est la formation des radicaux libres. La réaction peut être déclenchée par de l'énergie apportée par chauffage ou irradiation, et très souvent par la réaction avec un radical libre issu de la décomposition des hydroperoxydes lipidiques.

La vitesse de la réaction d'initiation augmente avec l'insaturation des acides gras, la température et l'énergie d'irradiation ionisante ou solaire (**Rawls, 1970**).

La propagation est une étape réactionnelle, au cours de laquelle les radicaux alkyles précédemment formés, réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux peroxyde (ROO•). Ces derniers réagissent à leur tour avec des acides gras et forment des hydroperoxydes (ROOH) et de nouveaux radicaux alkyles, engageant ainsi de nouveaux cycles réactionnels.

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. Parmi ces derniers, les composés volatils sont à l'origine de la modification de l'odeur des produits oxydés (**Fazzalari, 1978**).

Les espèces radicalaires réagissent entre elles pour donner des espèces non radicalaires (cétones, aldéhydes et alcools responsables de l'altération organoleptique) mettant ainsi fin aux cycles réactionnels (**Kohen et Nyska, 2002**).

## II-2- Les facteurs influençant l'oxydation lors de la conservation

De multiples facteurs influencent l'oxydation lors de la conservation, qu'il s'agit d'auto-oxydation ou de photo-oxydation. Parmi les plus importants figurent la composition en acides gras, la température et la durée du stockage, l'accessibilité pour l'oxygène, l'influence de la lumière, le traitement préalable et les métaux présents.

**Frankel (2005)**, mentionne les possibilités suivantes en vue de maîtriser l'oxydation :

- inactivation de pro-oxydants comme les métaux ;
- traitement optimal lors du raffinage pour éliminer les pro-oxydants hydrogénation partielle des huiles polyinsaturées ;
- mélange d'huiles polyinsaturées avec des huiles plus stables;
- protection contre la lumière, l'oxygène et l'humidité grâce à l'emballage ;
- utilisation des antioxydants.

## II-3 Les antioxydants

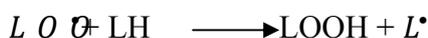
L'utilisation empirique d'antioxydant est une pratique très ancienne pour la conservation des aliments. Les chimistes se sont aperçus que l'addition des petites quantités de certains composés était susceptible de retarder la détérioration (**Cuvelier et Martel, 2002**).

Un antioxydant est défini comme étant toute substance qui peut retarder ou empêcher l'oxydation des substrats biologiques et réagissent avec les radicaux libres et les rendent ainsi inoffensifs (**Dupin et al., 1992**).

### II-3-1 Le rôle d'un antioxydant

L'oxydation des lipides s'effectue par la formation des radicaux libres. Les lipides insaturés (LH) perdent un radical hydrogène ( $H^+$ ) pour donner des radicaux alkyl  $L^{\bullet}$  insaturés. Le radical alkyl réagit très rapidement avec le dioxygène de l'air pour former des radicaux peroxy, le transfert d'hydrogène effectuée ensuite, par abstraction d'un hydrogène.

Bis allylique des lipides insaturés, pour former des hydroperoxydes, produits primaires fondamentaux de l'oxydation et des radicaux alkyl libres (**Pryor, 1973**).



Les antioxydants peuvent interrompre la réaction en chaîne en donnant immédiatement des atomes d'hydrogène aux radicaux peroxy des lipides, ils inhibent ainsi, ou retardent l'oxydation des lipides en intervenant soit sur l'étape de propagation en chaîne, soit sur l'étape d'initiation.

Beaucoup d'antioxydants se comportent comme des donneurs d'hydrogènes. C'est le cas des composés phénoliques.

Ces composés phénoliques produisent des radicaux stables et peu réactifs ( $\text{A H}^\bullet$ ) et peuvent entrer en compétition avec les substrats lipidiques insaturés(LH), présent en beaucoup plus grande concentration (**Frankel, 1985**).



Les tocophérols sont pour le rôle principal de piéger les radicaux peroxy avant qu'ils attaquent d'autre substance lipidique. Un radical peroxy capture un atome d'hydrogène sur l'hydroxyl de la molécule de tocophérol produisant un radical tocophéryl. Ces radicaux sont stabilisés par une délocalisation électronique de la structure aromatique. Ils sont aussi actifs pour inhiber l'oxydation photo-sensibilisée des lipides insaturés par blocage de l'oxygène à l'état singulet (**Matsushita et Terao, 1980**).

### II-3-2 –Les différents types des antioxydants

Le choix d'un antioxydant se fait en fonction des propriétés requises (efficacité, solubilité, stabilité à la chaleur) et la nature de l'aliment à protéger. Les antioxydants sont classés selon leur origine en antioxydants naturels et synthétiques.

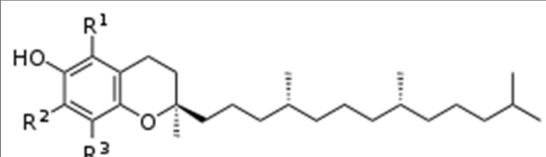
### II-3-2-1 Les antioxydants naturels

Les huiles contiennent naturellement des antioxydants, les plus importants, d'entre eux, sont les tocophérols (la vitamine E).

- **Les tocophérols**

Sont largement répandus dans la nature, ils contribuent à préserver les lipides végétaux. Ce sont de bon antioxydants alimentaires, mais surtout leur rôle physiologique chez l'Homme, comme protecteurs des structures membranaires. En matière d'antioxydation, les formes  $\delta$  et  $\gamma$  tocophérols offrent la meilleure efficacité, suivie par les formes,  $\alpha$  et  $\beta$  tocophérols (tableau I). L'  $\alpha$  tocophérol est la forme d'apport vitaminique (vitamine E) privilégiée : dans ce cas, l'apport peut se faire sous forme libre ou estérifiée. Par contre, lorsque c'est l'effet antioxydant qui est recherché, les tocophérols doivent être impérativement formulés sous forme libre, de telle sorte que la fonction hydroxy ne soit pas engagée dans une liaison ester (Judde, 2004).

**Tableau I** : Structure et dénomination des tocophérols (Judde, 2004).

Substituant des tocophérols	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Nom
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\alpha$ -tocophérol
	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	$\beta$ -tocophérol
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\gamma$ -tocophérol
	H	H	CH <sub>3</sub>	$\delta$ -tocophérol

### II-3-2-2 L'antioxydant synthétique

Les antioxydants de synthèse classiques les plus connus sont BHT (E321) et BHA (E320) qui présentent une très bonne liposolubilité et une excellente efficacité dans les huiles végétales, leur utilisation est aujourd'hui réservée à quelques rares applications du fait de la remise en question de leur totale innocuité (Judde, 2004).

- **BHA: butylhydroxyanisole ( E320)**

C'est un mélange de deux isomères de proportion inégale : 3-tertiobutyl-4 hydroxyanisole (90%) et 2-tertiobutyl 4-hydroxyanisole (10%), longtemps suspectés d'effets toxiques désormais réputés sans effet aux doses habituelles ingérées (Cuvelier et Martel, 2002).

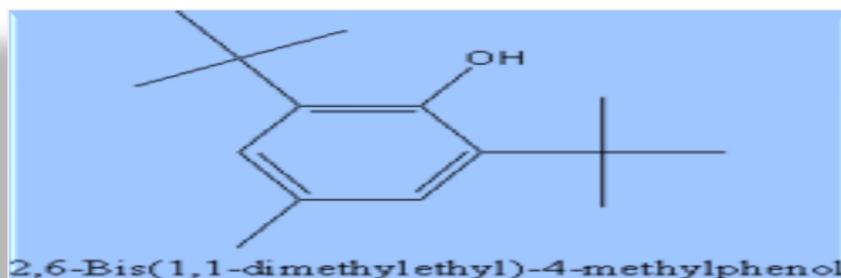


Figure 2 : Structure du BHA

- **BHT : butylhydroxytoluène (E321)**

Il a une structure voisine de celle de BHA, c'est un mélange de 2,6-3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxytoluène. Le BHT est plus efficace dans les matières grasses animales que dans les huiles végétales et c'est un bon protecteur du  $\beta$ -carotène.

Ces deux additifs alimentaires sont les plus utilisés industriellement comme antioxydant appartiennent au groupe des monophénols, utilisés seuls ou en synergie à une dose autorisée varie entre 0,01 à 0,02 % du poids de la matière grasse contenue dans l'aliment. Ils sont solubles dans les lipides et insolubles dans l'eau. Ils sont souvent doués de propriétés antiseptiques et ils inhibent la croissance des micro-organismes (Cuvelier et Martel, 2002).

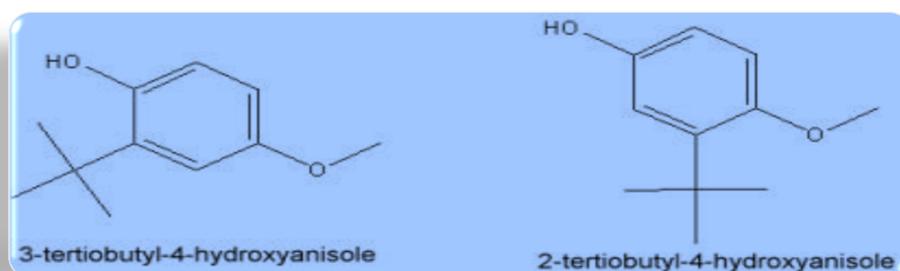


Figure 3: Structure du BHT

**II -4 -Toxicité des antioxydants**

L'intégration des molécules d'antioxydants à des denrées alimentaires constitue tous de même un défi. On reconnaît la fragilité à la chaleur de la vitamine C, qui est par ailleurs l'un des plus puissants antioxydants (**Lehucher-Michel *et al.*, 2001**).

L'ajout de vitamine E peut également poser des problèmes si on n'a pas prévu un emballage qui prévient l'oxydation par la lumière. De plus, la surconsommation d'antioxydants peut entraîner une déficience des systèmes naturels de protection de l'organisme (système immunitaire) et cela peut nuire à la santé en altérant de nombreuses fonctions vitales. Certains antioxydants sont responsables aussi à des réactions allergiques, des hypersensibilités, des troubles digestifs, etc (**Roberfroid, 2002**).

Selon **Alais *et al.* (2003)**, les produits de synthèse ont été largement étudiés sur le plan de la toxicologie chez l'animal. Des résultats variant avec les espèces ont été donnés : effet sur les poumons, le foie, la thyroïde, la coagulation sanguine ou l'action cancérogène. On ne peut les extrapoler à l'Homme, mais on est porté à réduire leur emploi dans l'alimentation humaine.



*Partie  
Pratique*

*Matériel et  
Méthodes*



## Matériel et méthodes

### III-1 Conduite expérimentale

Dans l'objectif d'étudier l'effet de l'ajout d'un antioxydant dans la formulation de la margarine de feuilletage, un échantillonnage au hasard a été effectué sur la chaîne de production de la margarine du mois de mars au niveau de l'entreprise agroalimentaire « Cévital » de la wilaya de Béjaia. Nous avons réalisé, en parallèle, une fabrication de la même margarine et de la formulation identique mais sans l'ajout d'antioxydant. Notre échantillon est constitué de 10 boîtes de 500g de chaque margarine.

Ces échantillons ont été conservés au réfrigérateur à  $10^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  et dans une pièce ambiante à la lumière ( $20^{\circ}\text{C}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ ), dans le but d'étudier l'efficacité de l'ajout d'un antioxydant dans la formulation de la margarine et de suivre sa qualité pendant la conservation sur une durée de trois mois.

### III-2 Les caractéristiques physico-chimiques de la margarine

La caractérisation physico-chimique de la margarine de feuilletage avec et sans antioxydant est obtenue par la détermination de la teneur en eau, le point de fusion, pH et la teneur en sel. Les appareils utilisés dans cette étude sont représentés dans l'annexe III.

#### III-2-1 Détermination de la Teneur en eau (Humidité) (NE 1. 2-47,1985)

C'est la perte de masse de la margarine en l'eau après un chauffage à  $102^{\circ}\text{C}$  jusqu'à l'élimination complète de l'eau. Elle est obtenue par l'utilisation d'un dessiccateur de type (RADWAG 50/ NP), et exprimée en pourcentage massique.

#### III-2-2 Détermination du point de fusion (NE. 1. 2.91, 1988)

Le principe de cette détermination est basé sur le passage de la matière grasse de l'état solide à l'état liquide sous l'effet de la chaleur, ainsi la matière grasse de la margarine est introduite dans deux tubes capillaires en verre sur une hauteur de 1 cm. Ces deux capillaires sont immergés dans l'eau osmosée, en suite le milieu est chauffé lentement ( $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) dans un bain marie. La température à laquelle les colonnes d'huile commencent à remonter dans les tubes représente le point de fusion de la margarine.

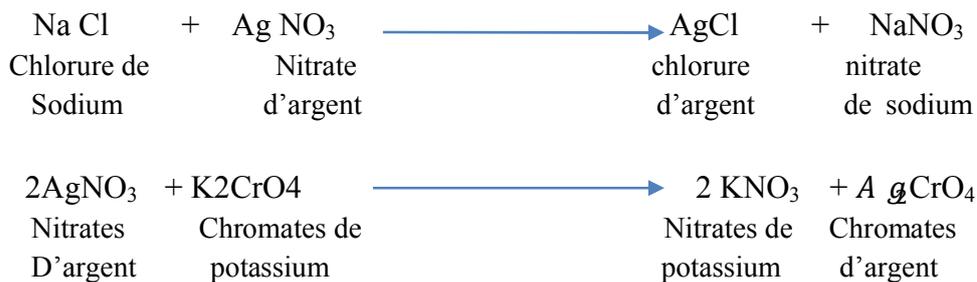
#### III-2-3 Détermination du pH de la phase aqueuse (NE. 1. 2.430, 1989)

La détermination du pH est réalisée par la méthode potentiométrique : c'est la différence de potentiel, à la température de mesure, entre deux électrodes d'un pH mètre

immergées dans la phase aqueuse de la margarine fondue. Le pH mètre utilisé est de type (HANNA/pH213).

