



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



## **Université Amar Thelidji- Laghouat**

**FACULTE : SCIENCES**

**DEPARTEMENT : SCIENCES AGRONOMIQUES**

### **MEMOIRE DE MASTER**

**Présenté par : Zedrouni Meriem et Touissat Nour el houda**

**DOMAINE : SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE (SNV)**

**FILIERE : SCIENCES ALIMENTAIRES**

**OPTION : AGROALIMENTAIRE ET CONTROLE DE QUALITE**

#### **Thème**

# **Etude du pouvoir antioxydant des dérivés pyrrole sur le beurre**

#### **Jury de soutenance :**

| <b>Nom et Prénom</b>                  | <b>Grade</b> | <b>Qualité</b>        |
|---------------------------------------|--------------|-----------------------|
| <b>Mr. Benhassine M.L</b>             | <b>Pr</b>    | <b>Président</b>      |
| <b>M<sup>me</sup> Hadje aissa F.Z</b> | <b>M.A.A</b> | <b>Examinatrice</b>   |
| <b>Mr. Kouadri Y</b>                  | <b>M.C.B</b> | <b>Promoteur</b>      |
| <b>M<sup>me</sup> Ben chikh I</b>     | <b>M.C.B</b> | <b>Co – promoteur</b> |

**Promotion : Juin – 2022**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة عمار تليجي- الاغواط

كلية: العلوم

قسم العلوم الفلاحية

## مذكرة ماستر

تقديم الطلبة: زدروني مريم و طويسات نور الهدى

ميدان: علوم الطبيعية و الحياة

شعبة: علوم غذائية

تخصص: صناعات غذائية و مراقبة النوعية

موضوع البحث

# دراسة القوى المضادة للاكسدة لمشتقات البيروكسيد على الزبدة

أعضاء لجنة المناقشة:

| الاسم و اللقب                | الدرجة العلمية:  | الصفة      |
|------------------------------|------------------|------------|
| السيد بن حسين محمد لمين      | استاذ تعليم عالي | رئيسا      |
| السيدة حاج عيسى فاطمة الزهرة | استاذ مساعد ا    | ممتحن      |
| السيد قوادري يوسف            | استاذ محاضر ب    | مقررا      |
| السيد بن شيخ ايمان           | استاذ محاضر ب    | مساعد مقرر |

الدفعة: جوان - 2022



## *Remerciement*

*Nous remercions, en premier Lieu, Allah le tout puissant de nous avoir donné la volonté et la patience pour mener à bien ce modeste travail. Nous aimerions exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur Dr.KOUADRI YUCEF maître de conférence à université de Laghouat et à notre sous Promotrice Mme.BEN CHIKH IMANE pour leurs appui, leurs orientation et ses conseils qui nous ont été très précieux.*

*Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de l'université de Laghouat et les intervenants professionnels responsables de formation, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci.*

*Nous tenons à remercier spécialement Dr .BENCHETTOUH AHMED et les ingénieurs du laboratoire de contrôle de qualité.*

*Nous tenons a remercier le jury de nous avoir permis de présenter et de discuter de notre sujet*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous les chercheurs et spécialistes, qui a pris le temps de discuter de notre sujet. Chacun de ces échanges aidez*

## **Dédicace**

*Je dédie ce mémoire*

*A mes chers parents ma mère et mon père*

*Pour leur soutien et leurs encouragements*

*A mes frères ;*

*Abd el hadi ,Mohammed, Abd el rahmen ,Omer-islam .*

*A ma chère sœur ;*

*Fadwa ; pour ses soutiens moral et pour leur aides et supports dans et dans les moments difficile*

*A ma cher grand-père et grand-mère*

*Qui je souhaite une bonne santé*

*A ma chère mon oncle ;*

*Abd el kader*

*Et ma tante*

*Merci pour votre amour et vos encouragements*

*A ma chère binôme ;*

*Touissat nour El houda*

*Pour entente et sa sympathie*

*Ames chères amie(s) ;*

*Maroua ,khira ,Abir, Wahiba ,Naima ,Bkhta, Am A toute ma famille .*

**MERJEM**

## Dédicace

Au nom de l'amour et le respect, je dédie ce modeste travail :

A mes parents Le carburant de mon espoir et la source de ma force. A ma grande mère pour sa douceur.

A mes adorables frères : mohamed ,yacine , ahmed , fadi . A mes adorables sœurs : souad, dalila.

*Mes belles tantes oumelkheir et mebarka, et Mon cher oncle ahmed et sa merveilleuse épouse Et ses belles filles  
khadidja ,naoual et aicha.*

*Aux petits membres de ma famille kaouthar ,ahmed , farouk et azzouz.*

*A ma chère partenaire meriem qui était plus qu'une partenaire, elle était une amie et une sœur.*

À tous ma grande famille.

A toutes les personnes qui me connaissent et qui m'aiment.

**NOUR**

## ملخص :

نهتم في عملنا هذا بتحضير الزبدة وكيفية الحفاظ عليها لمدة طويلة عند درجه حراره المخبر لأن ارتفاع درجه الحراره يؤدي إلى أكسده الأحماض الدهنيه المكونه لها مما يؤدي إلى تغير الطعم واللون وانبعاث روائح غير مرغوبه. حيث قمنا بتحضير الزبدة التقليديه ومشتق البيروول الذي استخدمناه كماده حافظه فكانت النتائج المتحصل عليها مرضيه جدا.

**الكلمات المفتاحية :** الزبدة التقليديه، مشتق البيروول، مضاد الأكسده، ماده حافظه.

### **Abstract:**

In our work, we are interested in preparing butter and how to preserve it for a long time at laboratory temperature, because high temperature leads to the oxidation of the fatty acids that are contained by it, which leads to a change in taste and color and the emission of undesirable odors. Where we prepared the traditional butter and the pyrrole derivative that we used as a preservative, and the results obtained were very satisfactory.

**Keywords :** traditional butter, pyrrole derivative, antioxidant, preservative.

### **Résumé :**

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la préparation du beurre et à sa conservation à long terme à une température de laboratoire, car une température élevée entraîne l'oxydation des acides gras qui le composent, ce qui entraîne la modification du goût et de la couleur et l'émission d'odeurs indésirables. Où nous avons préparé le beurre traditionnel et le dérivé de pyrrole que nous avons utilisé comme conservateur, et les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

**Mots clés :** beurre traditionnel, dérivé du pyrrole, antioxydant, conservateur.

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 1</b> : les techniques de transformation du lait.....   | 04 |
| <b>Figure 2</b> : Microstructure de beurre .....  | 05 |
| <b>Figure 3</b> :Les etapes de fabrication de beurre.....   | 02 |
| <b>Figure 4</b> : Structure de la molécule de pyrrole.....  | 13 |
| <b>Figure 5</b> : La présence de pyrrole dans la structure de plusieurs produits naturels.....                          | 14 |
| <b>Figure 6</b> : Composons thérapeutique a base pyrrole .....  | 15 |
| <b>Figure 7</b> : le mélange d'éthanol, amine primaire, 1-4 dicétones (photo réel).....                                 | 27 |
| <b>Figure 8</b> : les échantillons de beurre traditionnel (photo réelle).....   | 28 |
| <b>Figure 9</b> : Représenter le pyrrole (photo réelle).....  | 31 |
| <b>Figure 10</b> : Montrant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le premier jour des différents échantillons.....   | 39 |
| <b>Figure 11</b> : Montrant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le quatrième jour des différents échantillons..... | 39 |
| <b>Figure 12</b> : Montrant les valeurs de l'indice de peroxyde au septième jour pour les différents échantillons.....  | 40 |
| <b>Figure13</b> : Indiquant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le dixième jour des différents échantillons.....   | 40 |
| <b>Figure 14</b> :Montrant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le treizième jour des differents échantillons.....  | 41 |
| <b>Figure 15</b> : Indiquant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le seizième des différents échantillons.....      | 42 |

## Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I</b> : Composition du beurre.....   | 06 |
| <b>Tableau II</b> : Les valeurs relatives des critères.....                                 | 10 |
| <b>Tableau III</b> : Facteurs les plus importants promouvant l'oxydation .....              | 24 |
| <b>Tableau IV</b> : Données physico-chimiques.....  | 31 |
| <b>Tableau V</b> : Toutes les valeurs de l'IP en milliéquivalent d'O <sub>2</sub> / kg..... | 38 |

## Liste des schémas

|   |    |
|---|----|
| <b>Schéma 01</b> : réaction de Knorr.....   | 15 |
| <b>Schéma 02</b> : réaction de «click-chemistry ».....                                  | 16 |
| <b>Schéma 03</b> : les réactions d'ylures d'azométhine ,et d'isonitriles.....           | 16 |
| <b>Schéma 04</b> : réaction de Chiba et Narasaka.....                                   | 17 |
| <b>Schéma 05</b> : réaction de cycloisomérisation d'alkynylimines.....                  | 17 |
| <b>Schéma 06</b> : réaction de Paal-Knorr.....  | 17 |
| <b>Schéma 07</b> : réaction du groupe de Dake.....                                      | 17 |
| <b>Schéma 08</b> : réaction de Skrydstrup.....  | 18 |
| <b>Schéma 09</b> : réaction de 2H-azirines avec des alcynes catalysée au rhuténium..... | 18 |
| <b>Schéma 10</b> : réaction de Paal-Knorr.....  | 18 |

## Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Remerciement .....                              |    |
| Dédicace.....                                   |    |
| Résumé.....                                     |    |
| Sommaire .....                                  |    |
| Liste des figures .....                         |    |
| Liste des tableaux.....                         |    |
| Introduction générale .....                     | 01 |
| <b>Chapitre I : Généralité sur le beurre</b>    |    |
| I.1. Introduction.....                          | 03 |
| I.2. Définition de beurre .....                 | 05 |
| I.3. Structure du beurre .....                  | 05 |
| I.4. Composition du beurre .....                | 06 |
| I.5. Fabrication du beurre standard.....        | 07 |
| I.6. Classification .....                       | 09 |
| I.7. Caractères organoleptiques du beurre ..... | 09 |
| I.8. Le beurre traditionnel .....               | 10 |
| <b>Chapitre II : Les dérivés pyrrole</b>        |    |
| II.1. Introduction.....                         | 13 |
| II.2. Aperçu bibliographique .....              | 15 |
| II.3. Obtention de dérivé pyrrole.....          | 18 |
| <b>Chapitre III : Phénomènes d'oxydation</b>    |    |
| III.1. Introduction.....                        | 20 |
| III.2. Définition d'un antioxydant.....         | 21 |
| III.3. l'auto-oxydation de beurre .....         | 21 |
| <b>Chapitre IV : Matériels et méthodes</b>      |    |
| IV.1.matériels .....                            | 26 |
| IV.2. Méthodes.....                             | 27 |
| <b>Chapitre V: Résultat et discussion</b>       |    |
| V.1. La première partie .....                   | 31 |
| V.2 La deuxième partie .....                    | 36 |
| Conclusion générale .....                       | 44 |
| Références Bibliographiques.....                |    |

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Le lait est une denrée essentielle dans l'alimentation humaine, c'est une fluide biologique collecté à partir des mammifères, principalement les vaches laitières. C'est un aliment complet et constitué de principaux nutriments indispensables au développement.<sup>1</sup>

Le beurre, constitue le produit obtenu après maturation et barattage de ce dernier (Dupin et al, 1992), sa fabrication industrielle nécessite unensemencement dans le lait ou la crème par des ferments lactiques ayant comme rôle une acidification et une production d'arôme (Fredot, 2006), bien qu'il contient naturellement une flore lactique dominante<sup>2</sup>.

Le beurre traditionnel représente un dérivé du lait largement utilisé par le consommateur local pour sa qualité alimentaire et pour ses recommandations thérapeutiques pour d'autres. Il représente pour les producteurs agriculteurs un moyen de conservation du lait cru. Ce beurre se présente sous forme de dérivé salé afin de prolonger sa durée de vie. Ce beurre devient ranci avec le temps ce qui lui confère une qualité très recherchée par la ménagère pour diverses préparations culinaires<sup>3</sup>.

L'oxydation de matières grasses du beurre est causée par plusieurs facteurs : la lumière, la chaleur, les traces des métaux lourds et certaines enzymes naturelles (les lipases, les lipoxygénases).

Le mode de conservation du beurre le plus connu c'est l'addition de sel. Et l'addition des conservateurs antioxydants dans les industries laitières modernes.

Les antioxydants sont des substances qui peuvent ralentir ou inhiber le phénomène d'oxydation. Le pyrrole est largement utilisé dans les produits naturels, pharmaceutiques et agrochimiques pour leur efficacité antioxydante et leur vertu thérapeutique.

Notre objectif principal est d'utiliser le pyrrole comme antioxydant en raison de sa présence dans des produits naturels très importants.

Notre travail a pour but deux points essentiels:

- Le premier consiste en la préparation du pyrrole.
- La deuxième partie consiste à valoriser notre produit (après séparation et identification) par des tests d'antioxydation.

---

<sup>1</sup> REBIHA, B., & LAMRI, H. (2020). Généralités sur le lait de vache (Doctoral dissertation).

<sup>2</sup> (Beerens et Luquet, 1987). Benhamada, N., Bourghoud, R., & Idoui, T. E. (2007).

<sup>3</sup> Fatma, M. A. (2010). Ecologie et aptitude technologique des bactéries lactiques isolées du beurre traditionnel (Doctoral dissertation, Université d'Oran).

# **Chapitre I**

## **Généralité sur le beurre**

## I.1. Introduction

Le lait et les produits laitiers sont des aliments incontournables, et ce dès les premiers moments de la vie. Ils apportent de nombreux éléments indispensables à l'organisme : calcium, protéines ou protides, glucides, lipides, sels minéraux et vitamines sont présents à des concentrations tout à fait satisfaisantes pour la croissance et la multiplication cellulaire humaine. Le lait est principalement utilisé pour nourrir les enfants, ou encore fabriquer, avec les excédents, du lait fermenté, du beurre et du babeurre aigre, sous-produit du beurre directement consommé ou employé pour la préparation du fromage doux local<sup>1</sup>.

