

EMPLOI DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE POUR L'ETUDE DES PHASES GRASSES DES MARGARINES AU TOURNESOL

M. DELCOURT (France)

Après avoir sommairement défini ce qu'est l'analyse thermique différentielle, nous vous décrirons sommairement l'appareil que nous utilisons et nous vous donnerons le principe de la mesure. Ensuite, nous chercherons à vous montrer comment, à partir de l'étude des courbes d'analyses thermiques différentielles d'huiles de tournesol fluides et hydrogénées, il est possible de prévoir une bonne phase grasse pour margarine.

Rappelons que l'analyse thermique différentielle est une technique analytique qui permet de caractériser d'une manière globale les corps gras. Elle consiste à mesurer et à enregistrer les écarts de température par rapport à une référence au cours d'une cristallisation ou d'une fusion programmée.

Sur la figure n° 1, nous avons reproduit le schéma de principe de notre appareil d'A.T.D. Au centre, nous avons le bain thermostatique électronique (ou bloc A.T.D.), qui est une masse métallique, dans lequel ont été prévues une place pour l'échantillon et une pour la référence. Un premier thermocouple monté en différentiel entre l'échantillon et la référence est branché sur la voie verticale de l'enregistreur. Un second thermocouple, donnant la température réelle, est branché sur la voie horizontale du même enregistreur.

Un capteur de température réelle, lié au bloc A.T.D., est branché sur un système de régulation de température à vitesse de programmation variable qui assure l'apport en calories et en frigories de ce même bloc.

La référence que nous avons choisie est le perhydrosqualène car ce corps a la propriété de ne pas présenter d'accident thermique entre -100°C et $+100^{\circ}\text{C}$. On le place donc dans le bloc A.T.D. à la place réservée à la référence et on met, à la place réservée à l'échantillon, le corps gras, le mélange ou la phase grasse de margarine que l'on veut étudier. L'ensemble du bloc est alors porté à une température telle que la fusion totale de l'échantillon soit assurée. A partir de ce moment, la programmation en froid est mise en route à une vitesse pouvant varier de 1°C à 6°C par minute et la courbe de cristallisation est relevée sur l'enregistreur. La programmation froid est arrêtée lorsqu'il n'apparaît plus d'accident thermique et on attend une dizaine de minutes avant de mettre la programmation chaud ; la courbe de fusion est alors relevée sur l'enregistreur. La manipulation est terminée lorsque, comme pour la cristallisation, il n'est plus observé d'accident thermique.

A titre d'exemple (figure n° 2), nous vous présentons les courbes de cristallisation et de

fusion d'une phase grasse de margarine constituée uniquement à partir d'huiles de tournesol. Vous pouvez remarquer que, dans l'intervalle de température de + 20°C - 45°C, la courbe de cristallisation ne rejoint jamais sa ligne de base ; cela signifie que pour la vitesse de programmation adoptée, la cristallisation de l'échantillon n'a pas cessé et ceci nous semble être une condition nécessaire pour l'obtention d'un produit homogène ; naturellement, cette cristallisation n'a pas été régulière : la présence de 3 pics et, en particulier, de celui situé à + 8°C est là pour le prouver.

D'après la courbe, la fusion commence aux environs de - 30°C pour se terminer un peu avant 40°C ; là encore, la courbe de fusion ne rejoint pas la ligne de base et nous pensons que ceci constitue un élément important pour l'obtention d'une margarine à structure correcte.

Malgré l'exemple que nous venons de vous donner et sur lequel nous reviendrons en fin d'exposé, l'huile raffinée de tournesol ne peut être qu'un constituant mineur des margarines de table ; en effet, un pourcentage trop élevé d'huile de tournesol (ou d'une autre huile fluide) ne permet pas d'obtenir des margarines suffisamment consistantes.

