

17540-093

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude
Master 2



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Présenté par :

BENLOUCIF Amal
TAZIR Hayat

L'influence des paramètres endogènes sur la stabilité de l'huile d'olive

Sous la Direction de :

Professeur OUMEDDOUR Rabah

Juin 2013



Nous remercions en premier lieu notre

Dieu

*qui nous a facilité la tâche et nous a donné
la force et la volonté pour bien achever
ce travail*

*Nous tenons à exprimer notre
reconnaissance et gratitude au professeur*

Oumeddour Rabah

*notre encadreur pour nous avoir guidé avec
tant de justesse dans notre travail
durant cette année, merci pour leur confiance
leur aide et leur patience ,*

*Enfin nous remercions nos proches
nos parents nos sœurs et nos frères ,
pour leurs soutiens et leurs confiances
tout au long de cette épreuve*

Dédicace

Avant tout je remercie
Dieu le tout puissant qui
m'a aidé à suivre mes études
sans aucun obstacle
je le dédie a mon défunt
père que Dieu accueille son
âme dans son vaste paradis .

je tiens à faire hommage de ce
modeste travail aux être les
plus chers dans ma vie ma chère
mère la plus tendre et
la plus affectueuse de tout .
je le dédie aussi à mon marie
que j'adore Hichem

Et à ma très chère soeur
Ahlem et mes très chers
frères Mohamed et

Islem ainsi que
mon binome
Hayet

Dédicace

Avant tout je remercie
Dieu le tout puissant qui
m'a aidé à suivre mes études
sans aucun obstacle

je tiens à faire hommage de ce
modeste travail aux être les plus
chers dans ma vie après Dieu
ma très chère mère et mon très,
cher père qui m'ont encouragé
durant cette année

je le dédie aussi à mon
marie que j'adore Mohamed
et ma petite fille Mrame
et à toute ma famille

et mes amies
ainsi que ma
très chère
binome Amel

Sommaire


Introduction générale	1
-----------------------------	---

Partie I : L'olivier et huile d'olive

I.1. Historique et description.....	2
I.2. L'olivier.....	2
I.3. L'huile d'olive.....	3
I.4. Technologie d'extraction de l'huile d'olive.....	4
I.4.1. la récolte des olives.....	5
I.4.2. Triage des olives.....	5
I.4.3. Broyage.....	5
I.4.4. Malaxage de la pate.....	6
I.4.5. Séparation des phases.....	6
I.5. Système d'extraction.....	6
I.5.1. Système discontinu d'extraction par presse.....	7
I.5.2. Système à centrifugation (chaîne continue).....	7
I.6. Le stockage.....	9
I.7. Les différents types d'huile d'olive.....	9
I.8. Composition chimique de l'huile d'olive.....	9
I.9. Consommation de l'huile d'olive.....	11
I.10. Les effets bénéfiques de l'huile d'olive sur la santé.....	12

Partie 2 : La partie pratique

I. Les analyses physicochimiques.....	14
I. 1. Acidité libre.....	14
I. 2. Valeur peroxyde.....	14
I.3. Résultats et Discussions.....	14
II. Méthodes spectroscopiques.....	19



II.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IR-TF).....	19
II. 2 Matériels et méthodes.....	21
II.2.1. Échantillonnage.....	21
II.2.2. Appareillage.....	21
II.2.2.1 Mode d'acquisition.....	21
II. 3. Prétraitements des données spectrales.....	22
II.3.1. Amélioration du signal.....	22
II.4.Résultats et Discussions.....	24
II.4. 1. Mode opératoire.....	24
II.4.2. Analyse des spectres.....	24
II.4.2.1. Spectre de l'huile d'olive témoins.....	24
II.4.2.2. Comparaison des spectres.....	27
III. Les méthodes statistiques et chimiométrie.....	31
III.1. Qu'est-ce que la chimiométrie ?.....	31
III.2. Classement des méthodes chimiométriques.....	32
III.2.1. Les méthodes exploratoires ACP et ACI.....	33
III.2.2. Les méthodes prédictives.....	33
III.2.2.1. Les régression simple et multiple.....	33
III.2.2.2. La régression PLS (Partial Least Squares regression).....	35
III.3.Résultats et Discussions.....	35
1. Etude de l'altération de l'huile d'olive par l'ACP.....	35
2. Construction du modèle.....	35
Conclusion générale.....	38
Références bibliographique	



Liste des figures

Figure 1 : l'olivier.....	2
Figure 2 : L'olive.....	3
Figure 3 : Récolte des olives à la main (a) et au peigne manuel (b).....	5
Figure 4 : Presse Vigean Broyage olives.....	6
Figure 5 : Malaxage de la pate.....	6
Figure 6: Procédés général d'extraction des l'huiles d'olives.....	7
Figure 7 : Presse hydraulique.....	7
Figure 8 : a) Centrifugeuse 3 phases b) Sortie d'une centrifugeuse 3 phases, à droite les grignons humides, à gauche l'émulsion huile/eau.....	8
Figure 9 : (a) huile d'olive à la sortie du système (b) système à 2 phases ouvert.....	8
Figure 10 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	20
Figure 11 : Interférogramme en sortie du détecteur.....	20
Figure 12 : spectre sans et avec correction de ligne de base.....	23
Figure 13 : spectres sans et avec normalisation.....	23
Figure 14 : Spectre d'olive témoins.....	24

Figure 15 : Spectre d'olive sans aucun additif.....25

Figure 16 : Spectre d'olive plus le peroxyde.....25

Figure 17 : Spectre d'olive plus l'acide acétique.....26

Figure 18 : Spectre d'olive plus l'acide citrique.....26

Figure 19 : Spectres de comparaison entre 1et 3.....28

Figure 20 : Spectres étudiés de 4000 à 2000 cm^{-1}28

Figure 21 : Spectres de comparaison entre 2et 4.....29

Figure 22 : Spectres étudiés de 1800 à 1400 cm^{-1}29

Figure 23 : Spectres de comparaison entre 1, 2 et 4.....30

Figure 24 : Spectres infrarouge des échantillons étudiés.....30

Figure 25 : Modélisation et prédiction en chimiométrie.....32

Figure 26 : Plan des moindres carrés.....34

Figure 27 : Diagramme des scores ACP.....37

Introduction générale

d-clips-disa.com

Introduction générale





Introduction générale :

L'huile d'olive est le produit méditerranéen par excellence. Elle est la principale source de matières grasses du régime crétois ou du régime méditerranéen qui est bien connu pour son effet bénéfique sur la santé humaine.

L'huile d'olive est une huile de table directement issue d'un fruit frais sans recourir à des étapes de raffinage. En effet, selon les normes officielles dictées par le codex alimentarius représentant deux organismes internationaux le FAO et l'OMS, l'huile d'olive ne peut être obtenue qu'à partir du fruit de l'olivier et uniquement par utilisation de procédés physiques. L'absence de raffinage permet à l'huile d'olive de conserver tous les composés mineurs, volatils ou antioxydants qui doivent être ménagées lors du procédé d'extraction[1].

Elle contient des composés mineurs qui lui confèrent ses qualités organoleptiques et nutritionnelles. Par ailleurs, ces composés ont des effets notables sur la stabilité de ce produit au cours du stockage. L'huile d'olive est pourvue de certains composés phénoliques (hydroxy-tyrosol, tyrosol...) qui lui confèrent son goût particulier et contribuent à sa stabilité [2].

Plusieurs études ont été conduites pour étudier la stabilité des huiles d'olives.

Ce mémoire est intitulé « l'influence des paramètres endogènes sur la stabilité de l'huile d'olive », le premier objectif de ce travail est la compréhension des mécanismes et paramètres qui influent sur la stabilité. Le second objectif est de tester les méthodes chimométriques et spectrochimiques et de réaliser des analyses physicochimiques afin de faire une évaluation globale et détaillée sur la qualité et la stabilité de l'huile d'olive.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons mené dans une première partie une étude sur la production d'huile d'olive dans le monde. Ensuite nous avons répertorié toutes les techniques de fabrication de l'huile d'olive, des méthodes les plus traditionnelles aux méthodes modernes actuelles.

De nombreux critères de qualités permettent de différencier les huiles obtenues, dans la deuxième partie, nous avons présenté aux méthodes physicochimiques pour évaluer l'influence de la présence d'acides et de peroxydes dans le milieu. Ensuite nous avons soumis les échantillons à une étude par spectroscopie IR-FT et enfin nous avons ciblés les régions spectrales qui montrent une évolution au cours du temps pour construire un modèle en faisant recours aux méthodes chimométriques et exploité ces méthodes pour tirer des conclusions utiles.

The page features a decorative border with a blue frame. The background is a light purple color with a subtle pattern of small white stars. The border is adorned with several lilies: one in the top right corner, and a cluster of three in the bottom left corner. The lilies are white with pinkish-red edges and yellow centers. Green leaves and stems are also visible.

Partie I

L'olivier

et huile

d'olive

I.1. Historique:

L'histoire de l'olivier se confond avec celle de l'agriculture et du bassin méditerranéen; on fait déjà mention du rameau de l'olivier pour représenter l'esprit sportif olympique. Dès le III^e millénaire avant notre ère, les moulins à huile ont fait partie du paysage. Symbole mondial de paix et de sagesse, l'olivier occupe une place importante dans la mythologie; égyptiens, grecs et romains le vénèrent [3].

I.2.L'olivier :

L'olivier est un arbre fascinant ; sa silhouette noueuse évoque le soleil, la chaleur et le chant des cigales ; Cet arbre à feuilles persistantes possède une longévité hors du commun. L'olivier s'installe pour de longues années. Il apporte au lieu qu'il habite une présence incomparable. Le tronc de l'olivier est gris noir, strié, souvent noueux et crevassé. C'est un des atouts ornementaux de cet arbre lorsqu'il prend un aspect torturé qui s'accroît avec l'âge. La nouaison, qui marque la formation de l'olive, commencera en juin. Le fruit est d'abord vert tendre, puis il grossit et change de couleur, devenant violet, puis noir.

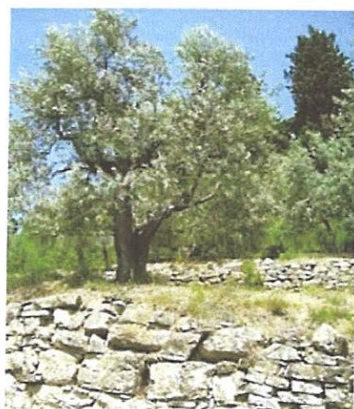


Figure 1 : l'olivier

I.2.1.Les feuilles de l'olivier :

Les feuilles sont opposées, ovales allongées, portées par un court pétiole, coriaces, entières, enroulées sur les bords, d'un vert foncé luisant sur la face supérieure, et d'un vert clair argenté avec une nervure médiane saillante sur la face inférieure.

I.2.2.Les fleurs :

Les fleurs sont blanches avec un calice, deux étamines, une corolle à quatre pétales ovales, et un ovaire de forme arrondie qui porte un style assez épais et terminé par un stigmate. Cet ovaire contient deux ovules. Les fleurs sont regroupées en petites grappes de dix

à vingt, poussant à l'aisselle des feuilles au début du printemps sur les rameaux âgés de deux ans.

I.2.3.L'olive:

Le fruit de l'olivier est couramment consommé dans les pays méditerranéens où sa culture occupe une place importante. Les olives possèdent des propriétés des plus intéressantes pour la santé. L'olive mûre en conserve est une source de fer, la consommation peut couvrir les besoins de l'homme alors que pour la femme les quantités restent insuffisantes, étant donné que les besoins d'une femme enceinte restent supérieurs à ceux de l'homme. Chaque cellule du corps contient du fer [4].



Figure 2 : L'olive

I.3.L'huile d'olive :

Selon le conseil oléicole international (COI), l'huile d'olive est une huile obtenue à partir du fruit de l'olivier, à l'exclusion des huiles obtenues par extraction avec des solvants, par des procédures de ré-estérification, ou par n'importe quel mélange avec d'autres types d'huiles.

C'est l'unique huile susceptible d'être consommée directement telle qu'elle sort du fruit et est consommé à l'état vierge. L'huile d'olive occupe parmi les huiles végétales alimentaires une place particulière et ce pour plusieurs raisons :

- Historiquement, elle est la plus ancienne huile connue,
- Sa production nécessite un équipement spécifique qui ne peut être employé pour la trituration d'aucune autre matière oléagineuse,
- Sa matière grasse est peu répandue en comparaison aux autres huiles et graisses alimentaires,

Pour toutes ces raisons, l'huile d'olive et l'arbre dont elle provient font l'objet d'un traitement particulier de la plupart d'organismes actifs au niveau international.

Les principales constantes physiques et chimiques de l'huile d'olive sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Constantes physiques et chimiques de l'huile d'olive [5].

Paramètre	Valeur
IR (indice de réfraction)	1,466 – 1,468
Masse volumique (g•cm ⁻³)	0,914–0,918
II (indice d'iode) (g I ₂ /g d'huile)	80 – 88
IS (indice de saponification) (mg KOH/g d'huile)	185-196

Les études ayant évalué les effets de la consommation de l'olive sur la santé sont rares, contrairement aux nombreuses études évaluant la consommation de son huile.

