

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**  
**Faculté des sciences de l'ingénieur**  
Département de Chimie Industrielle

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie des procédés

Dosage de la vitamine E dans les sous produits de raffinage  
de l'huile de soja et la valorisation de  $\alpha$ -tocophérol dans le  
polystyrène

par

**M<sup>elle</sup> HATTALI AHLEM**

Devant le jury composé de :

Mr.H.KHALAF	Professeur, USDB	Président
Mr.M.KHODJA	Maître de conférences, USDB	Examineur
Mr.Y.FOUDIL-CHERIF	Maître de conférences, USTHB	Examineur
Mr.S.MOULAY	Professeur, USDB	Rapporteur
M <sup>me</sup> .C.ZEDDAM	Chargé de cours, USDB	Co-rapporteur

Blida, septembre 2009

## Résumé

Notre travail a été basé en premier lieu sur la détermination des meilleures conditions opératoires pour le dosage par la HPLC de l' $\alpha$ -tocophérol (vitamine E) dans l'huile de soja brute et les sous produits de son raffinage.

Les résultats obtenus ont montré qu'il y a une perte appréciable de la vitamine E dans les sous-produits qu'il serait intéressant de les valoriser dans une optique économique et écologique.

Nous avons utilisé cette vitamine, qui a en plus de l'activité vitaminique un fort pouvoir antioxydant, comme additif dans le polystyrène. Cependant, les techniques d'analyses : la spectroscopie (IR et UV) et la viscosimétrie ont été utilisées pour étudier l'effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène.

## ABSTRACT

Our work was based primarily on determining the best operating conditions for HPLC assay of  $\alpha$ -tocopherol (vitamin E) in crude soybean oil and by-products of the refining process. The results showed that there is an appreciable loss of vitamin E in the sub-products, that it would be interesting to valorize them in an economic and ecological optic. Furthermore, we studied the behavior of some polystyrene films stabilized by the  $\alpha$ -tocopherol towards the UV radiation. Analytical techniques used such as FTIR allowed observing the formation of carbonyls as degradation products of polystyrene films. In the ultraviolet and with viscometry we could follow the variation in molecular weight of polystyrene in the degradation

## ملخص

ويستند عملنا في المقام الأول على تحديد أفضل الظروف التجريبية لفحص  $\alpha$ -توكوفيرول فيتامين (E) في زيت فول الصويا الخام ومنتجاته من عملية التكرير. وأظهرت النتائج وجود فقدان ملحوظ من فيتامين (E) في المنتجات الثانوية التي سيكون من المفيد لتقييمها في وجهة نظر اقتصادية. كما درسنا أيضا سلوك البوليسستيرين بوجود مضادات الأكسدة توكوفيرول تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية. و قد استخدمت تقنيات تحليلية مثل FTIR سمحت بمراقبة تشكيل مركبات الكربونيل الناجمة عن تدهور قطع البوليسستيرين. وبفضل التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية و viscometrie لرصد التغيرات في الوزن الجزيئي للبوليسستيرين بسبب تدهور.

## REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terminer ce travail.

Mes remerciements vont à mes encadreurs monsieur Sâad Moulay et Mlle Chafia Zeddami qui m'ont fait le grand honneur de suivre mon travail et qui ne m'ont ménagé aucun effort pour me guider et m'orienter. Leurs qualités humaines, leurs encouragements, leurs patiences, et la confiance qu'ils m'ont accordée et m'ont permis de réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur H.Khalaf, professeur à l'université Saad Dahleb de Blida pour avoir accepté d'examiner ce travail et qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen.

J'adresse mes sincères remerciements à :

- Monsieur M.Khodja, maître de conférences, à l'université Saad Dahleb, de Blida et Monsieur Y.Foudil-Cherif, maître de conférences, à l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene d' Alger d'avoir accepté aimablement d'être membres du jury et de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.
- Tout le personnel de l'unité UP5 de COGRAL en particulier Mr. Olmane et Mlle. Becheur, pour leurs disponibilités et bienveillance.
- Monsieur Guermouche, professeur à l'université USTHB d' Alger pour son aide précieuse.
- Madame Z.Bouhired, chargée de cours à l'université USTHB, Alger pour son aide et ses encouragements.

- Techniciens et Ingénieurs du laboratoire d'analyse physico-chimique de l'unité de production, Biotic, Sidal.
- Docteur N.Baba Ali pour son aide et ses encouragements.
- Tous les techniciens et ingénieurs du département chimie industrielle, université Saad Dahleb de Blida pour leur soutien pratique apporté durant mon travail.
- Tous les enseignants de chimie industrielle pour leurs conseils et leurs encouragements.

Que mes copines et mes collègues croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien et leurs encouragements particulièrement Amina et Nabila.

Je ne saurai oublier de remercier mes chers parents qui étaient toujours à mes côtés et m'ont tant aidée et soutenue. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Enfin, je souhaiterais exprimer mes remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont eu l'amabilité de m'aider et ont contribué à la réalisation de ce travail.

## Sommaire

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
SOMMAIRE	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
INTRODUCTION	13
1. HUILE DE SOJA	
1.1 Introduction	15
1.2 Composition de l'huile de soja	16
1.2.1 Composition en acides gras et en triglycérides	16
1.2.2 Constituants mineurs	17
1.3 Raffinage de l'huile de soja brute	18
1.3.1 Raffinage chimique	19
1.4 Sous-produits du raffinage chimique	22
1.4.1 Pâtes de démulagination	22
1.4.2 Pâtes de neutralisation (soapstocks)	22
1.4.3 Eaux de lavage	23
1.4.4 Terre de décoloration	23
1.4.5 Condensât de désodorisation	23
2. VITAMINE E	
2.1 Historique	24
2.2 Structure et description	24
2.3 Propriétés vitaminique et antioxydante	26
2.4 Caractéristiques physico-chimiques	27
2.5 Sources naturelles et métabolisme	30

2.5.1 Sources naturelles	30
2.5.2 Métabolisme	31
2.6 Production industrielle	32
2.6.1 Origine naturelle	32
2.6.2 Origine synthétique	32
2.7 Techniques d'analyse	32
2.8 Extraction de la vitamine E	33
3. MATERIAUX PLASTIQUES	
3.1 Les polymères plastiques	42
3.2 Les additifs	42
3.3 La migration des additifs du polymère	43
3.4 La dégradation des polymères	46
3.4.1 La photo-dégradation des polymères	46
4. MATERIELS ET METHODES	
4.1 Introduction	51
4.2 Appareillages et réactifs	52
4.2.1 Appareillages	52
4.2.2 Réactifs	53
4.3 Extraction de la matière grasse	54
4.3.1 Cas des pâtes de neutralisation	54
4.3.2 Cas des eaux de lavage	55
4.4 Procédés d'analyse de la vitamine E	56
4.4.1 Procédé avec saponification	56
4.4.2 Procédé direct	57
4.5 Etude de l'effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène	57
4.5.1 Préparation des films	57
4.5.2 Les différentes formulations Fi	57
4.6 Techniques instrumentale d'analyse utilisées	59
4.6.1 Méthodes chromatographiques	59
4.6.2 Méthodes spectroscopiques	62
4.6.3 Etude viscosimétrique	63

5. RESULTATS ET DISCUSSION	
5.1 Caractérisation de la matière grasse extraite des sous-produits de raffinage de l'huile de soja	65
5.2 Identification et caractérisation du produit d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol	66
5.2.1 Caractérisation par CCM	66
5.2.2 Caractérisation par UV/Visible	66
5.2.3 Caractérisation par IRTF	67
5.2.4 Caractérisation par CLHP	70
5.3 Dosage de la vitamine E par la CLHP	70
5.3.1 Choix du procédé d'extraction de la vitamine E	71
5.3.2 Choix du mode de détection (UV/Fluorescence)	76
5.4 Effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène	79
5.4.1 Effet de la forme de la vitamine E	79
5.4.2 Effet de l'épaisseur du film plastique	93
5.4.3 Effet d'un absorbeur UV (DMA)	99
5.4.4 Effet des rayonnements UV	101
CONCLUSION	106
Liste des symboles et des abréviations	108
Annexes	
Annexes A	111
Annexes B	112
Annexes C	115
Annexes D	119
REFERENCES	123



## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 :	Schéma descriptif des différentes étapes de raffinage de l'huile comestible et les sous-produits.	20
Figure 2.1 :	Les structures chimiques de base des tocophérols et des tocotriénols.	25
Figure 2.2 :	Spectre infrarouge de $\alpha$ - tocophérol.	28
Figure 2.3 :	Spectre infrarouge de l'acétate de dl- $\alpha$ - tocophérol.	29
Figure 2.4 :	Les différentes méthodes d'extraction de la vitamine E.	34
Figure 2.5 :	Chromatogrammes CPG et CG-MS de la vitamine E.	37
Figure 2.6 :	Chromatogrammes CLHP des tocophérols standards.	41
Figure 2.7 :	Chromatogrammes CLHP des tocophérols extraits de la margarine.	41
Figure 4.1 :	Schéma d'extraction de la vitamine E de la matière grasse et dosage par CLHP.	52
Figure 4.2 :	Cuve de chromatographie sur couche mince.	60
Figure 4.3 :	La plaque de développement de CCM	60
Figure 5.1 :	Spectre UV-VIS de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans l'éthanol.	66
Figure 5.2 :	Spectre UV-VIS du produit de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans l'éthanol.	67
Figure 5.3 :	Spectre IRTF de l'acétate de dl- $\alpha$ - tocophérol.	68
Figure 5.4 :	Spectre IRTF du produit de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol (le dl- $\alpha$ -tocophérol).	69
Figure 5.5 :	Chromatogramme CLHP de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans le méthanol.	70
Figure 5.6 :	Chromatogramme CLHP du produit d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans le méthanol.	70

Figure 5.7 :	Chromatogrammes CLHP (condition opératoire N°1) de la MG dissoute dans le 2-propanol et extraite de : a. Huile brute ; b. Eaux de lavage ; c. Pâtes de neutralisation ; d. Condensât de désodorisation.	72
Figure 5.8 :	Chromatogrammes CLHP obtenus avec les conditions opératoire N°1 dans le cas des insaponifiables de la MG issue de : a. Huile brute ; b. Eaux de lavage ; c. Pâtes de neutralisation ; d. Condensât de désodorisation.	73
Figure 5.9 :	Chromatogrammes CLHP (condition opératoire N°2) de la MG dissoute dans le 2-propanol et extraite de : a. Huile brute ; b. Eaux de lavage ; c. Pâtes de neutralisation ; d. Condensât de désodorisation.	77
Figure 5.10 :	Spectres IRTF des films en PS sans additifs d'épaisseur de 200 $\mu\text{m}$ avant et après les essais de la photodégradation UV.	80
Figure 5.11 :	Spectres IRTF des films en PS sans et avec dl- $\alpha$ -tocophérol d'épaisseur de 200 $\mu\text{m}$ avant et après les essais de la photodégradation UV.	83
Figure 5.12 :	Spectres IRTF des films en PS sans et avec acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol d'épaisseur de 200 $\mu\text{m}$ avant et après les essais de la photodégradation UV.	85
Figure 5.13 :	Spectres UV des filtrats des trois films ( $F_{\text{témoin}}$ , $F_1$ et $F_2$ ).	87
Figure 5.14 :	Evolution d'absorbance des filtrats correspondant aux trois films ( $F_{\text{témoin}}$ , $F_1$ et $F_2$ ), soumis à la photodégradation UV.	88
Figure 5.15 :	Spectres UV du polystyrène récupéré avant et après les essais de la photodégradation UV.	91
Figure 5.16 :	Effet d'irradiation UV sur le polystyrène	93
Figure 5.17 :	Spectres IRTF des films en polystyrène (d'épaisseur 45 $\mu\text{m}$ ) avant et après les essais de photodégradation UV.	95
Figure 5.18 :	Evolution de l'absorbance des bandes IRTF caractéristiques au film en polystyrène sans additif soumis aux essais de la photodégradation UV.	96

Figure 5.19 :	Evolution de l'absorbance des bandes IRTF caractéristiques au film en polystyrène avec dl- $\alpha$ -tocophérol soumis aux essais de photodégradation UV.	98
Figure 5.20 :	Spectres IRTF du film en polystyrène avec DMA avant et après les essais de la photodégradation UV.	100
Figure 5.21 :	Spectres IRTF du film en (polystyrène+ dl- $\alpha$ -tocophérol +DMA) avant et après les essais de photodégradation UV.	102
Figure 5.22 :	Spectres IRTF du film en polystyrène avec dl- $\alpha$ -tocophérol (d'épaisseur 500 $\mu$ m) avant et après les essais de photodégradation UV.	103
Figure 5.23 :	Spectres IRTF du film en polystyrène avec dl- $\alpha$ -tocophérol (d'épaisseur 500 $\mu$ m) avant et après 6 mois soumis à l'abri de la lumière.	103
Tableau 1.1	Composition moyenne en acides gras (AG) pour 100g d'huile de soja.	16
Tableau 1.2	Composition en triglycérides pour 100 g d'huile de soja.	17
Tableau 1.3	Constituants mineurs dans 100g d'huile de soja.	18
Tableau 1.4	Composition centésimale d'huile de soja avant et après le raffinage.	19
Tableau 2.1	Les différentes structures des isomères des tocophérols et tocotriénols.	26
Tableau 2.2	L'équivalent d'une unité internationale (UI) en vitamine E.	26
Tableau 2.3	Les groupements fonctionnels de $\alpha$ - tocophérol.	28
Tableau 2.4	Les groupements fonctionnels de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol.	28
Tableau 2.5	Les maxima d'absorption de la vitamine E dans UV; éthanol comme solvant.	29
Tableau 2.6	Sensibilité de la vitamine E à divers agents de dégradation.	30
Tableau 2.7	Teneurs en vitamine E de quelques produits alimentaires.	31

Tableau 2.8	Pourcentages de tocochromanol après saponification à chaud des lipides extraits par trois méthodes.	35
Tableau 2.9	Comparaison des teneurs de $\alpha$ -tocophérol et d'acide linoléique (en mg /100 g d'aliment) dans deux types d'huile de tournesol.	38
Tableau 2.10	Quantités des tocophérols obtenues par dosage (expérimentales) et par calcul théorique (modèle mathématique).	39
Tableau 2.11	Longueurs d'ondes d'excitation et d'émission pour la fluorescence.	40
Tableau 2.12	Les quantités en (mg) de la vitamine E (en $\alpha$ , $\gamma$ , $\delta$ tocophérol et acétate de $\alpha$ -tocophérol) contenu dans 100 g de quelques aliments étudiés.	40
Tableau 4.1	Formulation de films plastiques préparés.	58
Tableau 4.2	Les différents cas de dosage de la vitamine E par la CLHP.	62
Tableau 5.1	Les groupements fonctionnels de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol.	68
Tableau 5.2	Les groupements fonctionnels de dl- $\alpha$ -tocophérol.	69
Tableau 5.3 :	Quantité de $\alpha$ -tocophérol dans 100g de matière grasse.	74
Tableau 5.4	Temps de rétention de dl- $\alpha$ -tocophérol obtenu avec les deux conditions opératoires.	76
Tableau 5.5	Quantité de dl- $\alpha$ -tocophérol dans 100 g d'échantillon.	78
Tableau 5.6	Les bandes IRTF caractéristiques du polystyrène	81
Tableau 5.7	Poids moléculaires du polystyrène récupéré des films $F_{\text{témoin}}$ , $F_1$ et $F_2$ , après les essais de la photodégradation UV.	92
Tableau 5.8	Taux de régression de l'absorbance des bandes IRTF caractéristiques de dl- $\alpha$ -tocophérol.	104

## INTRODUCTION

Toute industrie agroalimentaire veille à présenter aux consommateurs des produits de qualité. Des mécanismes de contrôle sont mis en place à cet effet, pour vérifier les défaillances tout au long de la chaîne de production et d'y remédier avant que le produit fini ne soit destiné à la commercialisation. Tel est l'objectif de l'unité UP5 de l'entreprise des corps gras COGRAL (ex ENCG).

Le raffinage de l'huile s'effectue suivant des étapes bien définies visant à éliminer les substances présentes naturellement dans l'huile et pouvant modifier ces propriétés organoleptiques (goût, odeur forte, couleur foncée). C'est ainsi que la neutralisation avec l'hydroxyde de potassium permet de réduire l'acidité de l'huile due à la démucilagination par l'acide phosphorique. La décoloration confère à l'huile une limpidité meilleure en éliminant les pigments naturels et les composés d'origine oxydative. La désodorisation élimine les substances odorantes volatiles : les aldéhydes, les cétones, stéroles, vitamine E etc.

Bien que ces étapes offrent une huile de qualité appréciable par le consommateur, elles produisent cependant des sous-produits qu'il serait intéressant de les valoriser dans une optique économique et écologique.

C'est avec cette vision que nous avons effectué notre étude qui consiste en l'extraction de la vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol) à partir des sous-produits de raffinage de l'huile de soja (pâtes de neutralisation, eau de lavage, et distillat de désodorisation). Cette vitamine qui a en plus de l'activité vitaminique, un fort pouvoir antioxydant.

Les antioxydants sont ajoutés aux polymères plastiques pour garder leurs propriétés chimiques et physico-chimiques durant le procédé de fabrication et

sous les conditions d'utilisation (exemple : emballages alimentaires, pharmaceutique et cosmétiques).

A cet effet, il est préférable d'utiliser des additifs naturels pas dans une optique de substitution des produits synthétiques, mais juste pour réduire les risques sur le plan sécurité alimentaire.

Le travail réalisé a été basé sur une étude bibliographique qui nous a permis de définir les protocoles d'extraction et de dosage de la vitamine E (tocophérol) par CLHP. Préparation de l'étalon dl- $\alpha$ -tocophérol par hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol. Pour son identification et caractérisation nous avons fait appel à des techniques chromatographiques (CCM et CLHP) et spectroscopiques (UV-Visible et IRTF). Et enfin, une étude du pouvoir antioxydant de la vitamine E dans le polystyrène sous l'effet des rayonnements UV.

# CHAPITRE I

## HUILE DE SOJA

### 1.1 Introduction

L'huile de soja représente environ le tiers de l'ensemble de la production mondiale d'huile végétale et demeure la denrée la plus importante [1]

Dans la pratique, l'huile de soja est produite par extraction au solvant. Les principes et pratiques de l'extraction au solvant n'ont quasiment pas changé depuis leur première application commerciale au début du vingtième siècle. Les innovations les plus récentes se sont traduites par un accroissement considérable de la taille des usines (une capacité de 2000 à 4000 tonnes/jour est aujourd'hui tout à fait courante) et de sensibles améliorations en matière de conservation énergétique [2].

Une grande attention est portée, depuis plusieurs années, sur l'optimisation du raffinage des huiles brutes afin de répondre de mieux en mieux aux exigences des consommateurs tant au plan de la nutrition qu'au plan de la sécurité sanitaire. Le cahier des charges classique pour une huile raffinée est le suivant [2]:

- ❖ Préservation des acides gras poly-insaturés,
- ❖ Absence d'isomères *trans*,
- ❖ Teneurs élevées en tocophérols,
- ❖ Absence de contaminants.
- ❖

Afin de produire une huile de soja de haute qualité, certains principes fondamentaux doivent être observés. Beaucoup de problèmes de l'huile de soja sont directement liés à des techniques de manutention ou de fabrication [3].

## 1.2 Composition de l'huile de soja

L'huile de soja brute est constituée d'un mélange de constituants majeurs (acides gras et triglycérides), et mineurs (les insaponifiables).

### 1.2.1 Composition en acides gras et en triglycérides

La composition moyenne en acides gras et la structure triglycérique sont données dans les Tableaux 1.1 et 1.2, respectivement [4].

La teneur en acides gras insaturés de l'huile de soja étant très élevée, les molécules de triglycérides contiennent au moins deux acides gras insaturés et les glycérides di et tri-saturés sont pratiquement absents ou en très faibles quantités. L'huile de soja est donc très sensible à l'oxydation [4].

Tableau 1.1 : Composition moyenne en acides gras (AG) pour 100 g d'huile de soja.

Composants acides (AG)	%
Saturés :	
Acide palmitique	0,1
Acide stéarique	10,3
Acide arachidique	3,8
Insaturés	
Acide palmitoléique	0,2
Acide oléique	22,8
Acide linoléique	51,0
Acide linoléinique	6,8



Tableau 1.2 : Composition en triglycérides pour 100g d'huile de soja.

Structure triglycérique	%
SSS (AG saturé, AG saturé, AG saturé)	0,07
SUS (AG saturé, AG insaturé, AG saturé)	5,2
USS (AG insaturé, AG saturé, AG saturé)	0,4
USU (AG insaturé, AG saturé, AG insaturé)	0,7
UUS (AG insaturé, AG insaturé, AG saturé)	35,0
UUU (AG insaturé, AG insaturé, AG insaturé)	58,4

### 1.2.2 Constituants mineurs

Le Tableau 1.3 indique les constituants mineurs de l'huile de soja dont certains doivent être éliminés obligatoirement durant le raffinage. Il s'agit de :

- ❖ Les phosphatides : Les phosphatides sont des substances naturellement présentes dans la plupart des huiles végétales où elles sont considérées comme des impuretés. Ils ont une structure semblable à celles des triglycérides sauf que l'un des acides gras est remplacé par un composé phosphoré; le radical « acide phosphorique » est estérifié à la choline « lécithine » ou à l'éthanolamine « céphalines ».
- ❖ Les traces métalliques telles que le fer et le cuivre.

Toutefois, il faut veiller à ce que la perte des antioxydants et les tocophérols soit la plus faible possible [5].

Tableau 1.3 : Constituants mineurs dans 100g d'huile de soja.

Nature des constituants mineurs	%
Phosphatides	1,6-2,5
Substances insaponifiables	1,6
Stérols	0,33
Tocophérols	0,15-0,21
Hydrocarbure (squalène)	0,014
Acides gras	0,3-0,7
Métaux	
Fer	1-3*
Cuivre	0,03-0,05*

\* En ppm.

### 1.3 Raffinage de l'huile de soja brute

L'huile de soja brute extraite des graines de soja nécessite un raffinage qui lui confère des caractéristiques organoleptiques meilleures. Les différents procédés de raffinage sont [1, 5,6]:

- raffinage chimique (procédé classique).
- raffinage physique.
- raffinage sur miscella.
- procédé Pelerin-Zenith.

Afin de replacer le raffinage de l'huile de soja dans son contexte, il est utile de comparer les compositions moyennes de l'huile de soja brute et raffinée (Tableau 1.4) [6]. Hormis les triglycérides, la réduction des pourcentages des constituants met en évidence l'intérêt accordé au raffinage chimique, le procédé le plus utilisé parmi ceux indiqués précédemment.

Tableau 1.4: Composition centésimale d'huile de soja avant et après le raffinage.

Constituants	% de l'huile brute	% de l'huile raffinée
Triglycérides	95-97	99
Phosphatides	1,6-2,5	0,003-0,045
Substances insaponifiables	1,6	0,3
Stérols	0,33	0,13
Tocophérols	0,15-0,21	0,11- 0,18
Hydrocarbure (squalène)	0,014	0,01
Acides gras	0,3-0,7	<0,05
Métaux		
Fer	1-3*	0,03*
Cuivre	0,03-0,05*	0,02-0,06*

\* En ppm

### 1.3.1 Raffinage chimique

Le raffinage schématisé par la figure 1.1 est basé sur des procédés physico-chimiques dont les opérations essentielles sont [4-7] :

- la neutralisation
- la décoloration
- la désodorisation

#### 1.3.1.1 Neutralisation

L'étape de neutralisation comprend la démucilagination, l'opération de neutralisation proprement dite, le lavage et le séchage de l'huile [4-7].

##### ❖ Démucilagination

C'est l'élimination des phospholipides non hydratables. L'opération consiste à traiter l'huile à raison de 0,1 à 0,2 % de  $H_3PO_4$  concentré à 85% à une température comprise entre 80 et 90 °C, pendant 5 à 30 mn. Le précipité obtenu riche en phospholipides non hydratables est éliminé par décantation ou par centrifugation [4-7].

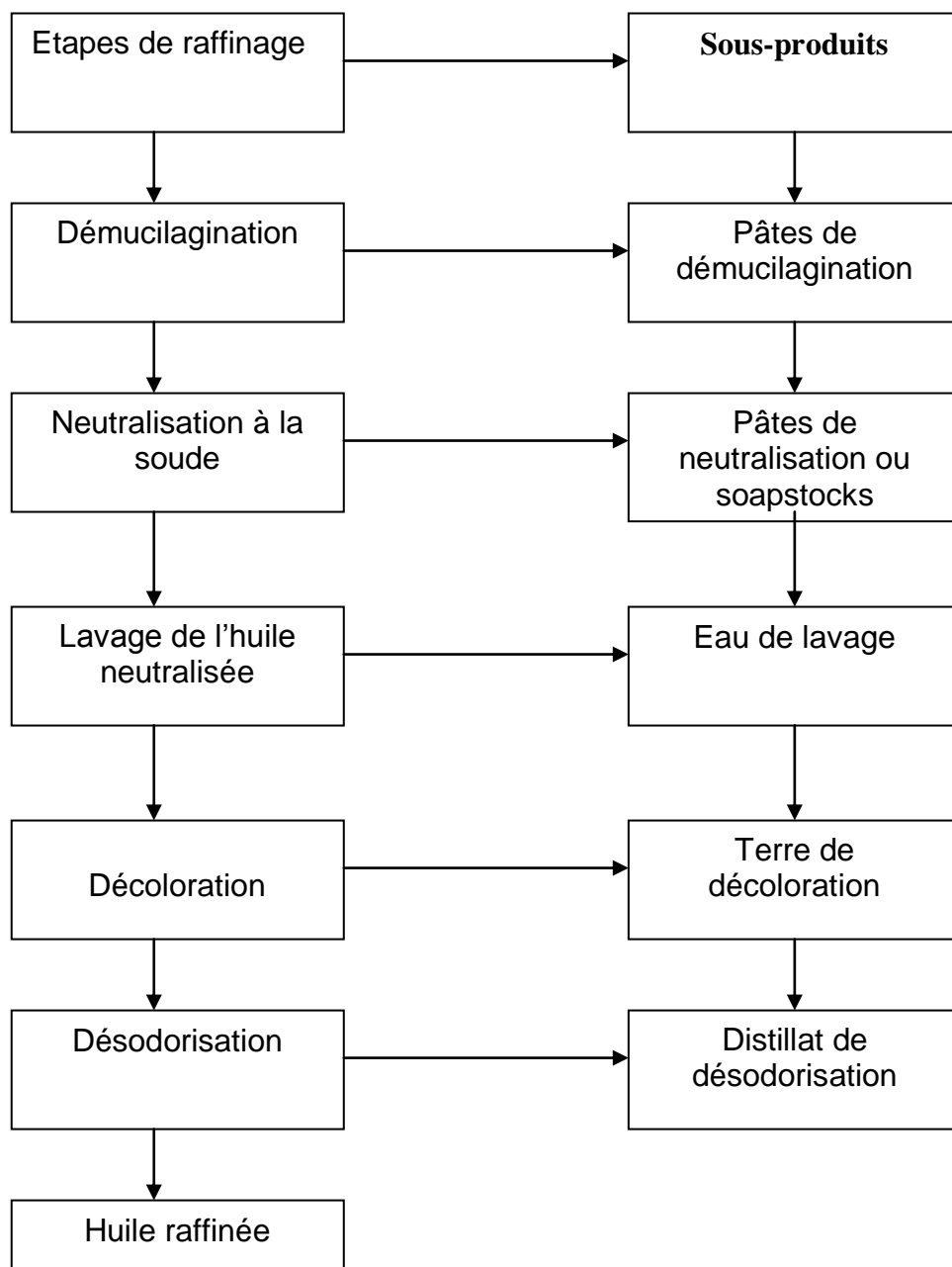


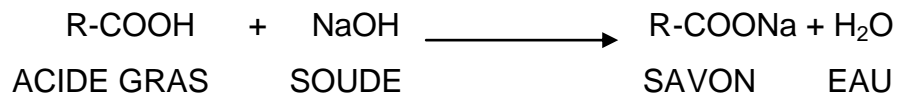
Figure 1.1 : Schéma descriptif des différentes étapes de raffinage de l'huile comestible et les sous-produits.

#### ❖ Hydratation

L'hydratation consiste à éliminer les phospholipides hydratables de l'huile de soja brute. Cette dernière doit être chauffée de 60 à 80 °C et mélangée avec l'eau douce ou déminéralisée à raison de 1 à 3 % de la quantité d'huile [4-7].

#### ❖ Neutralisation

Les acides gras libres sont éliminés par un processus acido-basique faisant appel à une base forte NaOH [4-7] :



Les sous produits de cette étape sont les pâtes de neutralisation (soapstock) [4-7].

#### ❖ Lavage et séchage de l'huile

Après la séparation des pâtes de neutralisation, l'huile subit un lavage à l'eau chaude de manière à éliminer les traces de savon.

L'opération est réalisée en utilisant une quantité d'eau de l'ordre de 10 à 15 % du poids total de l'huile à une température de 95 °C environ. Deux lavages au maximum sont nécessaires. L'huile, ainsi lavée, subit un séchage sous vide à une pression résiduelle de 65 mmHg et à température environ 90 °C [4-7].

#### 1.3.1.2 Décoloration

La décoloration est effectuée par incorporation de terre décolorante (Bentonite) à raison de 0,6 à 0,9 % en masse d'huile de soja. Le processus basé sur une adsorption, permet de retenir toutes les substances colorantes, ce qui confère à l'huile un aspect très clair [4 - 7].

### 1.3.1.3 Désodorisation

L'opération de désodorisation, aussi connue sous le vocable d'entraînement à la vapeur, consiste à injecter de la vapeur sèche dans l'huile maintenue sous vide à un intervalle de pression de 1 à 6 mm Hg et une température comprise entre 210 et 274 °C [4-8].

À la fin de cette opération, l'huile est exempte de peroxyde, présente une faible acidité et des propriétés organoleptiques conformes aux normes ISO [9].

## 1.4 Sous-produits de raffinage chimique

Chaque étape du raffinage vise à éliminer des substances bien déterminées, appelées sous-produits. Ces derniers représentent les pâtes de démulcination, les pâtes de neutralisation, les eaux de lavage, les terres provenant de la décoloration et le condensât de désodorisation; contenant de l'huile neutre perdue, les produits éliminés, des résidus de substances de traitement ( $H_3PO_4$ ,  $H_2O$ ,  $NaOH$ ,...) et les terres décolorantes [4-7].

### 1.4.1 Pâtes de démulcination

Elles sont éliminées au cours du premier traitement que subit l'huile, composées essentiellement de phospholipides dont une partie est appelée « lécithines ». Cette substance est largement utilisée comme émulsifiant pour la margarine et d'autres produits alimentaires [4-7].

### 1.4.2 Pâtes de neutralisation (soap stocks)

Elles contiennent les savons formés par la neutralisation des acides gras libres de l'huile brute, une partie des matières colorantes, des phospholipides résiduels et une assez grande proportion d'huile neutre [4-7].

#### 1.4.3 Les eaux de lavage

Elles contiennent, en plus des produits à éliminer (savon, soude, traces des métaux et autres impuretés), une quantité notable d'huile neutre. Ce qui exige un traitement de l'effluent [4-7].

#### 1.4.4 Terre de décoloration

Au cours de la filtration qui suit l'étape de la décoloration, le liquide traverse la paroi poreuse (le filtre) à la surface de laquelle se dépose le solide (la terre décolorante) en une couche plus ou moins épaisse appelée « gâteau de filtration ». Elle contient des colorants naturels (chlorophylles, caroténoïdes,..), des produits toxiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, des phospholipides, savon résiduel, des traces métalliques, et une certaine quantité d'huile neutre [4-7].

#### 1.4.5 Condensât de désodorisation

Le condensât de désodorisation contient des acides gras libres, des tocophérols, des stérols, des esters de stérols et les résidus de pesticides et mycotoxines [4,5,7-10].

## CHAPITRE 2

### VITAMINE E

#### 2.1 Historique

En 1922, deux chercheurs de l'université de Californie, Herbert Evans et Katherine Bishop, découvrirent dans la laitue et le germe de blé un facteur alimentaire soluble dans les graisses qui semblait essentiel à la reproduction des rats. Ils donnèrent à cette substance le nom de facteur « x ». Six ans plus tard, ils étaient convaincus qu'il s'agissait d'une nouvelle vitamine qu'ils baptisèrent « vitamine E » [11,12].

En 1936, H. Evans parvint à isoler des cristaux de la vitamine E et la nomma « tocophérol » du grec Tokos « progéniture » et pherein « porter » [11,12].

En 1938, un chimiste suisse, Paul Karrer, parvint à synthétiser la vitamine E. En 1968, le Food and Nutrition Board of National Research Council des Etats-Unis reconnaît la vitamine E comme vitamine de fertilité [11,12].

#### 2.2 Structure et description

La vitamine E ou tocophérol est soluble dans les graisses. Elle est constituée d'un mélange de plusieurs tocophérols, très largement répandus dans les produits d'origines animale et végétale et dont le plus important est l' $\alpha$ -tocophérol [13-15].

La vitamine E est un terme générique qui désigne deux types de substances : tocophérols et tocotriénols, qu'on trouve à l'état naturel. Les premiers ont une terminaison phytyle saturée (il s'agit d'une chaîne à 13 atomes de carbones aux quels sont attachés des atomes d'hydrogène ou des groupements méthyle. Par contre, les tocotriénols présentent trois insaturations au niveau de la chaîne linéaire



à 13 atomes de carbones. La figure 2.1 illustre la structure développée des tocophérols et tocotriénols et le tableau 2.1 présentent les différentes structures des isomères des tocophérols et tocotriénols [16-20].

Les tocophérols sont les plus abondants dans les aliments riches en matière grasse. Ils sont constitués de 4 isomères nommés ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) en fonction du nombre des groupements méthyle et leur position sur le noyau chromane [16-20].

Chaque isomère possède à son tour 8 stéréo-isomères différents, puisqu'il possède 3 centres chiraux en C2, C4' et C8'. L' $\alpha$ -tocophérol, par exemple, peut avoir les structures *RRR*, *RSR*, *RRS*, *RSS*, *SRR*, *SSR*, *SRS* et *SSS*. Parmi celles-ci, le seul stéréoisomère retrouvé dans la nature est le (2*R*, 4*R*, 8'*R*)- $\alpha$ -tocophérol, c'est-à-dire le *RRR*- $\alpha$ -tocophérol. Il en va de même pour les autres tocophérols, il existe donc 32 stéréoisomères dans la famille des tocophérols. Dans le commerce, la vitamine E se présente généralement soit sous la forme de *RRR*- $\alpha$ -tocophérol, le stéréoisomère naturel, soit sous une forme synthétique, appelée *all-racemic*- $\alpha$ -tocophérol ou *all-rac*- $\alpha$ -tocophérol, qui est un mélange en quantités à peu près égales des 8 stéréoisomères de l' $\alpha$ -tocophérol.

De plus, la vitamine E peut exister soit sous forme non estérifiée, soit, plus fréquemment, sous forme estérifiée. Les esters de la vitamine E s'obtiennent par estérification du groupement hydroxyle en position 6 du cycle chromanol avec de l'acide actique, ou encore avec de l'acide succinique, de l'acide nicotinique ou de l'acide phosphorique. Ces formes estérifiées ont l'avantage d'être plus stables et moins sensibles à l'oxydation [21-23].

