

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Université MENTOURI – Constantine –**



**Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies**  
**Agro-Alimentaires**  
**I.N.A.T.A.A.**

**N° d'ordre :**  
**N° de série :**

## **Mémoire**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister en Sciences Alimentaires**  
**Option : Technologies Alimentaires.**

---

---

# **Texture d'une margarine nouvellement formulée et effet des huiles incorporées (hydrogénées et interestérifiées)**

---

---

**Présenté par : M. CHIKHOUNE Anis**

**Devant le jury composé de :**

<b>Président :</b>	<b>KABOUCHE A.</b>	<b>Prof.</b>	<b>I.N.A.T.A.A., Univ. Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>NAMOUNE H.</b>	<b>Prof.</b>	<b>I.N.A.T.A.A., Univ. Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>BEDJOU F.</b>	<b>M.C.</b>	<b>U.A.M.B., Univ. Béjaia</b>
	<b>BOUSHABA R.</b>	<b>M.C.</b>	<b>I.N.A.T.A.A., Univ. Constantine</b>
<b>Invité :</b>	<b>OUZANI M.</b>	<b>Ing. Recherche</b>	<b>Entreprise CEVITAL</b>

**Année universitaire 2010/2011**

# Dédicaces

## *Je dédie ce modeste travail à :*

- Ø *Mes chers parents qui m'ont aidé et encouragé énormément dans mes études.*
- Ø *A la mémoire de ma grand-mère DJOHRRA, ma tante DHRIFA et mon oncle Aissa.*
- Ø *A la mémoire de mon cousin LYES, parti à la fleur de l'âge, tu resteras à jamais dans nos cœurs et tu occuperas nos pensées les plus profondes.*
- Ø *Mon très cher frère Nassim (Mimou) et ma très chère sœur Chebha (Chacha).*
- Ø *Toute la famille CHIKHOUNE et ZEHNATI en particulier ma grand-mère LDJIDA et mon oncle RACHID et son épouse HAYETTE ainsi que leurs enfants ADEL, SAMI et KENZA.*
- Ø *Mon ami, collègue et frère Djamel Eddine Chafai, qui m'a soutenu et épaulé tout le temps, je le remercie d'être là pour moi.*
- Ø *Mon ami et collègue Abdeladim Toufik, qui n'a cessé de croire en moi et de prôner haut et fort ma volonté de réussir, son amitié sincère me touche énormément.*
- Ø *Ma très chère amie Loubna qui n'a épargné aucun effort pour m'aider et son implication importante dans la réalisation de ce travail.*
- Ø *Mes très chers amis Aichour Mouhamed et Benamar Salem, pour leur soutien moral inconditionnel.*
- Ø *Mes amis : Karim OUDIHAT, Sofiane MEDJKOUNE, Méziane REKIKI, Mouhamed GAGAOUA, Abdelah ZIKIOU, Adel HAMLAT, Lounes Ghechari, Tarek, Yacine, Karim BENAOUICHA et j'en cite encore.....*
- Ø *Mes amies : Nanoute, Touta, Kika, Yasmina, Mounia et Dida pour leur soutien inestimable.*
- Ø *Mes amies et collègues : Mlles Tabli Nacera, Dahel Djamila, Ghout Agena, Cherfaft Nassima, Berri Yasmine, Mezhoud Hakima pour leur écoute et leur sincère amitié.*
- Ø *Tous mes amis de CEVITAL, particulièrement Lyakoute, Hani et Rabiaa, qui m'ont toujours soutenu et ont fait preuve d'une amitié exceptionnelle .*

- Ø *Tous mes collègues de CEVITAL : Noredine, Wahid, Idir, Mouloud, Farouk, Toufik, Fares, Farid, 3emmi Mohand, Lyes, Abderrazak, Hassan et tous les collègues des laboratoires 1600 et 3000 tonnes.*
- Ø *La responsable Pôle Sucre, Mlle CHERCHOUR Salima, qui m'a encouragé pendant toute la période de ma post-graduation et a fait de son mieux pour que je puisse joindre les deux bouts.*
- Ø *Les chefs laboratoires des quatre laboratoires et l'ensemble du personnel QHSE.*
- Ø *Mes collègues de la post-graduation : Louiza, Loucif, Lyamine, Nesrine, Souhaila, Ahlem, Ghada, Samira, Fouzia, Fatima.*
- Ø *Mes enseignants : M<sup>me</sup> LOUNES, M<sup>r</sup> AMRANE, M<sup>me</sup> BELMAHDI, M<sup>lle</sup> BOUKTIT.*
- Ø *A tous les êtres chers à mes yeux que je n'est pas évoqués.*

Anis



# Remerciements

« *If you can dream it, you can do it* »

**Walt Disney**

J'ai eu l'honneur et le privilège dans cette entreprise d'avoir partagé avec **M. H. Namoune**, Professeur à l'INATAA, bien plus qu'un simple travail, une façon d'avancer dans la vie. Je tiens à lui présenter ma profonde gratitude pour la confiance qu'il a mise en moi.

A **M. A. Kabouche**, Professeur à l'Université de Mentouri Constantine, qui m'a fait l'honneur de présider la commission du jury, il a tout mon estime et ma profonde considération.

Je tiens à présenter toute ma gratitude envers **Mme F. Bedjou**, Maître de Conférences à l'université de Abderrahmane Mira de Béjaia, pour son dévouement si sincère afin d'estimer ce travail, elle a tout mon respect pour cela.

Mes remerciements les plus vifs vont également à **Mlle. R. Boushaba**, Maître de Conférences à l'INATAA, d'avoir consacré son précieux temps à juger ce manuscrit.

Ce travail n'aurait pas pu voir la lumière du jour sans l'aide précieuse des personnes suivantes :

**M. M. Ouzani**, Ingénieur en recherches et développement à l'entreprise CEVITAL SPA, qui m'a admirablement orienté avec patience et passion et n'a épargné aucun effort pour mener à bien ce présent travail au sein de l'entreprise CEVITAL SPA.

**M. H. Tounsi**, Responsable laboratoire de la margarinerie, pour ses efforts inestimables et son dévouement remarquable ainsi que l'intérêt incroyable qu'il a manifesté tout au long de la réalisation de ce travail, sans pour autant oublier toute son équipe : **Mme. L. Yanat, Mlle. L. Mansouri, M. S. Chikh, M. A. Oubelgha, M. H. Aissanou, M. K. Issad, M. K. Radji, M. A. Latrache, M. R. Ouatmani, M. F. Foughali** et **M. K. Choulit**.

**M. A. Maouche**, Responsable pôle Corps Gras, pour sa disponibilité et les facilités qu'il m'a prodigué tout au long de la réalisation de ce travail.

***Mme. D. Terki*** , Responsable laboratoire Conditionnement d'Huile, ainsi que toute son équipe, pour leur disponibilité, écoute et une totale collaboration dans la réalisation de ce manuscrit.

***M. M. Karkar***, Professeur à l'université de Abderrahmane Mira de Béjaia, pour son aide et son implication pour les mesures de DRX.

***M. O. Meradi***, Responsable laboratoire au sein de l'entreprise C.O.G.B/La Belle, pour sa collaboration dans les mesures de pénétrométrie et son entière disponibilité.

***M. M. Aliane et M. T. Benayad*** , Responsables laboratoire de la Police Scientifique, pour leur collaboration dans les mesures de l'IRTF et leur conseils fructueux.

***M. M. Sahnoune et M. K. Begdouche*** , pour leurs contribution importante dans l'analyse statistique et leur soutien moral absolu.

***M. S. Hadjel et M. K. Aliane***, Ingénieurs Recherches et développements au sein de l'entreprise CEVITAL SPA, pour leur implication, leur collaboration et leurs conseils fructueux.

***M. M. Tinouche***, Doctorant en Physique des Solides à l'université UFA de Sétif, pour son apport important, sa contribution précieuse et ses conseils fructueux. Je le remercie également pour son dynamisme et sa passion immodérée pour les sciences.

***Mlle. K. Bougoffa***, Chargée de Cours à l'UAMB, pour son soutien et son aide précieuse pour la réalisation de ce manuscrit.

***Tous les employés de CEVITAL SPA qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce manuscrit.***

*« We are like dwarfs sitting on the shoulders of giants. We see more, and things that are more distant, than they did, not because our sight is superior or because we are taller than they, but because they raise us up, and by their great stature add to ours »*

*“Nous sommes comme des nains juchés sur des épaules de géants (les anciens), de telle sorte que nous puissions voir plus de choses et de plus éloignées que n’en voyaient ces derniers et cela, non point parce que notre vue serait puissante ou notre taille avantageuse, mais parce que nous sommes portés et exhausés par la haute stature des géants ».*

**Bernard de Chartres.**

## *Liste des abréviations*

**AG** : Acides gras.

**AGE** : Acides gras essentiels.

**AGI** : Acides gras saturés.

**AGMI** : Acides gras monoinsaturés.

**AGPI** : Acides gras polyinsaturés.

**AGS** : Acides gras saturés.

**AGT** : Acides gras trans.

**COH** : Coprah hydrogéné.

**CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**DAG** : Di Acyl glycérol

**DSC** : Analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry).

**EIE** : mélange PO (huile de palme)/PKO (Palm Kernel Olein : Palmiste oléique) interestérifié.

**FTIR** : Fourier Transformed Infra Red (IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier).

**MAG** : Mono Acyl Glycérol

**MF1** : margarine à tartiner formulation 1.

**MF2** : margarine à tartiner formulation 2.

**PI** : Période d'induction.

**PO** : Huile de palme (Palm Oil).

**SFC** : Solid Fat Content (Teneur en solides).

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion.

**T<sub>m</sub>** : Melting Tempreture.

**TIR** : Temps d'induction au test Rancimat.

**TSL** : Tournesol.

### **Partie Sensorielle**

**A** : Aspect.

**AG** : Arrière goût.

**C** : Crémeux.

**D** : Doux.

**FB** : Fondant en bouche.

**FB2** : Flaveur du beurre.

**S** : Salé.

**SB** : Saveur du beurre.

**T** : Tartinabilité.

**TB** : Texture du beurre.

## *Sommaire*

Introduction .....	1
--------------------	---

### *Première partie*

#### *Partie théorique*

#### Chapitre I : La texture

I.1. La texture .....	3
I.1.1. Définition .....	3
I.1.2. Facteurs influençant sur la texture des aliments .....	4
I.1.3. Classification de la texture .....	5
I.1.4. Place de la texture parmi les facteurs de qualité des aliments .....	6
I.2. Texture et rhéologie .....	8
I.2.1. Termes liés à la texture de la margarine .....	8
I.2.2. Rhéologie .....	9

#### Chapitre II : Lipides et polymorphisme

II.1. Lipides .....	12
II.1.1. Lipides, corps gras, triglycéride et acides gras .....	12
II.1.2. Classification .....	14
II. 2. Polymorphisme des lipides dans la margarine .....	16

#### Chapitre III : Les méthodes d'analyse

III.1. Méthodes d'études indirectes .....	27
---	----

III.1.1. La diffraction des rayons X (DRX) .....	27
III.1.2. L'analyse calorimétrique différentielle .....	32
III.1.3. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	34
III.1.4. Infrarouge et Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	36
III.1.5. Chromatographie phase gazeuse (CPG) .....	39
III.2. Méthodes d'études directes de la texture .....	42
III.3. Méthodes optiques pour l'étude de la texture .....	44
III.4. Les testes acoustiques .....	46
III.5. L'analyse sensorielle .....	46

### Chapitre IV : Technologie de la margarine

IV.1. La margarine .....	49
IV.2. Composition de la margarine .....	51
IV.3. Les huiles .....	54
IV.4. Procédé technologique et qualité de la margarine.....	58

## *Deuxième partie*

### *Partie pratique*

#### Chapitre I : Matériel et méthodes

I.1. Matériel étudié .....	63
I.1.1. Composition des deux formulations .....	63
I.1.2. Préparation du blend .....	63
I.1.3. L'interestérification enzymatique .....	64
I.1.4. Process de fabrication dans la chaine pilote .....	66
I.2. Analyses .....	70

I .2.1. Analyses physiques et spectroscopiques .....	70
I .2.1.1. La diffraction des rayons X (DRX) .....	70
I .2.1.2. L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	71
I .2.1.3. Détermination du taux de solide par RMN .....	72
I .2.2. Analyses physico-chimiques .....	74
I .2.2.1. Teneur en eau (humidité) .....	74
I .2.2.2. Détermination du point de fusion .....	75
I .2.2.3. Détermination des indices de qualité .....	76
I .2.2.3.1. Détermination de l'indice de peroxyde .....	76
I .2.2.3.2. Indice d'iode .....	78
I .2.2.3.3. Acidité et indice d'acide .....	80
I .2.2.4. Détermination du pH de la phase aqueuse par la méthode potentiométrique	81
I .2.2.5. Teneur en sel (taux de sel) .....	82
I .3. Test d'oxydation accéléré ou détermination de la stabilité à l'oxydation ou encore test au Rancimat .....	83
I .4. Détermination de la teneur en acides gras par CPG .....	87
I .5. Les mesures rhéologiques ; Test de pénétrométrie .....	90
I .6. Analyse sensorielle .....	92
I .7. Analyse statistique .....	92
 Chapitre II : Discussion des résultats	
II.1. Analyses physiques et spectroscopiques .....	93
II.1.1. La diffraction des rayons X (DRX) .....	93
II.1.2. L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	103
II.1.3. Détermination du taux de solide par RMN.....	107

II.2. Analyses physico-chimiques .....	114
II.2.1. Teneur en eau (humidité) .....	114
II.2.2. Détermination du point de fusion .....	115
II.2.3. Détermination des indices de qualité .....	116
II.2.3.1. Détermination de l'indice de peroxyde .....	116
II.2.3.2. Indice d'iode .....	118
II.2.3.3. Acidité et indice d'acide .....	120
II.2.4. Détermination du pH de la phase aqueuse par la méthode potentiométrique ...	121
II.2.5. Teneur en sel (taux de sel) .....	122
II.3. Test d'oxydation accéléré ou détermination de la stabilité à l'oxydation ou encore test au Rancimat .....	123
II.4. Détermination de la teneur en acides gras par CPG .....	126
II.5. Les mesures rhéologiques ; Test de pénétrométrie .....	132
II.6. Analyse statistique de l'analyse sensorielle .....	135
Conclusion	
Perspectives	
Références bibliographiques	
Annexes	

*Liste des figures*

Figure 1: Diagramme des facteurs pouvant influencer la texture des aliments .....	5
Figure 2 : Place et importance de la texture dans les aliments .....	7
Figure 3 : Etapes physiologiques de la perception. ....	8
Figure 4: Diagramme de classification des fluides.....	11
Figure 5: Schéma simplifié d'un triglycéride à gauche et sa formule générale à droite. .....	14
Figure 6: Schéma d'un acide gras ayant une chaîne de 18 atomes de carbone (exemple de l'acide stéarique) . ....	14
Figure 7: Schéma de classification des acides gras et triglycérides. ....	15
Figure 8 : Représentation schématique des processus impliqués dans la cristallisation et le stockage des lipides.....	17
Figure 9: Cristallisation des triglycérides. ....	19
Figure 10: Le polymorphisme monotropique des lipides. ....	20
Figure 11: Diagramme représentant le monotropisme soit les variations d'enthalpies libres des trois variétés polymorphes $\alpha$ , $\beta'$ et $\beta$ et du liquide dont les températures de fusion seraient $T\alpha$ , $T\beta'$ et $T\beta$ . ....	22
Figure 12: Transitions polymorphiques des triglycérides.....	22
Figure 13: Schéma du mécanisme proposé pour la nucléation des triglycérides. ....	23
Figure 14: Schéma général de la cristallisation à l'origine de la formation du réseau cristallin formé par les triglycérides. ....	24
Figure 15: Schéma récapitulatif des interactions entre les méthodes d'analyse, la texture et les paramètres la représentant dans la margarine et les corps gras en général. .....	26
Figure 16: Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique .....	28
Figure 17: Spectre d'émission X d'une anticathode (à gauche) et schéma d'un tube à rayons X (à droite). ....	29
Figure 18: représentation schématique de la géométrie de la diffraction menant à la loi de Bragg. ....	31

Figure 19: Orientation du spin dans un champ magnétique. ....	35
Figure 20: Schéma d'un interféromètre de Michelson. ....	38
Figure 21: Principe du chromatographe.....	40
Figure 22: Approche rhéologique versus approche sensorielle. ....	42
Figure 23: Classification des margarines disponibles sur le marché mondial.....	51
Figure 24: Diagramme de fabrication de la margarine. ....	59
Figure 25 : Le mécanisme catalytique de l'interestérisation enzymatique par la lipase. .....	65
Figure 26: Le diagramme de fabrication des deux margarines MF1 et MF2 au niveau de la chaîne pilote (schéma interne de l'entreprise). ....	69
Figure 27: Le diffractomètre rayons X (XPhilipp's X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands). (a) à gauche ; photo de l'enceinte où a lieu la diffraction,.....	70
Figure 28: Schéma fonctionnel de l'appareillage DRX (Entreprise PANalytical).....	71
Figure 29: (a) à gauche ; photo du spectromètre (IR Affinity-1 FTIR SHIMADZU, Kyoto, Japon) utilisé .....	72
Figure 30: photo du spectromètre à résonance magnétique nucléaire (RMN) basse résolution type (minispec mq 20, Germany). ....	73
Figure 31: Vue schématique du dispositif d'un test Rancimat. ....	86
Figure 32: Etapes de la préparation des échantillons pour l'analyse CPG.....	89
Figure 33: Pénétrömètre STANHOPE – SETA (Surrey, England) utilisé pour évaluer la consistance ou la dureté des deux formulations de margarine.....	91
Figure 34a: Diffractogramme de la margarine MF1.....	94
Figure 34b: Diffractogramme de la margarine MF2.....	95
Figure 34c : Diffractogramme du coprah hydrogéné (COH).....	96
Figure 34d : Diffractogramme de l'huile de palme (PO).....	97
Figure 34e : Diffractogramme de l'interestérisé (EIE).....	97
Figures 35a, b, c, d, e, f: Spectre IRTF de MF1, MF2, PO, EIE, TSL, COH... Annexe I	
Figure 36: Structure hiérarchique typique d'un réseau cristallin observé dans les corps gras.....	Annexe III

Figure 37: Modèles moléculaires des transitions de phase dans le SOS.....	Annexe III
Figure 38: Taux de solides (SFC) des différents échantillons étudiés.....	109
Figure 36: Humidité des deux margarines MF1 et MF2. ....	114
Figure 37: Points de fusion des échantillons étudiés. ....	116
Figure 38: Indices de peroxyde des échantillons étudiés.....	118
Figure 39: Cristallisation et impact.....	Annexe III
Figure 40: Humidité des deux margarines MF1 et MF2.....	114
Figure 41: Points de fusion des échantillons étudiés.....	116
Figure 42: Indices de peroxyde des échantillons étudiés.....	118
Figure 43: Indices d'iode des échantillons étudiés.....	119
Figure 44: Indices d'acide des échantillons étudiés.....	121
Figure 45: pH de la phase aqueuse pour les deux margarines MF1 et MF2. ....	122
Figure 46: Teneur en sel des deux margarines MF1 et MF2.....	123
Figure 47: Schéma de l'effet de l'émulsifiant (monoglycérides) sur la stabilisation de l'émulsion et la rétention du sel.....	Annexe III
Figure 48: Courbes de la stabilité oxydative au test Rancimat.....	Annexe II
Figure 49: La composition en acides gras des échantillons étudiés. ....	129
Figure 50: Dureté (consistance) des deux margarines étudiées.....	134
Figure 51: Tracé des valeurs propres.....	136
Figure 52: Tracé des projections par rapport aux axes 1 et 2 (cercle unité).....	137
Figure 53: Tracé des projections par rapport aux axes 1 et 3 (cercle unité).....	139
Figure 54: Tracé du nuage de points sur les axes 1 et 2 des 08 margarines.....	141
Figure 55: Tracé du nuage de points sur les axes 1 et 3 des 08 margarines.....	141

*Liste des tableaux*

Tableau 1: Classification de la texture par Kramer en relation avec la force requise pour un certain écoulement initial . . . . .	6
Tableau 2: Paramètres chromatographiques de la CPG.....	41
Tableau 3: La texture mesurée par pénétrométrie. ....	43
Tableau 4: Principaux éléments constituant la margarine.....	52
Tableau 5: Les trois traitements de modifications des huiles .....	57
Tableau 6: Caractéristiques des margarines tartinables.....	61
Tableau 7: Teneurs en solide (SFC) des différents échantillons étudiés.....	107
Tableau 8: Résultats des points de fusion des échantillons étudiés.....	115
Tableau 9: Résultats des indices de peroxyde des échantillons étudiés. ....	117
Tableau 10: Résultats des indices d'iode des échantillons étudiés.....	119
Tableau 11: Résultats des indices d'acide estimés pour les échantillons étudiés.....	120
Tableau 12: Résultats de test Rancimat et oxydabilité des échantillons étudiés. ....	125
Tableau 13: Teneurs en acides gras des échantillons étudiés. ....	128

### Introduction

Dans la technologie de fabrication du beurre et de la margarine, la texture est assimilée au « corps » du produit. Cependant, ce « corps » devrait inclure deux aspects essentiels : la tartinabilité et la stabilité structurale. Ces derniers sont mesurables par les méthodes de déformation de l'échantillon à analyser, tandis que la texture n'est évaluée de manière satisfaisante que par l'apparence et le toucher (Struble, 1945).

Il est généralement admis que la texture est la manifestation fonctionnelle et sensorielle des propriétés structurales, mécaniques et de surface des aliments perçus par les sens. Les études récentes ont réussi à établir des corrélations entre certaines propriétés mécaniques, physico-chimiques et rhéologiques (viscosité et densité) avec certains attributs sensoriels de la texture (épaisseur, rugosité, facilité à l'étalement), malgré la difficulté de relier ces paramètres pour des produits aussi complexes comme les aliments (Ubbink *et al.*, 2008).

Les huiles végétales, qui rentrent dans la composition de la margarine, sont produites à partir de graines oléagineuses, de noix, de fruits oléagineux et même de la plante elle-même. Elles sont pressées à partir du végétal d'origine et sont par la suite raffinées pour produire des huiles de haute qualité et à usage culinaire ; pour les fritures, les assaisonnements salades et la fabrication de matières grasses tartinables et des margarines (Foster *et al.*, 2009).

Du point de vue de l'économie internationale, le choix des huiles destinées à la production des margarines est régi par les tendances du marché mondial. L'huile de palme s'est donc affirmée comme le concurrent le plus important de l'huile de soja, qui reste actuellement la première huile végétale produite et consommée dans le monde. Cependant, compte tenu des possibilités de substitution au niveau de la consommation humaine, les interrelations jouent aussi avec les huiles de colza et de tournesol et, *in fine*, les prix de ces quatre huiles sont fortement corrélés entre eux. La situation est différente pour les huiles de coprah (ou coco) et de palmiste qui, faisant l'objet d'une demande relativement spécifique pour des usages principalement non alimentaires, ont des prix relativement plus autonomes et plus fluctuants (Dronne, 2005).

La margarine est une émulsion eau dans l'huile dont les cristaux solides forment un réseau cristallin tridimensionnel. Les gouttelettes d'eau sont aussi minuscules que possible afin de prévenir la séparation de phases et le développement microbien. Malgré l'existence de trois polymorphes pour les cristaux de triglycérides formés dans la matrice lipidique ( $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\beta$  dans l'ordre de la stabilité croissante), une seule morphologie cristalline ( $\beta'$ ) est susceptible d'engendrer une margarine avec une texture optimale (Hill, 2004).

L'industrie de la margarine a connu un essor important à l'heure actuelle. De nouvelles et meilleures méthodes de production ont été introduites et ne cessent de faire croître leur intérêt et leur efficacité. Son process (processus) met en jeu des entrées (graisses et huiles, eau, lait, additifs divers) et une sortie qui est le produit avec les propriétés recherchées. Les transformations physiques du process (processus) conditionnent ainsi la création et l'évolution de la microstructure du produit (Conway, 1954 ; Foster *et al.*, 2009).

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude de la texture d'une margarine à tartiner, produite au niveau de la chaîne pilote de Cévital Food SPA, suivant deux formulations (MF1 et MF2) et l'effet des huiles constituants les deux blends de ces deux formulations. Pour ce faire, des caractérisations spectroscopiques (DRX, RMN pulsée basse résolution et IRTF), physico-chimiques (Humidité, points de fusion, indices de qualité, pH de la phase aqueuse et teneur en sel), chromatographique (CPG), rhéologique (pénétrométrie) et sensorielle ont été appliquées aux deux formulations pour l'investigation des paramètres en lien intime avec une bonne texture. L'intérêt porté pour l'étude du polymorphisme dans la margarine a fait l'objet des récentes études. On s'est penché sur ce phénomène, en utilisant essentiellement la Diffraction des Rayons X (DRX) et l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTf), pour démontrer l'effet des huiles utilisés : l'huile de palme, l'huile de tournesol, un mélange d'huiles interestérifiées (huile de palme et palmiste oléique) et coprah hydrogéné) sur la texture finale du produit.

## **I. La texture**

### **I.1. Définition**

La texture est une notion complexe et de nombreuses définitions ont été proposées. Elle peut être considérée comme la réponse sensorielle à un ensemble de propriétés physiques, mécaniques ou rhéologiques, résultant de la structure de l'aliment, relatives à sa déformation, désintégration et son écoulement par application de forces mesurées objectivement à l'aide de fonctions mettant en jeu force, temps et distance (Singh, 1977; Tarea, 2005).

Un large éventail de difficultés, de mésententes et de conclusions conflictuelles peuvent être omises si des termes sont définis avec précision de sorte que chaque personne employant un même terme dans un domaine bien spécifique puisse référer à la même chose. Certes, la langue parlée est assez flexible pour qu'un seul terme ou mot ait plus d'un sens, mais pour une utilisation scientifique spécifique celui-ci doit être défini avec précision. Donc il paraît évident d'attribuer une définition de la texture propre au domaine alimentaire (Kramer et Szczesniak, 1973).

L'analyse de la texture des aliments est un domaine scientifique qui a débuté il y a un siècle environ, mais qui a réellement pris son essor au début des années 60, notamment sous l'impulsion de R.H. Scott Blair et A.S. Szczesniak. Dès la fondation de ce domaine, le problème terminologique s'est posé en particulier pour définir le terme « texture » dans le domaine alimentaire (Daniel et Roudot, 2007).

D'après Rosenthal. (1999), la texture est une expérience humaine qui prend naissance lors de notre interaction avec l'aliment, sa structure ainsi que son comportement lors de sa manipulation.