Le Conseil Oléicole International (COI, 1996) a classé l'huile d'olive en quatre catégories selon un ensemble de paramètres reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres analytiques Standards de qualité de l'huile d'olive (COI, 1996)

Paramètre	Huile d'olive			
	Extra vierge	Vierge	Vierge ordinaire	Vierge lampante
Acidité libre (% d'acide oléique)	≤1,0	≤2.0	≤3.3	>3.3
Indice de peroxyde (meq O ₂ /kg)	≤20	≤20	≤20	aucune limite
Absorbance K270 dans l'UV	≤0.25	≤0.25	≤0.30	aucune limite
ΔK	≤0.01	≤0.01	≤0.01	aucune limite
Evaluation Organoléptique	≥6.5	≥5.5	≥3.5	≤3.5

ΔK : variation de l'extinction spécifique aux environs de 270 nm.

I.4. les techniques d'extraction d'huile d'olive :

L'extraction de l'huile d'olive a toujours été le principal objectif de la culture de l'olivier. Les méthodes d'extraction ont évolué mais le processus d'extraction d'huile d'olive reste toujours le même. Il inclut : la récolte, le triage, le broyage, le malaxage et la séparation

des phases liquides [6].

I.4.1. la récolte des olives :

Il existe de nombreuses techniques de récolte des olives variant en fonction de la destination finale de ces olives, de la nature du sol et de la superficie de l'exploitation. La méthode traditionnelle est la récolte à la main ; c'est la plus respectueuse de l'arbre mais la récolte est fastidieuse et très longue ; La méthode la plus communément utilisée en Provence est la cueillette au peigne manuel : les oléiculteurs déposent un filet sur le sol et utilisent un peigne qui va arracher les olives de branche et les faire tomber sur le filet [7].



Figure 3 : Récolte des olives à la main (a) et au peigne manuel (b)

Il existe maintenant des systèmes de peignes mécaniques équipés d'un moteur faisant tourner les peignes au bout d'un manche télescopique. Cette technique permet une récolte plus rapide des olives et reste peu traumatisante pour les oliviers [1].

I.4.2. Triage des olives :

Elle consiste à trier les olives pour les séparer des corps étrangers (brindilles, terres, cailloux, feuilles...). Selon les ressources des producteurs et le type de culture, ce travail de tri se fera à la main, à l'aide de tamis ou de machines adaptées. Après triage, il convient de procéder à l'opération de lavage des olives à l'aide d'un courant d'eau recyclable.

I.4.3. Broyage :

L'opération a pour objectif la rupture des parois cellulaires des olives et de permettre la libération des gouttelettes d'huile. Les broyeurs à meules en granit (2 à 3 meules) sont employés dans le système à pression. Ils écrasent les olives pendant 20 à 30 minutes.

Compte tenu de la vitesse de rotation lente de ces meules (10 à 14 tours/minute) on parvient ainsi non seulement à écraser la pulpe des olives et les noyaux mais aussi à réaliser un début de malaxage de l'ensemble de la pâte de façon simultanée, ce qui lui assure une homogénéité qui permet d'obtenir une finesse uniforme.

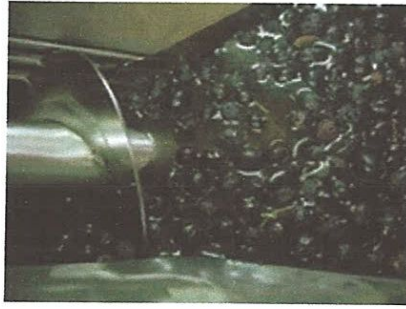


Figure 4 : Presse Vigean Broyage olives

I.4.4. Malaxage de la pâte :

Cette opération a pour but d'extraire tout ce qui reste d'huile dans les vacuoles, d'agréger les gouttes d'huile en grosse gouttes et de former des poches de phase huileuse continue.



Figure 5 : Malaxage de la pâte

I.4.5. Séparation des phases :

A. Séparation des phases liquides-solides :

Le broyage et le malaxage conduisent à la formation d'une pâte qui contient la matière solide et des fluides. La matière solide appelée grignon est formée de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires...etc., alors que la partie fluide est composée d'huile et d'eau de végétation appelée margine.

B. Séparation des phases liquides-liquides :

La séparation entre la phase aqueuse de la phase huileuse se fait essentiellement par simple décantation pour la méthode traditionnelle ou par centrifugation pour les huileries modernes. Elle est basée sur la différence de densité entre l'huile d'olive et la partie aqueuse.

I.5. Système d'extraction :

L'extraction de l'huile d'olives se fait généralement selon les procédés de pression (chaines classiques et super-presses) ou de centrifugation (chaines continues à deux et trois phases).

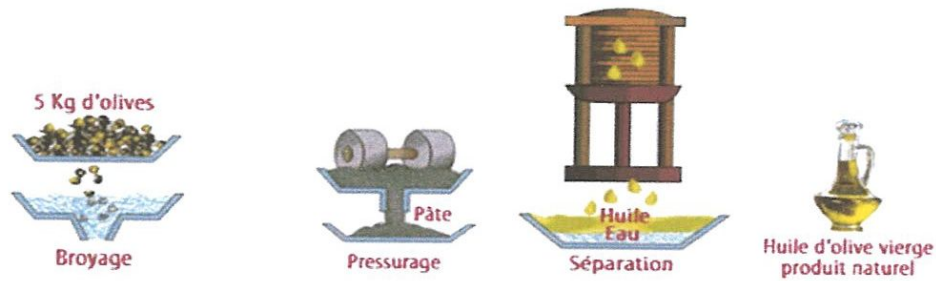


Figure 6: Procédés général d'extraction des l'huiles d'olives

I.5.1. Système discontinu d'extraction par presse :

Ce système, dont le processus d'extraction est illustré dans la Figure 7, utilise des presses métalliques ou des presses hydrauliques [8].



Figure 7 : Presse hydraulique

La pâte issue du broyage est empilée sur les scourtins, à raison de 5 à 10 kg/scourtin, eux-mêmes empilés les uns sur les autres autour d'un pivot central (appelé aiguille) monté sur un petit chariot. L'ensemble est placé sur un piston de presse hydraulique qui permet de faire subir à la pâte une pression de l'ordre de 100 kg/cm^2 . La phase liquide s'écoule dans un bac. Le grignon reste sur les scourtins, alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle ou centrifugation verticale. Cette opération dure environ 40 à 60 minutes [9].

Ces types d'extraction présentent des inconvénients :

- ✓ main d'œuvre importante,
- ✓ difficulté de maintenir une hygiène adéquate,
- ✓ durée de processus d'extraction élevée,

I.5.2. Système à centrifugation (chaîne continue) :

Le système continu est apparu dans les années 70 avec l'application des nouvelles technologies d'extraction de l'huile d'olive. Cette conception moderne de l'extraction remplace le pressage traditionnel. Elle utilise des centrifugeuses horizontales

appelée « décanteurs », qui permettent l'amélioration des rendements et la productivité des huileries.

Il existe deux systèmes :

A. Procédé continue à trois phases :

Après le broyage, la pâte est envoyée à l'aide d'une pompe doseuse à vitesse variable vers une centrifugeuse horizontale où se produit une séparation des trois phases (le grignon, huile et la margine) pour passer ensuite dans des centrifugeuses verticales finales, pour séparer l'huile des margines. L'inconvénient majeur de ce type de système est la consommation de grandes quantités d'eau. Entraînant une pollution plus importante.

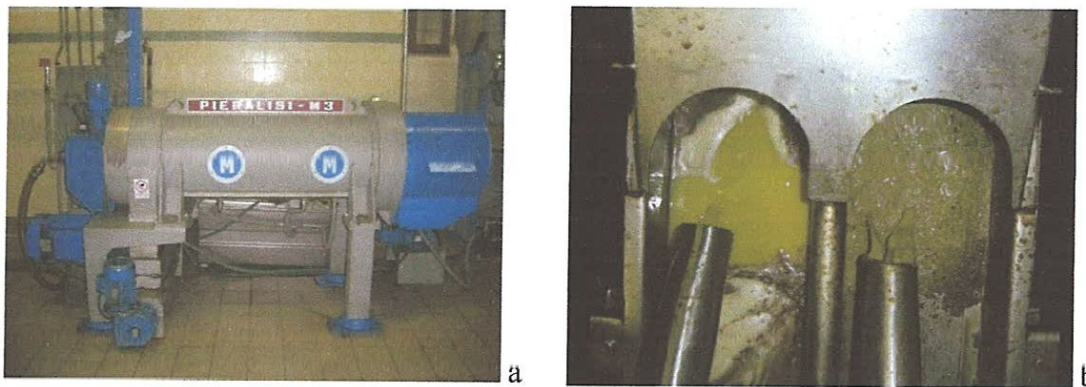


Figure 8 : a) Centrifugeuse 3 phases b) Sortie d'une centrifugeuse 3 phases, à droite les grignons humides, à gauche l'émulsion huile/eau

B. Procédé continue à 2 phases procédé écologique:

Depuis 1991, il existe des procédés industriels d'extraction en continue à 2 phases qui limitent la production de margines. Ce procédé ne nécessite pas ou peu d'injection d'eau. Ce système appelé également système écologique, permettant de séparer l'huile et les grignons humidifiés par les eaux de végétation prévenant de l'olive.

Les huiles produites par ce procédé sont plus riches en antioxydants en présentant une plus grande stabilité à l'oxydation que les huiles extraites par le système à trois phases.

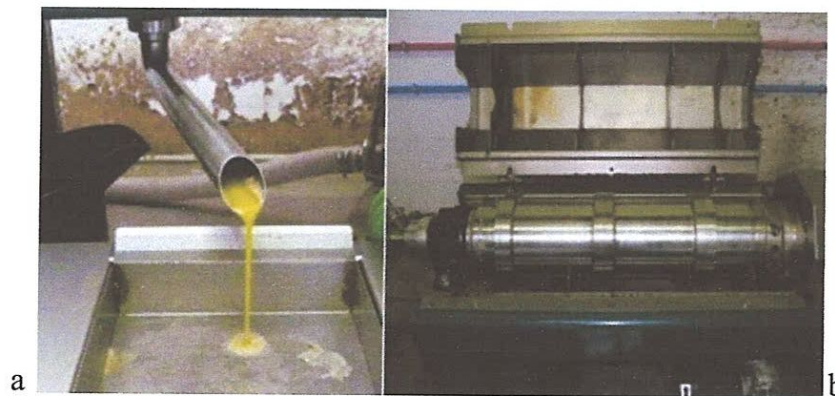


Figure 9 : (a) huile d'olive à la sortie du système (b) système à 2 phases ouvert,

I.6. Le stockage :

L'huile d'olive est immédiatement stockée dans des cuves en inox afin d'éviter l'oxydation. L'huile peut alors être filtrée pour la rendre limpide et brillante ou bien être mise en bouteille en l'état. Une fois embouteillée, l'huile d'olive doit être conservée à l'abri de la chaleur et de la lumière.

I.7. Les différents types d'huile d'olive :

Le Conseil International Oléicole (COI) a clairement défini les différents types d'huile d'olive [10].

I.7.1. Les huiles d'olive extra vierges et vierges: sont les huiles obtenues du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, et n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration.

I.7.2. L'huile d'olive lampante non propre à la consommation est l'huile d'olive dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est supérieure à 2 pour l'huile courante et à 3,3 grammes pour 100 grammes pour la lampante.

I.7.3. L'huile de grignon d'olive est l'huile obtenue par traitement aux solvants ou d'autres procédés physiques, des grignons d'olive, à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de ré-estérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature.

I.8. Composition chimique de l'huile d'olive :

La composition de l'huile d'olive dépend de la variété du fruit, de la région de culture et des conditions climatiques. L'huile d'olive a une basse teneur en acides gras saturés et une teneur élevée en acides gras mono-insaturés. Elle contient aussi des polyphénols, de la vitamine E de flavonoïdes, de la provitamine A et des minéraux [11].

Certains de ces constituants sont des antioxydants non seulement pour le corps humain mais aussi pour l'huile d'olive. Les antioxydants protègent le corps humain contre les dommages qui proviennent de l'oxydation par les radicaux libres, tandis qu'ils protègent en même temps l'huile d'olive contre l'oxydation.

I.8.1. Composition en acide gras :

Le principal acide gras de l'huile est l'acide oléique (55-83%), les deux autres acides importants sont l'acide palmitique (7,5 à 20%) et l'acide linoléique (3,5 à 21%) [12]. L'huile d'olive est pauvre en acides gras saturés comparativement à certaines graisses alimentaires.

Les limites de composition en acide gras sont données par le Tableau 3.

Tableau 3 : Teneur en acides gras en pourcentage par rapport aux acides gras totaux [13].