Le lait peut être défini de différentes manières:

### Définition réglementaire

Le lait était défini en 1908 au cours du congrès international de la répression des fraudes à Genève comme étant « Le produit intégral de la traite totale et ininterrompue d'une femelle Laitière bien portante, bien nourrie et non surmenée. Le lait doit être recueilli proprement et ne doit pas contenir du colostrum »<sup>2</sup>.

### Définition Alimentaire du lait

Le lait est un liquide alimentaire opaque, blanc mat légèrement bleuté ou plus ou moins jaunâtre, à odeur peu marquée et au goût douceâtre, sécrété, après parturition, par la glande mammaire des animaux mammifères femelles comme la vache, la chèvre et la brebis, destiné à l'alimentation du jeune animal naissant<sup>3</sup>.

Les laits sécrétés par les différentes espèces de mammifères présentent des caractéristiques communes et contiennent les mêmes catégories de composants: eau, protéines, lactose, matières grasses (lipides) et minérales. Cependant, les proportions respectives de ces composants varient largement d'une espèce à l'autre. Donnons la composition moyenne du lait des principales femelles laitières (pour 100 g)<sup>4</sup>.

| Espèces  | Eau  | Protéines | Graisse | Lactose | Cendre |
|----------|------|-----------|---------|---------|--------|
| Vache    | 87,2 | 3,5       | 3,7     | 4,9     | 0,72   |
| Chèvre   | 86,5 | 3,6       | 4       | 5,1     | 0,82   |
| Brebis   | 82,7 | 5,5       | 6,4     | 4,7     | 0,92   |
| chamelle | 87,7 | 3,5       | 3,4     | 4,8     | 0.71   |

<sup>1</sup> ASHENAFI M., 1990. Microbial quality of Ayib, a traditional Ethiopian cottage cheese. International Journal of Food Microbiology, 10, 263-268 p.

<sup>2</sup>(POUGHEON S. et GOURSAUD J., 2001).

<sup>3</sup>(LAROUSSE AGRICOLE., 2002).

<sup>4</sup>BOUDJABI S., 2000. Hygiène et qualité du lait, production et conservation .Synthèse bibliographique. CIRAD-EMVT, 35 p.

On entend par « **produits laitiers** » les produits dérivés exclusivement du lait, étant entendu que des substances nécessaires pour leur fabrication peuvent être ajoutées, pourvu que ces substances ne soient pas utilisées en vue de remplacer, en tout ou partie, l'un quelconque des constituants du lait. Sont réservées uniquement aux produits laitiers les dénominations suivantes : crème, beurre, babeurre, fromage, yaourt<sup>5</sup>.

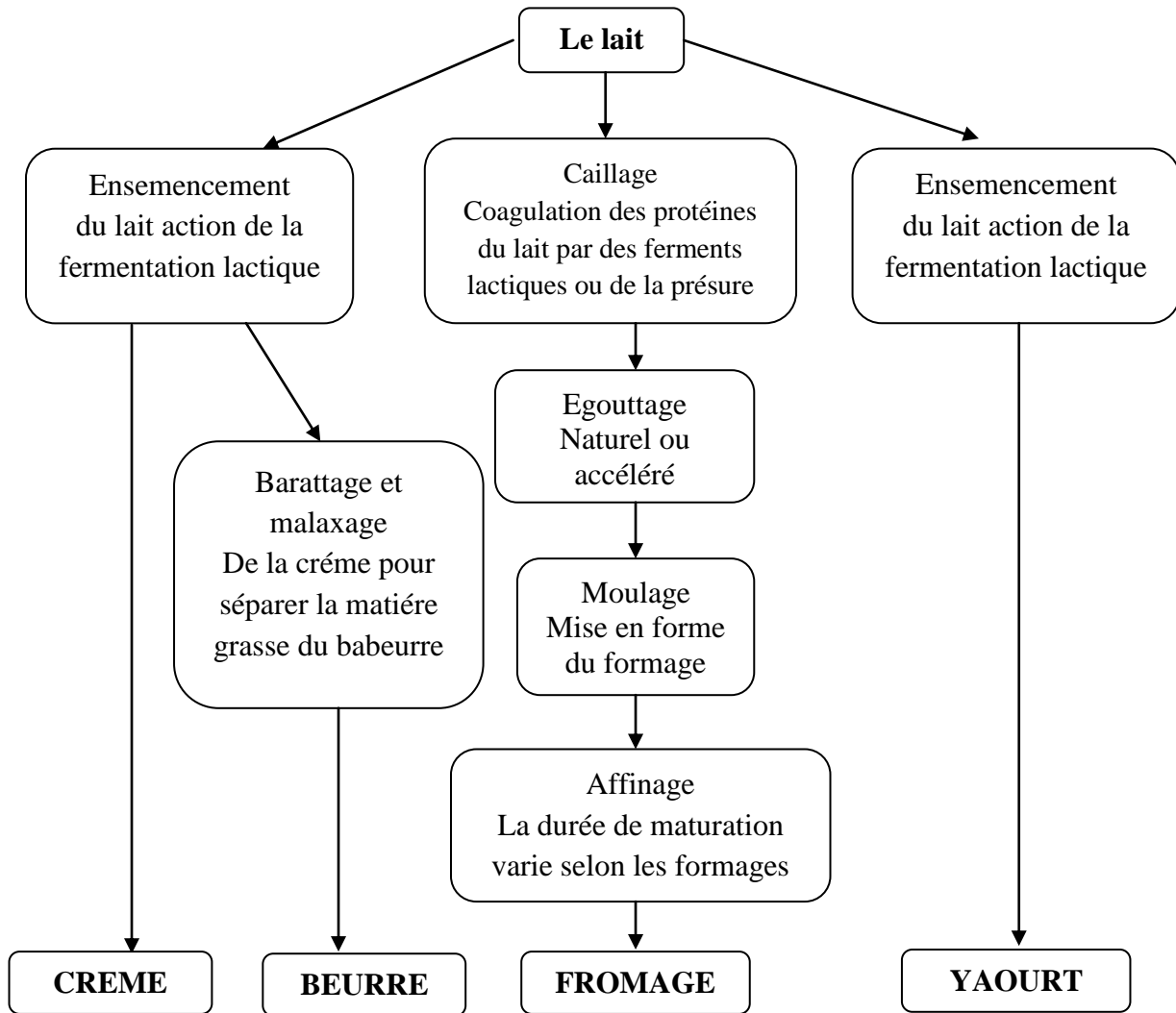


Figure 1: les techniques de transformation du lait.

Parmi les dérivés du lait: le beurre, est un produit fabriqué depuis des millénaires, Le progrès technologique effectué dans le secteur beurrier, en recherchent une qualité des organoleptiques satisfaisantes, de bonne conservation et sans altération.

<sup>5</sup> Visioli, F., & Strata, A. (2014). Milk, dairy products, and their functional effects in humans: a narrative review of recent evidence. *Advances in nutrition*, 5(2), 131-143.

## I.2. Définition de beurre :

Le nom "beurre" est réservé aux produits d'émulsion à base d'eau. Ses ingrédients proviennent de la matière grasse du lait, qui est obtenue par ce processus physique. 100 grammes de produit fini doivent contenir 82 grammes de matière grasse du lait au minimum, jusqu'à 2 grammes de matière sèche non grasse et jusqu'à 16 grammes d'eau »<sup>6</sup>.

## I.3. Structure du beurre :

Le beurre se décrit comme une émulsion d'eau dans de la MG (figure 2)<sup>7</sup>. Il contient environ 80 à 84 % de MG, de 14 à 16 % d'eau et moins de 2 % de matières non grasses. La phase grasse est constituée d'un grand nombre de GG intacts intégrés à un ciment de MG liquide. Au sein des GG et du ciment de MG liquide, on trouve des cristaux de MG solide. L'arrangement et le réseau que les cristaux de MG sont susceptibles de former dans le ciment sont responsables de la fermeté du beurre. Enfin, on trouve également une part non négligeable d'eau dispersée sous forme de petites gouttelettes (1 – 25 µm) et intégrée dans la MG (au niveau des membranes des GG), et des bulles d'air (> 20 µm)). Le principal critère d'appréciation de la qualité fonctionnelle du beurre est la tartinabilité. Elle dépend de la structure du beurre<sup>8</sup>.



**Figure 2:** Microstructure du beurre

<sup>6</sup>(Mahaut M, 2008). (Tariket A ,2016) .

<sup>7</sup>(El Khaloui et al.,2004)

<sup>8</sup>(Couvreur et Hurtaud, 2007).

**I.4. Composition du beurre :**

Le beurre est un corps gras de haute qualité et une très bonne source de vitamines surtout A et D. Sa consommation raisonnable permet à l'organisme de bénéficier d'un ensemble d'acide gras qui se trouve dans les constituants essentiels de la phase grasse. Le tableau N° I résume la composition pondérale moyenne du beurre.

**Tableau I:Composition du beurre<sup>9</sup>.**

| Composants            | %                   | Détail et Proportion                           |                            |
|-----------------------|---------------------|--|----------------------------|
| Phase grasse          | >82<br>(82 à 84)    | Triglycérides                                  | 82                         |
|                       |                     | Phospholipides                                 | 0.2à1                      |
|                       |                     | Carotène                                       | 3 à 9mg. Kg-1              |
|                       |                     | Vitamine A                                     | 9 à 30 mg. Kg-1            |
|                       |                     | Vitamine D                                     | 0,002 à 0,04 mg. Kg-1      |
|                       |                     | Vitamine E                                     | 8 à 40 mg. Kg-1            |
| Eau                   | <16<br>(14 à 16)    |  |                            |
| Extrait sec dégraissé | <1,8<br>(0,4 à 1,8) | Lactose  | 0.1à0.3                    |
|                       |                     | Acidité lactique                               | 0.15%beurre de crème acide |
|                       |                     | Matière azotée dont :                          | 0.2à0.8                    |
|                       |                     | -caséine                                       | 0.2à0.6                    |
|                       |                     | -protéines solubles                            | 0.1à0.5                    |
|                       |                     | -protéines membranaire Peptides, acides aminés | Traces                     |
|                       |                     | Sels autre que NaCl dont :                     | 0.1                        |
|                       |                     | -citrates                                      | 0.02                       |
|                       |                     | -vitamines C                                   | 3 mg. Kg-1                 |
|                       |                     | -vitamines B2                                  | 0,8 mg. Kg-1               |

<sup>9</sup> Pointier .h et Adda : 1969 *Beurrerie industrielle (science et technique de la fabrication du beurre)*, édition la maison Rustique Paris p456

**I.5. Fabrication du beurre standard :**

Le beurre est un produit alimentaire exclusivement d'origine laitière, obtenu à partir de la crème. À l'inverse de celle-ci, il se présente généralement sous forme solide et c'est une émulsion de type eau dans l'huile. Cet état nécessite une inversion des phases présentes dans la crème qui peut s'opérer de différentes manières, mais qui nécessite toujours des chocs mécaniques pour aboutir. Le beurre occupe une place particulière au sein de la famille des corps gras alimentaires solides, encore appelés graisses alimentaires. En effet, c'est un produit naturel, obtenu à partir de crème fraîche, de ferments lactiques et éventuellement de sel<sup>10</sup>.

Les étapes de fabrication de beurre sont résumées dans la figure suivante :

---

<sup>10</sup>(Jean-Luc BOUTONNIER, 2007).

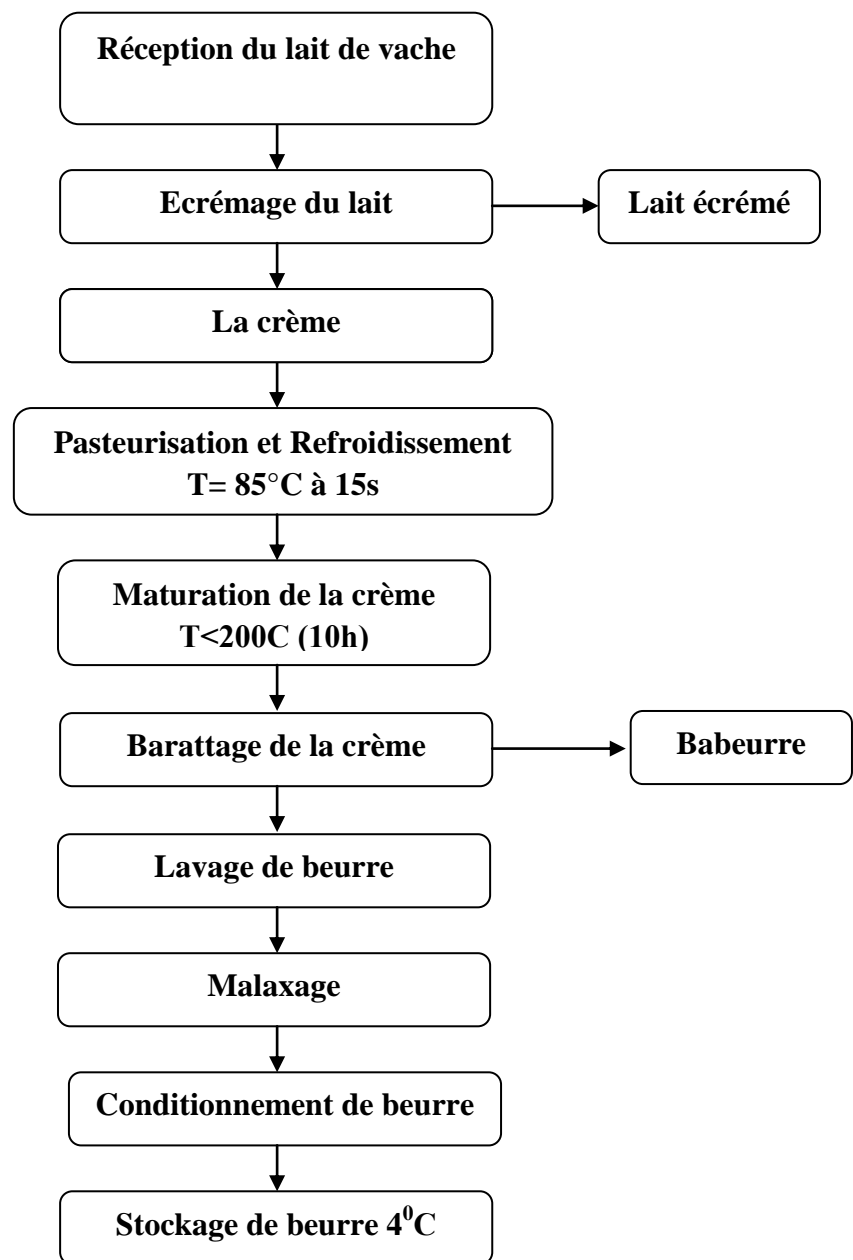


Figure 3 : les étapes de fabrication de beurre.