L'institution britannique pour la normalisation définit la texture comme étant un attribut d'une substance résultant d'une combinaison de propriétés physiques et perçus par le toucher, la vision et l'ouïe. Du point de vue du consommateur, cette définition reste abstraite. La texture de l'aliment et son importance pour le consommateur sont considérablement moins comprises comparées aux autres facteurs tels le goût et l'odeur en raison de l'absence, dans le cas de la texture, de récepteurs spécifiques propres. Au fait, l'aspect obscur que revêt les différentes définitions proposées pour la texture et qui sont en évidence en désaccord avec sa conception chez le consommateur

# *Partie théorique*

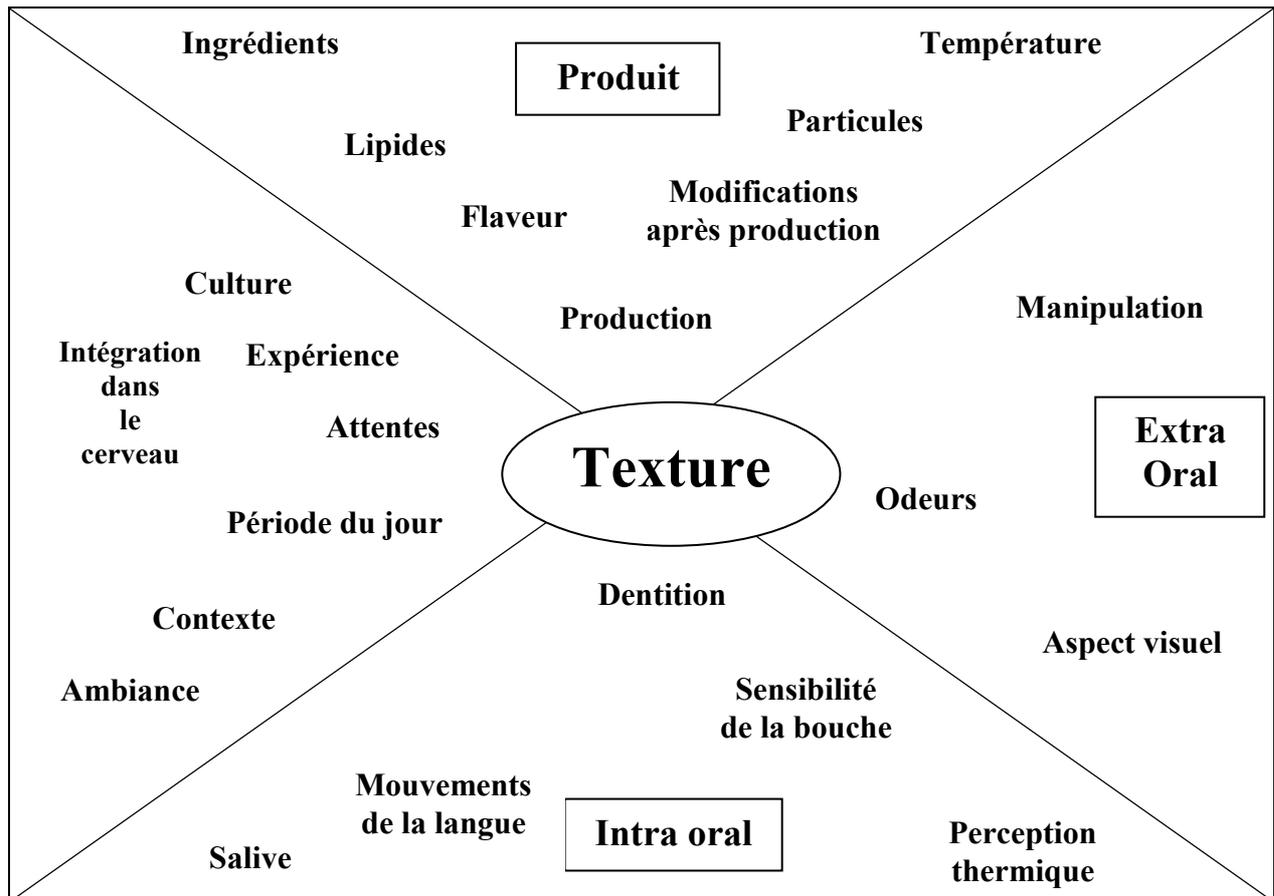
*Chapitre I :*  
*La Texture*

ne fait que mettre en relief le challenge des chercheurs chargés de développer les produits des industries agroalimentaires à en donner une définition claire. Cependant, tout porte à croire que les connaissances actuelles tendent à lever le mystère (Engelen, 2004 ; Lu et Abbott, 2004).

Les caractéristiques de la texture perçue sont déterminées par les différentes propriétés physico-chimiques et mécaniques de l'aliment et par les caractéristiques complexes et uniques des systèmes de perception sensoriels chez l'homme (Moskowitz, 1987). Cette perception de la texture est un processus dynamique qui prend place dans la bouche où l'aliment est sujet à la mastication. Malgré que la majorité des réponses de perception de la texture soient localisées au niveau de celle-ci, l'homme s'aide d'autres sens comme l'ouïe, le toucher et la vision (Kälviäinen, 2002).

## **I.2. Facteurs influençant la texture des aliments**

Il existe de nombreux facteurs pouvant influencer la perception de la texture et leurs interactions sont à l'origine d'un concept complexe (Figure 1). En outre, la structure interne de l'aliment et les autres variables comme la taille et la forme, l'humidité et le contenu en matière grasse interagissent pour définir la texture. Par conséquent, il est impossible d'obtenir un indice global de la texture à partir d'une seule mesure et on s'intéresse uniquement à la mesure des paramètres ayant une influence importante sur l'acceptation du consommateur (Singh, 1977, Engelen, 2004)



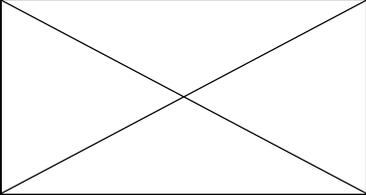
**Figure 1: Diagramme des facteurs pouvant influencer la texture des aliments (Engelen, 2004).**

Dans la figure ci-dessus, on voit que la teneur en matière grasse du produit influence la texture et ce en agissant sur la libération de la flaveur, la sensation dans la bouche et la perception de la chaleur. D'autre part la texture peut-être perçue de l'extérieur (extra oral dans la figure). Ainsi des informations comme la couleur, l'aspect brillant, l'aspect graineux et l'hétérogénéité de surface sont constatés visuellement. D'autres informations peuvent s'obtenir lors de la manipulation du produit, exemple de la découpe (Engelen, 2004).

### **I.3. Classification de la texture**

La texture étant un important attribut de la qualité qui affecte la perception de nombreux produits alimentaires (Truong et Daubert, 2001), ceci a donné lieu à plusieurs classifications parmi lesquelles: Szczesniak (1963), Kramer (1964), Bourne (1966) et Sherman (1969). Toutes ces classifications ont en commun l'utilisation des méthodes sensorielles et instrumentales pour l'évaluation. Le tableau 1 donne un exemple de classification de la texture selon Kramer (Singh, 1977).

**Tableau 1: Classification de la texture par Kramer en relation avec la force requise pour un certain écoulement initial (Kramer et Szczesniak, 1973).**

	<b>Termes rhéologiques ou physiques (force gravitationnelle)</b>		
<b>Termes physiologique ou sensoriels</b>	<b>Gravité jusqu'à 1.0</b>		<b>Gravité supérieure à 1.0</b>
	<b>Newtonien</b>	<b>Non newtonien</b>	
<b>Vision : Ecoulement ou étalement</b>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 100px; height: 100px; margin: 0 auto;"> <b>Viscosité</b> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 100px; height: 100px; margin: 0 auto;"> <b>Consistance</b> </div>	
<b>Toucher : bouche ou doigt</b>			<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 150px; height: 40px; margin: 0 auto;"> <b>Texture</b> </div>
<b>Goûter ou sentir</b>	<b>- Flaveur -</b>		

**I.4. Place de la texture parmi les facteurs de qualité des aliments**

La texture occupe une place importante dans les aliments la (Figure 2) met en relief cette importance par rapport aux principaux facteurs de la qualité qui sont : l'apparence, la flaveur et l'aspect nutritionnel. Chaque facteur fait intervenir des caractéristiques propres ainsi que des moyens de perceptions. L'interaction de la texture avec ces facteurs démontre la complexité avec laquelle on peut définir celle-ci.

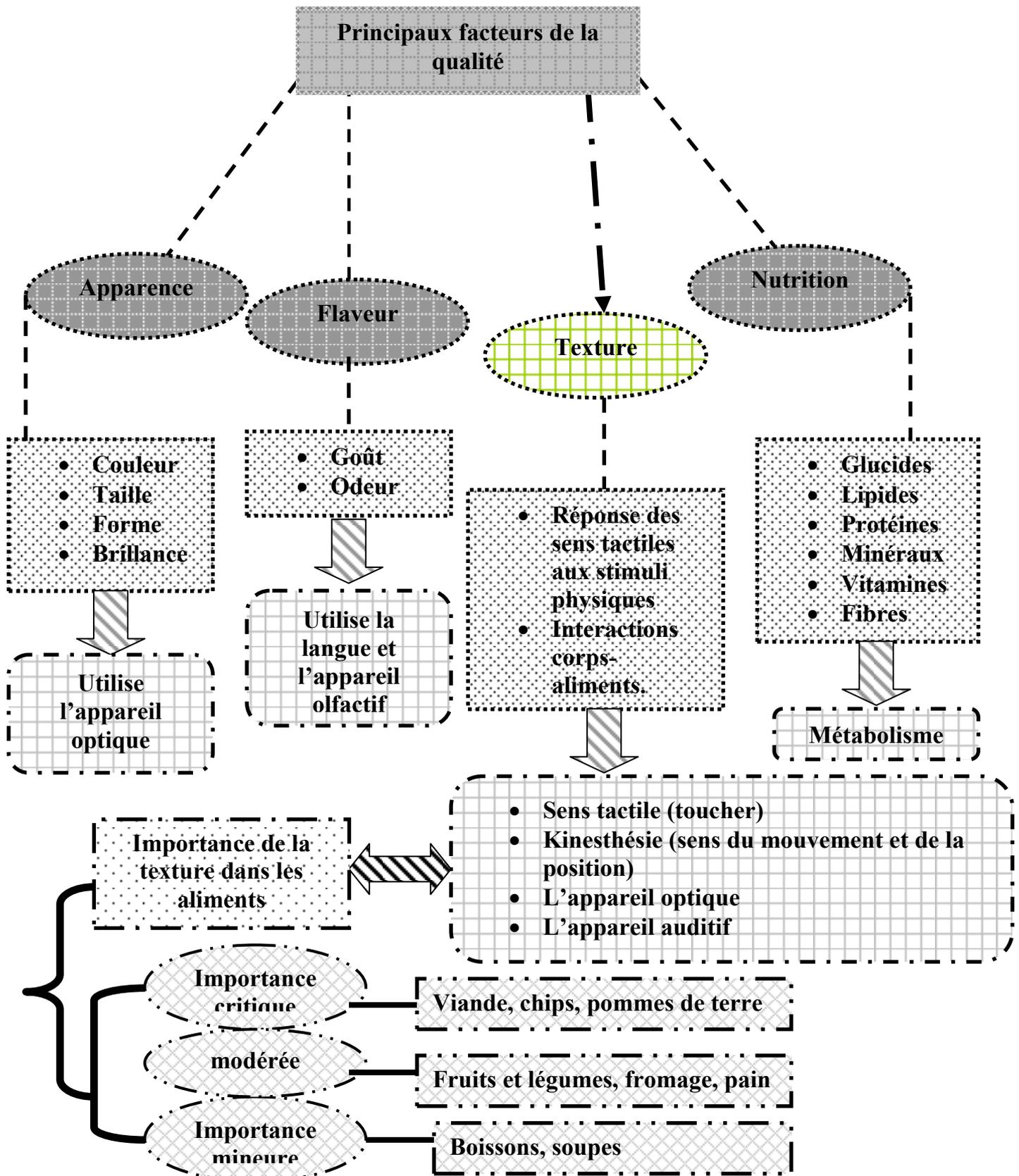


Figure 2 : Place et importance de la texture dans les aliments (Bourne, 2002).

### I.5. Perception de la texture au niveau physiologique

La texture est perçue lorsqu'un aliment est manipulé et qu'il subit des déformations mécaniques, avant la mise en bouche puis en bouche, jusqu'à la déglutition. Elle est le résultat d'une intégration de plusieurs événements neurophysiologiques, les sensations issues de récepteurs sensoriels visuels, tactiles et kinesthésiques. La (Figure 3) résume les étapes physiologiques de la perception de la texture au niveau de l'organisme.

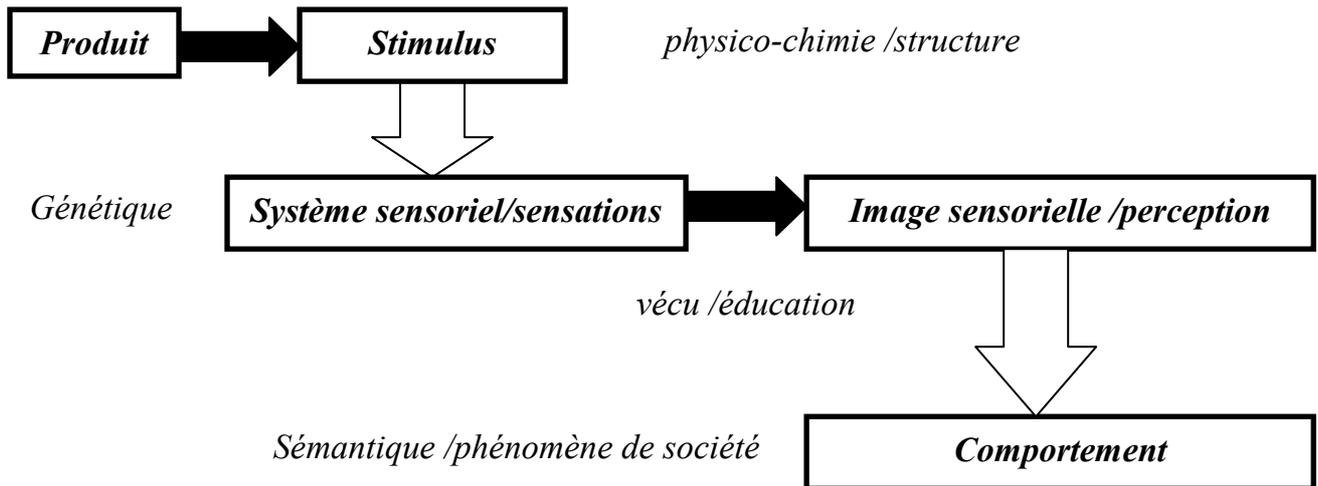


Figure 3 : Etapes physiologiques de la perception (Tarea, 2005).

### I.2. Texture et rhéologie

#### I.2.1. Termes liés à la texture de la margarine

Beau.(1950) cite les différents termes servant à désigner les diverses propriétés physiques de la margarine et du beurre:

Le terme structure s'applique aux éléments primaires de la matière grasse exempte d'eau et comprend notamment la forme, amorphe et cristalline, de cette matière grasse, c'est-à-dire la forme huile, gelée, la forme cristaux, avec les dimensions de ceux-ci. Mais ce mot ne comprend pas la situation réciproque de ces éléments les uns vis-à-vis des autres et leurs relations mutuelles, c'est-à-dire notamment les quantités de chacun d'eux et la façon dont ils sont liés et se pénètrent l'un l'autre.

Le terme texture s'applique au contraire à la construction (macroscopique et microscopique) de la margarine au moyen de ses composants, autrement dit à l'ensemble des liaisons générales internes.

Le terme consistance, celle-ci étant évidemment influencée par la texture sans lui être identique, comprend toutes les propriétés de la margarine telles que dureté, viscosité, plasticité, élasticité, extensibilité, résistance au brisement, à la coupe, adhérence, moulabilité, etc. C'est aussi l'ensemble des sensations résultant de la stimulation des récepteurs mécaniques et tactiles, situés essentiellement dans la cavité buccale et qui varient en fonction de la texture du produit (Beau, 1950; Bourne, 2002).

Dans les margarines tartinables on s'intéresse surtout à la notion de tartinabilité, ou facilité de la margarine à l'étalement. Cette notion est liée à la plasticité des solides. Elle est relative à la contrainte ou pression requise pour créer une distribution homogène du produit sur une surface et est l'inverse de la notion de dureté ou de fermeté. La tartinabilité peut être évaluée par diverses méthodes physiques ou par analyses sensorielles. Les instruments pour mesurer la tartinabilité furent développés dans les années 50. On distingue deux types d'instruments. Ceux qui mesurent la force nécessaire pour « extraire » l'échantillon à travers un ou plusieurs orifices et ceux où la mesure de la force nécessaire pour étaler l'échantillon avec un couteau est nécessaire. Dans ces deux types de techniques, l'échantillon subit une déformation rapide et brute comme c'est le cas lorsque le consommateur étale la margarine ou le beurre sur le pain (Aboke *et al.*, 2008).

### **I.2.2. Rhéologie**

Habituellement, le produit alimentaire est étudié surtout sous des aspects nutritionnels, d'une part et biochimiques, d'autre part, puisque la majeure partie des transformations qui se déroulent dans l'aliment au cours des opérations technologiques sont des opérations à caractère biochimique. On oublie très souvent que le produit alimentaire est aussi un matériau sur lequel il peut être intéressant de mesurer des propriétés mécaniques par des mesures rhéologiques (Scher, 2010).

La rhéologie, du grec rhé, couler, est la branche de la physique qui étudie la déformation et l'écoulement de la matière. La rhéologie s'applique à tous les types de matières, des gaz aux solides. La rhéologie est une science qui n'a que 70 ans, mais son histoire remonte à très loin.

Les sciences alimentaires font appel à la rhéologie pour déterminer la consistance des différents produits. Rhéologiquement parlant, la consistance comprend deux

composantes : la viscosité (« l'épaisseur », ce qui est peu glissant) et l'élasticité (la souplesse, la rigidité). Dans la pratique, la rhéologie comprend la mesure des flux, la caractérisation de l'écoulement et la détermination de la structure de la matière (Vignola, 2002).

Parmi les aliments que nous consommons, on trouve les produits semi solides. Ceux-ci montrent un comportement qui va d'un solide réel (qui casse) à celui d'un liquide réel (qui coule). C'est pour cette raison qu'ils sont appelés également produits semi liquides. On a l'exemple de la margarine. La consistance d'un produit semi solide peut varier entre un solide mou (l'exemple de la margarine) et un liquide visqueux (exemple du yaourt). Pour cela, son comportement propre est le plus souvent très complexe, exhibant ainsi des propriétés d'un solide et d'un liquide. A cet effet, l'étude de la structure et de la composition de l'aliment en permet la détermination (Terpstra, 2008).

En rhéologie, le cisaillement d'une substance est l'élément déterminant pour connaître son écoulement et sa structure. Pour étudier la viscosité d'une matière, le cisaillement doit induire un flux stationnaire de la matière. Pour qu'il y ait écoulement, il doit y avoir réorganisation et déformation des particules et rupture des liaisons dans la structure de la matière. Un certain nombre de matières présentent des propriétés visqueuses de même qu'élastiques; c'est à dire, elles emmagasinent une partie de l'énergie de déformation dans leur structure et en perdent une partie par l'écoulement: elles sont donc viscoélastiques; l'en existe de nombreux exemples dans les denrées alimentaires (Vignola, 2002).

La viscosité est un paramètre important de la qualité de la plupart des produits semi solides/liquides. La plasticité, la pseudo plasticité et la propriété de cisaillement sont des facteurs importants pour l'appréciation de la qualité de ces produits et l'étude de ces propriétés fait partie intégrante de la science de rhéologie (Bourne, 2002).

Intuitivement, il est clair que la valeur de la contrainte de cisaillement va en général croître avec la vitesse de cisaillement, mais que le rapport entre ces deux grandeurs va dépendre des propriétés du liquide considéré. Ce rapport de la contrainte à la vitesse de cisaillement est appelé coefficient de viscosité. Celle-ci étant la capacité d'un fluide à s'écouler, en mécanique des fluides. (Couarraze et Grossiord, 1983 ; Grossiord et

Quemada, 2001; Akobe *et al.*, 2008). La (Figure 4) donne un diagramme de classification des fluides et le comportement rhéologique de la margarine.

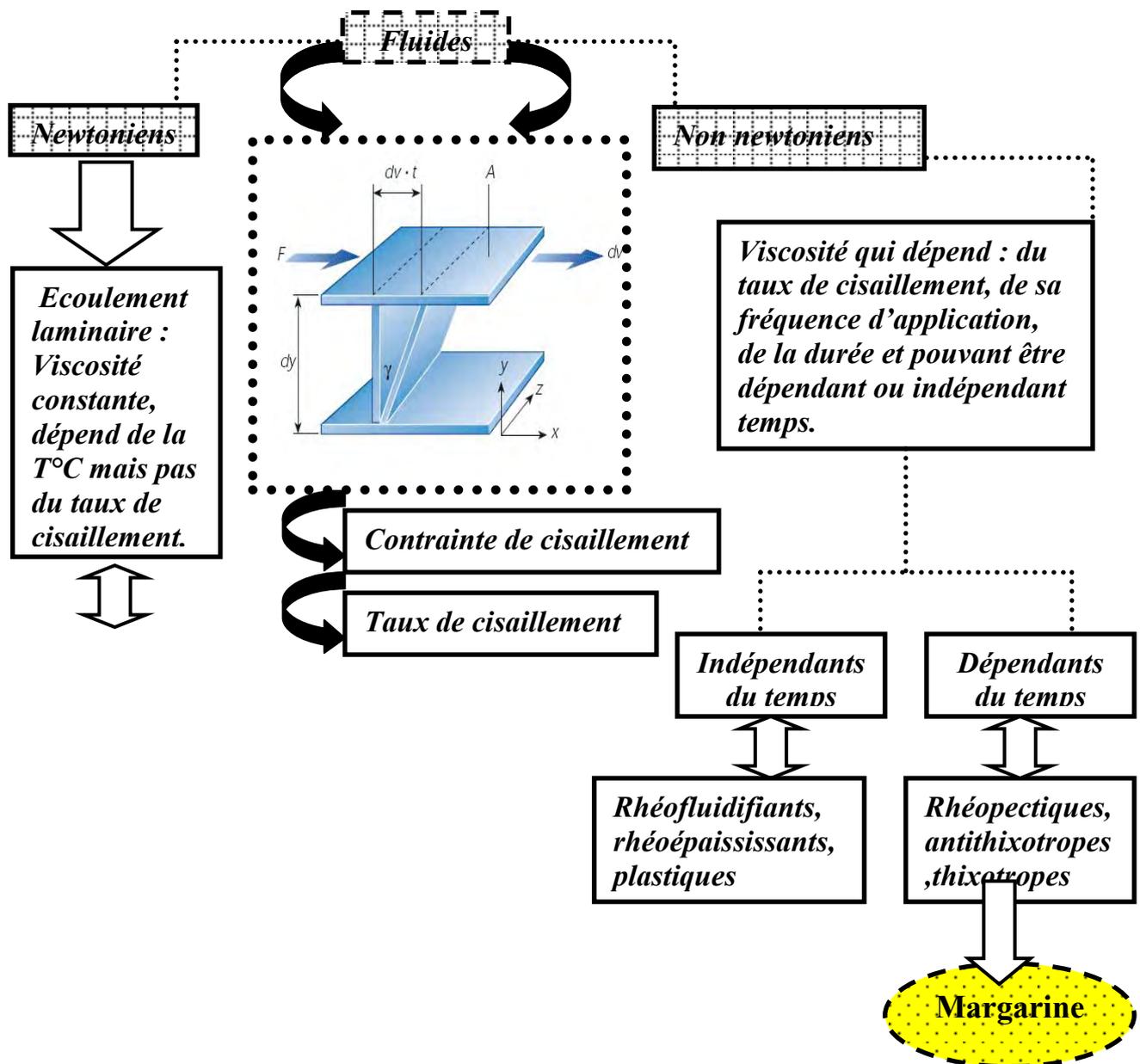


Figure 4: Diagramme de classification des fluides (Grossiord et Quemada, 2001).

*Chapitre II :*  
*Lipides et*  
*polymorphisme*

**II.1. Lipides****II.1.1. Lipides, corps gras, triglycérides et acides gras****II.1.1.1. Les lipides**

Alors que la plupart des familles de molécules de base du monde vivant sont définies par leur structures chimiques, les lipides, du grec *lipos*, graisse, sont caractérisés par une propriété physique : la solubilité. Les lipides évoquent assez souvent des dérivés acyls, mais strictement parlant ils englobent toutes les biomolécules solubles dans les solvants organiques. Ce sont des composés à solubilité nulle ou faible dans l'eau mais par contre élevée dans les solvants organiques non polaires (chloroforme, cyclohexane, éther éthylique). Cette propriété détermine les procédés particuliers d'extraction, de purification et de transformation devant être utilisée en technologie alimentaire. Les termes d'huiles, margarines, beurres, graisses, cires ne désignent que leur état physique liquide ou solide à la température ambiante (Brisson, 1982 ; Maghuine-Rogister, 2008 ; McKeon, 2008).

L'acte alimentaire est un comportement complexe résultant de l'intégration de paramètres physiologiques, hédoniques, culturels voire philosophiques. Les bases psychophysiques de la perception du contenu lipidique d'un aliment sont encore incertaines. La perception des lipides alimentaires est clairement multiparamétrique.

Il semble que les caractéristiques de texture ne rendent pas complètement compte des différences perçues concernant le goût du gras dans les aliments. L'emploi d'un épaississant pour augmenter la viscosité ne suffit pas à augmenter la sensation de gras perçue mais l'ajout d'une saveur améliore la sensibilité de la perception. Ainsi, la saveur est un trait supplémentaire de la perception du gras qui s'ajoute au profil général de la texture. Les travaux actuels indiquent qu'il existe, parallèlement à la texture et à l'olfaction, une dimension gustative au goût du gras (Louis-Sylvestre, 1999 ; Gaillard *et al.*, 2006).

Les lipides présents dans les aliments existent sous deux formes dont il convient de prendre conscience sur le plan nutritionnel :

- D'une part ils sont présents naturellement dans bon nombre d'aliments courants : ce sont **les corps gras invisibles** présents dans le lait, l'œuf, etc.

- D'autre part ils sont introduits dans les aliments lors de leur préparation et/ou consommation : ce sont les **corps gras ajoutés** appelés communément corps gras alimentaires : graisses, beurres et huiles (Siret, 2004).