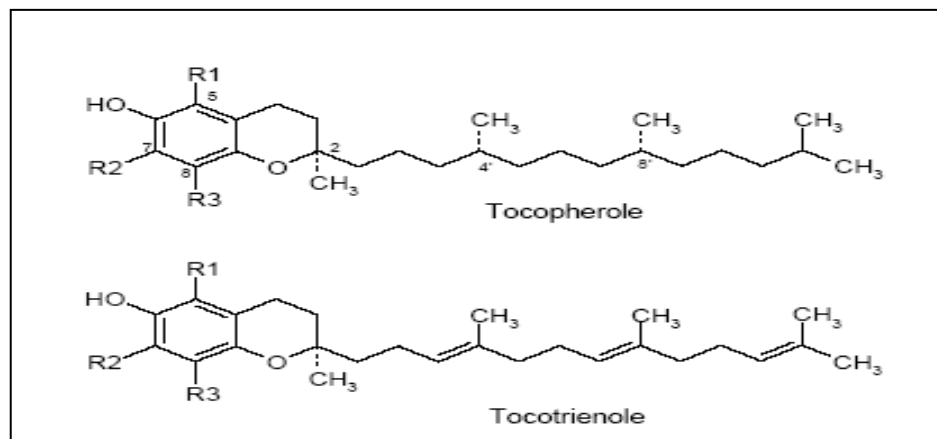


Figure 2.1 : Les structures chimiques de base des tocophérols et des tocotriénols.

Tableau 2.1 : Les différentes structures des formes de la vitamine E.

Forme de la Vitamine E	R1	R2	R3
$\alpha$ --tocophérol	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\beta$ --tocophérol	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
$\gamma$ --tocophérol	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\delta$ --tocophérol	H	H	CH <sub>3</sub>

### 2.3 Propriétés vitaminique et antioxydante

L'activité vitaminique décroît à partir de la forme  $\alpha$  et devient presque nulle dans la forme  $\delta$ . Quant à l'activité antioxydante, elle atteint le maximum sous la forme  $\delta$  et décroît dans les formes  $\beta$  et  $\alpha$  sans toutefois disparaître [24,25].

Ainsi, l'activité vitaminique est classée dans l'ordre suivant :  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ , et l'activité antioxydante est évolue dans le sens inverse :  $\alpha < \beta < \gamma < \delta$ .

L'activité vitaminique se mesure en unité internationale (UI). La première (UI) a été établie sur la vitamine E synthétique [19,26]. Le tableau.2.2 regroupe les correspondances entre l'unité internationale UI et quelques constituants de la vitamine E.

Tableau 2.2 : L'équivalent d'une unité internationale (UI) en vitamine E [26].

Quantité en mg	
1	d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol.
0,909	de dl- $\alpha$ -tocophérol.
0,735	d'acétate d- $\alpha$ -tocophérol.
0,671	de d- $\alpha$ - tocophérol.
1,75	de d- $\beta$ -tocophérol.
7	de d- $\gamma$ -tocophérol.

Les tocophérols constituent aussi bien *in vivo* qu'à *in vitro*, d'excellents antioxydants. Ils agissent essentiellement au niveau des membranes.

Le  $\alpha$ -tocophérol intervient comme donneur d'hydrogène permettant la formation d'hydroperoxydes ou de produits stables en transformant en quinone [23]. Les bénéfices de cette protection anti-radicalaire ont été étudiés et démontrés dans de nombreux domaines thérapeutiques : (ophtalmologie, neurologie, hématologie...) [20,27]. Pratiquement, les tocophérols présents en faibles quantités dans les graisses sont capables de prévenir ou de retarder l'oxydation de ces graisses et éventuellement, de détruire les peroxydes formés [23].

Il a été démontré que le  $\alpha$ -tocophérol et le  $\gamma$ -tocophérol jouent un rôle critique dans la lutte contre le cancer et les maladies cardiovasculaires, et cela en bloquant efficacement le processus d'inflammation [28].

Les polluants de la couche atmosphérique, l'ozone et l'oxyde nitrique sont susceptibles d'engendrer des maladies. Il a été démontré que le  $\gamma$ -tocophérol est le plus efficace dans la neutralisation des effets néfastes de l'ozone et l'oxyde nitrique [18,29,30].

Par ailleurs, La synergie entre la vitamine E et la vitamine C présentent dans les aliments, réduit la formation d'un polluant à caractère très cancérigène (les nitrosamines). La vitamine E, particulièrement le  $\gamma$ -tocophérol, peut réduire les dommages pulmonaires produits par la fumée de la cigarette [18,29,30,31].

#### 2.4. Caractéristiques physico-chimiques

A température ambiante, les tocophérols ont un aspect huileux et une couleur ambrée. Le tocophérol libre, tout comme son ester acétate est insoluble dans l'eau, par contre ils sont solubles dans les graisses et les solvants organiques (éther, acétone, chloroforme, méthanol, éthanol...) [18,32].

Les bandes d'absorption des groupements fonctionnels de tocophérol et d'acétate de tocophérol sont présentés par les spectres infrarouges illustrées par les figures 2.2 et 2.3.

Tableau 2.3 : Les groupements fonctionnels de  $\alpha$ -tocophérol [33].

Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Groupements fonctionnels
3472	O H (dans $\phi$ —OH)
2965	C — H (dans CH <sub>3</sub> )
1380	O H (dans $\phi$ —OH)
1260	OH (dans $\phi$ —O H)

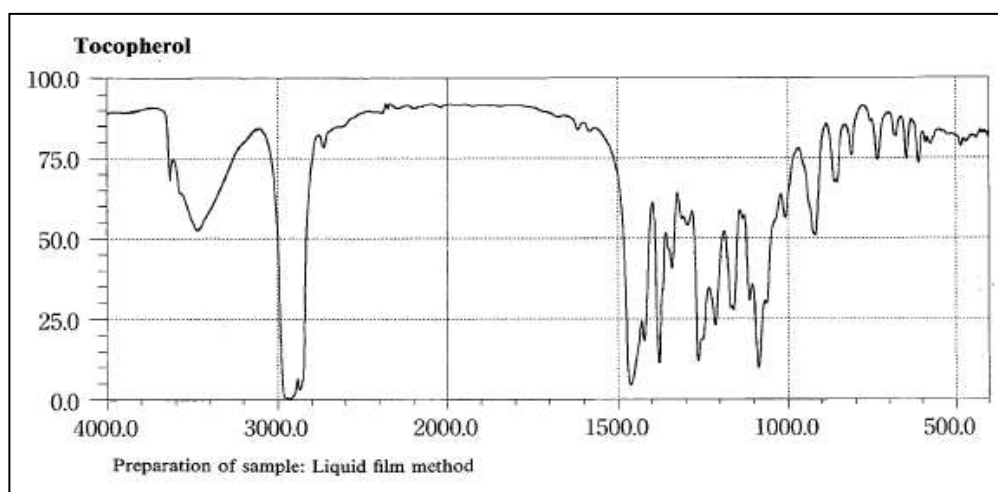


Figure 2.2 : Spectre d'infrarouge de  $\alpha$ -tocophérol [34].

Tableau 2.4 : Les groupements fonctionnels de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol [34].

Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Groupements fonctionnels
2924	C — H (dans CH <sub>3</sub> )
2854	C — H (dans $\phi$ —C H <sub>3</sub> )
1758	C= O
1575	C = C (noyau benzénique)
1208	C— O (dans CH <sub>3</sub> COOR)
725	C — H (dans CH <sub>2</sub> )

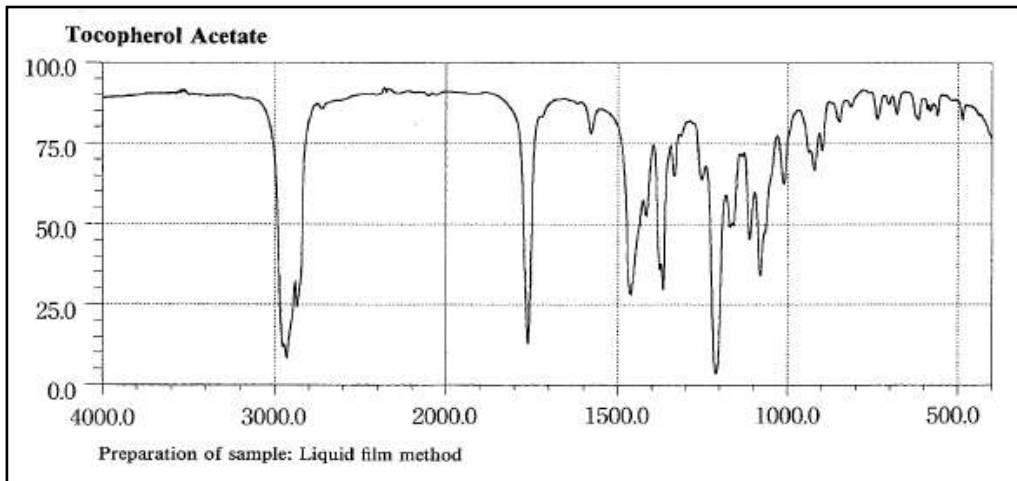


Figure 2.3. Spectre d'infrarouge d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol [34].

Les tocophérols absorbent en lumière UV à des longueurs d'ondes comprises entre 292 nm et 298 nm. L'estérification du groupement phénolique déplace le maximum d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde [11,17, 35]. Le tableau 2.5 donne une idée sur les maxima d'absorption des différents isomères de la vitamine E dans l'éthanol.

Tableau 2.5 : Les maxima d'absorption de la vitamine E dans UV; éthanol comme solvant [11].

Vitamine E	$\lambda_{\max}$ (nm)
$\alpha$ - tocophérol	292
$\beta$ - tocophérol	297
$\gamma$ - tocophérol	298
$\delta$ - tocophérol	298
$\alpha$ - tocotriénol	292
$\beta$ - tocotriénol	296
$\delta$ - tocotriénol	292
Acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol	284

Les tocophérols résistent aux basses températures et ne se cristallisent qu'à une température de  $-35$  °C. Ils sont sensibles aux agents d'oxydation comme l'ozone, le permanganate, l'acide per benzoïque, le nitrate d'argent, le chlorure ferrique et le chlore [36].

Tableau 2.6 : Sensibilité de la vitamine E à divers agents de dégradation [18,26,36-38].

	Chaleur seule	oxygène	Radiation (visible et UV)	Effet du pH		
				neutre	acide	base
Vitamine E	-	++	- +	-	-	-

(-) très peu sensible

(- +) peu sensible.

(++) très sensible.

## 2.5 Sources naturelles et métabolisme

### 2.5.1 Sources naturelles

L'apport en vitamine E est très important dans les huiles alimentaires végétales et quelques aliments (sardine, amandes) où elle est présentée le plus souvent, sous forme de tocophérols; elle évite le rancissement des aliments gras (beurre, margarine). Le tableau 2.7 donne des teneurs en vitamine E de quelques produits alimentaires [11,13,18,39,40].

Tableau 2.7 : Teneurs en vitamine E de quelques produits alimentaires.

Aliments	Teneur en mg d' $\alpha$ -tocophérol pour 100 g d'aliment
Huiles végétales	
Germe de blé	160
Tournesol	60
Soja	20
Olive	10
Aliment d'origine animale	
Margarines	15-40
Sardines sauce tomate	5
Oeuf dur	1
Fruit, légumes et apparentés	
Germe de blé	149
Pistaches	6
Laitue	0,5
Tomate fraîche	0,5

### 2.5.2 Métabolisme

Comme le corps humain ne peut pas produire la vitamine E dont nous avons besoin, celle ci doit être apportée en permanence par l'alimentation [12].

La vitamine E administrée par voie orale en quantité modérée est véhiculée par les lipoprotéines du plasma, et dans une moindre mesure par les globules rouges. Elle est absorbée au niveau de l'intestin et stockée dans le tissu adipeux et le foie. On peut retrouver les tocophérols dans les selles et dans les urines, mais seulement lorsque l'on fait absorber des doses considérables de vitamine E [11,18,41].

## 2.6 Production industrielle

### 2.6.1 Origine naturelle

L'huile de soja constitue la première source pour la production de vitamine E d'origine naturelle. Le condensât de désodorisation est la source principale de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\gamma$ -tocophérols. Ces mélanges de tocophérols constituent des antioxydants de qualité alimentaire de plus en plus recherchée, où peuvent être convertis en vitamine E [42].

Le condensât est soumis à des processus supplémentaires, y compris l'extraction par solvant, la neutralisation et la précipitation. Les tocophérols sont purifiés en outre et subissent la séparation par distillation moléculaire sous haute température (>200 °C).

Les tocophérols mixtes naturels sont utilisés presque exclusivement comme antioxydants dans les nourritures grasses et comme suppléments diététiques à une dose d'autour de 100 mg/jour [43 - 48].

La deuxième méthode pour la récupération de la vitamine E à partir du distillat de la désodorisation est l'extraction directe avec le CO<sub>2</sub> supercritique, en utilisant des colonnes à contre-courant pour la séparation [48].

### 2.6.2 Origine synthétique

La vitamine E synthétique est fabriquée par condensation de la pseudo-cumohydroquinone avec le bromure de phytyle, en présence de chlorure de zinc, (voire annexe A). Le produit de cette réaction est un mélange racémique de dl- $\alpha$ -tocophérol [26].

## 2.7 Techniques d'analyse

L'analyse de la vitamine E dans l'extrait brut est réalisée principalement au moyen de techniques chromatographiques [27,49,50].

- la chromatographie sur couche mince (CCM)
- la chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- la chromatographie liquide à haute performance (CLHP)



- l'électrochromatographie capillaire (ECC).

Parmi ces techniques de chromatographie, la chromatographie sur couche mince est la méthode la moins coûteuse en termes d'appareillage et d'instruments, mais elle ne permet pas une détermination strictement quantitative. Elle est ainsi utilisée pour la préparation des échantillons, leur purification, la détermination qualitative des antioxydants et l'estimation non rigoureuse des quantités contenues dans l'échantillon [51]. Depuis l'apparition de la chromatographie liquide à haute performance, cette dernière est largement utilisée pour l'analyse des antioxydants liposolubles. La CLHP a en effet surpassé la chromatographie en phase gazeuse, car elle nécessite une préparation des échantillons moins fastidieuse et des conditions de température de colonne moins élevées, ce qui évite la perte de composés labiles [22].

La CLHP est la méthode la plus utilisée pour la détermination des isomères de la vitamine E, en phase normale ou en phase inverse avec un détecteur UV ou fluorescence. La colonne en phase normale sépare tous les tocophérols et tocotriénols, tandis que la colonne en phase inverse ne sépare pas  $\beta$  et  $\gamma$  tocophérols [52-57].

La colonne en phase inverse est plus avantageuse à cause de son temps d'analyse très court et une meilleure reproductibilité du temps de rétention. Probablement, c'est la technique la plus utilisée quand la séparation de  $\beta$  et  $\gamma$  tocophérols ne sera pas l'objectif du travail [16-19].

Actuellement, l'intérêt principal de la CPG est son utilisation de façon couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) pour obtenir des informations sur la structure chimique des analytes, ainsi que pour identifier les stéréoisomères de la vitamine E [54].

## 2.8 Extraction de la vitamine E

Les techniques d'extraction dépendent de la nature des échantillons qui peuvent être solides ou liquides et d'origine animale ou végétale. La vitamine E doit être extraite à partir de l'échantillon, et dans de nombreux cas, concentrée avant analyse, à l'exception des huiles végétales qui peuvent être directement analysées,

après une dilution, au moyen d'un système de chromatographie liquide de haute performance [20].

Une étude comparative de quelques méthodes d'extraction traditionnelle (Soxhlet et Folch) et en présence du CO<sub>2</sub> supercritique (SFE), a été effectuée pour la détermination des tocochromanols (tocophérols et tocotriénols) dans les céréales. Fratianni et al. ont proposé un schéma (figure 2.4) décrivant les différentes méthodes d'extraction [39].

Les résultats de la quantification des tocochromanols extraits d'une céréale par différentes méthodes sont résumés dans le tableau 2.8.

La comparaison des teneurs en (%) obtenues par les trois méthodes montre un faible écart. Toutefois, les auteurs attribuent la différence à une éventuelle dégradation des tocophérols au cours de la manipulation.

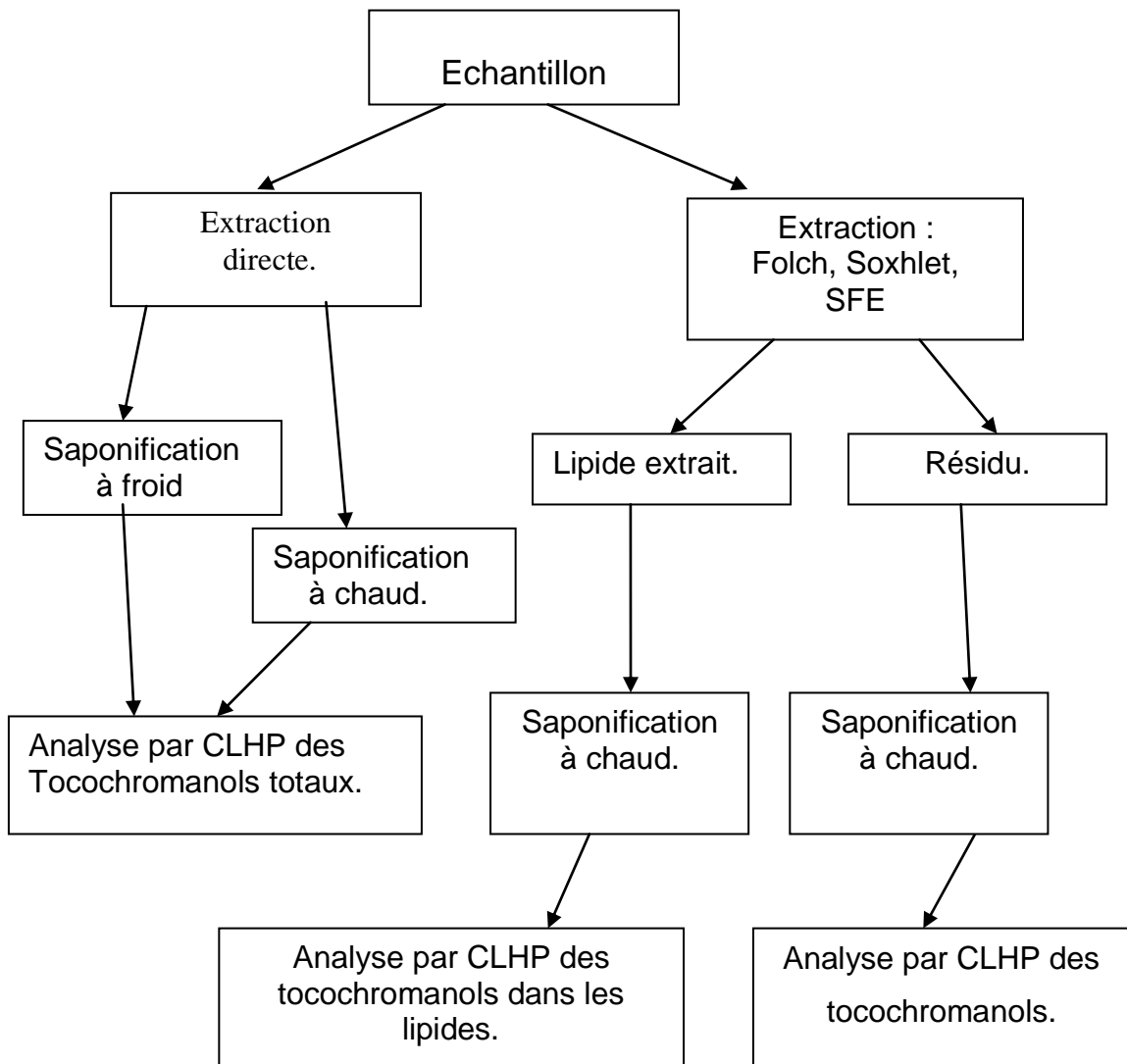


Figure 2.4 : Les différentes étapes d'analyse de la vitamine E [39].

Tableau 2.8 : Pourcentages de tocochromanol après saponification à chaud des lipides extraits par trois méthodes [39].

Tocochromanols	SFE à (350 nm)			Soxhlet			Folch		
	Extrait A	résidu B	A+B	Extrait C	résidu D	C+D	Extrait F	résidu E	E+F
<b>T</b>	79	9	88	88	6	94	94	3	97
<b>T3</b>	82	4	86	93	3	96	95	1	96
<b>T +T3</b>	82	5	87	92	4	96	94	1	95
<b>T /T3</b>	0,3	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,7	0,3

(T : tocophérols et T3 : tocotriénols)

Les formes estérifiées de la vitamine E sont hydrolysées au préalable, le plus souvent par une hydrolyse alcaline. L'échantillon doit en premier lieu être traité par un solvant organique. Cette phase précède la phase de saponification ou le processus d'extraction [58]. La saponification avant l'extraction est classiquement pratiquée en chauffant l'échantillon avec de l'hydroxyde de potassium, généralement dans de l'éthanol ou du méthanol. Principalement employée pour les échantillons d'origine animale ou pour les aliments, la saponification a cependant l'inconvénient de provoquer une oxydation des vitamines liposolubles. Des antioxydants, tels que le butylhydroxytoluène, l'acide ascorbique ou le pyrogallol sont donc parfois ajoutés, seuls ou en combinaison pour lutter contre cette oxydation [51].

Après la phase de saponification, les éléments non saponifiables, tels que la vitamine E, sont extraits dans un solvant organique, alors que les sels d'acides gras, le glycérol et les autres substances potentiellement interférentes restent dans la phase alcaline aqueuse. Les solvants les plus couramment utilisés pour l'extraction de la vitamine E sont l'acétone, le diéthyléther, le chloroforme-méthanol (2 :1) (extraction de Folch), et enfin, le plus fréquent, l'hexane, seul ou avec de petites quantités de solvants plus polaires tels que le 2-propanol, l'éthanol, l'acétate d'éthyle ou le diisopropyléther. L'extraction est habituellement réalisée en utilisant des systèmes agitant, tels que le vortex, pour permettre une bonne pénétration du solvant dans les tissus [46].

Les teneurs en tocophérols et tocotriénols ont été étudiées dans différents échantillons d'origine végétale, obtenues avec et sans saponification. Il est apparu que les quantités des homologues de la vitamine E ont été augmentées de  $\pm 20\%$  avec la méthode d'extraction sans saponification [20].

La méthode utilisant la saponification permet de quantifier les formes  $\alpha$  ; par contre, les autres formes de vitamine E, et surtout les formes  $\delta$ , sont rapidement dégradés pendant le processus de saponification. Cette sensibilité peut être associée au fait qu'il n'y a qu'un seul groupement méthyle sur le cycle chromanol des formes  $\delta$ , ce qui diminue la protection des groupements hydroxyles par rapport aux formes  $\alpha$  qui possèdent 3 groupements méthyles sur ce cycle. Il est donc vraisemblable, qu'en cas de saponification de l'échantillon, le contenu en  $\delta$  et  $\gamma$ -tocophérol/tocotriénol soit sous-estimé. A l'opposé, la méthode sans saponification a permis de quantifier les formes les plus sensibles, c'est-à-dire les  $\delta$  et  $\gamma$  [20].

Trois facteurs expérimentaux critiques ont été optimisés dans le cas de la saponification chaude des céréales pour l'analyse des tocophérols et tocotriénols : le temps de saponification, la température et la quantité de KOH. Ce dernier est le facteur le plus influant sur le taux de la vitamine E extrait des céréales [57].

Une quantité équivalente à 9,4 de  $\alpha$ -tocophérol est contenue dans 1g d'ail. L'extraction a été effectuée sur 10 g d'ail lavés et soumis aux rayonnements micro-ondes pendant 45 mn. La masse réduite à 6g (par perte d'eau) est ajoutée à un mélange de phosphate de potassium, et de chlorure de sodium ayant un pH de 7,4. Le système ainsi homogénéisé est ajouté à une quantité d'éthanol et de l'heptane contenant un antioxydant hydroxytoluène butylé (BHT).

L' $\alpha$ -tocophérol est alors identifiée par HPLC à 292 nm et GC-MS dans la phase organique séparée de la phase aqueuse.

Les résultats représentés par la figure 2.5 montrent la présence de l' $\alpha$ -tocophérol dans l'ail. Le temps de rétention est égal à 11,15 mn, identique à celui de  $\alpha$ -tocophérol standard. Et que la GC-MS montre la présence des mêmes pics [54].

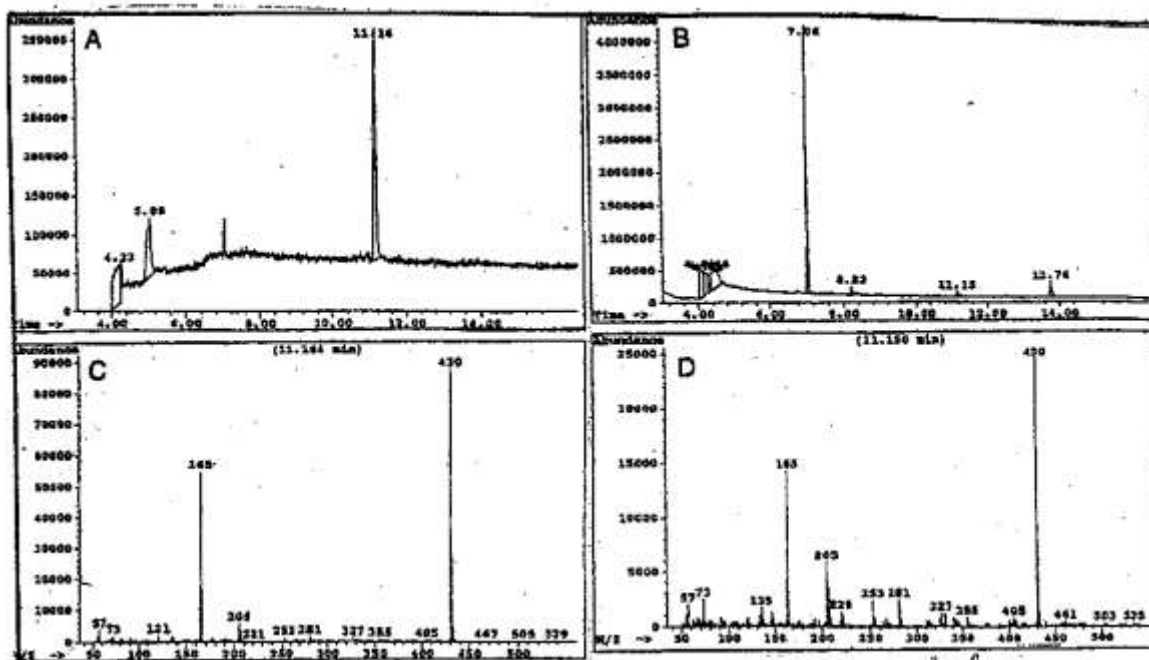


Figure 2.5 : Chromatogramme GC-MS de la vitamine E [54]  
 A et C :  $\alpha$ -tocophérol standard.  
 B et D :  $\alpha$ -tocophérol extrait d'un échantillon d'ail

Alpaslan et al. [59] ont étudié l'influence des conditions climatiques (température, humidité relative, et la pluviométrie) entre Avril et Septembre des années 1991 et 1992 sur la composition de l'huile de tournesol (acide gras et en tocophérol).

Les tocophérols ont été déterminés par le dosage de  $\alpha$ -tocophérol effectué par chromatographie sur couche mince et colorimétrie. Les résultats obtenus montrent que les conditions climatiques, notamment, la pluviométrie affecte les teneurs de l'acide linoléique et des tocophérols. Par ailleurs, les chercheurs ont remarqué une relation assez étroite entre les quantités d'acide linoléique et les tocophérols. Les taux les plus élevés correspondent à l'année 1991 où la pluviométrie était plus importante que celle de l'année 1992, selon le tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Comparaison des teneurs de  $\alpha$ - tocophérol et d'acide linoléique (en mg /100g d'aliment) dans deux types d'huile de tournesol [59].

	1991 % $\alpha$ - tocopherol	1992 % $\alpha$ - tocophérol	1991 % d'acide linoléique	1992 % d'acide linoléique
Espèce 1	70,0	67,5	72,6	54,3
Espèce 2	76,4	73,0	71,7	50,0

Lee et al. [57] ont optimisé une méthode d'extraction et de quantification de la vitamine E dans la tomate et le Broccoli. L'extraction est basée sur une saponification de la matière grasse présente dans chaque aliment. La réaction en question se fait en présence de 7,5 g d'aliment, KOH (60 %), pyrogallol (6 %) et de l'éthanol, le mélange chauffé à 70°C sous reflux, après refroidissement, une extraction à l'aide de n- hexane contenant 0,1% de BHT est alors effectuée.

Les tocophérols sont analysés dans les insaponifiables contenus dans l'hexane récupérés par filtration sur membrane [57]. L'optimisation de la méthode d'extraction a été effectuée en variant la quantité de l'éthanol et le temps de la réaction à 70 °C.

La quantification de  $\alpha$ -tocophérol et  $\gamma$ -tocophérol est effectuée par la CLHP doté d'un détecteur à fluorescence. Les résultats montrent que les quantités (expérimentales et théoriques) les plus élevées en  $\alpha$  et  $\gamma$  tocophérols enregistrés sont obtenues avec les conditions suivantes :

- Quantité de KOH : 8,7 mL à (60 %, m / V).
- Temps de saponification : 53 mn à 70 °C.
- Concentration d'éthanol : 33 %.

Le tableau 2.10 illustre les quantités obtenues par dosage (expérimentales) et par calcul théorique (modèle mathématique).

Tableau 2.10 : Quantités des tocophérols obtenues par dosage (expérimentales) et par calcul théorique (modèle mathématique) [57].

Espèce	Quantité de 60% KOH (ml)	Temps de saponification à 70°C	Concentration de l'éthanol finale (%)	Valeur théorique (mg/100g)	Valeur expérimentale (mg/100g)
$\alpha$ -tocophérol (tomate)	8,4	54,1	33,8	0,65	0,66
$\gamma$ -tocophérol (tomate)	8,4	54,3	35,0	0,30	0,28
$\alpha$ -tocophérol (broccoli)	8,9	53,5	34,0	1,06	1,06
$\gamma$ -tocophérol (broccoli)	8,9	50,7	30,1	0,39	0,33

Lin Ye et al. [56] ont comparé les teneurs en  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tocophérol et des  $\beta$ -carotènes dans 3 produits alimentaires enrichis en vitamine E (beurre de cacahuète, céréale pour petit déjeuner, margarine). Les tocophérols ( $\alpha$  et  $\delta$  tocophérol) sont dosés par la CLHP doté d'un détecteur UV pour les  $\beta$ -carotènes à 450 nm et à fluorescence programmable qui permet de faire varier les longueurs d'excitation et d'émission en fonction du temps programmé (résumés dans le tableau 2.11). Dans cette étude, deux modes d'extraction ont été utilisés:

- Une extraction directe par un mélange de solvants organiques : 2-propanol et hexane (beurre de cacahuète), acétate d'éthyle et hexane, (10/90, v/v) contenant 0.01% BHT en présence de  $MgSO_4$ .
- Une saponification de la fraction grasse de chaque aliment.  
La réaction de saponification fait appel à l'éthanol pur à 95%, pyrogallol (6%, 8m/v), KOH (60%, m/v), NaCl et  $MgSO_4$ .

Les deux modes d'extraction ont lieu en présence d'un courant d'azote à fin d'éliminer l'oxygène qui est un agent dégradant des tocophérols par hydrolyse.

Tableau 2.11 : Longueurs d'ondes d'excitation et d'émission pour la fluorescence [56].

Substance	Tocophérol	Acétate- $\alpha$ tocophérol
Temps (mn)	6mn	4mn
$\lambda$ d'excitation en nm	290	285
$\lambda$ d'émission en nm	330	310

Les figures 2.6 et 2.7 montrent respectivement les chromatogrammes des tocophérols  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et acétate de  $\alpha$ -tocophérol standards et extraits à partir de la margarine enrichis en vitamine E.

Les quantités de la vitamine E (en tocophérol  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et acétate de  $\alpha$ -tocophérol) trouvées sont regroupées dans le tableau 2.12.

Tableau 2.12 : Les quantités en (mg) de la vitamine E (en  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  tocophérol et acétate de  $\alpha$ -tocophérol) contenu dans 100 g de quelques aliments étudiés [56].

Aliments	$\beta$ -carotène	$\alpha$ -acétate de tocophérol	$\alpha$ -tocophérol	$\gamma$ -tocophérol	$\delta$ -tocophérol
Céréales (A)	-	95,22	1,71	0,57	-
Margarine(A)	0,49	-	19,42	8,89	3,21
Margarine(B)	0,57	12,73	14,38	4,47	1,59
Margarine(C)	0,28	14,98	7,21	20,08	4,27
Beurre de cacahuète (D)	-	15,79	9,99	09,48	-

A : 3% de MG, A : 71% de MG, B : 43% de MG, C : 64% de MG, D : 50% de MG.

Il a été constaté dans cette étude que la saponification permet de quantifier la totalité de la vitamine E contenue dans les aliments.



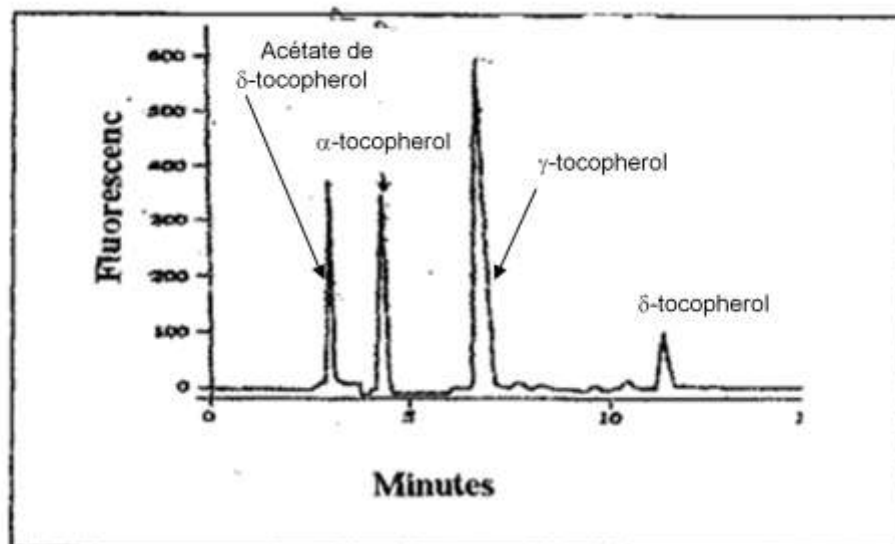


Figure 2.6: Chromatogramme CLHP des tocophérols standards. Conditions opératoires : Colonne LiChrosorb Si60,7  $\mu\text{m}$ ; éluant : n-héxane (97+3); détecteur de fluorescence [56].

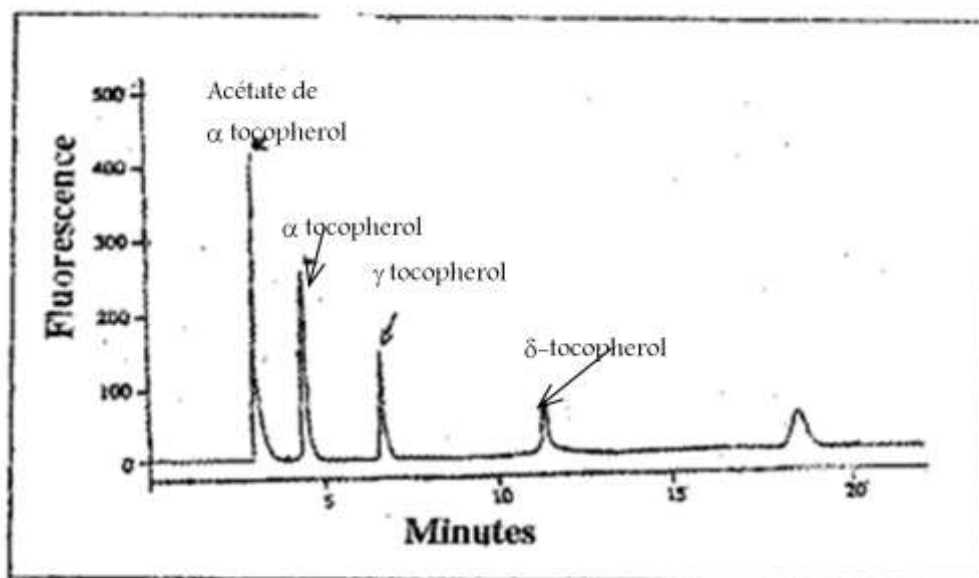


Figure 2.7 : chromatogrammes CLHP des tocophérols extraits de la margarine conditions opératoire : colonne LiChrosorb Si60,7  $\mu\text{m}$ ; éluant : n-héxane/dioxane (97+3) ; détecteur de fluorescence [56] .