### I.6. Classification :

- **Beurre concentré** : Dans ce beurre pasteurisé nous avons éliminé par fonte, décantation et centrifugation pratiquement toute l'eau et la matière sèche non grasse .Ce beurre contient au minimum 99.8% de matière grasse laitière anhydride (MGLA) ;
- **Beurre allège** : Produit émulsionné contenant pour 100 g de produit fini, 41g minimum 65 g au maximum de matière grasse laitière.
- **Beurre cru** : C'est le produit émulsionné obtenu à partir des matières n'ayant pas subi au préalable une pasteurisation<sup>11</sup>.

Ce type de beurre sur le quel on va effectuer les tests d'antioxydation.

Il existe d'autres types de beurres :

- **Beurre extrafin** : Il est issu d'une crème pasteurisée, non congelée ni surgelée et fabriquée 72 heures au plus tard après la collecte, le barattage de la crème a lieu au plus tard 48 heures après écrémage.
- **Beurre de cuisine** : Contient aux minimum 96% de matière grasse laitière.
- **Beurre fin** : Il ne doit pas contenir plus de 30% de matière grasse, la crème est congelée ou surgelée.
- **Beurre baratte** : Cette appellation ne peut s'appliquer qu'à des beurres fabriqués à l'aide d'une baratte pour la totalité du cycle de fabrication.
- **Beurre demi-sel** : Il a une teneur en sel supérieur à 0.5 g et en plus égale à 2 g pour 100g
- **Beurre salé** : Il présente une teneur en sel supérieur à 3%.
- **Beurre pasteurisé** : C'est un beurre fabriqué à partir du lait ou de la crème pasteurisé.
- **Beurre pasteurisé salé** :

Produit émulsionné fabriqué à partir de lait pasteurisé avec 2% de sel.<sup>48,12</sup>

### I.7. Caractères organoleptiques du beurre :

Plusieurs paramètres caractérisent la qualité organoleptique du beurre :

- **La consistance** :

Elle est liée à l'alimentation des animaux, certains aliments (tourteaux de colza, de sésame...) donnent des beurres moux, d'autre (sons, tourteaux de soja) donnent des beurres a consistance normale, les tourteaux de coprah fournissent au contraire des beurres durs ayant tendance à s'émietter.

<sup>11</sup> Journal officiel (numéro 96°) 1998 Article n°3

<sup>12</sup> Favier. J. C, Jayne. I. R, Toque. C et Feinberg. M : 1995 *Répertoire général des aliments«table a composition»* 2<sup>ème</sup> édition, ed INRA p 194

- **L'arome :**

L'arome et la saveur du beurre sont liées à sa préparation, les beurres préparés à partir des crèmes fermentés sont moins odorants que ceux obtenus à partir des crèmes aigres.

- **L'aspect :**

Sous microscope, le beurre frais montre de fins globules arrondis. S'il renferme du petit-lait, on observe des gouttelettes plus pâles et plus réfringentes<sup>13</sup>.

Le beurre est soumis à des normes de qualité sensorielle évaluée d'une échelle de pointage à la suite de l'examen de la saveur, la texture, l'incorporation de l'eau, de la dissolution du sel et l'emballage. Pour chacun de ces critères, la valeur relative représentée dans le tableau suivant<sup>14</sup>:

**Tableau II : Les valeurs relatives des critères<sup>14</sup>.**

| Critère                | Pointage maximal |
|------------------------|------------------|
| Saveur                 | 45               |
| Texture                | 15               |
| Incorporation de l'eau | 10               |
| Couleur                | 10               |
| Etat de sel            | 10               |
| Emballage              | 10               |
| Total                  | 100              |

### **I.8. Le beurre traditionnel :**

Le beurre traditionnel est un produit ancestral, connu depuis la nuit des temps dans de nombreuses civilisations. Parmi les dérivés du lait, le beurre est le moins consommé. Sa riche teneur en matières grasses en est la cause. En Algérie, le beurre de fabrication traditionnelle est appelé Zebda et est obtenu à partir de lait fermenté appelé "Raib".

Les étapes d'obtention de ce beurre se résument :

Fermentation spontanée du lait cru : le lait cru est transformé en petit lait ("Raib") à une température ambiante. En hiver la fermentation se déroule pendant 2 à 3 jours, alors qu'elle ne dure qu'une journée en été ;

<sup>13</sup>Raul.I : 1965 *Manuels d'analyse alimentaire et d'expertise usuelle* édition ECOQ, tome I«A-E» Paris, pag 276-278

<sup>14</sup>(Vignola. L, 2010)

Le barattage :le petit lait est agité fortement dans un contenant (auparavant ‘’chakwa’’) jusqu’à formation de globules gras. Ces globules étant de faible densité sont récupérés à la surface<sup>15</sup>.

A la fin du barattage, l'eau est généralement ajoutée à un certain volume (environ 10% du volume du lait), chaude ou froide, suivant la température de l'ensemble à un niveau convenable au rassemblement des grains de beurre, celui-ci est récupéré, généralement à la main, mais certains fabricants filtrent le Lben sur une toile, dans le but de recueillir le maximum de beurre<sup>16</sup>.

---

<sup>15</sup>Louiza, L. A. Z. R. E. G. (2017). Bactériocines d'entérocoques isolés de lait cru et beurre de l'Ouest algérien (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).

<sup>16</sup>Benhamada, N., Bourghoud, R., & Idoui, T. E. (2007). *Contrôle de qualité du beurre traditionnel de la région de Jijel et valorisation, exploitation de ses constituants en industries agro-alimentaires* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).

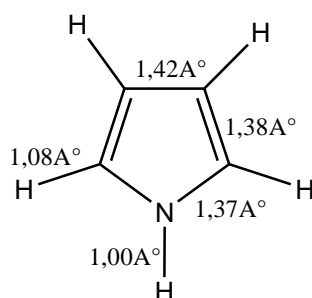
# **Chapitre II**

## **Les dérivés pyrrole**

## II.1. Introduction

L'histoire du pyrrole commence en 1834 par sa détection dans les huiles de goudron par le chimiste Runge<sup>17</sup>. Il le nomma « pyrrole » dérivé du grec pyrros qui signifie rouge, car il observait des émanations de vapeurs d'une coloration rouge intense qui se dégagent au contact des huiles de goudron avec le bois de pin imbibé d'acide chlorhydrique.

En 1858, le pyrrole a été isolé sous sa forme pure et sa structure a été établie par Anderson, qui lui a attribué la formule brute C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sup>18</sup>. Dans les années 1950, des études spectroscopiques et de diffraction aux rayons X ont permis de déterminer les caractéristiques structurales de la molécule<sup>19</sup> (Figure 1).



**Figure 4** : structure de la molécule de pyrrole.

Le pyrrole, dont le nom IUPAC est azole, est un hétérocycle aromatique à cinq chaînons. Son point d'ébullition est de 129,8 °C sous 760 mm Hg, sa densité est de 0,961 à 20 °C et a une masse molaire de 67,09 g/mol.

La chimie des pyrroles connaît depuis plusieurs décennies un regain d'intérêt dû au nombre croissant de dérivés pyrroliques rencontrés dans les produits naturels, pharmaceutiques, agrochimiques et les nouveaux matériaux conducteurs organiques<sup>20</sup>.

Le motif pyrrole est ainsi le constituant majeur de produits naturels très importants tels que les tétrapyrroles cycliques (hème, chlorophylle et porphyrine)<sup>21</sup>, les tripyrroles linéaires (prodigiosine -les prodigiosines sont connues pour leurs activités antipaludiques et anticancéreuses -)<sup>22</sup>, et de nombreux produits naturels à la complexité et aux activités biologiques variées (Atorvastatine et Chlorfenapyr)<sup>23</sup>.

<sup>17</sup>Runge, F. Pogg. Ann. 1834, 31, 65.

<sup>18</sup>Anderson, T. Justus Liebig's Ann. Chem. 1858, 105, 355-349.

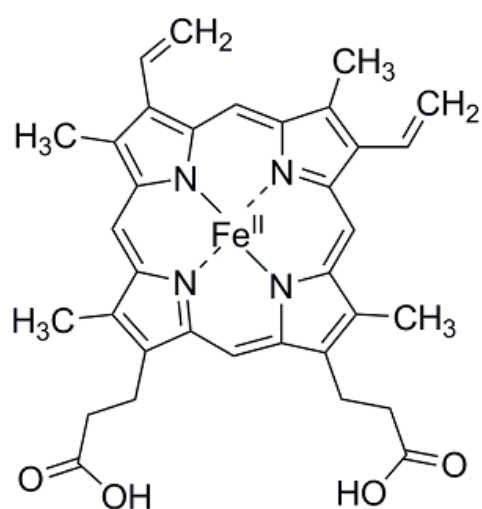
<sup>19</sup>Baeyer, A.; Emmerlong, A. Ber. 1870, 3, 514-517.

<sup>20</sup>Jones, R. A.; Bean, G. P. « The Chemistry of pyrroles ». Academic Press, London, 1977

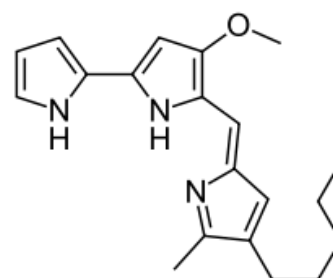
<sup>21</sup>Sternberg, E. D.; Dolphin, D.; Brückner, C. Tetrahedron 1998, 54, 4151-4202.

<sup>22</sup>Fürstner, A. Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 3582-3603.

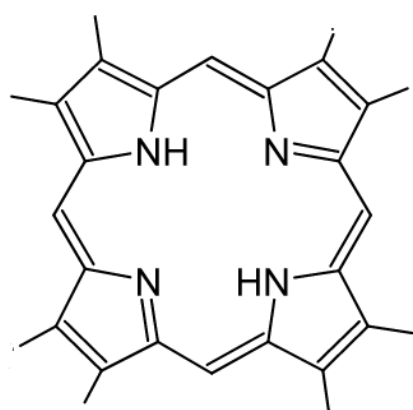
<sup>23</sup>Jolicoeur, B.; Chapman, E. E.; Thompson, A.; Lubell, W. D. Tetrahedron 2006, 62, 11531-11563.



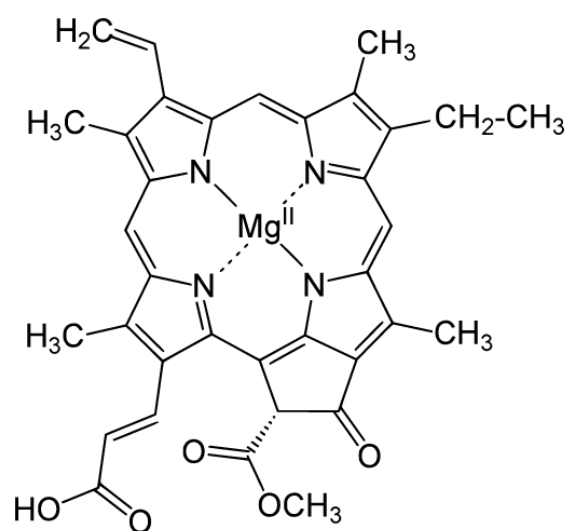
Heme



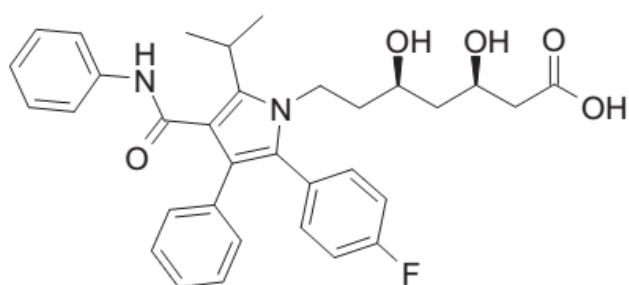
Prodigiosine



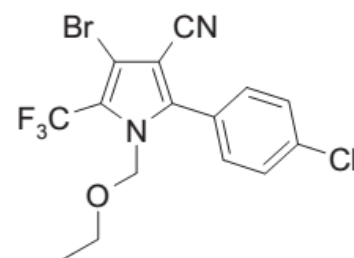
Porphyrine



Chlorophyll



Atorvastatine

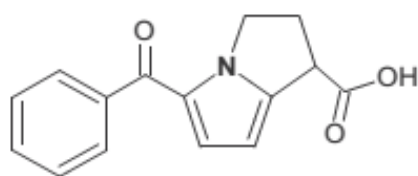


Chlorfenapyr

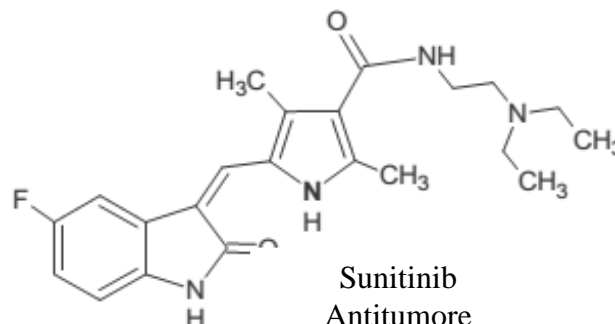
Figure 05 : la présence de pyrrole dans la structure de plusieurs produits naturels.