### **II.1.1.2. Les corps gras**

Les corps gras possèdent des propriétés physiques, chimiques et physiologiques qui leur confèrent un rôle important aussi bien dans la nutrition humaine que dans la technologie alimentaire. Le succès de production des corps gras industriels réside dans la possibilité de manipulation de leur composition ; soit des propriétés de triglycérides composant un blend (mélange d'huiles) afin d'atteindre des propriétés physiques ou chimiques recherchées et prévenir, tant que possible, des changements indésirables pendant le process de fabrication et le stockage (Brisson, 1982 ; Heldman et Lund, 2007).

La dénomination des **corps gras alimentaires** ne dépend pas de leur origine (animale ou végétale), mais est établie sur la base de leur état (solide ou liquide) à la température ordinaire (25°C) :

- Les graisses sont les corps gras concrets (solides) à la température ordinaire (25°C) : c'est le cas des graisses d'origine animale (Température de fusion ( $T_f$ ) = 30°C) mais également le cas des corps gras végétaux appelés à tort « huiles » telle que l'huile de coprah végétaline ;
- Les huiles sont les corps gras fluides (liquides) à la température ordinaire (25°C) : les huiles courantes sont d'origine végétale (tournesol, olive, arachide) mais il existe des huiles de poissons ;
- Les beurres sont des corps gras dont la température de fusion est située aux environs de 25°C : le beurre est un concentré à 82% de matière grasse laitière, le beurre de cacao est également connu.

L'état concret ou fluide des corps gras dépend directement de la composition en acides gras de ces produits. Il existe au moins 50% d'AGS dans les graisses alors que les huiles renferment plus de 80% d'AGI (Siret, 2004).

### **II.1.1.3 Les triglycérides**

Les triglycérides sont des triesters des acides gras et du glycérol. Le glycérol est formé d'une chaîne de trois atomes de carbone comportant chacun un groupement hydroxyle

(-OH). Ces groupements hydroxyles entrent en réaction avec le groupement carboxyle (-COOH) des acides gras pour former des esters. Lorsqu'une molécule de glycérol est liée à trois molécules d'un même acide, le triglycéride formé est dit homogène ou monoacide. Dans le cas contraire, le triglycéride est dit mixte (Brisson, 1982 ; Ringuette, 1999) (Figure 5).

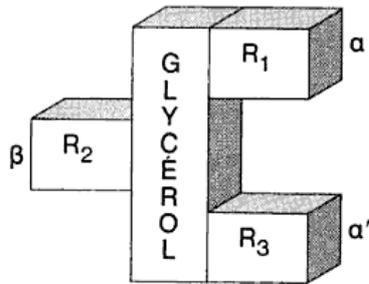


Figure 5: Schéma simplifié d'un triglycéride à gauche et sa formule générale à droite (où x, y et z représentent les chaînes d'acides gras) (Brisson, 1982 ; Ringuette, 1999).

#### II.1.1.4. Les acides gras

Les acides gras sont les principaux composés des huiles et des graisses alimentaires ainsi que des graisses de dépôt chez l'homme et les animaux. Ils sont constitués exclusivement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (Figure 6) . Le poids d'une molécule type d'acide gras est réparti entre ces trois éléments selon les proportions 76%, 12,7% et 11,3%. Les atomes de carbone sont reliés les uns aux autres pour former une chaîne dont la longueur varie de 4 à 30 atomes de carbone (Brisson, 1982).

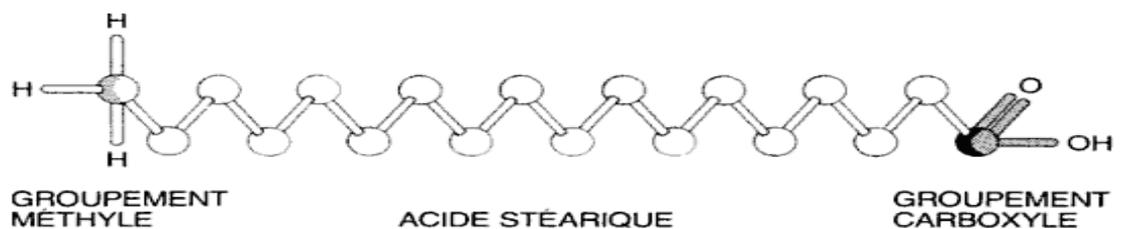


Figure 6: Schéma d'un acide gras ayant une chaîne de 18 atomes de carbone (exemple de l'acide stéarique) (Brisson, 1982).

#### II.1.2. Classification

La (Figure 7) donne une classification des corps gras d'après plusieurs auteurs.

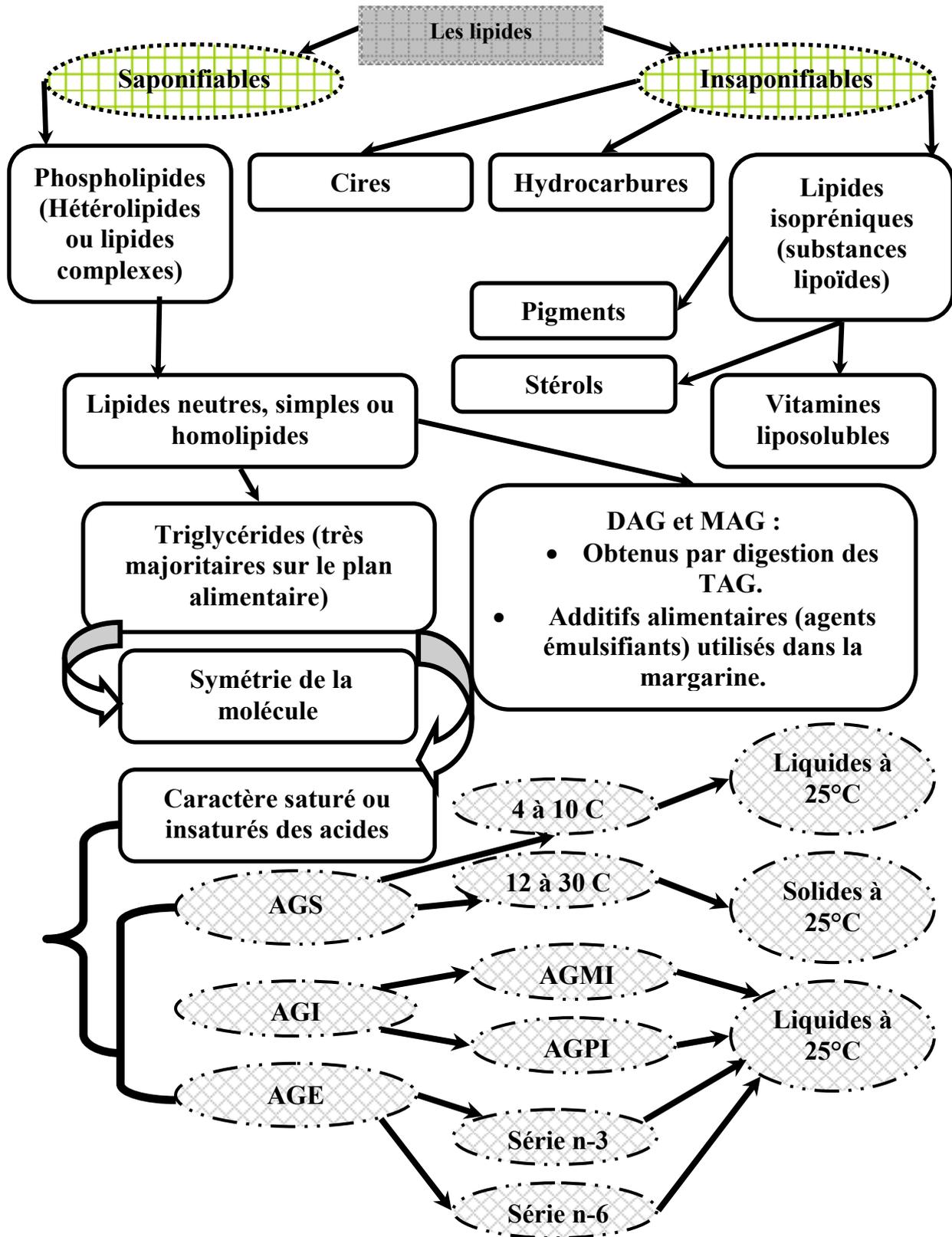


Figure 7: Schéma de classification des acides gras et triglycérides (Déroanne *et al.*, 1976 ; Cheftel et cheftel, 1977 ; Siret, 2004).

**II.2. Polymorphismes des lipides dans la margarine**

La tartinabilité caractéristique du beurre et de la margarine, c'est-à-dire la propriété d'être aisément déformé tout en supportant son propre poids, est expliquée par la structure à trois dimensions des cristaux de gras solides qui supportent une grande portion de gras liquide à l'intérieur (Ringuelette, 1999).

Dans de nombreux produits alimentaires, la matière grasse se trouve dans un état cristallisé ou semi-cristallisé aux températures de stockage ou d'utilisation. L'aptitude des acides gras saturés ou insaturés et de leurs dérivés obtenus avec le glycérol à cristalliser sous différentes formes cristallines est connu depuis fort longtemps en industrie agroalimentaire. La cristallisation de la matière grasse influence les propriétés rhéologiques et texturales des produits finis. De plus, les corps gras dans les produits alimentaires se présentent rarement sous forme d'un système monophasique mais sont plus souvent dispersés dans la matrice alimentaire soit sous forme d'une émulsion eau dans l'huile W/O (Water in Oil), ce qui est donc le cas de la margarine et du beurre, soit sous forme d'une émulsion huile dans l'eau O/W (Oil in Water), ce qui est le cas par exemple de la crème chantilly et les crèmes glacées (Bauer, 2005; Cansell, 2005).

Les lipides, représentés surtout par les triglycérides, sont présents dans la margarine et les autres corps gras sous forme de réseaux cristallins qui maintiennent des formes cristallines polymorphiques spécifiques, une morphologie cristalline optimale et des interactions particule-particule. Donc le contrôle des propriétés physiques des corps gras alimentaires vise les trois axes suivants :

- Le design moléculaire et la détermination de la structure cristalline des triglycérides, avec différentes répartitions des acides gras ;
- La solidification et la transformation des cristaux de triglycérides et
- Les propriétés rhéologiques et de texture qui sont principalement dominées par les réseaux cristallins des lipides (Sato, 1999).

Ainsi, le comportement de ces triglycérides influence profondément la microstructure et les propriétés physiques de ces produits. Le développement de la microstructure du corps gras solide à partir d'un liquide en fusion pour confectionner le produit à commercialiser telle la margarine ou le chocolat est représenté ci-dessous (Figure 8).

On voit clairement sur la figure l'impact des conditions initiales du process (processus) de fabrication (à l'intérieur de l'unité de production) et les conditions de stockage (à l'entrepôt, le magasin ou la maison) sur la structure, la texture et la qualité du produit fini (Himawan *et al.*, 2006).

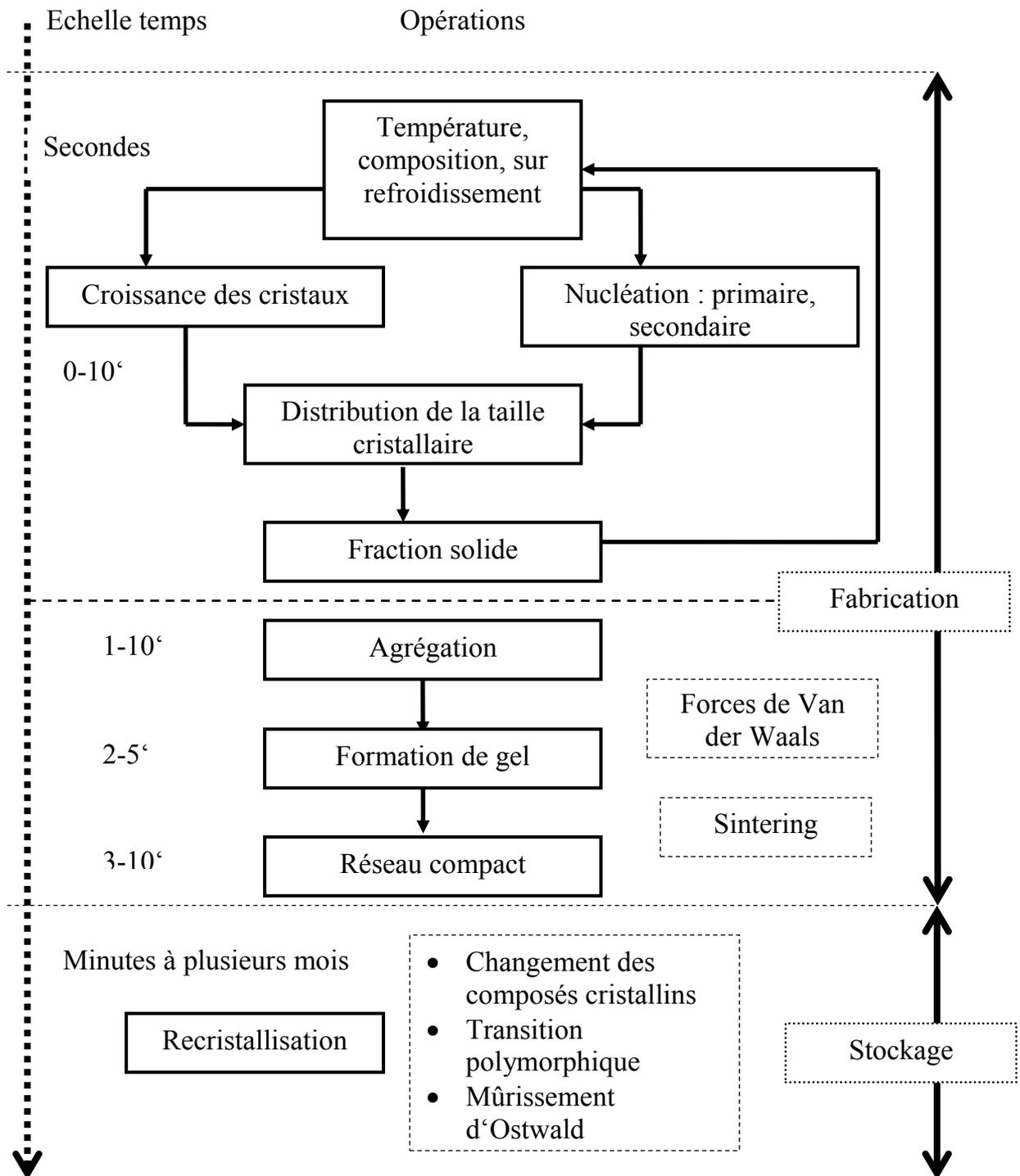


Figure 8 : Représentation schématique des processus impliqués dans la cristallisation et le stockage des lipides (Himawan *et al.*, 2006).

Une molécule à l'état solide peut exister :

- A l'état cristallin, caractérisé par des positions spatiales moyennes répétitives donnant lieu à l'existence d'un ordre à grande distance ( $> 1000 \text{ \AA}$ ) ;
- A l'état amorphe, caractérisé par l'absence d'organisation à grande distance et tout au plus un ordre local à courte distance ( $< 100 \text{ \AA}$ ).

Le **polymorphisme cristallin** est l'aptitude d'une molécule donnée à exister à l'état solide, suivant une même structure primaire (enchaînement atomique), sous différentes formes cristallines présentant les mêmes caractéristiques physico-chimiques en solution, à l'état fondu et bien sûr à l'état de vapeur (Bauer, 2004).

C'est à Klaproth qu'on peut attribuer la découverte du phénomène de polymorphisme, lorsqu'il a mis en évidence en 1788 l'existence des formes calcite et aragonite du carbonate de calcium. En 1987, la base de données cristallographique de Cambridge comptait 1 500 structures de polymorphes. Au 1<sup>er</sup> juin 2003, on comptait près de 9 384 structures de polymorphes répertoriées, ce qui représente environ 3% de tous les produits chimiques classés dans la base de données cristallographique de Cambridge. La forte croissance du nombre de polymorphes enregistrés cette dernière décennie prouve bien l'intérêt grandissant du polymorphisme, tant au niveau scientifique qu'au niveau industriel (Veesler *et al.*, 2003).

Les triglycérides, comme la plupart des composés à longues chaînes, peuvent exister sous différentes formes cristallines. Ce polymorphisme va se traduire par l'existence de plusieurs points de fusion pour un triglycéride donné. Beaucoup de triglycérides cristallisent sous trois variétés cristallines principales ( $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ ). Toutefois dans le cas des triglycérides mixtes saturés/insaturés, ce polymorphisme est particulièrement riche puisqu'à une même température certains d'entre eux se trouvent sous 6 à 7 formes différentes (Himawan *et al.*, 2006, Thivilliers, 2007).

L'existence de ce polymorphisme complexe résulte directement des différentes possibilités d'empilement des chaînes hydrocarbonées. Dans leur état de plus basse énergie, ces dernières sont sous forme de zig-zag plan, tous les groupements  $-CH_2$  étant en position trans les uns par rapport aux autres (Figure 9). Les interactions entre chaînes qui résultent des forces de dispersion s'exerçant à petite distance (Van der

Waals) provoquent leur empilement parallèle qui résulte, au niveau du cristal, en la formation de strates. Les modes d'empilements parallèles sont multiples, ce qui est à l'origine du polymorphisme des lipides (Ringette, 1999 ; Thivelliers, 2007).

L'arrangement latéral des triglycérides dans un plan perpendiculaire au sens des chaînes aliphatiques correspond à une unité de répétition appelée sous-cellule. La (Figure 9 (a) et (b)) montre les principales sous-cellules rencontrées qui décrivent l'organisation transversale des chaînes aliphatiques. Les sous-cellules les plus compactes correspondent à des chaînes dont les zig-zag plans sont soit perpendiculaires (sous-cellule orthorhombique, notée  $O^\perp$ ) soit parallèles (sous-cellule triclinique, notée  $T//$ ). La sous-cellule hexagonale (notée  $H$ ) fréquemment rencontrée est moins compacte et correspond à un désordre statistique autour des chaînes, proche de l'état de cristal liquide. Les différences de compacité de l'empilement des chaînes induisent des différences de stabilité, les variétés les plus compactes étant les plus stables. Pour les triglycérides, ces sous-cellules  $H$ ,  $O^\perp$ ,  $T//$  correspondent respectivement à des variétés cristallines notées  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$ , dans leur ordre de stabilité croissante (Figure 10) (Metin et Hartel, 2002).

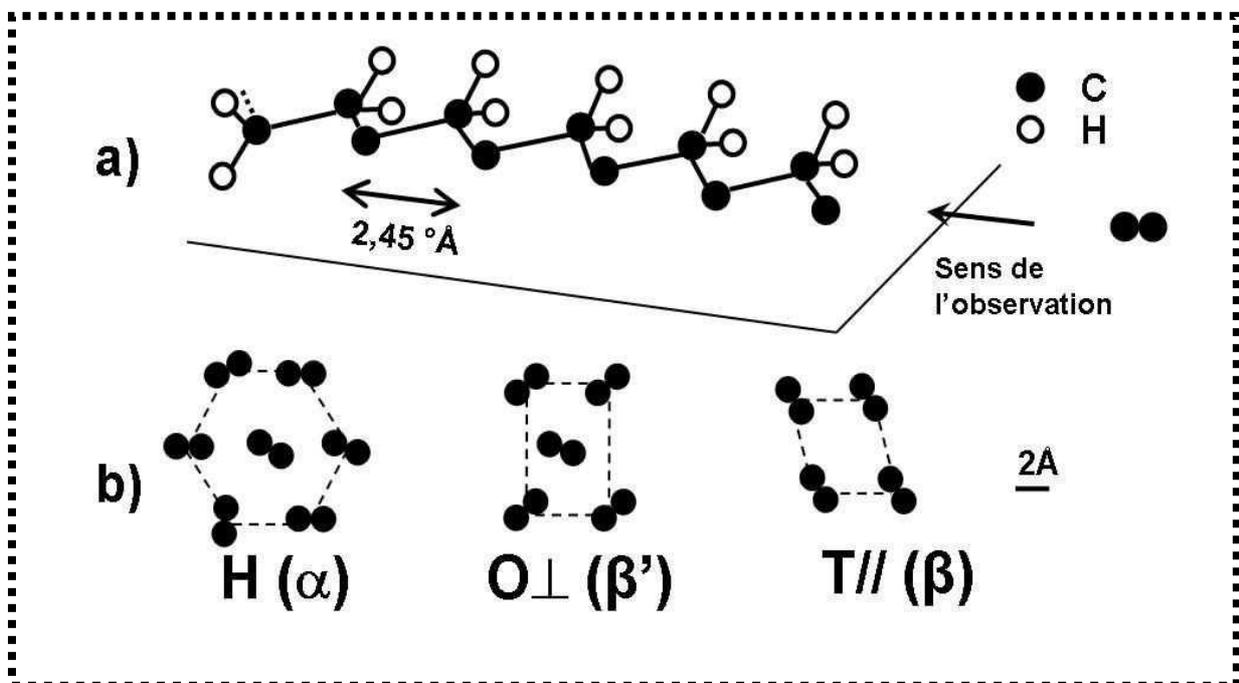
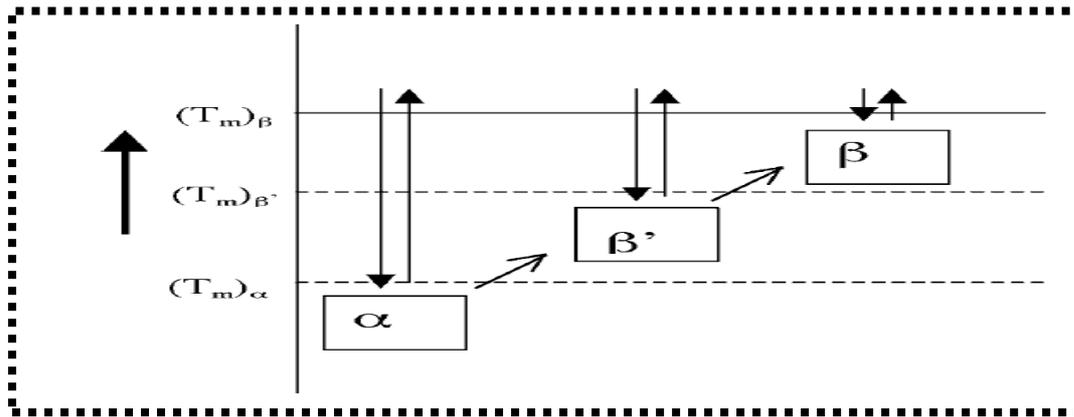


Figure 9: Crystallisation des triglycérides. Conformation à l'état de repos en zig-zag plan (a) et différentes possibilités d'arrangement latéral (b) (Thivilliers, 2007).



**Figure 10: Le polymorphisme monotropique des lipides (Metin et Hartel, 2002).**

$(T_m)_\alpha$  : Température de fusion  $\alpha$ ,  $(T_m)_{\beta'}$  : Température de fusion  $\beta'$ ,  $(T_m)_\beta$  : Température de fusion de  $\beta$ .

L'exemple qui nous intéresse ; où le contrôle de la cristallisation et du polymorphisme des TAG (triacylglycérols) joue un rôle important, est celui de la **margarine** (produit inventé en France aux environs de 1870). Les margarines sont préparés avec des huiles contenant principalement des acides gras en C18 ; elles consistent en un mélange de 2 ou plusieurs qualités d'huile partiellement ou complètement hydrogénée. Au moment de la fabrication, la graisse se présente sous forme de cristaux  $\beta'$  qui présentent en général une taille de l'ordre de  $5\mu\text{m}$ . Au cours de la conservation, une transformation polymorphique en forme  $\beta$  peut générer des cristaux d'une taille de l'ordre de  $100\mu\text{m}$  qui deviennent alors détectables dans la bouche. Là encore, l'adjonction de certains additifs comme le tristéarate de sorbitan ralentit la transformation  $\beta'$  en  $\beta$  par stabilisation des petits cristaux  $\beta'$  (Bauer, 2005).

Le polymorphisme des triglycérides dans les margarines peut exister sous deux formes principales, comme évoqué précédemment,  $\beta'$  et  $\beta$ . La forme  $\alpha$  ayant une durée de vie courte, celle-ci est quasiment introuvable dans le produit fini. Les cristaux de la forme  $\beta'$  sont les plus recherchés dans ce cas. Ils sont relativement petits et peuvent incorporer la majeure partie de la fraction huileuse liquide du réseau cristallin. Leur présence se manifeste par un **brillant éclatant et une surface lisse**, favorable à la texture d'une margarine tartinable, alors que les cristaux de la forme  $\beta$  ont tendance à croître ensemble en formant des agglomérats, ce qui donne une sensation d'une **texture sableuse** dans la bouche. En outre, ils incorporent mal la fraction huileuse liquide du réseau cristallin (Marangoni et Narine, 2002).

**\* Thermodynamique et cinétique du polymorphisme****La cristallisation et les transitions de phase**

Pour aborder le problème du polymorphisme et des transitions de phases, on peut dire d'emblée que parmi les différentes phases qui peuvent apparaître dans une solution de composition donnée, placée dans des conditions de température, de pression et de pH données, une seule correspond à l'énergie libre minimale du système. Seule cette phase est stable et on peut alors se demander pourquoi elle ne se forme pas la première. Déjà en 1897 Ostwald érigait en règle qu'un système chimique ne tendait pas directement vers l'état le plus stable, mais tendait plutôt vers l'état métastable qui lui était le plus voisin. Il existe de nombreux exemples qui satisfont à cette règle mais il y a aussi de nombreuses exceptions (Veesler *et al.*, 2003).

La fusion et la cristallisation diffèrent d'un polymorphe à l'autre puisque chaque structure cristalline possède une énergie libre de Gibbs différente. La cristallisation et la transformation des triglycérides polymorphes sont premièrement déterminées par la stabilité thermodynamique, exprimée par l'énergie libre de Gibbs (**G**) en fonction de la température (**T**). Il en résulte que les formes polymorphiques avec une grande valeur de (**G**) ont une grande solubilité et de faibles points de fusion. Il y a deux types de polymorphisme chez les glycérides : **énantiotrope** et **monotrope**. Dans plusieurs des cas, le polymorphisme des triglycérides est **monotrope** (Figure 11) (Ringuette, 1999).

Ainsi, chaque polymorphe (ou forme polymorphique) montre un unique point de fusion. Les aspects critiques de la cristallisation à la transformation sont influencés par ces conditions thermodynamiques. A cause de sa nature **monotrope**, la transformation polymorphe de la forme la moins stable vers la plus stable est irréversible en fonction du temps et de la température. La variété  $\alpha$  est obtenue généralement à la suite d'un refroidissement rapide alors que les formes  $\beta'$  et  $\beta$  seront obtenues par des refroidissements lents ou au réchauffement après fusion de la forme  $\alpha$ . Les triglycérides présentent un polymorphisme de type monotropique, ce qui signifie que les transitions entre variétés polymorphiques sont irréversibles et qu'elles se font toujours d'une variété moins stable vers une variété plus stable. Les variétés qui se forment au refroidissement sont celles qui ont le temps de cristalliser dans les

conditions opératoires. En général, plus une variété cristallise rapidement, moins elle est dense, moins son point de fusion est élevé, moins elle est stable (Figure11) et Figure12) (Ringuette, 1999 ; Thivilliers, 2007).