### III-2-4 Détermination de la teneur en sel (NE.1.2.429, 89)

C'est la quantité de sels présente dans l'échantillon de margarine, sous forme de chlorure de sodium. La teneur en sel est donc déterminée par le titrage des chlorures, ce dernier est réalisé par le nitrate d'argent (0,1N), en présence de chromate de potassium, comme indicateur coloré.



Les résultats sont exprimés comme suit:

$$\text{Ts (\%)} = \frac{N \times V \times E \text{ (g NaCl/10)}}{P} \times 100$$

Où :

**Ts** : Teneur en sel exprimée en pourcentage ;

**N** : Normalité d'AgNO<sub>3</sub> (0.1N) ;

**V (ml)** : Volume en ml d'AgNO<sub>3</sub> utilisé pour le titrage ;

**E q. g** : Equivalent grammes d'NaCl (58.5) ;

**P** : Prise d'essai en gramme.

### III-2-5 Détermination les indices de qualité

#### III-2-5-1 Détermination de l'indice de peroxyde (NE. 1. 2. 98, 19)

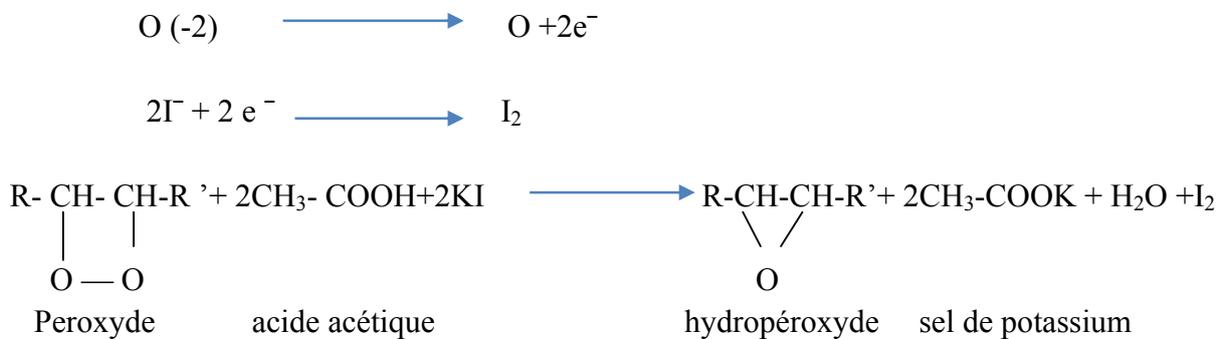
L'indice de peroxyde représente la quantité d'oxygène présente dans l'échantillon exprimée en milléquivalent gramme d'oxygène actif par kilogramme du corps gras, oxydant l'iodure de potassium dans les conditions opératoires décrites.

Une prise d'essai (5g) est traitée dans un volume de 18ml d'acide acétique et 12ml chloroforme par une solution d'1ml d'iodure de potassium puis est titrée de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium.

Les acides gras s'oxydent en présence d'oxygène, en donnant des peroxydes.



En présence, de l'acide acétique, l'oxygène actif du peroxyde oxyde à son tour l'iodure de potassium, en libérant de l'iode.



L'iode est titré par une solution de thiosulfate de sodium.



Les résultats sont exprimés comme suit:

$$\mathbf{I_P = \frac{(V_1 - V_0) \times N}{M} \times 100}$$

Où :

**I<sub>p</sub>**: Indice de peroxyde.

**V<sub>0</sub>**: Volume, (ml), de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai à blanc.

**V<sub>1</sub>**: Volume, (ml), de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour la détermination.

**N**: Normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée (0.01 N).

**M**: Masse, en gramme, de la prise d'essai.

### III- 2-5-2 Indice d'iode (NE. 1. 2. 96, 1988)

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode pouvant être fixés par 100g de corps gras. Cet indice est une appréciation de l'insaturation des acides gras (Ollé, 2002).

Cette méthode consiste à dissoudre une prise d'essai (0.6g) dans un solvant tétrachlorure de carbone, puis à ajouter le réactif de Wijs et une solution d'iodure de potassium avec de l'eau distillée ; la solution obtenue est titrée par le thiosulfate de sodium.



Le réactif de Wijs qui n'est pas fixé sur les doubles liaisons est détruit lors de l'addition d'une solution d'iodure de potassium pour former du di iode I<sub>2</sub>, selon la réaction :



Le titrage du di iode formé, par une solution connue de thiosulfate, permet de connaître la quantité de matière d'I-Cl.



Les résultats sont exprimés comme suit:

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(V_0 - V_1)M_t \times M_{\text{I}_2} \times 10}{M_e}$$

Où :

**V<sub>0</sub>** = Volume (ml) pour titrer le témoin

**V<sub>1</sub>** = Volume de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) à 0.1N pour doser l'échantillon

**M<sub>t</sub>** = Molarité du thiosulfate (mmoles de thiosulfate/ ml de solution)

**MMI<sub>2</sub>** = Masse molaire de l'iode (0,1269 g I / mmoles de I)

**M<sub>e</sub>** = Masse de l'échantillon en gramme.

### III-2-6 Détermination du taux de solide SFC (NF EN ISO 8292, 1995)

C'est le taux de solide dans la matière grasse à une certaine température, elle est réalisée par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Ce taux est exprimé en pourcentage de solides.

Cette méthode dite aussi standard consiste à faire préparer des tubes d'échantillons d'huiles bien mélangés après avoir fait fondre la margarine. Ces tubes doivent être remplis à hauteur de 2cm ensuite essuyés pour être incubés : 15 min à 100°C, 5 min à 60°C, 60 min à 0°C, 30 min à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 °C. Les résultats sont donnés par le logiciel de l'appareil exprimés en pourcentage de solides à chaque température.

### III-3 Test de Rancimat (ISO 6886, 2006)

Cette méthode permet de suivre simultanément l'oxydation et de mesurer l'indice d'oxydation de l'huile traitée.

La spécification de temps d'induction au test de Rancimat correspond au temps pendant lequel la matière grasse a résisté à l'oxydation, ce temps est appelé le temps d'induction qui est défini par le temps écoulé entre le début de mesure et le moment où la formation de produits d'oxydation commence à augmenter rapidement. La période d'induction, exprimée en heures, nous informe sur la stabilité oxydative de l'échantillon.

Le principe de cette méthode est basé sur le passage d'un courant d'air purifié à travers l'échantillon porté à une température spécifiée. Les gaz dégagés au cours du processus d'oxydation sont entraînés par l'air dans une fiole contenant de l'eau distillée dans laquelle est immergée une électrode de mesure de la conductivité. L'électrode est connectée à un dispositif de mesure de l'enregistrement. La fin de la période d'induction est indiquée lorsque la conductivité se met à augmenter rapidement. Cette augmentation accélérée est provoquée par l'accumulation d'acides gras volatils produits au cours de l'oxydation.

Le mode opératoire est décrit par les points suivant :

- Fixer la pompe à membrane pour gaz et régler le débit à 20l/h.
- Amener le bloc chauffant à la température voulue (en général 100- 120°C) à l'aide d'un thyristor et du thermomètre à contact ou à l'aide d'un régulateur électronique. La température doit être maintenue constante à  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  près pendant la durée d'essai.
- Remplir les cellules de mesure de 50 ml d'eau distillée à l'aide d'une pipette de Mesure.
- A l'aide d'une spatule, peser, à 0,01g près, 3g de l'échantillon conditionné et les introduire dans le flacon d'oxydation à l'air.
- Mettre en marche la pompe à membrane pour gaz. Relier le tube d'arrivée et le tube de sortie d'air aux flacons d'oxydation à l'air et aux cellules de mesure à l'aide des tubes de raccordement.

- Introduire le flacon d'oxydation à l'air muni de son bouchon hermétique dans le trou percé à cet effet dans le bloc chauffant, qui doivent être à la température requise. Il convient de réaliser aussi vite que possible ces deux dernières étapes de préparation. Démarrer ensuite immédiatement l'enregistreur automatique des données.
- Arrêter les mesurages au moment où le signal a atteint 100% de l'échelle de l'enregistreur, généralement 200 $\mu$ S/cm.

L'appareil utilisé permet un calcul automatique de la période d'induction, en utilisant le maximum de la seconde dérivée de la courbe. La stabilité à l'oxydation est exprimée en heures.

#### III-4 Spectrophotométrie ultra violette (Wolff, 1968)

Tous les corps gras naturels peuvent contenir au moins en faible quantité de l'acide linoléique, l'oxydation d'un corps gras conduit à la formation d'hydroperoxyde linoléique, des diènes conjugués qui absorbent au voisinage de 232nm.

Cette méthode d'évaluation de l'oxydation étant donc directement liée à la composition chimique de l'huile, elle est basée sur la dissolution de la matière grasse dans le solvant (hexane) puis la détermination de l'extinction de la solution qui correspond à des longueurs d'onde de 232nm et 270nm, dans le spectrophotomètre, avec utilisation d'une cuve en quartz de 1cm d'épaisseur.

La lecture des absorbances se fait sur le spectrophotomètre, en suite tracer la courbe des absorbances en fonction de temps.

#### III-5 Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 25  $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (**Karleskind et Wolff, 1992**).

L'échantillon est étalé sur une pastille de bromure de potassium (KBr) puis séché pour pouvoir passer sur le spectromètre FTIR de type (IR AFFINITY-1 SHIMADZU).

# *Résultats et discussion*



## Résultats et discussion

### IV-1 Résultats physico-chimiques et rhéologiques de la qualité initiale de la margarine

#### IV-1-1 Les caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de la qualité initiale de la margarine sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau I** : Les résultats des analyse physico-chimique initiale des margarines avec et sans antioxydant

Analyse	Avec antioxydant	Sans antioxydant	La norme
L'humidité	15.2	15.2	16
Taux de sel	0.6	0.6	0.3- 0.8 %
PH de la phase aqueuse	3.6	3.6	>5.5
Point de fusion	45.5	45.5	48
Indice d'iode	52	52	/
Indice de peroxyde	0.24	0.24	5

- D'après les résultats nous avons remarqué que la teneur en eau (humidité) des deux margarines, est de ordre 15,2 %, ceci est compatible avec la formulation de la margarine qui doit contenu 82 % de phase grasse et 18 % de phase aqueuse (**Faur, 1992**).

A forte teneur, l'humidité favorise l'hydrolyse enzymatique et l'oxydation de la margarine. **Blanc en 1992** confirme que les taux de l'humidité de toutes les margarines ne doit pas dépasser 16% nous pouvons dire donc que notre margarine est conforme.

- La teneur en sel varie suivant l'utilisation de la margarine et sa texture. L'addition de sel à la margarine vise à améliorer la stabilité et apporter une meilleure conservation. D'après ces résultats nous remarquons que les teneurs en sel des deux margarines sont assez proches elles sont de l'ordre de 0.6 %; Ces résultats sont conformes à la norme d'entreprise.

- D'après **Karleskind et Wolff, (1992)**, il est préférable de contrôler le pH de la phase aqueuse, une valeur basse de ce dernier freine la croissance des microorganismes (dans margarines de feuilletage la valeur est de 3,2). Cette faible valeur de pH, conduise à une sensation acide, qui peut ne pas plaire aux consommateurs mais ce goût est quasiment masqué du fait que c'est une margarine pâtissière (pâte feuilleté), cette valeur de pH est conforme à la norme requise pour la margarine de feuilletage.

- D'après **Ghotra et al., (2002)** le point de fusion de la margarine doit être fixée de manière à ce qu'elle soit fondante dans la bouche mais aussi plastique à la température ambiante pour supporter le travail mécanique lors de la préparation de la pâte.

La margarine de feuilletage testée présente un point de fusion élevé, il est estimé de 45,5°C, il correspond à la recette retenue.

- L'indice de peroxyde est un critère très utile et d'une sensibilité satisfaisante pour apprécier les premières étapes d'une détérioration oxydative. Il rend en compte de l'altération des corps gras par oxydation (**Karleskind et Wolff, 1992**).

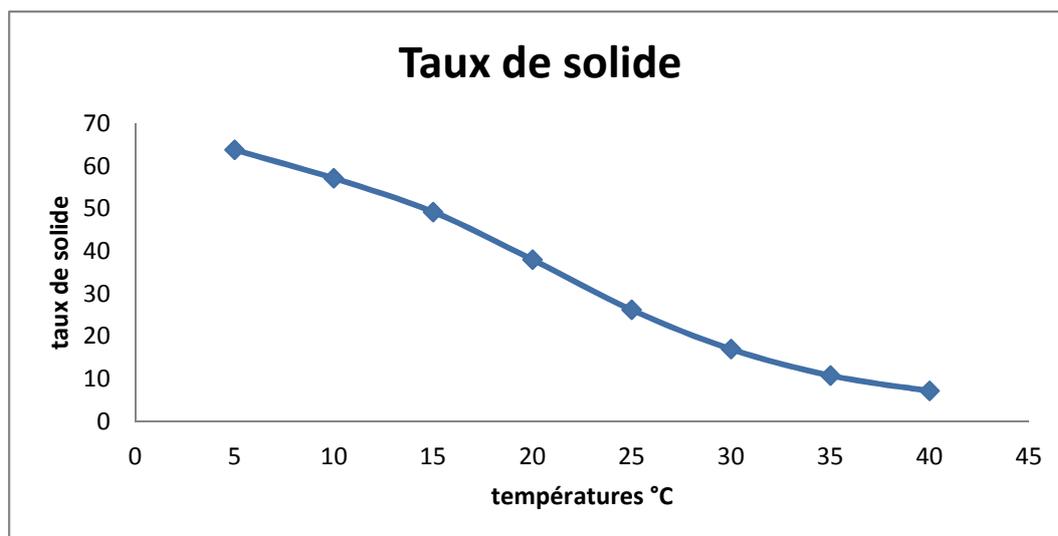
L'indice de peroxyde de départ est de 0,24méc d'O<sub>2</sub> /kg de CG pour la margarine avec et sans antioxydant. Cette valeur est inférieure à 5 méq d'O<sub>2</sub> /kg de CG, maximum requis par la norme d'entreprise.