## II.2. Aperçu bibliographique

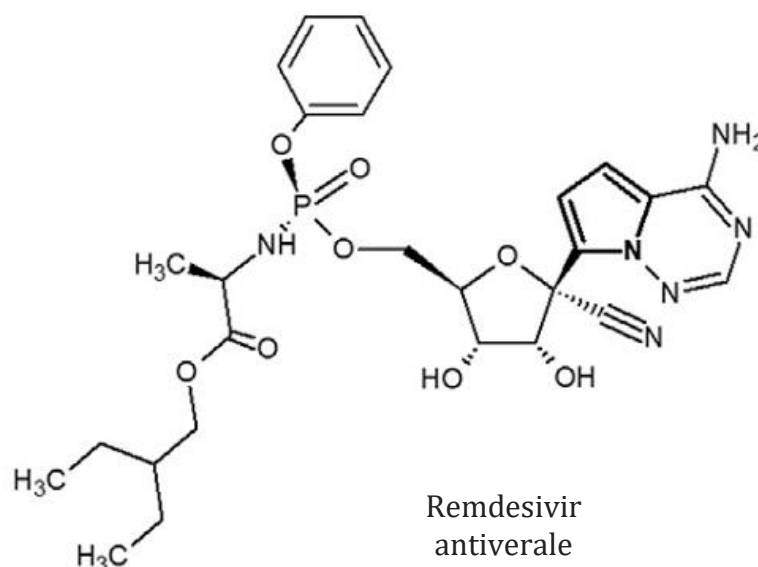
Le système pyrrole se retrouve dans un grand nombre de composés connus pour leurs vertus thérapeutiques<sup>24</sup>. Nous citons à titre d'exemple:



Ketorolac  
Anti-inflammatoire



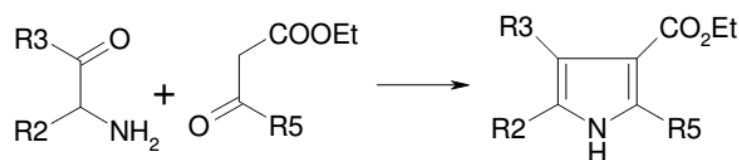
Sunitinib  
Antitumore



Remdesivir  
antivirale

**Figure 06** : composons thérapeutique a base pyrrole .

Parmi les méthodes les plus classiques permettant d'obtenir des pyrroles, nous devons citer la méthode de Knorr mettant en jeu une  $\alpha$ -aminocétone et une  $\beta$ -dicétone ou un diester<sup>25</sup>



**Schéma 01** : réaction de Knorr.

<sup>24</sup>Giovanna, L.; Virginia, S.; Roberto, S. ; Ralph ,H.; European Journal of Medicinal Chemistry 208 (2020) 112783.

<sup>25</sup>E. Fabiano, B. T. Golding J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1991, 3371 ; A. R. Butler, S. D. George Tetrahedron 1993, 49, 7017.

En 2005, deux groupes ont développé indépendamment une méthode de synthèse de pyrroles par cycloaddition d'isonitriles avec des alcynes activés par catalyse au cuivre<sup>26</sup>. En 2013, une réaction de « click-chemistry », basée sur ces réactions mais catalysée par des sels d'argent, a été proposée pour la synthèse de pyrroles trisubstitués<sup>27</sup>.

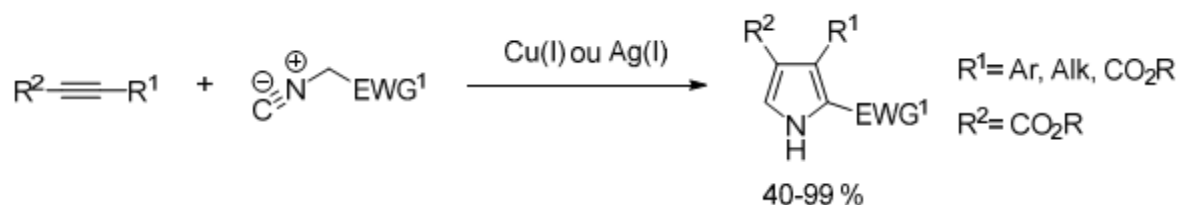


Schéma 02 : réaction de «click-chemistry ».

Les réactions de cycloadditions d'ylures d'azométhine<sup>28</sup>, ou d'isonitriles<sup>29</sup>, permettent également d'accéder à des pyrroles poly substitués.

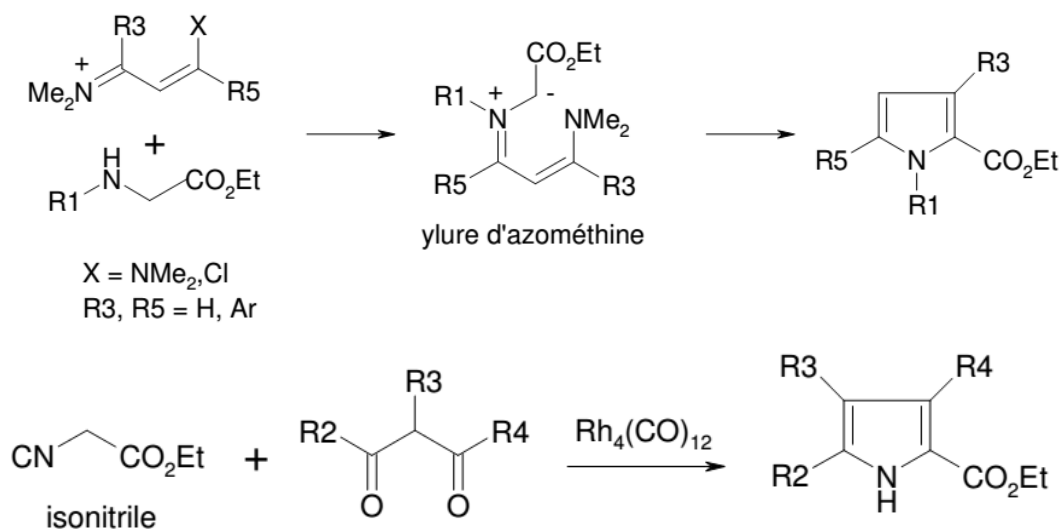


Schéma 03 : les réactions d'ylures d'azométhine ,et d'isonitriles .

En 2008, Chiba et Narasaka ont développé une synthèse efficace de pyrroles polysubstitués à partir de vinylazotures et de l'acétoacétate d'éthyle par catalyse au cuivre (II) et au manganèse (III)<sup>30</sup>.

<sup>26</sup>Larionov, O. V.; de Meijere, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44 (35), 5664–5667.

<sup>27</sup>Gao, M.; He, C.; Chen, H.; Bai, R.; Cheng, B.; Lei, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52 (27), 6958–6961

<sup>28</sup>H. Takaya, S. Kojima, S.-I. Murahashi *Org. Lett.* 2001, 3, 421.

<sup>29</sup>Y. Wang, S. Zhu *Org. Lett.* 2003, 5, 745.

<sup>30</sup>Wang, Y.-F.; Toh, K. K.; Chiba, S.; Narasaka, K. *Org. Lett.* 2008, 10 (21), 5019–5022

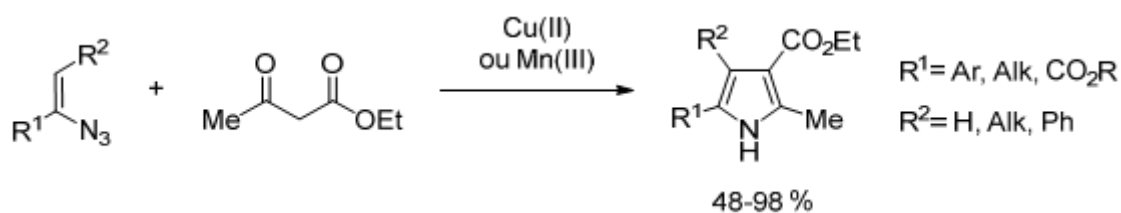


Schéma 04 : réaction de Chiba et Narasaka.

La cycloisomérisation d'alkynylimines permet également d'accéder à des pyrroles 2,5-disubstitués<sup>31</sup>.

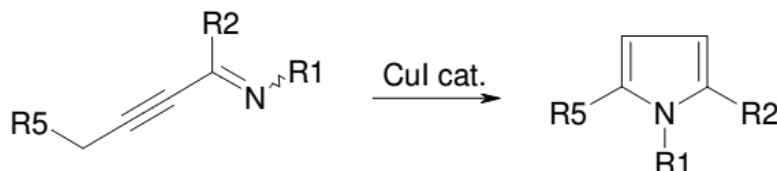


Schéma 05 : réaction de cycloisomérisation d'alkynylimines.

La synthèse de Paal-Knorr qui met en jeu une 1,4-dicétone et l'ammoniaque ou une amine primaire pour former un pyrrole substitué<sup>32</sup>.

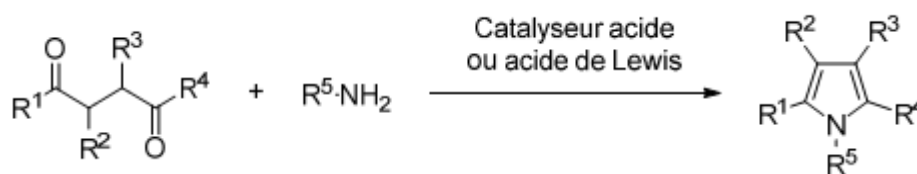


Schéma 06 : réaction de Paal-Knorr.

En 2006, le groupe de Dake a décrit la synthèse de pyrroles à partir d'alkynylcétones et d'amines par catalyse à l'or(I) ou à l'argent<sup>33</sup>.

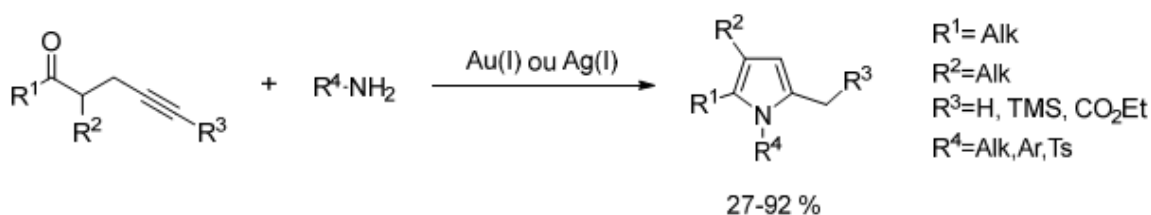


Schéma 07 : réaction du groupe de Dake.

En 2010, Skrydstrup a développé une amination de diynes symétriques catalysée à l'or (I) dans des conditions douces permettant d'accéder à des pyrroles 1, 2,5-trisubstitués<sup>34</sup>.

<sup>31</sup> A. V. Kel'in, A. W. Sromek, V. Gevorgyan *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 2074.

<sup>32</sup> Paal, C. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 1884, 17 (2), 2756–2767, Knorr, L. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 1884, 17 (2), 2863–2870

<sup>33</sup> Harrison, T. J.; Kozak, J. A.; Corbella-Pané, M.; Dake, G. R. *J. Org. Chem.* 2006, 71 (12), 4525–4529

<sup>34</sup> Kramer, S.; Madsen, J. L. H.; Rottländer, M.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* 2010, 12 (12), 2758–2761

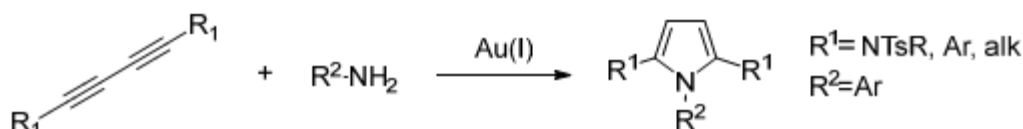


Schéma 08 : réaction de Skrydstrup.

Très récemment, une synthèse de pyrroles par cycloaddition de 2H-azirines avec des alcynes catalysée au ruthénium a été rapportée<sup>35</sup>.

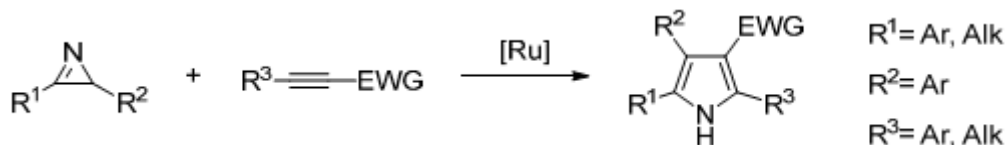


Schéma 09 : réaction de 2H-azirines avec des alcynes catalysée au ruthénium.

### II.3. Obtention de dérivé pyrrole:

Dans cette partie, nous avons choisi la synthèse de Paal-Knorr qui met en jeu une 1,4-dicétone et une amine primaire pour former un pyrrole (voir schéma 01):

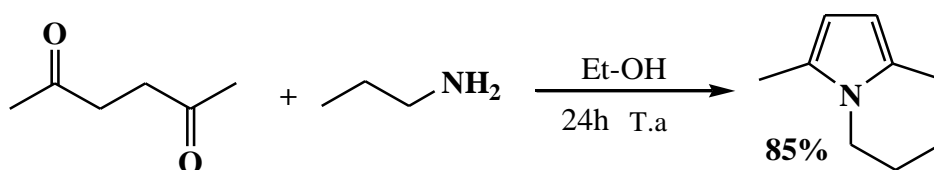


Schéma 10 : réaction de Paal-Knorr.

Cette méthode nous permet d'obtenir le pyrrole 2,5-diméthyl-1-propyl-1H-pyrrole en une étape avec un rendement de 85%.

La réaction est contrôlée au moyen d'un suivi chromatographique sur couches minces. Il est important de préciser que le pyrrole obtenues et caractérisées aux données spectrales (RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C).

Nous pouvons dire que nous avons choisi une méthode simple et efficace de synthèse de pyrrole ont été obtenu avec de bon rendement.