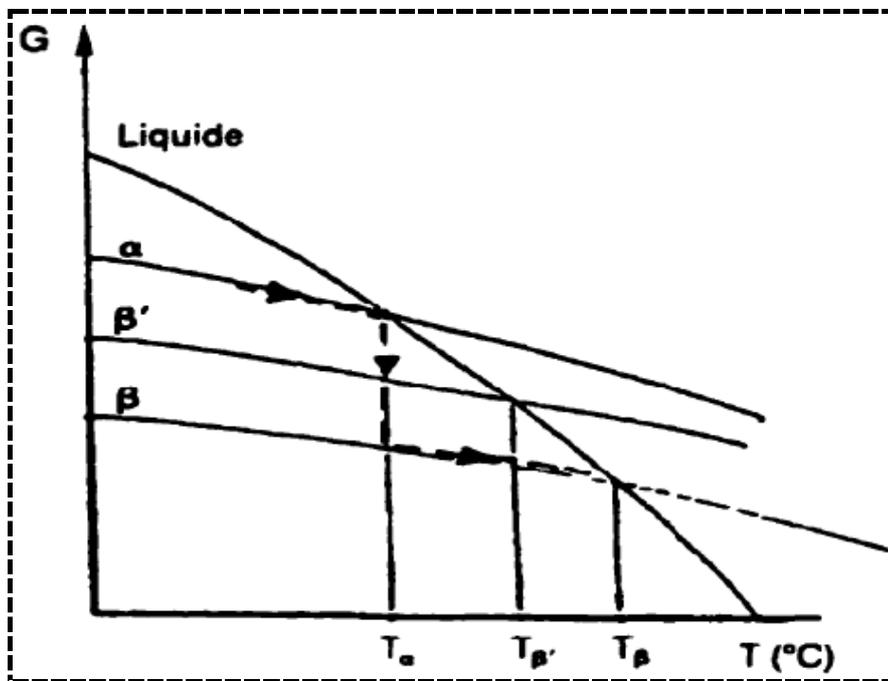


Figure 11: Diagramme représentant le monotropisme soit les variations d'enthalpies libres des trois variétés polymorphes α, β'et β et du liquide dont les températures de fusion seraient T<sub>α</sub>, T<sub>β'</sub>et T<sub>β</sub> (Ringuette, 1999).

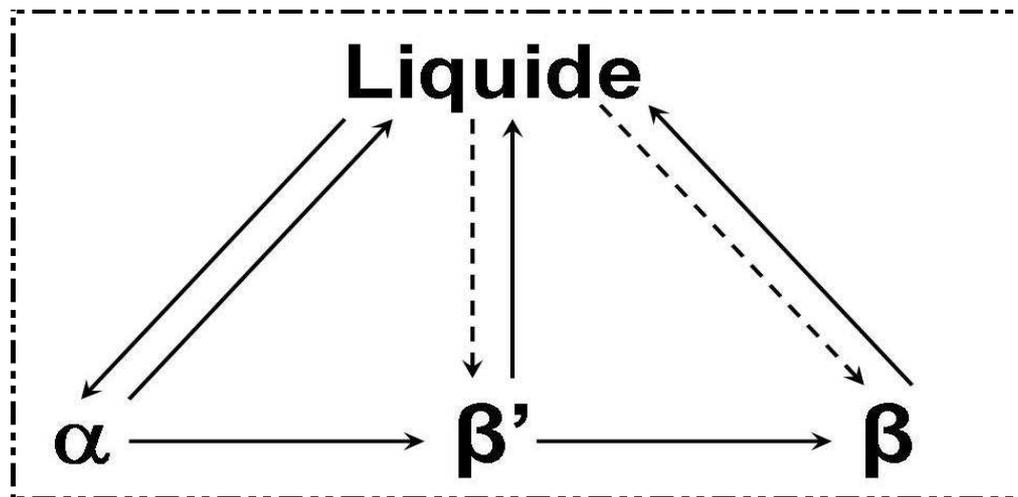


Figure 12: Transitions polymorphiques des triglycérides. Les pointillés indiquent la possibilité d'une cristallisation directe, mais plus lente en une autre forme que la forme α (Thivilliers, 2007).

Il y a divers aspects de la cristallisation des triglycérides qui la rend unique par rapport aux autres composés alimentaires (l'eau, les sucres, les sels, etc) (Figure 14). Ceci est

relié à la composition moléculaire complexe des lipides naturels et l'orientation des molécules de triglycérides (Figure 13) (Metin et Hartel, 2002).

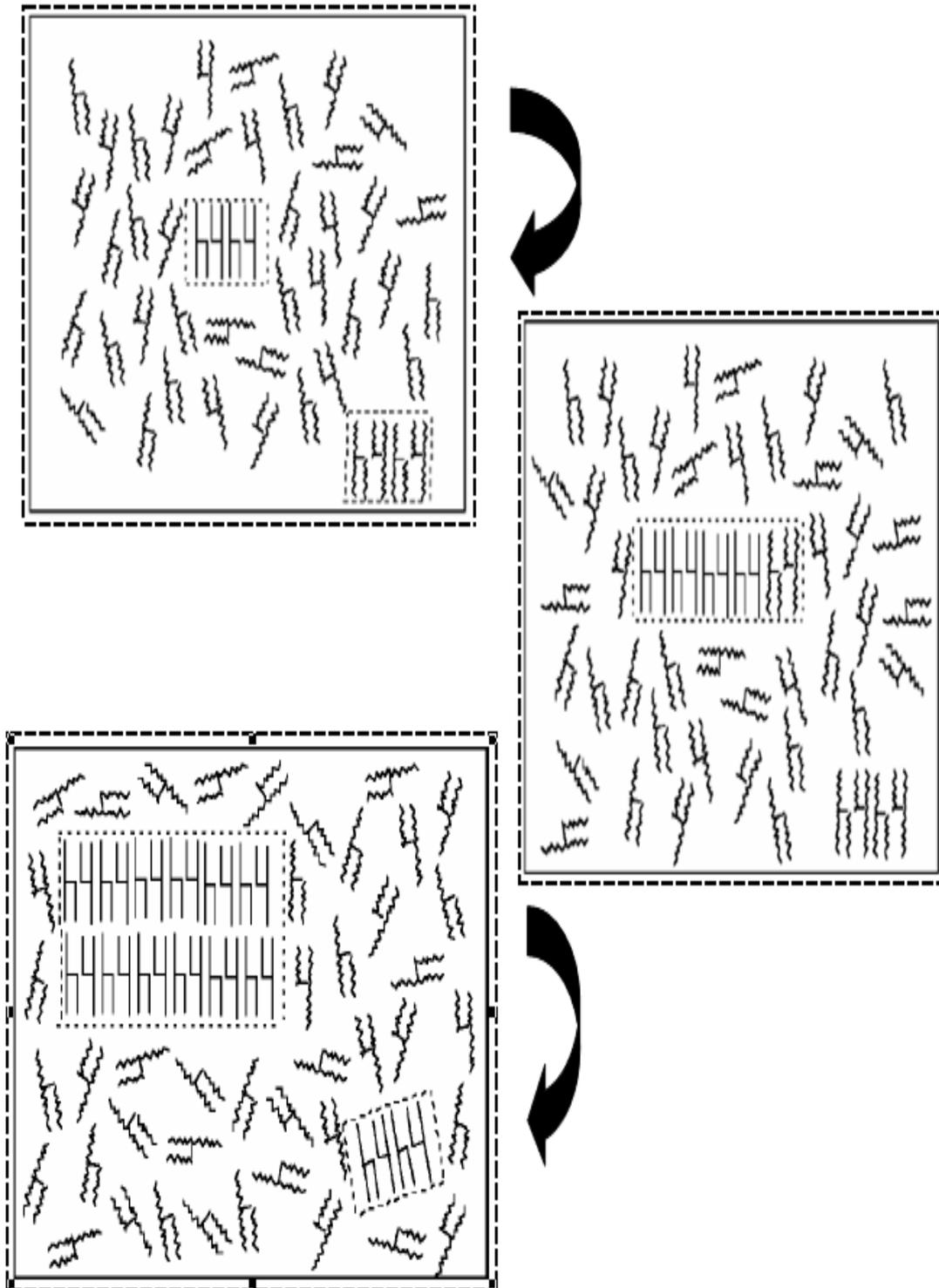


Figure 13: Schéma du mécanisme proposé pour la nucléation des triglycérides ; les triglycérides linéaire dans la figure représentent les triglycérides cristallisés, alors que le reste des molécules représentent les triglycérides à l'état liquide (Metin et Hartel, 2002).

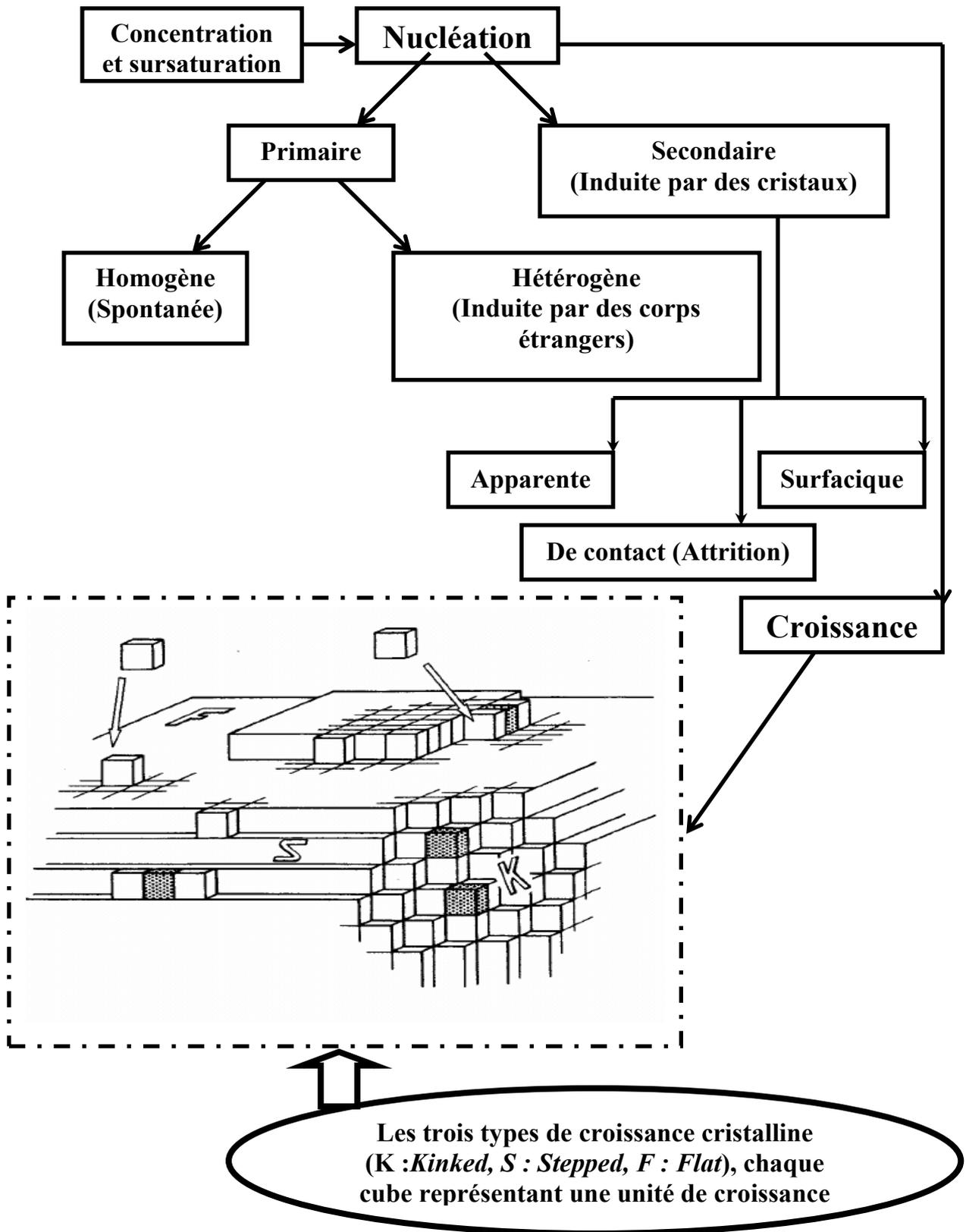


Figure 14: Schéma général de la cristallisation à l'origine de la formation du réseau cristallin formé par les triglycérides (Puel et al., 2005 ; Calvignac, 2009 ; De Graef, 2009).

*Chapitre III :*  
*Méthodes*  
*d'analyse*

**Préambule**

La plupart des aliments sont de structures physico-chimiques complexes et de ce fait les propriétés qui en découlent couvrent un large éventail, allant de fluides (newtoniens ou non) aux systèmes polydisperses les plus divers et complexes, avec des caractéristiques de semi-solides (voir chapitre I sur la texture et la rhéologie). Il existe une relation directe entre la composition chimique (ou biochimique) de l'aliment, ses propriétés physiques et structurales et les propriétés physiques ou mécaniques qui en résultent. Cette relation est présentée en (Figure 15) (deMan, 1999).

L'évaluation de la qualité des produits alimentaires nécessite un contrôle régulier de leurs caractéristiques organoleptiques. Si l'analyse sensorielle est le passage obligé pour obtenir de telles informations, elle s'avère lourde au quotidien et l'industrie cherche plutôt à mettre en place des méthodes de mesures instrumentales plus simples d'emploi, qui puissent fournir des données corrélées à l'analyse sensorielle. Dans ce contexte, la texture tient une place particulière. En effet, elle joue un rôle important dans la description sensorielle des produits alimentaires et son évaluation qualitative se relie parfois mal aux mesures instrumentales (Lahlou, 1999).

La demande des consommateurs, la forte compétition entre les industries agroalimentaires, les législations gouvernementales et les instances internationales pour la normalisation justifient le besoin d'analyse du produit et de ses différents ingrédients, dont la margarine en toute évidence (Hui *et al.*, 2006).

Le domaine des corps gras et donc la margarine s'intéresse à une large panoplie de méthodes, d'approches et d'analyses qui ont des objectifs aussi distincts les uns que les autres. Cette importance vient du fait que ce produit est commercialisé et est sujet à l'exportation, ainsi les contrats de vente peuvent le pénaliser si celui-ci ne répond pas à un critère en particulier, en relation avec l'une de ses propriétés structurales ou de composition. Dans ce cas des standards ont été établis permettant aux deux parties de la transaction, le vendeur et l'acheteur, de le contrôler avec les mêmes méthodes analytiques à adopter, parmi ces standards l'American Oil Chemists' Society (AOCS) originaire de la Cotton Products Analysts (Gunstone *et al.*, 2007).

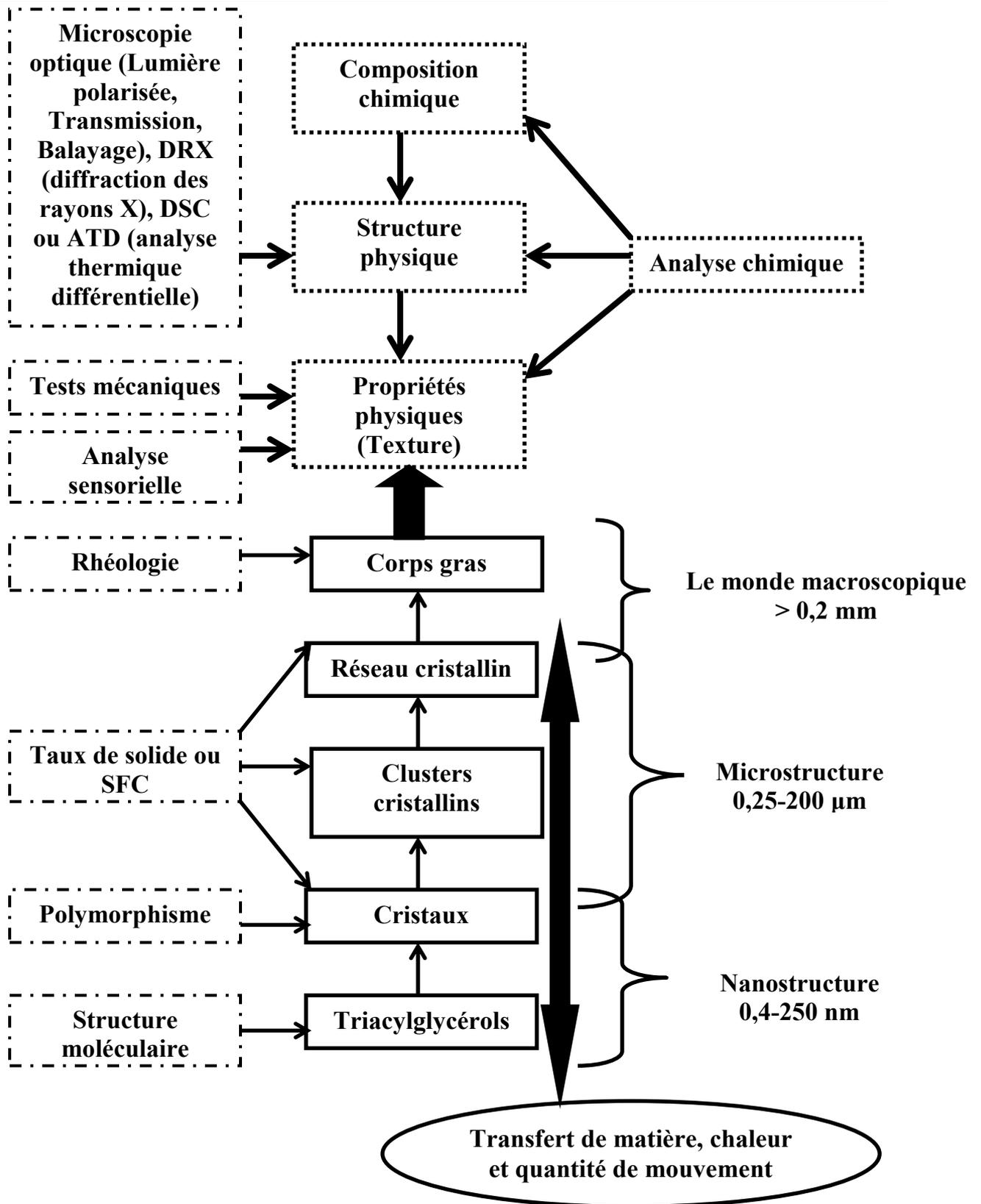


Figure 15: Schéma récapitulatif des interactions entre les méthodes d'analyse, la texture et les paramètres la représentant dans la margarine et les corps gras en général (deMan, 1999 ; De Graef, 2009).

La texture des corps gras est définie par un nombre de facteurs, incluant la teneur en solide, la composition en acides gras et en triglycérides, le comportement polymorphique des cristaux de triglycérides, la taille et la forme des cristaux, la nature du réseau cristallin, le traitement mécanique et l'histoire thermique du produit. Beaucoup de ces facteurs interagissent, rendant difficile d'établir l'effet d'un facteur indépendamment des autres (Marangoni et Narine, 2002).

Il existe des méthodes directes de mesure de la texture, représentés par les tests mécaniques et rhéologiques, pénétrométrie et rhéométrie, des méthodes également indirectes, utilisées surtout pour l'étude du phénomène de cristallisation ; on trouve ainsi les méthodes physiques non destructives dont la DRX (Diffraction des Rayons X), les méthodes optiques dont la MEB (Microscopie Électronique à Balayage) et la MLP (Microscopie à Lumière Polarisée), les méthodes thermiques dont l'ATD (Analyse Thermique Différentielle) ou DSC.

Et comme chaque produit issu d'un procédé industriel, celui-ci est soumis à des analyses attestant de sa stabilité. Dans le cas de la margarine et des huiles, on s'intéresse surtout à la stabilité oxydative ; ceci étant réalisé grâce à l'estimation des indices de qualité (indices d'iode, acide et peroxyde) qui reposent sur des méthodes physico-chimiques et le test au rancimat (test d'accélération de l'oxydation). L'analyse de sa composition est également de vigueur, surtout en ce qui concerne le taux de solide ou SFC (Solid Fat Content) par RMNp (Résonance Magnétique Nucléaire pulsée), la composition en acide gras et triglycérides par les méthodes chromatographiques : CPG, HPLC et GC/MS.

### **III.1. Méthodes d'étude indirectes**

#### **III.1.1. La diffraction des rayons X (DRX)**

##### **III.1.1.1. Les rayons X**

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1Å (limite des rayons  $\gamma$ ) à 100Å (limite de

l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV (Figure 16) (Rousseau et Gibaud, 2007).

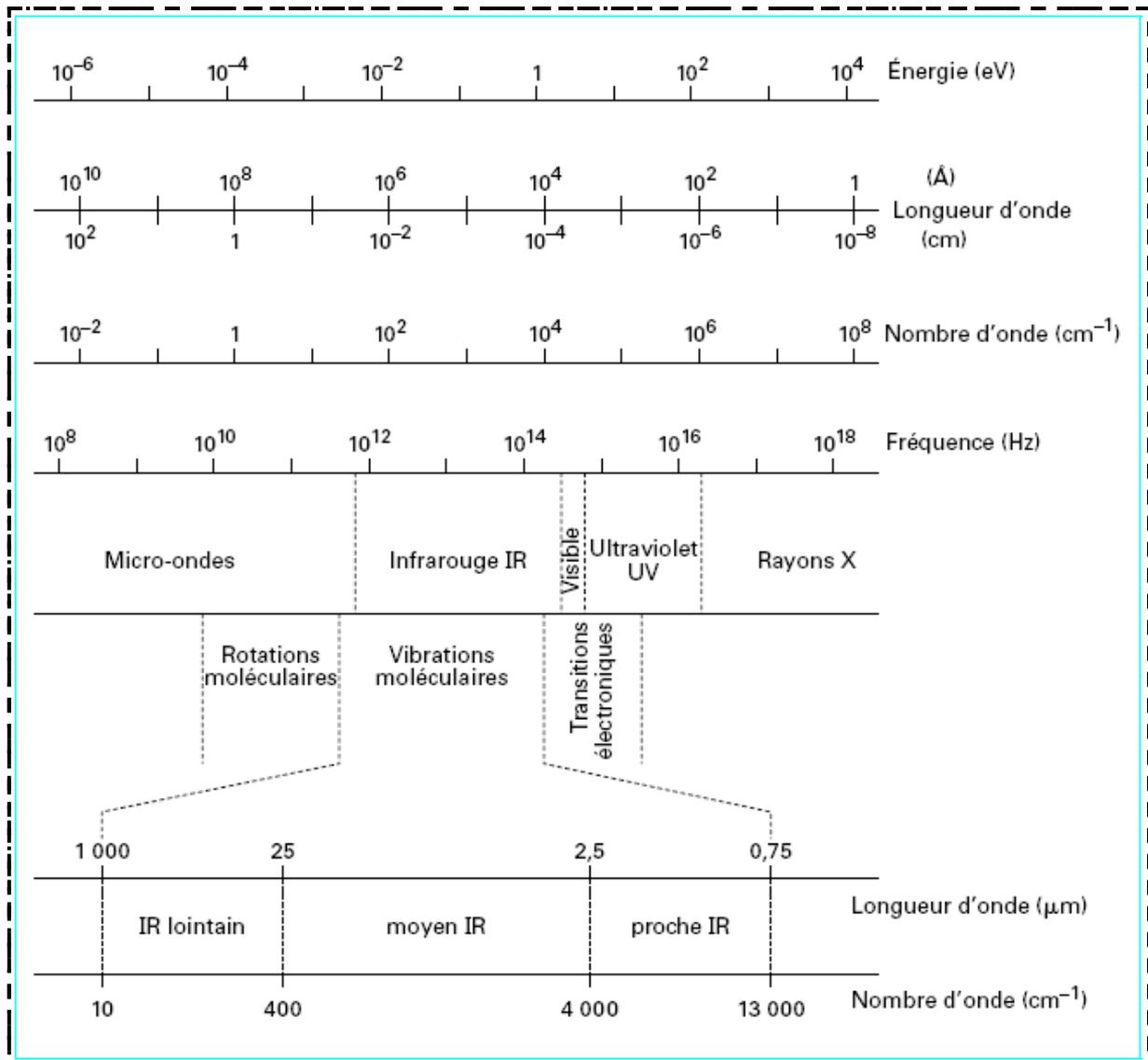
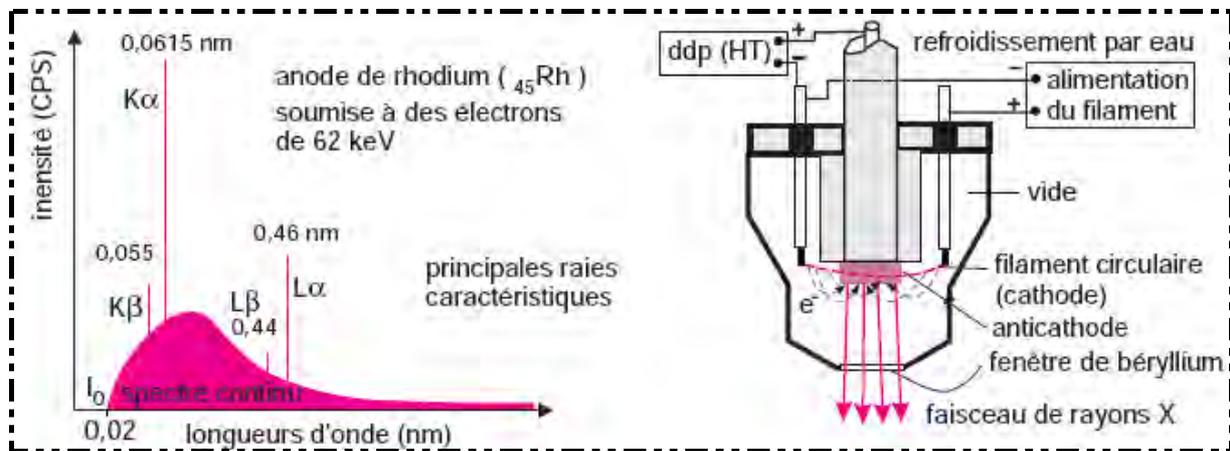


Figure 16: Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique (Dalibart et Servant, 2000).

### III.1.1.2. Production des rayons X

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques, l'**anticathode**. Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons, accéléré par une ddp (différence de potentiel) pouvant atteindre 100 kV, frappe la cible d'un métal de numéro atomique compris entre 25 et 75. Celle-ci devient la source de rayons

**X primaires.** Le spectre d'émission comporte une partie continue (rayonnement blanc, dit de freinage), dû aux électrons ralentis dans la cible et des radiations de fluorescence, très intenses, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques du matériau de l'anode (Figure 17) (Dalibart et Servant, 2000; Rousseau et Gibaud, 2007).