Acides gras	Pourcentages
Acide myristique	$\leq 0,05$
Acide palmitique	7,5 – 20,0
Acide palmitoléique	0,3 – 3,5
Acide heptadécanoïque	$\leq 0,3$
Acide heptadécénoïque	$\leq 0,3$
Acide stéarique	0,5 – 5,0
Acide oléique	55,0 – 83,0
Acide linoléique	3,5 – 21,0
Acide linoléinique	$\leq 1,0$
Acide arachidique	$\leq 0,6$
Acide eicosénoïque	$\leq 0,4$
(1)	$\leq 0,2$ pour les huiles du grignon d'olive

I.8.2. Composition en phospholipides :

Les phospholipides se trouvent en petites quantités dans l'huile d'olive, sous la forme de phosphatidylcholine et phosphatidyléthanolamine.

Les huiles de grignon d'olive extraites par divers solvants, sont très riches en phospholipides et ce comparativement aux huiles d'olives vierges. Les teneurs en phospholipides sont beaucoup plus importantes pour les huiles extraites avec le mélange acétone trichloréthylènes, celles obtenues avec l'hexane acidifié présentent les valeurs les plus faibles. [14]

I.8.3. Composition en insaponifiables :

La fraction insaponifiable dans l'huile d'olive renferme un mélange complexe de composés. Elle est de 0,4 à 0,8% selon Karleskind pour l'huile d'olive, et de 1 à 2 % pour l'huile de grignon d'olive [15].

I.8.4. Les stérols :

Ils sont présent dans l'huile d'olive à raison de 98 à 184mg/100g, il s'agit entre autre de β -sitostérol (75 à 90%), de ∇ -5avénastérol (3 à 14%), du campestérol (2 à 4%) et de ∇ -7stigmastérol (0,8%). L'huile d'olive est la seule huile végétale qui contient un taux aussi élevé de β -sitostérol lequel s'oppose à l'absorption du cholestérol alimentaire [16].

I.8.5. Les substances antioxydantes :

Les substances antioxydantes appartiennent, en combinaison avec d'autres composants secondaires, à la fraction non liposoluble de l'huile d'olive [11].

Les tocophérols [vitamine E], dont, sont les constituants d'huile d'olive les plus actifs biologiquement.

La teneur de l'huile d'olive en tocophérols est approximativement 150 -170 mg/kg. Les tocophérols, en plus d'avoir un rôle important dans la stabilisation de l'auto-oxydation, constituent aussi une source alimentaire importante en vitamines. Les unions de phénol [phénols, acides phénoliques, polyphénols] ont également un rôle antioxydant important. L'ensemble de ces substances augmente la stabilité antioxydante de l'huile d'olive, tandis que certains de ces acides phénoliques ont la faculté de former des complexes à parties métalliques. Pour ceci, l'huile d'olive devient encore plus résistant à l'oxydation, tant à la température ambiante que lorsqu'elle est chauffée.

I.9. Consommation de l'huile d'olive :

La confirmation au niveau mondial des propriétés biologiques et nutritionnelles de l'huile d'olive a mis en évidence le caractère cardioprotecteur de ce produit. Le régime alimentaire de type méditerranéen est associé à un modèle sain d'alimentation et avec lui, un de ses ingrédients les plus caractéristiques l'huile d'olive. Ces éléments ont contribué à l'augmentation de la consommation d'huile d'olive dans le monde.

Les principaux pays consommateurs sont également les principaux pays producteurs la consommation d'huile d'olive varie, selon les pays, de **0,5 à 25 kg** par habitant le tableau suivant résume la période de référence de trois campagne (COI, 2005).

Tableau 4 : Période de référence 2000/01–2003/04 et variation 2004/05 (mille tonnes)

	Moyenne 2000/2001 - 2003/2004	Campagne 2004/2005*	Variation 2004/2005 /période réf (%)	Campagne 2005/2006**
Production	2765,1	3001.0	+8.5	2584.5
Consommation	2689.1	2885.5	+7.3	2769.0
Importations	527.4	634.0	+19.3	654
Exportations	509.3	607.5	+19.3	654.0
Reports fin de Campagne	812.1	1151.5	+41.8	995.0

Au niveau national, les chiffres présentés ci-dessous montrent que l'Algérie est un pays où la consommation pourrait être très significative à l'avenir. La consommation algérienne d'huile d'olive par habitant est passée de 0,80 kg en moyenne dans les années 80 à 0,90 kg au début des années 90 et à 1kg à la fin des années 90 [17]. Cependant, l'Algérie joue actuellement un rôle insignifiant en tant qu'exportateur.

La consommation nationale d'huile d'olive pourrait facilement doubler à l'horizon 2020 en raison de la forte demande sur le produit, pour atteindre le double de la consommation actuelle qui est de l'ordre de 190 mille tonnes par an, si les conditions suivantes étaient réunies :

- Mise en place d'une politique de promotion des huiles d'olive
- Organisation plus efficace de la filière et établissement de liens de coopération entre les oléiculteurs, les oléifacteurs et les circuits de commercialisation
- Formation des différents intervenants dans la filière et vulgarisation des nouvelles techniques
- Renforcement du soutien aux producteurs, distributeurs et éventuels exportateurs
- La labellisation et certification des produits de l'olivier en faisant appel aux compétences.

I.10. Les effets bénéfiques de l'huile d'olive sur la santé :

De nombreuses recherches récentes ont confirmé les bienfaits de l'huile d'olive pour la Santé, riche en acides gras insaturés, principalement l'acide oléique, en antioxydants (polyphénols), en vitamine E et autres constituants, l'huile d'olive diminue le risque des maladies cardiovasculaires, le taux du mauvais cholestérol (LDL) [18] dans le sang et protège contre la formation de cellules cancérogènes.

En effet, depuis la fin des années 50, des études épidémiologiques ont permis de constater que les maladies cardio-vasculaires, c'est-à-dire l'athérosclérose, la maladie coronarienne et l'infarctus et la mortalité dont ils sont responsables, n'avaient pas du tout la même fréquence dans les pays du nord de l'Europe et ceux du pourtour méditerranéen. Dans les pays méditerranéens où l'huile d'olive constitue la principale source de matières grasses dans l'alimentation quotidienne, on constate qu'il y a moins des gens souffrant de maladies cardio-vasculaires [19].

L'huile d'olive contient des antioxydants qui s'opposent à l'oxydation des lipoprotéines LDL, une des premières étapes importantes dans le développement de l'athérosclérose. Elle s'oppose, dans une certaine mesure, à l'agrégation des plaquettes et à la formation des caillots

qui peuvent déclencher l'infarctus du myocarde par ailleurs, plusieurs études ont montré qu'un supplément en vitamine E entraîne une augmentation des taux du tocophérol, aussi bien dans le plasma que dans les particules des LDL [20].

I.10.1.L'huile d'olive et le cancer :

Des études épidémiologiques ont montré que l'huile d'olive exerçait un effet protecteur face à certaines tumeurs malignes (sein, prostate, endomètre, tractus digestif, etc.). On sait maintenant que l'huile d'olive permet de diminuer le risque de cancer du sein. La mutation cellulaire qui est à l'origine du cancer est due en partie à des substances toxiques (toxines) consommées qui attaquent l'ADN. L'organisme a donc besoin de vitamines et d'antioxydants, comme ceux que contient l'huile d'olive.

L'effet protecteur de l'huile d'olive contre le cancer du côlon a été démontré récemment. La répercussion métabolique des graisses a fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières années, en particulier le rôle de l'huile d'olive dans les maladies hépatiques chroniques et dans la maladie intestinale de Crohn. Ces recherches ont permis de mettre en évidence les effets positifs de l'huile d'olive sur les lésions précancéreuses. Après avoir analysé l'effet de trois types de régimes alimentaires, différentes conclusions ont été dégagées : le régime riche en huile d'olive a permis de réduire de manière significative le nombre de lésions initiales de la carcinogenèse ; les tumeurs, moins nombreuses, étaient également moins agressives et le pronostic était meilleur.

Cet effet positif pourrait être lié à l'action de l'acide oléique, acide gras monoinsaturé majoritaire dans l'huile d'olive. On a en effet vérifié que l'acide oléique permettait de diminuer la production des prostaglandines dérivées de l'acide arachidonique qui joue un rôle important dans l'apparition et le développement des tumeurs [21].

The page features a decorative border of white lilies with pinkish-red edges and green leaves, set against a light purple background with a blue double-line frame. The text is centered within the frame.

Partie II

Partie

pratique

I. Les analyses physicochimiques :

Toutes les extractions et les analyses seront réalisées trois fois dans un même intervalle de temps et la moyenne de ces trois analyses ainsi que les écart-types.

I. 1. Acidité libre :

L'acidité libre de chaque huile sera déterminée selon la norme officielle AOCS Ca 5a-40. Les volumes de réactifs et de produits ajoutés sont fonction de tests préliminaires permettant d'évaluer un pourcentage approximatif d'acides libres dans l'huile avant l'analyse précise dans les conditions suivantes : 56,4 g d'huile d'olive ont été pesés et solubilisés dans 50 mL d'éthanol 96% préalablement neutralisé. 2 mL d'indicateur coloré (phénolphaléine) ont ensuite été ajoutés et cette solution a été titrée contre une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 N. L'acidité libre a ensuite été exprimée en pourcentage d'acide oléique libre selon la formule :

$$\% \text{ ac. Oléique} = (V_{\text{NaOH}} \times 0,1 \times 28,2) / m_{\text{huile}} \quad (1)$$

I. 2. Valeur peroxyde :

La valeur peroxyde seront déterminées par la méthode dite à l'acide acétique et chloroforme correspondant à la norme AOCS Cd 8-53. 5 g d'huile d'olive ont été dissous dans 30 mL d'un mélange acide acétique : chloroforme (3:2) puis 0,5 mL d'une solution saturée d'iodure de potassium ont été ajoutés au mélange, puis enfin 30 mL d'eau distillée après exactement une minute d'agitation. Cette solution a ensuite été titrée avec du thiosulfate de sodium à 0,01 N en utilisant de l'amidon comme indicateur coloré. La valeur peroxyde est exprimée en milliéquivalents peroxyde par 1000 g d'huile selon la formule : [1]

$$V_P \text{ (meq.O}_2\text{/kg)} = ((V_{\text{ech}} - V_{\text{blanc}}) \times 0,01 \times 1000) / m_{\text{huile}} \quad (2)$$

I.3. Résultats et Discussions:

Huile d'olive (compagne décembre 2012 lieu « BOUATI MAHMOUD » GUELMA)

Flacon 1 : témoin (huile d'olive extra vierge sans aucun additif)

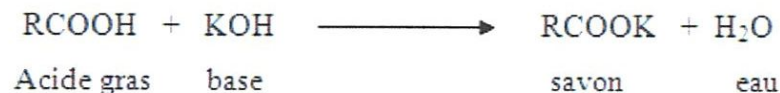
Flacon 2 : 99 ml huile d'olive + 1 ml H₂O₂

Flacon 3 : 99 ml huile d'olive + 1 ml CH₃COOH (acide acétique)

Flacon 4 : 99,5 ml huile d'olive + 0,5 g acide citrique

I.3.a. L'indice d'acide :

Le principe de la détermination de l'acidité d'une huile consiste en un dosage acido-basique, selon le procédé de dosage en retour l'excès de KOH avec HCl, correspondant à la neutralisation des acides gras par une base forte selon le schéma réactionnel suivant :



Les réactifs :

- Hexane
- KOH (0,1M)
- HCl (0,1M)
- Phénolphtaléine

Mode opératoire :

Le mode opératoire se divise en deux étapes :

- ✓ **Etape 1 titrage par KOH (0,1M) :** 5g huile d'olive dissoute dans 15 ml d'hexane plus 2 gouttes de phénolphtaléine, le dosage goutte à goutte conduit à une neutralisation des acides gras après un excès de KOH nous donne un virage au rose qui permet d'avoir un volume V_1 de KOH utilisée.
- ✓ **Etape 2 titrage par HCl (0,1M) :** l'excès de KOH est neutralisée par un volume V_2 de HCl conduisant au volume V_2 de KOH qui a servit réellement à la neutralisation des acides gras.

$$V_2 (\text{KOH}) = V_1 (\text{KOH}) - V_2 (\text{HCl})$$

L'acidité est exprimée par la quantité de KOH qui a servit pour la neutralisation de 100 g d'huile

$$IA = [m_{(\text{KOH})} / m_{(\text{huile})}] \times 100$$

Tableau 5 : Evolution de l'acidité des échantillons 1&3 d'huile d'olive en fonction de la durée de stockage.

	Durée de stockage (jours)		
	31/03/2013	22/04/2013	05/05/2013
Échantillon 1	0,28	0,45	0,26
Échantillon 3	1,28	1,37	1,36

D'après les résultats consignés dans le tableau 5, nous remarquons que toutes les valeurs d'acidité exprimées en % d'acide oléique varient entre 0,26 à 1,37%

On a trouvée que l'acidité d'huile d'olive dans l'échantillon 1 dans 2 mois se situe dans le domaine d'une huile d'olive extra vierge (0,26 - 0,45).

Dans l'échantillon 3 correspondant à un ajout de 1 ml acide acétique ce qui correspondant a une simulation d'une huile vierge qui elle aussi subit une évolution après un mois et demi on a trouvé l'acidité 1,36 %.