## CHAPITRE 3

### MATERIAUX PLASTIQUES

#### 3.1 Les polymères plastiques

Les polymères plastiques sont les plus utilisés pour l'emballage alimentaire, pharmaceutique et cosmétique, à cause de leur bonne résistance, leur bonne protection du contenu et leur coût de production moins cher. L'ajout des stabilisateurs à ces polymères est nécessaire pour garder leurs propriétés chimiques et physico-chimiques durant le procédé de fabrication et sous les conditions d'utilisation [14].

Le polystyrène est l'un des premières résines de synthèse. Sa découverte remonte à 1839. On distingue trois types de polystyrène : le polystyrène cristal, le polystyrène choc et le polystyrène expansé. Sans aucun ajout, le polystyrène est solide à 20 °C et pâteux à 120 °C et sa fusion s'opère entre 150 et 170 °C. Le polystyrène est inflammable et combustible et sa dégradation commence à 300 °C. Le polystyrène est soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques et sa densité est de l'ordre de 1,03 à 1,05 [60].

#### 3.2 Les additifs

Les additifs sont des produits en général organiques que l'on mélange aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques (par exemple, plastifiant) ou chimiques (stabilisants).

Quelque soit le type d'additif, on est amené à prendre en considération les critères énumérés ci-dessous [61]:

- ❖ Performance propre.
- ❖ Compatibilités avec la mise en œuvre (en particulier thermostabilité et faible volatilité).
- ❖ Compatibilité avec les additifs.
- ❖ Compatibilité avec l'usage (par exemple, non-toxicité)
- ❖ Tenue à long terme (résistance à la migration)
- ❖ Rapport performance / prix.

Parmi les types d'additifs les plus utilisés dans les polymères plastiques : les antioxygènes et les stabilisants de lumière.

#### A. Antioxygènes

Les antioxygènes sont utilisés en concentration inférieure à 1 % et dans ces conditions ne modifient pas sensiblement la couleur et les propriétés physiques des polymères. Leur but est de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation [61].

#### B. Stabilisants de lumière

Les principaux stabilisants de lumière appartenant à trois familles :

- ❖ Les pigments.
- ❖ Les absorbeurs UV (qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau).
- ❖ Les extincteurs qui désactivent les états excités créés par absorption de photons, et sont particulièrement intéressants dans les objets de faible épaisseur (< 100  $\mu\text{m}$ ) pour les quels les absorbeurs UV sont inopérants [61].

### 3.3 La migration des additifs du polymère

La migration des antioxydants utilisés pour l'emballage alimentaire non seulement altère la qualité du contenu mais aussi peut influencer sur la stabilité du polymère sous les conditions d'applications [62].

Pour cette raison, la recherche à utiliser des antioxydants naturels non toxiques est en train de se développer.

Marcate et al. [62] ont étudié la migration de deux antioxydants synthétiques (Irganox1010 et Irgafos168) de différents polymères plastiques [polyéthylène à haute densité (PEHD), polypropylène (PP), polyéthylène (PE)] vers l'huile à 25 °C, et ils ont remarqué une augmentation de cette migration dans l'ordre suivant: PEHD<PP <PE. Ainsi, ils ont démontré que la migration des antioxydants augmente avec l'élévation de la température (50 °C).

Wessling et al. [63] ont étudié l'effet de deux antioxydants (BHT et l' $\alpha$ -tocophérol) dans le polyéthylène à base densité (PEBD) utilisé pour l'emballage des céréales où la quantité de la matière grasse est très élevée. Ils ont démontré que le BHT migre rapidement du film vers le contenu tandis que l' $\alpha$ -tocophérol reste retenu pour une longue période dans le film PEBD.

Mallégol et al. [64] ont comparé l'effet de trois antioxydants phénoliques (BHT,  $\alpha$ -tocophérol, et irganox) sur la stabilité de PEHD à 32 et 80 °C exposé aux radiations  $\gamma$  pendant 200 minutes. Ils ont trouvé que la vitamine E est le meilleur antioxydant même à une température élevée.

Marcato et al. [65] ont étudié la rétention d'  $\alpha$ -tocophérol dans le film de polyéthylène à base densité (PEBD) en contact avec différents liquides simulateurs. Une variété de liquides simulateurs aqueux approuver par l'union européenne (UE) a été utilisée pour les testes des interactions contenant-contenu, et une solution d'éthanol à 95 % simulant aux aliments gras, pour étudier l'influence des traces de métaux et d'acides, ainsi que la variation du pH et la concentration d'éthanol, dans la stabilité de  $\alpha$ -tocophérol dans le film de PEBD. Ils ont trouvé que la présence des traces de métaux dans le simulant aqueux accélère la migration de  $\alpha$ -tocophérol du film vers le simulant, tandis que l'addition de l'acide citrique ou ascorbique neutralise cette perte. La migration de  $\alpha$ -tocophérol du film vers une solution d'éthanol à 50 % et plus était totale. Alors qu'avec les solutions d'éthanol de concentration inférieur à 50 %, l' $\alpha$ -tocophérol était presque complètement retenu dans le film [65].

D'après Wessling et al. [66] les films de polyéthylène à base densité PEBD contenant 3400 ppm d' $\alpha$ -tocophérol augmentent la stabilité de l'émulsion de l'acide linoléique stocké en contact avec ces films à 6 °C.

Conformément avec d'autres études, ces résultats confirment l'utilisation des films imprégnés par des antioxydants pour les emballages actifs, où ces antioxydants vont augmenter la durée de vie des produits [66].

D'après Al.Malaika et al. [67] le nombre de produits de transformation de  $\alpha$ -tocophérol utilisés comme antioxydant dans le PP et le PE pendant le procédé de fabrication est relativement faible. Ils ont trouvé que la concentration de l'aldéhyde de tocophérol sous les conditions de fabrication normale était faible dans le PP et le PE, mais elle augmente en présence d'oxygène [67].

L'utilisation de la radiation  $\gamma$  pour la stérilisation des produits alimentaires peut causer un changement au niveau des polymères utilisés pour l'emballage. Mallégol et al. [68] ont étudié l'effet de la vitamine E sur le PEHD, vis-à-vis aux radiations  $\gamma$  à des doses allant de 1 jusqu'à 60 Kgy (la région de stérilisation des aliments). L'infrarouge et la résonance paramagnétique d'électron ont été utilisés pour la caractérisation des films. Ils ont trouvé que la vitamine E est un antioxydant très efficace pour la radiation  $\gamma$  à température ambiante, mais son efficacité diminue concernant la post-radiation. Car après des centaines d'heures d'exposition de ces films aux radiations  $\gamma$ , ils ont remarqué une augmentation du pourcentage des groupements hydroxyle, cétone et carboxyle.

Le  $\alpha$ -tocophérol est un des antioxydants les plus efficaces pour la stabilité de PE et PP lors de leur transformation [69]. La caractérisation des produits d'oxydation de la vitamine E, par IRTF, UV-Visible,  $^3\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , EI-MS et FAB-MS a révélé seulement quatre produits d'oxydation, qui sont les dimères, trimères, tocoquinones et les aldéhydes. Ces produits ont lieu aussi dans la réaction de  $\alpha$ -tocophérol avec les oxydants inorganiques tels que les solutions alcalines de ferrocyanure du potassium, du nitrate d'argent, du chlorure ferrique et des radicaux libres comme les radicaux pyroxydes [69].

Reno et al. [70] ont utilisé la vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol) comme revêtement sur des plaques en polystyrène utilisée pour les prothèses articulaires. D'autre part, Parth et al. [71] ont utilisé la vitamine E comme additif antioxydant et biocompatible pour le polyéthylène conçu pour les prothèses articulaires.

### 3.4 La dégradation des polymères

La dégradation des polymères est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. Elle intervient essentiellement au niveau de [72] :

- L'altération des propriétés des matériaux organiques par modification de leur structure et diminution de leur poids moléculaire.
- La production de substances de faibles poids moléculaires qui, en diffusant hors des polymères, entraînent des modifications de leur aspect et limitent leur utilisation dans les domaines de l'alimentation et de la santé.
- La production de matériau photo- ou bio-dégradable avec pour objectif les utilisations chirurgicales et la protection de l'environnement.

Quelque soient le facteur de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison. L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique,... etc [73].

Dans le cas du PP, la chaîne moléculaire contenant un radical libre est transformée en deux petites chaînes (scission de chaîne), tandis que le radical libre dans la chaîne du PE est souvent la cause d'une réticulation.

#### 3.4.1 La photo-dégradation

La photo-dégradation est l'aspect le plus important de vieillissement climatique, ce qui a fait l'objet d'un plus grand nombre de publications.

Le spectre solaire contient 2 à 7 % de radiations UV, qui transportent assez d'énergie pour photo-exciter certains groupements chimiques ayant une absorption sélective dans ce domaine spectral [74].

La photo-dégradation commence par absorption de la lumière UV. La plupart des polymères purs sont théoriquement incapables d'absorber la lumière UV. Montant de la trace d'autres composés dans le polymère tels que les produits de la déchéance ou restes du catalyseur, peuvent absorber les rayons UV. Il a été démontré que la présence des benzophénones dans le polymère accélère la photo-dégradation du polypropylène, du polystyrène, et de l'alcool polyvinylique [75].

Le PS se dégrade facilement par la photo-irradiation. Le mécanisme réactionnel a été contrôlé par exposition à la lumière du soleil [76,77]. Il a été dégradé communément par scission de chaîne. La vitesse de dégradation est influencée par des photo-initiateurs, ou des accélérateurs (additifs du polymère), et par la température [76,77].

Généralement, la plupart des plastiques prendront des années pour qu'ils se dégradent, tandis que la photo-dégradation se produit dans un temps plus court (quelques mois seulement) [76,77].

La dégradation photo-oxydative du poly(styrène-b-éthylène-co-butylène-b-styrène), SEBS, par la lumière monochromatique à 254 nm et à 365 nm, a été étudié en utilisant des méthodes spectroscopiques telles IR et UV, et la spectroscopie de luminescence couplée par l'analyse de la réticulation et l'hydropéroxyde pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels [72]. Cette étude montre que la dégradation se fait dans les deux phases (styrénique et oléfinique) du polymère. Les résultats obtenus par la lumière du polychromatique et celle du monochromatique à 254 nm ont montré une convergence qui peut être attribuée à la formation de mêmes chromophores qui décolorent le matériau sous les deux conditions d'irradiation. Par contraste, les échantillons photodégradés par la lumière monochromatique à 365 nm pendant 700 h ne montrent aucune décoloration [72].

Le polymère contient au départ des impuretés telles que l'hydropéroxyde et l'acétophénone, qui sont responsables d'initier des réactions photolytiques des polymères.

L'analyse des hydropéroxydes montre l'augmentation de sa concentration dans la phase oléfinique. Cette augmentation est suivie par une oxydation et coupure de

chaînes des deux phases styrène-oléfine. Ces mêmes résultats ont été déjà trouvés dans le cas de la dégradation thermique et par l'ozone [72].

La spectroscopie à fluorescence montre la destruction du polystyrène avec la formation des chromophores polyconjugués, responsables de la coloration du polymère.

L'analyse par phosphorescence indique la présence des acétophénones, tandis que l'analyse par CPG montre que cette dégradation est due essentiellement à la scission de chaîne [72].

Une grande gamme de produits de la photo-oxydation provoque très rapidement le jaunissement du polymère aromatique (polystyrène), tels que les quinones, polydiène, di-carbonyle et/ou aldéhydes, alors que dans les polymères polyoléfines la présence de carbonyles non saturés et diène conjugués accélèrent le jaunissement du polymère [72].

Le spectre IRTF des échantillons photo-oxydés montre l'apparition d'une bande prédominante de l'acide carboxylique et/ou ester aliphatique sortant à  $1712\text{ cm}^{-1}$ . Autre espèce tels que les hydroperoxydes, les cétones et les carbonyles insaturés sont aussi formés [72].

Les effets de la dégradation de poly (acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS) exposé à la radiation UVB ( $\lambda=290-330\text{ nm}$ ) et l'oxygène dans une chambre de vieillissement à 318 K, ont été étudiés par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier avec l'atténuation du pouvoir réflecteur totale (IRTF-ART) [78]. Le polymère contient 2 % en Tinuvin 770, un stabilisateur de l'amine encombré (HAS). Les échantillons ABS d'épaisseur 4 mm ont été irradiés, des coupes d'épaisseur 50 et 150  $\mu\text{m}$  ont été étudiées en fonction du temps. Le profile IRTF-ART a indiqué que la dégradation était hétérogène. Des quantités élevées de produits de la photo-dégradation ont été détectées seulement dans la couche directement irradiée d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ . Dans cette couche, l'apparition des bandes correspondantes aux groupements hydroxyle ( $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ ) et carbonyle ( $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ ) a été enregistrée et la disparition de la bande sortant à  $967\text{ cm}^{-1}$  de l'unité structurale 1,4-butadiène. Ainsi, Les bandes correspondantes aux groupements hydroxyle et



carbonyle ont été détectées dans la deuxième couche d'épaisseur égale à 50  $\mu\text{m}$  [78].

Concernant les échantillons non irradiés, un faible changement dans l'intensité des bandes dans les trois régions spectrales précitées a été marqué. Ce changement est attribué à la dégradation thermique [78].

Pour un temps d'irradiation de 2000 h, les spectres indiquent un changement au niveau de la bande correspondante à l'unité structurale 1,4-butadiène alors que les bandes correspondantes à la matrice styrène-acrylonitrile ne montrent aucun changement [78].

La photo-décomposition de poly (styrène-peroxyde) (PSP) a été étudiée en détail par irradiation sous rayonnement UV (300-360) nm [79,80]. Le PSP dans  $\text{CHCl}_3$  et les produits de dégradation ont été analysés par la méthode (CG-MS).

En plus de benzaldéhyde,  $\alpha$ -hydroperoxy acétophénone et phényle glycol trouvés dans les travaux précédents, deux nouveaux produits ont été observés :  $\alpha$ -méthoxy acétophénone et  $\alpha$ -benzyloxy acétophénone [79,80].

Le résultat de cette étude a montré l'avantage de la photo-décomposition, environ 85 % de produits ont été issus de la dissociation unimoléculaire (formation de benzaldéhyde et formaldéhyde) et le reste par la disproportionation (formation d'hydroxy acétophénone, phényle glycol...), tandis qu'avec la dégradation thermique, plus que 96 % de produits ont été formés par la dissociation unimoléculaire [79,80].

La photo-catalyse hétérogène, en utilisant le bioxyde du titane comme photo catalyseur de choix, est une technique utile pour la dégradation de beaucoup de contaminant dans l'air, dans l'eau et sur la surface du solide.

Le plan général pour la destruction photo-catalytique de composé organique implique l'excitation de ce semi-conducteur par l'irradiation avec photons d'énergie et migration de l'électron du trou vers la surface du photo-catalyseur où les pores peuvent être piégés par  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}$  qui ils ont été déjà adsorbés sur la surface, donc former des radicaux de l'hydroxyle très réactifs [81].

La dégradation photo-catalytique du polystyrène avec  $\text{TiO}_2$  a été étudiée dans une atmosphère ambiante et sous irradiation UV [82].

Le processus de dégradation photo-catalytique dans le PS-TiO<sub>2</sub> était plus rapide que celui dans le PS pur; abaissement du poids moléculaire moyen et dégagement important de CO<sub>2</sub> dans le cas du PS-TiO<sub>2</sub> [82].

La dégradation initialement avait lieu sur les particules de TiO<sub>2</sub> suivie par une réaction de diffusion à l'aide des espèces de l'oxygène réactif générées sur la surface de TiO<sub>2</sub>.

Ce nouveau genre de polymère composite accélère la dégradation sous rayonnement de soleil avec une petite formation de sous produits toxiques, et peut amener à une élimination des déchets du polymère [82].

## CHAPITRE 4

### MATERIELS ET METHODES

#### 4.1 Introduction

L'étude expérimentale a été consacrée en premier lieu au dosage de la vitamine E dans l'huile de soja brute. Et cela en utilisant deux procédés (figure 4.1). Le premier est basé sur le dosage direct de la vitamine E dans l'huile, le second concerne les insaponifiables (après une réaction de saponification de l'huile).

La vitamine E a été dosée dans les sous-produits des différentes étapes de raffinage de l'huile de soja (pâtes de neutralisation, eaux de lavage et le condensât de désodorisation) de l'unité de production des corps gras UP5 d'Alger (annexe B). Les échantillons utilisés au cours de la présente étude ont été pris durant le mois de mars de l'année 2005.

Vu la difficulté de dosage directe de la vitamine E dans les pâtes de neutralisation et les eaux de lavage, on a opté à faire quelques traitements supplémentaires sur ces derniers pour la récupération de la matière grasse.

La deuxième partie de l'étude a porté sur l'utilisation de la vitamine E comme additif dans le polystyrène. Les analyses spectroscopiques (IRTF et UV) et l'analyse viscosimétrique ont été utilisées pour étudier l'effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène soumis aux radiations UV.

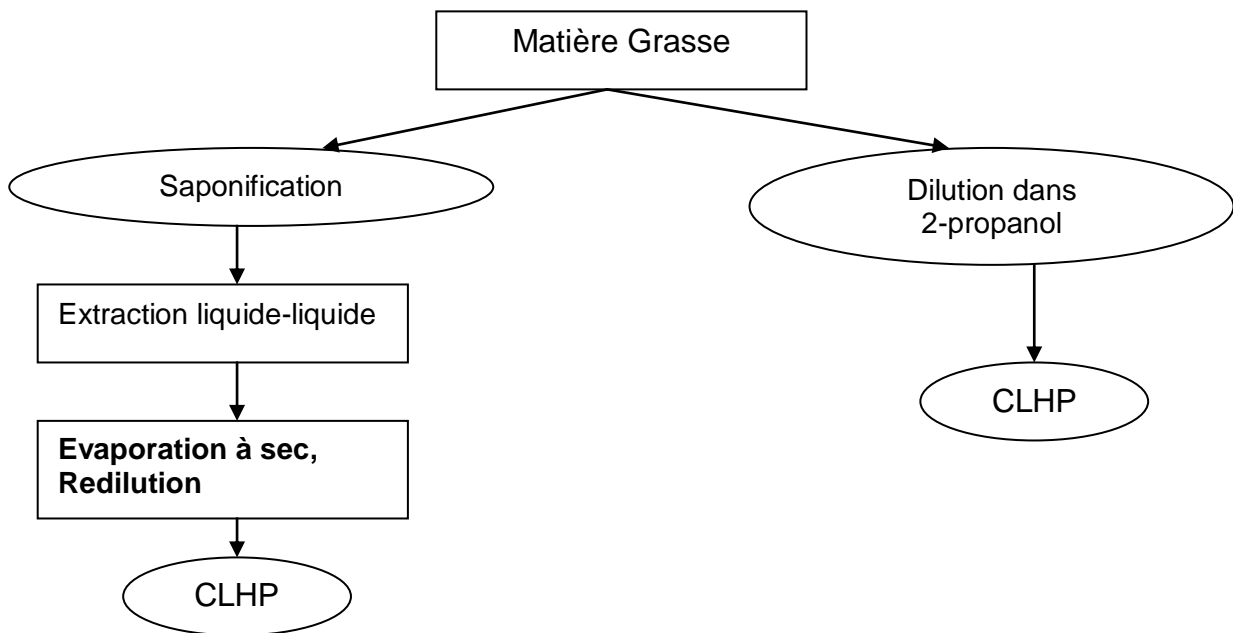


Figure 4.1 : Schéma de l'extraction de la vitamine E de la matière grasse et dosage par CLHP.

## 4.2 Appareillages et réactifs

### 4.2.1 Appareillages

- Évaporateur rotatif à vide.
- Verrerie opaque ou couverte de papier d'aluminium.
- Réfrigérant.
- Bain-marie thermostaté.
- Plaques du gel de silice de granulométrie 12  $\mu\text{m}$  et cuve de développement de chromatographie sur couche mince.
- Lampe UV, CAMAG Muttensz-schweiz 29.200 - 220 v ~ 50 Hz
- Lampe UV à mercure à haute pression, la cellule cylindrique est en inox de 3 cm de hauteur ou deux filtres : en verre (en haut) et en quartz (en bas), le réacteur est en verre pyrex avec une capacité 100  $\text{cm}^3$  et 4 cm de diamètre interne, 250 Watt, flux de rayonnement.

#### 4.2.2 Réactifs

- Ethanol ( $C_2H_5O$ , Mm= 46,07g/mol, d=0,79, 95%, Panreac).
- Éther de pétrole (intervalle d'ébullition 40-60 °C, Panreac).
- Ether éthylique ( $(C_2H_5)_2O$ , Mm= 74,12 g/mol, d=0.714, 99,8%, Panreac).
- Methanol ( $CH_3O$ , Mm= 32,04 g/mol, d=0,785, 95%, Panreac).
- 2-propanol ( $C_3H_8O$ , Mm= 60,1 g/mol, d=0,791, 99%, Panreac).
- Chloroforme ( $CHCl_3$ , Mm= 119,38 g/mol, d=1,478, 99%, Panreac).
- Hydroxyde de potassium, (KOH, Mm= 56 g/mol, c = 50 g/100 mL, 90%, Panreac).
- Acide ascorbique ( $C_6H_8O_6$ , Mm= 176,13 g/mol, 99,7%, Prolabo).
- Sulfate de sodium anhydre ( $Na_2SO_4$ , Mm= 142,04 g/mol, 98%, Prolabo).
- 2,5-dimethoxyacétophénone (DMA) ( $(CH_3O)_2C_6H_3COCH_3$ , Mm= 180 g/mol, d=1,139, 85%, Aldrich)
- Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ( $((CH_2N)_2(CH_2COOH)_4$ , Mm=292.29g/mol, 99%, Panreac).
- Méthanol (99,8%), acétonitrile (99,7%), et eau grade CLHP, (Prolabo).
- Azote, libre d'oxygène.
- di-*tert*-butyl-2,6-méthyl-4-phénol (BHT) ( $C_{15}H_{24}O$ , LLUCH essence, 99%, Italy)
- dl- $\alpha$ -tocophérol ( $C_{29}H_{50}O_2$ , Hoffman-Laroche, Suisse).

Solution mère de dl- $\alpha$ -tocophérol: Peser 100 mg de dl- $\alpha$ -tocophérol dans un ballon jaugé de 100 mL. Dissoudre dans de l'éthanol et porter au trait avec le même solvant.

- Acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol (l'unité pharma de Dar el Beidha, SAIDAL, Algérie).

Solution mère d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol: peser 100 mg d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dans un ballon jaugé de 100 mL. Dissoudre dans de l'éthanol et porter au trait avec le même solvant.

### 4.3 Extraction de la matière grasse

Le dosage de la vitamine E par la CLHP dans les sous-produits de raffinage de l'huile de soja, nécessite une étape préliminaire. Il s'agit de l'extraction de la matière grasse.

Il existe un grand nombre de méthodes d'extraction de la matière grasse telles que : la méthode de Rose Gottlieb, la méthode au Soxhlet, la méthode avec dispositif d'extraction Soxtec, (AFNOR (03-030)) et la méthode par densimétrie [83].

D'après Vigneron et al. [83] quels que soient les échantillons utilisés, la teneur en matière grasse obtenue par la méthode de Rose Gottlieb est très voisine de celle attendue. La méthode de Rose Gottlieb normalisée AFNOR (NFV044-373) est utilisée pour certains produits laitiers, les émulsions Eau/Huile (E/H) comme les margarines et les pâtes à tartiner, les sauces et la mayonnaise. A cet effet, on a adopté cette méthode pour l'extraction de la matière grasse à partir des pâtes de neutralisation

#### 4.3.1 Cas des pâtes de neutralisation

Le mode opératoire appelé Méthode de Rose Gottlieb, (méthode éthéro-ammoniacale) appliquée pour l'extraction, est décrit ci-dessous [83].

##### Mode opératoire

- Peser exactement de l'ordre de 4 g de produit dans un Erlenmeyer de 100 mL à col rodé,
- Ajouter 25 mL d'eau distillée bouillante,
- Boucher l'Erlenmeyer et agiter vigoureusement à la main jusqu'à ce que l'échantillon soit entièrement dispersé,
- Ajouter 5 mL d'ammoniaque à 25 %,
- Boucher l'Erlenmeyer et agiter vigoureusement,
- Mettre au bain marie à 65 °C pendant 20 mn en agitant de temps en temps,

- Transvaser le contenu de l'Erlenmeyer dans une ampoule à décanter de 500 ml et rincer soigneusement les parois de l'erenmeyer avec 20 mL d'éthanol,
- Homogénéiser le contenu de l'ampoule et y ajouter 50 mL d'éther éthylique ayant servi à un dernier rinçage de l'Erlenmeyer,
- Agiter modérément l'ampoule pendant une minute en dégazant régulièrement (en enlevant le bouchon),
- Ajouter alors 50 mL d'éther de pétrole et agiter à nouveau pendant environ une minute en dégazant régulièrement,
- Laisser décanter puis séparer les deux phases (organique et aqueuse),
- Filtrer la phase organique sur un verre fritté garni de sulfate de sodium anhydre (pour éliminer les traces d'eau),
- Evaporer le solvant de la phase organique à l'aide d'un évaporateur rotatif,
- Récupérer la matière grasse.

#### 4.3.2 Cas des eaux de lavage

Les eaux de lavage étant une émulsion, il est nécessaire de séparer l'huile de la base aqueuse. Pour cela, on déstabilise l'émulsion par l'ajout d'un solvant moyennement polaire et un autre peu polaire tels que l'éthanol et l'éther éthylique.

Pour y arriver à déstabiliser notre émulsion, plusieurs essais ont été faits en variant le pourcentage des deux solvants jusqu'à la séparation des deux phases (organique et aqueuse)

La matière grasse est récupérée comme il est décrit dans le mode opératoire suivant :

#### Mode opératoire

- Mettre les eaux de lavages dans une ampoule à décanter,
- Ajouter de l'éthanol et de l'éther éthylique,
- Boucher l'ampoule et agiter vigoureusement,
- Laisser décanter puis recueillir la phase organique,

- Récupérer la matière grasse présente dans la phase organique après évaporation de l'éther éthylique à l'aide d'un évaporateur rotatif.

#### 4.4 Procédés d'analyse de la vitamine E

##### 4.4.1 Procédé avec saponification

La saponification a été appliquée à l'huile de soja et ses sous-produits de raffinage ainsi qu'à l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol pur [58]. Le mode opératoire adopté est décrit comme suit :

##### ➤ Préparation de l'étalon dl- $\alpha$ -tocophérol à partir d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol

En absence d'étalon dl- $\alpha$ -tocophérol, la directive 2000/45/CE de la commission du 6 juillet 2000, autorise l'utilisation de dl- $\alpha$ -tocophérol obtenu par hydrolyse d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol comme étalon [58]. Le mode opératoire appliqué est celui cité ci-après. Le produit de la réaction d'hydrolyse (saponification) a été identifié et caractérisé par des techniques d'analyse spectroscopiques (UV-Visible, IFTR) et chromatographiques (CCM, CLHP).

##### ➤ Mode opératoire

Peser 2 g de matière grasse ou 25 mL de la solution mère d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol, dans un ballon sphérique de 500 mL. Ajouter successivement, tout en remuant, 130 mL d'éthanol, environ 100 mg de BHT, 150 mg d'acide ascorbique et 50 mg de EDTA. Adapter un réfrigérant au ballon et immerger celui-ci dans un bain-marie. Chauffer jusqu'à ébullition et laisser refluer pendant 5 mn. Ajouter alors 25 mL de solution d'hydroxyde de potassium et laisser refluer de nouveau pendant 25 mn, tout en agitant sous un faible courant d'azote. Laisser refroidir le contenu du ballon à la température ambiante.

Transférer la solution de saponification dans une ampoule à décanter de 1000 mL puis la rincer avec un volume total de 250 mL d'eau. Rincer successivement le ballon de saponification avec 25 mL d'éthanol et 100 mL d'éther de pétrole et transférer le liquide de rinçage dans l'ampoule à décanter. Secouer énergiquement pendant 2 mn et laisser reposer pendant 2 mn.

Lorsque les couches sont séparées, on récupère le produit d'hydrolyse de la couche d'éther de pétrole pour des analyses ultérieures.



#### 4.4.2 Procédé directe

Mettre 0,12 g de matière grasse dans un tube à essai contient 1 mL de 2-propanol. Mélanger par vortex ensuite injecter directement dans la colonne de CLHP [44].

#### 4.5 Etude de l'effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène

L'étude de l'effet de la vitamine E dans le polystyrène est basée sur le suivi de la dégradation des films en polystyrène sous l'effet de rayonnement UV.

Pour cela des films en PS de différentes formulations (résine+additif) et différentes épaisseurs ont été préparés, puis soumis à l'irradiation UV pendant des durées variables.

La distance entre la lampe UV et les films dans tous les essais est de l'ordre de 10 cm.

##### 4.5.1 Préparation des films

Les films sont préparés par dissolution d'une résine de base en polystyrène en présence d'additif(s) dans un solvant approprié (chloroforme).

Un volume de 5 mL ou 10 mL est étalé sur un support en verre de telle sorte qu'on ait une répartition homogène du mélange.

Après évaporation du solvant, le film ainsi obtenu est détaché délicatement du support.

##### 4.5.2. Les différentes formulations Fi

Des films en polystyrène avec et sans additifs ont été préparés. Ainsi, on a obtenu trois séries de formulations ( $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ), ( $F_3$ ,  $F_4$ ,  $F_5$  et  $F_6$ ) et ( $F_7$ ) dont les épaisseurs respectives sont de 200  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ . Les quantités en vitamine E considérées sont données dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 : Formulation de films plastiques préparés

Formulations	F <sub>témoin</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>
dl- $\alpha$ -tocophérol	0	2 %	0	0	2 %	0	2 %	30 %
Acétate de DI- $\alpha$ -tocophérol	0	0	2 %	0	0	0	0	0
DMA	0	0	0	0	0	2 %	2 %	0

Les films plastiques préparés ont été soumis à l'irradiation UV (lampe de Wood) pendant différentes périodes d'exposition.

L'analyse spectroscopique dans IRTF et UV-Visible ainsi que l'analyse viscosimétrique ont été utilisées pour la caractérisation des films plastiques avant et après l'irradiation UV.

#### a. Analyse spectroscopique UV- visible

L'analyse spectroscopique dans l'ultraviolet a été effectuée pour :

- Etudier la résine de polystyrène récupérée après les essais d'irradiation UV.
- Etudier l'évolution de la concentration de l'additif pendant les essais d'irradiation UV.

A cet effet, après les essais d'irradiation UV, on a procédé aux étapes suivantes :

- Solubiliser le film en PS (F<sub>témoin</sub>, F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub>) dans le chloroforme
- Ajouter de l'éthanol pour faire précipiter le polystyrène.
- Séparer les deux phases (solide et liquide) par filtration.

La phase liquide (le filtrat) contenant l'additif/produits d'oxydation est analysée par la spectroscopie dans l'UV- visible.

Le polystyrène récupéré est solubilisé de nouveau dans le chloroforme ensuite analysé par la spectroscopie dans l'UV- visible.

#### b. Analyse viscosimétrique

L'analyse viscosimétrique a été utilisée pour caractériser la résine de polystyrène récupérée.

## 4.6 Techniques instrumentales d'analyses utilisées

### 4.6.1 Méthodes chromatographiques

#### 4.6.1.1 Chromatographie sur couche mince (CCM) [84,85]

La chromatographie sur couche mince permet la séparation et l'identification des substances organiques. Elle fait appel à deux phases l'une dite stationnaire et l'autre mobile.

##### ➤ **Phase stationnaire en gel de silice**

Des plaques de verre de dimension (20 x 20 cm<sup>2</sup>) sont recouvertes par un gel de silice non hydraté. Une goutte d'échantillon à identifier est déposée sur une plaque ainsi préparée. L'ensemble est partiellement immergé dans la phase mobile.

##### ➤ **Phase mobile**

La phase mobile est un mélange de solvants organiques appropriés. Le choix de la phase mobile pour la vitamine E a été sélectionné à partir de la bibliographie [14]. Il s'agit d'un mélange de deux solvants organiques: hexane et éther éthylique dont les proportions sont (v / v : 70 / 30).

##### ➤ **Préparation de la cuve de développement**

La phase mobile placée au fond de la cuve à chromatographie monte par capillarité à partir du bord de la plaque (de la phase stationnaire) qui y est trempée. Il faut une hauteur de 1 à 2 cm de phase mobile au fond de la cuve.

##### ➤ **Dépôt des échantillons sur les plaques et développement**

Sur la plaque est déposé l'échantillon en solution dans un très faible volume de solvant qui sera ensuite évaporé. Les dépôts secs sont faits de telle sorte qu'ils soient situés juste au dessus du niveau de la phase mobile quand la plaque sera mise dans la cuve (figure 4.2).

Quand la phase mobile a migré par capillarité au 2/3 ou au 3/4 de la hauteur de la plaque, on enlève celle-ci, on la pose à plat pour la faire sécher et on relève tout de suite, d'un trait au crayon la position du front du solvant.

C'est ainsi que nos différents échantillons ont été déposés sur les plaques. Les substances à identifier sont entraînées par la phase mobile, parcourant chacune une distance  $d_i$

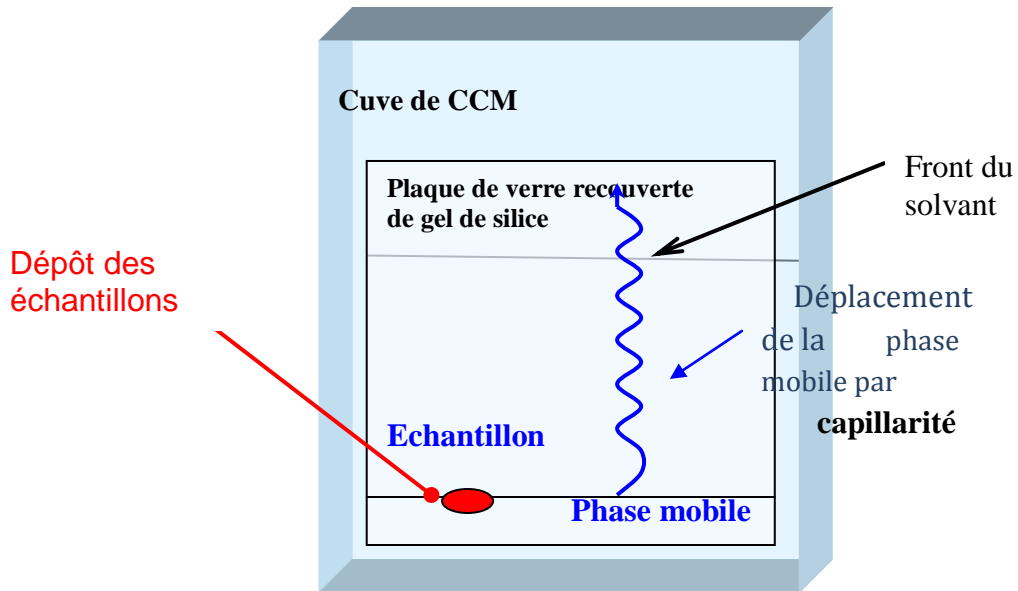


Figure 4.2 : Cuve de Chromatographie sur couche mince.