- L'indice d'iode permet de déterminer le degré d'insaturation à partir de la composition en acides gras. Plus l'indice d'iode est élevé plus la margarine est molle (**Audigié et al, 1984**).

L'indice d'iode des deux margarines est de 52gd'I<sub>2</sub>/ 100g CG. Ce résultat est conforme à sa nature de margarine de feuilletage.

#### **IV-1-2 Résultats des analyses rhéologiques (SFC) de la margarine**

La courbe de la teneur en solide en fonction de la température (figure n°5) permet de prévoir une grande partie de la caractéristique finale du produit fini. Elle constitue un élément important pour la connaissance des propriétés rhéologiques d'un corps gras. Elle aide à prévoir le comportement du produit aux températures usuelles: réfrigération, ambiante, conditionnement, consommation, etc., (**Ollé, 2002**).



**Figure n° 5:** Taux de solide de la margarine de feuilletage.

Le graphe montre que la margarine de feuilletage dans l'intervalle 5 et à 10°C présente un taux de solide élevé.

Le taux de solide à 15 °C et à 20°C permet d'apprécier l'importance de la margarine pour la durée de conservation et sa stabilité. Le taux de solide à 20 °C est de 38 % donc il n'y a pas de séparation des deux phases, ce qui explique que le produit est acceptable et qu'il se conserve bien.

Le taux de solide à 30°C et 35 °C, est lié à la texture et aux propriétés de la libération de l'arôme et de flaveur dans la bouche.

Le taux de solide à 40°C est de 7.2%, ceci prouve que la margarine ne peut pas se fondre totalement. L'objectif d'un tel taux de solide est de maintenir les propriétés plastiques d'un tel produit en conformité avec l'utilisation envisagée (margarine pâtissière principalement pate feuilletée).

#### **IV-2 La stabilité oxydative (test de rancimat)**

La mesure de la stabilité oxydative peut être évaluée par les méthodes d'accélération de l'oxydation, la méthode de base la plus utilisée pour évaluer la stabilité oxydative des matières grasses est le test Rancimat. Ce test peut prédire la stabilité oxydative d'une huile, sa durée de conservation et l'évaluation de l'efficacité des antioxydants (**Rialland, 2007**).

Les résultats de la stabilité à l'oxydation des margarines de feuilletage avec et sans antioxydant sont représentés dans les figures n° 6 et 7.

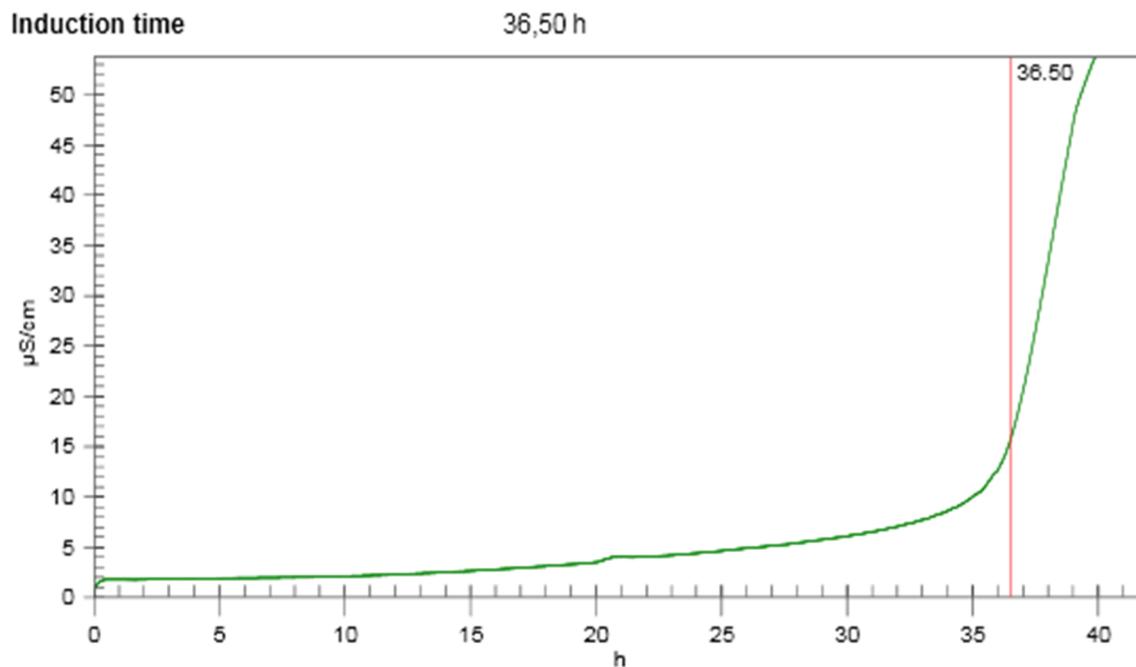


Figure n° 6: Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de margarine avec antioxydant.

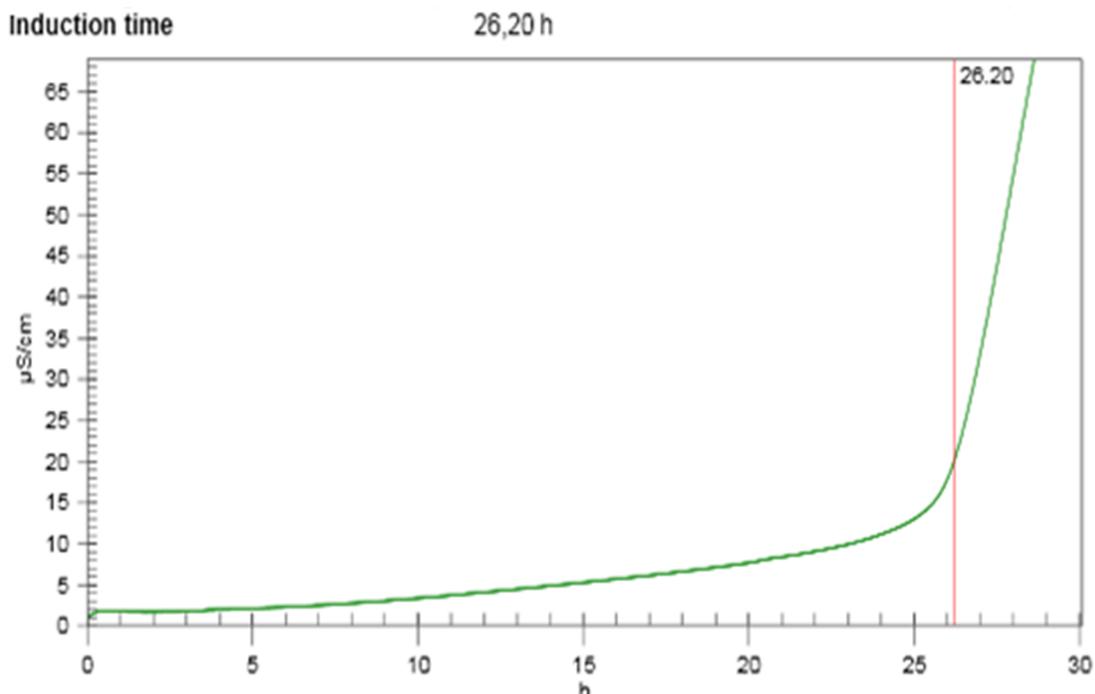


Figure n°7 : Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de margarine sans antioxydant.

Ces courbes représentent le temps d'induction en fonction de la conductivité, elle se présente sous forme d'une fonction parabolique. Cette allure est expliquée d'après **Arain** et ses **collaborateurs** en **2009** par piégeage des produits de dégradation volatils dans l'eau

distillée induisant, ainsi, l'augmentation de la conductivité. La période d'induction est déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe de conductivité.

A partir des courbes de conductivité (Figures n°6 et 7), le temps d'induction des margarines avec et sans antioxydant est respectivement équivalent à 36,50h et 26,20h. De là, nous pouvons dire que la margarine avec antioxydant est celle qui présente la meilleure résistance à l'oxydation forcée par rapport à margarine sans antioxydant ceci met en évidence l'efficacité de l'antioxydant utilisé dont le rôle est de prolonger la durée de conservation du produit. Notons aussi que les huiles qui entrent dans la composition de la margarine feuilletage sont des huiles hydrogénées ce qui confère une prolongation de la stabilité.

Pour mieux interpréter les résultats du test de rancimat, qui nous renseigne sur la stabilité de la margarine au cours du stockage, nous avons effectué un suivi de l'évolution de la qualité des deux types de margarine par la détermination l'indice de peroxyde.

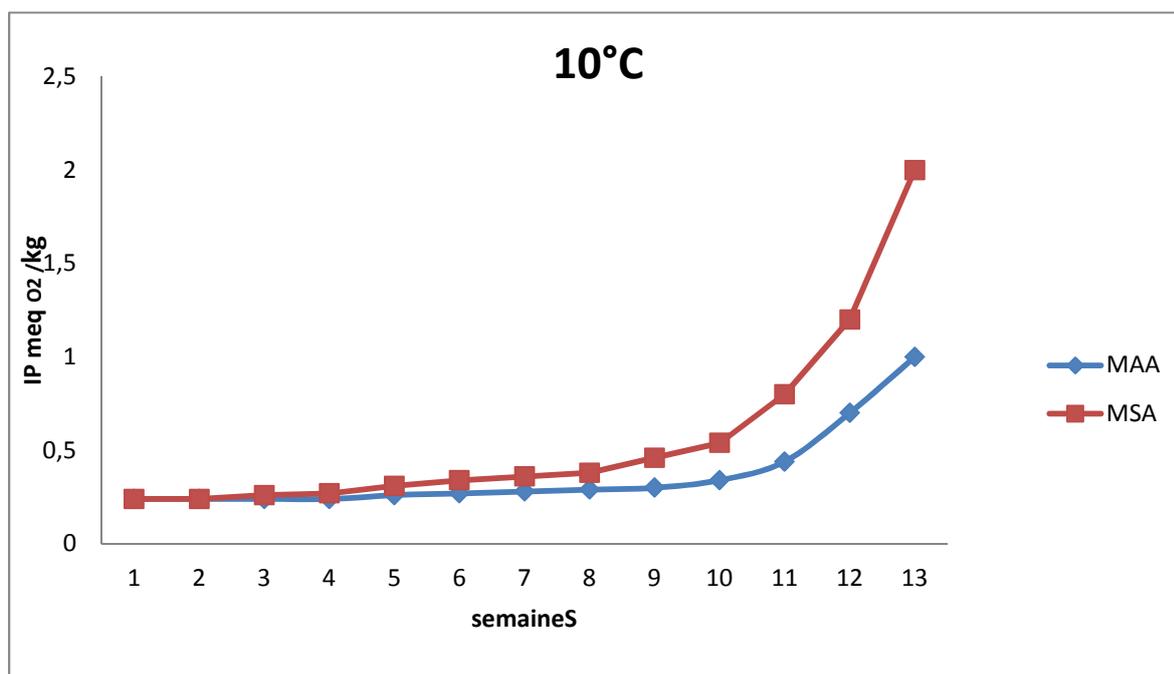
### **IV- 3 L'évolution de la qualité au cours de la conservation**

#### **IV-3-1 L'indice de peroxyde**

L'indice de peroxyde (IP) est un critère très utile et d'une sensibilité satisfaisante pour apprécier les premières étapes d'une détérioration oxydative (**Karleskind et Wolff, 1992**).

Les premiers produits formés par l'intervention de l'oxygène. Ce dernier attaque les doubles liaisons d'acides gras, pour donner des composés instables et des hydroperoxydes dont la structure va dépendre de la nature des acides gras attaqués (acides mono-, di-, tri-ou polyinsaturé).

Les résultats de l'indice de peroxyde pour les échantillons ayant fait l'objet de notre étude sont représentés dans les Figures n°8 et 9.

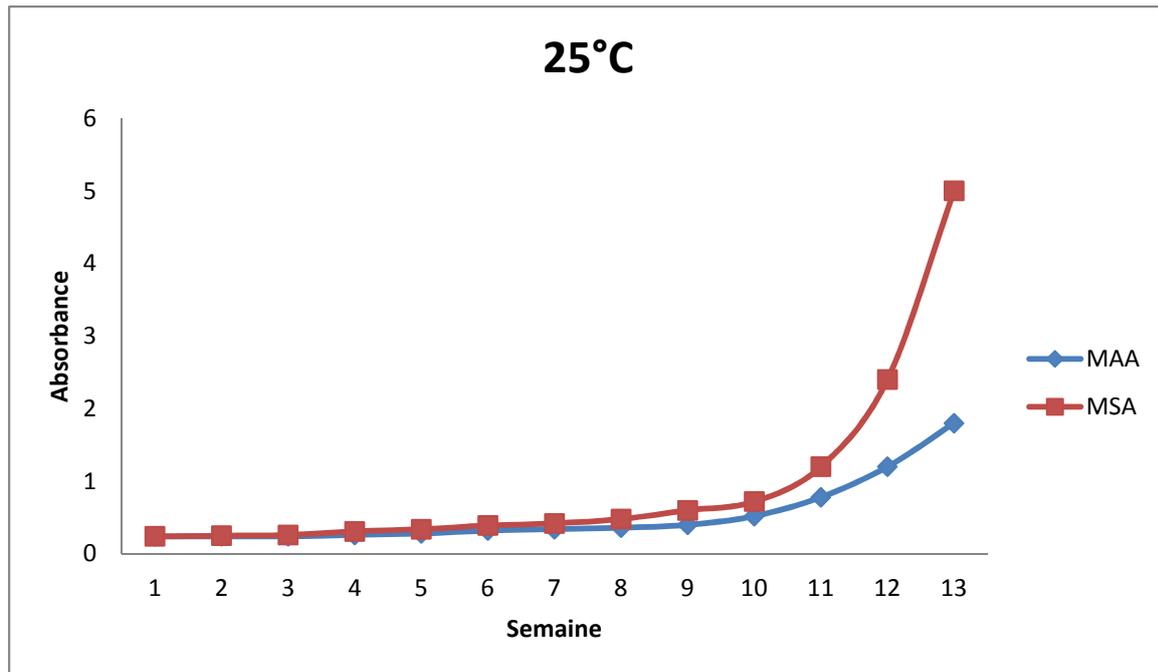


**Figure n°8** : Evolution de l'indice de peroxyde à 10°C en fonction de la durée de stockage.

Les résultats relative à cette détermination montrent que pour les quatre premières semaines, nous constatons que les deux margarine avec et sans antioxydant gardent le même IP qui est de valeur  $0,24 \pm 0,01$  meq d'O<sub>2</sub> /kg. Cette période pourrait correspondre à la phase d'induction, dont laquelle, presque, aucune oxydation ne se produit. En effet, la margarine est stable et aucun produit d'oxydation ne se forme pendant cette période. Pour la Margarine avec antioxydant la valeur d'IP reste constante jusqu' a la dixième semaine. Par contre, pour la margarine sans antioxydant l'IP augmente graduellement à partir de la quatrième semaine pour atteindre une valeur de  $2 \pm 0,01$  meq d'O<sub>2</sub> /kg à la treizième semaine, tandis que, l'IP de la margarine avec antioxydant reste faible jusqu'à la treizième semaine. Cette période pourrait correspondre à la phase de l'oxydation active, où la formation des hydroperoxydes est accélérée.