Donc les résultats montrent qu'après plus d'une année de stockage, on observe tout d'abord une augmentation de 1 % de l'acide oléique, donc c'est la zone de l'huile d'olive vierge.

Tableau 6 : Evolution de l'acidité des échantillons 2&4 d'huile d'olive en fonction de la durée de stockage

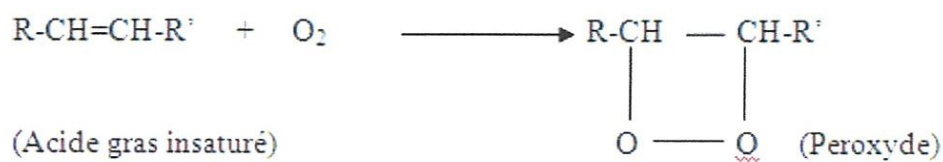
	Durée de stockage (jours)		
	31/03/2013	22/04/2013	05/05/2013
Échantillon 2	0,29	0,34	0,41
Échantillon 4	0,20	0,39	0,26

Selon les conditions de stockage, l'huile d'olive est sujette à une oxydation qui peut avoir un impact plus ou moins important sur ses propriétés gustatives et nutritionnelles.

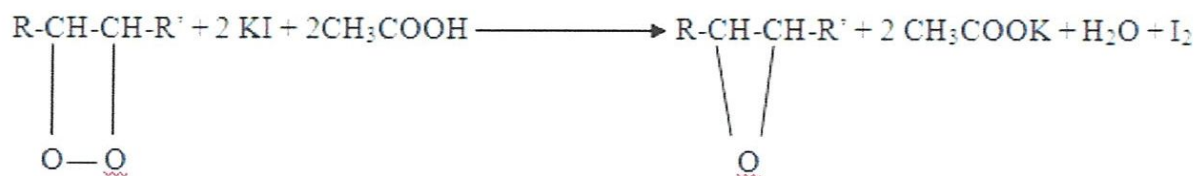
Il a été montré que la manière de stocker l'huile d'olive avait une influence sur sa composition en composés phénoliques et en acides gras. Une étude a mesuré l'évolution sur 2 mois d'une huile d'olive stockée dans des conditions de température et de lumière définies bouteilles ambrées, stockées dans le noir à température ambiante.

I.3.b. L'indice de peroxyde :

En présence de l'oxygène de l'air, les acides insaturés s'oxydent en donnant les peroxydes selon la réaction suivant :



Sur une molécule de peroxyde, une molécule d'oxygène est fixée. Sur les deux atomes d'oxygène fixés, un seul est actif et est capable d'oxyder les iodures selon la réaction suivante :



Les réactifs :

- Chloroforme
- Acide acétique
- Solution saturée d'iodure de potassium récemment préparée
- Solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,001mol/L)
- L'amidon (solution aqueuse)

Mode opératoire :

On pèse environ 2g d'huile d'olive dans un bécher, on ajoute 10 ml de chloroforme et 15 ml d'acide acétique, on ajoute ensuite 1 ml d'une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium. On agite pendant une minute et on laisse reposer à l'obscurité pendant 5 minutes. On ajoute 75 ml d'eau distillée en agitant rigoureusement et on ajoute 0,25 g d'une poudre d'amidon (indicateur), la solution devient alors violette. Le dosage se fait alors avec une solution de thiosulfate de sodium (0,001) jusqu'à disparition de la couleur violette.

Un essai à blanc sans le corps gras est effectué parallèlement au premier essai.

$$I_p = (V - V') / \text{masse d'huile}$$

m : la masse d'huile d'olive en gramme

V:volume, en ml, de thiosulfate

V':volume, en ml, de thiosulfate de l'essai à blanc

❖ **La norme de l'indice de peroxyde :**

Huiles d'olive vierge	20 milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile
Huile d'olive raffinée	5 milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile
Huile d'olive	15 milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile
Huile de grignons d'olive raffinée	5 milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile
Huile de grignons d'olive	15 milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile

❖ **Caractéristiques organoleptiques**

Huile d'olive vierge : Voir Section 3 de la norme.

Autres :

	Odeur	Goût	Couleur
Huile d'olive raffinée	Acceptable	Acceptable	Jaune claire
Huile d'olive	Bonne	Bonne	Claire, jaune à vert
Huile de grignons d'olive raffinée	Acceptable	Acceptable	Claire, jaune à jaune-brun
Huile de grignons d'olive	Acceptable	Acceptable	Claire, jaune à vert

Tableau 7 : Evolution de l'indice de peroxyde des échantillons 1&3 d'huile d'olive en fonction de la durée de stockage

	Durée de stockage (jours)		
	11/04/2013	18/04/2013	08/05/2013
Echantillon 1	33,4	34,9	34,3
Echantillon 3	30,4	24,9	61,8

L'analyse des résultats du tableau 7 montre une évolution de l'indice de peroxyde. La valeur initiale de l'indice de peroxyde de l'échantillon 1 est de 33,4meq/g après 10 jours de stockage, celle-ci atteint une valeur de 34,9 meq/g. L'échantillon 3 l'indice de peroxyde augmente 30,4 meq/g jusqu'à 61,8 meq/g après 28 jours. Les résultats montrent que les indices de peroxyde sont relativement élevés.

Tableau 8 : Evolution de l'indice de peroxyde des échantillons 2&4 d'huile d'olive en fonction de la durée de stockage

	Durée de stockage (jours)		
	11/04/2013	18/04/2013	08/05/2013
Echantillon 2	52,2	38,8	96,9
Echantillon 4	37,4	32,9	30,9

Le tableau 8 montre que l'acide citrique apporte une contribution dans la diminution de l'indice de peroxyde en piégeant les radicaux libres qui apparaissent dans le milieu de l'huile d'olive, Il freine le vieillissement de l'huile d'olive, tout en veillant sur la qualité de cette denrée alimentaire puisque lui aussi est un aliment autorisé comme additif dans l'huile d'olive.

Le peroxyde quant à lui est un agent responsable de l'oxydation et de l'altération, il accroît le pourcentage de l'indice de peroxyde puisque le taux estimé après 28 jours est passé à 96,9 meq/g ; alors que pour l'échantillon 4 les valeurs de l'indice de peroxyde sont stabilisés.

II. Méthodes spectroscopiques :

Les principes de base de l'analyse par spectroscopie infrarouge sont connus depuis plus d'une centaine d'années, et le potentiel de cette technique en tant qu'outil analytique a été identifié il y a au moins 70 ans. Des instruments infrarouges ont été présentés pour la première fois dans les années 30 pour confirmer des structures moléculaires [22].

Quatre avantages contribuent à la popularité de la spectroscopie infrarouge par rapport à d'autres techniques analytiques:

- l'acquisition du signal est rapide. Puisque l'échantillon nécessite très peu (ou pas) de préparation, et peut généralement être placé sur un porte-échantillon ou mesuré en ligne, un spectre peut être acquis en 30 secondes.
- l'analyse est non-destructive. Le même échantillon peut être retenu pour d'autres analyses ou remis en circulation.
- l'instrumentation est multi-analytique. Plusieurs constituants peuvent être déterminés à partir d'un seul spectre.
- la technique ne nécessite pas d'opérateurs particulièrement habiles [23].

II.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse de fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les spectromètres FT-IR fournissent, à l'aide des interféromètres, une plus grande énergie à l'échantillon. Ils peuvent acquérir les spectres beaucoup plus rapidement et ont la possibilité de les accumuler de sorte que, dans un temps raisonnablement court, des spectres peuvent être produits à partir des échantillons transmettant faiblement, et ce avec des rapports signal/bruit acceptables. Même dans le cas des échantillons ne transmettant pas du

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [24].

II.2. Matériels et méthodes :

II.2.1.Échantillonnage :

Huiles d'olives,

l'FT-IR : cette partie est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM) de l'université de Guelma.

II.2.2. Appareillage:

Le spectromètre FT-IR utilisé pour cette étude est le Spectrum One de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectroscopiques permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

II.2.2.1 Mode d'acquisition :

Le mode d'acquisition employé dans cette étude FT-IR est en transmittance en utilisant comme porte échantillon deux pastilles en KBr.

Paramètres optique :

- ❖ Source : Globar
- ❖ Séparatrice: KBr
- ❖ Détecteur: DTGS

Paramètres d'acquisition:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------|
| ❖ Spectre résultant: | transmittance |
| ❖ Résolution: | 4 cm ⁻¹ |
| ❖ Accumulation pour l'échantillon: | 20 scans |
| ❖ Limite supérieure d'acquisition: | 4000 cm ⁻¹ |
| ❖ Limite inférieure d'acquisition: | 450 cm ⁻¹ |

Une goutte fine d'huile est déposée et bien étalée sur la surface centrale de la pastille en KBr à l'aide d'un tube capillaire. En effet, les spectres sont le résultat d'une interaction

rayonnement-matière Le nettoyage des pastilles après chaque mesure est effectué avec du chloroforme.

Après collections des données, les spectres FT-IR obtenus seront traités.

II.3. Prétraitements des données spectrales :

Les Prétraitements ont deux objectifs principaux : l'amélioration du signal, et la condensation des données. Les prétraitements visant à améliorer le signal sont évidemment en relation avec le mode ultérieur d'exploitation des données spectrales et incluent :

- ✓ La réduction du bruit dans les spectres
- ✓ L'élimination de l'effet des déformations de la ligne de base
- ✓ L'affinage de la position des bandes d'absorption
- ✓ L'élimination des variations d'intensité globale sans intérêt

La condensation des données spectrales peut se faire par des méthodes reposant sur une décomposition spectrale en variables latentes, ou par des méthodes basées sur le choix a priori des variables ou des observations jugées pertinentes pour le problème considéré.

II.3.1. Amélioration du signal :

Les spectres sont affectés par les propriétés physiques de l'échantillon (taille et distribution des particules) et par des variations du chemin optique [25].

Les prétraitements permettant d'améliorer le signal sont ainsi indispensables pour une meilleure analyse des données, en éliminant l'effet du bruit ou d'une déformation dans le spectre. Ces traitements comprennent :

A. Correction linéaire de ligne de base :

Transforme une ligne de base pentue en une ligne de base horizontale.

La technique est de choisir 2 variables, toutes deux prenant la valeur 0 pour définir la nouvelle ligne de base.

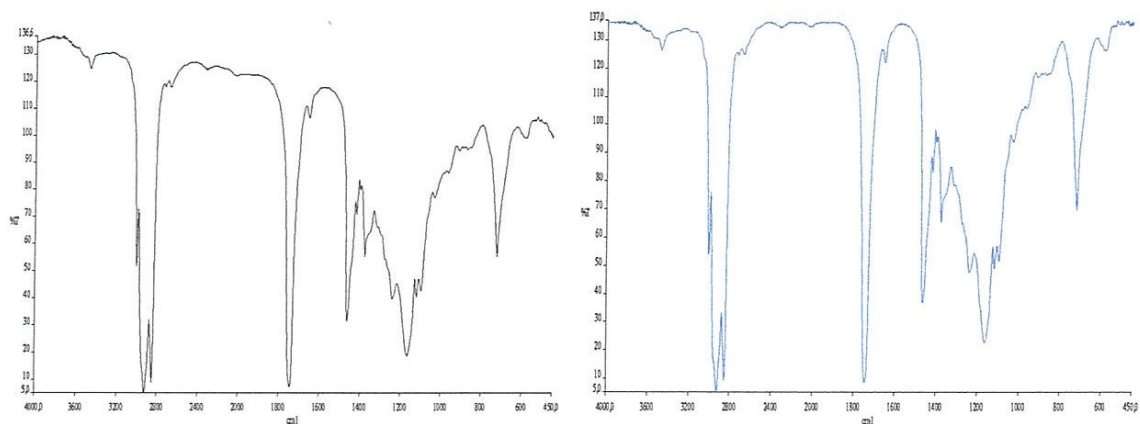


Figure 12 : spectre sans et avec correction de ligne de base

B. Normalisation :

Dans beaucoup de situations, les spectres présentent des variations incontrôlées d'intensité globale dépendant principalement de la longueur du trajet optique à travers la cuve de mesure ou à l'intérieur de l'échantillon. Quand ce trajet est très court, il est difficile d'avoir des conditions d'acquisition parfaitement reproductibles [26].

La normalisation réduit très fortement les variations d'intensité générale des spectres [27]. Il consiste à diviser la valeur de chaque variable d'un spectre par un nombre représentatif de l'intensité générale de ce spectre.