#### ➤ Révélation

La position des taches est révélée par une lampe UV (lampe de Wood) de longueur d'onde 254 nm. Chaque tache correspond à une substance bien déterminée. Les molécules sont caractérisées par un facteur de révélation  $R_f$  défini comme étant le rapport particulier existant entre la distance parcourue par le centre de la tache et celle parcourue par le solvant (figure 4.3).

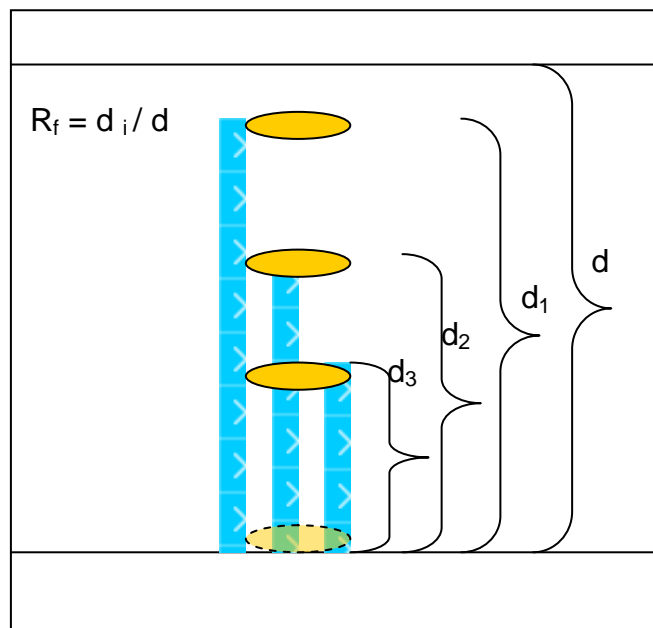


Figure 4.3 : La plaque de développement de CCM

#### 4.6.1.2 Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

Afin de trouver les meilleures conditions opératoires pour le dosage de la vitamine E dans la matière grasse, on a sélectionné deux conditions opératoires décrites comme suit :

##### **Conditions opératoires N°1**

La colonne : Nucleosil, L=125 mm,  $\varphi$ = 4,6 mm.

La phase stationnaire : ODS (C<sub>18</sub>).

La phase mobile : - Pour le procédé direct : acétonitrile/méthanol (50/50 ; v/v)

- Pour le procédé avec saponification : méthanol/eau (80/20 ; v/v).

Le volume injecté : 20  $\mu$ l.

Pompe : Shimadzu,

Détecteur : Shimadzu, SPD-10AV.

Le débit : 0,8 mL/mn.

##### **Conditions opératoires N°2**

La colonne : L=150 mm,  $\varphi$ = 4,6 mm,  $d_i$  = 3,5  $\mu$ m.

La phase stationnaire : ODS (C<sub>18</sub>).

La phase mobile : acétonitrile/méthanol (50/50 ; v/v)

Le volume injecté : 20  $\mu$ l.

Pompe : waters TM600

Détecteur : waters 474 scanning fluorescence.

Le débit : 1 mL/mn.

##### **Courbes d'étalonnages :**

Le tableau ci-dessous présente pour chaque cas d'analyse de la vitamine E, le solvant utilisé pour la préparation de la courbe d'étalonnage.

Tableau 4.2 : Les différents cas de dosage de la vitamine E par la CLHP

<b>Procédé d'extraction</b>	<b>Conditions opératoires d'analyse par CLHP</b>	<b>La phase mobile</b>	<b>Solvant utilisé pour la courbe d'étalonnage</b>
Procédé avec saponification	Conditions opératoires N°1	Méthanol/eau	Méthanol
Procédé direct	Conditions opératoires N°1	Acétonitrile/méthanol	2-propanol
Procédé direct	Conditions opératoires N°2	Acétonitrile/méthanol	2-propanol

Les étapes de préparation de la courbe d'étalonnage sont les suivants :

1. Préparation de la solution étalon 1 : dissoudre 100 mg de dl- $\alpha$ -tocophérol dans 100 mL du solvant « x ».
2. Préparation de la solution étalon 2 : dissoudre 2 mL de la solution étalon 1 dans 50 ml du solvant « x ».
3. Transférer 1, 2, 4 et 10 mL de la solution étalon 2 dans une série de fioles jaugés de 20 mL, porter au trait avec le solvant « x » et mélanger.

Le solvant « x » est selon le cas, soit le méthanol ou le 2-propanol.

#### 4.6.2 Méthodes spectroscopiques

##### 4.6.2.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie dans l'UV-Visible a été utilisée pour caractériser l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol et le produit d'hydrolyse (dl- $\alpha$ -tocophérol) en utilisant un spectrophotomètre de marque Shimadzu, Série 1600 et une cellule en quartz de

1cm d'épaisseur. L'identification des bandes d'absorption caractéristiques est effectuée par un balayage de la zone spectrale comprise entre 200 et 700 nm. Le choix de la zone spectrale a été fait en se basant sur les données de la littérature relative à la vitamine E dont les maxima d'absorption sont compris entre 292 nm et 298 nm pour la série des tocophérols ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) et 285 nm pour l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol [45,51,52].

#### 4.6.2.2 Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

L'IRTF a été appliquée pour l'identification des groupements fonctionnels de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol et du produit de l'hydrolyse (dl- $\alpha$ -tocophérol).

La technique a été également utilisée pour étudier les modifications des spectres des films plastiques préparés soumis à la photo-dégradation.

Les conditions opératoires adoptées pour le spectrophotomètre de marque Shimadzu 800, sont les suivantes :

- cellules en KBr, pour les gels ou les liquides non aqueux.
- zone spectrale [400 - 4000]  $\text{cm}^{-1}$ .
- nombre de Scan: 40.

#### 4.6.3. Etude viscosimétrique

Les mesures de viscosité du polystyrène avant et après la photo-dégradation ont été effectuées à l'aide du viscosimètre de marque SCHOTT GERATE de type Avs 310, à une température de 25 °C dans le chloroforme.

Les viscosités intrinsèques  $[\eta]$  des différents polymères ont été déterminées à partir des tracés de la variation de la viscosité réduite  $\eta_{\text{red}}$  en fonction de la concentration selon l'équation (1) :

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C. \quad (1)$$

$[\eta]$  : la viscosité intrinsèque en dL/g.

C : la concentration en g/dL.

$K_H$  : constante de Huggins

La viscosité réduite  $\eta_{\text{red}}$  est définie par la relation :  $\eta_{\text{red}} = (t-t_0)/ Ct_0$

$t_0$  et t: Les temps d'écoulement du solvant et de la solution respectivement.

Les valeurs des paramètres  $k$  et  $a$ , nous permettent de calculer les masses viscosimétriques ( $M$ ) des différents polystyrènes en utilisant la relation de Mark-Houwink-Sakurada donnée par l'équation (2):

$$[\eta] = k M^a \quad (2)$$

$k$  et  $a$  sont des constantes pour un système : polymère-solvant-température.

Ces valeurs pour PS, dans le  $\text{CHCl}_3$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , sont  $7,16 \cdot 10^{-5}$  dL/g et 0,76 respective



## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSSION

Notre étude a été basée sur les étapes suivantes :

1. Récupération de la matière grasse à partir des sous-produits de raffinage de l'huile de soja.
2. Préparation de  $\alpha$ -tocophérol étalon par hydrolyse d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol.
3. Dosage de la vitamine E dans l'huile de soja et ses sous produits de raffinage.
4. Etude de l'effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène.

#### 5.1. Caractérisation de la matière grasse extraite des sous-produits de raffinage de l'huile de soja.

La quantité de matière grasse récupérée des sous-produits de raffinage de l'huile par les méthodes décrites dans le paragraphe 4.4 présente les caractéristiques suivantes :

1. La matière grasse extraite des pâtes de neutralisation est de couleur jaune foncé et de masse égale à 297,83 kg pour une masse initiale égale à 1000 kg de ce sous-produit, ce qui représente environ 30 %.
2. La matière grasse récupérée dans 1 m<sup>3</sup> d'eau de lavage est de couleur jaune clair et de masse égale à 4,21 kg.

## 5.2. Identification et caractérisation du produit d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol

Le produit obtenu à partir de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de tocophérol est un liquide visqueux de couleur jaune clair. Il a été caractérisé par des méthodes spectroscopiques et chromatographiques.

### 5.2.1. Caractérisation par la CCM

L'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol et son produit d'hydrolyse sont analysés qualitativement par chromatographie sur couche minces (CCM). L'analyse de la plaque a montré la migration d'une seule tâche qui correspondait au produit d'hydrolyse, de  $R_F$  différent de celui de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol, ce qui explique que le produit d'hydrolyse était pur. Les valeurs des  $R_F$  sont respectivement 0,28 et 0,6 pour le produit d'hydrolyse et l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol.

### 5.2.2. Caractérisation par la spectroscopie UV/Visible

#### A. L'acétate de dl- $\alpha$ - tocophérol

L'analyse spectroscopique de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol entre 200 nm et 700 nm met en évidence la présence d'une bande d'absorption caractéristique sortant à 285 nm et un épaulement à 277 nm. Les résultats sont illustrés par la figure 5.1. Le résultat trouvé est confirmé par la littérature. En effet, on retrouve comme il est mentionné dans la pharmacopée européenne 2003, une bande d'absorption à 286 nm et un épaulement à 277 nm caractéristique de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol [24].

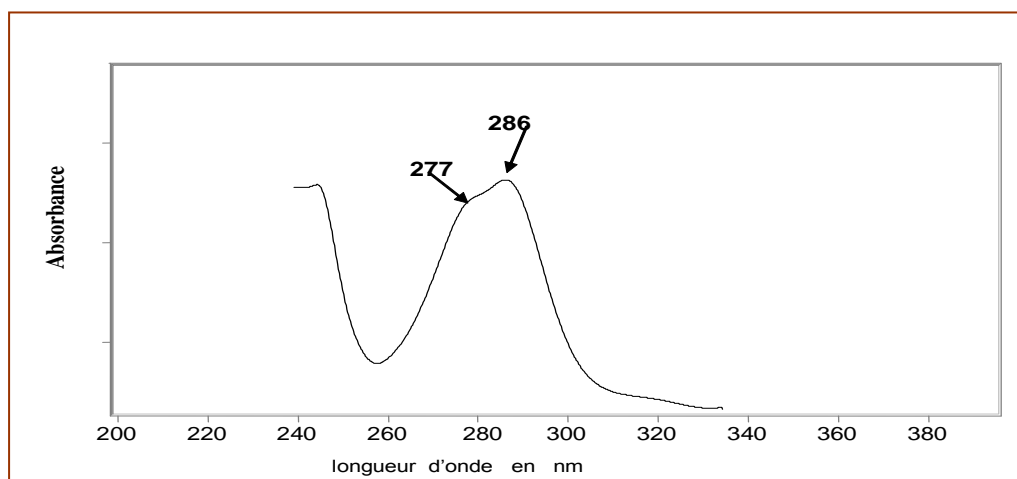


Figure 5.1 : Spectre UV-VIS de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans l'éthanol

## B. Le produit de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ - tocophérol

L'analyse spectroscopique de ce produit entre 200 nm et 700 nm est illustrée par la figure 5.2, elle montre l'apparition d'une bande d'absorption à 292 nm qui serait attribuée à dl- $\alpha$ -tocophérol [11,35]. En effet la réaction d'hydrolyse de l'acétate de tocophérol faite en milieu basique, conduit à la formation d'un alcool d'après la réaction courante :

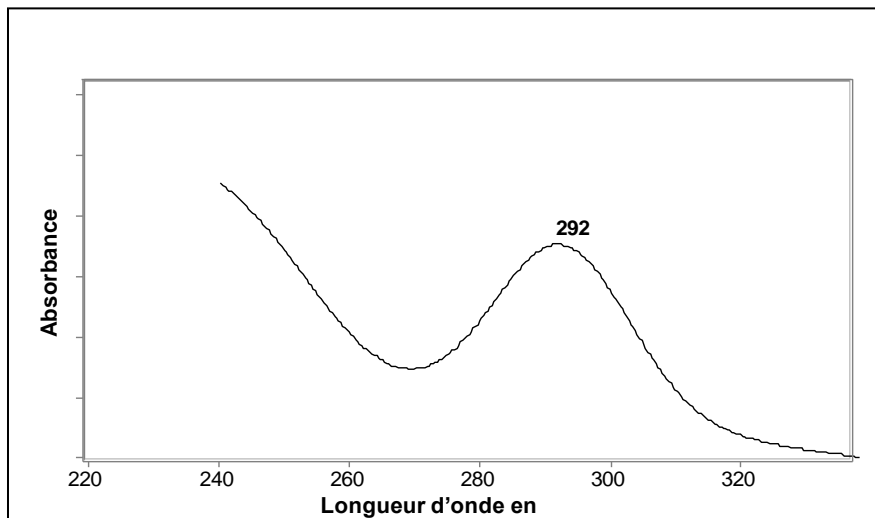
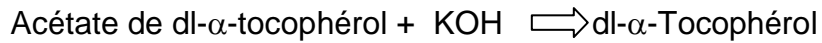


Figure 5.2 : Spectre UV-VIS du produit de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans l'éthanol.

### 5.2.3. Caractérisation par la spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF a été appliquée à la caractérisation de l'acétate de tocophérol et son produit d'hydrolyse. Les spectres obtenus sont illustrés par les figures 5.3 et 5.4 respectivement.

Les groupements fonctionnels et les maxima d'absorption de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol et de son produit d'hydrolyse sont représentés respectivement par les tableaux 5.1 et 5.2.

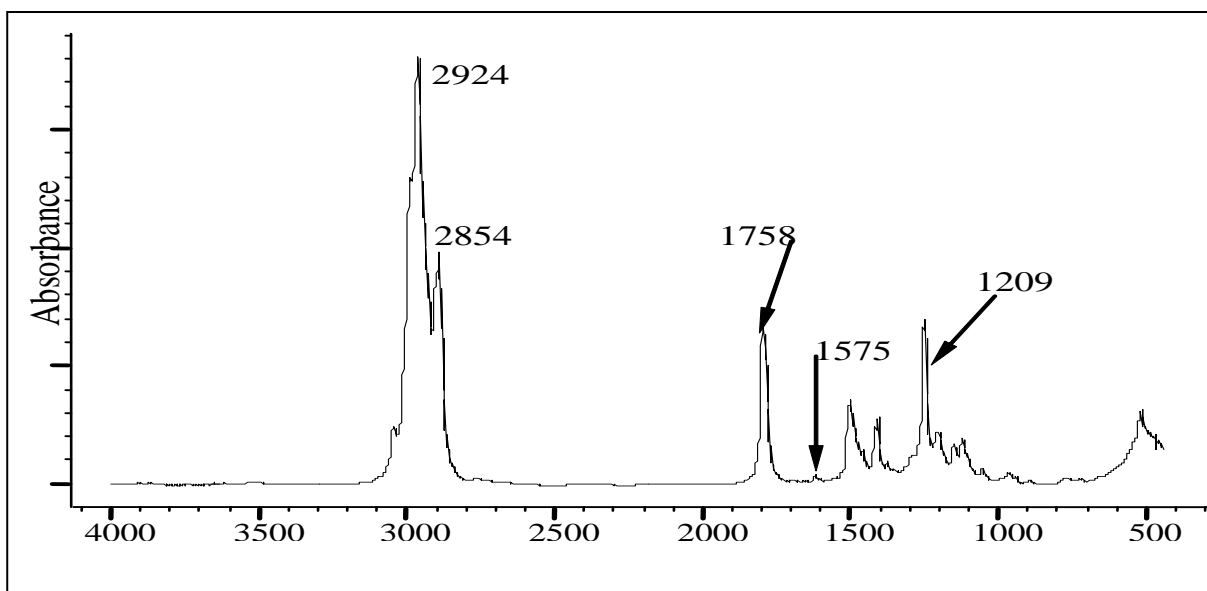


Figure 5.3 : Spectre IRTF de l'acétate de di- $\alpha$ -tocophérol.

Tableau 5.1 : Les groupements fonctionnels de l'acétate de di- $\alpha$ -tocophérol [87].

Maxima d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupements fonctionnels
2924	C — H (dans $\text{CH}_3$ )
2854	C — H (dans $\phi\text{—C H}_3$ )
1758	C= O
1575	C = C (noyau benzénique)
1208	C — O (dans $\text{CH}_3\text{COOR}$ )
725	C — H (dans $\text{CH}_2$ )

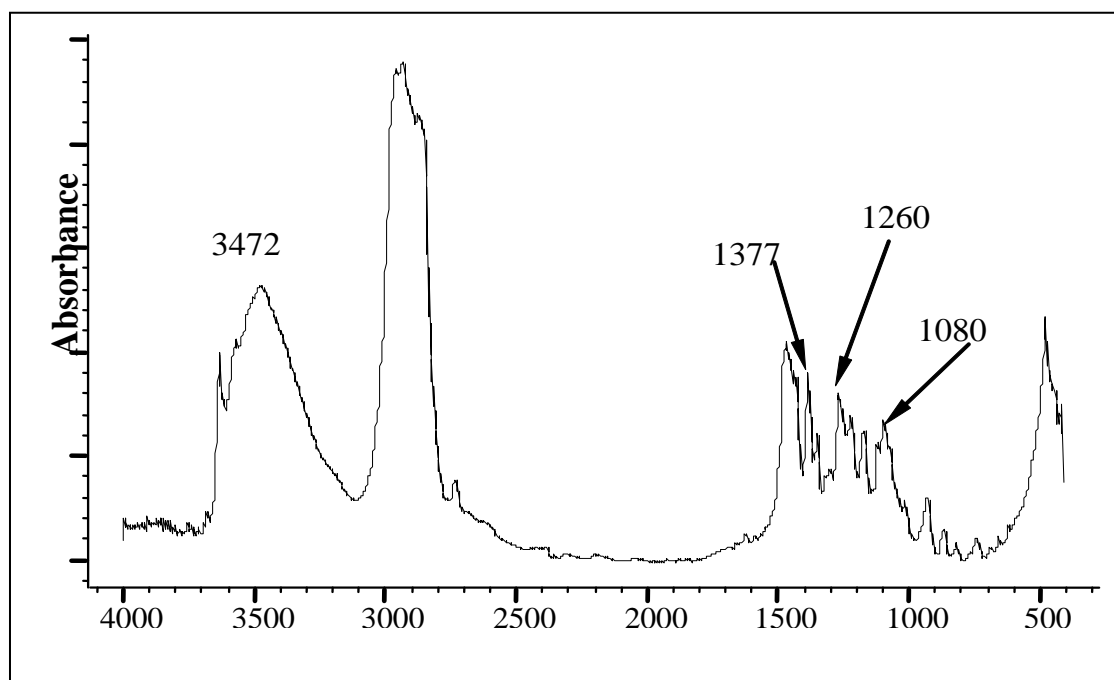


Figure 5.4 : Spectre IRTF du produit de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol (le dl- $\alpha$ -tocophérol)

Tableau 5.2 : Les groupements fonctionnels de dl- $\alpha$ -tocophérol [33].

Maxima d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupements fonctionnels
3472	O H (dans $\phi$ —OH)
2965	C — H (dans $\text{CH}_3$ )
1380	O H (dans $\phi$ —OH)
1260	OH (dans $\phi$ —O H)

Les résultats obtenus par IRTF confirment ceux obtenus par la spectroscopie UV/Visible. En effet la présence d'une bande d'absorption large entre  $3630 \text{ cm}^{-1}$  et  $3110 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements OH de la fonction alcool et la disparition du groupement carbonyle C=O sortant à  $1762 \text{ cm}^{-1}$  confirme notre hypothèse. D'autre part, en comparant ces spectres avec ceux de la littérature et le standard aussi, on remarque qu'ils sont identiques (figures 2.2 et 2.3).

#### 5.2.4. Caractérisation par la CLHP

L'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol et son produit d'hydrolyse ainsi que l'étalon dl- $\alpha$ -tocophérol ont été analysés par la CLHP selon les conditions opératoires N°1, la phase mobile utilisée : méthanol-eau (80/20 : v/v).

Le produit de la réaction d'hydrolyse d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol est repéré sur le chromatogramme présenté dans la figure 5.6 à le même temps de rétention ( $t_r$  : 6,4 mn) que l'étalon dl- $\alpha$ -tocophérol présenté sur figure 1 de l'annexe C injecté dans les mêmes conditions chromatographiques, alors que le temps de rétention d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol est égal à ( $t_r$  : 7,8 mn), voire figure 5.5.

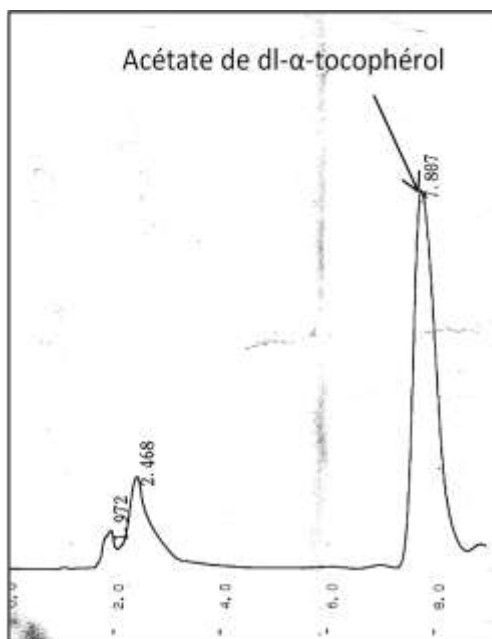


Figure 5.5. Chromatogramme CLHP de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans le méthanol.

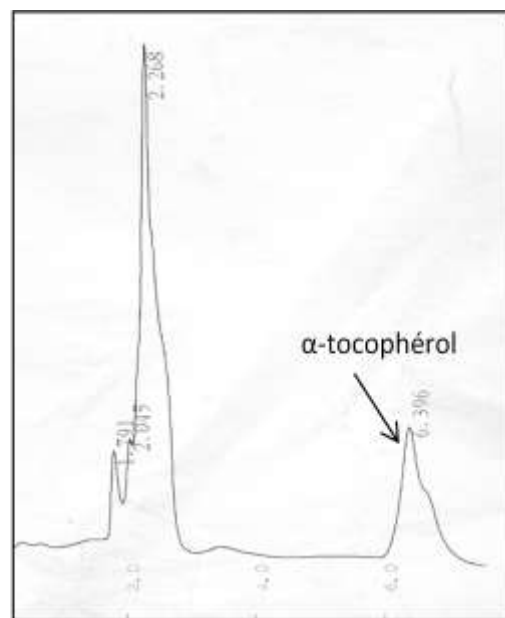


Figure 5.6. Chromatogramme CLHP du produit d'hydrolyse de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dissout dans le méthanol.

**Conclusion :** Au vue des résultats obtenus, on conclut que le produit d'hydrolyse d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol est identique à dl- $\alpha$ -tocophérol étalon.

#### 5.3. Dosage de la vitamine E par la CLHP

La détermination des meilleures conditions opératoires pour le dosage de la vitamine E par la CLHP, dans l'huile de soja et dans la matière grasse extraite des sous-produits de raffinage de l'huile, a été basée sur deux étapes :

- 1<sup>er</sup> étape : Le choix du procédé d'extraction de la vitamine E.
- 2<sup>ème</sup> étape : Le choix du mode de détection (UV / fluorescence).

### 5.3.1. Choix du procédé d'analyse de la vitamine E

Deux procédés d'extraction de la vitamine E à partir de la matière grasse ont été appliqués : extraction directe et extraction avec saponification.

Le chromatogramme de la vitamine E étalon dans le 2-propanol montre l'apparition d'un seul pic à un temps de rétention égale à 6,6 mn, et dans le méthanol le temps de rétention est égal à 6.8 mn. (Les chromatogrammes de dl- $\alpha$ -tocophérol étalon et les droites d'étalonnage sont en annexe C). Dans les mêmes conditions ont été injectés l'huile de soja brut et la MG extraite de l'ensemble des sous-produits de raffinage et dans le condensât de désodorisation. Les chromatogrammes correspondants aux procédés direct et par saponification sont représentés par les figures (5.7 et 5.8).

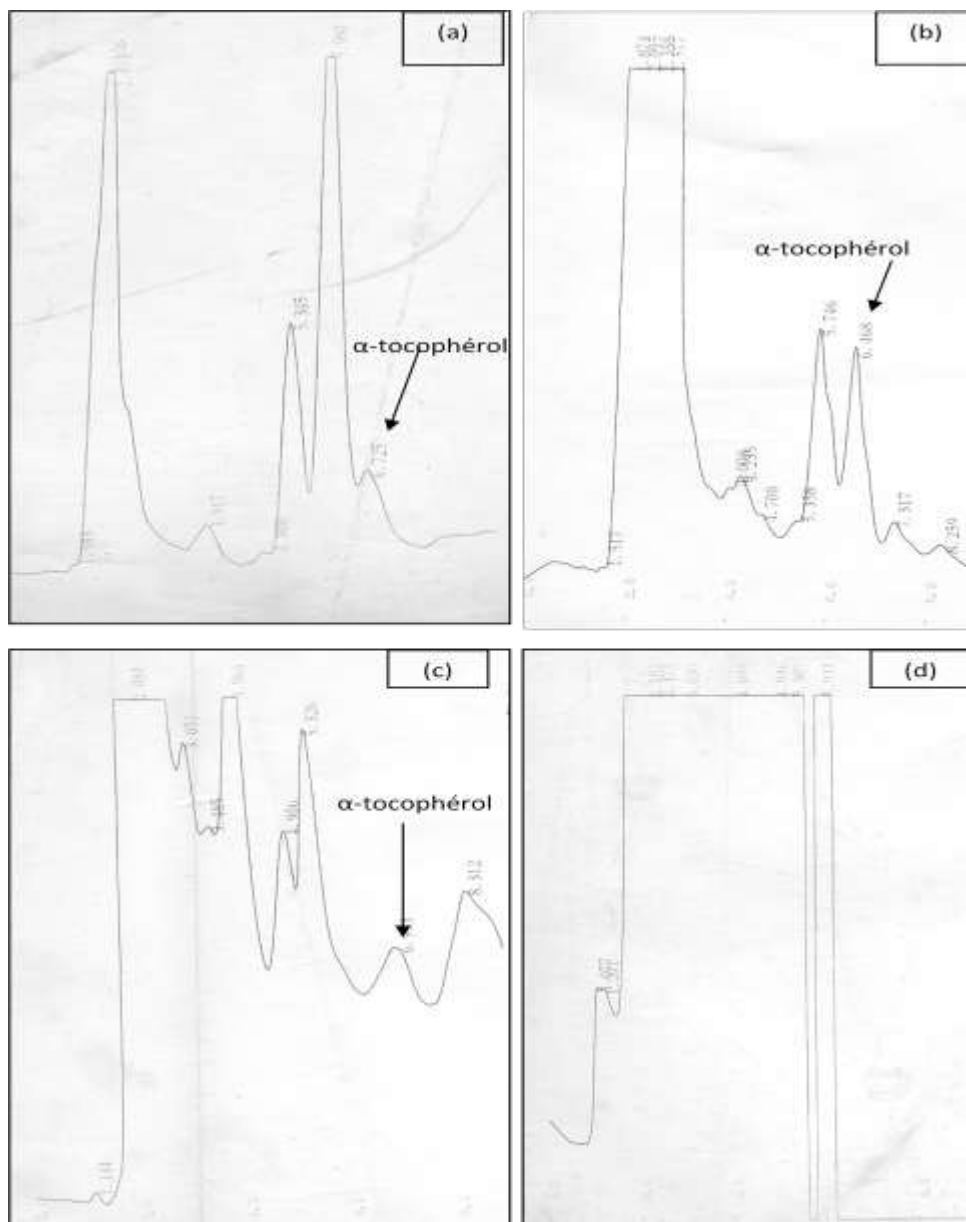


Figure 5.7 : Chromatogrammes de CLHP (condition opératoire N°1) de la MG dissoute dans le 2-propanol et extraite de :

a. Huile brute ; b. Eaux de lavage ; c. Pâtes de neutralisation ; d. Condensât de désodorisation



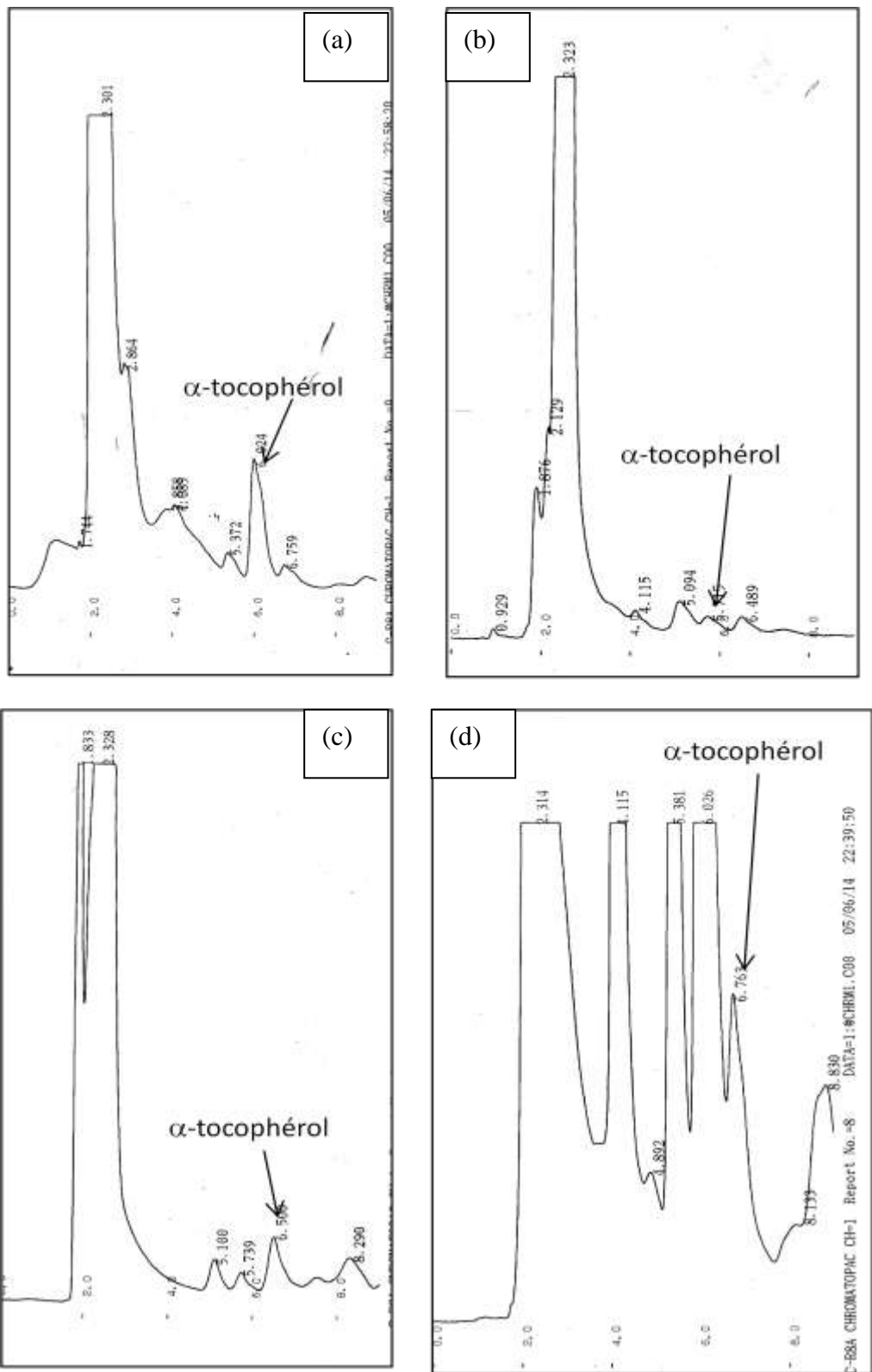


Figure 5.8 : Chromatogrammes de CLHP obtenus avec les conditions opératoire N°1 dans le cas des insaponifiables de la MG issue de :

- a. Huile brute ; b. Eaux de lavage ; c. Pâtes de neutralisation ; d. Condensât de désodorisation

Tableau 5.3 : Quantité de  $\alpha$ -tocophérol dans 100 g de matière grasse.

Les échantillons	La quantité de $\alpha$ -tocophérol en mg	
	Procédé direct	Procédé de saponification
Huile brute de soja	8,890	3,947
MG extraite des pâtes de neutralisation	14,534	10,797
MG extraite des eaux de lavage	43,477	2,699
Condensât de désodorisation	ND	85,041

MG : matière grasse, ND : non déterminé

Le taux de  $\alpha$ -tocophérol dans les pâtes de neutralisation, bien qu'il soit supérieur à celui de l'huile brute, mais il reste assez élevé. Cette teneur pourrait être expliquée par les deux hypothèses suivantes :

1. Une hydrolyse importante de l'acétate de  $\alpha$ -tocophérol au cours de la neutralisation s'effectuant sous atmosphère inerte, condition idéale pour un bon rendement de l'hydrolyse ce qui s'ajouterait au pourcentage de  $\alpha$ -tocophérol présent dans l'huile.
2. Présence d'une série de composés absorbant dans l'ultraviolet et dont le temps de rétention est assez proche de celui de la vitamine E (dl- $\alpha$ -tocophérol). De ce fait, le choix d'une autre phase mobile de polarité différente permettrait la bonne séparation des composés en question.

L'analyse de la vitamine E par la CLHP en phase inverse pour les deux procédés d'analyse, montre une séparation nette des composés dans le cas de l'huile brute, la matière grasse extraite des eaux de lavage et les pâtes de neutralisation. Le chromatogramme du condensât de désodorisation ( figure 5.8 d) obtenu par le procédé direct montre un large pic, dû à la présence des acides gras, aldéhydes, stérols... qui absorbent dans la même gamme d'UV-Visible. A cet effet, une réaction de saponification est nécessaire pour une bonne séparation de ces différents constituants.

D'après les données de la bibliographie, L'ordre d'élution des tocophérols décroît comme suite :

Du composé le plus polaire ( $\alpha$ -tocophérol) à celui le moins polaire ( $\delta$ -tocophérol). Toutefois le  $\gamma$  et  $\beta$ -tocophérol sont élus au même temps car ils présentent la même polarité [20].

Par ailleurs, les chromatogrammes enregistrés montrent que le premier produit élué sort au même temps de rétention que l'étalon dl- $\alpha$ -tocophérol.

L'analyse des résultats obtenus par le procédé direct et ceux obtenus par la saponification, montrent une diminution du taux de la vitamine E avec la réaction de saponification. Cette diminution est attribuée à une oxydation de la vitamine E éventuellement due soit à :

- La quantité élevée de KOH.
- Le temps de saponification.
- La température du bain.
- La durée de conservation des insaponifiables qui précède l'étape de l'analyse par la CLHP.

**Conclusion :** Au vue des résultats obtenus, le procédé direct est le mieux adapté pour la quantification de la vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol) dans l'huile de soja brute, le condensât de désodorisation et la matière grasse extraite des sous-produits de raffinage.

### 5.3.2. Choix du mode de détection (UV/ Fluorescence)

Le procédé direct a été sélectionné comme étant le mieux adapté pour le dosage de la vitamine E. Et comme le condensât de désodorisation est riche du point de vue composition. Ainsi, on a observé une large bande d'absorption à 292 nm associée à un chevauchement d'une série de bandes correspondant aux différents constituants du condensât. A cet effet, nous avons opté pour un second mode de détection. Il s'agit de la fluorescence.