**Figure 17: Spectre d'émission X d'une anticathode (à gauche) et schéma d'un tube à rayons X (à droite) (Rouessac et Rouessac, 2004).**

En (Figure 17) on distingue le spectre continu et le spectre de raies de l'anode. La partie continue de ce rayonnement qui dépend de la tension appliquée, est utile pour les applications nécessitant des puissances élevées. En revanche ce sont les raies, isolées au moyen de filtres, qui sont exploitées pour constituer les sources monochromatiques. Le refroidissement par eau est indispensable si le tube est de forte puissance (1-4 kW), ce qui n'est pas nécessaire pour les tubes de quelques watts des appareils de routine (Rouessac et Rouessac, 2004).

### III.1.1.3. La diffraction des rayons X

La méthode la plus couramment employée, la plus puissante et la plus connue pour l'étude de la structure atomique est la **diffraction**. Des électrons sont employés pour examiner la structure dans les sections minces du matériel ou près d'une surface du matériau, tandis que les rayons X et les neutrons sont les sondes de choix pour examiner la phase volumique. Des rayons X sont normalement employés parce que les instruments de laboratoire sont facilement disponibles chez divers fabricants (Copley, 2001).

Ainsi, la diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation cristalline (Brundle *et al.*, 1992).

C'est ainsi que la diffraction des rayons X est devenue un outil indispensable, complémentaire de la résonance magnétique nucléaire, pour la connaissance des grosses et très grosses molécules. Pour ne donner qu'un exemple, c'est grâce aux clichés de diffraction des rayons X qu'a été démontrée l'existence de la double hélice de l'ADN (acide désoxyribonucléique). La définition du milieu cristallin se faisait autrefois à partir de **propriétés macroscopiques** et l'on en déduisait que les cristaux devaient nécessairement avoir une organisation périodique à l'échelon microscopique. La découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux par Von Laue, Friedrich et Knipping en 1912 a apporté la démonstration directe de cette organisation périodique. La cristallographie est maintenant exposée à partir d'une définition **microscopique** d'où les propriétés macroscopiques se déduisent ensuite. Cette dualité entre propriétés macroscopiques et microscopiques est l'une des caractéristiques les plus importantes et les plus spectaculaires du milieu cristallin. Il faut ajouter que la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux a été immédiatement suivie, en 1914, de la première détermination d'une structure cristalline par Bragg (Authier, 1993).

Plusieurs techniques ont permis l'étude du polymorphisme des lipides : spectroscopie infrarouge ou Raman, analyse thermique différentielle (ATD), résonance magnétique nucléaire. Mais la méthode la plus puissante est la technique de diffraction des rayons X. C'est en effet la seule qui, à une température donnée, mène directement à l'arrangement spatial des atomes plutôt qu'à leurs mouvements (spectroscopies) ou à l'énergie libérée lors des changements de phase (ATD). A l'état solide, l'analyse par diffraction des rayons X des lipides fournit donc généralement deux séries de raies correspondantes aux arrangements transversaux (petites distances) et longitudinales (grandes distances) (Ringuelette, 1999).

#### **III.1.1.4. La loi de Bragg**

En 1912, W.L. Bragg développa une simple relation pour expliquer comment la diffraction relie les positions relatives des points objets dans l'espace. Pour avoir la loi de diffraction de Bragg, nous devons d'abord simplifier notre modèle conceptuel de diffraction et se figurer les points lattice dans le cristal comme des plans parallèles. L'empilement d'un ensemble de plans se reflétant à des intervalles réguliers espacés

d'une distance ( $d$ ) crée un modèle simple de crystal unidimensionnel (Figure 18) (Van Holde *et al.*, 2006).

Chaque atome diffuse les rayons X incidents. Ces rayons diffusés par les divers plans atomiques interagissent les uns avec les autres. Ces plans, tel que montré (Figure 18), agissent donc comme un réseau de diffraction pour ce type de rayonnement, ce qui permet de mesurer les distances interplanaires selon la relation de **Bragg** (Ringuette, 1999).

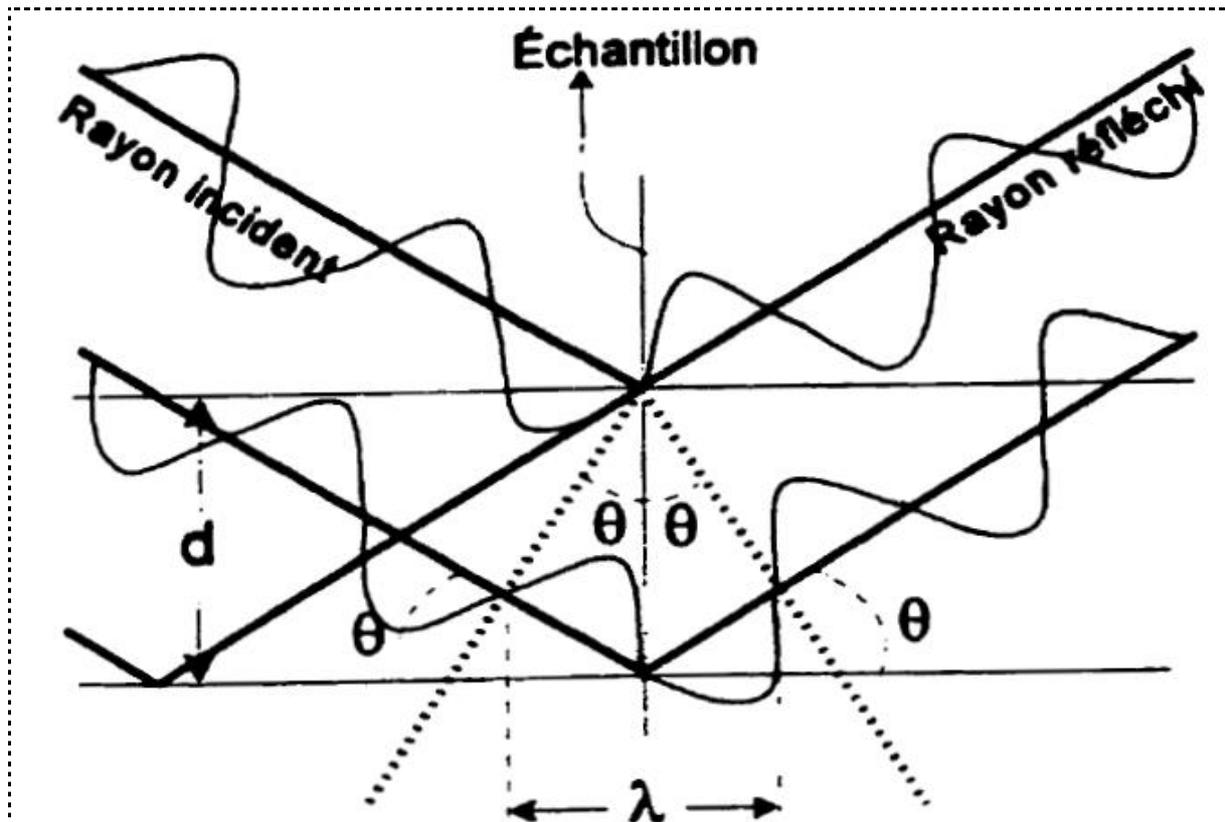


Figure 18: représentation schématique de la géométrie de la diffraction menant à la loi de Bragg (Ringuette, 1999).

$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

$n$  : Plan cristallographique,  $d$  : Distance entre deux plans parallèles,  $\lambda$  : longueur d'onde du rayon incident,  $\theta$  : angle entre le plan cristallographique et le rayon incident.

### **III.1.2. L'analyse calorimétrique différentielle ou DSC (Differential Scanning Calorimetry)**

#### **III.1.2.1. Importance de la technique**

Les techniques d'analyse thermique (thermogravimétrie, dilatométrie, thermomécanique, thermo-optique ou calorimétrie) sont adaptées pour la caractérisation du comportement de matériaux liquides, solides cristallins ou amorphes, soumis à une variation de température dans une ambiance contrôlée. Le principe de ce groupe de techniques est basé sur la détermination, en fonction de la température, de paramètres physiques tels que masse, volume, capacité thermique, propriétés spectromécaniques ou autres propriétés structurales. La microcalorimétrie différentielle en programmation linéaire de température ou, en anglais, « **Differential Scanning Calorimetry** » (DSC) est une des techniques d'analyse thermique les plus utilisées pour la caractérisation de changement d'état, de phase ou de structure d'ingrédients alimentaires (eau, lipides, sucres, protéines, polysaccharides...). Son utilisation en sciences et technologies alimentaires constituant une aide dans le choix de paramètres en vue d'une meilleure maîtrise de certains procédés de transformation ou de conservation (Relkin, 2006).

La mesure de la chaleur de fusion des lipides plutôt que sa dilatation thermique semble prometteuse afin de déterminer le contenu en solides (SFC), ainsi des méthodes ont été développées pour la mesure des teneurs en solides des graisses végétales et animales par analyse thermique différentielle à balayage (DSC), dans la recherche d'une méthode moins longue pour déterminer le contenu en lipides de solides. À l'origine, elle semblait être un choix idéal parce qu'elle mesure le changement d'absorption de la chaleur en fonction de la température de l'échantillon et programmée à différentes températures, afin d'enregistrer un profil de fusion d'un échantillon lors du passage par divers états cristallins ; du solide au liquide (O'Brian, 2009).

Les méthodes d'analyse thermiques fréquemment utilisées pour étudier les comportements de phases des corps gras et de leurs mélanges sont difficiles à interpréter sans les données en diffraction des rayons X. Celles-ci donnent un spectre de diffraction caractéristique de l'empilement de la phase cristalline et permet de

connaître à une température donnée, les formes cristallines présentes. Les analyses thermiques DSC et autres sont des méthodes dynamiques qui permettent de mesurer les changements de capacité calorifique en fonction de la température, changements qui peuvent être reliés à des changements de phase liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide mais sans nous permettre de connaître quelle forme cristalline est présente. Il est donc important de combiner ces deux techniques pour observer les formes polymorphes et leurs transitions (Ringuette, 1999).

L'analyse thermique différentielle est utilisée pour obtenir un thermogramme dynamique, à partir duquel est calculé la  $T_f$  (Température de fusion). Selon la convention adoptée pour les variations de capacité thermique, le flux de chaleur est compté **positivement** pour une réaction de l'échantillon nécessitant un apport de chaleur (**réaction endothermique**), et le pic de réaction correspondante est représenté **vers le haut**. Certains constructeurs adoptent la convention inverse, où le pic correspondant à une réaction endothermique est dirigé vers le bas (Toro-Vazquez *et al.*, 2001; Relkin, 2006).

### **III.1.2.2. Comportement de la matière grasse émulsionnée (cas de la margarine)**

Utilisée en programmation linéaire de température, la DSC permet la détermination des domaines de température et des chaleurs de fusion-cristallisation ou de transformations polymorphiques des lipides. En mode isotherme, la DSC permet l'étude des cinétiques de transformation à une température donnée. La DSC est utilisée, depuis plusieurs décennies, pour la caractérisation de paramètres thermodynamiques de transition de phase de lipides purs ou en mélanges. Le comportement thermique des lipides est fortement lié à la structure chimique de leurs constituants (composition en acides gras, longueur de la chaîne hydrocarbonée, position et degré d'insaturation...). Les lipides cristallisent selon 3 classes principales de polymorphes ( $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ ) qui sont généralement classées dans l'ordre croissant des valeurs de leurs paramètres calorimétriques de fusion-cristallisation. De nombreux aliments se présentent sous forme d'émulsions eau-dans-huile (beurre, **margarine**) ou huile-dans-eau (lait entier, sauce, mayonnaise, crèmes glacées). Le comportement thermique de la matière grasse incorporée dans des émulsions est différent de celui observé dans la matière grasse non émulsionnée. Ainsi, dans les mêmes conditions

d'analyse (masse et historique thermique), le comportement de la matière grasse émulsionnée diffère de celui de la matière grasse en phase continue. Cette différence se traduit par une chute importante de la température de début de cristallisation (dont la valeur dépend de divers facteurs tel que la taille des gouttelettes dispersées) et par la modification des mécanismes de nucléation et croissance des cristaux (Reklin, 2006).

### **III.1.3. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dont les premiers travaux, vers 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell, est très vite devenue une méthode spectroscopique polyvalente irremplaçable dans divers secteurs de la chimie et de la biologie. La RMN permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, mais c'est surtout dans ce dernier domaine qu'elle fait preuve de toute sa puissance (Rouessac et Rouessac, 2004).

La résonance magnétique nucléaire résulte de l'absorption de l'énergie par un noyau changeant son orientation de spin dans un champ magnétique. Les protons sont les noyaux le plus généralement étudiés, et leur spectre de résonance est caractéristique des divers groupes dans la molécule. La RMN du proton est une technique analytique valable. La RMN moderne va bien au-delà de l'analyse des groupes (Van Holde, 2006).

#### **III.1.3.1. Base théorique**

En RMN, on s'intéresse au spin des noyaux des atomes, à chacun desquels est associé un moment magnétique (i.e. une sorte de petit aimant). Ces spins sont placés dans un champ magnétique statique intense qui permet d'orienter une partie d'entre eux selon la direction du champ (on parle d'aimantation). Cette aimantation « tourne » autour de  $B_0$  avec une fréquence qui est décrite par l'équation de Larmor :

$$\omega = \gamma (1 - \sigma) B_0$$

Avec

$\omega$ : la fréquence de Larmor (en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\gamma$  le rapport gyromagnétique ( $\text{rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (qui dépend des noyaux observés),  $\sigma$  une constante d'écran et  $B_0$  (T) l'intensité du champ magnétique statique (Le Feunteun, 2007).

La RMN tire donc des informations de l'interaction qui peut apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on le soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant. Un noyau isolé dont le nombre de spin n'est pas nul se comporte comme un petit aimant de moment magnétique  $m$  ( $J.T^{-1}$ ) tel que :

$$\mu = g \cdot I$$

Ce moment magnétique nucléaire  $\mu$  est représenté par un vecteur colinéaire à  $I$ , de même sens ou de sens opposé, suivant le signe de  $g$  qui est appelé rapport magnétogyrique (on le désigne aussi par la constante gyromagnétique) (Figure 19) (Rouessac et Rouessac, 2004).

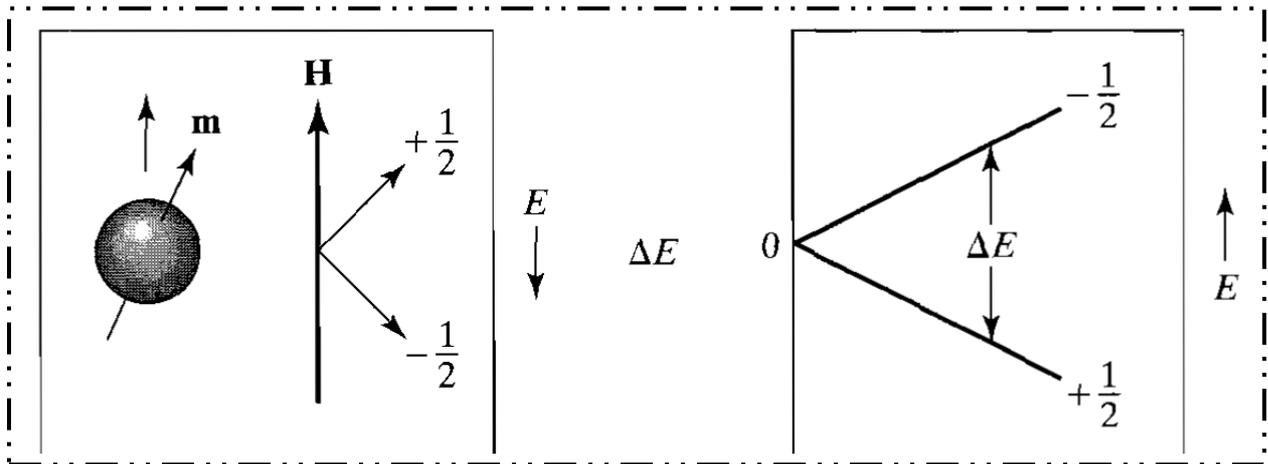
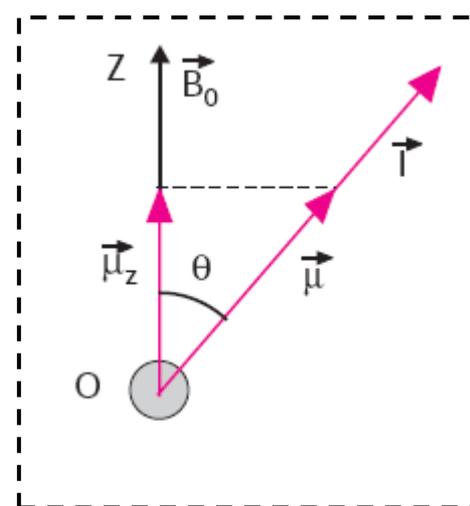


Figure 19: Orientation du spin dans un champ magnétique (Van Hold *et al.*, 2006).



Selon Rouessac et Rouessac (2004), si on soumet un noyau ayant un spin non nul, que l'on imagine comme une sorte d'aiguille aimantée microscopique, à un champ d'induction magnétique  $B_0$  faisant un angle  $\theta$  quelconque avec le vecteur spin, il apparaît un couple entre  $B_0$  et  $\mu$  qui modifie l'énergie potentielle  $E$  du noyau. En appelant  $\mu_z$  la projection de  $\mu$  sur l'axe OZ, dirigé dans le sens de  $B_0$ , on aura :

$$\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \text{ soit } E = -\mu \cos(\theta) \cdot B_0$$

**III.1.3.2. Importance de la RMN pulsée dans la margarine et les autres corps gras**

La spectroscopie RMN est employée de deux manières dans l'étude des corps gras. Avec les instruments à basse résolution, il est possible de déterminer la proportion de liquide et de solide dans le corps gras et le contenu de l'huile dans une graine. Des spectromètres à haute résolution, d'une part, sont utilisés pour examiner principalement des solutions et pour fournir des informations sur le corps dissous. Différemment à la RMN haute résolution, la RMN large bande ne distingue pas parmi les noyaux d'hydrogène dans les différents environnements atomiques. Deux techniques peuvent être utilisées, à savoir la RMN large-ligne et la RMN pulsée, toutes les deux distinguent les atomes d'hydrogène dans les environnements liquides et solides. De nos jours, la technique la plus employée couramment est la RMN pulsée. En employant cette technique, une mesure liée à tout le nombre de noyaux d'hydrogène est suivie d'une deuxième mesure après 70  $\mu$ s pour déterminer seulement les noyaux d'hydrogène dans l'environnement liquide. Cette détermination est due au fait que les signaux pour les noyaux d'hydrogène des triacylglycérols à l'état solide se délabrent beaucoup plus rapidement (moins de 1% restent après 70  $\mu$ s) que ceux dans un environnement liquide (qui exigent environ 10000  $\mu$ s). Ces mesures n'ont besoin que d'environ 6 secondes et sont employées d'habitude pour l'étude de la margarine et d'autres corps gras (beurre de cacao et autres). Cependant, bien que la mesure soit si rapide, à force d'utilisation prolongée elle peut avoir un effet temporisant. Si cela n'est pas maîtrisé, les résultats ne seraient pas reproductibles au jour le jour ou entre les laboratoires. La RMN pulsée est également utilisé dans les études de cristallisation des lipides (Hui *et al.*, 2006).

**III.1.4. Infrarouge et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)****III.1.4.1. L'infrarouge**

L'infrarouge analytique met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50  $\mu$ m pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2,5  $\mu$ m) et en moyen infrarouge (2,5–50  $\mu$ m) (Figure 16). Bien que le domaine du proche infrarouge soit pauvre en absorptions spécifiques, il a pris une grande importance dans les laboratoires de contrôle comme moyen d'analyse quantitative. Le domaine du moyen infrarouge est,

par contre, plus riche en informations sur les structures des composés examinés. De ce fait, il est très utilisé comme procédé non destructif pour identifier les composés moléculaires organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, qui complète la méthode dispersive initiale, offre de nombreuses possibilités de traitement des spectres et permet des applications dans l'analyse de microéchantillons structurés (microanalyse infrarouge) (Rouessac et Rouessac, 2004).

Les chercheurs ont appliqué tout récemment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) afin d'examiner les structures moléculaires et les interactions des lipides polymorphiques (Yano J et Sato K, 1999).

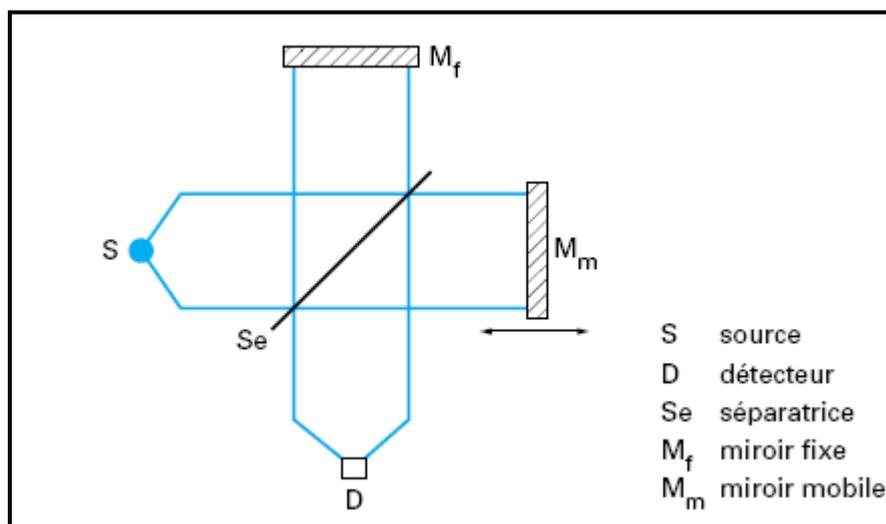
La spectroscopie Moyen Infrarouge a suscité un intérêt croissant dans l'étude de différents groupes d'aliments et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier revêt une importance capitale comme outil de contrôle de la qualité quantitatif pour l'industrie agroalimentaire. Cette technique est utilisée dans le cas précis d'un échantillon qui ne transmet qu'une faible radiation infrarouge ou bien lorsque le protocole de préparation de l'échantillon est lourd et difficile à mettre en œuvre par le biais des méthodes classiques ou encore lorsqu'on est appelé à analyser l'échantillon sans traitement de modification (Contreras *et al.*, 2010).

Les huiles et les graisses alimentaires (beurre et margarine) sont constituées essentiellement de triglycérides, dont la distribution des acides gras donnent lieu à des variétés diverses, dont les principales différences résident dans le degré d'insaturations de ceux-ci ainsi que la longueur de leur chaîne carbonée (Contreras *et al.*, 2010). Afin d'étudier l'état conformationnel des chaînes d'acides gras saturés estérifiées au glycérol (chaînes acyles) des triglycérides mixtes, l'information apportée par les bandes IR des triglycérides est très importante, car ceux-ci servent de référence.

### III.1.4.2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier

A l'origine la spectrométrie IR en mode dispersif est une technique très utilisée dans les laboratoires de synthèses pour identifier rapidement les fonctions des structures obtenues. Dans les années 80, l'apport de la transformée de Fourier (TF) couplé aux outils informatiques a donné une deuxième jeunesse à cette technique. En effet le développement des spectromètres à transformée de Fourier construits autour d'un interféromètre de type Michelson et d'un ordinateur, liés aux progrès de la technologie dans le domaine des détecteurs, de l'optique, de l'électronique et de la microinformatique, lui ont permis de devenir l'une des techniques industrielles d'analyse de routine les plus couramment utilisées (Dumas, 2003).

Un interféromètre de Michelson (Figure 20) est formé de deux miroirs plans perpendiculaires dont l'un est fixe ( $M_f$ ) et l'autre est mobile ( $M_m$ ). Une lame semi-réfléchissante,  $Se$ , appelée séparatrice, inclinée à  $45^\circ$  par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident est placée au centre du montage. Dans le domaine spectral MIR (moyen infrarouge), la séparatrice est constituée d'une lame support en KBr et d'un film mince en germanium (Dalibart et Servant, 2000).



**Figure 20: Schéma d'un interféromètre de Michelson (Dalibart et Servant, 2000).**

Le spectromètre à transformée de Fourier est caractérisé par :

- ♦ une grande simplicité mécanique, seul le miroir mobile de l'interféromètre étant en mouvement ;

- ◆ une détection simultanée de toutes les fréquences à travers l'interférogramme, d'où une grande rapidité de mesure (obtention d'un spectre en 1sec à comparer aux 10min nécessaires à un appareil dispersif pour la même résolution) ;
- ◆ une absence de fentes, le détecteur reçoit toute l'énergie transmise par l'échantillon. Cet avantage est particulièrement utile dans le cas d'échantillons très absorbants et pour les techniques de réflexion ;
- ◆ un rapport signal/bruit équivalent à celui d'un appareil dispersif obtenu en un seul balayage. Ce rapport peut encore être amélioré par coaddition (accumulation) des spectres : grande énergie et faible rapport S/B conduisent à une haute sensibilité ;
- ◆ une grande précision sur la fréquence ( $0,01\text{cm}^{-1}$ ) grâce à un laser He-Ne qui sert à repérer avec précision le déplacement (la position) du miroir mobile à chaque balayage ;
- ◆ une absence de lumière parasite qui permet une réponse photométrique variant linéairement jusqu'à une absorbance de 3.
- ◆ une absence d'échauffement de l'échantillon qui peut être soumis beaucoup moins longtemps à la radiation IR que dans le cas d'un dispersif classique ;
- ◆ on n'observe aucun spectre d'émission de l'échantillon qui est placé optiquement après l'interféromètre. Les radiations IR émises par l'échantillon ne sont pas modulées et par conséquent non détectées (Dumas, 2003).

L'infrarouge à transformée de Fourier est également utilisée pour la détermination de la teneur en acides gras trans par le dosage de la double liaison isolée trans, qui absorbe à  $10,34\ \mu\text{m}$ . Le spectromètre est calibré par une solution d'oléate de méthyle (Karleskind et Wolff, 1992).

### **III.1.5. La chromatographie phase gazeuse (CPG)**

La chromatographie en phase gazeuse est un procédé de séparation des constituants d'un mélange. Elle est devenue une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la

première. L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation (Figure 21) et (Tableau 2). De toutes les méthodes analytiques instrumentales, la chromatographie est celle qui a le plus grand domaine d'applicabilité et par là elle occupe une position dominante. Aucun laboratoire d'analyse ne saurait l'ignorer (Rouessac et Rouessac, 2000).