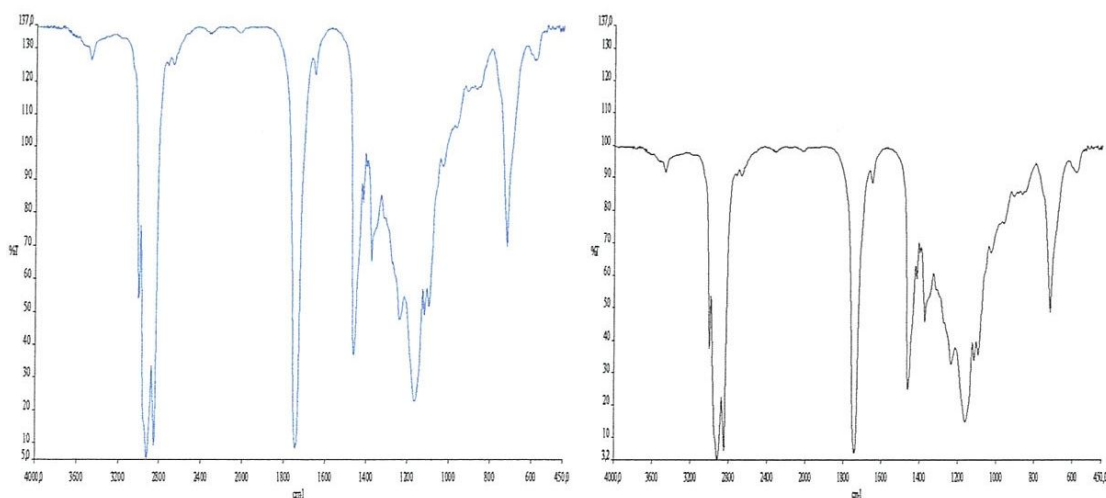


Figure 13 : spectres sans et avec normalisation.

II.4. Résultats et Discussions :

II.4.1. Mode opératoire :

Les échantillons sont étudiés sur un spectrophotomètre IR-FT Spectrum One de chez Perkin Elmer entre des longueurs d'ondes $4000-450 \text{ cm}^{-1}$.

Le protocole se résume comme suit :

- On met une goutte de l'échantillon entre les pastilles de KBr et on l'installe dans le porte-échantillon ; ensuite on expose l'échantillon à travers un faisceau lumineux.
- On effectue 10 scans pour avoir une meilleure acquisition du spectre, et on enregistre le spectre en mode spectra et en mode ASCII.
- On lave les pastilles au chloroforme et on les sèche à l'air libre ou dans l'étuve à une température inférieure à 100 °C .

II.4.2. Analyse des spectres :

II.4.2.1. Spectre de l'huile d'olive témoins :

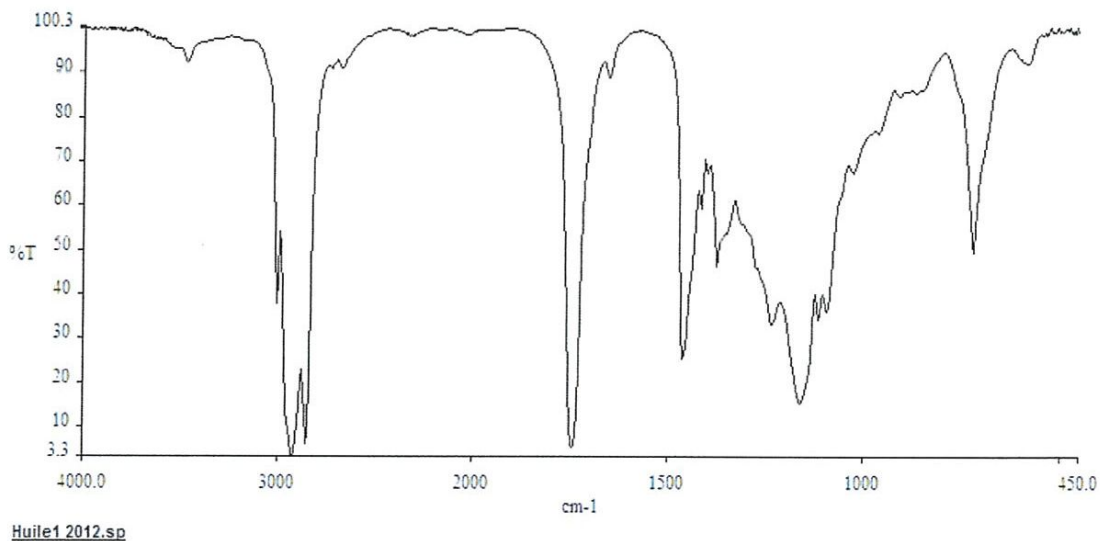


Figure 14 : Spectre d'olive témoins

Dans le premier temps à 14 avril 2013 on distingue les 4 spectres suivants :

Spectre 1 :

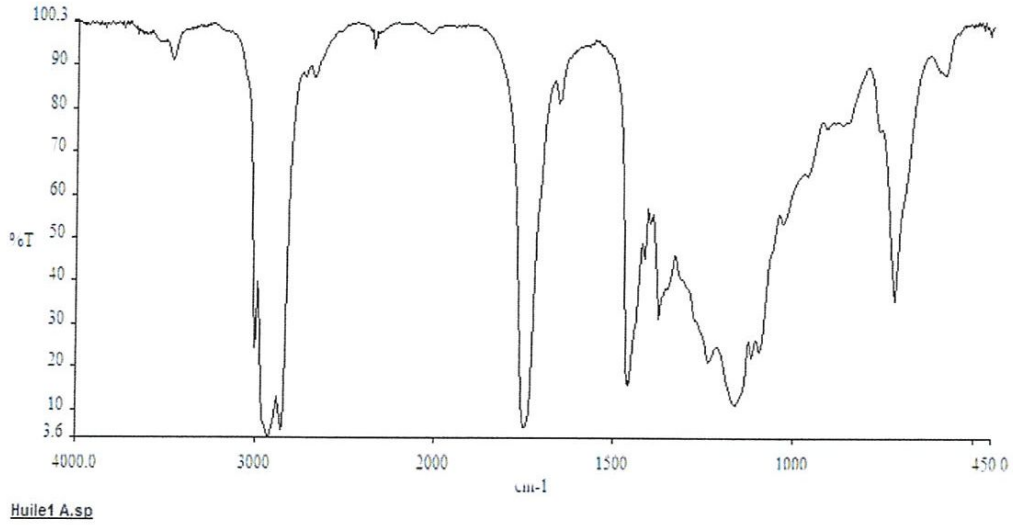


Figure 15 : Spectre d'olive sans aucun additif

Spectre 2 :

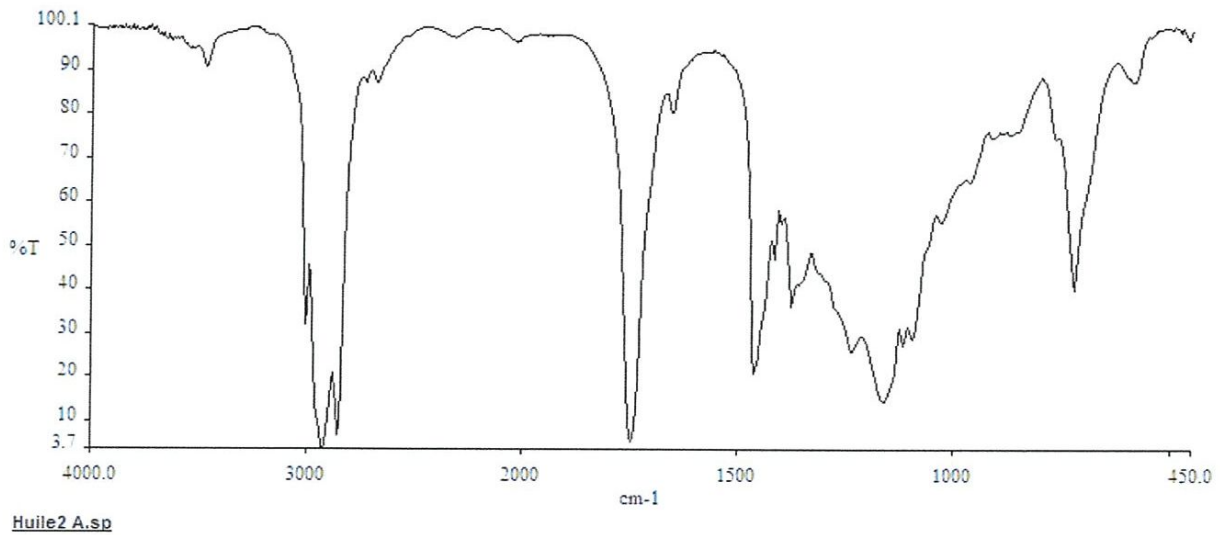
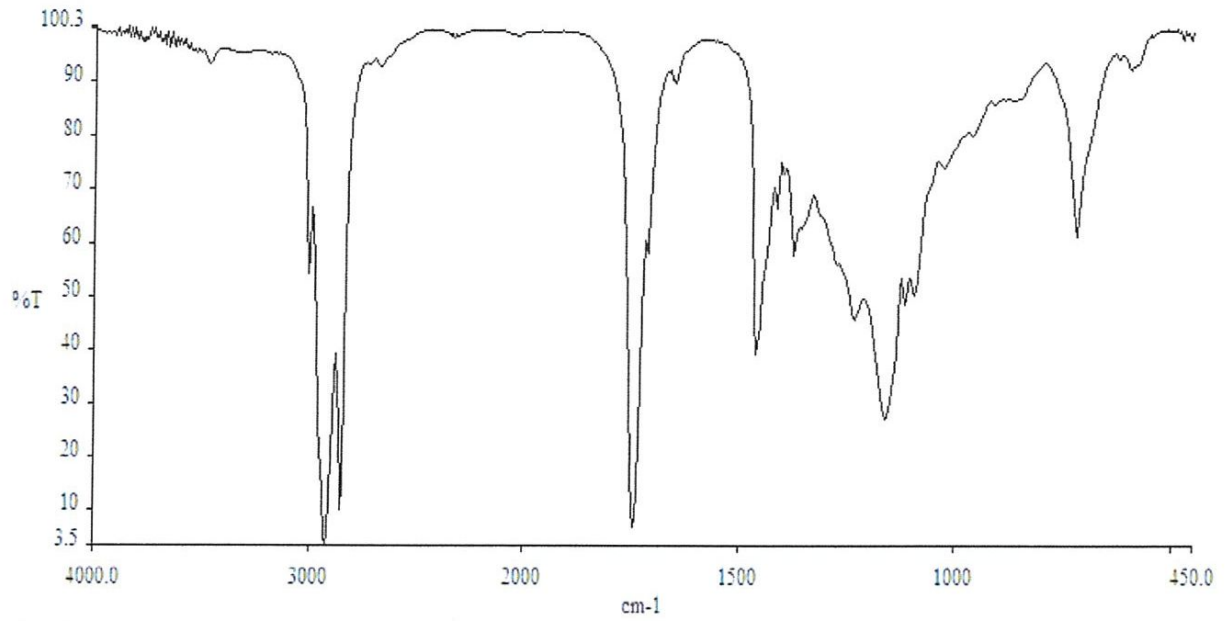


Figure 16 : Spectre d'olive plus le peroxyde

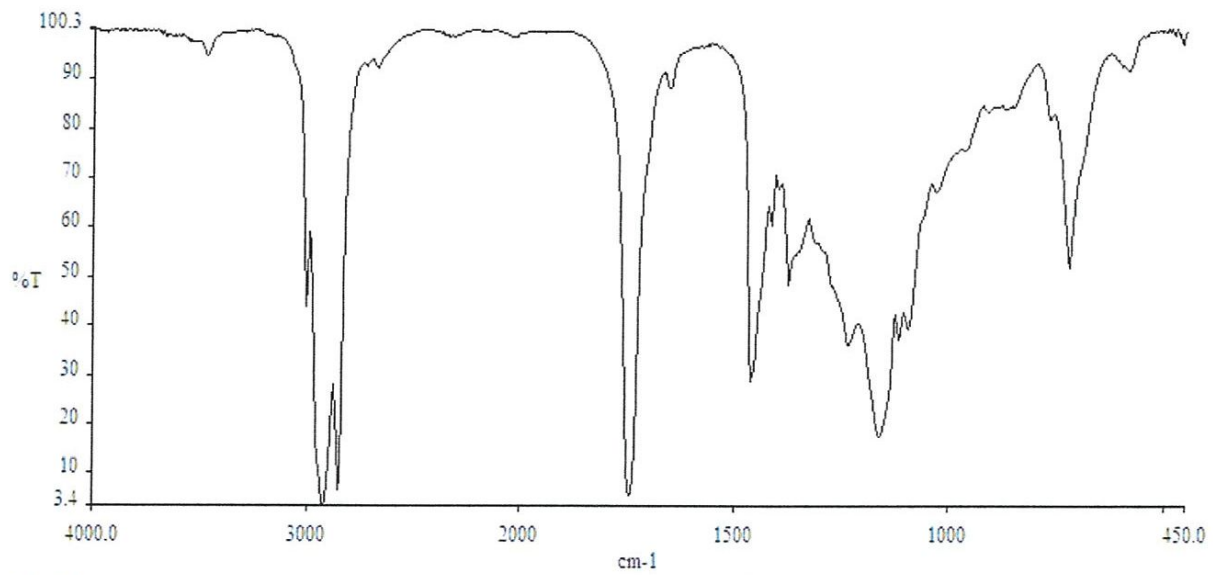
Spectre 3 :



Huile3 A.sp

Figure 17 : Spectre d'olive plus l'acide acétique

Spectre 4 :



Huile4 A.sp

Figure 18 : Spectre d'olive plus l'acide citrique

On remarque d'après les spectres d'olive :

***3473 cm^{-1}** correspond à la trace d'acidité.

***3040-3000 cm^{-1}** : cette région contient les vibrations fondamentales d'élongation des groupements =C-H. Entre 3005 et 3010 cm^{-1} . L'intensité de l'absorption dans cette région est proportionnelle au nombre de doubles liaisons.