A l'issu de ces résultats, nous remarquons que l'indice de peroxyde n'atteint pas son seuil limite d'altération (5 meq/kg), du fait du respect des bonnes pratiques de fabrication et des bonnes conditions de conservation (frais, type d'emballage).

Ces résultats montrent que la margarine avec antioxydant résiste mieux à l'oxydation, à une température de conservation 10°C.



**Figure n°9:** Evolution de l'indice de peroxyde à 25°C en fonction de la durée de stockage.

Les deux échantillons sont exposés aux conditions externes (température ambiante). La figure n°9 montre qu'il n'y a pas une différence de d'IP entre les deux margarines après la deuxième semaine. Au-delà de ces périodes une augmentation considérable de l'IP de la margarine sans antioxydant a été observée à partir de la troisième semaine, pour atteindre une valeur de 5 meq d'O<sub>2</sub>/kg à la treizième semaine, tandis que celle avec antioxydant, présente une plus grande résistance, elle atteint la valeur 1,80 meq d'O<sub>2</sub>/kg à la treizième semaine.

A l'issue de ces résultats, nous remarquons que dans le cas d'une MSA, l'indice de peroxyde égale à (5 meq/kg), ceci est dû à l'absence d'un antioxydant qui ralentit l'oxydation.

Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de l'antioxydant utilisé dans la margarine et sa résistance à la température ambiante, et montrent aussi la résistance de la margarine sans antioxydant à l'oxydation, qui confirme la présence des antioxydants naturels dans les huiles ( $\alpha$  tocophérol).

Il est bien connu que les informations obtenues par les méthodes chimiques semblent assez incomplètes pour donner une appréciation sur l'état d'oxydation de la margarine (Rahmani, 2007).

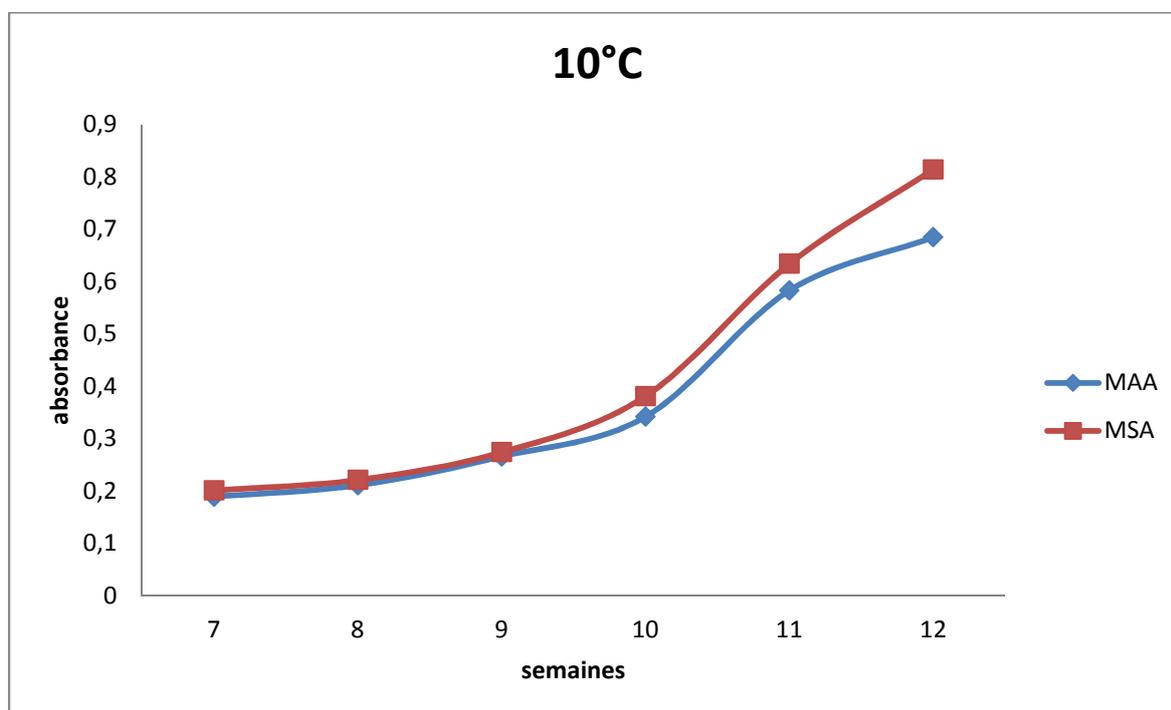
En effet, les résultats que nous avons obtenus de l'indice de peroxyde permettent de conclure, qu'il s'est effectivement produit des transformations chimiques par suite d'une altération, mais ces valeurs ne permettent pas de détecter les produits responsables de l'oxydation. Néanmoins, la mesure de l'extinction spécifique au voisinage 232nm et 270nm peut donc nous renseigner d'une façon précise sur l'état d'oxydation de la margarine.

### IV-3 -2 Spectrophotométrie ultra violette

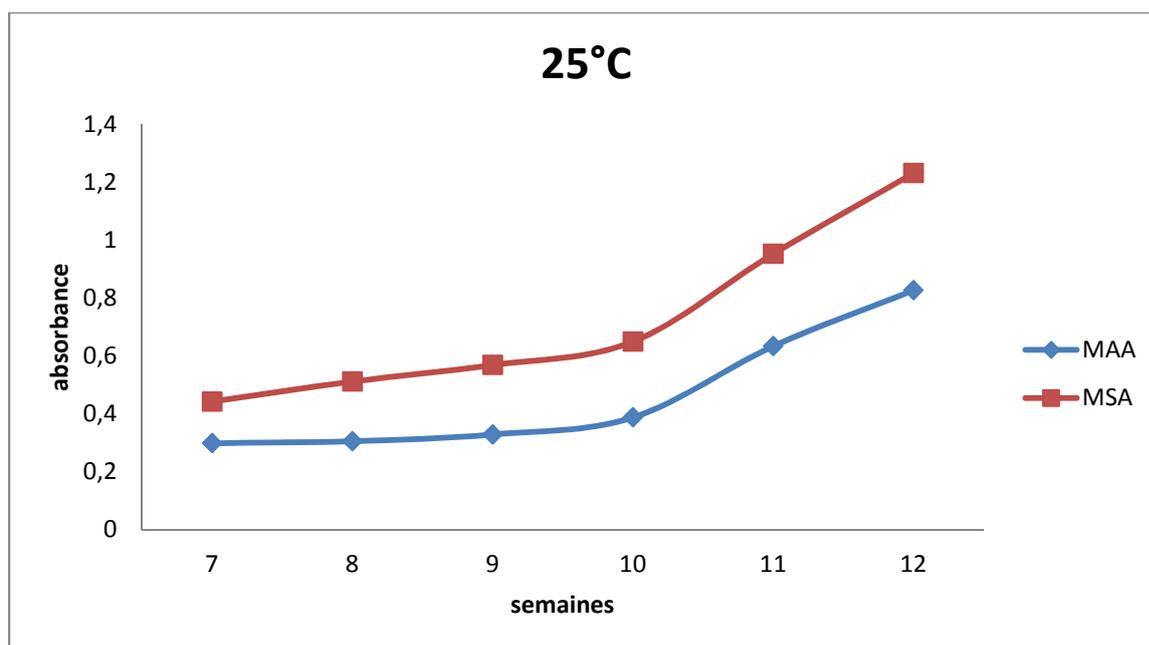
Si l'oxydation se poursuit, il se forme des produits secondaires en particulier des aldéhydes et des cétones qui absorbent à  $\lambda = 270\text{nm}$ .

La détermination des absorbances au voisinage de 232nm et 270nm, permet de détecter et évaluer la quantité des produits d'oxydation : plus l'extinction à  $\lambda = 232$  est forte, plus elle est peroxydée. De même, plus l'extinction à  $\lambda = 270\text{nm}$ , est forte, plus elle est riche en produit d'oxydation secondaire ce qui traduit une faible aptitude à la conservation (Wolff, 1968).

Les figures n°10 et 11 représentent l'évolution de l'absorbance de la margarine avec et sans antioxydant à  $\lambda = 232\text{ nm}$  sur une durée de trois mois de conservation.



**Figure n°10:** Evolution des absorbances à  $\lambda = 232\text{ nm}$  à  $10^\circ\text{C}$  en fonction de la durée de stockage.

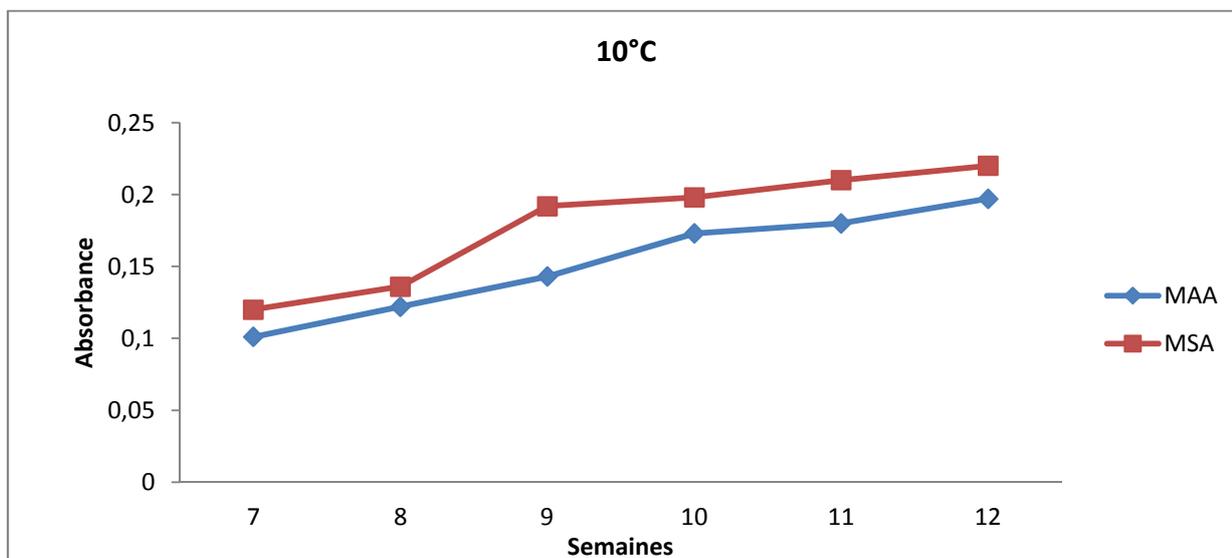


**Figure n°11:** Evolution des absorbances à  $\lambda= 232$  nm à 25°C en fonction de la durée de stockage.

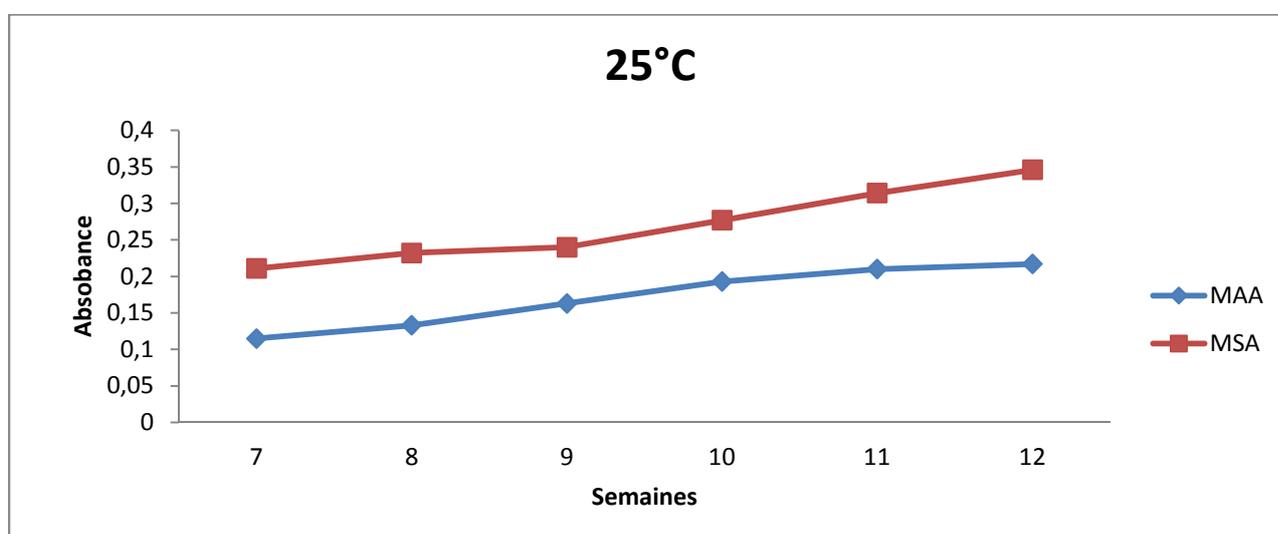
Les absorbances à 232nm de tous les échantillons ont tendance à augmenter, celles-ci sont dans l'intervalle [0,189 - 0,656] pour la MAA, entre [0,201- 0,767]] pour la MSA dans la température 10°C ; Entre [0,299 - 0,827] pour la MAA, et [0,443 - 1,065] pour la MSA dans la température 25°C. Les valeurs des absorbances les plus élevées pour la MAA et MSA sont trouvées à 25°C, ce qu'explique l'influence de la température et de la lumière sur l'accélération de l'oxydation.