Techniquement, il n'est pas impossible de fabriquer des margarines de table à 100 % de tournesol. En effet, comme on le sait, "l'hydrogénation" permet de durcir les huiles, c'est-à-dire d'augmenter leurs points de fusion. Une telle opération consiste à saturer les doubles liaisons avec des molécules d'hydrogène. Cette opération, qui se fait en présence d'un catalyseur nickel, peut être dirigée et il est possible d'obtenir des huiles de tournesol hydrogénées ayant un point de fusion bien déterminé. La figure n° 3 permet d'apprécier l'évolution des courbes de cristallisation et de fusion d'une huile de tournesol en fonction de l'importance de l'hydrogénation. Les 4 courbes correspondent respectivement à un tournesol fluide, un tournesol hydrogéné à 22°C de point de fusion, un 3ème à 32°C et un 4ème à 42°C. La courbe de fusion du tournesol fluide présente un pic exothermique relativement important qui suit un très léger pic endothermique ; il semble que la présence d'un tel pic est due à une transformation de l'état cristallin correspondant au passage d'une forme métastable à une forme stable. Cette dernière transformation est liée au traitement thermique que subit l'huile au cours de la cristallisation.

Sur la figure n° 4, il y a 4 diagrammes. En vert, le diagramme du tournesol fluide que vous avez déjà vu, en bleu le diagramme d'une huile de tournesol hydrogénée de point de fusion 35°C. En traits pleins rouges, nous avons le diagramme du mélange 50 % - 50 % des deux huiles précédentes et en traits pointillés rouges le même diagramme dont on a doublé les écarts "courbe-ligne de base" (ceci pour nous permettre de voir l'influence du mélange sur la forme des courbes).

La première remarque qui s'impose est que les courbes de cristallisation et de fusion du mélange ne correspondent pas à la somme des courbes correspondantes des constituants de ce même mélange ; en particulier, il y a déplacement des pics dans le sens d'une réduction de la distance qui les sépare et il y a suppression du pic exothermique correspondant au tournesol fluide dans le cas de la fusion. La deuxième remarque qui apparaît est la faible distance qui sépare les courbes (en particulier la courbe de cristallisation) des lignes de base correspondantes et nous avons déjà eu l'occasion de dire qu'à notre avis ceci était un élément très défavorable pour l'obtention d'une margarine à structure correcte. A première vue, ce mélange n'est pas utilisable en tant que phase grasse pour margarine, à moins de le modifier. Pour ce faire, nous vous proposons deux solutions :

- 1° - Introduire une 3ème huile de tournesol, dont le point de fusion serait intermédiaire entre celui des deux autres et, dans le cas présent, ce pourrait être une huile faiblement hydrogénée dont le point de fusion serait compris entre 28°C et 30°C.
- 2° - Intérestérifier une partie du mélange.

Il est inutile de s'attarder sur la 1ère méthode. Par contre, il nous paraît nécessaire de parler très brièvement de la deuxième : l'intérestérification est une opération qui permet d'obtenir, pour un mélange de deux ou plusieurs huiles, une répartition des acides gras sur les triglycérides totalement au hasard.

Une méthode consiste à chauffer jusqu'à 100°C un mélange d'huile en présence de méthylate de sodium. Comme nous le montre la figure, les effets de l'intérestérification sur les courbes de cristalli-