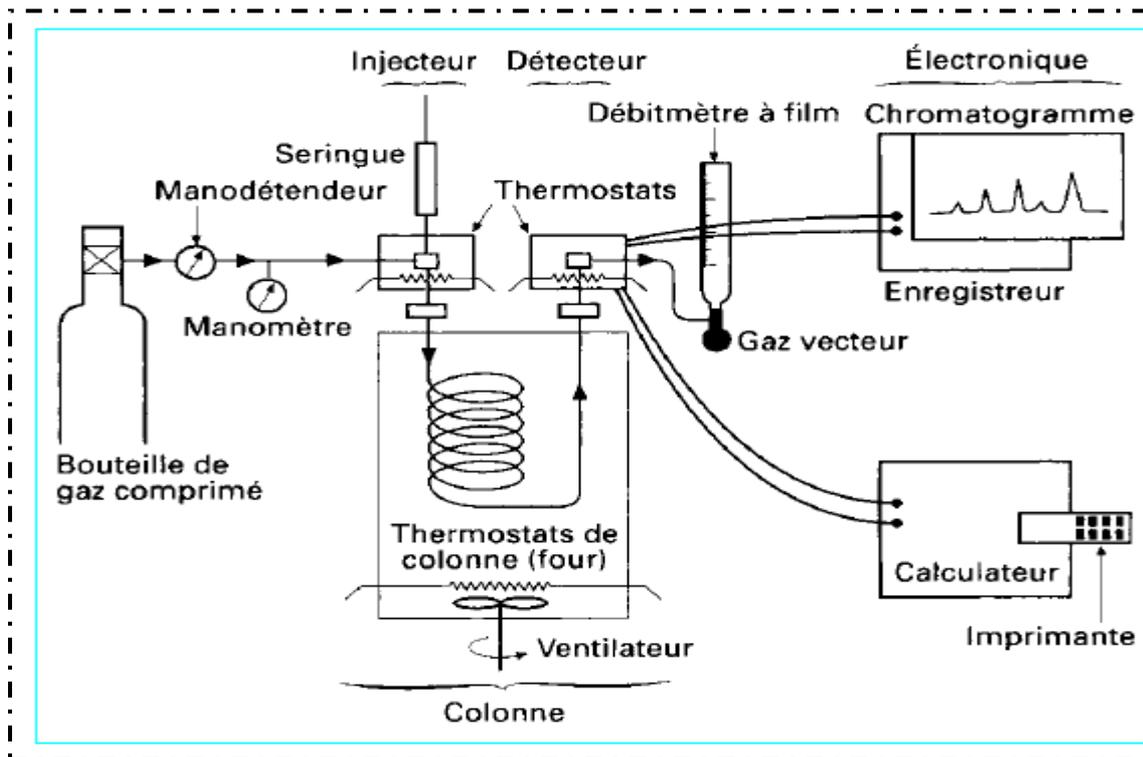


Figure 21: Principe du chromatographe en phase gazeuse (Tranchant, 1996).

Tableau 2: Paramètres chromatographiques de la CPG (Rouessac et Rouessac, 2000 ; Sine, 2003 ; Tranchant, 1996; Caude et Jardy, 1994).

Chromatographie Paramètres	Chromatographie en phase gazeuse (CPG)
<b>Principe</b>	Très généralement, les acides gras sont chromatographiés sous forme d'esters et seulement parfois à l'état libre lorsqu'on s'intéresse aux premiers termes (C2 à C5).
<b>Phase stationnaire</b>	La phase stationnaire doit être non volatile et thermiquement stable. Les plus utilisées sont : polyéthylène glycols, des méthylphényles ou des méthylvinylsilicones (sorte de gommes). Le support le plus utilisé est la célite (silice issue de diatomée).
<b>Phase mobile</b>	L'hydrogène, l'hélium et l'azote sont les gaz vecteurs les plus utilisés. Ils sont prélevés dans une bouteille sous pression contenant du produit de pureté connue.
<b>Injection</b>	Le mélange à introduire dans un chromatographe, sans interrompre le flux gazeux, peut être sous forme d'un gaz, d'un liquide ou quelques fois même d'un solide, pourvu que, dans ces deux derniers cas, la vaporisation totale soit assurée de façon aussi instantanée que possible. On va donc utiliser des systèmes d'injection accomplissant toutes ces fonctions.
<b>Type de détecteur</b>	Les effluents sortant à tour de rôle de la colonne doivent être repérés et ce repère transformé en un signal électrique que l'on puisse enregistrer pour constituer le chromatogramme. les détecteurs existants : détecteurs à conductivité thermique (catharomètre), azote-phosphore, à capture d'électrons et à ionisation de flamme.

### III.2. Méthodes d'étude directes de la texture

Ce sont des méthodes simples, rapides à mettre en place et généralement peu coûteuses. Ce sont les méthodes les plus utilisées (Aboke *et al.*, 2008). Cas de la pénétrométrie (Tableau 3).

Afin de caractériser le comportement rhéologique de solides alimentaires, on soumet généralement ceux-ci à l'application d'une contrainte (force par unité de surface), ou plus rarement d'un étirement et l'on enregistre la manière dont ils se déforment. Les enregistrements contrainte-déformation obtenus caractérisent en fonction des conditions expérimentales le comportement rhéologique de l'aliment (Scher, 2010).

Selon Lanoisellé. (2006), le développement des techniques d'analyses instrumentales n'a pas pour objectif de supprimer les panels sensoriels ou d'étalonner une des mesures par rapport à l'autre. L'objectif est de faire progresser ensemble les deux techniques qui sont intrinsèquement complémentaires (Figure 22). Cet intérêt pour les mesures instrumentales vient des faits suivants :

- Difficultés d'établissement des corrélations.
- Mauvaise exécution des tests sensoriels.
- Connaissance imparfaite de la nature de la mesure instrumentale.
- Erreurs d'échantillonnages et mauvaise interprétation de l'erreur de mesure.
- Mauvaise utilisation de l'outil statistique.

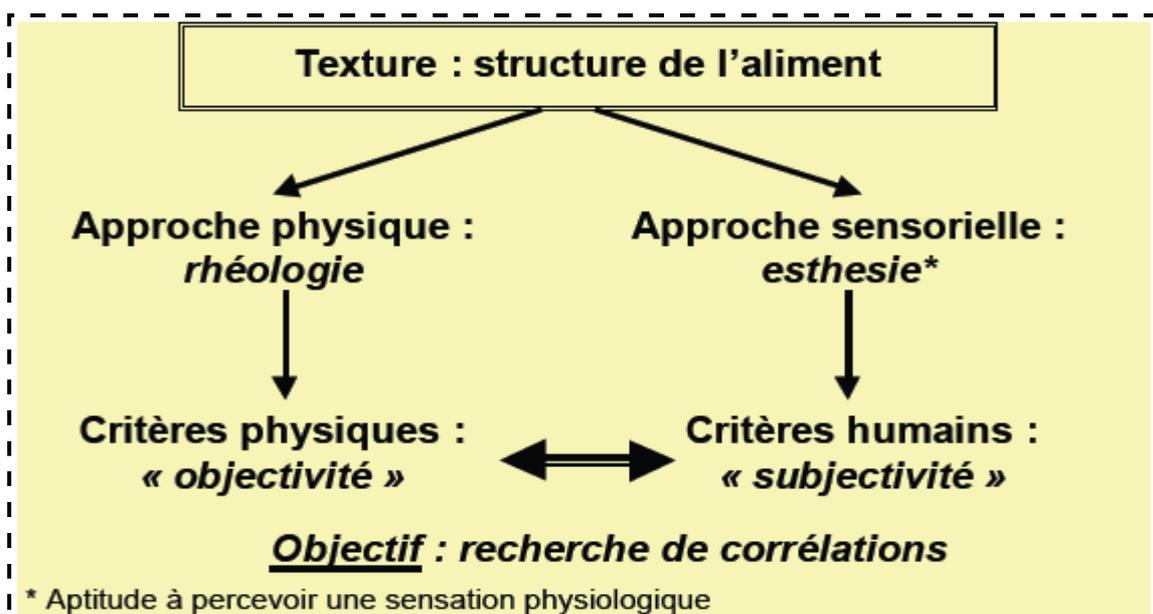


Figure 22: Approche rhéologique versus approche sensorielle (Lanoisellé, 2006).

Tableau 3: La texture mesurée par pénétrométrie (Lanoisellé, 2006 ; Le Feunteun, 2007 ; Aboke *et al.*, 2008).

Méthode instrumentale Paramètres liés à la méthode	Pénétrométrie
<b>Historique</b>	Le dispositif probablement le plus ancien conçu pour apprécier la texture d'un produit alimentaire date de 1860 (type Lipowitz), il s'agissait d'évaluer la consistance de gelées de fruits.
<b>Principe</b>	Cette méthode permet de déterminer les propriétés texturales d'un produit dont les propriétés mécaniques. Celles-ci sont liées à la réaction du produit à la contrainte. Elle permet d'identifier la fermeté de gras solides à partir de la seule force de gravité.
<b>Appareillage</b>	La pénétrométrie à cône est la méthode la plus répandue pour mesurer la consistance de la matière grasse. La méthode officielle prévoit l'utilisation d'un cône tronqué d'un angle de 20°. La hauteur de la troncature est 2,27 mm. Les résultats sont exprimés pour une hauteur de pénétration de 0,1mm. Néanmoins, la forme du cône et sa masse rendent les résultats difficilement interprétables.
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La pénétrométrie conique est plus appropriée à l'étude texturale des produits tartinables et granuleux.</li> <li>• Exploitations rhéologiques faites à partir de l'angle du cône.</li> <li>• Introduction du paramètre de fracture.</li> <li>• Appréciation locale et interne des produits.</li> </ul>

### III.3. Méthodes optiques pour l'étude de la texture

La nature de la lumière et l'origine des couleurs ont toujours préoccupé les hommes. Il faut arriver au XVIIe siècle pour voir s'esquisser un système cohérent, à la suite des expériences de Grimaldi, Descartes et surtout Newton. On sait aujourd'hui que la lumière est constituée par les radiations électromagnétiques appartenant à une bande étroite de longueurs d'onde (environ 400 à 800 nm) (Henry, 1982).

La microscopie permet d'examiner (**skopein**) des objets ou leurs détails trop petits (**mikros**) pour être vus à l'œil nu en fournissant des images agrandies, c'est-à-dire de les voir sous des angles apparents plus grands, de les **grossir**. Les microscopes mettent à la portée de l'homme l'infiniment petit échappant à sa vision ordinaire. On divisait récemment ces instruments en deux grandes classes suivant que, pour former des images, ils utilisent des faisceaux de **radiations électromagnétiques**, auxquelles on associe la notion de photon, qui s'étendent pratiquement dans ce spectre du proche infrarouge aux rayons X, ou des faisceaux de **radiations corpusculaires** : électrons ou particules plus lourdes tels des protons ou certains ions, auxquels la physique moderne sait associer une onde, bien qu'elle ne soit pas électromagnétique (Roblin, 2005).

Selon Arnold (1999), il existe plusieurs types de microscopies : microscopie de polarisation en lumière transmise et réfléchi, microscopie en contraste de phase, microscopie de fluorescence sous excitation UV, microscopie infrarouge, microscopie en champ proche, microscopie confocale à balayage laser, la microscopie en rayons X et la microspectrophotométrie.

Le **microscope électronique**, avec une résolution comprise environ entre 0,4 et 2 nm pour un champ nécessairement limité, par le nombre de points par ligne séparés sur un écran fluorescent classique, de 0,2 à 1 mm, travaille par rapport au microscope optique à échelle en moyenne 1 000 fois plus grande. Dans ces conditions, le franchissement d'un tel pas amène au seuil d'un autre monde (Roblin, 2005).

#### **Cas de la microscopie électronique à balayage**

Les besoins du microscopiste sont aussi d'obtenir des informations numériques : comptage d'éléments particuliers préalablement reconnus, tri de constituants de forme caractéristique ou de niveau donné, ainsi que leurs mesures spatiales de surface, de périmètre, de longueur ou de distance. Cette microscopie, dite quantitative, impose de

repérer les points du champ par leurs coordonnées spatiales et de leur affecter à chacun un nombre représentatif de leur niveau photométrique. Il y a donc lieu de saisir le champ **point par point** par une technique de balayage, ce qui est le cas de la télévision résultant d'un balayage électronique, d'en acquérir le niveau individuel par le moyen d'un récepteur photoélectrique, qui peut être le photorécepteur employé en télévision, et de saisir, par des moyens informatiques, l'ensemble de ces données pouvant ainsi être traitées pour fournir l'information souhaitée. Ce besoin de balayage a donné lieu à l'émergence de techniques optiques permettant de l'effectuer en conservant toute la résolution qu'elles permettent, voire en l'améliorant notablement (Roblin, 1999).

Le **microscope électronique à balayage** n'a que très peu d'application en biologie si l'on excepte l'observation après métallisation, grâce à l'émission d'électrons secondaires, de la forme superficielle de divers objets tels des lymphocytes, des grains de pollen, des protozoaires ou des organes de petits animaux. Grâce à la grande profondeur de champ, les images, avec une résolution latérale de 10 nm, offrent une impression de relief saisissante. Par contre en métallographie, avec des matériaux conducteurs, il offre un grand champ d'application au stade industriel. En cristallographie, les effets sur le signal provenant des interférences entre ondes électroniques directe et diffractée permettent d'atteindre certaines propriétés du cristal : distribution des orientations de grains d'échantillons laminés ou frittés, mesure des paramètres de sa maille, existence de dislocations ou de macles. Outre la microanalyse X, celle des électrons Auger est possible, de même que la mesure des cathodoluminescences (Roblin, 2005).

Dans les études sur la texture et la cristallisation de la margarine et des huiles, la microscopie électronique à balayage ainsi que la microscopie à lumière polarisée ont été appliquées dans le but de visualiser l'aspect des cristaux formés. Ainsi, elle devient une méthode complémentaire dans l'étude du polymorphisme par DRX et DSC. On utilise le plus souvent un microscope électronique à balayage de type **environnemental**, qui préserve l'intégrité de l'échantillon analysé (margarine ou huile) et permettant la visualisation du relief externe.

**III.4. Les tests acoustiques**

La vitesse des ultrasons et leur atténuation peuvent être reliées aux propriétés rhéologiques du beurre et de la margarine. La vague de propagation des ultrasons varie différemment selon les caractéristiques du produit rencontré. Les tests ont été réalisés en atmosphère contrôlée pour éviter les interférences. Les résultats obtenus par ces tests ont montré des correspondances avec la viscoélasticité des produits. Les résultats sont comparables avec les techniques traditionnelles (Aboke *et al.*, 2008).

**III.5. L'analyse sensorielle**

La tartinabilité, particulièrement des margarines en barquettes, est une propriété fonctionnelle avantageuse et exclusive des margarines à tartiner. La flaveur, la plus proche possible de celle du beurre, est la deuxième propriété importante pour ce type de margarines. Ces deux propriétés, tartinabilité et flaveur, à la fois importantes et complexes, sont toujours mesurées par analyse sensorielle malgré l'apogée fulgurante des techniques rhéologiques modernes et de la chimie des arômes. La littérature consacrée aux mesures sensorielles sur la margarine mérite une critique particulière quant aux méthodes adoptées pour assurer une démarche de recherche adéquate, un développement continu du produit en question et un contrôle qualité efficace au niveau industriel (Vaisey-Genser et Vane, 1995).

**L'analyse et la métrologie sensorielles** connaissent, depuis une vingtaine d'années, un développement indiscutable. Ce développement est dû à la fois à une réflexion des industriels de l'agroalimentaire qui veulent connaître les produits qu'ils mettent sur le marché et à une demande des entreprises de la grande distribution qui veulent s'assurer que les produits qu'ils commercialisent sous leur propres marques ont des caractéristiques qui les distinguent des (ou qui les font ressembler aux) produits leaders. Il a été soutenu par le progrès des connaissances et par l'offre de méthodes standardisées (Depledge et Sauvageot, 2002).

Un des premiers travaux de l'analyse de la texture va consister à nommer les sensations le plus objectivement possible, c'est-à-dire à interpréter un champ sensoriel par la parole. A leurs débuts, les résultats de l'analyse sensorielle permettaient de mieux maîtriser la fabrication du beurre puis de la margarine. Ainsi, la fermeté et la tartinabilité du produit final étaient plus proches de celle attendue par le

consommateur, véritable juge. Cependant dans le cadre d'une analyse organoleptique se pose le problème essentiel de l'objectivité de la réponse reçue et de sa reproductibilité inhérentes au caractère sensoriel du problème posé (Daniel et Roudot, 2007 ; Aboke *et al.*, 2008).

D'après Kramer et Szczsniak (1973), une méthode objective ne peut probablement pas être une amélioration de l'exactitude par rapport à une méthode subjective, puisque l'exactitude d'un procédé objectif ne peut être déterminée que par son degré de corrélation, avec l'évaluation subjective recherchée. La précision et l'étalonnage de la méthode objective, cependant, peuvent être supérieurs puisqu'un procédé physique ou chimique est plus reproductible que le panel sensoriel humain et au moyen des références ou des blancs, les méthodes objectives devraient être plus fiables que les juges humains qui sont sujets à l'erreur.

On peut se poser la question suivante : l'étude rhéologique poussée est-elle capable pour autant, de donner une base physique à l'évaluation sensorielle des produits ? Si l'utilisation des données scientifiques fournies par l'étude rhéologique apporte au formulateur une aide précieuse dans la mise au point du produit, elles s'avèrent inefficaces dès que l'on aborde l'appréciation du consommateur. Dépourvu de moyens analytiques, il n'a à sa disposition que ses sens, qui lui transmettent des sensations ou impressions, pas toujours objectives, pour évaluer les qualités des produits (Waginaire, 1997).

Cependant, le recours à l'analyse sensorielle reste encore d'actualité. Ainsi, plusieurs panels de consommateurs ont permis de déterminer le plus souvent la fermeté et la tartinabilité du beurre. L'évaluation sensorielle consiste le plus souvent à tartiner la matière grasse, la mordre, la mâcher. Ceci implique une destruction du produit. Ce facteur, ainsi que le recrutement d'un panel de dégustateurs, leur formation, la création de locaux adaptés, etc... entraîne que l'évaluation sensorielle est une méthode coûteuse en temps mais aussi en argent (Aboke *et al.*, 2008).

D'après Depledge et Sauvageot (2002), très schématiquement, la réalisation d'une évaluation demande six étapes :

- la détermination (par écrit) du but de l'évaluation (par exemple, épreuve de conformité ou épreuve d'acceptabilité) ;

- le choix d'une méthode (comparaison, description, profil) et d'une ou plusieurs épreuves (s) ;
- la fixation de la nature des échantillons et de leur nombre ; la définition de la quantité par échantillon, des conditions de présentation, du matériel, du lieu ;
- la réunion (ce terme étant à prendre dans un sens très général) du jury et l'obtention de réponses individuelles ;
- le dépouillement des réponses et leur interprétation (au moyen, notamment des outils statistiques) ;
- la rédaction du rapport et des conclusions suggérant les décisions à prendre (par exemple : continuer l'analyse).

*Chapitre IV :*  
*Technologie de la*  
*margarine*

**IV.1. La margarine****IV.1.1. Historique**

La margarine a été développée en 1869 après que l'empereur Louis Napoléon III de France a offert un prix pour un produit de remplacement du beurre peu coûteux. La production beurrière traînait loin derrière la demande en raison d'un approvisionnement court en lait dans toute l'Europe occidentale. La migration des populations des fermes aux usines pendant la révolution industrielle avaient créé une demande du beurre que l'offre de lait ne pouvait combler, causant des prix du beurre exorbitants. La situation était particulièrement sérieuse en France parce que le pays était dans une dépression sociale et économique, s'ajoute à cela la guerre imminente avec la Prusse. Des tentatives avaient été entreprises durant des années pour créer un substitut du beurre, mais un chimiste français a gagné le prix la première année où il a été offert. Hippolyte Megè-Mouriès a obtenu le nombre de brevet français 86480 pour son développement, qu'il a appelé « oléomargarine, » une combinaison du mot grec pour « homologue de perle » (parce qu'il manifeste un aspect de lustre nacré une fois cristallisé) (O'Brien, 2009).

**IV.1.2. Définition**

La margarine est une émulsion du type eau dans l'huile (W/O) qui comprend deux phases essentielles :

- Une phase continue : la phase grasse.
- Une phase dispersée : la phase aqueuse.

Elle contient aussi des additifs (lécithines, monoglycérides, sel, colorant, antioxydants, conservateurs, vitamines) répartis en partie dans la phase grasse (solubles ou dispersables dans les corps gras) et en partie dans la phase aqueuse (solubles ou dispersables dans l'eau et/ou le lait) (Karleskind, 1992).

A la différence du beurre, elle n'est pas fabriquée à partir de lait. L'origine de ses acides gras est diverse, principalement végétale. La margarine était préparée au début en émulsionnant des graisses animales (suif ou saindoux) avec de l'eau et du lait ou de la crème. On emploie à l'heure actuelle une grande variété de corps gras, allant des huiles végétales plus ou moins hydrogénées. Les margarines sont actuellement préparées avec des huiles contenant principalement des acides gras en C18 ; elles

consistent en un mélange de 2 ou 3 qualités d'huile partiellement hydrogénée. Au moment de la fabrication, la graisse se présente sous forme de cristaux d'une taille en général de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . La margarine peut être un bon compromis nutritionnel entre l'huile et le beurre pour certaines utilisations (Cheftel et Cheftel, 1977 ; Bauer, 2004 ; Aboke *et al.*, 2008).

#### **IV.1.3. La margarine est une émulsion**

Il existe de nombreuses situations où deux liquides non miscibles doivent être compatibilisés de manière que leur mélange puisse être manipulé, administré, utilisé sans démixtion. L'une des techniques les plus répandues consiste à émulsifier une phase dans l'autre en utilisant une agitation mécanique, d'une part, et un composé émulsifiant, d'autre part. La formulation obtenue, qui est une **émulsion**, peut le plus souvent être décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une **phase dispersée** et une **phase continue**. On parlera d'**émulsion eau dans huile E/H** si la phase continue est une phase grasse (cas du beurre et de la margarine) et d'**émulsion huile dans eau H/E** si la phase continue est constituée d'un liquide polaire associé (d'ordinaire, il s'agit d'eau ou d'une solution aqueuse) (cas des crèmes glacées par exemple) (Brochette, 1999).

Les émulsions ne peuvent être formées à partir de l'huile ou d'un blend d'huiles et des phases aqueuses que par l'application d'une certaine énergie. Une partie de l'énergie est employée pour créer l'énergie libre de surface huile-eau. Typiquement un prémélange brut d'émulsion est fait en mélangeant ou en secouant les ingrédients ensemble. La dimension particulière du prémélange est très grande, typiquement de plusieurs micromètres (de 1-100), et ainsi ils ont une durée de conservation très courte. Cependant, le but ici est de produire un mélange transitoirement homogène qui peut être alimenté par une étape secondaire d'homogénéisation pour davantage de réduction de la dimension particulière. La seconde étape de l'homogénéisation peut être réalisée par une série de technologies, par exemple l'ultrasonication, homogénéisation à haute pression, ou microfluidisation qui ont divers avantages et inconvénients mais tous permettent d'appliquer un effort mécanique critique aux gouttelettes (Hui *et al.*, 2006).

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Bien qu'il puisse aussi faciliter le phénomène de dispersion en abaissant la tension interfaciale, le rôle de l'agent émulsifiant est surtout de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Puisque ces molécules s'adsorbent fortement à l'interface huile-eau et ont peu de contraintes stériques pour les empêcher de se lier étroitement, elles produisent de basses tensions interfaciales et sont très efficaces pour abaisser l'énergie interfaciale de Gibbs (Brochette, 1999 ; Dalglish, 2004).

**IV.1.4. Types de margarines**

La phase grasse représente la partie la plus importante de l'émulsion, soit 82 à 84 % dans les margarines traditionnelles d'aspect proche du beurre et 60 % seulement dans les margarines dites « allégées ». Suivant la composition de la matière grasse (choix du mélange de corps gras, caractère hydrogéné, fractionné, ou interestérifié de tout ou partie des matières premières), il est possible de formuler une large gamme de margarines à usages spécifiques (par exemple margarine frigo-tartinable, margarine pour pâtisserie...) (Pagès-Xatart-Parès, 2008). O'Brien .(2009) donne la classification des principales margarines retrouvées sur le marché (Figure 23).

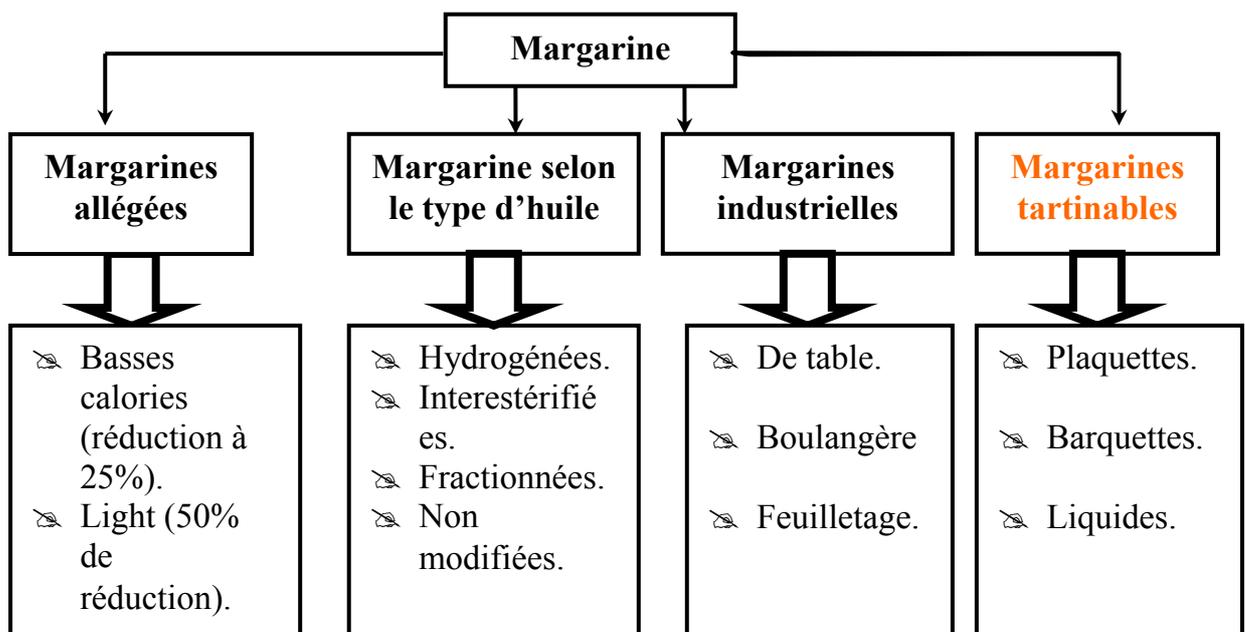


Figure 23: Classification des margarines disponibles sur le marché mondial (O'Brien, 2009).