Nous pouvons conclure donc qu'ils sont probablement aux deuxièmes étapes de la prolongation qui correspond à la formation des hydroperoxyde. Par ailleurs, à 10°C la MAA et MSA présentent une légère augmentation des valeurs des absorbances pendant toute la période de stockage, ils sont aussi probablement à la première étape de la prolongation qui correspond à la formation des peroxydes.

Les valeurs des absorbances des échantillons de la margarine à 270 nm sont représentées dans les figures n° 12 et 13.



**Figure n°12:** Evolution des absorbances à  $\lambda = 270$  nm en à 10°C fonction de la durée de stockage.



**Figure n°13:** Evolution des absorbances à  $\lambda = 270$  nm à 25°C en fonction de la durée de stockage.

Ces figures montrent une augmentation très légère pour tous les échantillons, surtout celle de MAA à 10°C et 25°C, les résultats trouvés pour cette analyse coïncident avec les valeurs de l'indice de peroxyde, qui ont tendance à augmenter légèrement durant toute la période de

conservation, cela pourrait signifier que la prolongation de l'oxydation des margarines n'atteint pas son stade final (décomposition des hydroperoxydes), ce qui confirme l'absence des produits secondaires d'oxydation.

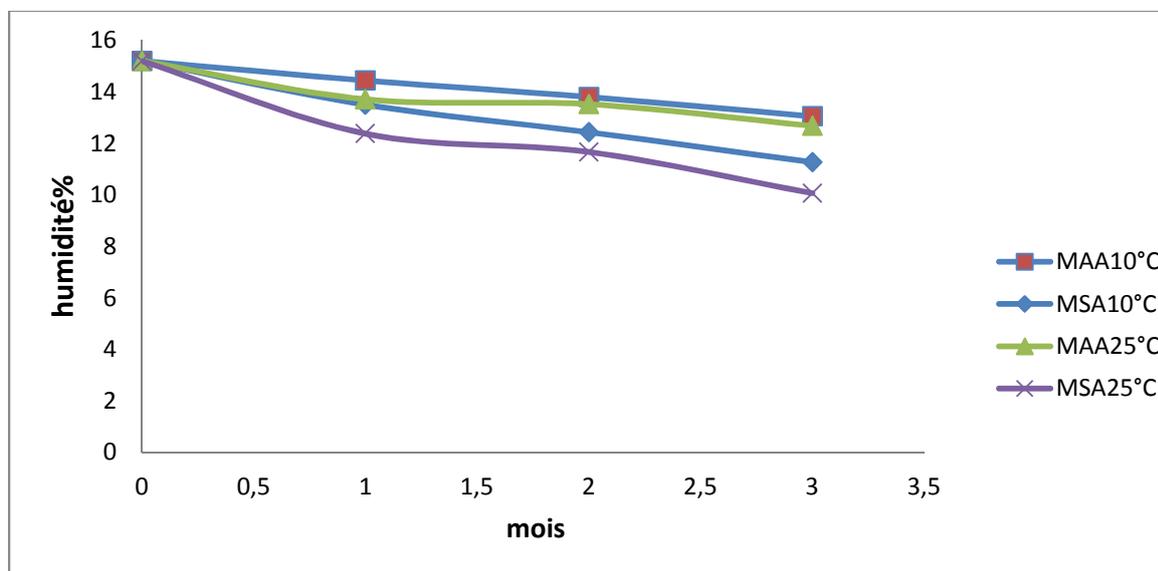
Ces résultats assurent que la margarine de feuilletage est de bonne qualité, puisqu'elle contient des antioxydants naturels et synthétiques qui ralentissent l'oxydation même à des températures ambiantes.

La margarine qui ne contient pas des antioxydants dans leur composition présente une résistance assez faible à l'oxydation par rapport à la margarine avec antioxydant, ceci nous mène à suggérer qu'il y a une bonne maîtrise de l'hydrogénation des huiles et la présence des conservateurs.

#### IV- 3-2 La Teneur en eau (Humidité)

L'eau est considérée comme un facteur de l'oxydation, il intervient d'une manière directe et indirecte. Dans cette section, nous voulons savoir si la quantité de l'eau diminue ou cours de la conservation.

Les résultats d'évolution de humidité de la margarine (avec et sans antioxydant) conservées à 10°C et 25°C en fonction de la durée de stockage sont présentés dans la figure n°14.



**Figure N°14** : Evolution du taux d'humidité de la margarine en fonction de la durée de stockage.

A partir du premier mois, nous remarquons que la teneur en eau de tous les échantillons diminue, celle-ci oscille entre 15,2 et 13,05% pour la MAA, entre 15,2 et 11,27 pour la MSA

à 10°C, et entre 15,20 et 12,68 pour la MAA, entre 15,2 et 10,065 pour la MSA à 25°C. En effet, au cours du stockage l'humidité diminue significativement, elle est plus élevée à 25°C que à 10°C pour le MSA. Ce résultat peut être expliqué par l'utilisation des molécules d'eau au cours de l'oxydation, (la molécule d'eau peuvent se lier à la molécule de triglycéride pour libérer un acide gras et une molécule de diglycéride) (Cheftel, 1977).

#### IV-4 L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Il existe différentes classes de composés chimiques contenant des unités structurales absorbantes essentiellement la radiation infrarouge à des fréquences et intensités similaires. Ces bandes d'absorption sont dénommées « Fréquences de groupe ». Il semble donc que la présence dans un spectre de certaines fréquences caractéristiques puisse être considérée comme significative de la présence d'un groupe chimique donné (McKelvy *et al.*, 1996).

Les principaux pics ont été étudiés par la spectroscopie infrarouge (IR), qui correspondent aux vibrations des groupements méthyles et méthylènes ( $\text{C}-\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), éventuellement, celle des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et leur isomère trans, ainsi qu'aux bandes de groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ .

Dans l'ensemble, nous remarquons que les spectres obtenus de l'analyse spectrophotométrie infrarouge sur les échantillons après 2, 3 mois de stockage ont la même allure est ayant les mêmes pics caractéristiques. Ces spectres constituent l'annexe IV.

Nous nous sommes intéressées à déterminer quelques fréquences, ayant une relation avec l'oxydation de la margarine, ces bandes d'absorption sont reportées dans la figure n°15.

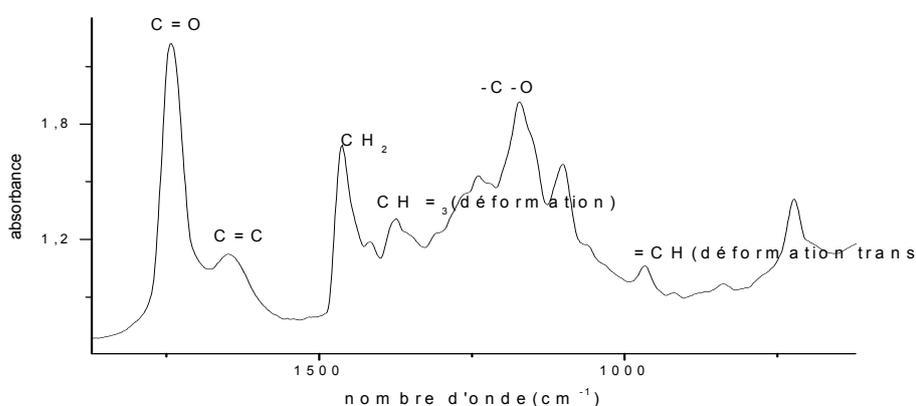
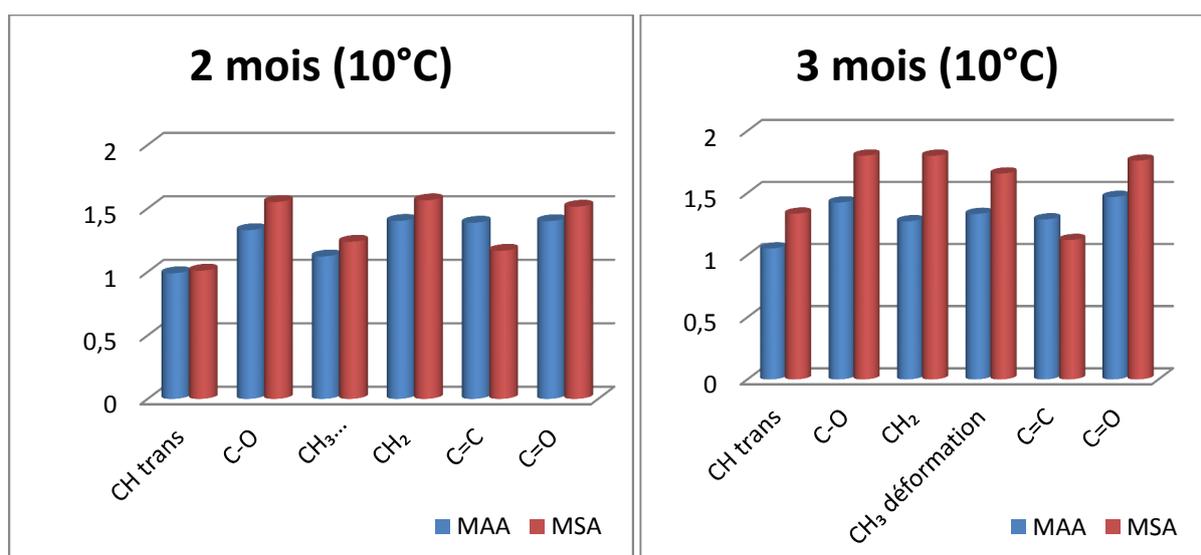


Figure n°15 : Les groupements fonctionnels du spectre IRTF de la margarine.

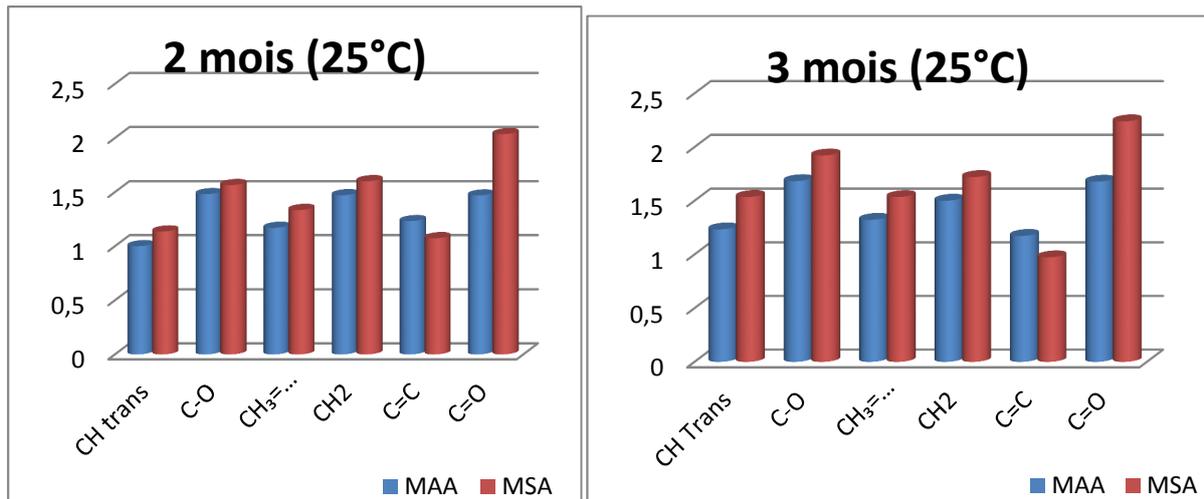
Les bandes d'absorption prises en considération dans cette étude sont :

- Une bande d'absorption à  $966\text{ cm}^{-1}$  due à la déformation de  $=\text{CH}$  des doubles liaisons *trans*. L'intensité des bandes de déformation de  $=\text{CH}$  *cis* et *trans* sont directement proportionnelle au nombre de ces liaisons. Elle est par conséquent considérée comme un marqueur pour la détermination des graisses *trans* (Contreras *et al.*, 2010). L'observation d'une forte intensité en  $=\text{CH}$  -*trans*, s'explique par la présence des huiles hydrogénées dans la margarine de feuilletage.
- La bande d'absorption à  $1159\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence du groupement  $\text{C}-\text{O}$  des esters.
- Une bande d'absorption pour l'ensemble des échantillons précédents au voisinage de  $1465\text{ cm}^{-1}$ , correspondrait à la présence de  $(-\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2))$ .
- Une bande au voisinage de  $1375\text{ cm}^{-1}$ , qui d'après Contreras *et al.*, (2010) est liée à un groupement  $(-\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3))$ , il s'agirait probablement des terminaisons des chaînes aliphatiques d'acides gras sur le glycérol.
- Une bande a été observée aux alentours de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci correspondrait à la vibration de valence ( $\text{C}=\text{C}$ ).
- Une bande d'absorption aux alentours de  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Elle correspondrait à la liaison ester ( $\text{C}=\text{O}$ ). le groupement carbonyle absorbe très fortement autour de  $1750\text{ cm}^{-1}$  : sachant que le groupement  $\text{C}=\text{O}$  fait partie d'un acide gras libre.