***2961-2800 cm^{-1}** : cette partie du spectre est caractéristique des vibrations d'élongation du groupe C-H aliphatique. Quatre bandes sont observables, dont deux sont plus au moins intenses: à 2961 cm^{-1} , la bande est attribuable à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_2 ; à 2935 cm^{-1} une bande est associée à l'élongation asymétrique du groupement CH_3 . Deux autres bandes d'intensité plus faibles, à 2880 cm^{-1} et vers 2863 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation symétrique du groupe CH_3 et celle du groupe CH_2 .

***2678 cm^{-1}** est une bande représentative résonance de Fermi (phénomène physique).

***1700-1755 cm^{-1}** : deux types de vibrations distinctes sont observables. L'élongation du groupe C=O des esters est visible vers 1745 cm^{-1} . Une deuxième bande entre 1721 et 1701 cm^{-1} est attribuable à l'élongation du groupe C=O des acides

* **1654 cm^{-1}** est indiquent la présence de groupement C=C.

***1464 cm^{-1}** c'est une élongation de C-C, et à **1377 cm^{-1}** c'est La déformation de $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

* Les deux bandes **1238 cm^{-1}** et **1164 cm^{-1}** représentent l'élongation de C-O d'ester.

***1123 cm^{-1}** : cette bande a une intensité relativement faible. Il s'agit d'une bande de déformation de cisaillement du groupe CH_3 .

***963 cm^{-1}** : vibrations de déformation du groupe =C-H "*trans*".

***722 cm^{-1}** : l'intensité de cette bande est directement liée aux vibrations de déformation du groupe CH_2 .

II.4.2.2. Comparaison des spectres :

On compare chaque spectre dans les 3 dates qui entrain d'appliquer

A : le premier temps 14 Avril 2013

B : le deuxième temps 28 Avril 2013

C : le troisième temps 12 Mai 2013

1. Spectres de comparaison entre 1et 3 :

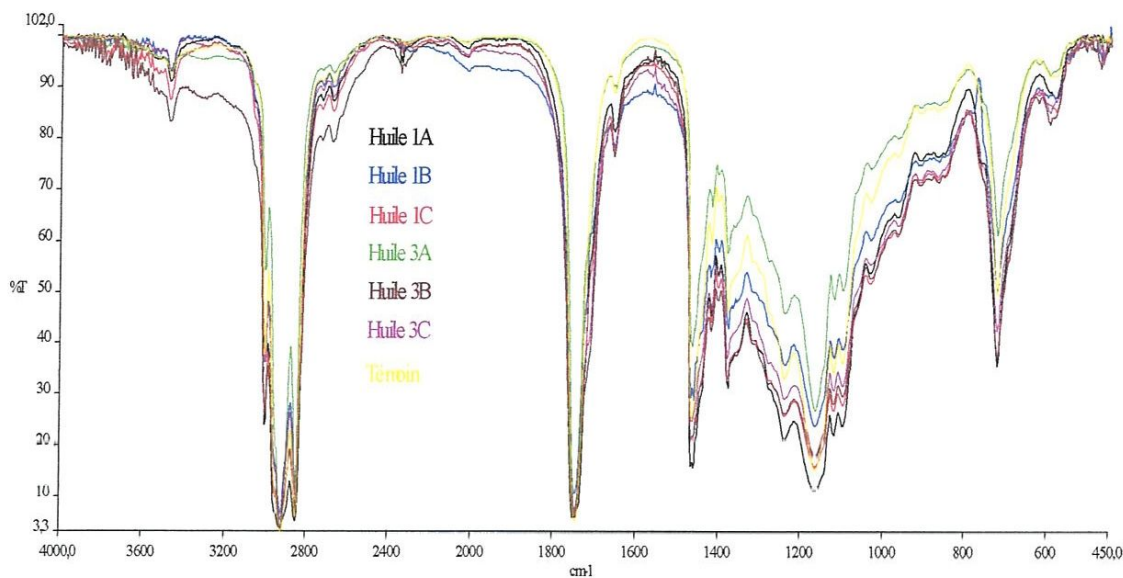


Figure 19 : Spectres de comparaison entre 1et 3

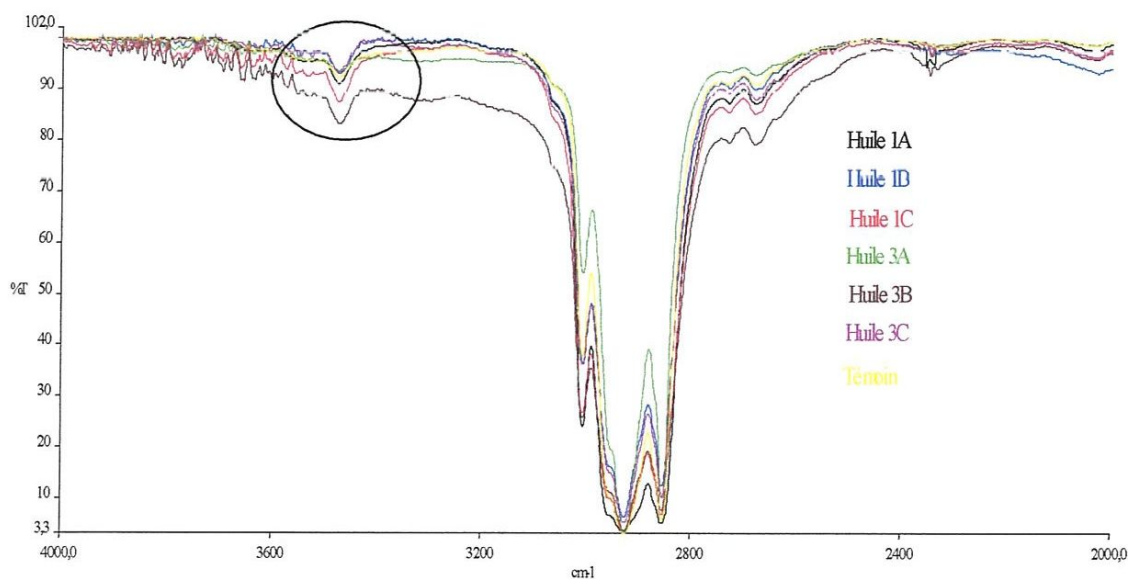


Figure 20 : Spectres étudiés de 4000 à 2000 cm^{-1}

La différence entre les spectres d'huile d'olive sans additif (1A, 1B, 1C) et les spectres d'huile avec l'acide acétique (3A, 3B, 3C) est présentée par la bande 3471 cm^{-1} d'une trace d'acidité, donc l'infrarouge est en accord avec le résultat obtenu par la méthode de l'indice d'acide.

2. Spectres de comparaison entre 2 et 4 :

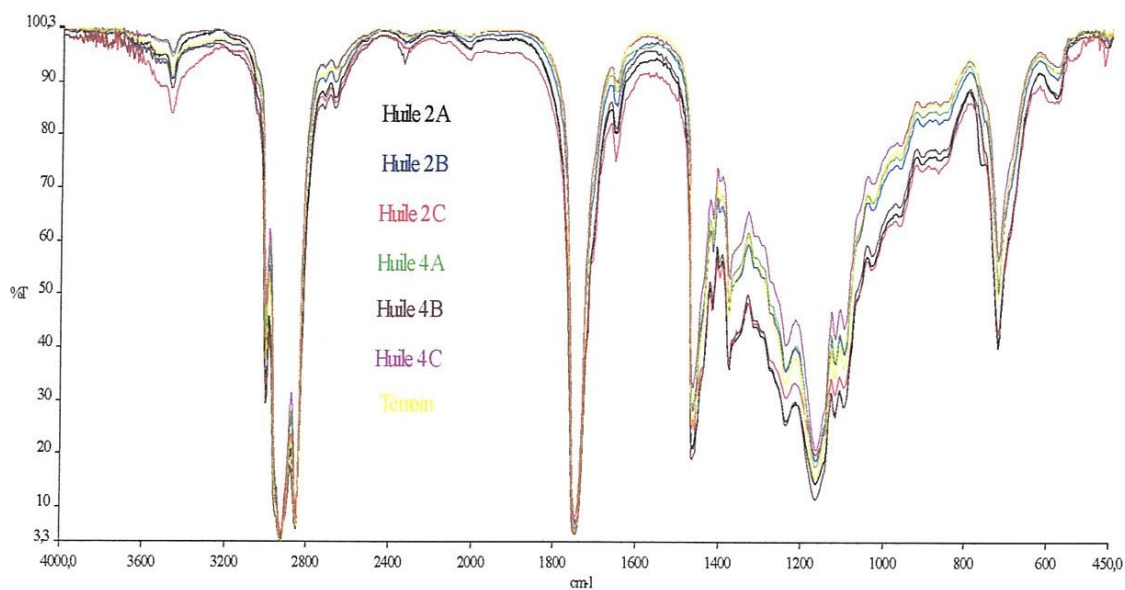


Figure 21 : Spectres de comparaison entre 2et 4

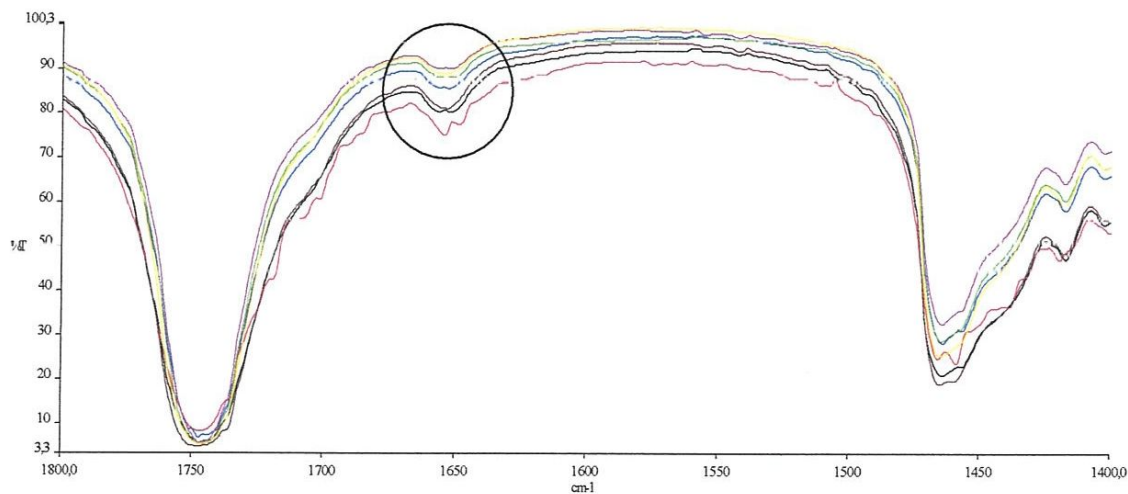


Figure 22 : Spectres étudiés de 1800 à 1400 cm^{-1}

La différence entre les spectres d'huile d'olive avec le peroxyde (2A,2B,2C) et les spectres d'huile d'olive avec l'acide citrique (4A ,4B,4C) présentée par la bande 1654 cm^{-1} qui indique la présence de groupement C=C, les spectres d'huile d'olive avec l'acide citrique dans les trois date sont proche de témoin.

3. Spectres de comparaison entre 1, 2 et 4 :

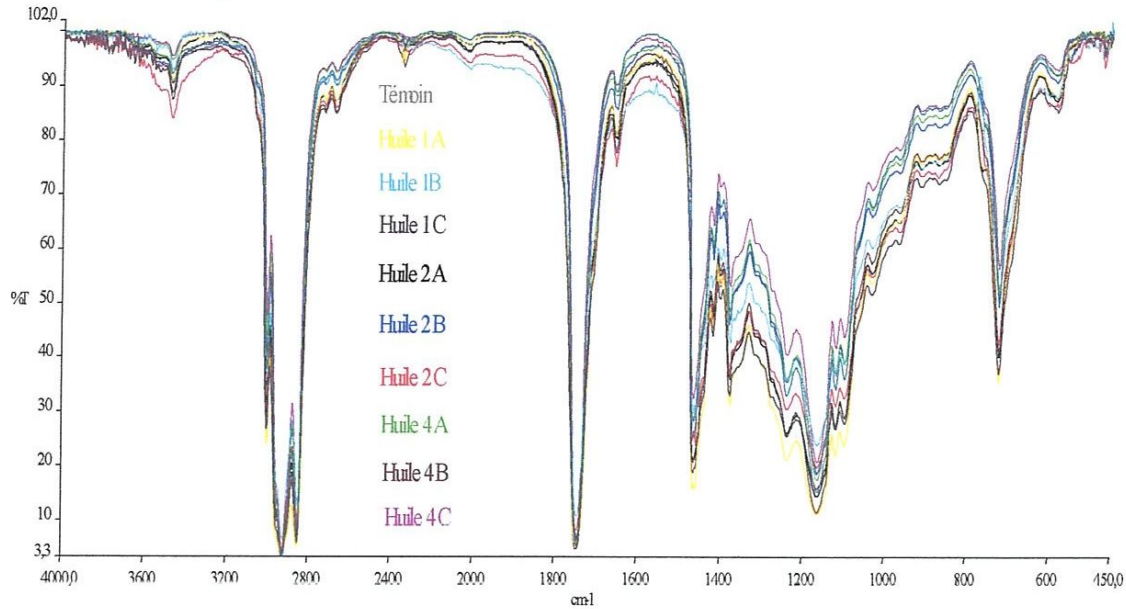


Figure 23 : Spectres de comparaison entre 1, 2 et 4

Les spectres d'huile d'olive avec l'acide citrique sont superposés sur le témoin et le premier échantillon, mais le contraire pour le deuxième échantillon surtout pour les bandes 3471 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} .