<sup>35</sup> Li, T.; Yan, H.; Li, X.; Wang, C.; Wan, B. J. Org. Chem. 2016, 81 (23), 12031–12037

# **Chapitre III**

## **Phénomènes d'oxydation**

### III.1. Introduction:

La réaction des composés organiques avec l'oxygène de l'air, est un processus chimique important. Dans le cas des huiles et des graisses, l'oxydation se déclenche au niveau des doubles liaisons des composés lipidiques<sup>36</sup>.

La facilité et la rapidité avec laquelle une huile s'oxyde dépend principalement du nombre d'insaturation et de leur arrangement.

A degré d'insaturation égal, les huiles végétales sont plus stables que les graisses animales. Ceci est dû à la présence d'antioxydants naturels en nombre supérieur dans les huiles végétales<sup>37</sup>.

### III.2. Principales causes:

L'oxydation des lipides est sous la dépendance de plusieurs facteurs<sup>38</sup>, parmi les quels nous pouvons citer :

- la lumière, et particulièrement l'ultra-violet ou le proche ultra- violet.
- la chaleur qui accélère fortement l'oxydation ; particulièrement aux températures supérieures à 60°C (il a été estimé qu'une augmentation de température de 15°C, doublait la vitesse de la réaction d'oxydation).
- la présence de traces de métaux, et en particulier de cuivre et de fer (à des concentrations inférieures à 1mg / kg) peuvent également réduire sérieusement la stabilité des lipides. Ces métaux seront d'autant plus actifs que la présence d'acides gras libres leur permettra d'être solubiliser dans le milieu lipidique.
- Sherwin<sup>39</sup> mentionne, en outre, l'action des enzymes comme les lipases et les lipoxygénases, catalyseurs naturels présents dans les aliments et les plantes. Sous activation dans certaines conditions de chaleur et d'humidité, ils catalysent fortement la décomposition oxydative des graisses et des huiles.
- Dziezak<sup>40</sup> signale que les pigments (chlorophylle, cytochrome c, myoglobine, hémine...), catalysent également la réaction d'oxydation.

A partir des considérations exposées ci- dessus, il apparaît que pour supprimer ou ralentir l'oxydation des lipides, deux voies essentielles sont envisageables :

- La première consiste à tenter de réduire les facteurs favorables à l'oxydation.

<sup>36</sup> G. Pascal : 1979, Cah. Nutr. Diet. 14,271-290.

<sup>37</sup> M. Loury : 1972 rev .Fr .corps gras. 19,243-245.

<sup>38</sup> M. W. Formo, F. A. Noris: 1979 *Bailey's industrial-oil and fat products*. Vol .1., pp 72-77, 148-153.

<sup>39</sup> E.R. Shrin: 1978 JAOCS. 55, 809-814.

<sup>40</sup> J.D.Dziezak: 1986 *Food technology*. 40,94- 102.

- La seconde consiste à trouver une réaction qui ralentisse l'oxydation; c'est le rôle de l'antioxydant « antioxygène »<sup>14</sup>.

### III.2. Définition d'un antioxydant:

Le terme antioxydant désigne des substances qui, ajoutées à faibles doses à des matières spontanément oxydables à l'air, sont capables d'empêcher l'action de l'oxygène. Elles interfèrent sur le processus normal d'oxydation en augmentant le temps au bout duquel cette oxydation aura produit des odeurs indésirables et une détérioration décelable.

Il est à noter que certains auteurs, notamment français, préfèrent employer le terme « antioxygène » puisque ces composés doivent ralentir une oxydation par l'oxygène et non pas par « antioxydant », un tel terme devant désigner selon ces auteurs, un corps l'oxydation par un antioxydant quelconque.

Toutefois, dans les langues anglo-saxonnes, le terme « antioxydant » est le plus couramment employer.

Une remarquable caractéristique des antioxydants est leur grande efficacité à faible concentration dans une huile. En effet, la concentration d'un antioxydant naturel dans une huile n'atteint généralement pas plus de quelques centièmes pour cent.

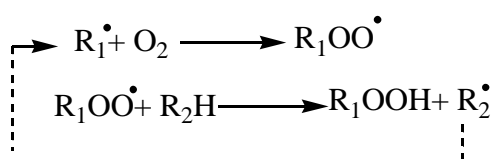
Il important de souligner que ces composés doivent être additionné avant le début du processus d'oxydation<sup>41</sup>.

### III.3. l'auto-oxydation de beurre :

#### III.3.1. Mécanisme de l'auto-oxydation de beurre :

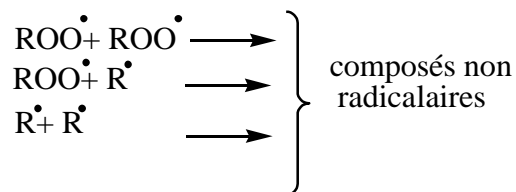
On distingue dans l'oxydation de beurre trois étapes de réactions :

- Les réactions *d'initiation* qui, à partir d'acides gras non saturés, conduisent à la formation de radicaux libre. Ces réactions qui ont une énergie d'activation élevées sont favorisées non seulement par des températures élevées mais surtout par les traces de certains métaux.
- Les réactions de *propagation* ou le radical R<sup>•</sup> réagit avec l'oxygène, l'interaction conduit à la formation d'un radical peroxy ROO<sup>•</sup>, ce dernier capte un proton sur une autre molécule lipidique pour former un hydroperoxyde ROOH et un autre radical R<sup>•</sup>.



<sup>41</sup> C. Moureu, C. Dufraise. Chem : 1926 Rev.3, 113-120.

- Les réactions *d'arrêt* au cours desquelles les radicaux libres s'associent pour donner des composés non radicalaires très divers.<sup>42</sup>



### III.3.2. Conséquences des réactions d'oxydation :

Les réactions d'oxydation donnent naissance à de nombreux composés.

En premier lieu, il convient de citer les aldéhydes et cétones de faible masse moléculaire qui sont responsables de l'odeur de rance ; c'est la première altération qui se manifeste d'autant que certains d'entre eux (hexanal, 2-décenal...) sont perçus à des concentrations très faibles, de l'ordre du microgramme par litre. Par ailleurs, les composés carbonylés peuvent réagir avec les protéines ou plus généralement favoriser le brunissement non enzymatique ; la présence de lipides peut aussi provoquer l'oxydation secondaire de divers aromes.

L'oxydation des lipides entraîne également des pertes d'activation vitaminique et de couleur, de même que l'oxydation des acides gras essentiels provoquent une diminution de la valeur nutritive<sup>43</sup>.

### III.3.3. Détermination de l'oxydation :

Les premiers produits formés par oxydation sont les peroxydes ou les hydroperoxydes qui évoluent ensuite vers des structures plus stables.

L'évaluation de l'oxydation se fait par différentes méthodes, les plus connus sont :

➤ **Méthodes physico-chimiques :**

• **Spectrophotométrie ultra-violette :**

L'auto-oxydation de corps gras contenant des chaînes grasses polyinsaturées s'accompagne d'une conjugaison des doubles liaisons : les hydroperoxydes de l'acide linoléique et les systèmes diéniques conjugués résultant de leur décomposition absorbent au voisinage de 232 nm. Les

<sup>42</sup> Sylvie. E : **2003** *Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du Chinchard (Trachurus trachurus) : choix des procédés* thèse de doctorat en biochimie université de Nante p

<sup>43</sup> C. Alais, G. Linen : **1994** *Biochimie alimentaire*. 3<sup>ème</sup> édition. Masson. Paris.

produits secondaires d'oxydation et en particuliers des cétones insaturées présentent un maximum d'absorption vers 268 nm.

Il est possible de juger l'état d'oxydation d'une graisse à partir du rapport E232 / E268.

Ce rapport des extinctions décroît lorsque la rancidité augmente.

#### ➤ **Indices chimiques spécifiques**

Un certain nombre d'indices chimiques sont utilisés pour contrôler l'oxydation, le plus connu étant l'indice de peroxyde.

- **Indice de peroxyde**

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

Par définition, l'indice de peroxyde est le nombre de microgrammes d'oxygène actif du peroxyde contenus dans un gramme de corps gras et susceptible d'oxyder l'iodure de potassium avec libération d'iode.

- **Test à l'acide thiobarbiturique TBA**

Certains produits d'oxydation des chaînes grasses réagissent avec l'acide thiobarbiturique (TBA) en donnant un pigment rouge dont un des maxima d'absorbance se situe à 530 nm.<sup>44</sup>

Cette méthode est la méthode la plus couramment utilisée pour le dosage des composés secondaires de l'oxydation qui sont les aldéhydes<sup>45</sup>.

#### **III.3.4. Stratégies de limitation de l'oxydation :**

La connaissance des facteurs promouvant l'oxydation aide à développer des stratégies pour empêcher et contrôler la réaction. Le tableau III, montre les différents facteurs promouvant l'oxydation.

En plus des stratégies décrites dans le tableau III, la qualité de beurre et sa manutention la formulation, les conditions de fabrication et l'entreposage sont des points critiques.

---

<sup>44</sup> Alain Karleskind : **1992** *Manuel des corps gras*. Tome I. Technique et documentation –Lavoisier .Paris.

<sup>45</sup> Guiavorach'h. C, Thomas. S, Peyron. A, Renerre. M, Gatelier .P, Bauchart. D, et Durand. D : *Effet de différents antioxydants végétaux sur la stabilité de couleur et l'oxydation des lipides de viande hachée* INRA. THEIX, 63122

Tableau III : Facteurs les plus importants promouvant l'oxydation<sup>46</sup>.

| Facteur                              | Contrôle   |
|--------------------------------------|--|
| Chaleur                              | Eviter l'exposition aux températures élevées                                       |
| Lumière                              | Eviter l'exposition à la lumière   |
| Oxygène                              | Supprimer l'oxygène  |
| Pro-oxydants<br>(traces métalliques) | Supprimer ou utiliser, par exemple, des agents complexants                         |
| Enzymes                              | Supprimer/inactiver des enzymes  |
| Activité de l'eau ( $a_w$ )          | Assurer un $a_w$ optimal   |
| Photo-sensibilisateur                | Supprimer les agents photo-sensibilisateurs et/ou éviter l'exposition à la lumière |
| Déficit en antioxydants              | Addition d'antioxydants  |

<sup>46</sup> Prior, E. (2003). Usage des corps gras alimentaires dans les différents secteurs de la technologie alimentaire. *Lipides et corps gras alimentaires*, 87-147.

# **Chapitre IV**

## **Matériels et méthode**

Nous voulons réaliser une étude qui va améliorer la conservation du beurre a long terme.

Nous avons réalisé l'étape suivante :

1. Préparation de pyrrole ;
2. Préparation du beurre traditionnel ;
3. Réaliser des testes antioxydants pour évaluer l'efficacité antioxydants de pyrrole sur le beurre (analyse sensorielle, indice de peroxyde).

### **IV.1.matériels :**

**1. Le matériel biologique :** le matériel biologique utilisé pour nos analyses est le suivant :

- **Le beurre (cru) traditionnel :** Nous avons préparé le beurre de manière traditionnelle sans les additifs traditionnels connus et aussi sans sel, Nous avons préparé six boîtes de Pétri contenant chacune 10g de beurre.

**2. Les produits chimiques :** les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont les suivants :

- Eau déminéralisée ;
- Acide acétique ;
- Iodure de potassium ;
- Solution d'amidon ;
- thiosulfate de sodium ;
- Acide chlorhydrique ;
- Ethanol ;
- 1,4-dicétone ;
- propan-1-amine.

**3. Appareillage :**

- Erlenmeyer, de 250 ml ;
- Pipettes, de 0,5 ml, 1ml, 10ml ;
- Eprouvettes graduées, de 50 ml et 100 ml ;
- Balance analytique ;
- Agitateur magnétique ;
- Bêchers ;
- Seringues 10 ml, 5ml ;
- Fioles jaugée, de 250 ml.

## IV.2. Méthodes.

### 1. Première partie :

#### 1.1. Mode opératoire

A une solution éthanolique de 30 ml contenant 1,14 g (0,01mole) de 1,4-dicétone nous ajoutons 0,59 g (0,01mole) de propane-1-amine à la température ambiante sous agitation magnétique pendant 24 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite.



Figure 07 : le mélange d'éthanol, amine primaire, 1-4 dicétones (photo réel).

#### 1.1. 1. Résonance magnétique nucléaire:

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT) ont été enregistrés avec un appareil Bruker AC-300. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm (partie par million) par rapport aux solvants deutériés  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}} = 7,25$ ,  $\delta_{\text{C}} = 77,0$ ) ou DMSO ( $\delta_{\text{H}} = 2,52$ ,  $\delta_{\text{C}} = 39,7$ ). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Nous avons utilisé pour l'interprétation des spectres, les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), dd (doublet dédoublé), t (triplet), td (triplet dédoublé), q (quadruplet), m (multiplet).

### 2. Deuxième partie :

#### 2.1. Les tests d'antioxydation :

Nous souhaitons réaliser des tests d'antioxydation sur le beurre. Comme méthode d'évaluation de l'oxydation, notre choix a été porté sur des tests sensoriels et pour plus de précision sur d'autres méthodes ; l'indice de peroxyde.

#### a) L'analyse sensorielle :

- **Définition :**

L'analyse sensorielle permet de détecter et d'identifier des odeurs résultant des dégradations lipidiques difficilement mesurables par des méthodes chimiques.

Les mauvaises odeurs traduisent les altérations biochimiques d'un produit et sont souvent de très bons indicateurs d'altération.

- **Principe :**

Le jury d'analyse sensorielle entraîné à détecter l'odeur de rance sur la base de beurre oxydé, classe les échantillons qui lui sont présentés en fonction de l'intensité de rance perçue.