L'intensité des absorbances de ces groupements fonctionnels a été estimée après deux mois et trois mois de stockage de la margarine à deux températures ( $10^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).



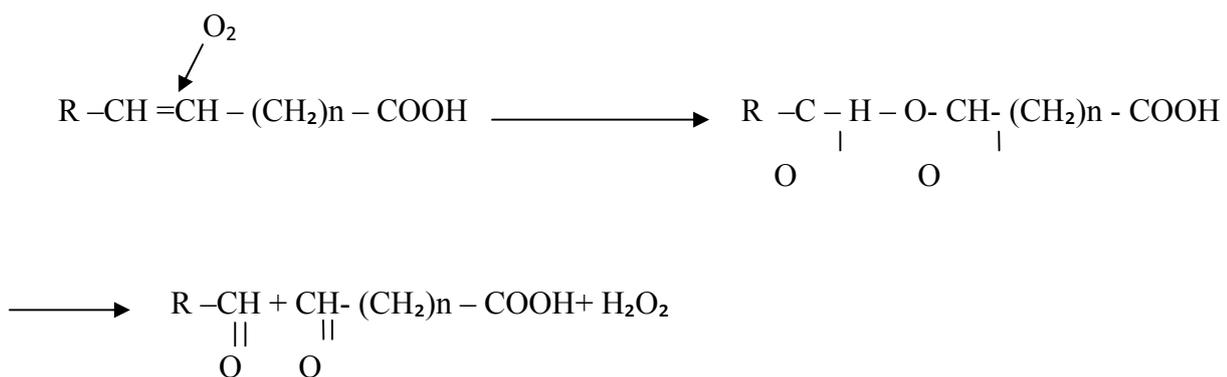
**Figure n°16:** Evolution de l'intensité des absorbances des groupements fonctionnels de la margarine.



**Figure n°17:** Evolution de l'intensité des absorbances des groupements fonctionnels de la margarine.

-Les figures 16 et 17 montrent que les intensités de l'absorbance de tous les groupements sont plus importantes dans MSA que MAA. Elles sont aussi croissantes en fonction de la durée de stockage, à l'exception le groupement C = C dont l'intensité diminue.

- Dans l'ensemble les absorbances sont plus importantes à 25°C qu'à 10°C. De plus nous remarquons qu'à 10°C, l'absorbance la plus élevée enregistrée est celle liée au groupement C-O de valeur donnée est de (1.801), par contre, pour la margarine à 25°C, le groupement, qui nous donne la plus grande absorbance est celle liée au groupement C=O elle est de (2.240). Ces observations sont expliquées par les réactions suivantes (Cheftel, 1977) :



- Par ailleurs, nous constatons également que l'absorbance de =CH trans ont tendance à augmenter. La valeur la plus élevée est celle de MSA à 25°C de (1.536). Cette augmentation est due au passage de forme « cis » vers la forme « trans » sous l'effet de la présence de l'oxygène.



*Conclusion*

### *CONCLUSION*

Dans la présente étude, notre objectif consiste à définir la qualité d'une margarine de type feuilletage produite par Cévital, et de mettre en évidence l'intérêt de l'incorporation des antioxydants dans leur formulation.

Le suivi de la qualité de ces margarines au cours de leur conservation, pendant trois mois, à 10°C et 25°C, révèle une stabilité, durant les 4 premières semaines. Au-delà nous avons remarqué que la margarine avec antioxydant reste stable jusqu'à la dixième semaine, Par contre la margarine sans antioxydant, révèle une détérioration oxydative qui commence à apparaître à partir de la cinquième semaine et ce jusqu'à la treizième semaine. Une légère dégradation s'observe au-delà de la treizième semaine pour la margarine avec antioxydant.

Les résultats de l'évaluation de la stabilité oxydative par le test de Rancimat confirment que la margarine ayant un antioxydant dans sa composition résiste mieux à l'oxydation, à partir de deux mois et trois mois de conservation.

Les résultats de l'application de la spectrophotométrie infrarouge nous renseignent sur les différentes détériorations observées sur l'intensité des absorbances des groupements fonctionnels de la margarine. Cette détérioration est plus importante dans la margarine sans antioxydant à 25°C.

En guise de conclusion, les paramètres de qualité de la margarine de feuilletage (pH, sel, point de fusion) sont conformes aux normes en vigueur. Ceci est dû à une bonne maîtrise des bonnes pratiques de fabrication et l'utilisation probablement d'alpha tocophérol comme antioxydant à des doses requises qui permettent d'assurer une bonne conservation de la margarine depuis sa production jusqu'à sa date de péremption.

*Références*  
*Bibliographiques*

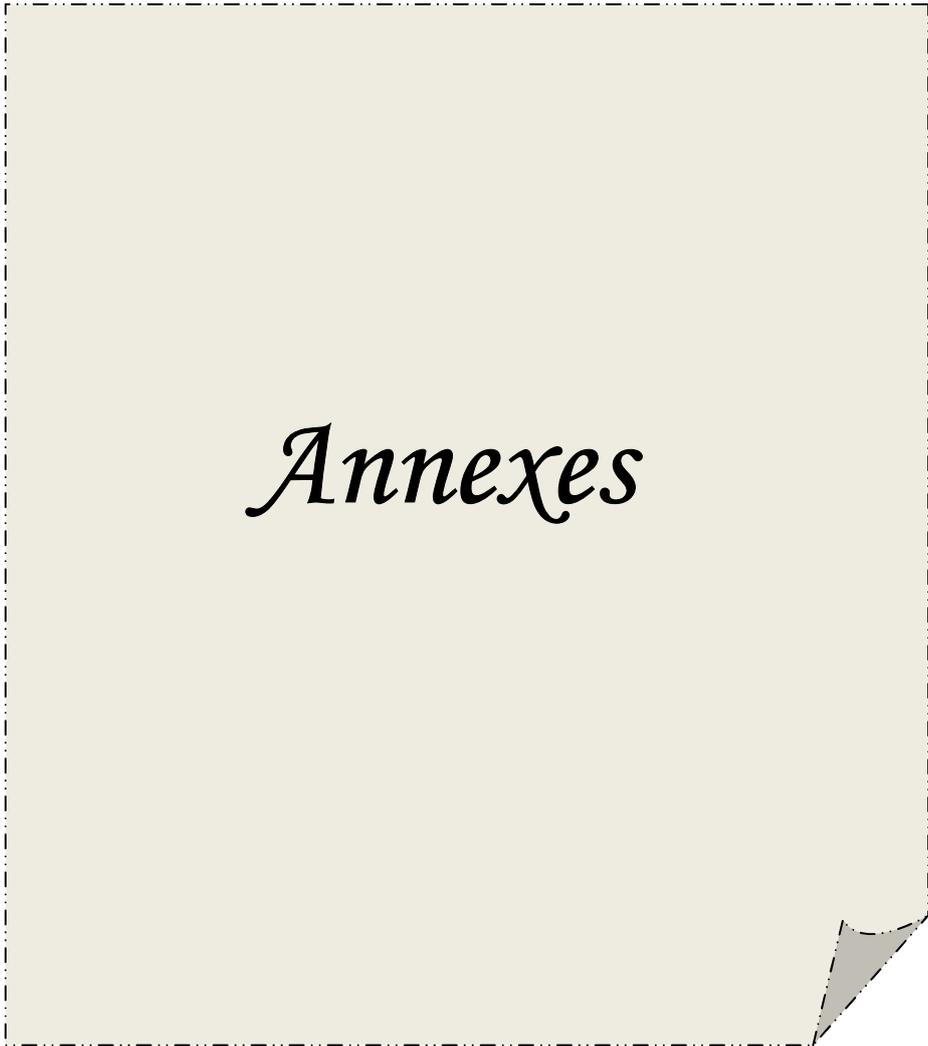


## *Références Bibliographiques*

- Alais C., Linden G., Miclo L., 2003.** Les lipides. In. « Biochimie alimentaire », 6<sup>e</sup> édition de l'abrégé, pp.52-71.
- Arain S., Sherazi S., Bhangar M.I., Talpur F.N. et Mahesar S.A., 2009.** Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancim at methods. *Thermochimica Acta*. 484, pp.1-3.
- Audigié Cl., Figarella J., Zonszain F., 1980.** Méthodes d'analyse des lipides. In. « Manipulations d'analyse biochimique ». Doin, Paris, 216p.
- Baljit S.G., Sandra D. et Suresh S.N., 2002.** Lipid shortenings. *Food Research International*, pp. 1015 – 1048.
- Berger M., 2006.** Manipulations nutritionnelles du stress oxydant : état des connaissances. *Nutrition Clinique et Métabolisme*, pp. 48-53.
- Cuvelier M.E. et Martel P., 2002.** Additifs antioxygène. In. « additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires ». 3<sup>ème</sup> édition : Tec. et Doc., Lavoisier, PP.21-87.
- Cheftel J.C. et Cheftel H., (1977).** Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. In. « Oxydation des lipides ».1,pp. 303-331.
- Chrysam M., 1985.** Table spreads and shortenings. In T. H. Applewhite (Ed.), *Baileys industrial oil and fat products*, New York: John Wiley and Sons, pp. 41 – 125.
- Contreras M.P., Avula R.Y. et Singh R.K., 2010.** Evaluation of Nano Zinc (ZnO) for Surface Enhancement of ATR-FTIR Spectra of butter and Spread. *Food bioprocess Technol*, pp. 629 - 635.
- Dupin H., Cuq J.L., Maleviak M.I., Leynaud-Rouaud C. et Berthier A., 1992.** Alimentation et nutrition humaine. Edition : ESF, Paris.
- Faur L., 1992.** Transformation des corps à des fins alimentaires. Tome2. In. « Manuel corps gras ».Paris: Tec. et Doc., Lavoisier, pp. 938-987.
- Fazzalari FA., 1978.** Odor and taste threshold values data. Philadelphia: American society for testing and materials, pp. 109-120.
- François F., 1974.** Les industries des corps gras .Edition .Tec et Doc., Lavoisier. Paris, pp. 280-307.
- Frankel, 1985.** Chemistry of autoxydation : mechanisms products and flavor significance.

- Frankel , 2005.** Control of Oxidation. In. «Lipid Oxidation». 2<sup>ème</sup> édition. Bridgewater, UK: PJ Barnes, P.J. & Associates. The Oily Press, 470 p.
- Genot C., Eymard S., et Viau M., 2004.** Comment protéger les acides gras poly-insaturés à longues chaînes oméga 3 vis à vis de l'oxydation? OCL, pp. 133-141.
- Grosch W., 1982.** Lipid degradation products and flavour. In. «Food flavours». Morton ID, Macleod Amsterdam, édition Elsevier, pp . 325-398.
- ISO Norme Internationale, 2006.** Méthode ISO 6886:2006 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de la stabilité à l'oxydation (essai d'oxydation accéléré). 2<sup>ème</sup> édition, pp.1-14.
- Judde A., 2004.** Prévention de l'oxydation des acides gras dans un système cosmétique mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications ? OCL (6), pp.414-418.
- Karleskind A., 1992.** Manuel des Corps Gras. édition. Tech. et Doc., Paris, Tome 1 et 2, 1579 p.
- Koca N ., Kocaoglu N.A., Harper W.J. et Rodriguez L., 1993.** Application of temperature-controlled attenuated total reflectance-mid-infrared (ATR-MIR) spectroscopy for rapid estimation of butter adulteration. Food Chemistry.121, pp. 778-782.
- Kohen R .et Nyska A., 2002.** Oxidation of biological systems: oxidative stress phenomena, antioxydants, redox reactions and methods for their quantification. Toxicologic Pathology (30), pp. 620-650.
- Lehucher-Michel M.P., Lesgards J.F., Delubac O., Stocker P., Durand P. et Prost M., 2001.** Stress oxydant et pathologies humaines. La Presse médicale (30), pp . 1076-1081.
- Laia O.M., Ghazalia H.M., France C. et Chong C.L., 2000.** Physical and textural properties of an experimental table margarine prepared from lipase-catalysed transesterified palm stearin: palm kernel olein mixture during storage. Food Chemistry (71), pp. 173-179.
- Mastsushita E., Terao J., 1980.** Singlet oxygen-initiated photooxydation of insaturated fatty acid ester and inhibitory effects of tocopherols.
- McKelvy M.L., Britt T.R., Davis B.L., Gillie J.K., Lentz L.A., Leugers A., Nyquist R.A. et Putzig C.L., (1996.** Infrared Spectroscopy. Anal. Chem, (68), PP. 93-160.
- Ollé M., 2002.** Analyse des corps gras. In. « Techniques de l'ingénieur », traité de Génie des procédés. 325 –2.
- Prior E., 2003.** Usage des corps gras alimentaires dans les différents secteurs de la technologie alimentaire. In. « Lipides et corps gras alimentaires ». Graille J. 1<sup>e</sup> r édition. pp. 87-147.

- Pryor W.A., 1973.** Free radical reactions and their importance in biological system. Edition Fed .Proc Fed .Am. Soc.
- Rahmani M., (2007).** Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides.LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE. 2 : pp.18-21.
- Rialland J.P., 1972.** Proposition d'amélioration du test accéléré d'oxydation. Application aux suifs de bœuf R. F. C. G .1, pp. 37-42.
- Rawls H. R., Van Santen P. J., 1970.** A possible role for singlet oxidation in the initiation of fatty acid autoxidation . J. Am. Oil. Chem .Soc.55(6).
- Roberfroid M., 2002.** Aliments Fonctionnels. Edition: Lavoisier, Paris, 475p.
- Roger F., 1974.** Les industries des cors gras. Lavoisier, Paris, pp.283-291.
- Trémolières J ., Serville Y ., Jacquot R. et Dupin H., 1990.** Lipides. In « Manuel d'alimentation humaine » : les bases de l'alimentation. Tome2. 8<sup>ème</sup> édition.ESF.paris. 2, pp. 147-148.
- Wolff, J.P., 1968.** Manuel d'analyse des corps gras. Edition : Azoulay, Paris, 524p.
- Yang H., Irudayaraj J. et Paradkar M.M., 2005.** Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. Food Chemistry (93), pp .25–32.
- Zhang H., Jacobsen C. et Adler-Nisen J., 2005.** Storage stability study of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to margarines produced by conventional methods. I. Physical properties. Eur. J. Lipid Sci. Technol (107), pp. 530-539.