Les chromatogrammes des courbes d'étalonnage et les droites d'étalonnage sont en annexe C. Les temps de rétention de la vitamine E étalon dans les deux conditions opératoires sont présentés dans le tableau 5.4:

Tableau 5.4 : temps de rétention de dl- $\alpha$ -tocophérol obtenu avec les deux conditions opératoires.

	Conditions opératoires N°1	Conditions opératoires N°2
Le temps de rétention de dl- $\alpha$ -tocophérol	6,6 mn	12,8 mn

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 5.9. Les chromatogrammes ainsi enregistrés mettent en évidence la bonne séparation des isomères de la vitamine E. Et cela, dans tous les échantillons considérés (eaux de lavage, pâtes de neutralisation, condensât de désodorisation et huile brute).

La comparaison des quantités de la vitamine E, trouvées dans les deux conditions opératoires pour l'ensemble des échantillons analysés est donnée dans le tableau 5.5.

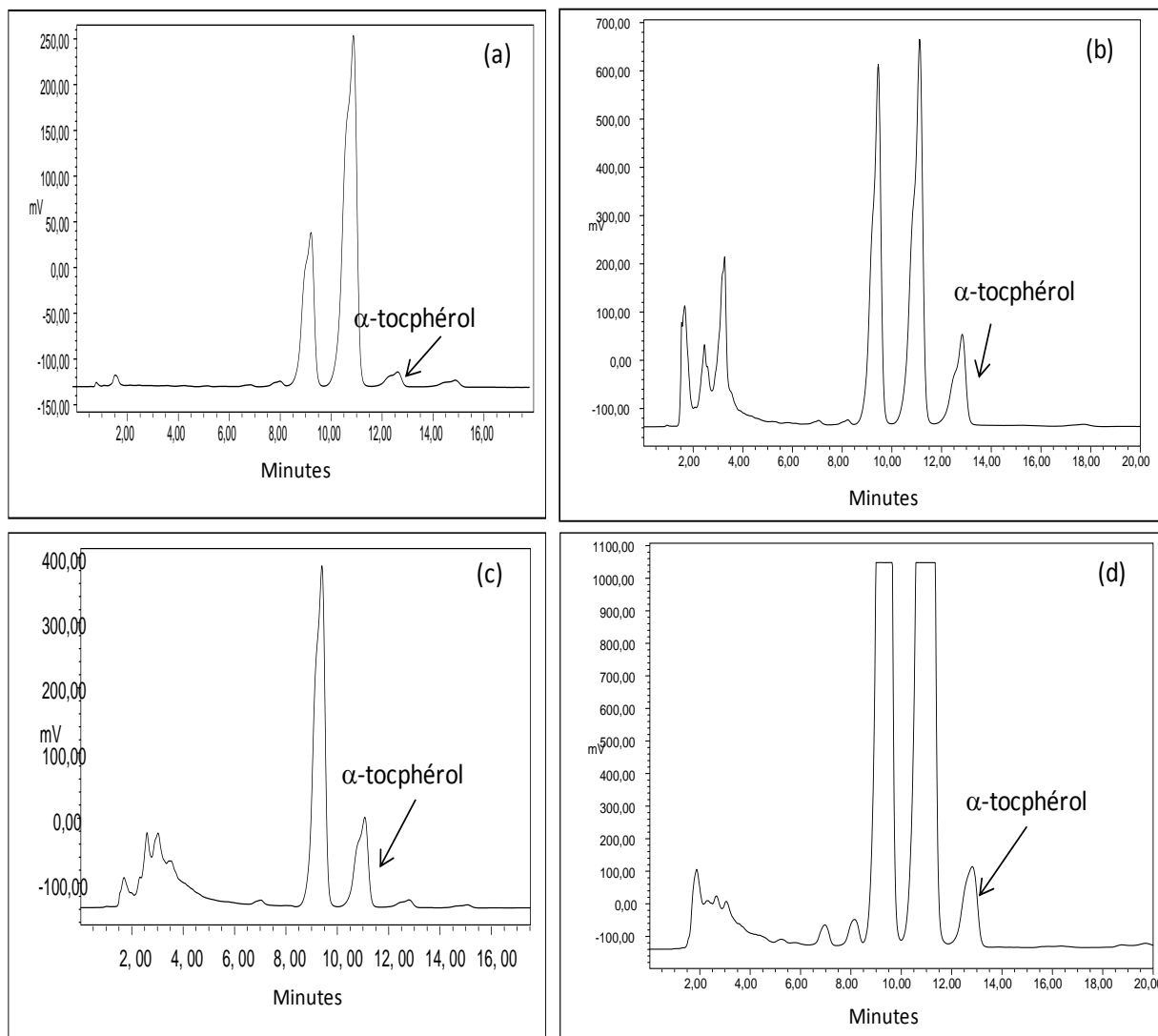


Figure 5.9 : Chromatogrammes de CLHP (condition opératoire N°2) de la MG dissoute dans le 2-propanol et extraite de :

a. Huile brute ; b. Eaux de lavage ; c. Pâtes de neutralisation ; d. Condensât de désodorisation

Tableau 5.5 : Quantité de  $\alpha$ -tocophérol dans 100 g d'échantillon.

Les échantillons	La quantité de $\alpha$ -tocophérol en mg		
	Détection à fluorescence (A)	Détection dans l'ultraviolet (B)	Ecart (A-B)
Huile brute de soja	12,167	8,890	+ 3 mg
MG extraite des pâtes de neutralisation	9,260	14,534	- 4 mg
MG extraite des eaux de lavage	52,993	43,477	+ 10mg
Condensât de désodorisation	162,743	ND	-

ND : non déterminé

Dans l'huile brute l'écart est de 3 mg. Il est relativement faible.

Dans les pâtes de neutralisation, la quantité correspondant à la détection par l'UV est plus élevée. Elle est due à la zone commune d'absorption dans l'UV des constituants des pâtes de neutralisation.

En effet, l'huile extraite présente une couleur jaune orange, attribuée à la présence de pigments (substances : carotènes, chlorophylle,...) dont la structure chimique possède des insaturations [15].

Dans les eaux de lavage, la différence des quantités est de 10 mg, l'échantillon correspondant à la détection par UV a été analysé après 1 mois de conservation, ce qui conduit certainement à la dégradation de la vitamine E par oxydation.

D'après les résultats obtenus, on remarque qu'il y a une perte appréciable en vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol) dans les sous-produits de raffinage de l'huile de soja,

plus spécialement dans le condensât de désodorisation et les eaux de lavages. Ce qui permet d'envisager une valorisation de ces sous-produits par récupération de la vitamine E.

**Conclusion :** Au vue des résultats obtenus, le dosage de la vitamine E dans l'huile de soja et les sous-produits de son raffinage selon le procédé direct et par la CLHP avec détecteur à fluorescence, s'est révélé le mieux adapté. Une valorisation du condensât de désodorisation et des eaux de lavage par extraction de la vitamine E serait nécessaire.

#### 5.4. Effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène

L'étude de l'effet de la vitamine E sur la stabilité du polystyrène a été basée sur les points suivants :

- la forme ester ou alcool de la vitamine E
- l'épaisseur du film plastique
- Présence d'un absorbeur UV (DMA)
- Effet d'irradiation UV

##### 5.4.1. Effet des deux formes ( ester et alcool) de la vitamine E dans les films plastiques.

La caractérisation des films en polystyrène avant et après l'irradiation UV a été effectuée par l'analyse spectroscopique dans l'IRTF et dans l'UV.

###### 5.4.1.1. Analyse spectroscopique dans l'IRTF

L'analyse spectroscopique dans l'IRTF des films en polystyrène ( $F_{\text{témoin}}$ ) a été appliquée dans les cas suivants :

###### **a- Film en polystyrène sans additif**

La comparaison de spectre du film ( $F_{\text{témoin}}$ ) (avant irradiation UV) et du film de référence illustré par la figure 5.10 ne signale aucune différence.

Les bandes d'absorption caractéristiques observées sont regroupées dans le tableau 5.6 [88].

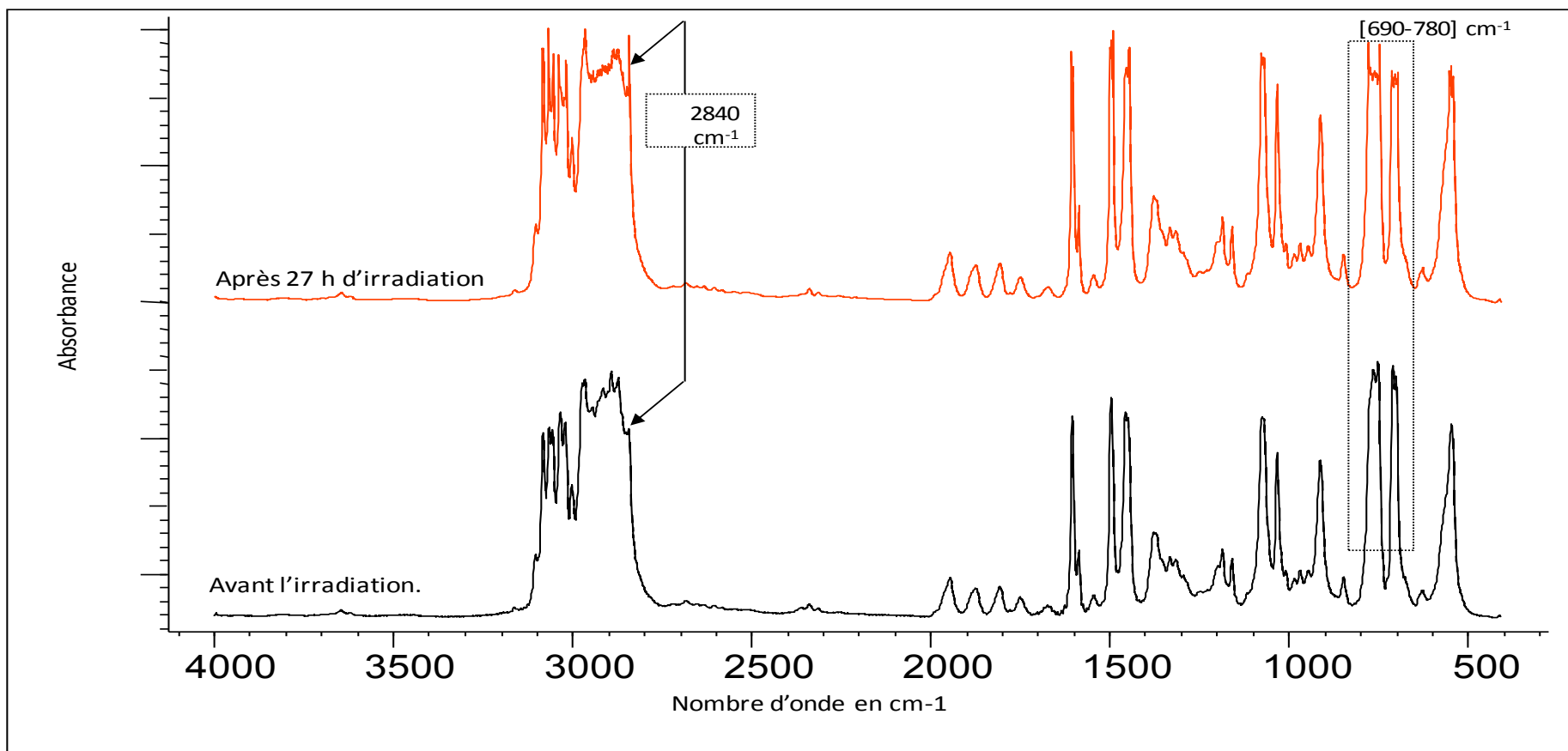


Figure 5.10 : Spectres IRTF des films en PS sans additifs d'épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  avant et après les essais de la photodégradation UV.



Tableau 5.6 : Les bandes IRTF caractéristiques du film ( $F_{\text{témoin}}$ ) en polystyrène

Bandes caractéristiques ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupements fonctionnels
755-700-540	Vibration des groupements =C-H
1067	Elongation des C-H des cycles aromatiques monosubstitués et déformation des C-H dans le plan.
1368-1182-1067	Déformation hors du plan des groupements -CH-
1597-1491-1450	Vibration des groupements -C=C-
2850-2920	Elongation symétrique des C - H des groupements méthylènes -CH <sub>2</sub> -
3024-3070	Vibration des groupements =C-H aromatiques des cycles phényliques monosubstitués.

En comparant les spectres IRTF du film en PS préparé ( $F_{\text{témoin}}$ ) avant et après l'irradiation UV, on remarque les changements suivants :

- Augmentation de l'absorbance a été enregistrée au niveau des bandes sortantes à 2840, 1437, et 1485  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées respectivement à la formation des groupements fonctionnels suivants :  $\phi$ -CHO (Aldéhyde) ; -C-C- du noyau aromatique et -C=C- du noyau aromatique [90].
- Diminution de l'absorbance de la bande sortante entre 690 et 780  $\text{cm}^{-1}$  correspondante à la vibration de la liaison =C-H du polystyrène.

**Conclusion** : Le spectre du film en polystyrène ( $F_{\text{témoin}}$ ) sans additif d'épaisseur 200  $\mu\text{m}$ , et après 27h d'irradiation UV, montre la diminution

d'absorbance de la bande sortante entre  $690$  et  $780\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée à la dégradation du PS avec la formation de produits d'oxydation (présence des carbonyles).

#### **b- Film en polystyrène avec 2 % de $\alpha$ -tocophérol ( $F_1$ )**

La Figure 5.11 illustre les spectres IRTF de deux films en polystyrène ( $F_{\text{témoin}}$ ) et ( $F_1$ ) contenant respectivement 0 et 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol avant et après 27 h d'irradiation.

En comparant les deux spectres IRTF de polystyrène seul ( $F_{\text{témoin}}$ ) et  $F_1$  (2 % dl- $\alpha$ -tocophérol) avant l'irradiation UV, on ne remarque pas une grande différence sauf une augmentation de l'absorbance de la bande sortante à  $1080\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'une bande sortante à  $1263\text{ cm}^{-1}$  de très faibles intensités attribuées respectivement à la vibration de la liaison  $-\text{CH}_2$  et à la vibration du groupement phényle de dl- $\alpha$ -tocophérol [89].

Par ailleurs, la comparaison des deux spectres IRTF du film ( $F_1$ ) avant et après l'irradiation UV montre une faible diminution de la bande sortant à  $1080\text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de l'absorbance de la bande sortant à  $2880\text{ cm}^{-1}$  correspondante à la vibration du groupement  $-\text{CHO}$  (aldéhyde) [90], qui pourrait être issue de l'oxydation de la vitamine E. Toutefois, on n'observe aucune modification spectrale de la zone des carbonyles.

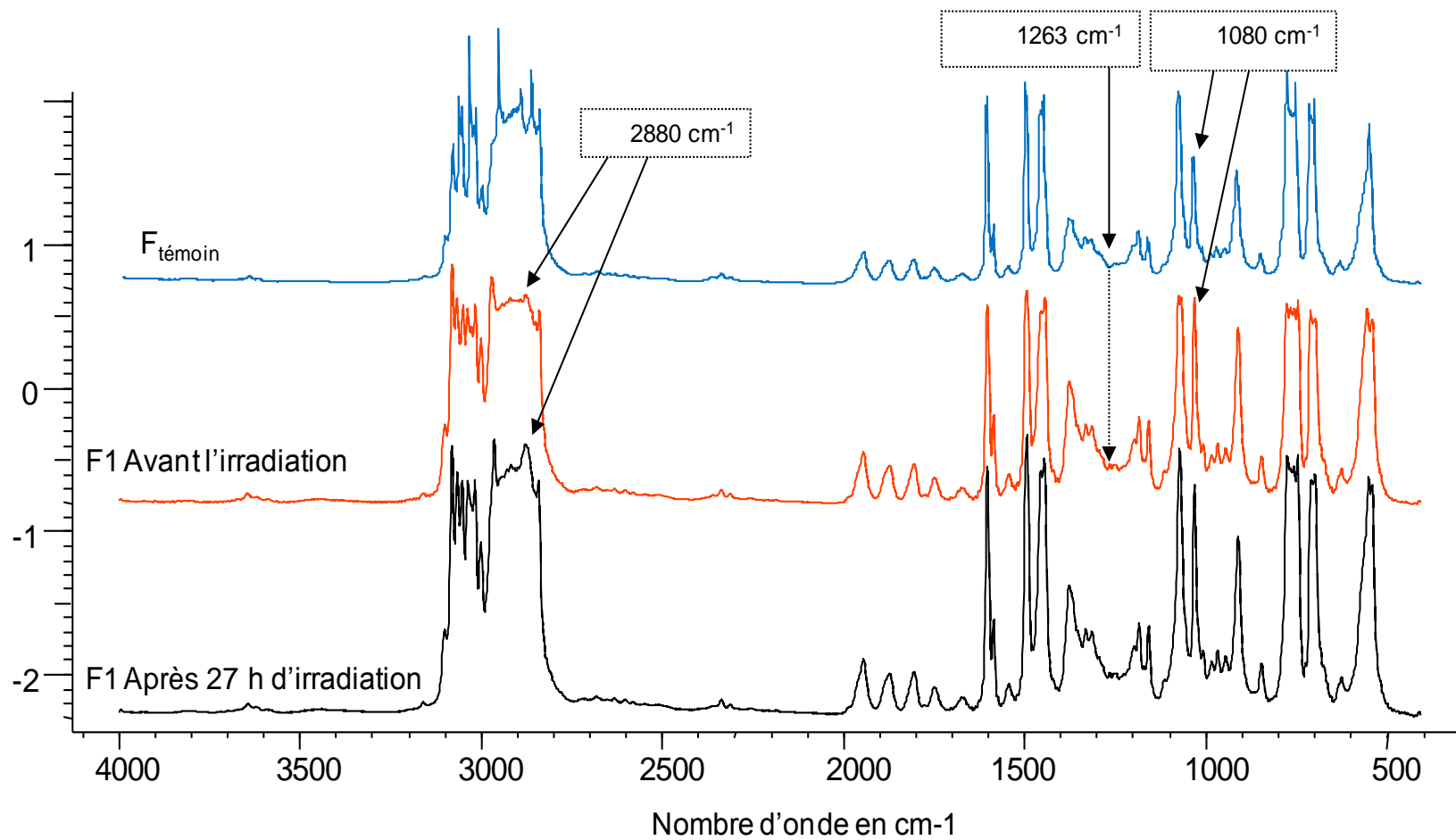


Figure 5.11 : Spectres IRTF des films en PS sans et avec dl- $\alpha$ -tocophérol d'épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  avant et après les essais de la photodégradation UV.

### **c- Film en polystyrène avec 2 % d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol F<sub>2</sub> .**

La figure 5.12 illustre les spectres IRTF du films F<sub>2</sub> en polystyrène contenant 2 % d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol avant et après 27 h d'irradiation UV, et celui de polystyrène sans additif (F<sub>témoin</sub>).

En comparant le spectre IRTF de polystyrène avec 2% d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol (F<sub>2</sub>) avant l'irradiation UV avec celui de polystyrène seul (F<sub>témoin</sub>), on remarque l'apparition d'une bande à 1217 cm<sup>-1</sup> et l'augmentation de l'absorbance de la bande sortant à 1755 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement à la vibration de la liaison C-O et C=O, caractéristiques de la molécule d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol [87].

L'analyse des spectres du film F<sub>2</sub> en polystyrène contenant 2 % d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol enregistré avant et après 27 h d'irradiation UV, montre d'une part la diminution de la bande d'absorption sortant à 3050 cm<sup>-1</sup> qui pourrait être attribuée au groupement C=CH [90]. D'autre part, on a enregistré, l'augmentation de l'absorbance des bandes sortant à [2900-2880] cm<sup>-1</sup> et [780-690] cm<sup>-1</sup> qui seraient associées respectivement aux groupements -COH (aldéhyde) et C-O-C (éther) [90].

### **Discussion :**

L'essai d'irradiation des films (F<sub>témoin</sub> et F<sub>2</sub>) a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires (l'épaisseur des films, la durée d'irradiation et la distance entre la lampe et les films). D'après les résultats obtenus aux paragraphes (a et c), on conclut que la vitamine E sous sa forme d'ester (acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol) retarde la dégradation du polystyrène mais la concentration des produits d'oxydation de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol est plus importante que celle des produits d'oxydation de dl- $\alpha$ -Tocophérol.

**Conclusion :** On conclut que la réactivité du radical C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O- acétyle de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dans le polystyrène sous l'irradiation UV est plus importante que celle du radical -OH de dl- $\alpha$ -tocophérol.

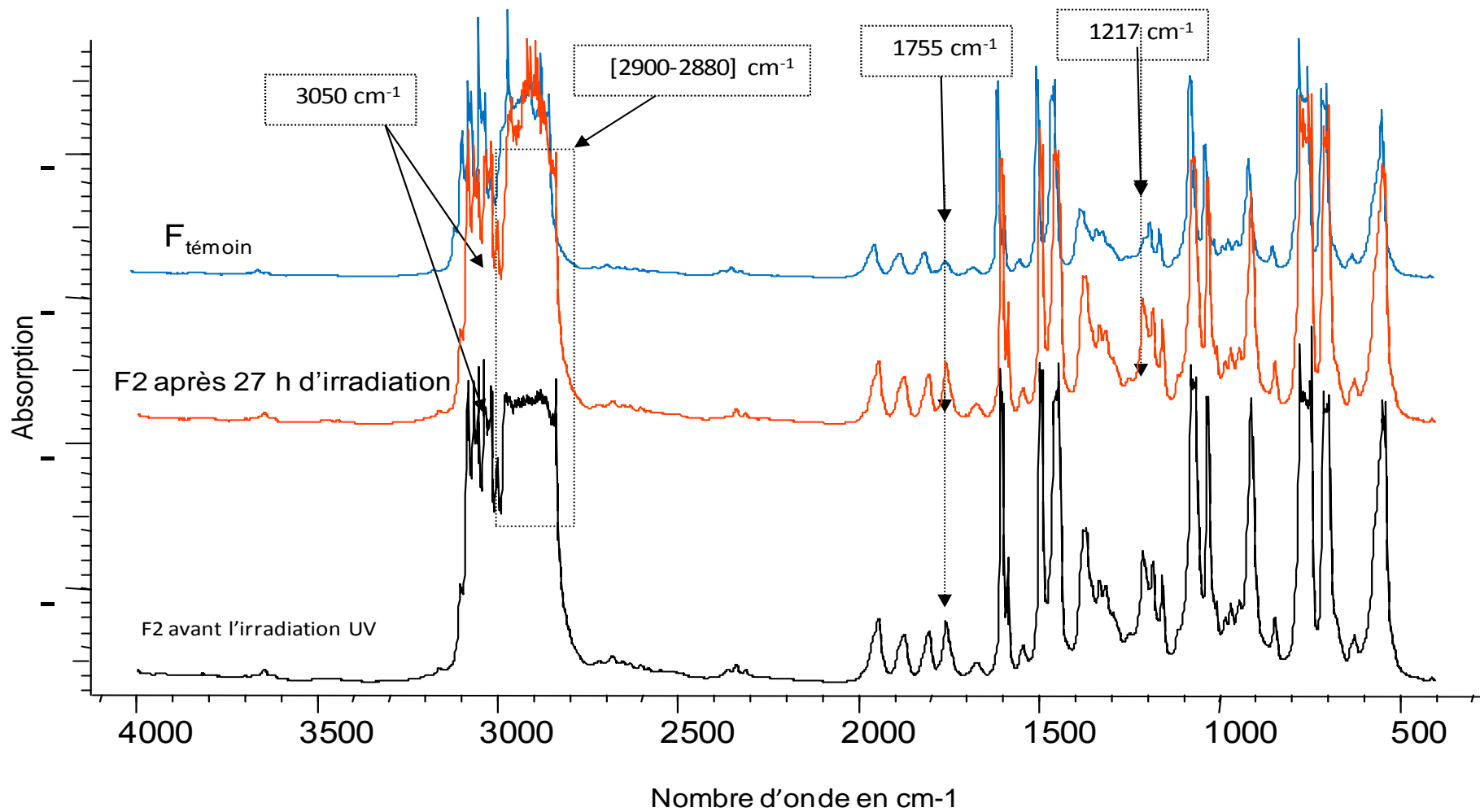


Figure 5.12 : Spectres IRTF des films F<sub>témoin</sub> en PS sans et avec acétate de di- $\alpha$ -tocophérol F<sub>2</sub> d'épaisseur de 200  $\mu$ m avant et après les essais de la photodégradation UV.

#### 5.4.1.2. Analyse spectroscopique dans l'ultraviolet

L'analyse spectroscopique dans l'UV a été appliquée aux :

- filtrats obtenus après la précipitation des films  $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$  qui ont été soumis aux essais de dégradation par rayonnement UV,
- aux précipités ( polystyrène)

##### **a. Analyse des filtrats**

Les spectres UV des filtrats des trois films ( $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ ), soumis aux essais d'irradiation UV sont présentés par la figure 5.13. Les résultats obtenus montrent dans le cas du :

##### **Etude des spectres UV des Filtrat après précipitation du :**

###### *i. Filtrat ( $F_{\text{témoin}}$ )*

Le spectre « a » de la figure 5.13, du filtrat du film en polystyrène ( $F_{\text{témoin}}$ ) indique la présence de deux bandes d'absorption sortant à 292 nm et 240 nm.

- La bande sortante à 240 nm avec une intensité élevée, pourrait être attribuée à l'absorption de l'éthanol (solvant) [24].
- La bande sortante à 292 nm avec une faible intensité qui serait attribuée à l'absorption d'un additif commercial présent initialement dans le polystyrène.

La courbe « a » présentée dans la figure 5.14, montre l'évolution de l'absorbance de la bande sortante à 292 nm au cours de l'essai d'irradiation UV de film en polystyrène ( $F_{\text{témoin}}$ ).

On remarque une diminution importante de cette absorbance jusqu'à 18 h d'irradiation, suivi par une petite augmentation jusqu'à 27 h d'irradiation.

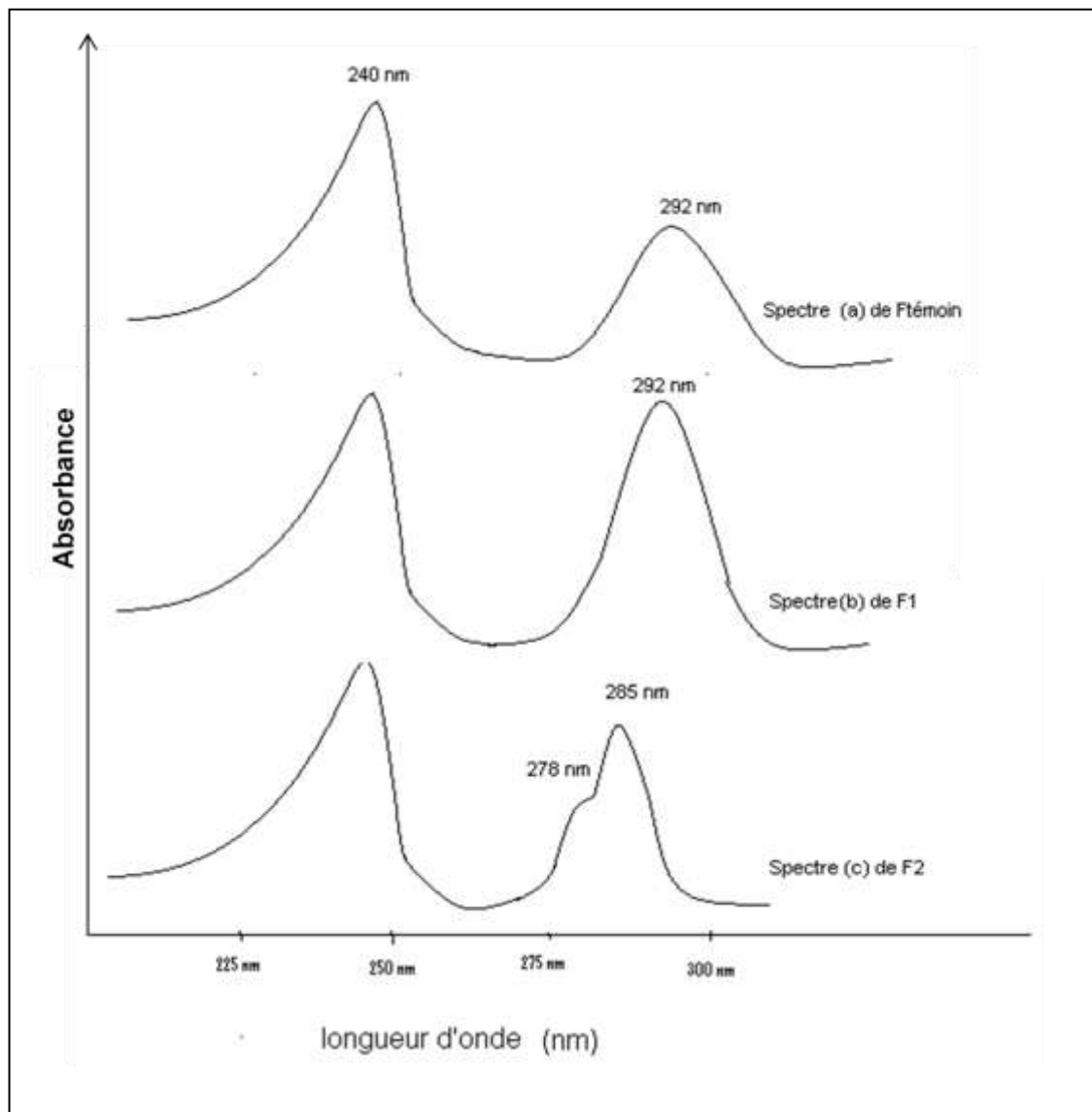


Figure 5.13 : Spectres UV des filtrats des trois films ( $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ ).

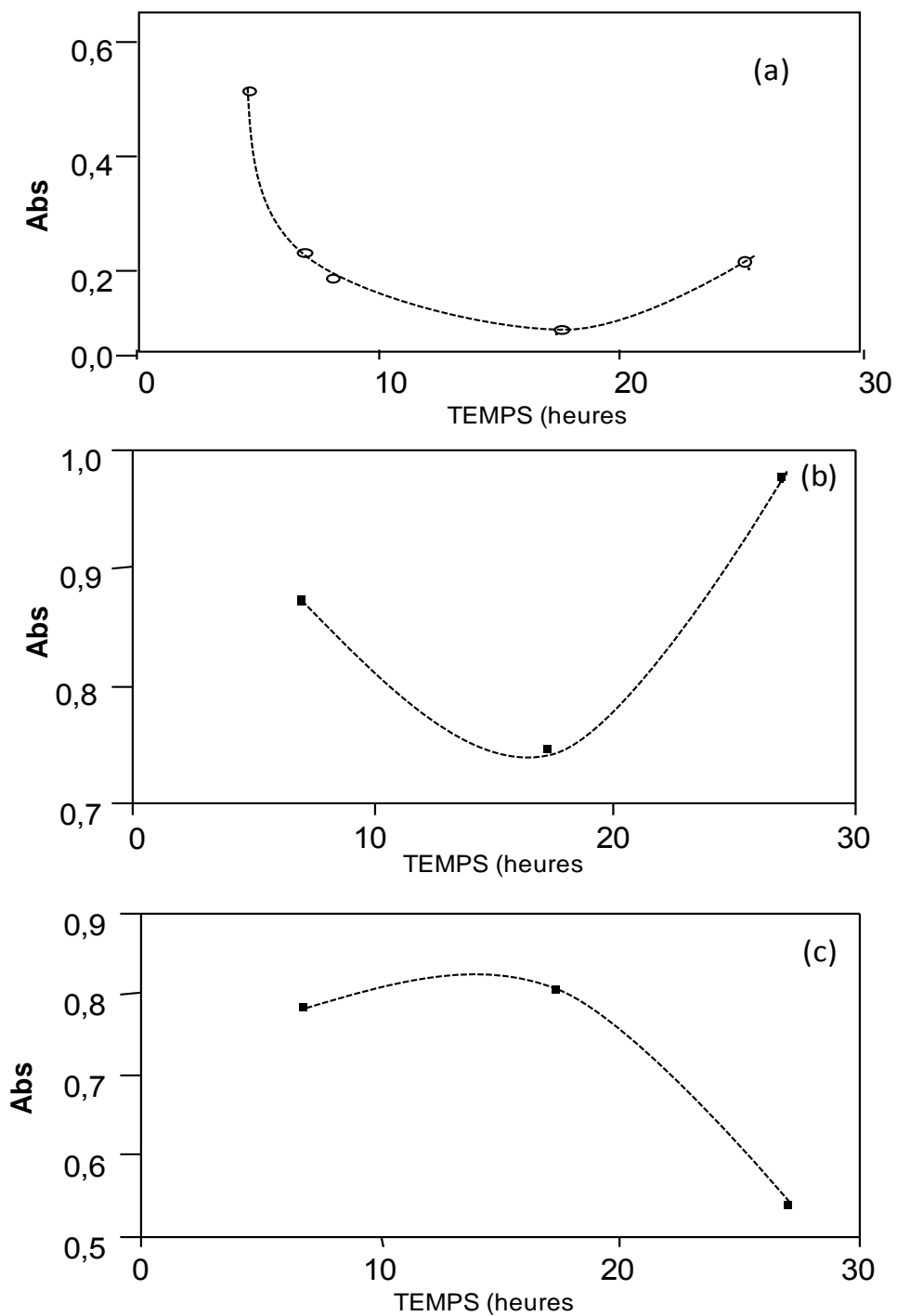


Figure 5.14 : Evolution d'absorbance des bandes caractéristiques à l'additif utilisé dans le film de polystyrène, pendant les essais d'irradiation UV.

a: filtrat (témoin) à 292 nm , b: filtrat (F1) du film en PS+  $\alpha$ -tocophérol à 292 nm,



**Discussion :** La forte diminution d'absorbance de la bande sortante à 292 nm après 18 h d'irradiation est peut-être attribuée à la dégradation de l'additif commercial présent initialement dans la résine de polystyrène.

La faible augmentation d'absorbance de cette bande (292 nm) après 27 h d'irradiation est peut être attribuée à la formation des produits d'oxydation absorbant dans la même longueur d'onde que l'additif.

### ii. Filtrat (F<sub>1</sub>)

D'après la figure 5.13, le spectre « b » correspondant au filtrat du film en polystyrène avec 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol (F<sub>1</sub>), présente les mêmes maxima d'absorption (240 nm et 292 nm) que le spectre « a » correspondant au filtrat du film en polystyrène (F<sub>témoin</sub>), sauf que pour le spectre « b », l'absorbance de la bande 292 nm est très importante que celle du spectre « a ».

Cette forte absorbance est due essentiellement à la présence de dl- $\alpha$ -tocophérol [24], et l'additif commercial présent initialement dans le polystyrène.

La courbe « b » illustrée par la figure 5.14, présente l'évolution de l'absorbance de la bande 292 nm au cours de l'essai l'irradiation UV des films en polystyrène avec 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol.

Une faible diminution de cette absorbance a été enregistrée jusqu'à 18 h d'irradiation UV, suivi par une faible augmentation jusqu'à 27 h d'irradiation.

Cette évolution est pourrait-être attribuée respectivement à la dégradation de l'additif commercial (comme il a été signalé précédemment) et à la formation de produits d'oxydation absorbants à la même longueur d'onde.

**Conclusion :** Au vue des résultats obtenus, après 27 h d'irradiation UV, la concentration en dl- $\alpha$ -tocophérol est pratiquement constante.