- **Protocole :**

Une analyse sensorielle a été réalisée sur 6 échantillons de beurre traditionnel ;

**Échantillon 1 :** correspond à la boîte 1 (représente le témoin) contenant 10g de beurre traditionnel seul ;

**Échantillon 2 :** correspond à la boîte 2 contenant 10g de beurre traditionnel en présence de 0.01g de notre pyrrole ;

**Échantillon 3 :** correspond à la boîte 3 contenant 10g de beurre traditionnel en présence de 0.03g de notre pyrrole ;

**Échantillon 4 :** correspond à la boîte 4 contenant 10g de beurre traditionnel en présence de 0.05g de notre pyrrole ;

**Échantillon 4 :** correspond à la boîte 4 contenant 10g de beurre traditionnel en présence de 0.07g de notre pyrrole ;

**Échantillon 4 :** correspond à la boîte 4 contenant 10g de beurre traditionnel en présence de 0.09g de notre pyrrole.

Ces échantillons sont mis dans les mêmes conditions et à savoir :

- Une température ambiante de laboratoire (19-21° C) ;
- Ils sont clos ;
- Et une exposition à la lumière du jour.



**Figure 8:** les échantillons de beurre traditionnel (photo réelle).

**b) L'indice de peroxyde :**

- **Définition :**

C'est la quantité de produit présent dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme, oxydant l'iodure de potassium, dans les conditions opératoires décrites.

- **Principe :**

Traitement d'une prise d'essai par une solution d'iodure de potassium, titrage de l'iodure libéré, en solution dans l'acide acétique et du chloroforme par une solution titré de thiosulfate de sodium.

- **Protocole :**

- Prendre 2g de l'échantillon, mettre dans un flacon à col rodé munis d'un bouchon ;
- Ajout de 10ml de chloroforme et 15ml d'acide acétique. Dissoudre rapidement l'échantillon en agitant;
- Ajouter 1ml de l'iodure de potassium;
- Boucher le flacon aussi tôt et agiter bien durant une minute
- Laisser le flacon à l'abri de la lumière pendant cinq minutes;
- Ajouter 75ml d'eau distillée, en agitant soigneusement et en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon;
- Titrer l'iode avec le thiosulfate de sodium;
- Réaliser un libre blanc pour la méthode, en suivant les étapes précédentes en absence de beurre et de l'extrait.

Refaire les mêmes étapes avec les trois échantillons restés selon la chronologie suivante (1j, 4j, 7j, 10j, 13j et 16j)<sup>47</sup>.

---

<sup>47</sup> (Journal officiel N°96 1998 et la méthode N°11 95 04 du ministère du commerce).

# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

Dans cette section, nous exposons nos résultats obtenus lors des expériences précédentes avec leur analyse.

- Dans la première partie, nous exposons l'essentiel de nos résultats concernant la caractérisation, isolation et analyse de dérivée pyrrole.
- La deuxième, va nous permettre de connaître l'effet antioxydant.

### V.1. La première partie :

#### V.1.1 Caractérisation physico-chimique de pyrrole :

Tableau IV: Données physico-chimiques

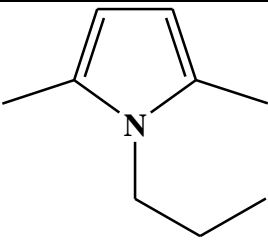
| Structure  | Aspect | Couleur | Rendement |
|--|--------|---------|-----------|
|  | Huile  | Jaune   | 85%       |



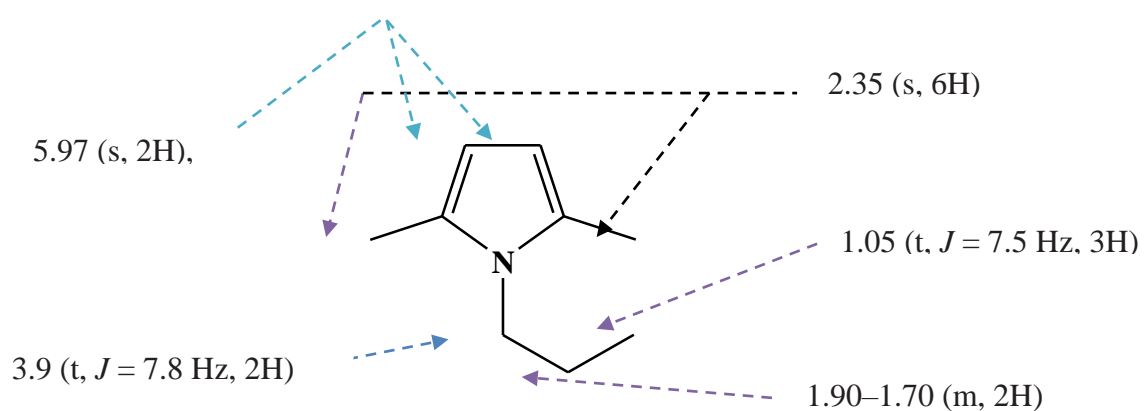
Figure 9 : représenter le pyrrole (photo réelle).

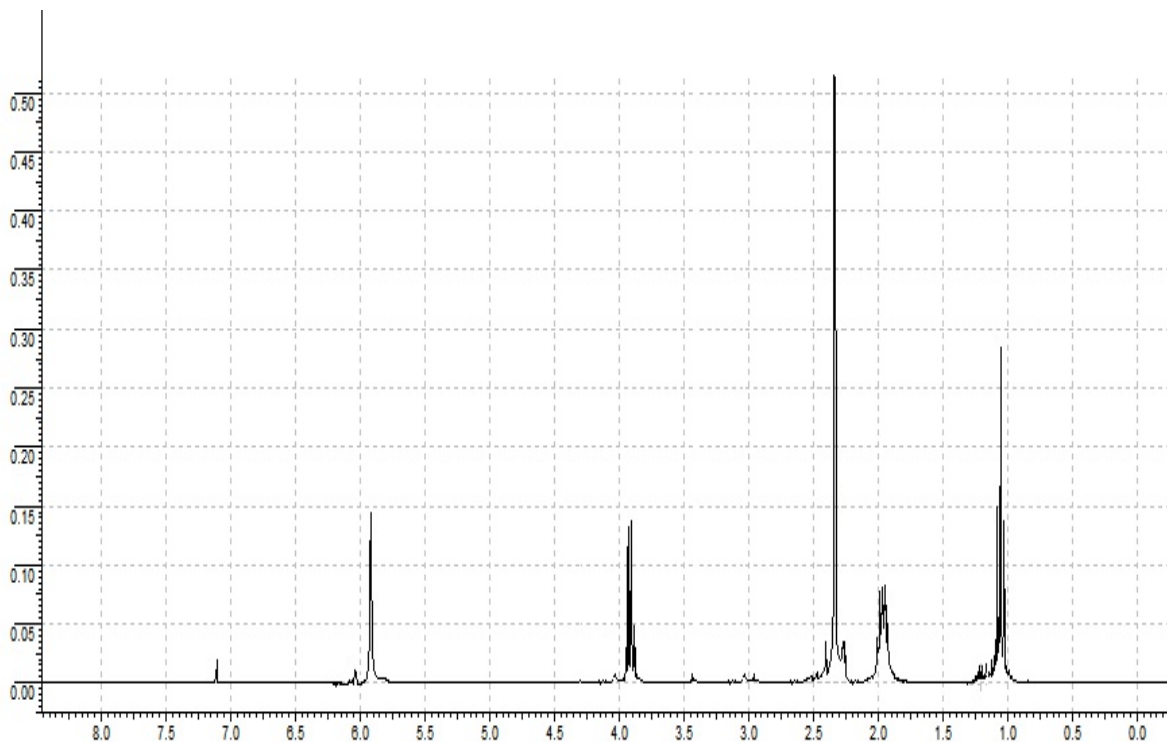
## 1.2. Caractérisations spectrales de pyrrole :

Le produit obtenu a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$

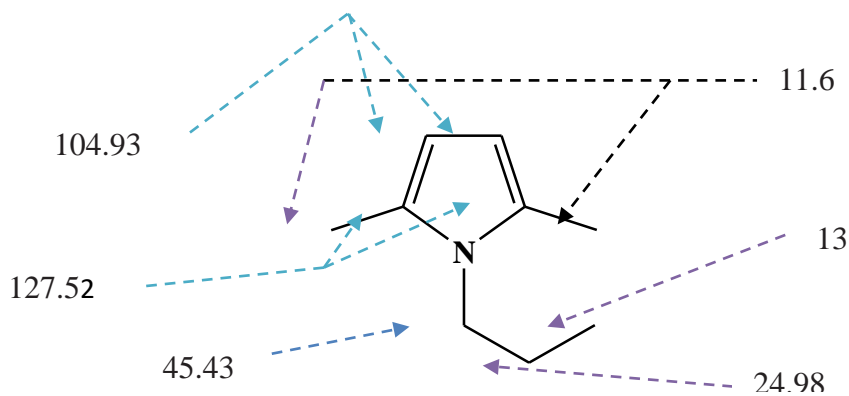
### ➤ RMN $^1\text{H}$

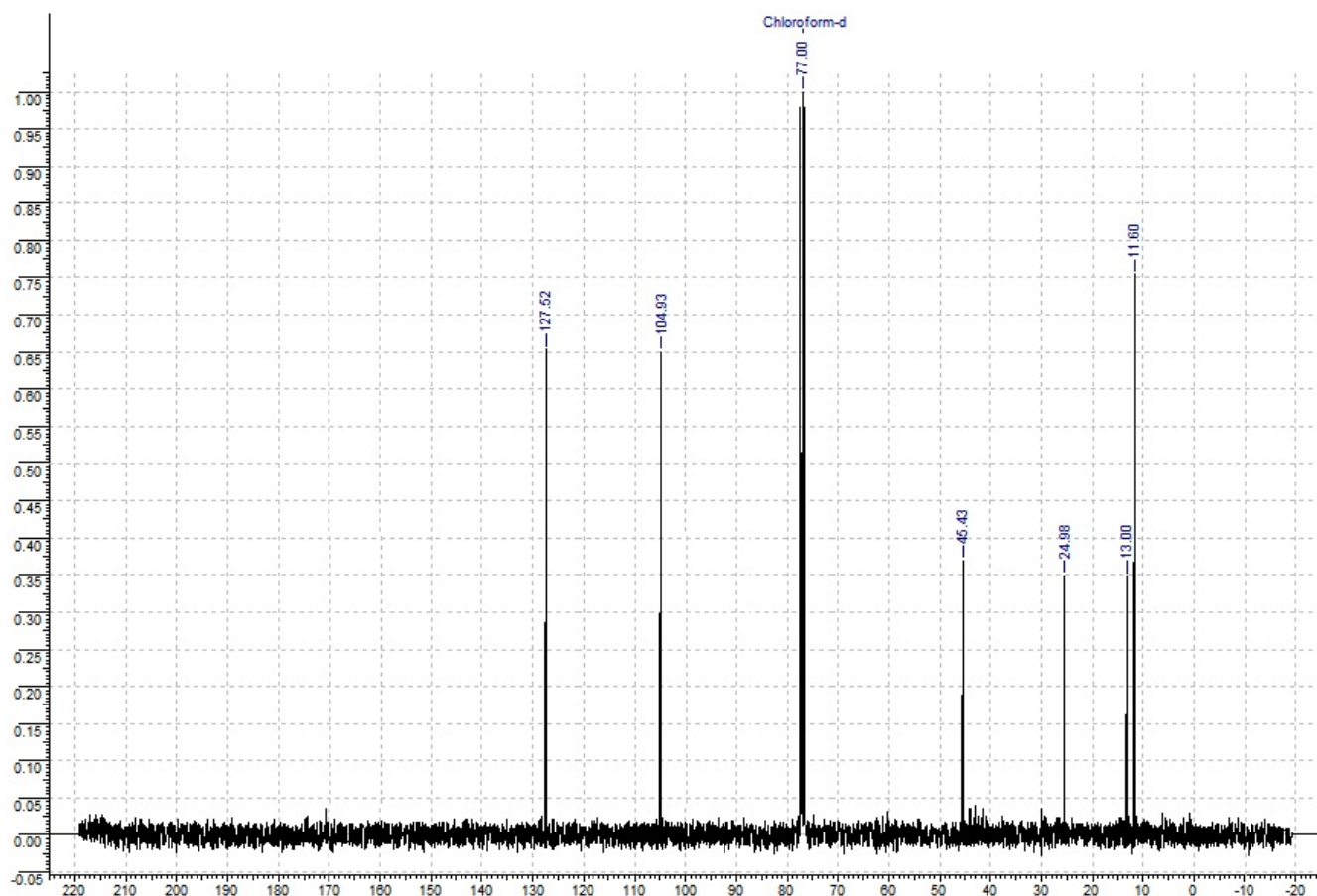
Le specter RMN  $^1\text{H}$  sont réalisé dans le  $\text{CDCl}_3$  a **300 Hz**, les caractéristiques spectrales du 2,5-diméthyl-1-propyl-1H-pyrrole.