IV.2. Composition de la margarine

Les principaux éléments constituant la margarine sont présentés en (Tableau 4).

Tableau 4: Principaux éléments constituant la margarine (Ibrahim, 2007 ; Aboke *et al*, 2008 ; O'Brien, 2009).

Elément	Nature et rôle de l'élément
Le blend d'huiles	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'origine des huiles alimentaires peut être végétale, la graisse animale de carcasse ou les huiles de poissons marins qui ont été identifiées comme GRAS (Generally Recognized As Safe) ;</li> <li>• Les procédés de modification chimique et physique des huiles alimentaires avec un procédé admis est également autorisé. Plusieurs de ces procédés sont disponibles pour élargir le champ d'application des huiles alimentaires, à savoir l'hydrogénation, l'interestérification (chimique et enzymatique), le fractionnement et le mélange de ces trois.</li> </ul>
La phase aqueuse : l'eau et/ou le lait et les protéines	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Au départ, le lait de vache a été employé, mais maintenant la poudre de lait peut être employée à 0% de matière grasse mélangée à de l'eau ;</li> <li>• Les éléments protéiques appropriés incluent le lactosérum, l'albumine, les caséines, les caséinates, ou l'isolat de protéines de soja à teneurs adéquates ;</li> <li>• Les protéines peuvent affecter la stabilité d'une émulsion par des moyens électrostatiques, stériques ou rhéologiques. Les mécanismes impliqués sont souvent complexes, interactifs et par conséquent difficiles à quantifier.</li> </ul>
Les émulsifiants	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les émulsifiants ont un rôle important dans la rhéologie des émulsions. Ils permettent de réduire la tension entre deux liquides non-miscibles ;</li> <li>• L'émulsifiant doit aussi être plus soluble dans la phase continue que dans la phase aqueuse, sa solubilité étant reliée à sa polarité. Les émulsifiants eau dans huile ont un rapport hydrophilie/lipophilie compris entre 3,5 et 6.</li> <li>• Le système d'émulsifiant utilisé généralement dans les margarines comprend deux composants : la lécithine et les mono et diglycérides.</li> <li>• La lécithine est habituellement ajoutée à des teneurs de 0.1 à 0.2%, connue pour son effet anti éclaboussant lors de l'émulsification, permet une libération plus rapide du sel dans la bouche</li> </ul>

<p><b>Les hydrocolloïdes (stabilisateurs)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Des stabilisateurs hydrocolloïdes peuvent être utilisés pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse d'un produit tartinable contenant peu de matières grasses tel que la margarine ;</li> <li>• La gélatine, certains carraghénanes (k notamment) et l'amidon peuvent être utilisés. Ces stabilisateurs arrivent à bloquer l'eau.</li> </ul>
<p><b>Colorants, conservateurs et vitamines</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La législation autorise la coloration artificielle de la margarine pour en uniformiser la couleur.</li> <li>• Les colorants les plus utilisés sont des extraits de graine d'annatto (<i>Bixia orellana</i>) et le <math>\beta</math>-carotène ou provitamine A d'origine synthétique ou naturelle.</li> <li>• Les conservateurs de la margarine se répartissent en trois catégories : antimicrobien, antioxydants et chélateurs de métaux ;</li> <li>• La lécithine (palmitate ascorbylique et stéarate), le citrate d'isopropyle, et l'acide éthylènediaminetétracétique disodique de calcium (EDTA) agissent en tant qu'antioxydants synergistes.</li> <li>• La fortification de la margarine avec de la vitamine A est obligatoire ; elle doit contenir pas moins de 15.000 unités internationales (UI) par livre. L'utilisation de la vitamine D est facultative, mais une fois supplémentée, elle doit être présente à raison de 1500 (UI) par livre de margarine. Les antioxydants naturels des huiles végétales - tocophérols - sont des sources importantes de vitamine E et des teneurs variables survivent aux traitements.</li> <li>• Des extraits naturels contenant des caroténoïdes, tels que l'annatto, l'huile de carotte et huile de palme ont été également employés pour colorer les margarines. L'apocarotenal est un colorant synthétique qui est employé principalement comme renforçateur de couleur pour le bêta-carotène.</li> </ul>
<p><b>Le sel (NaCl)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Du sel, chlorure de sodium, est ajouté pour la saveur et agit également en tant que conservateur ;</li> <li>• Beaucoup de saveurs synthétiques de beurre sont disponibles pour l'usage en margarine. Celles-ci sont habituellement basées sur des mélanges de composés qui ont été identifiés comme contribuant à la saveur de la margarine, comme les lactones, les esters butyriques d'acides gras, les cétones et les aldéhydes.</li> <li>• Les sels de phosphate de disodium et de citrate de trisodium ont peu d'effets.</li> </ul>

**IV.3. Les huiles****IV.3.1. Définition**

Les matières premières sources des corps gras alimentaires sont d'origine animale ou végétale. La crème et le beurre constituent la matière grasse laitière ou butyrique (MGL ou MGB). La matière grasse végétale provient des fruits et des graines oléagineux dont on extrait principalement les huiles : les fruits oléagineux sont l'olive (huile d'olive), la noix de coco (huile de coprah) et le fruit du palmier à huile (huiles de palme et de palmiste) ; les graines oléagineuses, à l'exception de l'arachide, sont produites dans les régions tempérées : tournesol, colza, soja (Siret, 2004) (se référer également au Chapitre II, paragraphe 1.1.2.).

Les graisses et les huiles végétales, extraites de graines et de fruits oléagineux, sont utilisées principalement comme huiles de table, huiles et graisses de friture et pour la préparation de margarines et de graisses émulsionnables (Shortenings) (Cheftel et Cheftel, 1977).

Les graisses et les huiles ont été employées dans l'alimentation et à d'autres fins depuis la préhistoire, car elles ont été facilement isolées de leurs sources. Ces ingrédients se sont avérés ajouter saveur, onctuosité, texture et satiété aux aliments. Ils se sont également avérés avoir un rôle important en nutrition humaine. Les graisses et les huiles sont une source incontournable en énergie des trois nutriments de base (glucides, protéines et lipides), vitamines solubles et beaucoup contiennent les acides gras essentiels à la santé, qui ne sont fournis par le corps humain (O'Brien, 2009).

**IV.3.2. Classification**

D'après la norme du Codex Alimentarius pour les graisses et les huiles comestibles CODEX STAN 19-1981 (1999), le classement est comme suit :

- ✓ **Les graisses et huiles comestibles** : Elles sont d'origine végétale, animale ou marine. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile.
- ✓ **Les graisses et huiles vierges** : sont des graisses et des huiles végétales comestibles obtenues exclusivement au moyen de procédés mécaniques, par exemple expulsion ou pression, et d'un traitement thermique (sans altérer la

nature de l'huile). Elles ne peuvent être purifiées que par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation.

- ✓ **Les graisses et huiles pressées à froid** : sont des graisses et huiles végétales comestibles obtenues sans modification de l'huile par des procédés mécaniques, par exemple expulsion ou pression, et sans utiliser de procédés thermiques. Elles ne peuvent être purifiées que par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation.

Gunstone (2008) évoque un autre type de classification basée sur :

- ✓ **L'origine ou la source** : là également il y a différentes manières de les classer : celles considérées comme sous produits ; huile de germes de maïs et huile de coton (huiles fluides) qui sont des sous produits céréaliers et fibres alimentaires, celles issues à partir de fruits d'arbres oléagineux ; huile de palme, huile de palmiste ou amande de noix de palme, huile de coprah ou huile de coco ou encore noix de coco (graisses concrètes) et huile d'olive (huile fluide), celles issues de graines oléagineuses ; huiles de soja et de colza (huiles fluides).
- ✓ **La composition en acides gras** : huiles lauriques (coprah et palmiste), huiles palmitiques (huiles de palme et de coton), huiles oléiques/linoléiques ; huiles de tournesol, sésame, carthame, arachide, huiles oléiques ; huile d'olive essentiellement, les huiles linoléiques ; huile de lin mais aussi les huiles de canola et soja, graisses de beurre ; beurre de cacao, huiles éruciques ; huile de colza.

### **IV.3.3. Raffinage des huiles et traitements de modification**

Grosso modo ce sont la disponibilité sur le marché, donc le prix des matières premières et le coût des traitements qui déterminent la source des huiles et graisses végétales auxquelles on s'adresse (Cheftel et Cheftel, 1977).

#### **Le raffinage**

Le raffinage constitue une étape clef de la technologie de production des huiles et corps gras naturels d'origine végétale ou animale, permettant d'obtenir une qualité conforme aux exigences des différents secteurs utilisateurs : alimentation humaine, alimentation animale, cosmétique, pharmacie, lipochimie. Le raffinage permet en effet d'obtenir conjointement une standardisation de la qualité marchande et organoleptique

avec l'obtention d'huiles neutres, non peroxydées, peu colorées et désodorisées et une garantie d'innocuité avec l'élimination efficace des éventuels contaminants chimiques (solvants organiques, métaux lourds, hydrocarbures polycycliques, résidus phytosanitaires, dioxines, toxines.....) et microbiologiques pouvant être présents dans les corps gras bruts (Rossignol-Castera, 2003).

Le raffinage d'un corps gras met en œuvre une série d'étapes qui présentent chacune ses objectifs. Il existe deux types principaux de raffinage : le **raffinage chimique** et le **raffinage physique**. Dans le raffinage chimique, les acides gras libres, la plupart des phospholipides et d'autres impuretés sont éliminés à l'étape de neutralisation avec des solutions de bases, le plus souvent de la soude. Dans le raffinage physique, les acides gras libres sont éliminés par distillation à température élevée. Le choix entre raffinage physique et chimique se fait en fonction de la nature de l'huile, de sa qualité et des objectifs visés (Pagès-Xatart-Parès, 2008).

Les huiles raffinées sont employées soit directement comme huiles d'assaisonnements (salades) ou huiles de friture, ou après émulsification comme mayonnaise, ou sont ajoutés aux margarines. Si les huiles de poissons fraîches sont correctement raffinées, elles sont acceptables et pourront être utilisées pour les margarines même sans hydrogénation, ou même lorsque leur stabilité d'oxydation peut poser encore problème (Hui *et al.*, 2006).

Les techniques actuelles de traitement physiques et chimiques fournissent au processeur les possibilités de modifier une ou plusieurs propriétés des graisses et huiles. Il est possible de produire des graisses et des huiles qui ont peu de ressemblance aux graisses et aux huiles habituelles et de permettre de formuler des produits faits sur commande pour adapter à un produit ou à un processus particulier. De plus, les techniques de traitement fournissent au processeur un éventail de sources alternatives de matières premières pour améliorer la viabilité commerciale (O'Brien, 2009).

L'arrêté du 12 février 1973 autorise, en France, trois traitements qui modifient la structure des corps gras : l'hydrogénation (partielle ou totale), l'interestérisation et le fractionnement (Tableau 5) (Cheftel et Cheftel, 1977).

**Tableau 5: Les trois traitements de modifications des huiles ((Cheftel et Cheftel, 1977 ; Karleskind et Wolff, 1992 ; Gunstone, 2008 ; Pagès-Xatart-Parès, 2008 ; O'Brien, 2009)**

Traitement	Caractéristiques
<b>L'hydrogénation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La batch hydrogénation est la plus utilisée en agroalimentaire en raison de sa simplicité et de sa flexibilité d'utilisation pour diverses huiles ;</li> <li>• Cette opération permet de durcir un corps gras par saturation des chaînes insaturées d'acides gras qui le composent. Outre des caractéristiques de fusion modifiées, le corps gras hydrogéné présente une meilleure résistance à l'oxydation ;</li> <li>• Le système réactionnel compte trois phases : une phase gazeuse (hydrogène), une phase liquide (corps gras) et une phase solide (catalyseur). Un excellent contact est nécessaire entre ces trois phases au cours de la réaction ;</li> <li>• La vitesse à laquelle la réaction se produit et le type de produit devant avoir un SFC, indice d'iode et point de fusion recherchés dépendent de plusieurs facteurs : la température de l'huile de départ, l'activité et la concentration du catalyseur, le taux d'approvisionnement en hydrogène et sa pureté, la température de réaction, la qualité de l'huile et le degré d'agitation ;</li> </ul>
<b>L'interestérification</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'interestérification (anciennement dite transestérification) correspond à la modification de la structure glycéridique des corps gras par réarrangement moléculaire des acides gras sur le glycérol. Cela entraîne des modifications importantes du comportement à la fusion d'un corps gras sans modifier la nature de ses acides gras, seule leur « distribution » sur le glycérol étant changée.</li> <li>• Les réactions d'interestérification en trois principales étapes : l'activation catalytique, le clivage des liaisons esters et l'échange des acides gras. Cet échange d'acides gras entre les sites hydroxyles de triacylglycérols ne s'effectue directement mais via une série de réactions d'alcolyse incluant des acylglycérols partiels. En plus, elle dépend des propriétés du groupe carbonyle (C=O).</li> <li>• On peut distinguer : l'interestérification au « hasard », l'interestérification discontinue en cuve (procédé « batch »), l'interestérification en continue.</li> <li>• Cependant il y a des précautions à prendre pour certains paramètres comme : la teneur en humidité de l'huile, teneur en acides gras libres et l'indice de peroxyde. Des méthodes de contrôle en atelier et de contrôle en laboratoire existent à cet effet.</li> </ul>
<b>Le fractionnement</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cette technique consiste à refroidir l'huile suivant un barème établi afin de permettre et contrôler la cristallisation d'une partie solide (concret ou stéarine) constituée des triglycérides les plus saturés.</li> <li>• Le fractionnement a pour but de réaliser une séparation entre les constituants des huiles et des graisses qui ont un point de fusion élevé (glycérides riches en acides gras saturés type SSS et SSO) et ceux qui ont un point de fusion faible type OOO et OOS.</li> <li>• Il existe trois méthodes de fractionnement : la chromatographie, la cristallisation fractionnée et l'extraction liquide/liquide.</li> <li>• La cristallisation fractionnée est plus large d'application à l'échelle industrielle car pratique et simple d'application. Elle utilise les procédés suivants : le fractionnement par voie sèche, le fractionnement en phase solvant et le fractionnement d'une solution aqueuse de détergent (procédé LANZA).</li> </ul>

**IV.4. Procédé technologique et qualité de la margarine**

Le choix de l'équipement pour la chaîne de fabrication est très important pour la production des margarines. Pour chaque segment dans la chaîne de production, des spécificités d'équipements doivent être considérées pour différents types de margarines pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne de fabrication et l'obtention de produits répondant aux normes de qualité (Gunstone, 2008).

Les étapes de base pour la margarine sont : (1) la préparation de la phase grasse, (2) la préparation de la phase aqueuse, (3) le mélange des deux phases et la constitution de l'émulsion, (4) le refroidissement et la cristallisation, (5) le conditionnement, (6) le stockage et (7) la distribution (Figure 24). Le même schéma de fabrication s'applique à toutes les margarines, cependant il faut veiller à la régulation de la température et du taux d'incorporation des divers ingrédients (dosage des ingrédients) afin d'assurer un mélange homogène et une émulsion stable dans le temps (O'Brien, 2009).

La cristallisation est tout particulièrement une étape importante voire déterminante de la qualité des margarines et des corps gras en général. La stabilisation finale du système polydispersé étant capitale, les phénomènes de cristallisation jouent un rôle très important, car ils vont permettre la création de la structure du produit et contribuer à sa stabilisation (Karleskind et Wolff, 1992).

La cristallisation de la matière grasse influence les propriétés rhéologiques et texturales des produits finis. La première implication résultant du comportement à la cristallisation des corps gras au niveau industriel réside dans la cristallisation différentielle des triglycérides. La seconde implication de la cristallisation des corps gras réside dans les comportements différents de la matière grasse en milieu continu et en phase dispersée notamment en termes de cinétique de nucléation. L'un des rôles de la matière grasse cristallisée se situe au niveau de la stabilité des émulsions. Généralement, les cristaux de triglycérides stabilisent les émulsions eau dans huile. La connaissance du comportement des produits alimentaires contenant de la matière grasse cristallisée émulsionnée (margarine, beurre, crème chantilly, crèmes glacées...) est fondamentale pour la maîtrise des propriétés texturales et organoleptiques des produits finis (Cansell, 2005).

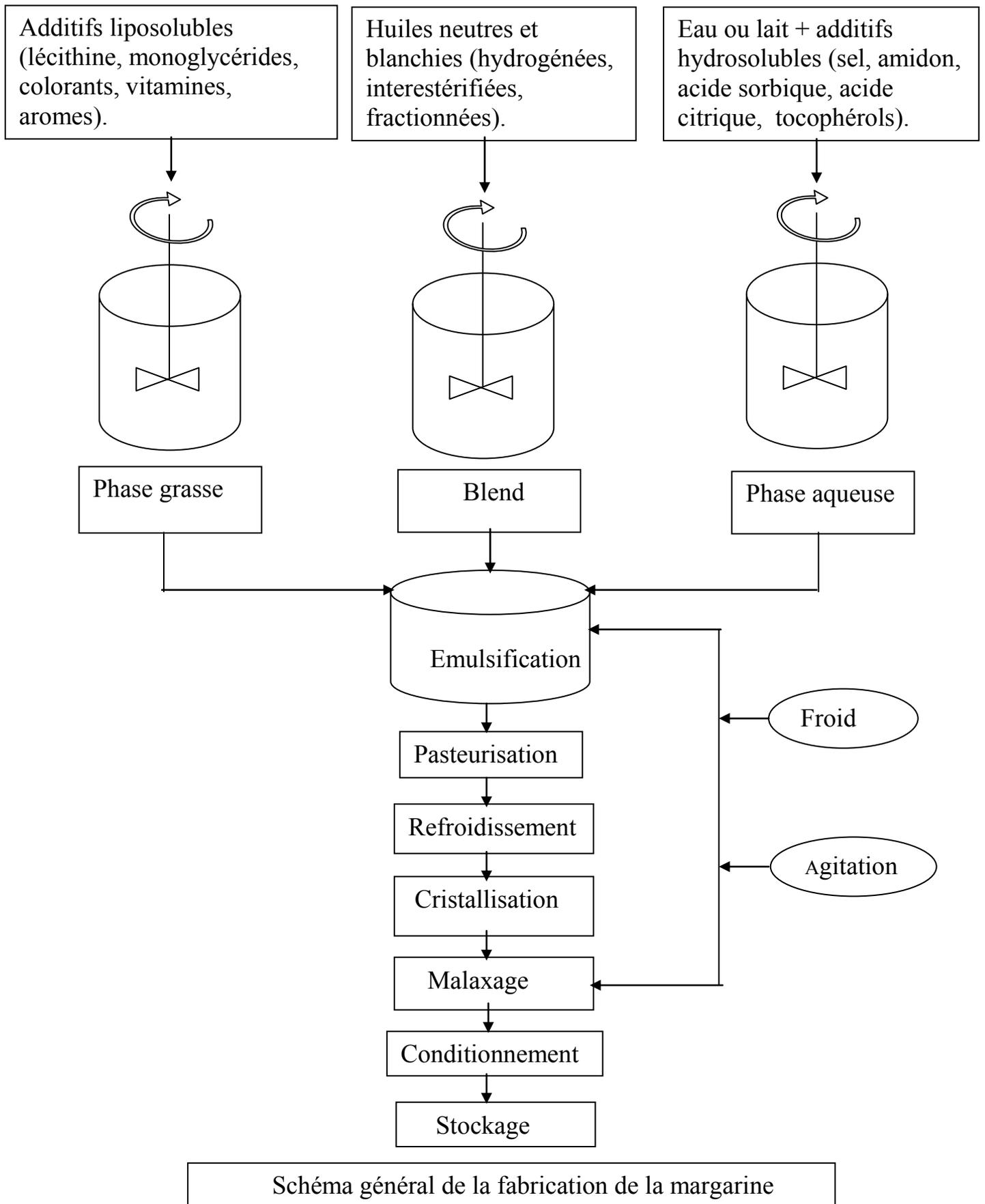


Figure 24: Diagramme de fabrication de la margarine (Cossut *et al.*, 2002).

La cristallisation des huiles dans le procédé de fabrication de la margarine n'est pas un phénomène simple. Par conséquent, le paramètre principal dans la production de la margarine est la cristallisation d'huiles. Les paramètres de process (procédé de fabrication), tels que la température d'émulsion, l'agitation, le débit d'émulsion et la température de refroidissement sont critiques. Ainsi, leurs effets sur la cristallisation et la nature cristalline des produits finis sont à considérer (Miskandar *et al.*, 2005).

D'après (Karleskind et Wolff, 1992) on distingue les process de fabrication suivants :

- Les procédés semi-continus ou procédés à tambour (la cristallisation se réalise sur un tambour refroidisseur dans une installation dite de **TAMBOUR-COMPLECTOR** de Gerstemberg et Agger A/S, émulsification, cristallisation et malaxage sont réalisés en continu tandis que le conditionnement est une opération séparée) ;
- Les procédés à refroidissement tubulaire et surface raclée :

**1. Procédé VOTATOR** (au départ conçu pour les préparations de crèmes glacées, les étapes successives d'émulsification, cristallisation et malaxage ont lieu dans un même appareil constitué d'une série de tubes refroidisseurs et cristallisateurs placés en série) ;

**2. Procédé PERFECTOR** (principalement conçu pour le refroidissement d'émulsions de margarines, conçu comme le système VOTATOR sur le principe de refroidissement à surface grattée, mais diffère dans son architecture).

Les margarines tartinables (caractéristiques montrées en (Tableau 6)), peuvent être divisées en deux catégories : barquettes et plaquettes. La margarine en barquette a un taux de solide (SFC) assez bas à basse température ; ainsi, elle est facilement tartinable une fois sortie du réfrigérateur. En outre, les mélanges d'huiles devraient complètement fondre au-dessus de 37°C et par conséquent auront une fusion orale très bonne. La demande courante des consommateurs de limiter les acides gras saturés totaux dans les produits alimentaires dans certains cas a influencé les formulations de celles-ci. Elles peuvent être considérées comme un produit bactériologiquement sain. Cependant quelques altérations physico-chimiques peuvent survenir avant ou après production (Miskandar *et al.*, 2005 ; Nor Aini et Miskandar, 2007).

Tableau 6: Caractéristiques des margarines tartinables (Miskandar *et al.*, 2005).

Caractéristique/Défaut	Implication
<b>La tartinabilité</b>	C'est probablement l'attribut le plus important pour les margarines de table. Pour le consommateur, la tartinabilité est la facilité avec laquelle la margarine peut être appliquée sur une couche mince et uniforme de pain.
<b>Texture et consistance</b>	La consistance est la mesure de la douceur, de la régularité et de l'état plastique de la margarine. Elle peut se qualifier de très douce, douce, moyennement douce, ferme, dure et fragile. La texture est une mesure de la structure. Elle varie de lisse à farineuse, granulaire et grumeleuse. L'uniformité et la texture de la margarine dépendent principalement du processus et des huiles utilisées dans sa fabrication.
<b>Séparation de la phase huileuse</b>	La séparation de la phase huileuse se produit quand la matrice cristalline est incapable de renfermer l'huile liquide. Ceci se produit en raison de la transformation des cristaux en forme $\beta$ . Ceux-ci ne cessent de se développer (entraînant une structure sableuse) et grandissent jusqu'à ce que le réseau ne puisse plus maintenir sa structure qui lui permet d'emprisonner l'huile liquide. Celle-ci s'exsude alors du produit.
<b>La texture sableuse</b>	$\beta'$ est la forme polymorphique désirée et recherchée dans les margarines et shortenings, car les cristaux de cette forme sont très petits et donc peuvent incorporer un large volume d'huile liquide dans le réseau cristallin ; donnant un produit lisse, continu et homogène, de surface et d'aspect brillant, contrairement à $\beta$ ; qui produit un aspect mat. $\beta'$ fournit une bonne texture à la margarine et aide à emprisonner et à maintenir l'air pendant la fouettée.

L'évaluation de la texture de la margarine fait appel à plusieurs sciences et ne cessent de gagner du terrain. L'assimilation de la texture et sa restriction au seul volet sensoriel est révolu. L'approche technique et métrologique est plus que d'actualité, car les exigences des industriels se sont modernisées au fil des années. Fabriquer une margarine à l'échelle industrielle est aujourd'hui une technologie à part entière. La maîtrise des différents paramètres du procédé de fabrication s'est concrétisé par une orientation plus objective vers des méthodes d'analyse et d'investigation longtemps ignorées ou dont on ne soupçonnait pas le potentiel. Ainsi, le développement des méthodes spectroscopiques a permis de réaliser un pas de géant vers une compréhension plus précise des phénomènes responsables d'une bonne ou mauvaise texture de la margarine à commercialiser. Dans la seconde partie de ce travail, nous nous pencherons plus particulièrement sur ces nouvelles méthodes spectroscopiques émergentes (DRX et IRTF) dans le domaine des corps gras et en particulier la margarine. Nous nous efforcerons également d'expliquer, tout en faisant le lien entre les diverses méthodes explorées, l'effet des huiles constituant la margarine à tartiner. L'objectif est ainsi d'avoir une approche plus scientifique pour la compréhension du polymorphisme et son impact direct sur la texture de la margarine.

*Partie pratique*

*Chapitre I :*  
*Matériel et*  
*Méthodes*

## **I.1. Matériel étudié**

### **I.1.1. Composition des deux formulations**

Deux formulations de margarine à tartiner MF1 et MF2 sont confectionnées à base de trois huiles pour la première : huile de tournesol, huile de palme, un mélange de deux huiles obtenues par interestérification enzymatique et à base de quatre huiles pour la seconde, dont les trois huiles précédentes et le coprah hydrogéné en plus. Le blend des huiles des deux margarines précédentes est additionné des additifs liposolubles et hydrosolubles.

### **I.1.2. Préparation du blend**

La démarche de formulation consiste à établir une recette sur la base du produit à confectionner. Dans notre étude, il s'agit d'élaborer une margarine à tartiner avec deux formulations, dont la seule et unique différence réside au niveau du blend des huiles. Ces deux formulations répondent au profil type d'une margarine à tartiner classique de composition globale de : 82% de matières grasses et 18% de phase aqueuse, les constituants des deux phases sont comme suit :

- La phase grasse est constituée du blend d'huiles citées ci-dessus et des additifs liposolubles suivants : un émulsifiant de type acide mono lactique, un colorant :  $\beta$ -carotène et deux antioxydants :  $\beta$ -carotène et tocophérol (vitamine E), deux arômes : un arôme de beurre commun pour les deux formulations et un arôme d'olive synthétique pour la deuxième formulation MF2 et enfin des vitamines : A, D et E (Voir la fiche technique détaillée des deux formulations de margarine en annexes).
- La phase aqueuse est constituée d'eau, de lait à 0% de matières grasses et d'additifs hydrosolubles : un exhausteur de goût (sel), un conservateur qui est le sorbate de potassium (E202) et un correcteur de pH qui est l'acide lactique.