### iii. Filtrat (F<sub>2</sub>)

Le spectre « c » de la figure 5.13, présente deux maxima d'absorption 240 nm et 286 nm et un épaulement à 277 nm.

- La bande de 240 nm serait attribuée à l'absorption de la molécule d'éthanol [24].
- La bande 286 nm et l'épaulement 277 nm sont caractéristiques à l'absorption de la molécule d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol [24].

On remarque l'absence de la bande de 292 nm caractéristique à l'additif commercial présent initialement dans le polystyrène.

Cette absence est due à cause de la forte concentration de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol.

La courbe « c » présentée dans la figure 5.14, montre l'évolution de l'absorbance de la bande 286 nm au cours des essais d'irradiation UV des films en polystyrène avec 2 % d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol. Cette absorbance reste constante, jusqu'à 18 h d'irradiation, ensuite elle diminue.

**Conclusion :** La dégradation de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol commence après 18 h d'irradiation UV du film en polystyrène avec 2 % d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol, ce résultat vient pour confirmer la conclusion, exprimée dans le paragraphe 5.4.1.1.c.

#### **b. Analyse des trois précipités (polystyrène récupéré par filtration)**

Après les essais d'irradiation UV et après extraction par précipitation des additifs/produits d'oxydation, les précipités (polystyrène) ont été récupérés par filtration pour chaque film ( $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ ), ils ont été mis en solution dans le chloroforme. De nouveaux films ( $F'_{\text{témoin}}$ ,  $F'_1$  et  $F'_2$ ) sont ainsi reformés par évaporation du solvant. Il est important de signaler que ces nouveaux films devraient être exempts d'additifs ou de produits d'oxydation.

Des films ont été préparés Une analyse par la spectroscopie UV a été alors effectués sur les trois nouveaux films ( $F'_{\text{témoin}}$ ,  $F'_1$  et  $F'_2$ ) et les spectres UV correspondants sont illustrés par la figure 5.15. Les résultats obtenus montrent une large bande d'absorption sortante à 262 nm attribuée au polystyrène selon la littérature [86].

Par ailleurs, la même analyse a été réalisée sur les films ( $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ ) la les essais de dégradation par irradiation UV. La comparaison des spectres correspondant aux films ( $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ ) avant dégradation et aux films ( $F'_{\text{témoin}}$ ,  $F'_1$  et  $F'_2$ ) après dégradation ne montre aucune différence. Ceci serait dû probablement au faible degré de dégradation du noyau aromatique du polystyrène.

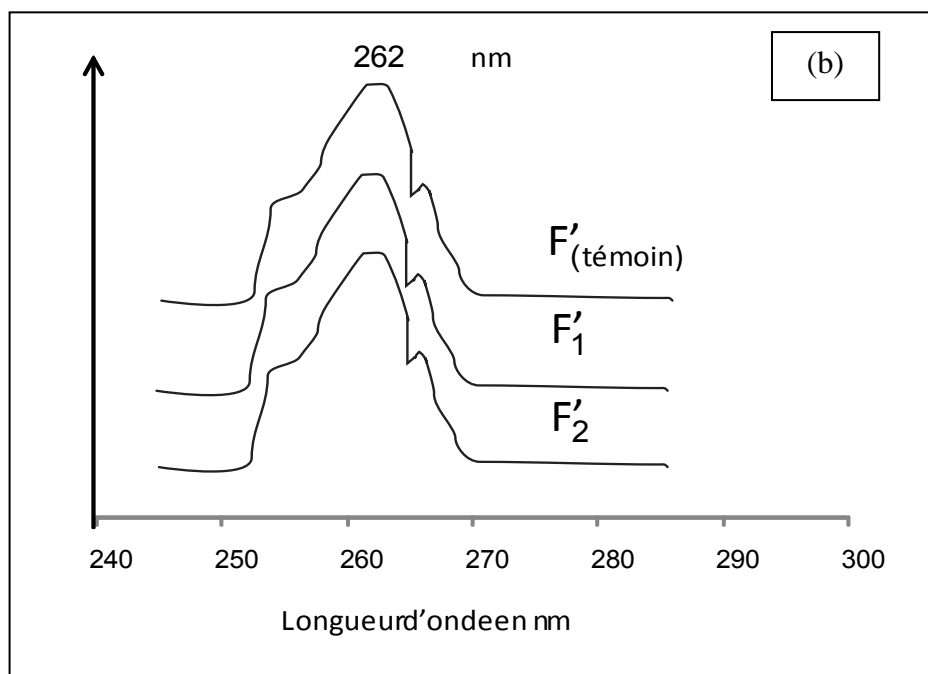
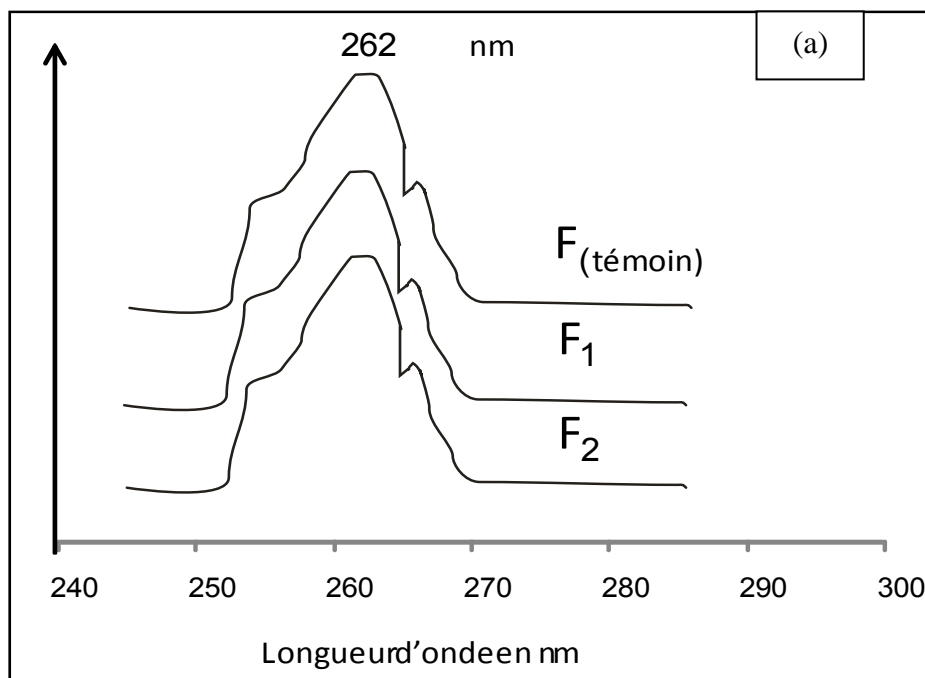


Figure 5.15 : Spectres UV des films polystyrène  
 a : avant, b : après l'irradiation UV.

### 5.4.1.3. Caractérisation par viscosimètre

Suite aux résultats spectroscopiques obtenus, nous avons effectué une étude viscosimétrique sur les trois films ( $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ ) soumis à l'irradiation UV pendant 5, 7, 18 et 27h.

La valeur de la viscosité intrinsèque du polystyrène est égale à 0.601 dl/g correspondant au poids moléculaire de l'ordre de 150 000 avant l'irradiation du polymère par les rayons UV. Le même procédé de calcul détaillé en annexe D a été appliqué pour la détermination du poids moléculaire du polystyrène obtenus après la dégradation par rayonnement UV des films  $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ . Les courbes représentatives de l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour chaque cas sont présentées dans l'annexe D. Le tableau 5.7, regroupe les poids moléculaires du polystyrène récupéré par précipitation des films  $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$  photodégradés.

Tableau 5.7 : Poids moléculaires du polystyrène récupéré des films  $F_{\text{témoin}}$ ,  $F_1$  et  $F_2$ , après les essais de la photodégradation UV.

Temps Films	Poids moléculaires			
	5h	7h	18h	27h
$F_{\text{témoin}}$	115 000	135 000	125 000	150 000
$F_1$	190 000	130 000	150 000	130 000
$F_2$	200 000	140 000	160 000	150 000

Les valeurs trouvées correspondant aux différents temps d'irradiation UV montrent la diminution du poids moléculaire pour les films  $F_1$  et  $F_2$  de 5 h à 7 h d'irradiation UV. Cette diminution serait attribuée à une réaction de scission de la chaîne moléculaire du polymère.

Après 18 h d'irradiation UV, le poids moléculaire augmente qui peut-être dû à une réaction de réticulation de la chaîne moléculaire dont le mécanisme réactionnel est décrit

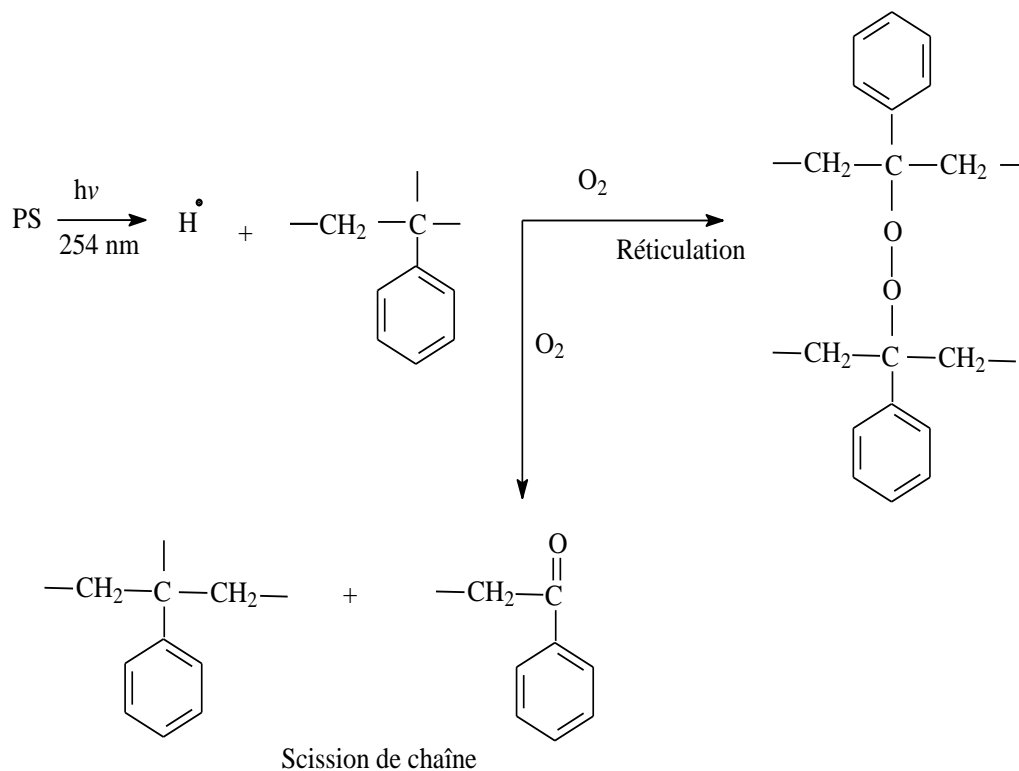


Figure 5.16. Schema du mécanisme réactionnel d'une scission et réticulation sous l'effet d'irradiation UV du le polystyrène [91].

#### 5.4.2. Effet de l'épaisseur du film plastique

Deux films en polystyrène sans additif  $F_3$  et  $F_4$  contenant 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol ( $F_4$ ) de même épaisseur égale à 45  $\mu\text{m}$  ont été préparés et soumis à l'irradiation UV pendant 8 heures et 72 heures respectivement.

L'analyse spectroscopique IRTF a été utilisée pour suivre les modifications spectrales entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  enregistrées pendant l'essai d'irradiation UV puisque un jaunissement des deux films  $F_3$  et  $F_4$  a été observé. Cette coloration serait un signe de vieillissement de tous les polymères comportant des groupes aromatiques selon la littérature [91]. Des processus encore mal connus, mais conduisant probablement à des structures quinoniques, transforment les groupes benzéniques en espèces absorbant à la limite du proche UV et du visible [91].

a. Film en polystyrène F<sub>3</sub>

Les spectres IRTF du film F<sub>3</sub> avant et après l'irradiation UV ainsi que le spectre de polystyrène standard sont illustrés par la figure 5.17. En comparant les spectres « a » et « b », on remarque l'apparition d'une nouvelle bande à 1218 cm<sup>-1</sup>.

Cette bande est caractéristique au groupement C-O des alcools (ph-OH). La présence de cette bande confirme l'hypothèse du paragraphe (5.4.1.2.a.1) concernant la présence d'un additif commercial dans le polystyrène dont la nature chimique reste inconnue.

L'étude des spectres IRTF du film F<sub>3</sub> avant et après 8 h d'irradiation UV, met en évidence une faible augmentation de l'absorbance des bandes sortant à [1690; 1698; 1733] cm<sup>-1</sup>, elle est attribuée à la formation de composés carbonyles issus de l'oxydation du polystyrène et de l'additif présumé existant [92]. Quant à la diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 1218 cm<sup>-1</sup>, elle pourrait traduire la consommation de l'additif inconnu par oxydation (voire figure 5.17)

L'évolution du rapport des absorbances  $Abs_{1690}/Abs_{1067}$ ,  $Abs_{1698}/Abs_{1067}$  et  $Abs_{1733}/Abs_{1067}$  au cours de l'essai d'irradiation UV est représentée par la figure 5.18.

**Conclusion :** Après 8 h d'irradiation UV du film en polystyrène F<sub>3</sub> d'épaisseur égale à 45 µm, on a remarqué la formation des groupements carbonyles qui peuvent être attribués aux produits d'oxydation du polystyrène/additif commercial

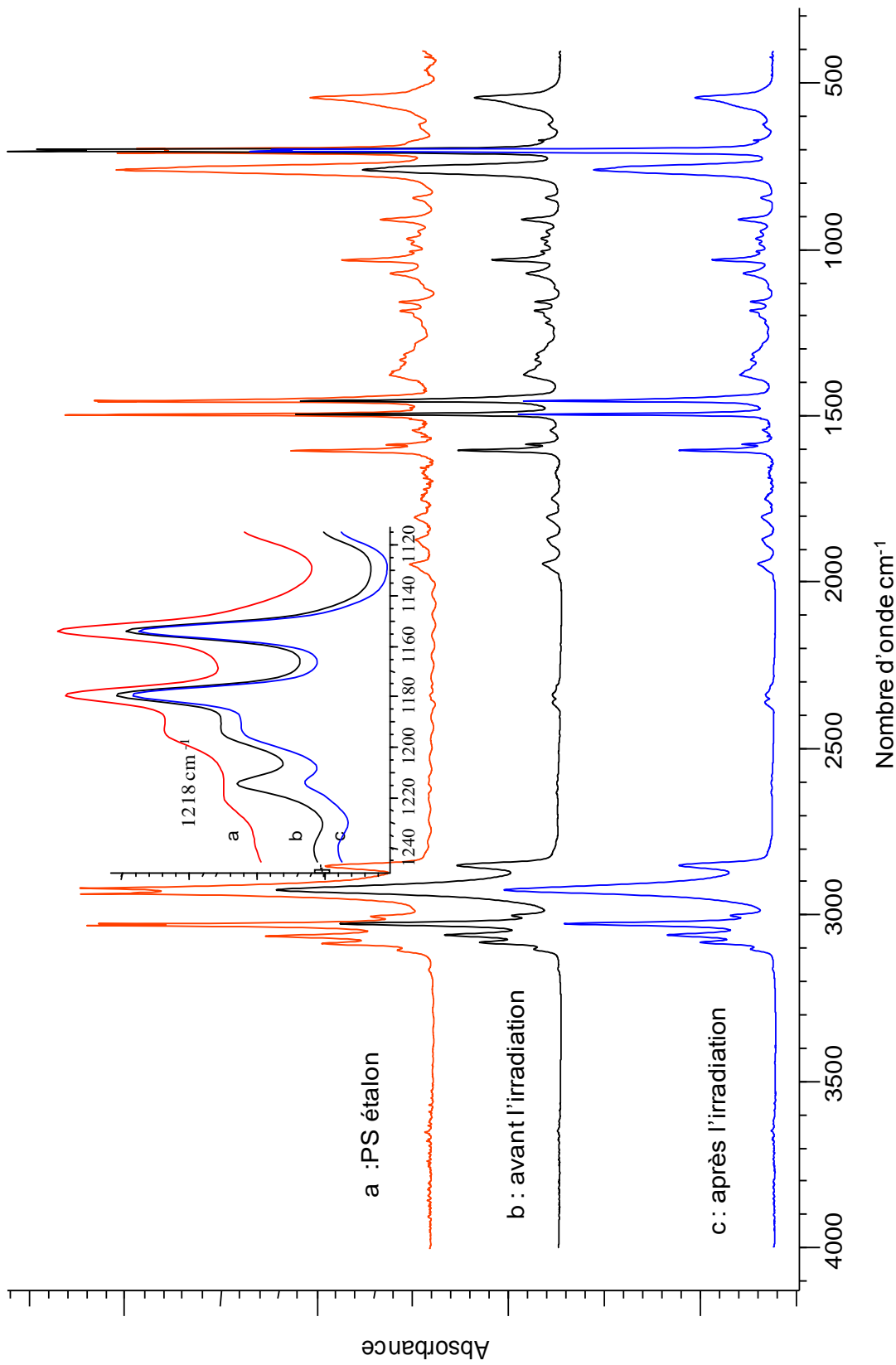


Figure 5.17 : Spectres IRTF des films en polystyrène (d'épaisseur 45  $\mu\text{m}$ ).  
 a : avant, b : après les essais de photodégradation UV.

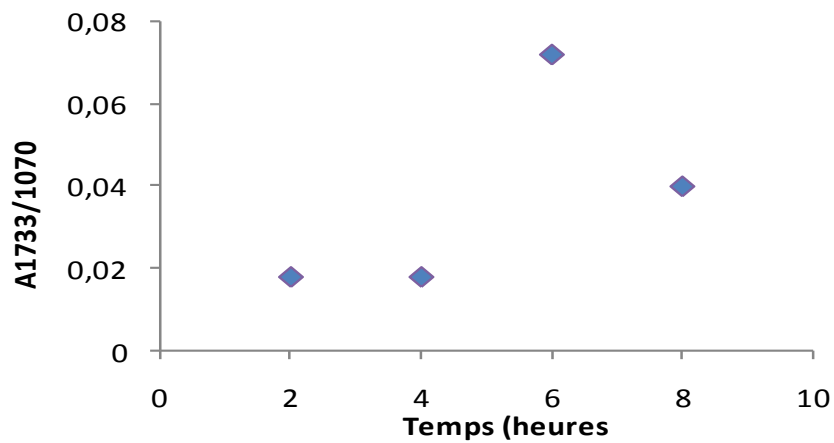
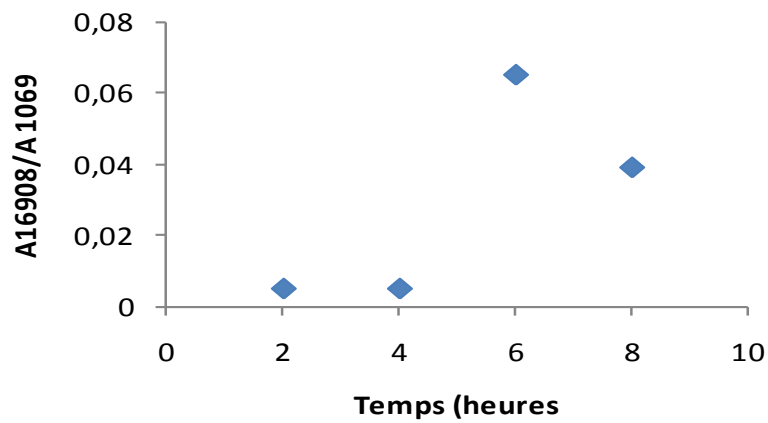
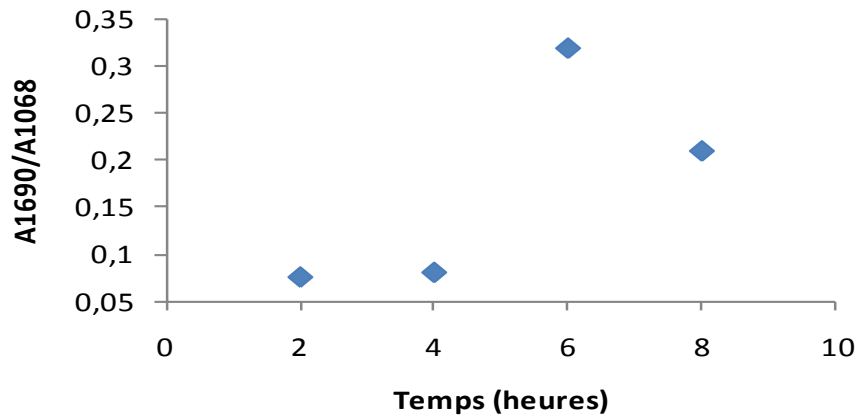


Figure 5.18 : Evolution au cours du temps du rapport des absorbances des bandes  $Abs_{1690}/Abs_{1067}$ ,  $Abs_{1698}/Abs_{1067}$  et  $Abs_{1733}/Abs_{1067}$  dans le cas du film  $F_3$  soumis aux essais de la photodégradation UV.



b- Film en polystyrène contenant 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol (F<sub>4</sub>)

L'étude des spectres IRTF du film en polystyrène avec 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol (F<sub>4</sub>) d'épaisseur égale à 45  $\mu\text{m}$ , pendant 72 h d'irradiation UV met en évidence la diminution de l'intensité des bandes suivantes : 1218  $\text{cm}^{-1}$ , 1475  $\text{cm}^{-1}$ , (780-690)  $\text{cm}^{-1}$  correspondantes respectivement aux vibrations des liaisons : C-O, squelette phényle et la liaison C-H du cycle aromatique [90].

Par ailleurs, on a remarqué une augmentation de l'intensité de la bande 2935  $\text{cm}^{-1}$  qui peut-être attribuée à la vibration de la liaison O-H des carbo-acides [90].

L'évolution d'absorbance des bandes 1218  $\text{cm}^{-1}$  et 2935  $\text{cm}^{-1}$  au cours de l'essai d'irradiation est présentée sur la figure 5.19.

L'évolution du rapport des absorbances  $\text{Abs}_{1218} / \text{Abs}_{1067}$  et  $\text{Abs}_{2935} / \text{Abs}_{1067}$  au cours de l'essai d'irradiation UV est représentée par la figure 5.19.

En analysant cette figure, on remarque la diminution progressive jusqu'à 34 heures d'irradiation de l'intensité des deux bandes 1218  $\text{cm}^{-1}$  et 2935  $\text{cm}^{-1}$  traduisant la dégradation du dl- $\alpha$ -tocophérol et l'additif commercial. Au-delà des 32 heures, on observe une augmentation de l'absorbance de la bande 2935 associée à la formation d'un composé qui serait un d'acide carboxylique.

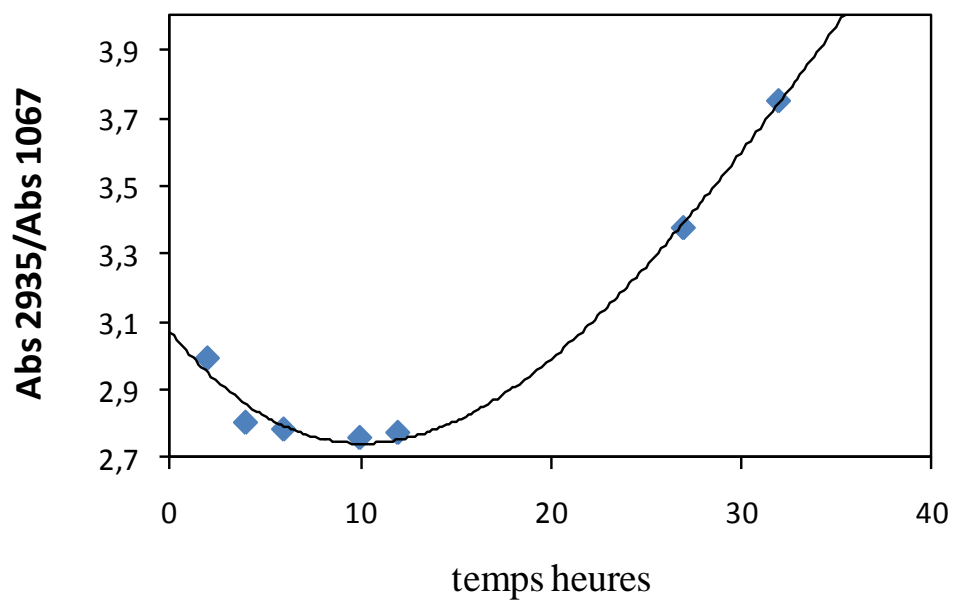
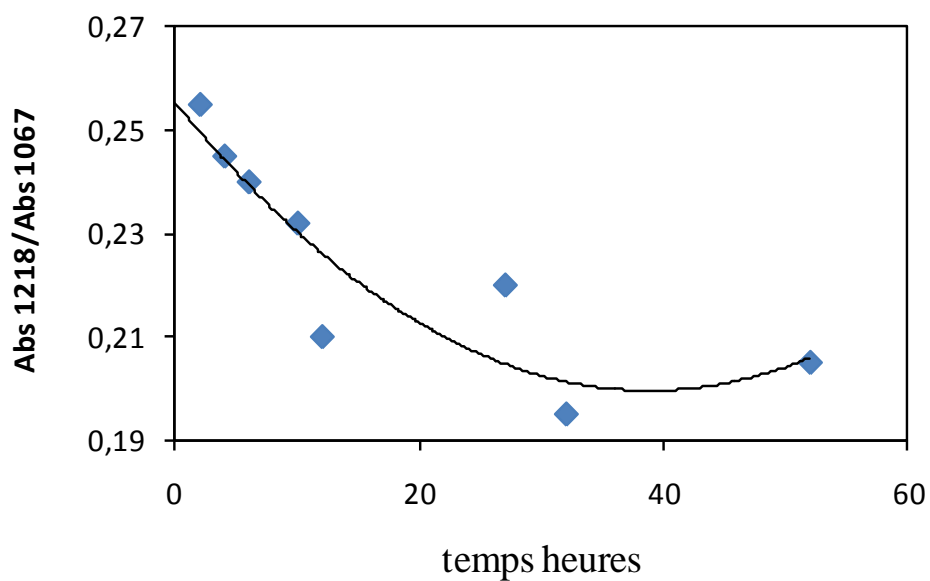


Figure 5.19 : Evolution au cours du temps du rapport des absorbances des bandes IRTF  $Abs_{1218}/Abs_{1067}$  et  $Abs_{2935}/Abs_{1067}$  dans le cas du film F<sub>4</sub> soumis aux essais de la photodégradation UV

D'autre part, après 52 h d'irradiation, on remarque la faible augmentation d'absorbance de la bande  $1218\text{ cm}^{-1}$  et la faible diminution de la bande  $2935\text{ cm}^{-1}$ , due probablement aux réactions de transformation des produits d'oxydation déjà formés.

Après 72 h d'irradiation UV du film en polystyrène avec 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol F<sub>4</sub> d'épaisseur 45  $\mu\text{m}$ , l'évolution d'absorbance a été spécifique aux bandes caractéristiques de dl- $\alpha$ -tocophérol ( $1218\text{ cm}^{-1}$ ,  $(780-690)\text{ cm}^{-1}$ ) et aux produits d'oxydation tels que l'acide carboxylique ( $2935\text{ cm}^{-1}$ ).

**Conclusion :** Dans des conditions opératoires plus critiques (faible épaisseur du film et période d'irradiation plus longue), le dl- $\alpha$ -tocophérol protège toujours le polystyrène contre l'oxydation. Tandis que la dégradation du film de polystyrène témoin a commencé dès les premières heures (8h) d'irradiation UV.

#### 5.4.3. La présence d'un absorbeur UV (diméthoxyacétophénone :DMA)

Deux films F<sub>5</sub> (PS+ 2% de DM A+0% dl- $\alpha$ -tocophérol) et F<sub>6</sub> (PS+ 2% de DM A+ 2% dl- $\alpha$ -tocophérol) sont soumis aux essais de photodégradation. Pour observer l'effet des deux additifs sur la dégradation des deux films F<sub>5</sub> et F<sub>6</sub>, une analyse spectroscopique IRTF a été effectuée avant et après les essais d'irradiation UV. Les spectres obtenus sont illustrés par la figure 5.20 et 5.21:

##### a. Film en polystyrène avec 2 % de DMA (F<sub>5</sub>)

Les spectres IRTF représentés par la figure 5.20 enregistrés avant et après la dégradation du film F<sub>5</sub> par d'irradiation UV a permis d'observer des modifications de quelques bandes caractéristique. Ainsi, une augmentation de l'intensité traduit la formation de composés d'oxydation et une diminution de l'intensité des bandes met en évidence la réaction d'oxydation. Les résultats obtenus montrent une augmentation des bandes d'absorption à  $:2930\text{ cm}^{-1}$  : attribuée à la liaison C-H des CH<sub>3</sub> asymétriques [90].

- $(3550-3250)\text{ cm}^{-1}$  : attribuée à la liaison O-H et due à la formation de peroxyde et hydroperoxydes comme composés d'oxydation [90].
- $(3030-3020)\text{ cm}^{-1}$  : attribuée à la liaison O-H des alcools ou des acides carboxylique [90].
- $(1780-1650)\text{ cm}^{-1}$  : attribuée à la liaison C=O produite par la réaction d'oxydation de DMA [90].
  - a.  $(1690-1660)\text{ cm}^{-1}$  : attribuée à la liaison C=O des quinones.
  - b.  $(1745-1725)\text{ cm}^{-1}$  : attribuée à la liaison C=O des esters.
- $(710-690)\text{ cm}^{-1}$  : attribuée à la déformation hors du plan du noyau aromatique [90].

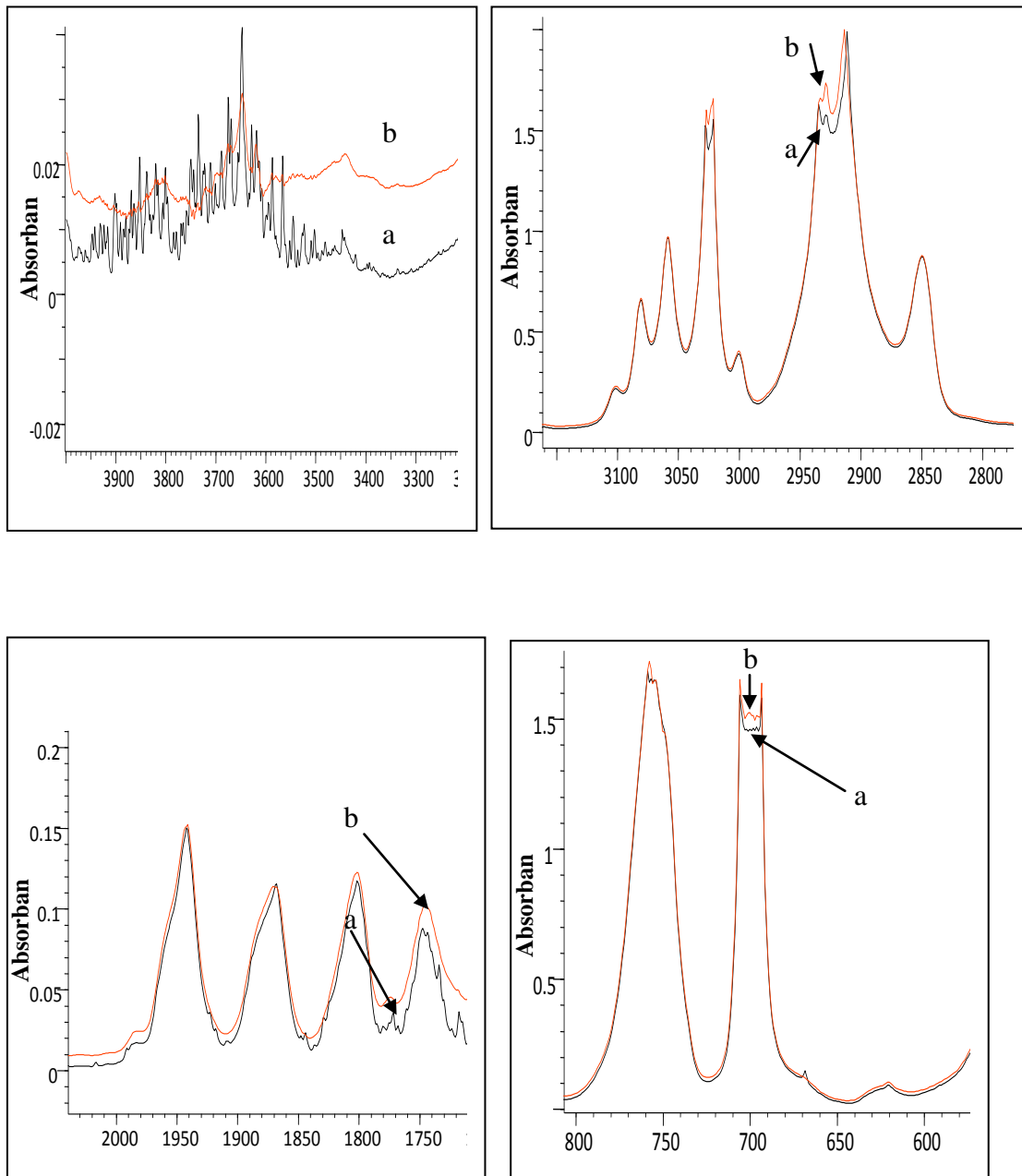


Figure 5.20 : Spectres d'IRTF du film de polystyrène F<sub>5</sub> avant et après les essais d'irradiation UV.

a : avant l'irradiation UV, b : après l'irradiation UV

**Remarque** : La présence de DMA dans le polystyrène conduit à la formation rapide des carbonyles, des alcools sous l'effet de rayonnement UV.

b. film en polystyrène avec 2 % de dl- $\alpha$ -tocophérol et 2 % de DMA (F<sub>6</sub>)

La figure 5.21 illustre les spectres IRTF du film F<sub>6</sub> avant et après 72 h d'irradiation UV, elle met en évidence les modifications spectrales observées suite à la dégradation du film F<sub>6</sub>.

Ainsi on note :

Une augmentation de l'intensité des bandes suivantes :

- 1745 cm<sup>-1</sup>;1730;1700 cm<sup>-1</sup> attribuée à la liaison C=O [90].
- 1320;1210 cm<sup>-1</sup> attribuée à la liaison C-O
- 3560;3100 cm<sup>-1</sup> attribuées la formation de peroxyde et d'hydroperoxydes [90].

**Conclusion** : Au vue des résultats obtenus, on conclut que l'utilisation du DMA comme absorbeur UV dans le polystyrène est déconseillée, car sous l'effet des rayonnements UV en absence ou en présence de la vitamine E, on remarque la formation de carbonyle.

#### 5.4.3. Effet de l'irradiation UV

Deux films en polystyrène F<sub>7</sub> et F<sub>8</sub> contenant 30 % de dl- $\alpha$ -tocophérol d'épaisseur 500  $\mu$ m, ont été préparés.

Le premier a été placé dans un réacteur de dégradation UV pendant 45 mn,

le second a été conservé à l'abri de la lumière pendant 6 mois.

Les deux films F<sub>7</sub> et F<sub>8</sub> ont été analysés par l'IRTF avant et après les essais de photodégradation. Les figures 5.22 et 5.23 représentent les spectres IRTF des deux film F<sub>7</sub>.

Les spectres IRTF des films F<sub>7</sub> et F<sub>8</sub> présentent d'une large bande d'absorption caractéristique du groupement OH à 3416 cm<sup>-1</sup>. Les résultats de ces deux essais montrent un jaunissement du film F<sub>7</sub> au bout de 45 mn de rayonnement, alors que le film F<sub>8</sub> n'a subit aucune coloration.