4. Les spectres d'infrarouge des échantillons étudiés :

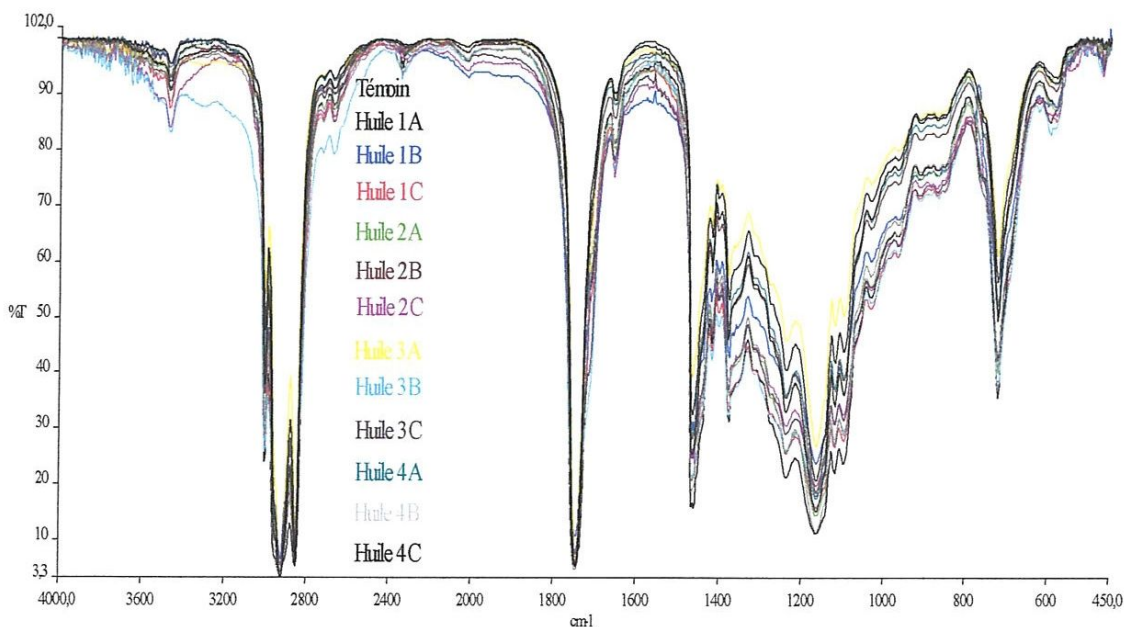


Figure 24 : Spectres infrarouge des échantillons étudiés.

*Le processus d'évolution de l'échantillon 1 est en cours, le suivi doit se faire pendant une longue période avec un pas de 15 jours jusqu'à 36 mois (36×30 jour) et tirer les spectres correspondants pour cette période et espérer en fin de compte aboutir sur un modèle faible statistique.

*une manière de réduire l'oxygène actif dans le milieu serait de faire passer un courant d'azote inerte pour chasser l'oxygène.

*les adjuvants alimentaires et anti oxygènes ne sont pas autorisés dans le cas de l'huile d'olive extra vierge et vierge conformément aux textes réglementaires imposés par FAO/OMS dans le codex alimentaires.

*l'acide citrique est autorisé comme additifs, il est bon de l'utiliser pour freiner l'auto oxydation de l'huile d'olive.

III. Les méthodes statistiques et chimométrie:

En plus de la spectroscopie en tant que méthode analytique, on peut envisager de recourir à une modélisation des résultats expérimentaux de nombreux substrats même les plus complexes. Dans certains cas, les modèles obtenus peuvent être plus ou moins acceptables. De plus, les bandes d'absorption des différents constituants se recouvrent, et peuvent être déplacées sous l'effet d'interactions entre constituants ou effet de solvant ou à cause des manipulations au moment de la prise d'essai ou mesure spectrale. La théorie a toujours été au service de l'expérience et ne peut en aucun cas la remplacer mais comme, on dit ; rien n'est plus pratique qu'une bonne théorie. Pour obtenir une meilleure corrélation, il est nécessaire d'accumuler les spectres de nombreux échantillons et de traiter la base de données spectrale ainsi obtenue par des méthodes chimométriques. De très nombreuses méthodes d'exploitation des données spectrales ont été décrites et utilisées. L'approche chimométrique permet d'exploiter la plus grande partie de l'information tirée de la spectroscopie sans pour autant remettre l'approche théorique.

III.1. Qu'est-ce que la chimométrie ?

La chimométrie est un outil utilisé afin d'extraire de l'information pertinente et utile à partir de données physicochimiques mesurées ou obtenues à partir de la littérature. Elle est basée sur la construction, puis l'exploitation d'un modèle de comportement à l'aide d'outils statistiques ; elle peut traiter des systèmes complexes et donc multivariés.

La chimiométrie (ou analyse multivariable) en instrumentation consiste à modéliser les variations d'un certain nombre de variables, que nous appellerons Y variables dont l'obtention est délicate (nécessitant une analyse chimique par exemple) en fonction d'autres variables appelées X (variables mesurables, spectres par exemple afin) de pouvoir se passer ultérieurement de l'obtention des premières [28].

On distingue 2 opérations: L'étalonnage en laboratoire (ou modélisation) et la prédiction.

- ✓ L'étalonnage en laboratoire (ou modélisation) où toutes les mesures de variables doivent être réalisées et où le modèle (ou « prédicteur ») est calculé.
- ✓ La prédiction, utilisation courante « sur le terrain », où seules les variables X « faciles » sont mesurées, les autres, Y, étant calculées à l'aide du modèle.

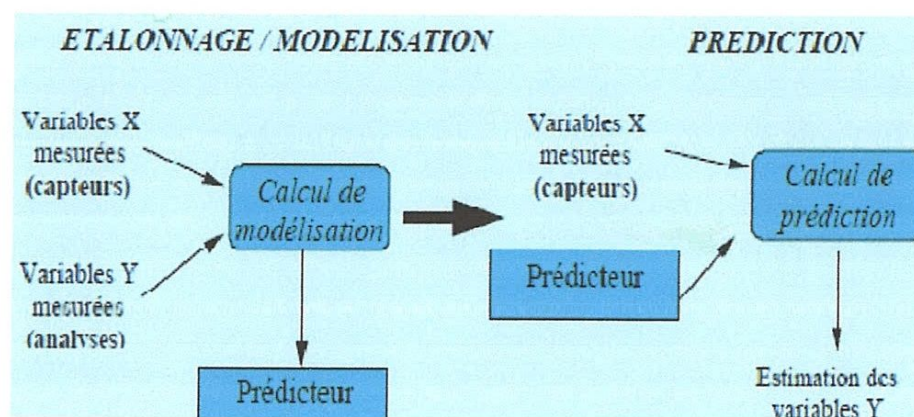


Figure 25 : modélisation et prédiction en chimiométrie [28].

III.2. Classement des méthodes chimiométriques :

Les méthodes chimiométriques potentiellement utilisables sont extrêmement nombreuses et disparates. Les méthodes se classent tout d'abord en deux grands groupes, selon qu'elles reposent sur un modèle linéaire ou non-linéaire.

Dans une approche linéaire, on fait l'hypothèse que l'information peut être extraite à partir d'une combinaison linéaire des variables considérées. Par exemple, dans la régression linéaire, on suppose que la variable à prédire peut s'écrire sous la forme d'une somme de mesures spectrales telles que des absorbances à différentes longueurs d'onde de mesure. Chaque élément de cette somme est affecté d'un coefficient de pondération. De même, dans l'analyse en composantes principales, on tente de résumer l'information contenue dans la collection spectrale par des combinaisons linéaires des mesures spectrales. Cette approche est

le plus souvent basée sur une représentation géométrique des données dans un espace vectoriel.

Dans les méthodes non-linéaires, on s'affranchit de l'hypothèse de linéarité. Les méthodes non linéaires actuelles sont essentiellement connexionnistes. Ces méthodes font partie du domaine de l'intelligence artificielle.

III.2.1. Les méthodes exploratoires :

Correspondent à l'objectif de description des données et comprennent à la fois des méthodes élémentaires tels que le calcul de la moyenne et de l'écart-type des spectres ou des méthodes plus sophistiquées comme l'analyse en composantes principales que nous présenterons de manière assez détaillée. Le regroupement des spectres dans des classes homogènes est l'objet des méthodes de classification.

III.2.1.1. L'Analyse en Composantes Principales (ACP) :

L'ACP consiste à calculer un nombre réduit de nouvelles dimensions, qui sont des combinaisons linéaires des dimensions originelles des données. Ces nouvelles dimensions sont non corrélées et expriment le maximum de variance des données (en partant de données centrées sur la moyenne). Les nouveaux axes sont les vecteurs propres, ordonnés par valeurs propres décroissantes, de la matrice de covariance des données [29].

III.2.1.2. Analyse en Composantes Indépendantes (ACI) :

L'Analyse en Composantes Indépendantes (ACI) est l'une des techniques qui ont été développées pour extraire les signaux fondamentaux "purs" à partir d'un ensemble de signaux constitués des mélanges de ces signaux purs dans des proportions inconnues.

L'ACI est une méthode de transformation linéaire récemment développée, dans laquelle la représentation désirée est celle qui minimise la dépendance statistique des composantes.

III.2.2. Les méthodes prédictives :

Leurs objectif est de prédire (ou estimer) au mieux à partir des données, les valeurs d'une ou plusieurs variables pour de nouveaux échantillons. Dans les applications analytiques, le cas le plus fréquemment rencontré correspond à la prédiction d'une variable quantitative, telle que la concentration d'un composant présent dans le produit étudié. La méthode très connue appelée Partial least square (PLS) est bien adaptée aux données spectrales [30].

III.2.2.1. Les régression simple et multiple :

La Régression linéaire simple cherche à « expliquer » les valeurs prise par une variable y par les valeurs prises par une autre variable x , ces deux variable étant supposées avoir entre elles une relation linéaire :

Valeurs ajustées

Les n valeurs prises par Y^* pour les différents jeux de valeurs des $\{x_j\}$ sont appelées les valeurs ajustées du modèle. Ainsi, la $i^{\text{ème}}$ valeur ajustée y^* est :

$$Y^*_i = \beta_0^* + \beta_1^*x_{i1} + \beta_2^*x_{i2} + \dots + \beta_p^*x_{ip}$$

Dans l'illustration ci-dessus, les valeurs ajustées sont les hauteurs des points du plan des moindres carrés à la verticale des points rouges (données).

Prédictions

Une fois construit sur les données disponibles, le modèle sera probablement utilisé par la suite pour prédire les valeurs prises par y pour des jeux de données $\{x\}$ ne figurant pas dans les données initiales (modélisation prédictive).

Ainsi, la valeur de y prédite pour le nouveau point $x_{n+1} = \{x_{n+1,1}, \dots, x_{n+1,p}\}$ sera :

$$Y^*_{n+1} = \beta_0^* + \beta_1^*x_{n+1,1} + \beta_2^*x_{n+1,2} + \dots + \beta_p^*x_{n+1,p}$$

Et y^*_{n+1} sera appelé la prédiction du modèle pour x_{n+1} . [31]

III.2.2.2. La régression PLS (Partial Least Squares regression) :

La régression des moindres carrés partiels a été inventée en 1983 par Svante Wold et son père Herman Wold ; on utilise fréquemment l'abréviation anglaise régression PLS (« Partial Least Squares regression » et/ou « Projection to Latent Structure »). La régression PLS maximise la variance des prédicteurs $(X_i) = X$ et maximise la corrélation entre X et la variable à expliquer Y .

De plus, la PLS peut être utilisée comme un outil exploratoire des données pour sélectionner les variables prédictives pertinentes et identifier les points aberrants avant une régression linéaire classique [32].

