

Réaction d'isomérisation

Glucide

schéma aldose cétose

Les réactions d'isomérisation biochimique implique le déplacement intramoléculaire d'un atome d'hydrogène afin de déplacer la position d'une double liaison

parmi les réactions les plus importantes, celle de l'interconversion aldose-cétose, une réaction à catalyse acido basique au cours de laquelle se forme les anions énèdiolate

la phosphoglucose isomérase, enzyme de la glycolyse catalyse une telle réaction

les milieux basiques dilués et à froid, les oses subissent un phénomène d'isomérisation

exemple: la réaction d'interconversion à partir du glucose conduit à un mélange de glucose, fructose et de mannose..

schéma

II.1. Isomérisation des Acides gras (passage de cis à trans)

L'hydrogénation des corps gras est une réaction catalytique en présence d'hydrogène et de catalyseurs comme le nickel;

cette réaction est irréversible qui a lieu par addition d'une molécule de dihydrogène sur la double liaison

schéma

L'hydrogénation catalytique partielle (sélective) à l'inconvénient de provoquer une isomérisation des doubles liaisons de géométrie Cis en double liaisons de géométrie trans et être ainsi à l'origine de la présence de quantité non négligeable d'acide gras trans indésirable dans le produit fini.

Lors de l'hydrogénation d'une huile, toutes ces réactions d'hydrogénation et d'isomérisation se passent au même temps

schéma

le point de fusion des acides gras saturés est plus élevé que ceux des isomères trans eux même plus élevé que ceux de la forme Cis

Remarque

Les acides gras trans peuvent aussi se former lors des processus de chauffage à haute température et lors de la désodorisation des huiles.

III. Interestérisation

sont utilisées pour décrire les réactions qui entraînent l'échange des groupements acyls entre un ester et un acide organique (acidolyse), un ester et un alcool (alcoololyse), ou entre deux esters (transesterification)

L'interesterification a pour but de changer les propriétés physico-chimiques d'un corps gras en modifiant la structure glycéridique de ces corps gras par réarrangement moléculaire des acides gras sur le glycérol sans modifier la composition en acides gras

elle permet de:

- changer le profil de fusion d'un corps gras
- Obtenir un nouveau profil de fusion à partir de deux ou plusieurs corps gras
- Améliorer la plasticité d'une graisse

a) Transesterification chimique

la transesterification est une modification de la structure de triglycéride par réarrangement intra et intermoléculaire; elle peut être catalysée par des agents chimiques: alcoolate calin (méthylate de sodium).

La transesterification permet de modifier les caractéristiques physiques de la matière grasse sans modifier sa composition en acides gras. Elle constitue une alternative intéressante à l'hydrogénation en ne générant pas les acides gras trans.

- Coupure des liaisons ester entre acides gras et glycérol
- Constitution d'un pool d'acides gras et reesterification sur le même glycérol (intra) un autre glycérol (inter);

EXemple: les margarines sans acides gras trans peuvent être obtenues en soumettant à la transesterification un mélange d'huiles de palme totalement hydrogénée et d'huile de tournesol.

b) Transesterification enzymatique

L'estérisation peut également faire appel à des catalyseurs enzymatiques d'origine microbienne comme les lipases d'origine microbienne:

- Lipases spécifiques des positions 1 et 3
- Lipases non spécifiques (pas de préférence pour les positions)

Lipases ayant une spécificité pour un type d'acide gras: les lipases de *Geotrichum candidum* montre une préférence pour les acides gras ayant une double liaison en Δ^9

$R1-CO-O-R2+R3-CO-O-R4$lipase..... $R1-CO-O-R4+R3-CO-O-R2$

En raison de leur spécificité, elles permettent l'élaboration de produit qu'il est impossible d'obtenir par les méthodes de transesterification chimique

Exemple: le traitement de l'huile de coton hydrogénée et l'huile d'olive en présence d'une lipase donne après interesterification des triglycérides

La trans-estérification : est une modification de la structure des triglycérides par un réarrangement intra ou intermoléculaire des chaînes d'acide gras sur la molécule de glycérol. La trans-estérification peut être catalysée par des agents chimiques (alcoolates alcalins comme le méthylate de sodium par exemple) ou des enzymes. Elle permet de modifier les caractéristiques physiques de la matière grasse (propriété de fusion et de cristallisation) sans modifier sa composition en acides gras. Elle constitue une alternative intéressante à l'hydrogénation partielle des huiles en ne générant pas d'acides gras trans. Des margarines sans acides gras trans peuvent être obtenues en soumettant à la trans-estérification un mélange d'huile de palme totalement hydrogéné et d'huile de tournesol

Un corps gras solide (margarine par exp) contenant plus de 60% d'AGE est obtenu après trans-estérification d'un mélange d'huile de tournesol et de 5% de MG à haut point de fusion

La trans-estérification peut également faire appel à des catalyseurs enzymatiques comme les lipases d'origine microbienne. En raison de leur spécificité, elles permettent l'élaboration de produits qu'il est impossible d'obtenir par les méthodes de trans-estérification chimique. Elles sont utilisées pour réaliser des échanges entre acides gras en position 1 et 3 des triglycérides sans affecter les AG en position 2. Cette réaction présente un intérêt en préservant au mieux la qualité nutritionnelle des corps gras trans-estérifiés, car les acides gras en position 2 passent la barrière intestinale sous forme de monoglycérides. Alors que les acides 1 et 3 sont parfois éliminés dans les fèces sous forme de savons

L'hydrogénation catalytique a le désavantage de provoquer une isomérisation partielle des doubles liaisons de géométrie *cis* en doubles liaisons de géométrie *trans* et d'être ainsi à l'origine de la présence de quantités non négligeables d'acides gras *trans* indésirables dans le produit fini.

Les acides gras *trans* peuvent aussi se former lors des processus de chauffage à haute température et de désodorisation des huiles et lors de la dégradation bactérienne dans la panse des animaux ruminants, avec formation dans ce cas d'acides gras *trans* conjugués, notamment d'acide linoléique conjugué.