*Annexes*

## Annexe I

### Présentation générale



Créée en 1998, Cevital Agroalimentaire, société par actions au capital de 25 milliards de DA, est la plus jeune et la plus importante des entreprises d'un groupe familial diversifié, fondé en 1971, et implantée à l'extrême du port de Bejaia. Elle a réalisé un chiffre d'affaire (CA) de 43 milliards DA en 2005, soit 2/3 du CA du groupe. Sa croissance est en moyenne de 50 % par an depuis sa première année d'exploitation (1999).



Cevital Agroalimentaire offre des produits de qualité supérieure à des prix compétitifs, grâce à son savoir-faire, ses unités de production ultramodernes, son contrôle stricte de qualité, et son réseau de distribution performant. Elle couvre les besoins nationaux et a permis à faire passer l'Algérie du stade d'importateur à celui d'exportateur pour les huiles et les margarines et s'apprête à le faire pour le sucre.

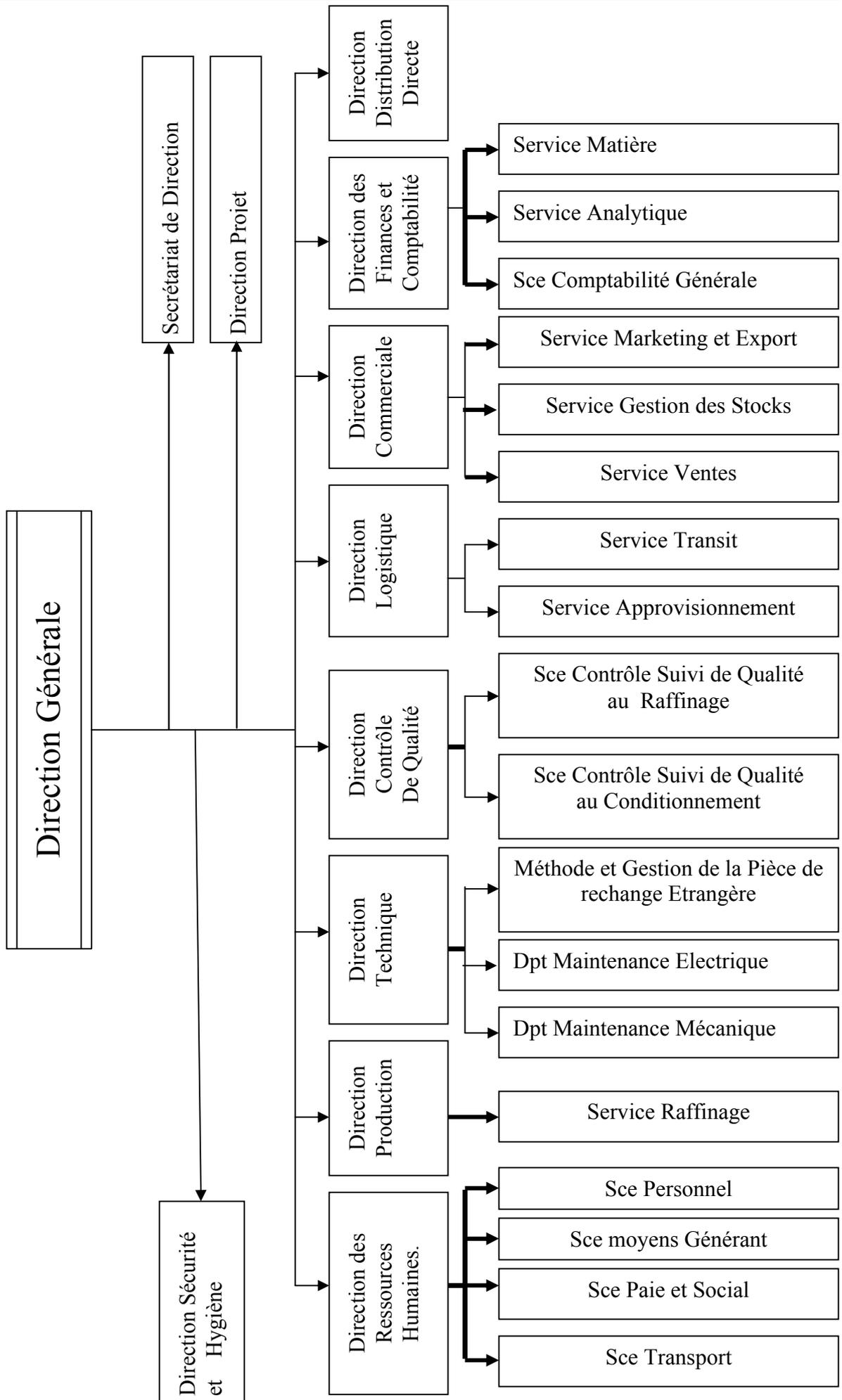
Pour s'imposer sur le marché, Cevital négocie avec de grandes sociétés commerciales en France, et en Suisse, et autres sociétés spécialisées dans l'import-export en Ukraine, en Russie, et en Libye.

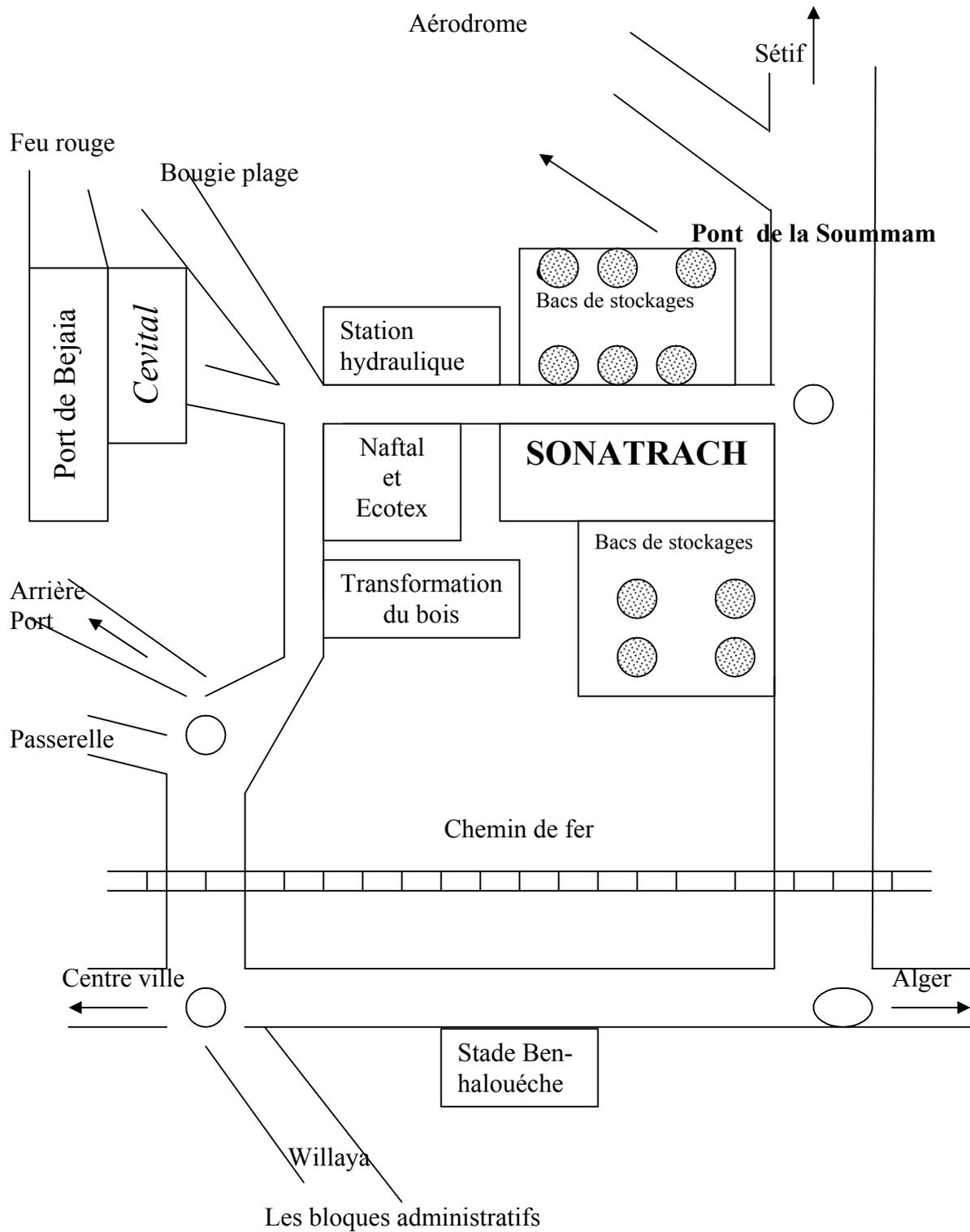
Nos produits se vendent aujourd'hui dans plusieurs villes africaines dont Lagos, Niamey, Bamako et Tunis.

Aujourd'hui, Cevital Agroalimentaire est le plus grand complexe privé en Algérie.



*Organigramme du complexe ceVital*

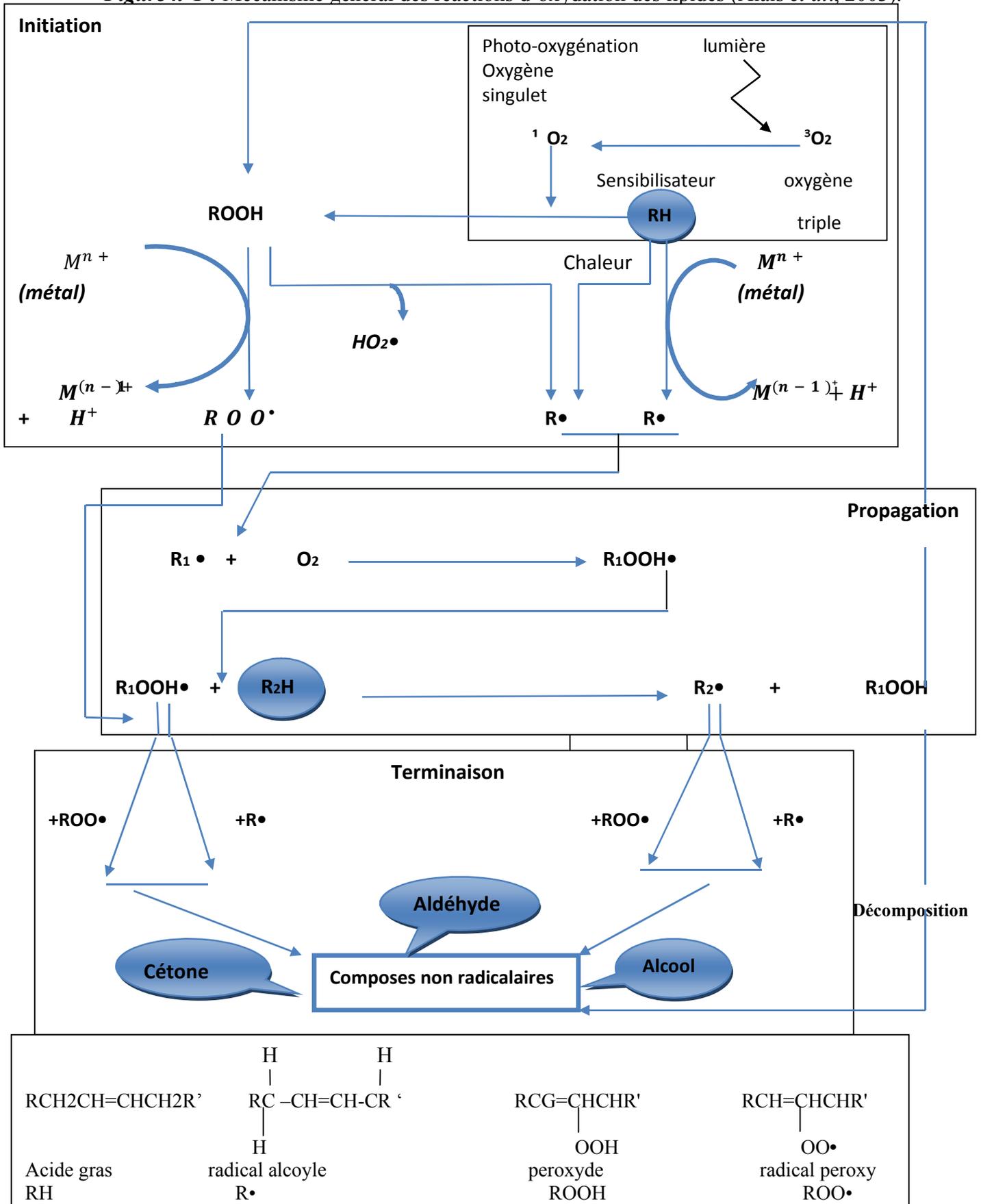




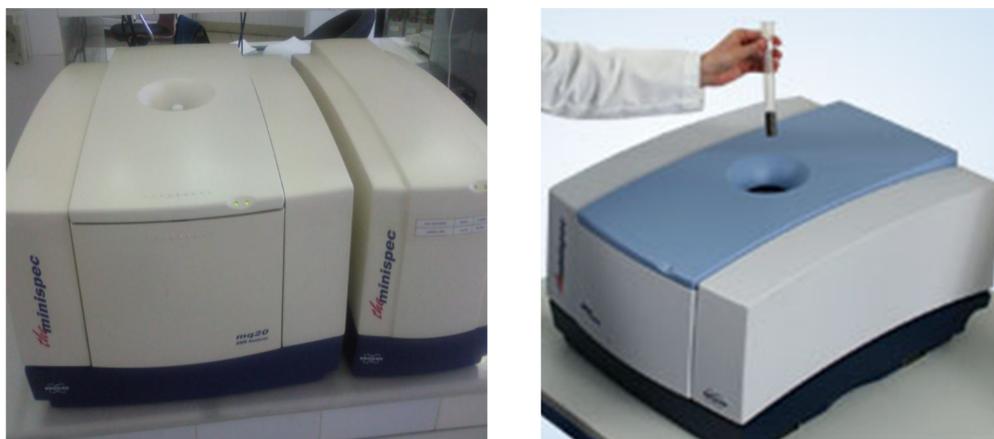
*Situation Géographique*

## ANNEXE II

Figure n°1 : Mécanisme général des réactions d'oxydation des lipides (Alais et al., 2003).