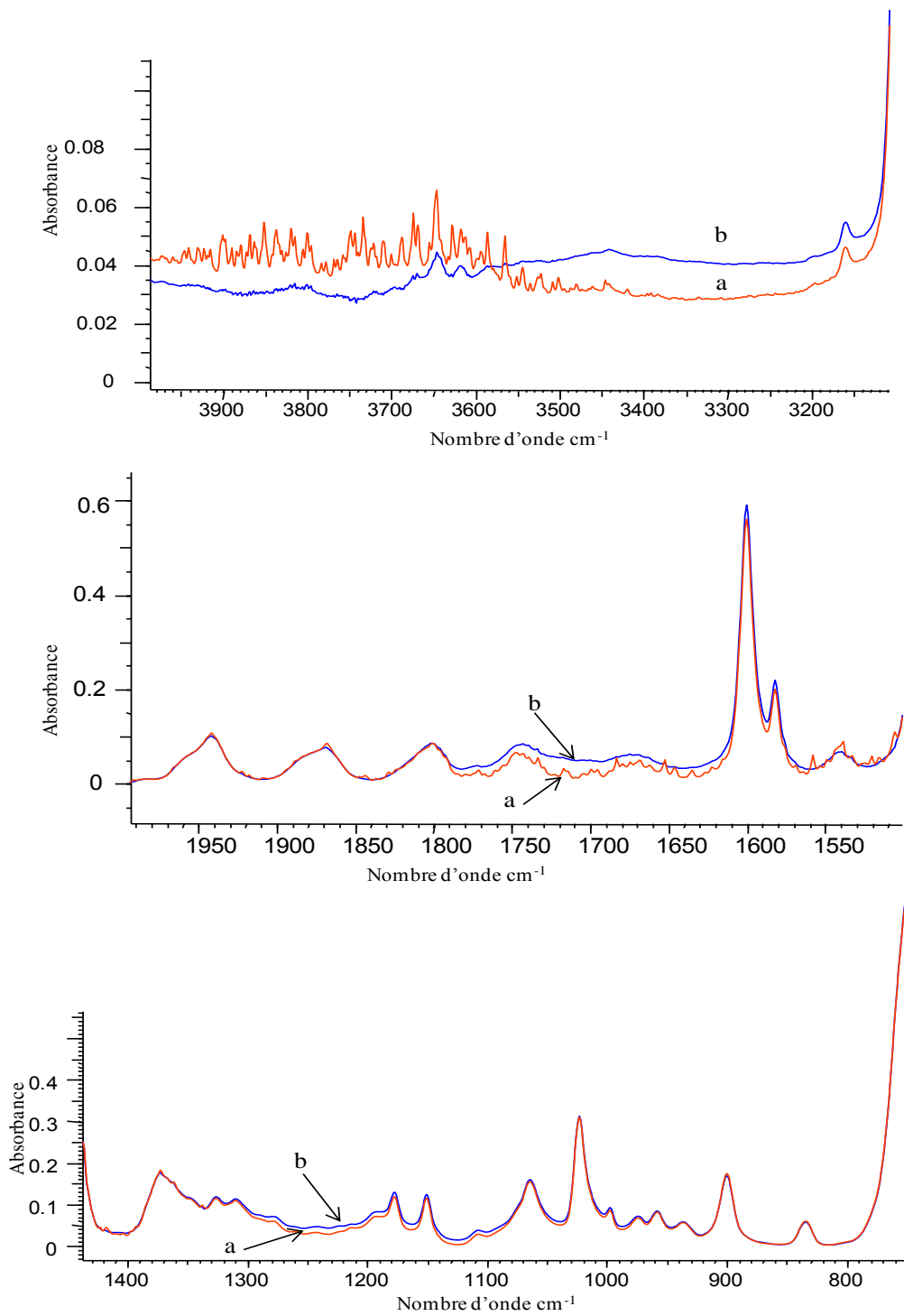


Figure 5.21 : Spectres d'IRTF du film de polystyrène F<sub>6</sub> avant et après les essais d'irradiation UV.  
 a : avant l'irradiation UV, b : après l'irradiation UV

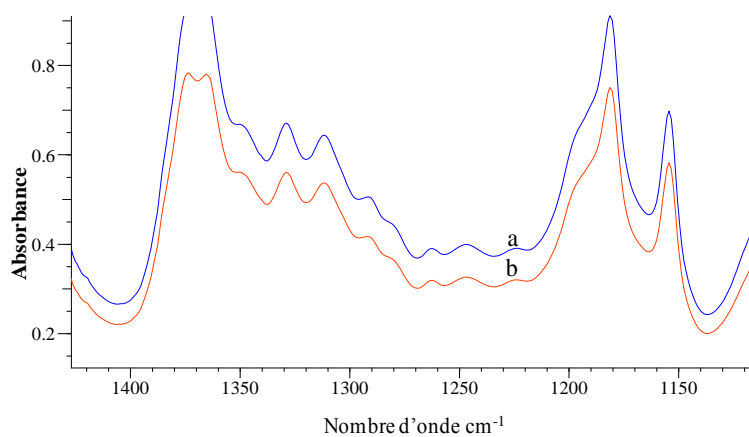
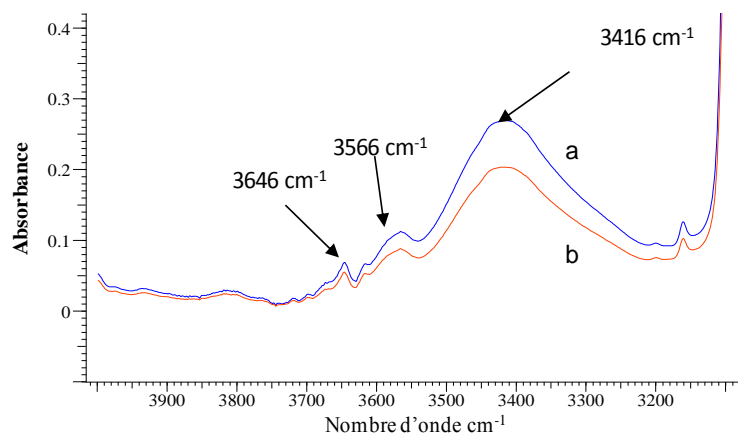


Figure 5.22. Spectres IRTF du film en polystyrène F<sub>7</sub> avant et après les essais d'irradiation UV. a : avant l'irradiation UV, b : après l'irradiation UV

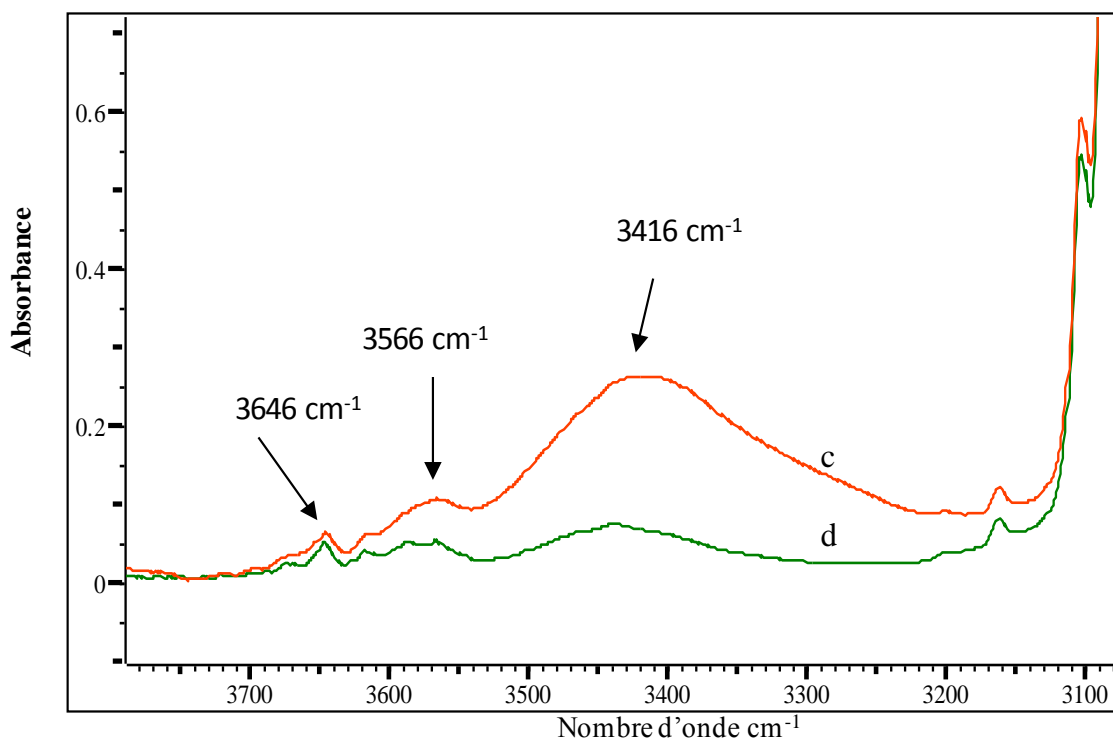


Figure 5.23. Spectres IRTF du film en polystyrène F<sub>8</sub> conservé à l'abri de la lumière pendant 6 mois UV. c : à to, d : après 6 mois

La comparaison des spectres a,b de la figure 5.22 ainsi que c,d de la figure (.23 montrent une nette diminution de la bande  $3616\text{ cm}^{-1}$ . La formation de composés carbonyles reste très discrète. Quant aux hydroperoxydes et peroxydes qui auraient été formés, leur présence n'est pas visible. Elle serait masquée par les OH de dl- $\alpha$ -tocophérol en forte concentration.

Le pourcentage de régression des bandes de dl- $\alpha$ -tocophérol dans les deux films est déterminé par le rapport des absorbances avant et après les essais. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 5.8 :

Tableau 5.8 . % de régression de l'absorbance des bandes caractéristiques de dl- $\alpha$ -tocophérol

Nombre d'onde en $\text{cm}^{-1}$	Type de liaison	Taux de régression d'absorbance (%)	
		F <sub>7</sub> Après 45 mn dans un réacteur de dégradation UV	F <sub>8</sub> Après 6 mois à l'abri de la lumière
3416	C-OH	24	70
3566	O-H	78	46
3617	O-H	21	12
3646	O-H (phénol)	19	15
1220	C-OH	18	27

Une forte réactivité de la liaison O-H vis-à-vis des rayons UV, traduit par la forte régression d'absorbance de bandes correspondantes à la liaison O-H.

Par ailleurs, l'oxydation de la molécule de dl- $\alpha$ -tocophérol a été suivie en étudiant le taux de régression d'absorbance de la bande correspondante à la liaison C-OH sortante à  $1220\text{ cm}^{-1}$  et  $3416\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre du film F<sub>7</sub> soumis à l'irradiation UV pendant 45 mn, présente successivement un taux de régression arrive



jusqu'à 18 % et 24 %, tandis que pour le film soumis à l'abri de la lumière pendant 6 mois, ne dépassant pas 27 % et 70 %.

**Conclusion :** L'effet antioxydant de la vitamine E dans le polystyrène diminue en présence des rayons UV. A cet effet, l'ajout d'un absorbeur UV approprié ou des pigments inorganiques est voire indispensable pour augmenter encore plus la stabilité du polystyrène.

## CONCLUSION

Le dosage de la vitamine E a permis d'évaluer sa teneur dans chaque sous-produits de raffinage de l'huile de soja. Et cela, dans le but de prévoir une éventuelle récupération de la vitamine E. Vu la difficulté du dosage direct de la vitamine E dans les pâtes de neutralisation et les eaux de lavage, nous avons identifié en premier lieu les méthodes d'extraction de la matière grasse à partir de ces deux sous-produits. La MG récupérée des pâtes de neutralisation est de l'ordre de 30 %, et celle récupérée des eaux de lavage est de l'ordre de 4.21 kg/m<sup>3</sup>.

Par ailleurs, nous avons procédé à la préparation de dl- $\alpha$ -tocophérol étalon par hydrolyse d'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol.

La détermination des meilleurs conditions opératoires pour le dosage de la vitamine E par CLHP dans l'huile de soja brute, le condensât de désodorisation et la MG extraite des pâtes de neutralisation et les eaux de lavage, a été basée sur :

Analyse des résultats de CLHP/détection UV, obtenus du dosage de  $\alpha$ -tocophérol dans la MG par le procédé direct et ceux obtenus par saponification de la MG. Cette analyse a montré la diminution du taux de  $\alpha$ -tocophérol avec la réaction de saponification. A cet effet, le procédé direct est révélé le mieux adapter.

Toute fois, les chromatogrammes obtenus par ce dernier dans le cas du condensât de désodorisation et la MG extraite des pâtes de neutralisation ne montre pas une bonne séparation des pics, à cause de la présence des acides gras, des stérols, des aldéhydes.... A cet effet, d'autres conditions opératoires de CLHP/détection fluorescence ont été sélectionnées pour le procédé direct. Dans ces conditions, le taux de  $\alpha$ -tocophérol dans 100 g d'huile de soja brute est de l'ordre de 12.17 mg, et la perte en  $\alpha$ -tocophérol seulement est de l'ordre (162.7,52.99,9.26)mg/100g de MG respectivement dans le condensât de désodorisation, les eaux de lavage et les pâtes de neutralisation.

L'étude de l'effet de la vitamine E dans le polystyrène nous a donné les résultats suivants :

Les différentes analyses spectroscopiques (IR et UV) des films en PS de différentes épaisseurs avant et après la photodégradation UV, ont montré la présence d'un additif commercial dans la résine du PS utilisée. Cet additif a été caractérisé par une bande d'absorption dans UV dont le maxima est à 292 nm et dans IR par la bande sortante à 1218 cm<sup>-1</sup> correspondante au groupement C-O des alcools (ph-OH)

La dégradation du PS a été identifiée par la formation des carbonyles et la diminution des bandes caractéristiques du PS, ainsi que par la diminution du poids moléculaire.

Dans cette étude, nous avons en premier lieu caractérisé les films d'épaisseur 200 µm en PS sans et avec la vitamine E, avant et après la photodégradation UV par les différentes techniques d'analyses : spectroscopie UV et IR, et la viscosimétrie.

Les résultats obtenus ont montré que le début de la dégradation du film en PS sans additif a été caractérisé par la diminution des bandes sortantes à 690 et 780  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que par la diminution de son poids moléculaire du 150 000 à 115 000 après 5 h de photodégradation UV.

Par ailleurs, le film en PS+ dl- $\alpha$ -tocophérol après 27 h d'irradiation UV ne montre pas la diminution des bandes caractéristiques au PS, mais l'augmentation d'une seule bande sortante à 2880  $\text{cm}^{-1}$  et qui pourrait être attribué à la formation de produits d'oxydation de dl- $\alpha$ -tocophérol.

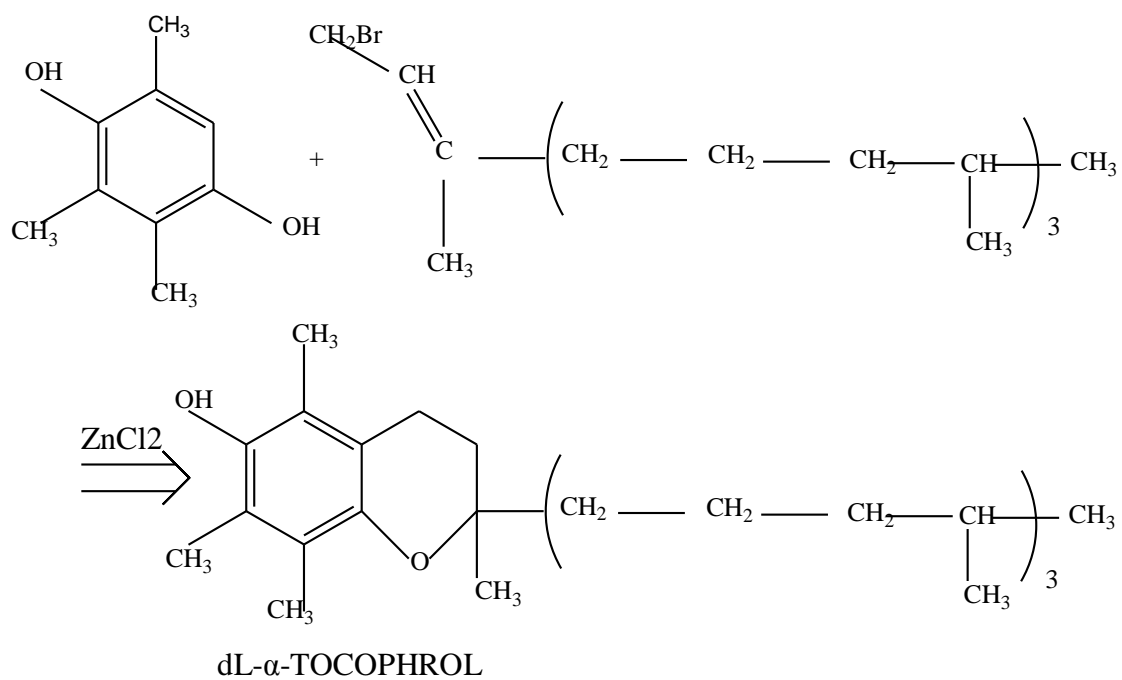
Par contre, le film en PS+acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol, montre la diminution de la bande sortante à 3050  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique au groupement =CH de PS avec l'augmentation de plusieurs bandes caractéristiques aux carbonyles (aldéhydes, éthers).

A cet effet, on conclut que la réactivité du radical (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-) acétyle de l'acétate de dl- $\alpha$ -tocophérol dans le PS sous l'effet d'irradiation UV est plus importante que celle du radical –OH de dl- $\alpha$ -tocophérol. En deuxième lieu, la photodégradation UV des films d'épaisseur 45 µm en PS sans et avec 2% dl- $\alpha$ -tocophérol nous a permis d'observer la modification de l'aspect des films (jaunissement des films). Après 8 h d'irradiation UV, le spectre IR du film en PS montre l'augmentation de la bande sortante à (1770-1630)  $\text{cm}^{-1}$  correspondante aux carbonyles.

Par ailleurs, après 72 h de photodégradation du film en PS+2 % dl- $\alpha$ -tocophérol le spectre IR ne montre que la diminution des bandes caractéristiques au dl- $\alpha$ -tocophérol et l'augmentation d'une seule bande sortante à 2935  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la liaison O-H des carbo-acides (produits d'oxydation de la vitamine E).

L'étude des deux films d'épaisseur 500 µm en PS+30% de dl- $\alpha$ -tocophérol, l'un soumis à la photodégradation UV et l'autre soumis à l'abri de la lumière, nous a permis d'observer la forte réactivité de la liaison O-H de dl- $\alpha$ -tocophérol sous l'effet des rayons UV. A cet effet, l'ajout d'absorbeur UV approprié ou de pigment inorganique est voire indispensable pour augmenter encore plus la stabilité du PS. L'utilisation de DMA comme absorbeur UV dans le PS sans et avec 2% de dl- $\alpha$ -tocophérol est déconseillé, à cause de la formation d'une quantité importante des carbonyles.

ANNEXE A  
EQUATION DE LA REACTION DE SYNTHÈSE DE LA VITAMINE E



## ANNEXE B

### PRESENTATION DE L'ENTREPRISE DES CORPS GRAS

#### **1. Historique**

L'industrie des corps gras a de tout temps occupé un intérêt vital aussi bien pour les consommateurs que pour les fabricants.

C'est ainsi que juste après l'indépendance et précisément le 1<sup>er</sup> août 1967 a été nationalisé sous le nom de la société nationale des corps gras (E.N.C.G).

Six ans plus tard soit le 1<sup>er</sup> octobre 1973 et par ordonnance n°73-53 le patrimoine de la société nationale des corps gras a été transféré à la société de gestion et développement des industries alimentaires (SOGEDIA) en compagnie de deux autres entreprises étatiques à savoir :

La société algérienne des conserves (SOALCO)

La société de gestion et de développement des industries du sucre (SOGEDIS)

Le 1<sup>er</sup> décembre 1982, dans le cadre de la restructuration des entreprises la S.N.C.G prit l'appellation de l'entreprise nationale des corps gras (E.N.C.G).

En 1990, dans le cadre de l'autonomie de gestion des entreprises .l'entreprise nationale des corps gras a deux organes assurent la nouvelle gestion des entreprises. L'assemblée générale des entreprises et le conseil d'administration compose de (09) administrateurs.

Le capital de départ de cette société était de 70.000.000 D.A.

Ce capitale est passé à 426.000.000 D.A par les actions qui sont détenues par le fond de participation pour le compte de l'état, demeure et reste la propriété de l'état.

Ces actions sont confiées sous forme de gestion de portefeuille aux fonds de participation et qui sont :

Des fonds de participation agroalimentaires

Des fonds de participation pétrochimie.

## **2. composition de l'entreprise**

La société des corps gras dont le siège social est sis au 13 avenue Mustapha Sayed El Ouali-Alger- est une entreprise regroupant huit unités de production et deux complexes répartis sur le territoire national comme suit :

Raffinerie margarinerie d'Alger (R.M.A) UP1

Huilerie raffinerie savonnerie d'Alger UP5

Huilerie raffinerie savonnerie d'Alger (R.S.A) UP6

Deux unités et un complexe dans la région Ouest :

Huilerie raffinerie de Sig UP2

Huilerie raffinerie de Senia UP3

Complexe corps gras Maghnia UP9

Deux unités et un complexe dans la région Est :

Huilerie de Annabe UP4

Raffinerie de Béjaia UP8

Complexe corps gras de Béjaia UP7

## **3. Présentation de l'UP 5**

L'huilerie savonnerie d'Alger occupe un endroit stratégique du fait de sa proximité du port d'où l'approvisionnement en matières premières.

Elle s'étend sur une surface de 22.000 m<sup>2</sup>

Les principales activités de cette unité sont :

Le raffinage des huiles alimentaires et industrielles

Le conditionnement des huiles finies bouteille 1 et 2 l

- La fabrication du savon
- Le conditionnement du savon de ménage
- Le conditionnement du savon de toilette
- La fabrication des copeaux
- La production des acides gras distilles
- La production de la glycérine

Les capacités de production sont définies chaque année en fonction des prévisions. C'est ainsi que pour l'année de 2003 il a été arrêté ce qui suit :

- Raffinage des huiles alimentaires 74 t/j
- Raffinage des huiles industrielles 5 t/j
- Conditionnement des huiles 74 t/j
- Fabrication du savon de ménage 50 t/j
- Fabrication du savon de toilette 2 t/j
- Copeaux 3 t/j
- Distillation des acides gras 4 t/j
- Glycérine 3.2 t/j.

## ANNEXE C

### LES DROITES D'ETALONNAGE DE dl- $\alpha$ -TOCOPHEROL

#### I. Procédé après saponification (conditions opératoire N° 1)

L'analyse chromatographique en phase liquide à haute performance de la solution de dl- $\alpha$ -tocophérol étalon dans le méthanol (conditions opératoire N° 1), donne les résultats suivants :

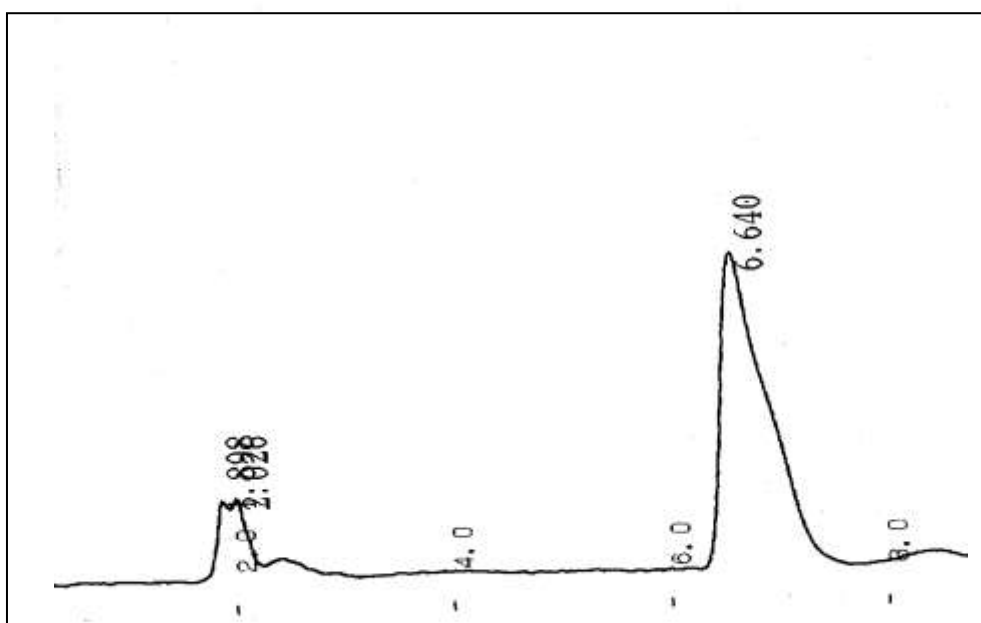


Figure 1 : Chromatogramme de CLHP de dl- $\alpha$ -tocophérol dans le méthanol (condition opératoire N°1)

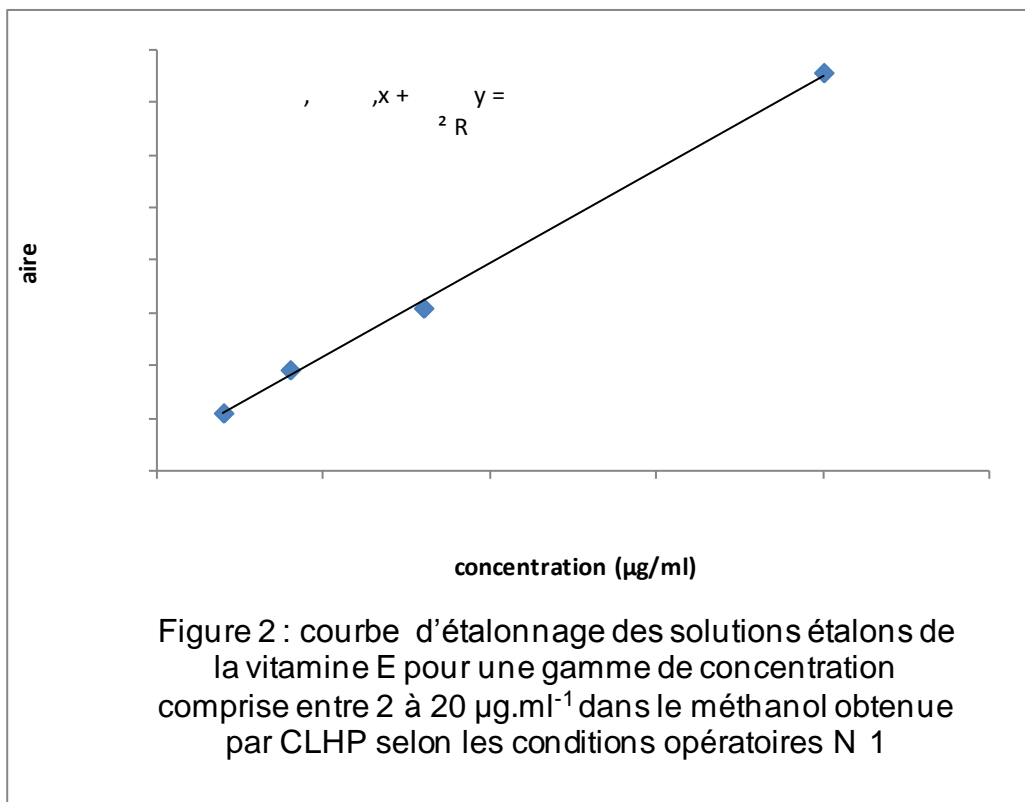
**Tableau 1** : Résultats d'analyse chromatographique par CLHP des solutions étalons de la vitamine E dans le méthanol (condition opératoire N°1)

Concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )	2	4	8	20
Aire du pic	5518	9602	15446	37727



La régression linéaire donnée par le logiciel JMP démo est :

$$C_3 = - 0.659 + 0.00055 A_3 \quad \text{avec un } R^2 = 0.999$$



## II. Procédé direct (conditions opératoire N° 1)

L'analyse chromatographique en phase liquide à haute performance de la solution de dl- $\alpha$ -tocophérol étalon dans le 2-propanol (conditions opératoire N° 1), donne les résultats suivants :

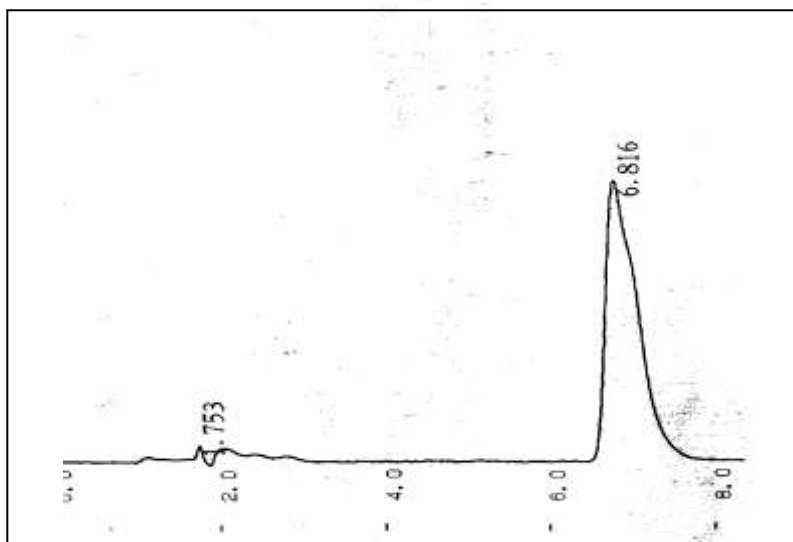


Figure 3 : Chromatogramme de CLHP de dl- $\alpha$ -tocophérol dans le 2-propanol (condition opératoire N°1)

**Tableau 2** : Résultats d'analyse chromatographique par CLHP des solutions étalons de la vitamine E dans le 2-propanol (condition opératoire N°1)

Concentration ( $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ )	2	4	8	20
Aire du pic	18633	11584	226421	106615

La régression linéaire donnée par le logiciel JMP démo est :

$$C_2 = - 0.6342 + 0.00059 * A_2$$

Avec un  $R^2 = 0.999$

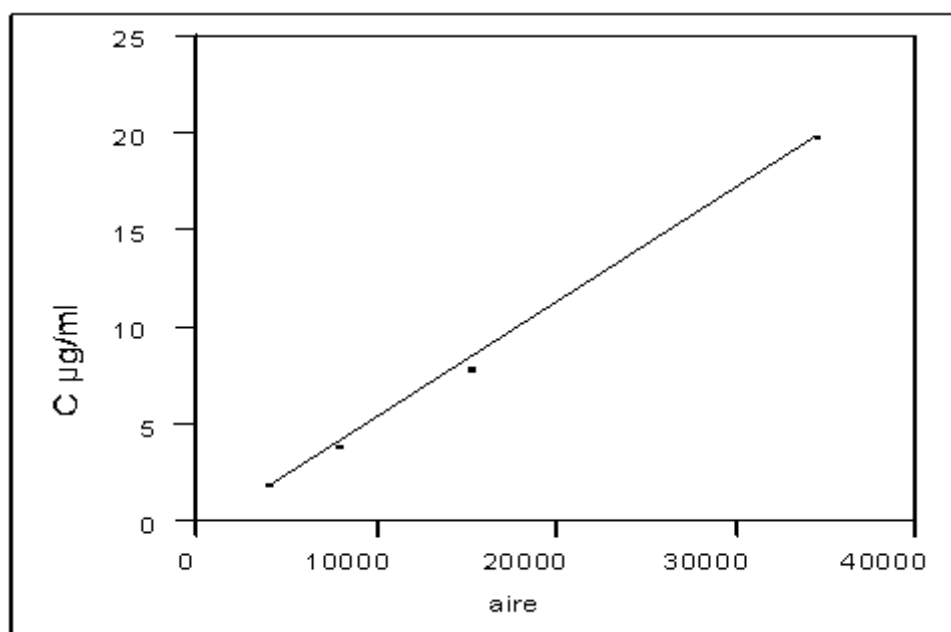


Figure 4 : Droite d'étalonnage des solutions étalon de dl- $\alpha$ -tocophérol pour une gamme de concentration comprise entre 2 à 20  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  dans le 2-propanol, obtenue par CLHP selon les conditions opératoires N°1.

### III. Procédé direct (conditions opératoire N° 2)

L'analyse chromatographique en phase liquide à haute performance de la solution de dl- $\alpha$ -tocophérol étalon dans le 2-propanol (conditions opératoire N° 2), donne les résultats suivants :

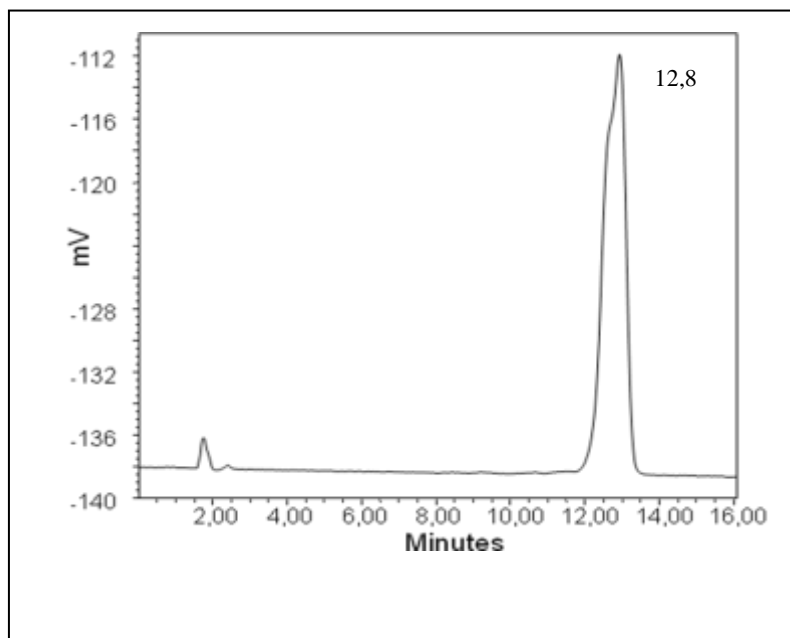


Figure 5 : Chromatogramme de CLHP de dl- $\alpha$ -tocophérol dans le 2-propanol (condition opératoire N°2)

**Tableau 3** : Résultats d'analyse chromatographique par CLHP des solutions étalons de la vitamine E dans le 2-propanol (condition opératoire N°2)

Concentration ( $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ )	2	4	8	20
Aire du pic	4000	7785	15283	34507

La régression linéaire donnée par le logiciel JMP démo est :

$$C_1 = A_1 * 0.00002 + 2.57359 \text{ Avec un } R^2 = 0.980$$

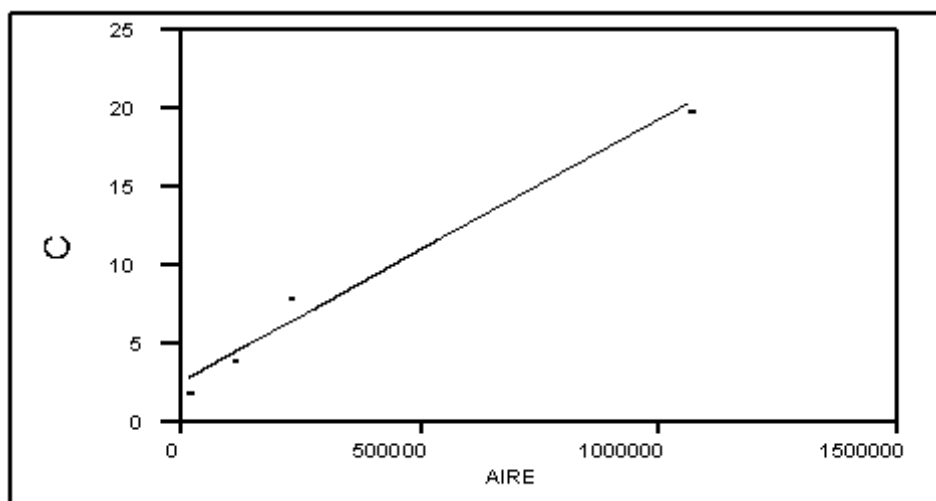


Figure 6: droite d'étalonnage des solutions étalons de la vitamine E pour une gamme de concentration comprise entre 2 à 20  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  dans le 2-propanol obtenue par CLHP selon les conditions opératoires N° 2.