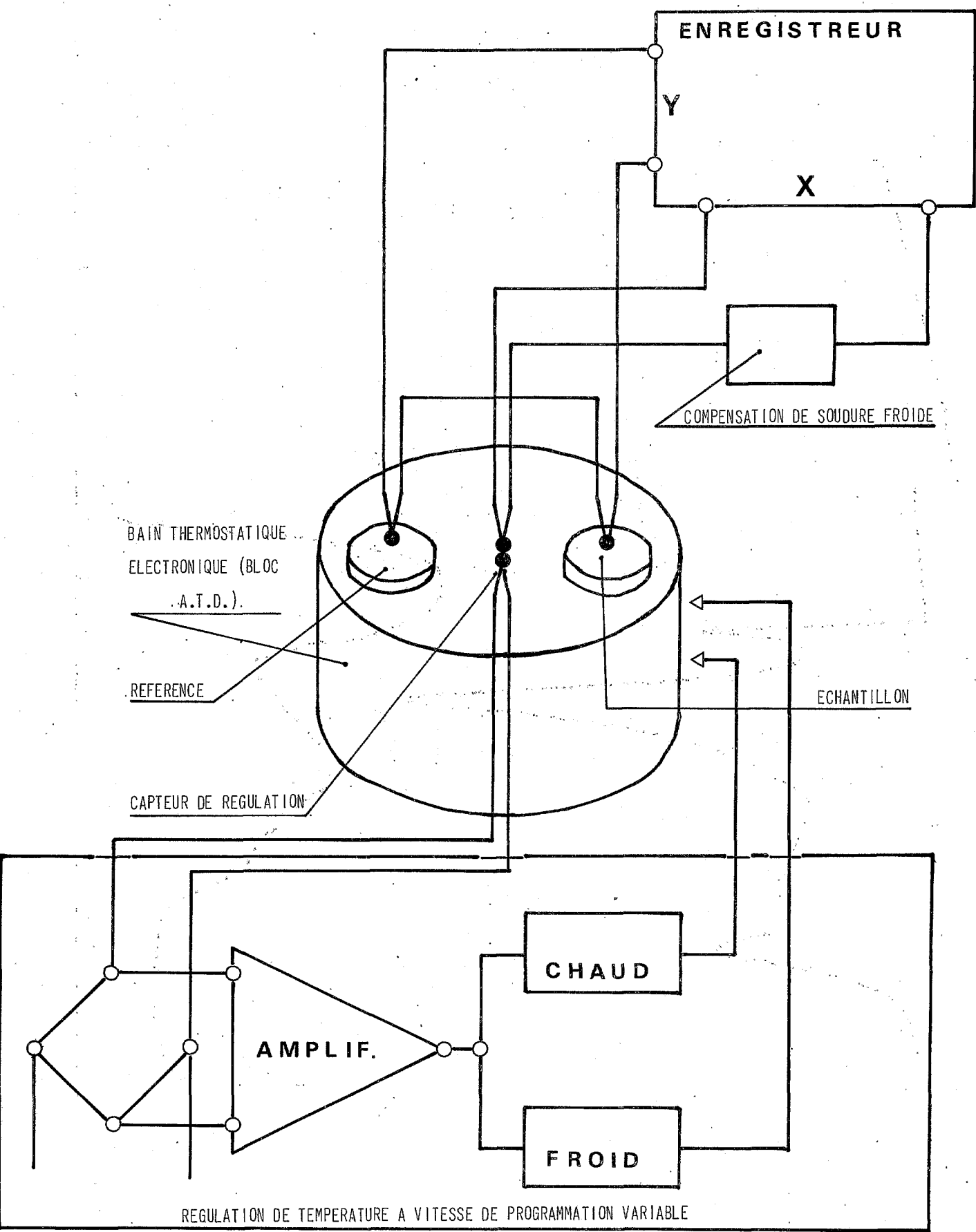
sation et de fusion sont les suivants :

- réduction des plages de températures où il y a des accidents thermiques ;
- arrondissement des pics et surtout augmentation sensible des plus faibles distances séparant les courbes de leur ligne de base, effet que nous recherchions particulièrement.

Cette deuxième méthode, qui semble être plus élégante que la première, est actuellement interdite en France mais quelques fabricants étrangers l'utilisent.

Le figure n° 5 correspond aux courbes de cristallisation et de fusion du mélange suivant : 50 % du mélange intérestérifié, dont il était question plus haut, et 50 % de ce même mélange non intérestérifié. L'allure de ces courbes permet de penser que le mélange ainsi constitué est théoriquement utilisable en tant que phase grasse pour margarine ; en fait, le point de fusion de ce mélange est trop bas pour en permettre son utilisation en margarinerie, mais notre but n'était pas de constituer une vraie phase grasse de margarine mais de vous montrer comment on peut l'obtenir grâce à l'analyse thermique différentielle des matières premières dont on dispose.