*ANNEXE III*  
*Les photos des appareils utilisés*



**Figure n°2:** Photo du spectromètre à résonance magnétique nucléaire (RMN) basse résolution type (minispec mq 20, Germany)



**Figure n°3 :** Photo du spectromètre IR Affinity-1 FTIR



Figure n°4: Appareil de Rancimat



Figure n°5: Photo du dessiccateur de type (RADWAG 50/ NP)

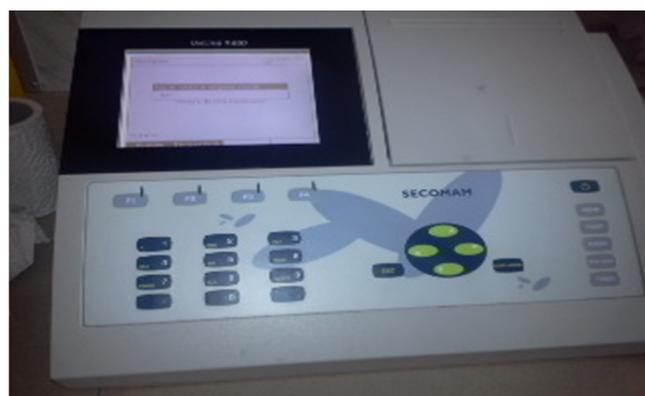


Figure n°6 : Photo du Spectrophotométrie ultra violette

## ANNEXE IV

**Tableau I** : Les résultats des analyse physico-chimique initiale des margarines avec et sans antioxydant

Analyse	Avec antioxydant	Sans antioxydant	La norme
L'humidité	15.2	15.2	16
Taux de sel	0.6	0.6	0.3- 0 .8 %
PH de la phase aqueuse	3.6	3 .6	>5.5
Point de fusion	45.5	45.5	48
Indice d'iode	52	52	/
Indice de peroxyde	0.24	0.24	5

**Tableau II** : les résultats de l'humidité en fonction de la durée de stockage

Durée de stockage (mois) \ échantillons	10°C		25°C	
	MAA	MSA	MAA	MSA
0	15.2	15.2	15.2	15.2
1	14.439	13.205	13.71	12.379
2	13.80	12.432	13.521	11.665
3	13.050	11.270	12.68	10.665

**Tableau III** : Les résultats d'évaluation de l'indice de peroxyde de MAA et MSA en fonction de la durée de stockage

		10°C		25°C	
Durée de stockage (semaine)	Echantillon	MAA	MSA	MAA	MSA
	1	0.24	0.24	0.24	0.24
	2	0.24	0.24	0.24	0.25
	3	0.24	0.25	0.24	0.26
	4	0.24	0.27	0.26	0.31
	5	0.26	0.31	0.28	0.34
	6	0.27	0.34	0.32	0.39
	7	0.28	0.36	0.34	0.42
	8	0.29	0.38	0.36	0.48
	9	0.30	0.46	0.40	0.6
	10	0.34	0.54	0.52	0.72
	11	0.44	0.80	0.78	1.20
	12	0.70	1.20	1.20	2.40
	13	1	2	1.98	5

**Tableau IV** : Les résultats d'évaluation des absorbances spécifiques des margarines avec et sans antioxydant à température 10°C en fonction de la durée de stockage

Durée échantillons De stockage (semaine)	232		270	
	MAA	MSA	MAA	MSA
7	0.189	0.201	0,101	0,120
8	0.211	0.221	0 ,122	0,136
9	0.266	0.274	0.143	0,192
10	0.332	0.381	0,173	0,198
11	0.583	0.634	0 ,180	0,210
12	0.685	0.814	0,197	0,220

**Tableau V**: Les résultats d'évaluation des absorbances spécifiques des margarines avec et sans antioxydant à température 25°C en fonction de la durée de stockage

Durée échantillons De stockage (semaine)	232		270	
	MAA	MSA	MAA	MSA
7	0.299	0 .443	0,115	0,211
8	0.306	9.512	0,133	0,232
9	0. 329	0.569	0,163	0,240
10	0.388	0.650	0,193	0,277
11	0.634	0.935	0,210	0,314
12	0.827	1.232	0,217	0, 346

Tableau VI : Les absorbances des principaux pics caractéristiques des spectres obtenus pour la margarine avec et sans antioxydant pendant le 2eme mois

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Type de liaison	Valeurs des absorbances à 10°C		Valeurs des absorbances à 25°C	
		MAA	MSA	MAA	MSA
966	=CH (déformation trans)	0.99	1.01	1.00	1.136
1161	-C-O	1.329	1.551	1.481	1.565
1375	-CH <sub>3</sub> = (déformation)	1.122	1.238	1.170	1.335
1465	-C I <sub>2</sub>	1.402	1.564	1.471	1.601
1650	C=C	1.388	1.167	1.232	1.074
1745	C=O	1.40	1.514	1.469	2.037

Tableau VII : les absorbances des principaux pic caractéristique des spectres obtenus pour la margarine avec et sans antioxydant pendant le 3eme mois

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Type de liaison	Valeurs des absorbances à 10°C		Valeurs des absorbances à 25°C	
		MAA	MSA	MAA	MSA
966	=CH( déformation trans)	1.054	1.334	1.234	1.536
1161	-C-O	1.429	1.801	1.683	1.922
1375	-CH <sub>3</sub> = (déformation)	1.273	1.401	1.323	1.535
1465	-C I <sub>2</sub>	1.332	1.657	1.501	1.721
1650	C=C	1.288	1.122	1.173	0.974
1745	C=O	1.469	1.761	1.678	2.240

## ANNEXE V

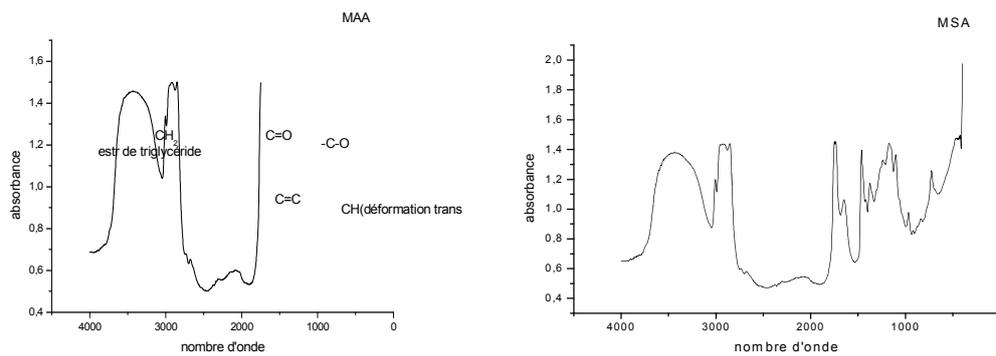


Figure n° 7 : les spectres FTIR de la margarine à 10°C après une conservation de 2 mois

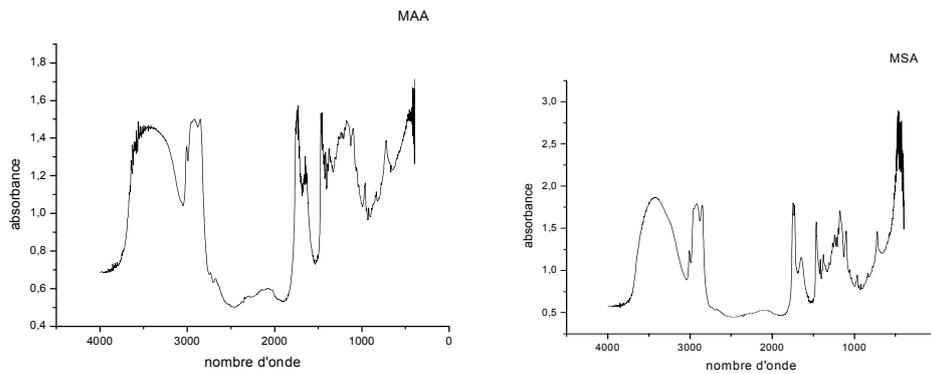


Figure n° 8: les spectres FTIR de la margarine à 25°C après une conservation de 2 mois

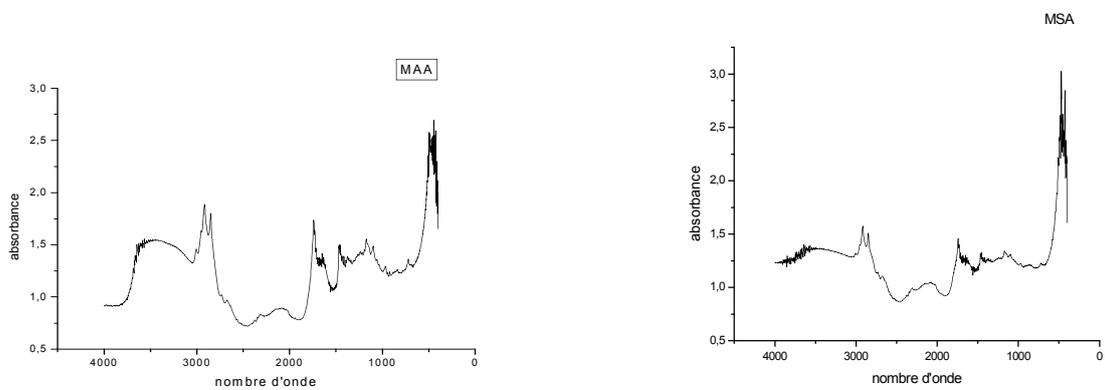
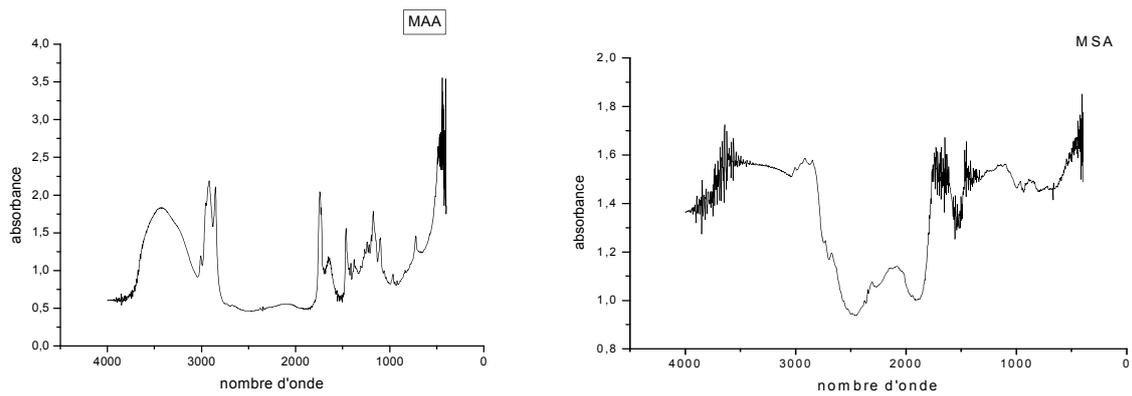


Figure n° 9 : Les spectres FTIR de la margarine à 10°C après une conservation de 3 mois



**Figure n°10** : Les spectres FTIR de la margarine à 25°C après une conservation de 3 mois

## Résumé

Notre travail a pour objectif le contrôle de la qualité de la margarine « feuilletage » et sont aptitude à la conservation. Pour ce fait, deux types de la margarine avec et sans antioxydant sont étudiés. Quelques paramètres physico-chimiques et rhéologiques ont été déterminés sur le produit fini. Les échantillons de la margarine sont mis sous des conditions de stockage différents au réfrigérateur ( $T^{\circ}$  avoisinant les  $10^{\circ}\text{C}$ ) et à la pièce ambiante ( $T^{\circ}$  avoisinant les  $25^{\circ}\text{C}$ ) pendant 90 jours, l'altération de la margarine a été suivie par une détermination de l'indice de peroxyde, de l'extinction spécifique à deux longueurs d'ondes 232 et 270 nm, de l'humidité et tous ces résultats sont confirmés par IRTF.

Les résultats des analyses effectuées montrent que la margarine testée est conformes, et la margarine avec antioxydant ont subi une faible détérioration oxydative moins accentuée que celle de la margarine sans antioxydant au cours de stockage. Cette conformité des résultats révèle que les produit est une qualité satisfaisant.

**Mots clés:** margarine de feuilletage, oxydation, analyse physico-chimique. Stabilité oxydative.

## Abstract

Our works have for objective the control quality of the margarine “feuilletage” and are aptitude for the conservation. For this fact, two types of margarine with and without antioxidant are study. Some physicochemical and rheological parameters were given on the finished product. The samples of the margarine are put under conditions of different storage at the refrigerator ( $T^{\circ}$  bordering the  $10^{\circ}\text{C}$ ) and at the part ambient ( $T^{\circ}$  neighboring the  $25^{\circ}\text{C}$ ) during 90 days, the deterioration of the margarine was followed by a determination of the peroxide index, extinction specific to two wavelengths 232 and 270 Nm, moisture and all these results are confirmed by IRTF.

The results of the analysis carried out show that the margarine tested is in conformity. And the margarine with antioxidant underwent a weak oxidative deterioration less accentuated than that of the margarine without antioxidant during storage. This conformity of the results reveals that the product is of a satisfactory quality.

**Key words:** margarine of feuilletage, oxidation, physico-chemical analyses. Oxidative stability.