## ANNEXE D

### COURBES DE LA VISCOSIMETRIE DU POLYSTYRENE

**Tableau1** : Etapes de calcul des viscosités réduites utilisées pour le tracer de la courbe viscosimétrie.

Concentration des solutions préparées C (g/dl)	C <sub>1</sub> = 1			C <sub>2</sub> = 0,75			C <sub>3</sub> = 0,5			C <sub>4</sub> = 0,25		
Temps d'écoulement du solvant pur (seconde)	t <sub>0</sub>											
N° d'essai	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Temps d'écoulement des solutions préparées (seconde)	t <sub>1,1</sub>	t <sub>1,2</sub>	t <sub>1,3</sub>	t <sub>2,1</sub>	t <sub>2,2</sub>	t <sub>2,3</sub>	t <sub>3,1</sub>	t <sub>3,2</sub>	t <sub>3,3</sub>	t <sub>4,1</sub>	t <sub>4,2</sub>	t <sub>4,3</sub>
Temps d'écoulement moyen (seconde)	t <sub>1moy</sub>			t <sub>2moy</sub>			t <sub>3moy</sub>			t <sub>4moy</sub>		
Viscosité réduite η (dl/g)	η <sub>1</sub> =( t <sub>1moy</sub> - t <sub>0</sub> )/ t <sub>0</sub> * C <sub>1</sub>			η <sub>2</sub> =( t <sub>2moy</sub> - t <sub>0</sub> )/ t <sub>0</sub> * C <sub>2</sub>			η <sub>3</sub> =( t <sub>3moy</sub> - t <sub>0</sub> )/ t <sub>0</sub> * C <sub>3</sub>			η <sub>4</sub> =( t <sub>4moy</sub> - t <sub>0</sub> )/ t <sub>0</sub> * C <sub>4</sub>		

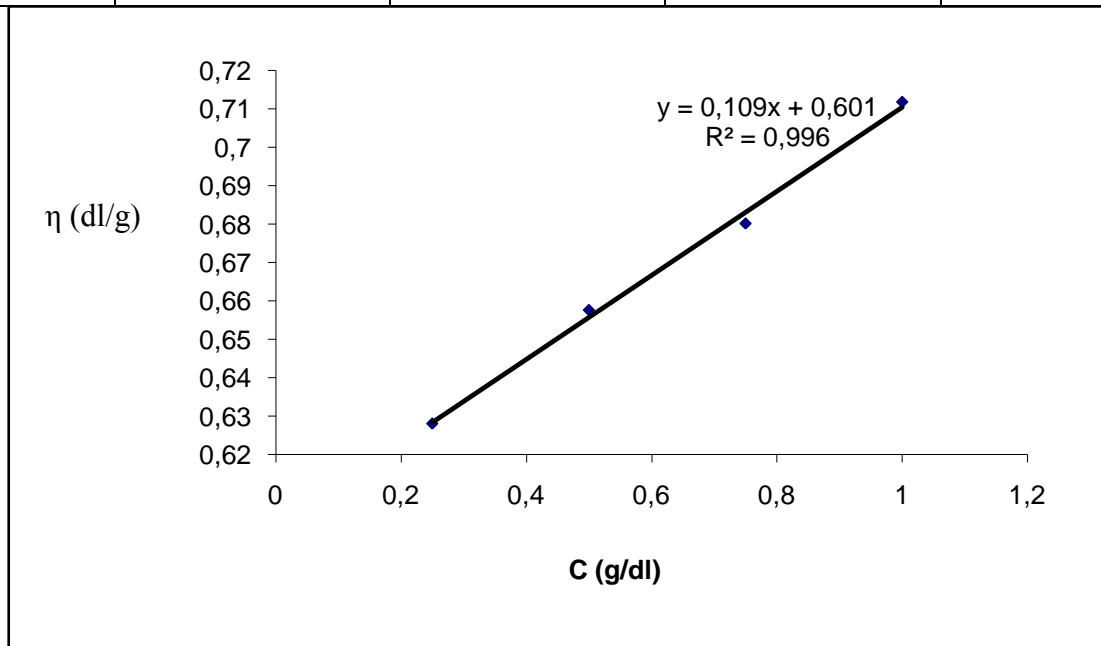


Figure 1 : courbe viscosimétrie du PS dans le chloroforme.

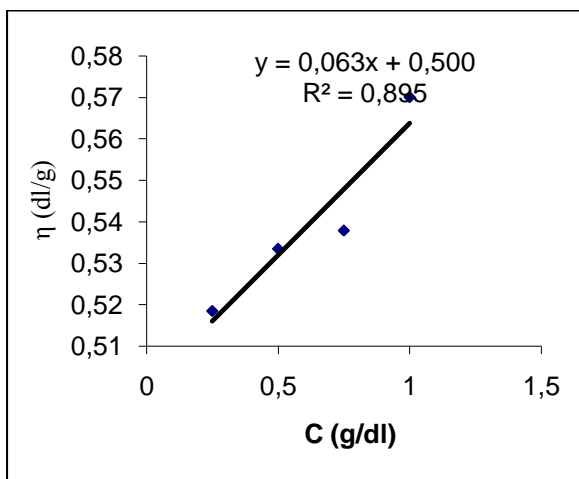


Figure 2 : courbe viscosimétrie du PS dans le chloroforme après 5 h d'irradiation UV.

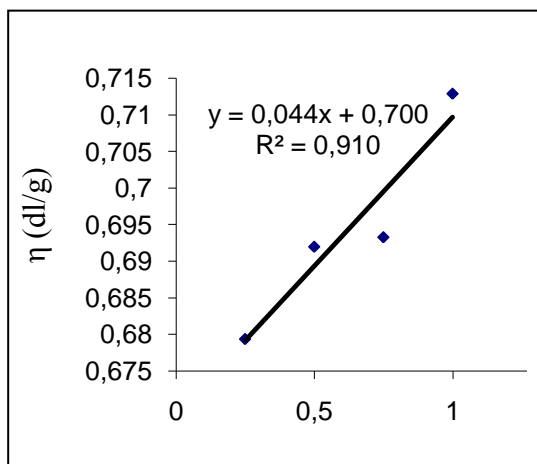


Figure 3 : courbe viscosimétrie du PS dans le chloroforme après 7 h d'irradiation UV.

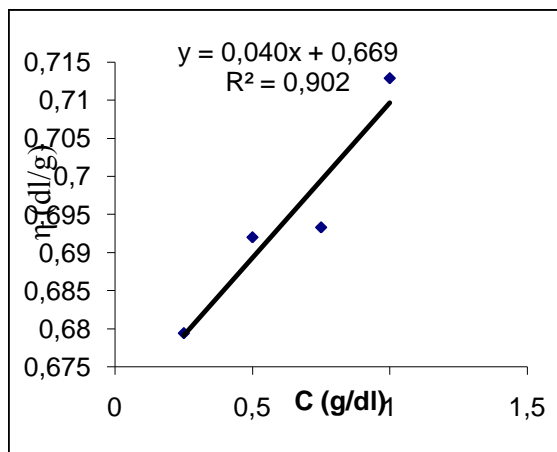


Figure 4 : courbe viscosimétrie du PS dans le chloroforme après 18 h d'irradiation UV.

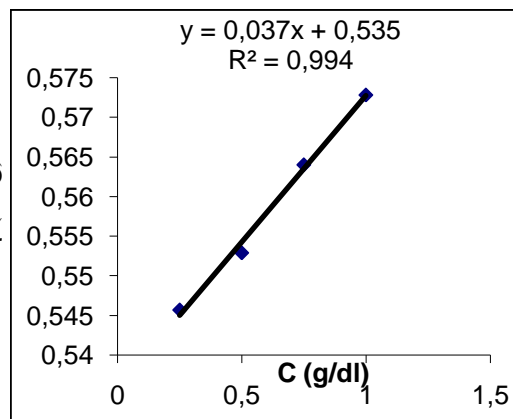


Figure 5 : courbe viscosimétrie du PS dans le chloroforme après 27 h d'irradiation UV.

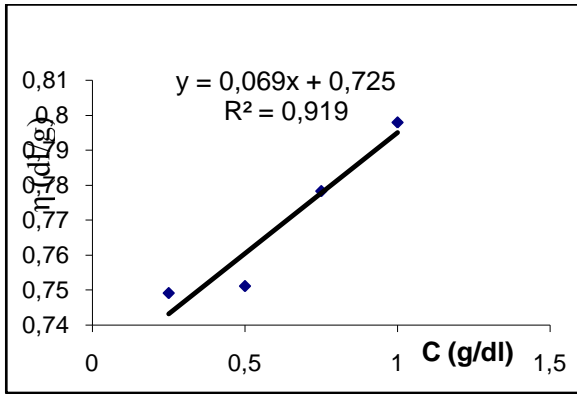


Figure 6 : courbe viscosimétrie du PS+ α-tocophérol dans le chloroforme après 5 h d'irradiation

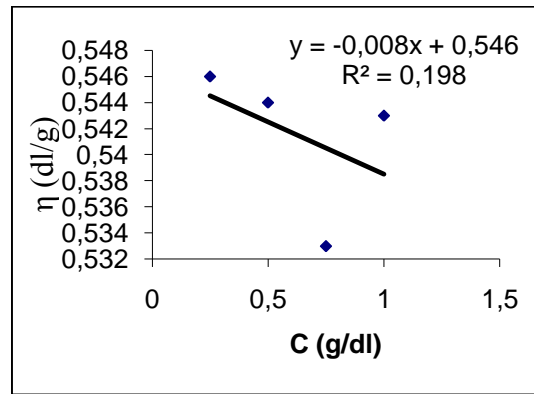


Figure 7 : courbe viscosimétrie du PS+α-tocophérol dans le chloroforme après 7 h d'irradiation UV.

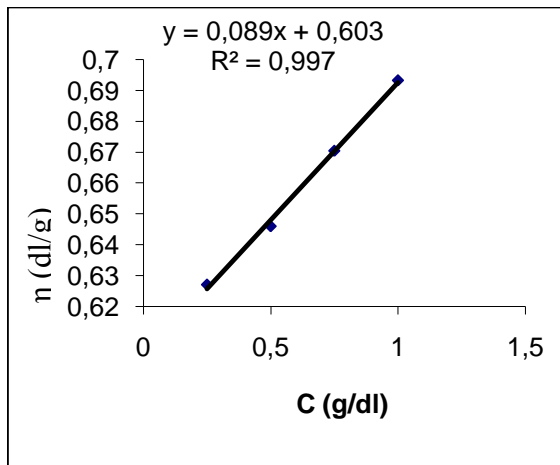


Figure 8 : courbe viscosimétrie du PS+α-tocophérol dans le chloroforme après 18 h d'irradiation UV.

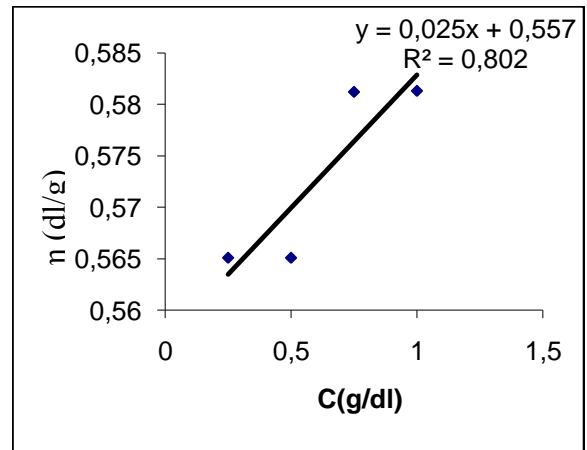


Figure 9 : courbe viscosimétrie du PS+α-tocophérol dans le chloroforme après 27 h d'irradiation UV.

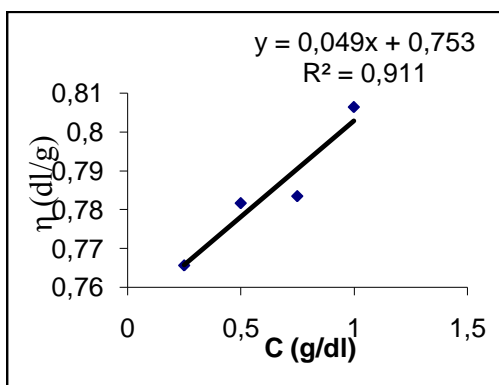


Figure 10 : courbe viscosimétrie du PS + acétate de dl-α-tocophérol dans le chloroforme après 5 h

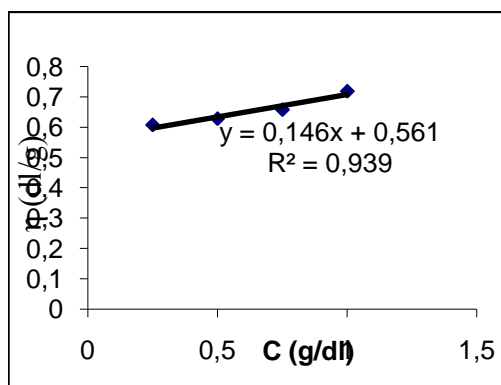


Figure 11 : courbe viscosimétrie du PS + acétate de dl-α-tocophérol dans le chloroforme après 7 h d'irradiation UV..

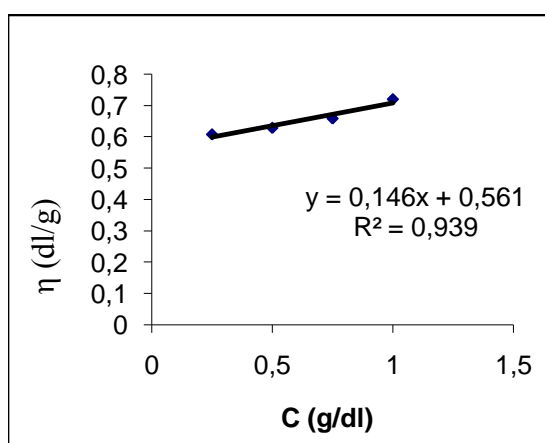


Figure 12 : courbe viscosimétrie du PS + acétate de dl-α-tocophérol dans le chloroforme après 18 h d'irradiation UV.

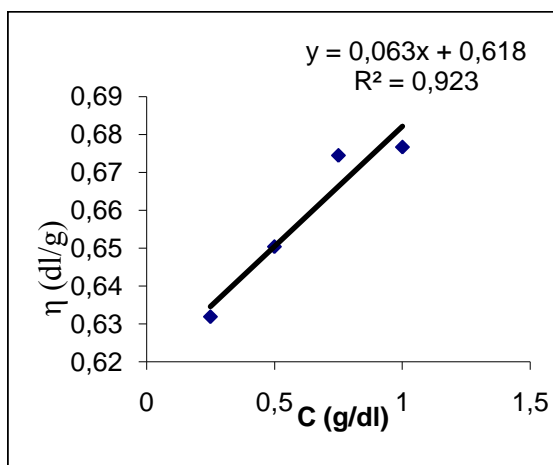


Figure 13 : courbe viscosimétrie du PS + acétate de dl-α-tocophérol dans le chloroforme après 27 h d'irradiation UV.

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

AG : Acide gras.

ppm : Partie par million.

°C : Degré Celsius.

mn : Minute.

mmHg : Millimètre de mercure.

ISO : International organization for standardization.

*R<sub>i</sub>* : *Radical*.

*Me* : *Méthyle*.

UI : Unité internationale.

UV : Ultra violet.

nm : Nanomètre.

mg : Milligramme.

$\lambda_{\max}$  : Longueur d'onde maximale.

pH : Potentiel hydrogène.

*CCM* : La chromatographie sur couche mince.

*CPG* : La chromatographie en phase gazeuse.

*CLHP* : La chromatographie liquide à haute performance.

*ECC* : Electrochromatographie capillaire.

GC-MS : La chromatographie en phase gazeuse couplée avec le spectromètre de masse.

SFE : Extraction par fluide supercritique.

g : Gramme.

mL : Millilitre.

V : Volume.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

$\mu\text{m}$  : Micromètre.

PEHD : Polyéthylène à haute densité

PP : Polypropylène



PE : Polyéthylène  
PEBD : polyéthylène à base densité.  
UE : Union européenne.  
DMA : Diméthoxyacétophénone.  
Kgy : kilogray  
IRTF : Infra rouge à transformé de Fourier.  
 $^1\text{H}$ -RMN : Résonance magnétique nucléaire du proton.  
 $^{13}\text{C}$ -RMN : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13.  
EI-MS : Spectrométrie de masse à ionisation électronique  
FAB- MS : **Spectrométrie de masse** à bombardement par des atomes rapides.  
PS : Polystyrène.  
SEBS: Poly (styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene).  
ABS : Acrylonitrile-butadiene-styrene.  
IRTF-ART : infrarouge à transformé de Fourier avec l'atténuation du pouvoir réflecteur totale.  
K : Kelvin.  
h : Heure  
PSP : Poly (styrène-peroxyde).  
Mm : Masse molaire.  
d : Densité.  
CE : Communauté européenne  
 $R_f$  : Facteur de révélation.  
di: Distance parcourue par le centre de la tâche.  
L : Longueur.  
 $\varphi$  : Diamètre.  
 $\mu\text{l}$  : Microlitre.  
KBr : Bromure de potassium  
 $\eta$  : Viscosité intrinsèque en dL/g.  
 $\eta_{\text{red}}$  : Viscosité réduite en dL/g.  
C : Concentration en g/dL.  
 $K_H$  : Constante de Huggins  
t : Temps d'écoulement du solvant.  
 $t_0$  : Temps d'écoulement de la solution.  
M : Masse du polymère.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Beckman, C., Spak, S., «Huile végétale : situation et perspectives». Le Bulletin Bimensuel Canada, V. 15, N°. 19. Le 25 octobre 2002.
2. Marion, D., Dubreil, L., Douliez, J. P., « Protéines et lipides végétaux : interactions nutritionnelles et fonctionnelles ». Oléagineux, Corps Gras, Lipides. V. 10, N°. 1, (2003), 57-60.
3. Benardini, E., «Oil and fat technology», édition: Technologie S.R.L., Rome (1973).
4. Azoulay, « Manuel d'analyse des corps gras », édition: Association française pour l'étude des corps gras, V. 2, Paris (1968).
5. Erickson, D.R., Pryde, E.H., Brekke, O.L., Mounts, T.L., Falb, R.A., «Handbook of soy oil processing and utilization», édition : American oil chemists society, Madrid (1980).
6. Denise, J., « Le raffinage des corps gras », édition : Beffrois, Paris (1982).
7. Karleskind, A., « Manuel des corps gras », Tome II, (1980).
8. Tirtiaux, A., Gibon, V., « Evolution technologique et corps gras », [Oléagineux, Corps Gras, Lipides. V. 4, N°. 1, \(1997\), 45-51.](#)
9. Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Domínguez, J. M., Sineiro, J., Domínguez, H., Núñez, M. J. and Parajó, J. C., «Natural antioxidants from residual sources », [Food Chemistry, V. 72, N°. 2](#) , (2001), 145-171.
10. [Ramamurthi, S., McCurdy, A.R.](#), «Enzymatic pretreatment of deodorizer distillate for concentration of sterols and tocopherols», Journal of the American Oil Chemists' Society. V. 70, N°. 3, (1993), 287-295.
11. Janvillier, M., "Traité de biochimie générale. Les agents de synthèse et des dégradations biochimiques. Premier fascicule. Vitamines, Oligo-éléments, Hormones", édition Masson et Cie, Paris, Tome II, (1962).
12. Souccar, T., Curtay, J. P., "Le nouveau guide des vitamines", Paris, (1996).
13. Yoshita, Y., Suonoguchi, N., "Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: chemical and physical effects", Chemistry and Physics of Lipids, V.123, N°. 1, (2003), 63-75.

14. Wolff, J. P., « Manuel des corps gras », édition Technique et Documentation, Paris, V. 2, (1992).
15. Deymie, B., Multon, J.L., Simon, D., " Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaire : Analyse des constituants alimentaires", édition CEDEX 08, Paris (1981).
16. Yamaoka, M., Komigama, K., «Antioxidative activities of  $\alpha$ -tocotrienol and its derivative in the oxidation of dilinoleoylphosphatidyl choline liposomes» JPN, DA, V. 38, N°. 6, (1989), 478-485.
17. Cormier, M., "Les journées scientifiques du centre national de coordination des études et recherche sur la nutrition et alimentation. Récents progrès vitaminologie", CNR, Paris, (1964), 391-408.
18. Daniel, R. P., "Experimental organic chemistry", édition John Wiley and Sons, INC, New York, (1980).
19. Anonyme, « biochimie glucides, lipides, protéides, enzymologie, énergétique, acides nucléiques », OPU, (1987).
20. Cuveler, C., Dotreppe, O., Istasse, L., « Chimie, sources alimentaires et dosage de la vitamine E », Annales de Médecine Vétérinaire, V. 147, N°. 5, (October 2003), 315-324.
21. Carette, M., "La vitamine E, est-elle bioéquivalente à la forme synthétique". Québec Pharmacie, V. 48, N°. 6, (juin 2001).
22. Ollé, M., " Analyse des corps gras ", Techniques de l'ingénieur, P3325, 1-15.
23. Frenot, M., Vierling, E., "Biochimie des aliments diététiques du sujet bien portant" édition, Doin, Paris, (1997).
24. pharmacopie européenne, 2003.
25. Khalique, A. M., James K, J.K., Roman, P., "FTIR based methodology for quantification of total tocophérols, tocotrienols and plastochromanol-8 in vegetable oils", Journal of Food Composition and Analysis, V.12, N°. 8, (2003).
26. Pagnol, A. L., « Chimie des médicaments », tome II, édition Tec et Doc, Paris, (1974).
27. Pierre, A., « Les médicaments », édition, ESTEM, Paris, (1996).
28. Han, H., Owen, F.N., « Degradation of tocopherol and tocopheryl acetate by Ruminant contents in vitro », Journal of Animal Science, (1999), 119-125.
29. Walker, N., "Fresh vegetable and fruit juices; what's missing in your body", edition of the Raw vegetable juices, USA, (1970).

30. Vuillaume, R., « Biochimie des vitamines », édition, MASSON, Paris, (1977).
31. Vilkas. M., « Vitamines, mécanismes d'action chimique », édition des Sciences et des Arts, Paris, (1994).
32. Sanchez-pérez, A., Delgado-Zamarreno, M. M., « Automated analysis of vitamin E isomers in vegetable oils by continuous membrane extraction and liquid chromatography electrochemical detection », Journal of Chromatography A, V. 881, N°. 1-2, (2000), 229-241.
33. Pharmacopie japonaise, (2000).
34. Pilardeau, P., « Biochimie et nutrition des activités physiques et sportives; Le métabolisme énergétique », édition Masson, Paris, (1995).
35. Martini, M. C., Seiller, M., « Actifs et additifs en cosmétologie », 2<sup>ème</sup> édition, Tec et Doc Lavoisier, Paris, (1999).
36. Luiden, G., Lorient, D., « Biochimie agro-industrielle. Valorisation alimentaire de la production agricole », édition Masson, Paris, (1994).
37. David, H. B., « Re-evaluation of the relative potency of synthetic and natural  $\alpha$ -tocopherol: experimental and clinical observations », Journal of Nutritional Biochemistry, V. 15, N°. 7, (2004), 380-395.
38. Jecques, B. P., « La santé par les produits de la ruche ». édition quebecor, Quebec, (1994).
39. Frantianni, A., Caboni, M.F., Irano, M., Panfili, G., « A critical comparison between traditional methods and supercritical carbon dioxide extraction for the determination of tocopherols in cereals », European Food Research Technology, V. 215, (2002), 353-358.
40. Ryyanen, M., Lampi, A. –M., Salo-Vaananen, P., Ollilainen, V., Plironen, V., “A small scale sample preparation method with HPLC analysis for determination of tocopherols and tocotrienols”, Journal of Food Composition and Analysis, V.17, N°. 6, (2004), 749-765.
41. Cooper, J. D. H., Thadwal, R., Cooper, M.J., “Determination of vitamin E in human plasma by high performance liquid chromatography”, Journal of chromatography B, V. 690, (1997), 355-358.
42. Tirtiaux, A., Gibon, V., « Raffinage : La désodorisation à la carte », [Oléagineux, Corps Gras, Lipides. V. 4, N°. 1, 45-51, \(Janvier - Février 1997\).](#)
43. Anonyme., « Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to a notification from

Cognis, ADM and Cargill on natural mixed tocopherols (E306), natural D-alpha tocopherol, natural D-alpha tocopherol acetate and natural D-alpha tocopherol succinate from soybean sources pursuant to Article 6 paragraph 11 of Directive 2000/13/EC», European Food Safety Authority Journal, V. 189, (2005), 1-7.

44. [Moraes, E.B.](#), [Batistella, C.B.](#), [Alvarez, M.E.](#), [Filho, R.M.](#), [Maciel, M.R.](#) « Evaluation of tocopherol recovery through simulation of molecular distillation process” **Applied Biochemistry and Biotechnology**, V. 113-116 , (March 2004) 689-711.
45. [Facioli, N.L.](#), [Barrera-Arellano, D.](#), “Optimization of chemical esterification process of saponificated and acidulated soybean oil deodorizer distillate”, **Grasas y Aceites**, V. 53, N°. 2, (April 2002), 218-225.
46. Mendes, M.F., « Recovery of the high aggregated compounds present in the deodorizer distillate of the vegetable oils using supercritical fluids », **Journal of supercritical fluids**, V. 34, N°. 2, (june 2005), 157-162.
47. [Lin, K.-M.](#), [Zhang, X.](#), [Koseoglu, S.S.](#), « Separation of tocopherol succinates from deodorizer distillate”, **Journal of Food Lipids**, V. 11, N°. 1, (April 2004), 29-43.
48. Brunne, G., Malchow, Th., Stürken, K., Gottschau, Th., « Separation of tocopherols from deodorier condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide” [Journal of Supercritical Fluids](#) [V. 4, N°. 1](#), (March 1991), 72-80.
49. Ye, L., Landen, W. O., Eitenmiller, R. R., « Liquid chromatographic analysis of all- trans- Retinyl palmitate,  $\beta$ -carotene, and Vitamin E in fortified foods and the extraction of encapsulated and nonencapsulated retinyl palmitate », **Journal Agriculture Food Chemistry**, V. 48, (2000), 4003-4008.
50. Chen, M. H., Bergman, C. J., “A rapid procedure for analysing rice bran tocopherol, tocotrienol and  $\gamma$ -oryzanol contents”, **Journal of Food Composition and Analysis**, V. 18, N°. 4, (2005), 319-331.
51. Reymond, J.P., “Etude des pigments des plantes, guide de laboratoire à l’usage des étudiants en biologie, medecine, chimie et en pharmacie”, 2<sup>eme</sup> édition, Université de Lausanne, Suisse, (2003).
52. USP, the United States pharmacopeia, (2002).

53. Normes Algériennes 1293, « Corps gras d'origine animale et végétale. Détermination de la teneur en tocophérols et tocotriénols. Méthode CLHP », (1993).
54. Mazhar, M., Fenco, N., Sheikh, M. D., Ashfaq, M., "Isolation of  $\alpha$ -tocopherol from Garlic", Journal Agriculture Food Chemistry, V. 45, N°. 3, (1997), 817-819.
55. Drotleff, A.M., Ternes, w., "Determination of RS, E/Z tocotrienol by HPLC", Journal of chromatography, V. 909, N°. 1-2, (2001), 215-223.
56. Ye, L., Landen, W. O., Eitenmiller, R. R., « Comparison of the column performance of Narrow-Bore and standard Bore column for the chromatography determination of  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tocopherols », Journal of Chromatography, V. 39, N°. 1, (2000).
57. Lee, J., Ye, L., Landen, W. O., Eitenmiller, R. R., « Optimization of an extraction procedure for the quantification of vitamin E in tomato and broccoli using response surface methodology », Journal of Food Composition and Analysis, V. 13, (2000), 45-57.
58. David, B., « Etablissement des méthodes communautaires d'analyse pour la détermination de la vitamine A, de la vitamine E et du Tryptophane dans les aliments pour animaux », Journal Officiel des Communautés Européennes, Directive 2000/45/CE de la commission du 6 juillet 2000.
59. Alpaslam, M., Gunduz, H., "The effects of growing conditions on oil content, fatty acid composition and tocopherol content of some sunflower varieties produced in Turkey", Molecular Nutrition and Food Research, V. 44, N°. 6, (2000), 434-437.
60. Scheirs, J., Priddy, D. B., « Modern styrenic polymers. Polystyrenes and styrenic copolymers » édition : John Wiley and Sons, New York, (2002).
61. Raymond, B. S., « Additives for plastiques » Tome 1, édition, academic press, New York, (1978).
62. Guerras, M., Vianello, M., Scalia, S., «Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastic into oleaginous vehicles», International Journal of Pharmaceutics, V. 257, N°. 1-2, (2003), 217-225.
63. Wessling, C., Nielsen, T., Giacini, J. R., «Antioxidant ability of BHT and  $\alpha$ -tocopherol impregnated LDPE film in packaging of oatmeal», Journal of the Science of Food and Agriculture, V. 81, (2000), 194-201.

64. Mallécol, J., Carlsson, D. J., Deschènes, L., «A comparison of phenolic antioxidant performance in HDPE at 32-80°», *Polymer Degradation and Stability*, V. 73, (2000), 259-267.
65. Wessling, C., Nielsen, T., Leufvén, A., "Influence of trace metals, acids and ethanol in food simulating liquids on the retention of  $\alpha$ -tocopherol in low density polyethylene film", *Food Additives and Contaminants*, V. 17, N°. 8, (2000), 713-719.
66. Wessling, C., Nielsen, T., Leufvén, A., "The influence of  $\alpha$ - tocopherol concentration on the stability of linoleic acid and the properties of low-density polyethylene", *Packaging Technology and Science*, V. 13, (2000), 19-28.
67. Al-Malaika, S., Issenhuth, S., Burdick, D., "The antioxidant role of vitamin E in polymers. V. Separation of stereoisomers and characterisation of other oxidation products of dl- $\alpha$ - tocopherol formed in polyolefins during processing", *Polymer Degradation and stability*, V. 73, (2001), 491-503.
68. Mallécol, J., Carlsson, D.J., Descenes, L., "Post  $\gamma$  irradiation in vitamin E stabilised and unstabilised HDPE", *Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, V. 185, (2001), 283-293.
69. Al-Malaika, S., Issenhuth, S., "The antioxydant role of vitamin E in polymer. IV. Reaction products of dl- $\alpha$ -tocopherol with lead dioxide and with polyolefins", *Polymer*, V. 42, N°. 7, (2001), 2915-2939.
70. Reno, F., Lonbardi, F., Cannas, M., « Polystyrene surface coated with vitamin E modulates human granulocyte adhesion and MMP-9release », *Biomolecular Engineering*. V. 21, N°. 2, (2004), 73-80.
71. Parth, M., Anst, N., Lederes, K., « Molecular characterization of ultrahigh molar mass and soluble fraction of partially cross-linked polyethylenes », *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, V. 8, N°. 3, (2003), 175-186.
72. Luengo, C., Allen, N. S., Edge, M., Wilkinson, A., Dolores Parellada, M., Barrio, J. A., Ruiz Santa, V., « Photo-oxidative degradation mechanism in styrene ethylene butadiene-styrene (SEBS) triblock copolymer », *Polymer Degradation and Stability*, V. 91, (2006), 947-956.
73. Crawford, R. J., « *Plastics engineering* », 2<sup>nd</sup> edition, pergamon press, London, (1990).

74. Verdu, J., « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », Techniques de l'ingénieur, plastiques et composites, V.1, AM 3152, Paris, (2002), 1-14
75. Mercier, J. P., Maréchal, E., « Traité des matériaux : Chimie des polymères synthèse, réactions, dégradations », presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, (1993).
76. Meekum, U., Kenharaj, R., « Comparative study of polystyrene foam degradation in the open air and artificial weathering exposure », Arabian Journal for Science and Engineering, V. 27, N°. 1, (2002), 266
77. Sousa, A. R., Amorim, K. L. E., Medeiros, E. S., Mélo, T. J. A. , Rabello, M. S., « The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene », Polymer Degradation and stability, V. 10, N°. 2, (2005).
78. Bokria, J. G., Schlick, S., « Spatial effects in the photo-degradation of poly(acrylonitrile butadiene-styrene) : A study by ATR-FTIR », Polymer, V. 43, (2002), 3239-3246.
79. Subramanian, K., « Photodecomposition of poly(styrene peroxide) », European Polymer Journal, V. 38, (2002), 1167–1173.
80. Nyden, M. R., « Application of molecular dynamics to the study of thermal degradation in aromatic polymers: I. Polystyrene », Polymer Engineering and Science, V. 37, N°. 9, (1997), 1496-1500.
81. Paz, G., « Preferential photodegradation. Why and How ? » C. R. Chimie, (2005).
82. Shang, J., Chai, M., Zhu, Y., « Solid phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO<sub>2</sub> as photocatalyst », Journal of Solid State Chemistry, V. 174, (2003), 104-110.
83. Vigneron, P. -Y., Cadiou, B., Henon, G., Levacq, M., Saint-Jalmes, Y., « Méthodes de dosage appliquées aux émulsions huile dans eau », Oléagineux, Corps gras, Lipides, V. 2, N°. 6, (Décembre 1995), 471-481.
84. Norme Internationale ISO 5558, « Corps gras d'origine animale et végétale : Recherche et identification des antioxygènes, Méthode par CCM », (1982).
85. Marouf, A., « Analyse instrumentale », édition Dar El Gharb, Oran, (1998), 14-19.
86. Brandrup, J., Immergut, E., « Polymer Handbook », 2<sup>ème</sup> édition John Wiley and Sons, New York, (1976).



87. Gerasimoy, P. A., Gudareva, A.I., « Physico-chemical properties of  $\alpha$ -tocopherol acetate », Pharm. Chem. J , V. 19, N°. 10, (1986), 730-732.
88. Trotignon, J. P., Verdu, J., Piperaud, M., Dobraczynski, A., « Précis de matières plastiques : structure, propriétés, mise en œuvre et normalisation », 3<sup>ème</sup> édition Fernand Nathan, Paris (1985).
89. Che Man, Y. B., Ammawath, W., Mirghani, M. E. S., « Determining  $\alpha$ -tocopherol in refined bleached and deodorized palm olein by Fourier transform infrared spectroscopy », Journal of food chemistry, V. 90, N°. 1-2, (march-april 2005), 323-327.
90. Silverstein, R. M., Bassier, G. C., Morrill, T. C., « Identification spectrométrique de composés organiques », 5<sup>ème</sup> édition, De Boeck Université, Paris, (1998), 99.
91. Jacques, V., « Vieillissement chimique des plastiques. Aspects généraux », Techniques de l'ingénieur, AM 3151.
92. Pospisil, J., Pilar, J., Billingham, N.C., Marek, A., Horak, Z., Nespurek, S., « Factors affecting accelerator testing of polymer photostability », Polymer Degradation and Stability, V. 91, N°. 3, (March 2006), 417-422.