En conclusion, nous dirons que l'utilisation de l'huile de tournesol reste faible en margarinerie ; elle était même pratiquement nulle il y a environ deux ans en France, mais l'apparition de margarines dites tartinables ont favorisé une telle utilisation. Ces dernières margarines ont un point de fusion très bas et la propriété d'être encore molles aux températures inférieures à 10°C. Elles sont généralement à base d'huile de tournesol et donc riches en acide linoléique, qui est un constituant majeur de l'huile de tournesol et qui est considéré comme un acide gras essentiel. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que pour obtenir la margarine il a fallu hydrogéner une partie de l'huile fluide de tournesol et cette opération s'est faite aux dépens de l'acide linoléique cis - cis 9 - 12 qui seul mérite le nom d'acide gras essentiel.



REGULATION DE TEMPERATURE A VITESSE DE PROGRAMMATION VARIABLE

Figure 1

Figure 2

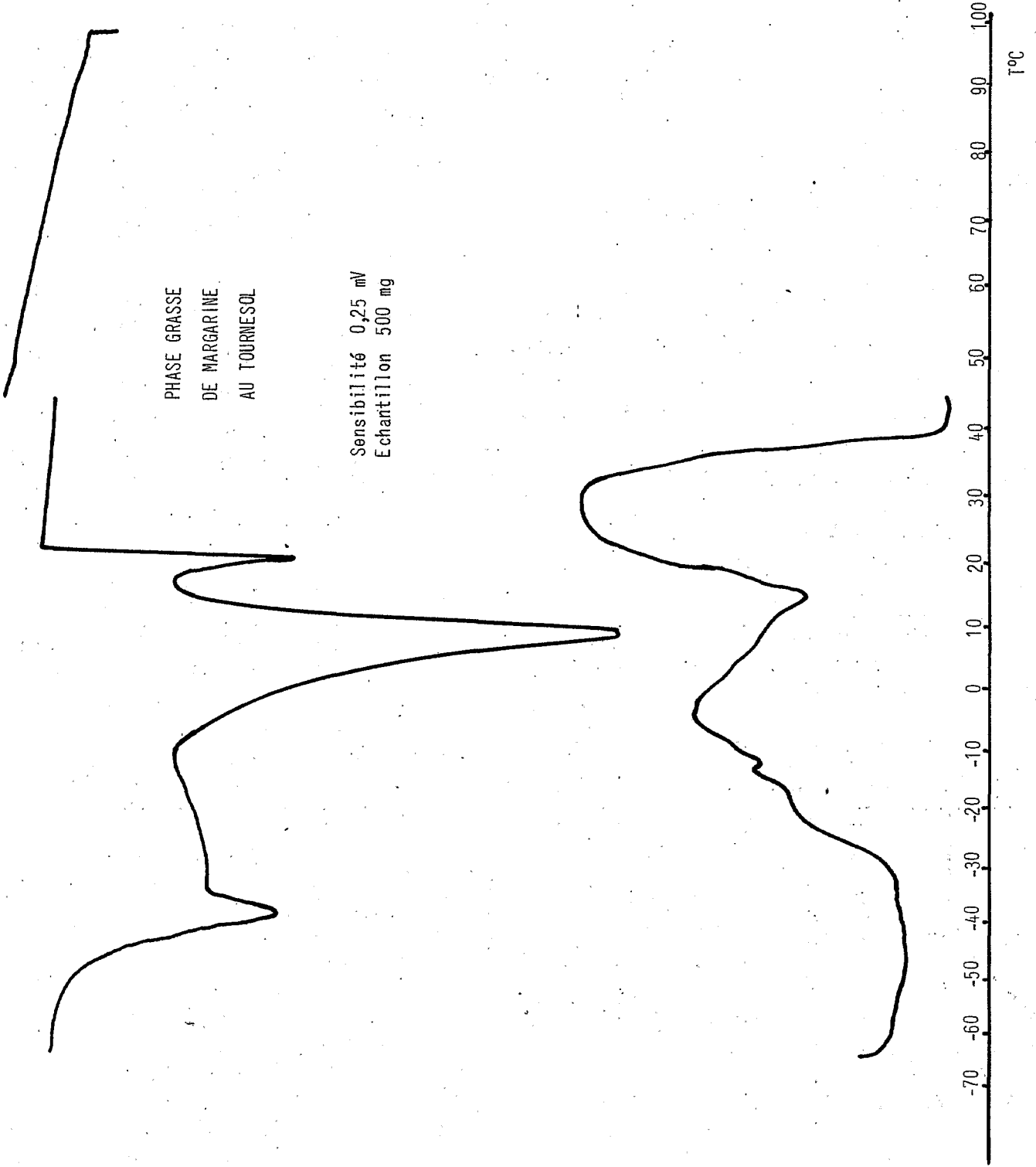


Figure 3

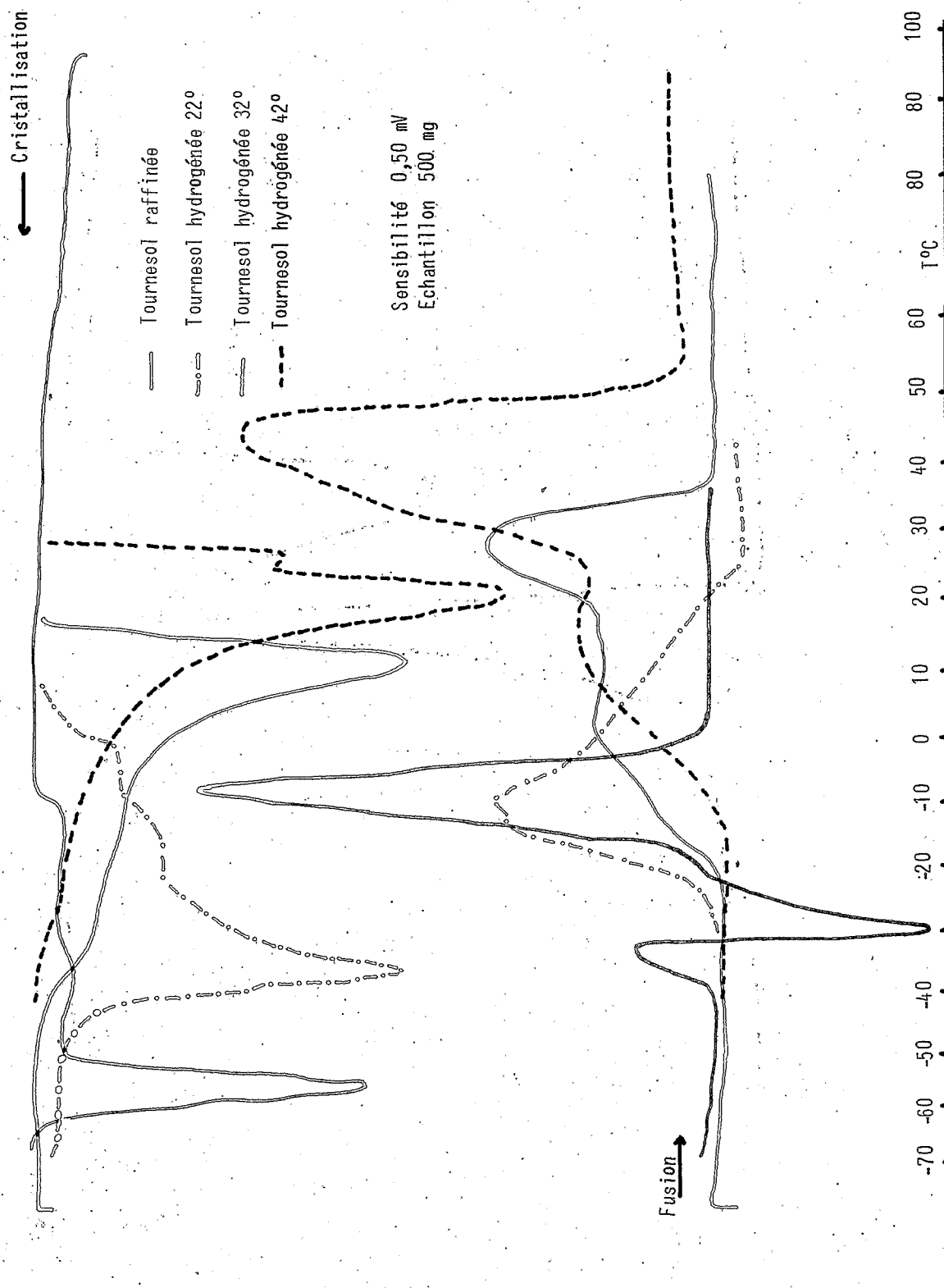


Figure 4

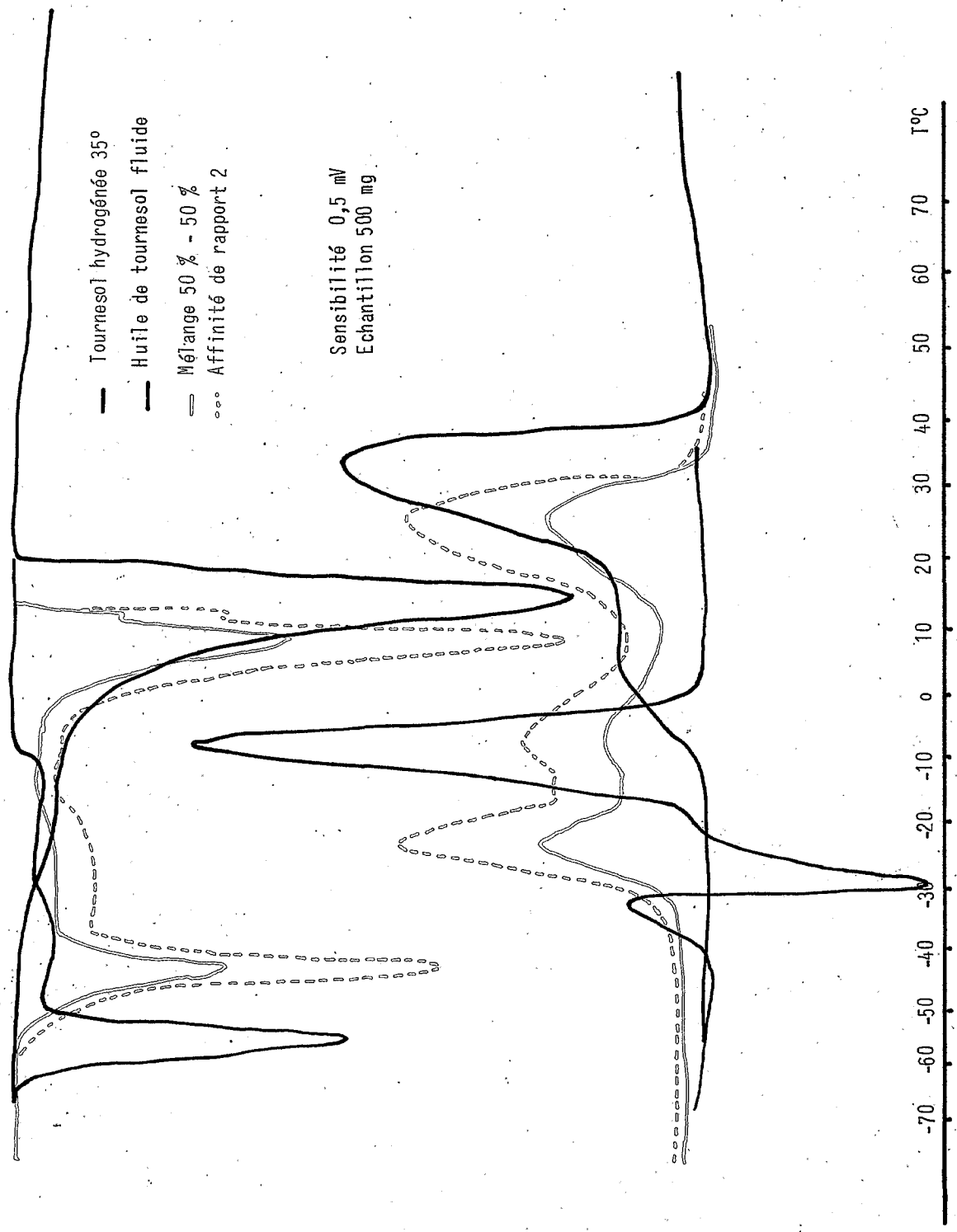


Figure 5

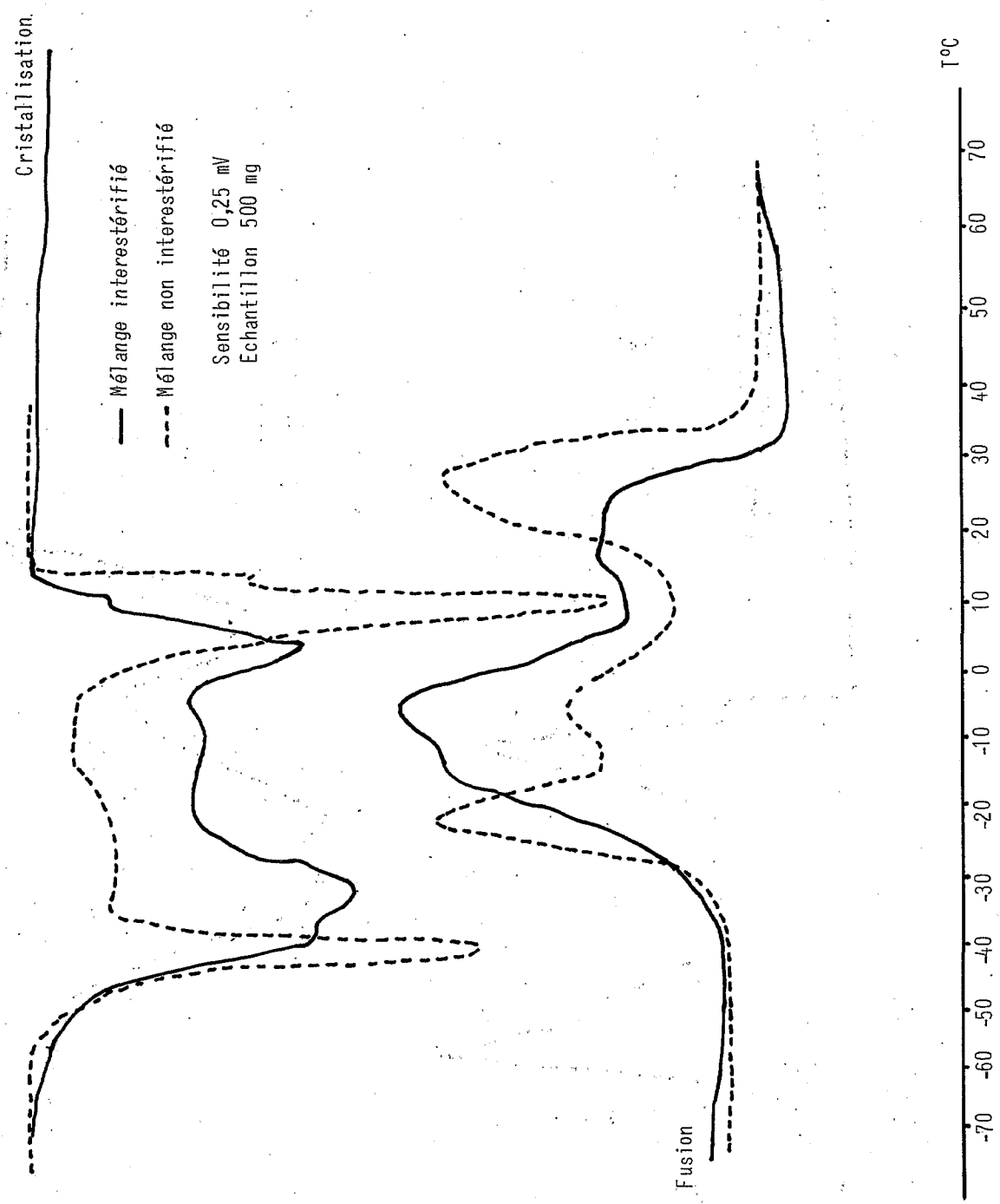


Figure 6

