

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42140

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Guitard Romain

Ecole doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) - CISCO

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Jean-Marie Aubry et Véronique Nardello-Rataj
- Rapporteurs : Oliver Dangles et Véronique Cheynier
- Examineurs : Emmanuelle Vulliet et Andreas Menzel

SOUTENANCE : 28 octobre 2016, 14h30 à Polytech' Lille

TITRE DE LA THESE :

Oxydation des huiles oméga-3 et préservation par des antioxydants phénoliques naturels

RESUME :

Les oméga-3 sont reconnus comme étant des acides gras essentiels pour la santé. Ils sont particulièrement sensibles à l'oxygène et sont donc sujet à une dégradation oxydante conduisant à la détérioration de leurs propriétés organoleptique et nutraceutique. Il est donc crucial de protéger les huiles oméga-3 contre l'oxydation par l'ajout d'antioxydants très efficaces, mais sans danger pour les consommateurs. Au vu des mécanismes complexes se produisant lors de la dégradation des acides gras polyinsaturés, c'est un véritable challenge de détecter et identifier des traces de produits oxydés dans les huiles. Afin de retarder l'oxydation, des antioxydants phénoliques synthétiques sont largement utilisés mais ils suscitent la méfiance des consommateurs. La tendance actuelle est donc de les remplacer par des composés naturels. Une échelle de réactivité prédictive basée sur le calcul d'énergie des liaisons phénoliques (ArO-H) a été établie pour 70 antioxydants phénoliques. Le mécanisme radicalaire implique le transfert d'hydrogène des phénols aux radicaux peroxy dont les constantes cinétiques sont corrélées aux énergies de dissociation. L'autoxydation des oméga-3 en présence de différents antioxydants phénoliques a été étudiée. Leur efficacité est prédite grâce aux paramètres thermodynamiques, cinétiques et stœchiométriques mettant en évidence les conditions relatives à la structure chimique des phénols performants. Les effets synergiques et antagonistes des mélanges d'antioxydants, souvent observés mais rarement compris, ont également été étudiés car ils peuvent permettre une meilleure inhibition de l'oxydation. Les énergies de dissociation d'ArO-H et les concentrations relatives de l'antioxydant primaire et du co-antioxydant sont démontrées comme étant les paramètres clés gouvernant les effets synergiques. Les mécanismes de synergie sont suggérés par le transfert d'H[•] des co-antioxydants puis de leurs radicaux et dimères pour la régénération de l'antioxydant.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order : 42140

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Guitard Romain

Doctoral School: Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratory: Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) - CISCO

Discipline: Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution:

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s): Jean-Marie Aubry et Véronique Nardello-Rataj
- Referees: Oliver Dangles et Véronique Cheynier
- Examiners: Emmanuelle Vulliet et Andreas Menzel

DEFENSE: October 28th 2016, 02.30 p.m at Polytech' Lille

TITLE OF THE THESIS:

Oxidation of omega-3 oils and preservation by natural phenolic antioxidants

ABSTRACT:

Omega-3 has been known as essential fatty acids to health. They are particularly sensitive to oxygen leading to a deterioration of their organoleptic and nutraceutical properties. Protecting omega-3 oils against oxidation is then crucial and requires the addition of highly effective antioxidants but safe for consumers. As regards to the complex mechanism occurring in the degradation of polyunsaturated fatty acids, it is a relevant challenge to detect and identify traces of oxidation products in oils. In order to prevent oxidative degradation, synthetic phenolic antioxidants are widely used but, due to an increased safety concern from the consumer side, there is a strong push to replace them by natural alternatives. Molecular modeling was used to determine the Bond Dissociation Enthalpies of 70 phenolic antioxidants providing a scale of predictive activity. The radical mechanism implies the hydrogen transfer from phenols to peroxy radicals and the corresponding kinetic rate constants are correlated to the BDEs. The autoxidation of omega-3 FAMES in the presence of the phenols was also investigated. The efficiency of phenolic antioxidants can be predicted with thermodynamic, kinetic and stoichiometric parameters highlighting the requirements of the chemical structures of effective phenols. Synergistic effects of mixtures of antioxidants were also investigated since they can allow a better inhibition of the oxidative degradation. BDEs and the relative concentrations of the primary and co-antioxidant are the key parameters responsible for synergistic effects. The mechanisms of synergy involve the transfer of hydrogen atoms from the co-antioxidants and their related radicals and dimers leading to the regeneration of the antioxidant.