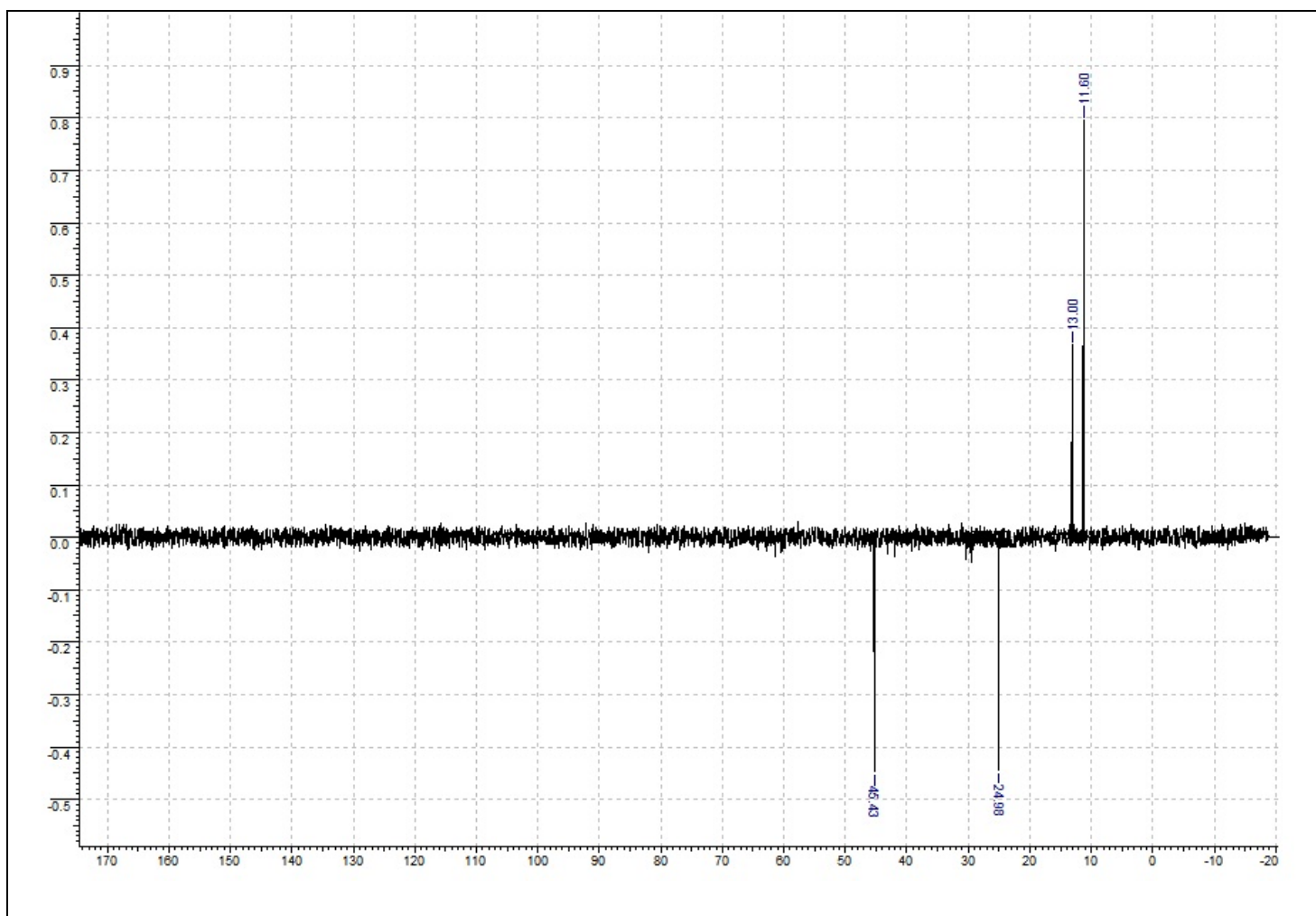
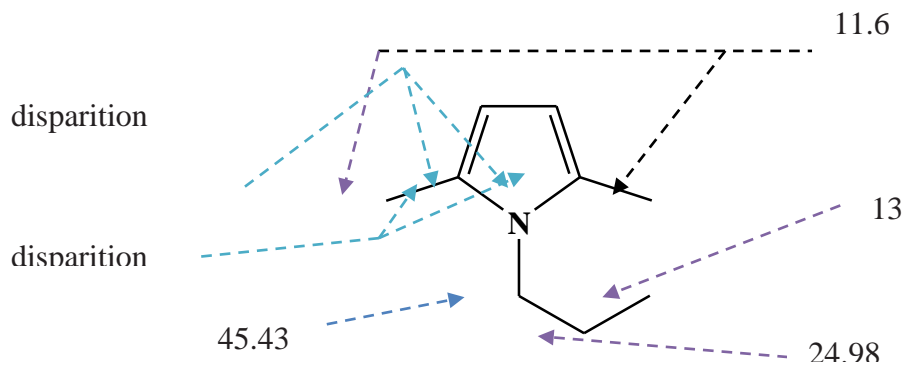
Spectre RMN H<sup>1</sup>➤ RMN <sup>13</sup>C:

Le pyrrole 2,5-diméthyl-1-propyl-1H-pyrrole a été caractérisé par RMN <sup>13</sup>C a 75 MHz dans le CDCl<sub>3</sub>. La structure du produit est confirmée par les données ci-dessous



Spectre  $\text{C}^{13}$ 

Le DEPT nous permet de différencier entre  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$  d'un côté, et  $\text{CH}_2$ , de l'autre côté : les carbones quaternaires n'apparaissent pas.



## V. 2 La deuxième partie :

### V.2.1. Résultats des tests d'anti oxydation :

#### A. Les résultats des tests réalisés avec l'analyse sensorielle:

Des analyses sensorielles ont été fait sur **six** échantillons de beurre dans les quelles on ajoute notre **pyrrole** avec différentes doses à savoir 10, 30, 50,70, 90 mg pour chaque essai.

Nous avons remarqué que l'échantillon 1 témoin a subi une dégradation rapide à partir du 10 jour et qui s'avère avec le temps.

Pour les autres échantillons 2 ,3 et 4, ce n'est qu'à partir du 13<sup>ème</sup> jour que nous avons remarqué un changement au niveau de l'odeur. Par contre les échantillons 5 et 6 n'ont subi aucune dégradation.

L'odeur des les échantillons 5,6 est le moins rance par rapport aux autres échantillons pendant les deux semaines.

Après les résultats de l'analyse sensorielle, on passe aux résultats de la méthode de l'indice de peroxyde.

#### B. Les résultats des tests réalisés avec l'indice de peroxyde :

L'évaluation de l'indice de peroxyde, au cours de l'oxydation, se déroule en trois stades :

Pendant la première phase, appelée *phase d'initiation* ou *introduction*, aucun changement apparent ne peut être détecté (IP constant). La décomposition des acides gras formés va croître l'IP.

La deuxième phase, ou *la phase de propagation*, est caractérisé par une accélération de l'IP.

- **Mode de calcul de l'indice de peroxyde :**

Le calcul de l'indice de peroxyde se fait selon l'équation suivante :

$$\text{IP} = \frac{T \times (V_1 - V_0)}{m} \times 1000$$

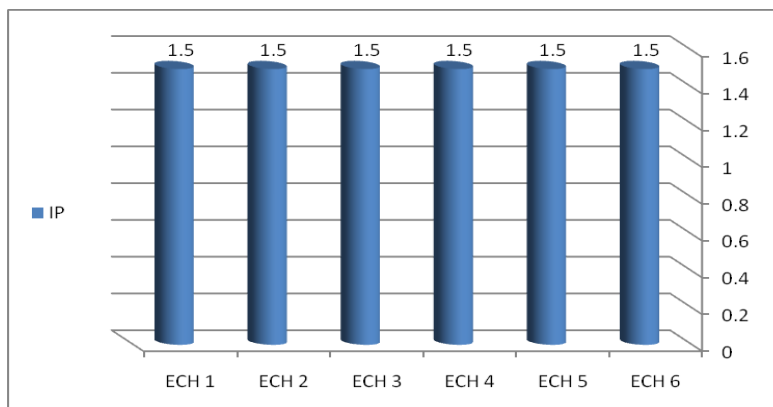
Avec :

- T : normalité de la solution thiosulfate de sodium utilisé et qui égal à 0.01N ;
- $V_0$  : volume, en ml, de la solution thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc ;
- $V_1$  : volume, en ml, de la solution thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination ;
- m : la masse en gramme de l'échantillon.

TableauV: Toutes les valeurs de l'IP en milliéquivalent d'O<sub>2</sub>/ kg.

| Echantillon            |                | Ech 1 | Ech 2 | Ech 3 | Ech 4 | Ech5 | Ech 6 |
|------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Durée                  |                |       |       |       |       |      |       |
| 1 <sup>er</sup> jour   | V <sub>0</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     |
|                        | V <sub>1</sub> | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3  | 0.3   |
|                        | IP             | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5  | 1.5   |
| 4 <sup>ème</sup> jour  | V <sub>0</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     |
|                        | V <sub>1</sub> | 0.35  | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3  | 0.3   |
|                        | IP             | 1.75  | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5  | 1.5   |
| 7 <sup>ème</sup> jour  | V <sub>0</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     |
|                        | V <sub>1</sub> | 0.55  | 0.45  | 0.4   | 0.35  | 0.3  | 0.3   |
|                        | IP             | 2.75  | 2.25  | 2     | 1.75  | 1.5  | 1.5   |
| 10 <sup>er</sup> jour  | V <sub>0</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     |
|                        | V <sub>1</sub> | 0.65  | 0.55  | 0.45  | 0.4   | 0.35 | 0.3   |
|                        | IP             | 3.25  | 2.75  | 2.25  | 2     | 1.75 | 1.5   |
| 13 <sup>ème</sup> jour | V <sub>0</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     |
|                        | V <sub>1</sub> | 1.3   | 1.1   | 1     | 0.9   | 0.55 | 0.35  |
|                        | IP             | 6.5   | 5.5   | 5     | 4.5   | 2.75 | 1.75  |
| 16 <sup>ème</sup> jour | V <sub>0</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     |
|                        | V <sub>1</sub> | 1.8   | 1.4   | 1.2   | 1     | 0.75 | 0.55  |
|                        | IP             | 9     | 7     | 6     | 5     | 3.75 | 2.75  |

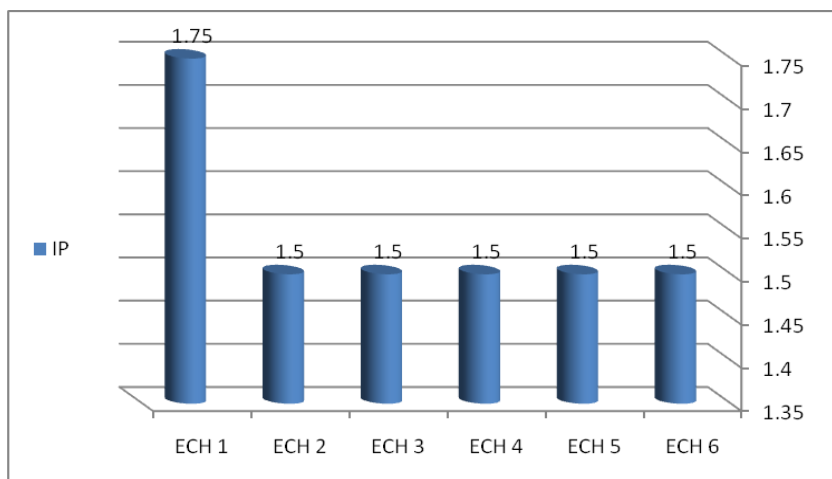
## ❖ Premier jour



**Figure10:** montrant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le premier jour des différents échantillons.

Nous constatons que tous les échantillons ont la même valeur de l'indice de peroxyde. De là, nous pouvons dire que l'indice de peroxyde du beurre traditionnel pour notre travail est  $IP_0 = 1.5 \text{ meq/kg}$ .

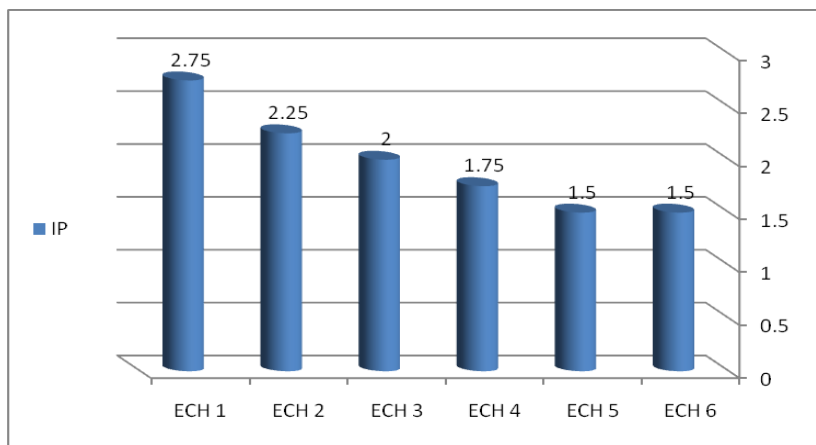
## ❖ Quatrième jour



**Figure11 :** montrant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le quatrième jour pour les différents échantillons.

On note que l'indice de peroxyde de l'échantillon témoin a augmenté à  $IP = 1.75 \text{ meq/kg}$ , alors qu'il n'a pas changé pour le reste des échantillons. selon l'analyse sensorielle : la couleur et l'odeur de l'échantillon témoin n'ont pas changé, donc la valeur de  $IP = 1.75 \text{ meq/kg}$  n'affecte pas la durée de conservation du beurre.

## ❖ Septième jour

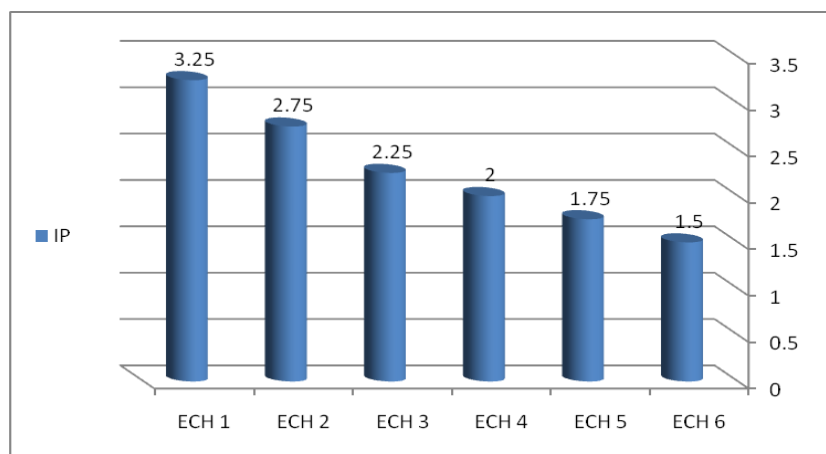


**Figure12:** indiquant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le septième jour pour les différents échantillons.

On note que l'indice de peroxyde de l'échantillon témoin est passé à  $IP = 2.75$  meq/kg avec une augmentation des valeurs de l'indice de peroxyde pour les échantillons (2, 3, 4), où l'on retrouve dans l'ordre (2.25, 2, 1.75). Tandis que pour les échantillons 5 et 6, on constate que la valeur du peroxyde n'a pas changé et s'est stabilisée à la valeur  $IP_0 = 1.5$  meq/kg.

Selon l'analyse sensorielle, la couleur et l'odeur de l'échantillon de contrôle n'ont pas changé, de sorte que la valeur  $IP = 2.75$  meq/kg peut être considérée comme inaffectant sur la durée de conservation du beurre.