III.3. Résultats et Discussions :

1. Etude de l'altération de l'huile d'olive par analyse en composantes principales ACP :

Pour faire une classification des échantillons étudiés, nous avons utilisé la méthode ACP en se basant sur les spectres FT-IR des échantillons étudiés.

Le but de cette analyse est d'obtenir un petit nombre de combinaisons linéaires prenant en compte la plus grande variabilité des données.

2. Construction du modèle :

Nous nous sommes basé sur 11 variables spectrales pour classer les échantillons.

Tableau 9 : Construction du modèle des nombres d'onde en fonction des déférents échantillons

\square (cm ⁻¹)		3471	3005	2960	2730	2680	1747	1654	1238	1164	1118	1097
		X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11
Huile 2A	1	90,65	32,01	12,81	87,26	87,11	5,45	80,75	26,14	14,47	27,44	28,92
Huile 3A	2	93,48	54,03	24,11	93,12	92,78	6,84	90,34	45,83	26,94	28,58	50,28
Huile 4A	3	94,78	43,96	14,96	92,47	92,37	5,38	88,48	36,09	17,54	37,27	39,22
Huile12012	4	92,22	37,94	12,29	90,95	90,99	5,33	88,91	33,22	15,28	34,30	36,13
Huile 2B	5	90,70	41,16	16,59	90,07	90,07	6,76	85,92	35,58	18,71	37,01	38,75
Huile 3B	6	83,11	25,95	12,44	79,39	79,16	6,80	76,45	26,25	17,52	28,28	29,67
Huile 4B	7	88,82	29,51	9,45	84,89	85,00	4,84	81,25	25,54	11,53	27,03	28,82
Huile 2C	8	84,00	31,42	15,29	86,27	85,96	8,27	75,15	30,62	19,91	31,24	32,60
Huile 3C	9	93,19	36,30	16,82	89,15	87,97	7,51	78,34	29,15	17,99	30,81	31,70
Huile 4C	10	95,42	47,74	17,57	92,78	92,75	5,52	90,38	40,52	20,75	41,86	43,79

Colonne : nombres d'ondes (\square) en cm⁻¹

Ligne : différents échantillons d'huile d'olive (Y)

Points : transmittance T %

Le nombre de composantes principales retenues est de trois ; ce choix est basé sur les valeurs propres de chaque composante principale.

Tableau 10 : Valeurs propres de quatre premières composantes principales.

Composante principale	CP ₁	CP ₂	CP ₃	CP ₄
Valeur propre	7,4056	2,2964	0,6575	0,4631
Contribution	67,3	20,9	6,0	4,2
cumule	67,3	88,2	94,2	98,4

En gardant trois composantes principales on peut obtenir 98.4% de l'information contenue initialement dans 11 axes de départ.

La projection des échantillons dans le plan factoriel formé par la première et la deuxième composante principale est donnée par la figure 27.

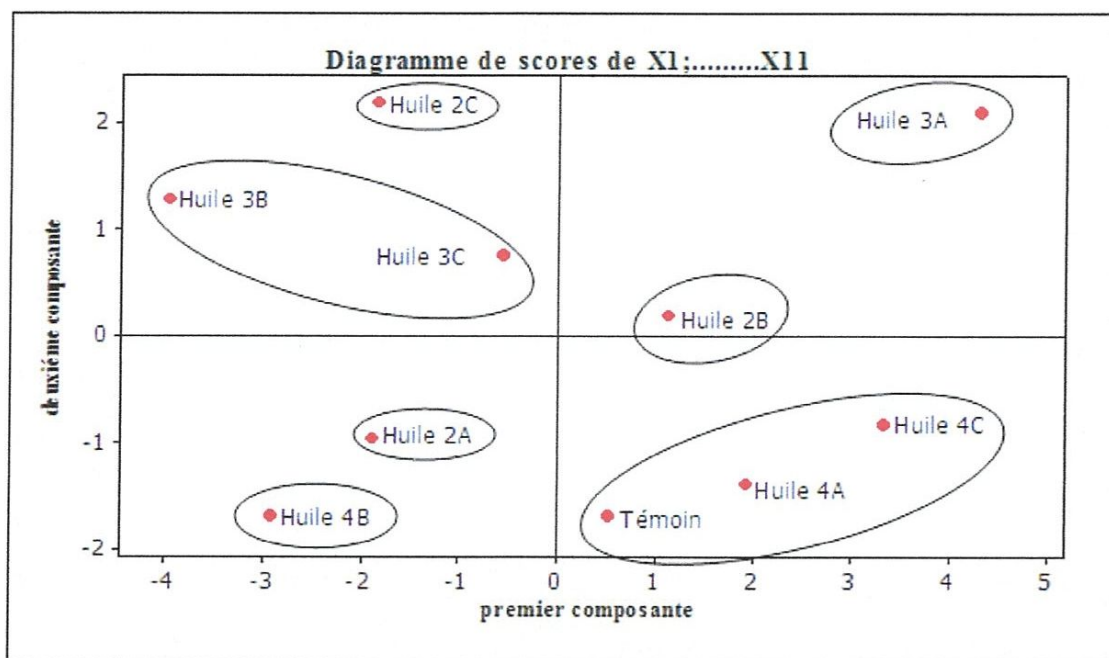


Figure 27 : Diagramme des scores ACP

D'après cette figure, on remarque une nette séparation entre les différents échantillons qu'on peut classer en 07 groupes (A, B, C, D, E, F, G) selon le tableau 11.

Tableau 11 : Classification des échantillons étudiés.

Sous group	A	B	C	D	E	F	G
Echantillon	Témoin Huile 4A Huile 4C	Huile2B	Huile3A	Huile4B	Huile2A	Huile3C Huile 3B	Huile2C

Le sous-groupe A représenté l'huile d'olive extra vierge et l'huile d'olive avec l'acide citrique pour le premier et la troisième date, la qualité de l'huile d'olive diminue pour les échantillon 3A,3B,3C, les échantillon 2A,2B,2C correspondent à des huile dégradées. Il est clair que la durée limitée pour la réalisation de ce travail ne permet pas de donner un modèle définitif, en effet l'huile est soumise encore à une évolution que seul d'autres essais peuvent améliorer le modèle obtenue. L'huile d'olive placée au frais et dans l'obscurité évolue pour devenir après trois ans une huile qui présente un taux d'acidité élevée. La présence d'oxygène actif dans le milieu favorisera l'apparition de substances indésirables telles que les aldéhydes et les cétones responsables de la mauvaise odeur.

Conclusion générale

d-clips-disa.com

Conclusion générale



Conclusion générale :

En raison des ses bienfaits sur la santé, la consommation nationale d'huile d'olive ne cesse d'augmenter, elle pourrait facilement doubler à l'horizon 2020 en raison de la forte demande sur le produit, pour atteindre les 400 mille tonnes en tenant compte de la consommation actuelle qui est de l'ordre de 192 mille tonnes par an.

Les objectifs de ce travail sont multiples. Le premier objectif de ce travail est la compréhension des mécanismes et paramètres qui influent sur la stabilité pour veiller sur la qualité des produits. En effet, les spectres sont le résultat d'une interaction rayonnement-matière. En plus de la spectroscopie en tant que méthode analytique, on peut envisager de recourir aussi à des analyses physicochimiques afin de faire une évaluation globale et détaillée sur la nature, la provenance et surtout label de qualité de l'huile d'olive.

Le deuxième objectif était de lier l'information spectroscopique à l'analyse statistique et chimiométrique, afin de trouver une explication chimique aux phénomènes observés dans les conditions d'obtention et de transformation au cours du temps.

Pour tracer un programme ambitieux, les conditions qui permettent d'améliorer les rendements aussi bien sur le plan quantitatif que qualitatif doivent être réunies par :

- la mise en place d'une politique de promotion des huiles d'olive
- le renforcement du soutien aux producteurs,
- la formation des différents intervenants dans la filière et vulgarisation des nouvelles techniques
- la labellisation et certification des produits de l'olivier en faisant appel aux compétences
- une organisation plus efficace de la filière et établissement de liens de coopération entre les oléiculteurs, les oléifacteurs, les circuits de commercialisation et encouragement des éventuels exportateurs

Références bibliographies

- [1] : Sébastien Veillet, « Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition et Innovation », l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, thèse de doctorat, juin 2010.
- [2] : k. Bouhadjra, « Etude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge », université Mouloud Mammeri, Tizi ousou, Faculté des science département de chimie, mémoire magister, 2011.
- [3] : Med Assad Allah MATALLAH, « Marche mondial des oléagineux », Institut National Agronomique (INA), Alger, mémoire magister,
http://www.memoireonline.com/08/08/1485/m_marche-mondial-des-oleagineux59.html », 2006
- [4] : Paulette Vanier , « Olive et huile d'olive »,
http://www.passeportsante.net/fr/Nutrition/EncyclopedieAliments/Fiche.aspx?doc=olives_nu, septembre 2007
- [5] : M. Naudet. « Manuel des corps gras », tome 1 Ed. technique et documentation Lavoisier, Paris, 1992.
- [6] : Elaboration d'une huile d'olive vierge. <http://www.denmatidalila.blogspot.com/> 2008.
- [7] : Hamida BENABID, « CARACTERISATION DE L'HUILE D'OLIVE ALGERIENNE Apports des méthodes chimiométriques », UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE INSTITUT DE LA NUTRITION, DE L'ALIMENTATION ET DES TECHNOLOGIES AGRO-ALIMENTAIRES (INATAA), thèse de doctorat en science ,2009.
- [8] : AFIDOL, « L'huile technique d'extraction »,
<http://www.afidol.org/content/13/22/>, association française interprofessionnelle de l'olive.
- [9] : C, Hamadi, « Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité », N^o141, 2006.
- [10] : Conseil oléicole international, « Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive », COI/T.15/NC n° 3/Rév. 6, Novembre 2011.
- [11] : « Composition de l'huile d'olive », <http://www.pertorqueo.com/fr/apprendre/huiledolive/52olive-oil-composition.html>.
- [12] : A, Karleskind, « Manuel des corps gras », tome 1, Lavoisier, Paris, 1992.
- [13] : « Acide gras », http://tarweb.minfin.fgov.be/itarbel_ext/docs/h0015an1_F.htm.
-

-
- [14]: S, Kmiecziak. S, Meziane. H, Kadi et R, Moussaoui , Oil extraction from olive foot cake with acide hexane; *Grasas y aceites*, 42(1), 246-249, 1991.
- [15] : A, Karleskind, « Manuel des corps gras », tome 1, Lavoisier, Paris, 1992.
- [16] : S, Meziane. R, Moussaoui, « Extraction de l'huile à partir du grignon d'olive avec une coupe pétrolière acidifiée », *J. Soc. Alger. Chim.*, 7 (2) : 46-50, 1997.
- [17] : Kerboua ; « Extraction de l'huile à partir du grignon d'olive avec une coupe pétrolière acidifiée », 2003
- [18] : Pelletier et Al, « Extraction de l'huile à partir du grignon d'olive avec une coupe pétrolière acidifiée », 1995.
- [19] : Hertog et al, 1995, Jialal et Devaraj, Mata et al, « Extraction de l'huile à partir du grignon d'olive avec une coupe pétrolière acidifiée », 1996.
- [20] : Reavan, Simons et Al, « Extraction de l'huile à partir du grignon d'olive avec une coupe pétrolière acidifiée », 1996.
- [21] : <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/90-olive-oil-and-cancer>
- [22]: W.F. McClure; *Near Infrared Spectroscopy, Spectroscopic techniques for Food Analysis*, ed R.H. Wilson; VCH Publishers. 1994
- [23]: K.H.Norris P.C. Williams; *Cereal Food World*. 1984 ,24 ,459.
- [24]: « SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IR-TF) »
<http://www.biophyresearch.com/ftir>
- [25]: Y. Roggo. (2000) Détermination de la qualité de la betterave sucrière par spectroscopie infrarouge et chimiométrie. Thèse de doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- [26] : D. Bertrand .Dufour, (2000) *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, TEC&DOC, paris.
- [27]: R .J. Barnes.M.S. Dhanoa .,S .J Lister.(1989), Standard normal variant transformation and Detrending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*.45, 772, 777.
- [28] : « Chimiométrie », www.emse.fr/~pbreuil/amv/chimiométrie2.PDF.
- [29] : Dominique Bertrand, « Ressources Chimiométrie »,
<http://www.csim.cnrs.fr/Chimiometrie.html>
-

[30] : Benloucif Ahlem, Zenkoufi Hassen, « reconnaissance de forme par réseau de neurones », université 08 mai 45, département informatique, Algérie, Guelma, mémoire Licence LMD, juin 2008.

[31] : Beghdouche Imen, Kharef Zahiya, « Etude de l'adultération de l'huile d'olive extra vierge par infrarouge a transformée de fourrier », université 08 mai 45, département de chimie, Algérie, Guelma, mémoire master 2 LMD, juin 2011

[32] : créateur de STATISTICA, « Modèles Linéaires/Non-Linéaires Avancés : Modèles PLS (Partial Least Squares) », <http://www.statsoft.fr/concepts-statistiques/modeles-partial-least-squares/modeles-partial-least-squares.htm>.