## ❖ Le dixième jour



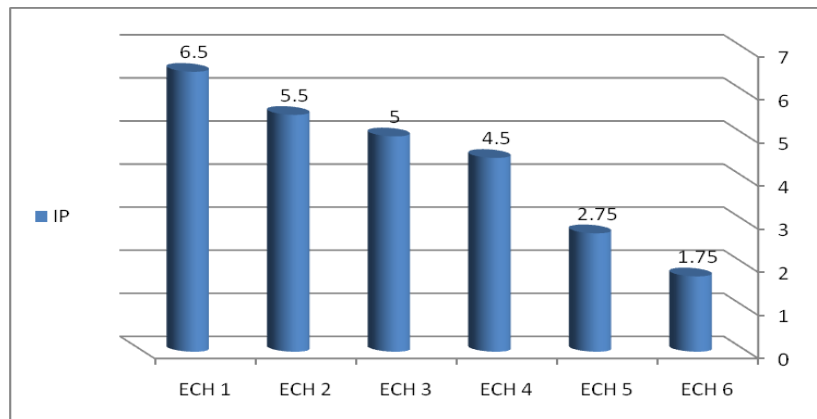
**Figure13 :** montrant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le dixième jour des différents échantillons.

On note que l'indice de peroxyde de l'échantillon témoin est passé à  $IP = 3.25$  meq/kg avec une augmentation des valeurs de l'indice de peroxyde des échantillons (5, 4, 3, 2) où l'on retrouve dans l'ordre (1,75, 2, 2.25,2.75).

Concernant l'échantillon 6, on note que la valeur du peroxyde ne change pas et est stable à la valeur  $IP = 1.5$  meq/kg.

Selon l'analyse sensorielle, au dixième jour, la couleur et l'odeur de l'échantillon témoin ont changé, on peut donc considérer  $IP = 3.25$  meq/kg comme une valeur indésirable et affectant la validité du beurre.

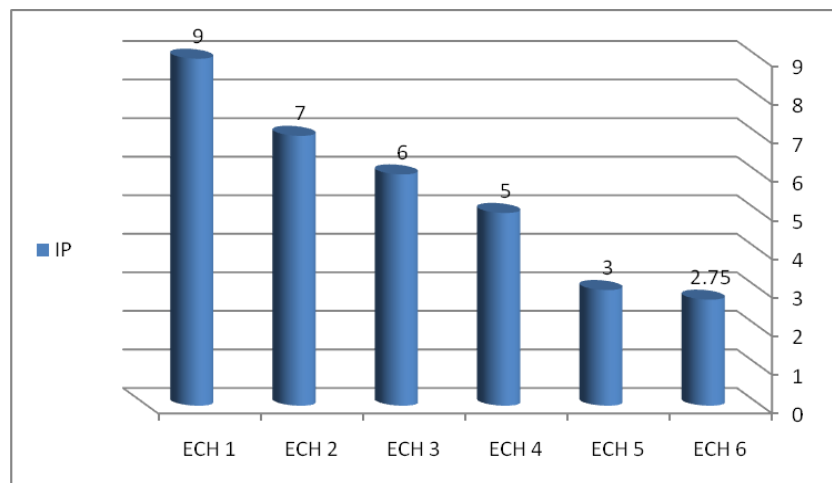
#### ❖ Le treizième jour :



**Figure14** : montrant les valeurs de l'indice de peroxyde au treizième jour pour les différents échantillons.

On note une augmentation de l'indice de peroxyde du témoin et des échantillons (2,3,4,5) où l'on retrouve la valeur la plus basse ( $IP = 2.75$  meq/kg) dans l'échantillon n° 6.

## ❖ Seizième jour :



**Figure15** : indiquant les valeurs de l'indice de peroxyde pour le seizième jour des différents échantillons.

Nous notons une augmentation de l'indice de peroxyde des échantillons 5 et 6, mais selon l'analyse sensorielle, leur couleur et leur odeur n'ont pas changé, ce qui indique que la durée de conservation du beurre n'a pas expiré.

*Conclusion générale*

---

Les industries alimentaires traitent les produits chimiques comme conservateurs, mais ils ont un impact direct ou indirect sur la santé humaine, car ils sont en fait liés à de nombreuses maladies et effets négatifs sur la santé.

Les dérivés du pyrrole, bien qu'il s'agisse de produits chimiques fabriqués en laboratoire, peuvent être extraits du maïs ainsi que de la distillation du goudron de houille. Les dérivés du pyrrole sont considérés comme biologiquement actifs et utilisés dans la fabrication de nombreux médicaments. On peut donc le considérer comme une alternative aux conservateurs utilisés pour la conservation du beurre, selon les résultats auxquels nous sommes parvenus, qui sont :

- D'après les résultats expérimentaux, il est devenu clair que le début de la détérioration de l'état du beurre dans l'échantillon témoin commence à partir du dixième jour, où la valeur de peroxyde pour ce jour est de  $IP = 3.25 \text{ meq/kg}$  que nous considérer selon nos travaux une valeur indésirable lorsqu'elle est atteinte. Le beurre est considéré comme impropre à la consommation et la valeur maximale de l'indice de peroxyde s'avère de l'échantillon 5 au seizième jour  $IP = 3 \text{ meq/kg}$ .
- On considère à partir des résultats obtenus que l'indice de peroxyde maximum est  $IP = 3 \text{ meq/kg}$ .
- Les résultats montrent que le dérivé du pyrrole est considéré comme un conservateur du beurre traditionnel, car on constate que la plus faible valeur (0.01g) utilisée de pyrrole préserve la nature du beurre traditionnel pendant une durée de 10 jours au plus à température de laboratoire et exposé à la lumière en boîtes de Pétri bien fermées. Alors que la plus grande valeur (0.09g) utilisée à partir de pyrrole maintient la durée de conservation du beurre jusqu'à 16 jours sans détérioration de son état et sans dépassée la valeur maximale de l'indice de peroxyde du beurre conventionnel selon nos conditions expérimentales.

**Références**

**Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

---

**Anderson, T.** Justus Liebigs Ann. Chem. 1858, 105, 355-349.

**Ashenafi, M., (1990).** Microbial quality of Ayib, a traditional Ethiopian cottage cheese. *International Journal of Food Microbiology*, 10, 263-268 p.

**.Baeyer, A. V., & Emmerling, A. (1870).** Reduction des Isatins zu Indigblau. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 3(1), 514-517.

**Beerens et Luquet, (1987).** Benhamada, N., Bourghoud, R., & Idoui, T. E. (2007)

**Benhamada, N., Bourghoud, R., & Idoui, T. E. (2007).** *Contrôle de qualité du beurre traditionnel de la région de Jijel et valorisation, exploitation de ses constituants en industries agro-alimentaires* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).

**Boudjabi .S. (2000).** Hygiène et qualité du lait, production et conservation .Synthèse bibliographique. CIRAD-EMVT, 35 p.

**Boutonnier, J. L. (2007).** Matière grasse laitière: Crème et beurre standard. *Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire*, 4(F6321).

**C. Alais, G. Linen : 1994** *Biochimie alimentaire*. 3<sup>ème</sup> édition. Masson. Paris.

**Couvreur, S., & Hurtaud, C. (2007).** Le globule gras du lait: sécrétion, composition, fonctions et facteurs de variation.

**C. Moureu, C.Dufraise.** Chem : 1926 Rev.3, 113-120.

**Dziedzak, J. D. (1986).** Preservatives: antioxidants. The ultimate answer to oxidation. *Food technology (Chicago)*, 40(9), 94-102.

**E. Fabiano, B. T. Golding J.** Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1991, 3371 ; A. R. Butler, S. D. George *Tetrahedron* 1993, 49, 7017.

**Fatma, M. A. (2010).** Ecologie et aptitude technologique des bactéries lactiques isolées du beurre traditionnel (Doctoral dissertation, Université d'Oran).

**Favier. J. C, Jayne. I. R, Toque. C et Feinberg. M : 1995** *Répertoire général des aliments«table de composition»* 2<sup>ème</sup> édition, ed INRA p 194.

**Fürstner, A. (2003).** Chemistry and biology of roseophilin and the prodigiosin alkaloids: a survey of the last 2500 years. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(31), 3582-3603.

## Références Bibliographiques

---

**Gao, M., He, C., Chen, H., Bai, R., Cheng, B., & Lei, A. (2013).** Synthesis of pyrroles by click reaction: silver-catalyzed cycloaddition of terminal alkynes with isocyanides. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(27), 6958-6961.

**Giovanna, L.; Virginia, S. ; Roberto, S. ; Ralph ,H.;** European Journal of Medicinal Chemistry 208 (2020) 112783.

**Guiavorach'h. C, Thomas. S, Peyron. A, Renerre. M, Gatelier .P, Bauchart. D, et Durand. D :** *Effet de différents antioxydants végétaux sur la stabilité de couleur et l'oxydation des lipides de viande hachée* INRA. THEIX, 63122.

**Pascal .G.(1979).**Cah. Nutr. Diet. 14,271-290.

**Harrison, T. J., Kozak, J. A., Corbella-Pané, M., & Dake, G. R. (2006).** Pyrrole synthesis catalyzed by AgOTf or cationic Au (I) complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 71(12), 4525-4529.

**Jolicoeur, B.; Chapman, E. E.; Thompson, A.; Lubell, W. D. Tetrahedron( 2006),** 62, 11531-11563.

**Jones, R. A.; Bean, G. P.** « The Chemistry of pyrroles ». Academic Press, London, 1977.

**Journal officiel (numéro 96°) 1998 Article n°3.**

**Journal officiel N°96 1998 et la méthode N°11 95 04 du ministère du commerce.**

**Kahouli, I. (2010).** Effet antioxydant d'extraits de plantes (*Laurus nobilis* L., *Rosmarinus officinalis*, *Origanum majorana*, *Oléa Europea* L.) dans l'huile de canola chauffée.

**Karleskind.A.( 1992) .Manuel des corps gras.** Tome I. Technique et documentation –Lavoisier .Paris.

**Kel'in, A. V., Sromek, A. W., & Gevorgyan, V. (2001).** A novel Cu-assisted cycloisomerization of alkynyl imines: efficient synthesis of pyrroles and pyrrole-containing heterocycles. *Journal of the American Chemical Society*, 123(9), 2074-2075.

**Knorr, L. (1884).** Synthese von Furfuranderivaten aus dem Diacetbernsteinsäureester. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 17(2), 2863-2870.

## Références Bibliographiques

---

**Kramer, S., Madsen, . L., Rottl nder, M., Skrydstrup, T. (2010).** Access to 2, -diamidopyrroles and 2, 5-diamidofurans by Au (I)-catalyzed double hydroamination or hydration of 1, 3-diynes. *Organic Letters*, 12(12), 2758-2761.

**.Larionov, O. V., & de Meijere, A. (2005).** Versatile direct synthesis of oligosubstituted pyrroles by cycloaddition of  $\alpha$ -metalated isocyanides to acetylenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(35), 5664-5667.

**LAROUSSE AGRICOLE., 2002.**

**Li, T., Yan, H., Li, X., Wang, C., & Wan, B. (2016).** Ruthenium-Catalyzed [3+ 2] Cycloaddition of 2 H-Azirines with Alkynes: Access to Polysubstituted Pyrroles. *The Journal of Organic Chemistry*, 81(23), 12031-12037.

**Louiza, L. A. Z. R. E. G. (2017).** Bactériocines d'entérocoques isolés de lait cru et beurre de l'Ouest algérien (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).

**M. Loury :** 1972rev .Fr .corps gras. 19,243-245.

**M. W. Formo, F. A. Noris:** 1979 *Bailey's industrial-oil and fat products*. Vol .1., pp 72-77, 148-153.

**Pointier .h et Adda :** 1969 *Beurrerie industrielle (science et technique de la fabrication du beurre)*, édition la maison Rustique Paris p456.

**Pougheon, Sandra.** Contribution à l'étude des variations de la composition du lait et leurs conséquences en technologies laitières. Thèse d'exercice, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2001, 109 p.

**Prior, E. (2003).** Usage des corps gras alimentaires dans les différents secteurs de la technologie alimentaire. *Lipides et corps gras alimentaires*, 87-147.

**Raul.I :** 1965 *Manuels d'analyse alimentaire et d'expertise usuelle* édition ECOQ, tome I«A-E» Paris, page 276-278.

**Rebiha, B., & Lamri, H. (2020).** Généralités sur le lait de vache (Doctoral dissertation).

**Runge, F. Pogg.** Ann. 1834, 31, 65.

**Sherwin, E. R. (1978).** Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55(11), 809-814.

## Références Bibliographiques

---

**Sternberg, E. D., Dolphin, D., & Brückner, C. (1998).** Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy. *Tetrahedron*, 54(17), 4151-4202.

**Sylvie. E : 2003** *Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du Chinchard (Trachurus trachurus) : choix des procédés* thèse de doctorat en biochimie université de Nante p.

**Takaya, H., Kojima, S., & Murahashi, S. I. (2001).** Rhodium complex-catalyzed reaction of isonitriles with carbonyl compounds: Catalytic synthesis of pyrroles. *Organic Letters*, 3(3), 421-424.

**Tariket ,A.(2016).** Caractérisation du babeurre et son utilisation dans la fabrication d'un yaourt étuvé(En vue de l'obtention du diplôme De MASTER en GENIE DES PROCEDES, Universite m'hamed bouguara boumerdes).

**Vignola. L, 2010.**

**Visioli, F., & Strata, A. (2014).** Milk, dairy products, and their functional effects in humans: a narrative review of recent evidence. *Advances in nutrition*, 5(2), 131-143.

**Wang, Y. F., Toh, K. K., Chiba, S., & Narasaka, K. (2008).** Mn (III)-catalyzed synthesis of pyrroles from vinyl azides and 1, 3-dicarbonyl compounds. *Organic Letters*, 10(21), 5019-5022.

**Wang.Y; Zhu.S** *Org. Lett.* 2003, 5, 745.