Les deux essais de formulation de MF1 et MF2 sont présentés en annexes II.

### I.1.3. L'interestérisation enzymatique

L'interestérisation est devenue un outil très performant dans l'industrie des corps gras pour la modification et l'optimisation de la structure et des propriétés des corps gras. Un intérêt particulier est l'obtention de triglycérides avec des AG spécifiques à des positions spécifiques au sein de la molécule triglycéridique. Avec les avancées biotechnologiques actuelles, les lipases à spécificité d'AG sont d'actualité. La catalyse enzymatique est effectuée à l'aide de lipases (Figure 25). Ces lipases sont immobilisées afin de les séparer des produits de réaction et permettre leur réutilisation. La réaction catalytique ne modifie pas la stabilité oxydative des huiles et il n'y a aucune influence sur le degré de saturation des triglycérides (Marangoni et Rousseau, 1995 ; Holm et Cowan, 2008).

Les lipases (EC 3.1.1.3) constituent le groupe le plus important de biocatalyseurs destinées aux applications biotechnologiques. Les lipases ont une flexibilité étonnante à catalyser l'acylation et la désacylation d'une large gamme de substrats naturels. Cependant du point de vue industriel, la modification par les enzymes des huiles et des graisses est l'une des technologies prometteuses en terme de process industriel et de pratique courante. L'interestérisation enzymatique a fait l'objet de nombreuses études. Les investigations entreprises concernent surtout l'évaluation de l'enzyme, le protocole à développer, la spécificité par rapport aux AG et l'optimisation de la réaction. Ces efforts ont permis de prodiguer des informations précieuses sur une meilleure compréhension des interactions entre la lipase, le substrat, les paramètres de la réaction et le développement de méthodes pratiques (Ibrahim *et al.*, 2008).

La performance catalytique de l'enzyme immobilisée en déterminant le changement dans la composition en acides gras et en triglycérides par rapport aux blends avant interestérisation. Elle produit ainsi des triglycérides de nouveau genre comme le tripalmitine et le dipalmitostéarine, absents dans l'huile d'origine. Ce changement de composition en triglycéride engendre une augmentation du point de fusion. Ainsi, la lipase immobilisée *M. miehei* catalyse dans un solvant organique la réaction d'interestérisation pour la production d'huiles végétales (huiles de maïs, tournesol, arachide, olive et soja) riches en AGPI type Oméga 3 (Hassan *et al.*, 2006).

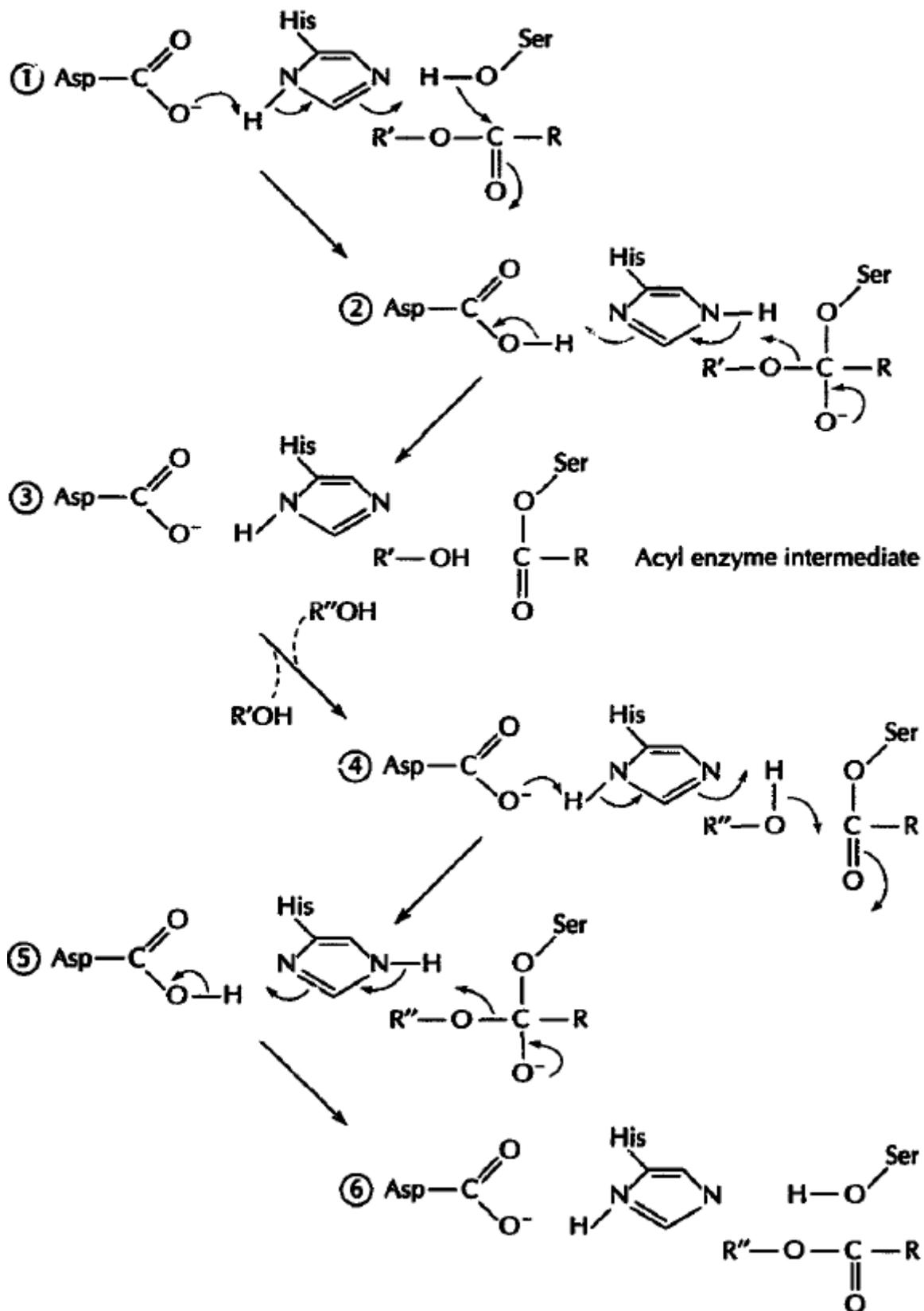


Figure 25 : Le mécanisme catalytique de l'interestérification enzymatique par la lipase (Marangoni et Rousseau, 1995).

#### **I.1.4. Procédé de fabrication dans la chaîne pilote**

Les deux formulations de margarine à tartiner ont été produites dans une chaîne pilote, selon le procédé perfector, provenant de (SPX Flow Technology Gerstenberg Schröder A/S, Allemagne) au niveau de l'entreprise Cevital Food SPA de Béjaia.

- ✓ La chaîne pilote est conçue pour une large gamme de margarines et graisses (mayonnaises, sauces, Ketchup ...etc.) et offre une bonne cristallisation à ces produits. Les différentes unités qui la composent permettent un développement de produits optimal, avec une grande flexibilité dans la production et à coûts bas. Sa capacité pouvant atteindre 220 Kg/h, dépendant du type de produit et de l'application désirée. La conception de l'installation est en conformité avec l'EMD (European Machinery Directive) 2006/42/EC. Une charge de 30 Kg d'émulsion a été produite à raison de 15 Kg pour la MF1 et 15 Kg pour la MF2. Les deux margarines ont été conditionnées dans des barquettes de 400g l'une.
- ✓ La chaîne dispose d'un logiciel de pilotage (GS Logic System). Celui-ci est conçu pour le contrôle, l'enregistrement et la documentation des paramètres importants concernant le process de fabrication. Des paramètres comme la recette de la formulation, la capacité, la pression, la température et la charge du moteur peuvent être contrôlés à des stades spécifiques du process pour toutes les applications. Ce système de pilotage est caractérisé par : la reproductibilité et la flexibilité dans le process pour un produit donné, l'économie dans la production, fonctionnalités intéressantes (mode automatique ou semi-automatique, NEP programmables et traçabilité) et facilité d'utilisation.
- ✓ Les blends des deux margarines sont préparés dans des bacs d'émulsion prévus à cet effet. Il en existe deux: l'un pour la préparation de la phase grasse (le blend d'huiles) et l'autre pour la phase aqueuse. Les deux bacs sont des cylindres en acier inoxydable à double paroi et munis d'agitateurs. Un système d'émulsification permet une homogénéité de l'émulsion (distribution et taille des particules). Parfaitement scellé, aucune intrusion d'air n'est possible ; assurant ainsi l'impossibilité d'oxydation au cours de la production et du produit fini. Un système de dosage, composé de circuits de contrôle ; parmi

lesquels : un dispositif de régulation, un convertisseur de fréquence, une pompe et un débit mètre, assure une flexibilité de dosage, une haute précision de mesure et une sécurité renforcée grâce à une supervision continue du paramétrage.

- ✓ L'émulsion passe par une étape de pasteurisation. Cette étape est réalisée au niveau du pasteurisateur. Deux opérations ont ainsi lieu : une pasteurisation (chauffage) à 80°C à l'aide d'une vapeur saturante et un refroidissement jusqu'à 40°C. La température de l'émulsion étant au préalable de 45°C avant son entrée dans le pasteurisateur.
- ✓ Une fois pasteurisée et refroidie à 40°C, l'émulsion passe à travers des refroidisseurs (échangeurs de chaleur à surface raclée). Ceux-ci permettent le refroidissement du produit à la température requise du process. Chaque refroidisseur se compose d'un cylindre à double paroi dans lequel circule un axe équipé de lames rotatoires. La surface des tubes en contact avec l'émulsion est en acier inoxydable, tandis que la surface externe est en acier carbone soutenue par une couche de chrome dur. Le refroidissement est assuré par un liquide frigorigène (le fréon) qui circule dans la chemise réfrigérante (un échange de chaleur s'opère entre celle-ci et le produit). A l'intérieur du tube refroidisseur, les lames de l'axe raclent la paroi intérieure du tube cylindrique. Elles empêchent ainsi la cristallisation du produit sur celle-ci et assurent un transfert de chaleur optimal. L'intensité de raclage et de refroidissement au cours du process dépend du produit (type de margarine par exemple).
- ✓ Le produit sortant de l'échangeur est travaillé dans les cristalliseurs. Les appareils de cristallisation ou cristalliseurs permettent un traitement intermédiaire du produit pendant la phase de cristallisation. Chaque cristalliseur se compose d'un cylindre à double paroi équipé de tiges, dans lequel circule un autre porte-tiges. A l'intérieur du cristalliseur les tiges mélangent le produit pour en améliorer la structure. Dans les conditions de fabrication de notre produit les températures au niveau de C1 (Combinateur 1) et C2 (Combinateur 2) sont respectivement de 22°C et 13,5°C respectivement. Ce dernier assure un refroidissement suffisant de l'émulsion pour donner une

forme au produit et lui assurer une bonne cristallisation au niveau du tube à repos. Les cristalliseurs offrent deux avantages :

- ✓ Des ajustements peuvent être faits pour changer le niveau, l'intensité et la durée du malaxage. Ceci permet de sélectionner les huiles, en se basant sur leur disponibilité et la demande sur le marché. Ainsi, on prend avantage des fluctuations des prix des huiles sur le marché, sans pour autant compromettre la qualité du produit fini.
- ✓ Une flexibilité de travailler avec une large gamme de margarines et de shortenings, sous haute ou basse pression et à des vitesses variables.

⇒ Le produit passe enfin au tube dit de repos. Celui-ci est obligatoire pour atteindre la consistance et la performance souhaitées pour le produit fini, notamment dans le cas précis des margarines destinées à la pâtisserie (pâte feuilletée) et la confiserie. Dans le cas de notre produit (margarine à tartiner (Figure 26) le passage par le tube de repos n'est pas préconisé et le produit suit plutôt le trajet suivant dans le layout du processus de fabrication à l'échelle pilote (Figure 26) : **Combinateur 1** → **Combinateur 2** → **CG**.

⇒ La température finale étant de 20°C, la margarine est ainsi récupérée à la sortie du cristalliseur dans des barquettes de 400g et est laissée reposer avant de la mettre au frais dans un réfrigérateur à une température de 4 à 6 °C.

**N.B :** Le layout du processus de fabrication à l'échelle pilote montré en (Figure 26) est adéquat pour la confection de divers types de margarines.

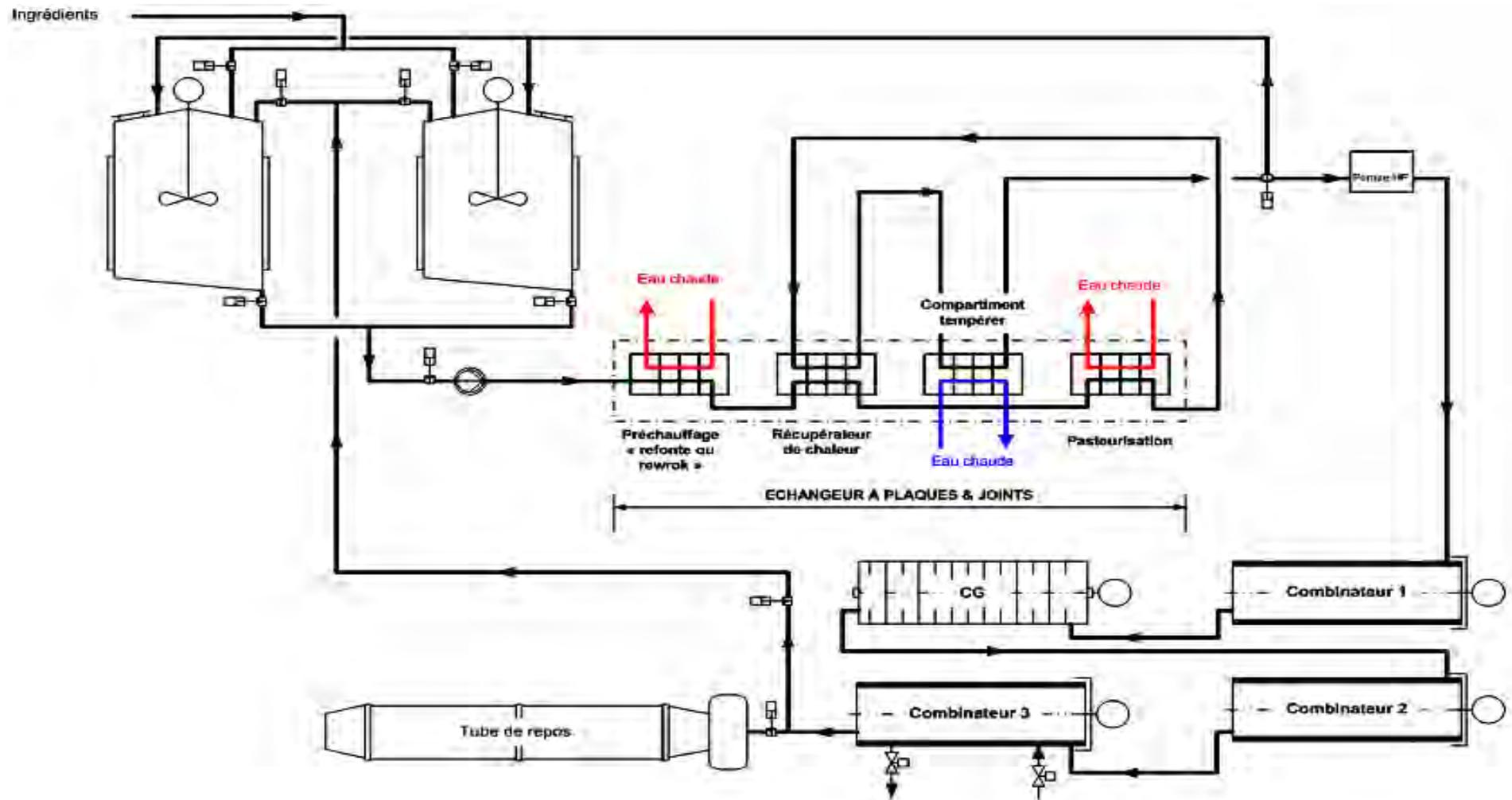


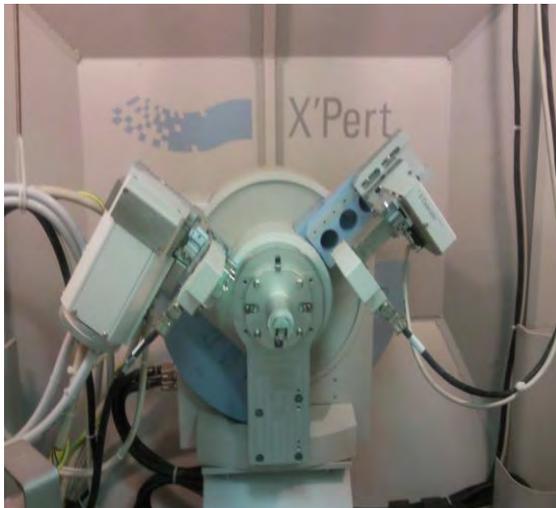
Figure 26: Le schéma de fabrication des deux margarines MF1 et MF2 au niveau de la chaîne pilote (schéma interne de l'entreprise).

## I.2. Analyses

### I.2.1. Analyses physiques et spectroscopiques

#### I.2.1.1. La diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de la méthode a été largement évoqué dans le chapitre III de la partie bibliographique. L'analyse des phases cristallines a été réalisée selon le protocole modifié de Ming *et al.* (1999). La diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre type (Philipps X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands) utilisant une radiation Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ , voltage : 40 kV). Avant analyse sur Diffractomètre rayons X, les échantillons des deux formulations de margarine (MF1 et MF2) et les trois huiles (Palme, palme/palmiste oléique interestérifié et coprah hydrogéné) sont gardés au frais. L'analyse a été effectuée à deux températures : 25°C et 20°C, pour voir l'effet de température sur les diffractogrammes obtenus. Le tournesol ne se prête pas à la présente analyse étant sous forme liquide aux températures de l'expérience. Les échantillons sont étalés, à l'aide d'une anse de platine, sur des porte-échantillons circulaires faits d'acier inoxydable (Figure 27b). Un schéma du principe du diffractomètre est représenté en (Figure 28) ainsi que le diffractomètre utilisé (Figure 27a).

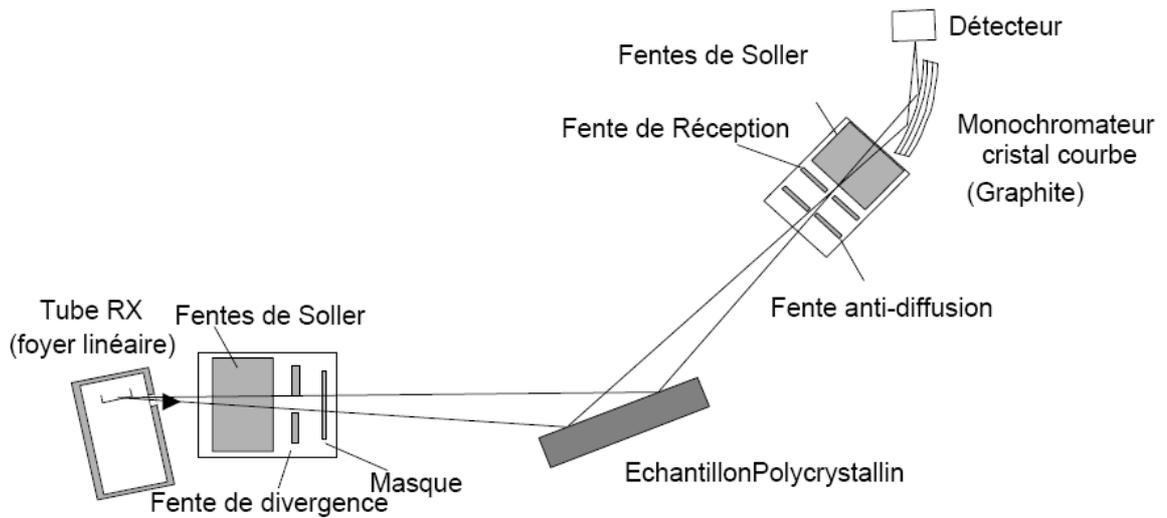


(a)



(b)

**Figure 27: Le diffractomètre rayons X (XPhilipps X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands). (a) à gauche ; photo de l'enceinte où a lieu la diffraction, (b) à droite le porte-échantillon circulaire fait d'acier inoxydable.**



**Figure 28: Schéma fonctionnel de l'appareillage DRX (Entreprise PANalytical).**

### I.2.1.2. L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la méthode a été évoqué dans le chapitre III de la partie bibliographique. L'analyse a été réalisée selon le protocole de Koca *et al.* (2010).

Les deux formulations de margarine (MF1 et MF2) et les quatre huiles (Tournesol, palme, palme/palmiste oléique interestérifié et coprah hydrogéné)

sont mises à l'étuve à 65°C pendant deux heures, afin de provoquer la fusion des huiles présentes à l'état solide (palme oléine, mélange interestérifié et coprah hydrogéné) et permettre la séparation des deux phases (huileuse et aqueuse) des deux formulations de margarine. Ensuite, les échantillons sont filtrés à travers un papier filtre Whatman 4 dans l'étuve à 65°C pendant 1 heure. Les échantillons sont mis dans des vials en verre d'un volume de 2 ml et portés à 4-6 °C dans un réfrigérateur jusqu'à analyse.

Avant de passer à l'analyse sur le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, une préparation des échantillons est requise. Le protocole de préparation suivi est celui préconisé par la société (SHIMADZU, 2008). Le spectromètre utilisé est de type (IR Affinity-1 FTIR SHIMADZU, Kyoto, Japan) (Figure 29a). On prépare tout d'abord une pastille à base de KBr de 13mm de diamètre environ (Figure 29b), à l'aide d'une compresse mécanique (compresse à pastille) alimentée par une pompe à vide (9 torrs) pendant 5 min. La poudre du KBr a été préalablement préparée par mouture de cristaux de KBr pur, la poudre est ensuite séchée à 80°C pendant 4 heures. Le KBr sert

de support pour l'échantillon et épouse sa forme. Elle est ensuite homogénéisée dans un mortier en Agathe. L'échantillon est étalé sur la pastille et laissé séché pendant quelques secondes. On fait passer sur le spectromètre FTIR et on obtient des spectres (Le KBr n'absorbe pas dans ces conditions).



**Figure 29: (a) à gauche ; photo du spectromètre (IR Affinity-1 FTIR SHIMADZU, Kyoto, Japon) utilisé, (b) à droite ; photo de la porte pastille confectionnée à l'aide de la compresse à pastille.**

### **I.2.1.3. Détermination du taux de solide par RMN (teneur en corps gras solides) (NF EN ISO 8292 T60-250, 1995)**

La détermination de la teneur en corps gras solides est effectuée à l'aide d'un spectromètre de résonance magnétique nucléaire (RMN) pulsée basse résolution, de type (minispec mq 20, Germany) (Figure 30).

La teneur en solide d'une phase grasse constitue un élément important pour la connaissance des propriétés rhéologiques d'une graisse. Basée sur la mesure, par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire à basse résolution et à onde pulsée, de la teneur en composés liquides contenant de l'hydrogène. Méthode rapide et non destructrice, la RMN nécessite de connaître la nature de la matière grasse, car l'appareil doit être étalonné avec un corps gras identique à celui que l'on veut doser. Elle ne peut s'appliquer à des composés contenant des corps gras inconnus présents dans les graines oléagineuses, préalablement séchées à  $103 \pm 2$  °C (Ollé, 2002).

**I.2.1.3.1. Principe**

L'échantillon est tempéré dans un état stable à une température spécifique et ensuite chauffé et stabilisé à la température de mesure. Les températures de mesure sont : 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40°C. Après équilibrage électromagnétique dans le champ magnétique statique du spectromètre RMN et l'application d'une impulsion de radiofréquence à 90°, le signal de décroissance de magnétisation des protons dans la phase liquide uniquement est mesuré et les corps gras solides sont calculés en référence à un échantillon étalon constitué entièrement de corps gras liquides.

**I.2.1.3.2. Mode opératoire**

La méthode indirecte dite aussi standard consiste à faire préparer des tubes d'échantillons d'huiles bien mélangés après avoir fait fondre la margarine. Ces tubes doivent être remplis à hauteur de 3cm ensuite essuyés. Après, on procède à des incubations : 15 min à 100°C, 5 min à 60°C, 60 min à 0°C, 30 min à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 °C en faisant la lecture à chaque température. Les résultats sont donnés par le logiciel de l'appareil en pourcentage de solides.



**Figure 30: photo du spectromètre à résonance magnétique nucléaire (RMN) basse résolution type (minispec mq 20, Germany).**

**I.2.2. Analyses physico-chimiques****I.2.2.1. Teneur en eau (Humidité) (NE 1. 2-47, 1985)****I.2.2.1.1. Définition**

C'est la perte en masse subie par le produit chauffé à  $103 \pm 2$  °C dans les conditions spécifiques.

**I.2.2.1.2. Principe**

Evaporation de l'eau ainsi que les matières volatiles de la margarine sous l'effet de la chaleur (plaque chauffante).

**V.2.2.1.3. Mode opératoire**

Peser le bécher vide ( $p_1$ ) et le poids de la prise d'essai ( $p_2$ )



Déposer sur une plaque chauffante, en agitant soigneusement de temps à autres afin d'éviter la formation des gouttelettes d'eau aux parois du bécher (générer ainsi le phénomène d'éclaboussures)



Laisser refroidir dans un dessiccateur



Peser le bécher contenant l'échantillon, soit un poids ( $p_2$ )



Laisser refroidir dans un dessiccateur

#### I.2.2.1.4. Expression des résultats

La teneur en eau est déterminée par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{(P_1 + P_2) - P}{P_2} \times 100$$

Où :

**H (%)** : humidité exprimée en pourcentage massique ; **p<sub>1</sub>** : poids du bécher vide en gramme (**g**) ; **p<sub>2</sub>** : poids de la prise d'essai en grammes (**g**) ; **p** : poids du bécher contenant l'échantillon après chauffage (**g**).

#### I.2.2.2. Détermination du point de fusion (NE. 1. 2.91, 1988)

##### I.2.2.2.1. Définition

Le point de fusion est la température à laquelle une matière grasse solidifiée dans un tube capillaire se ramollit jusqu'à tel point qu'elle remonte dans le tube.

##### I.2.2.2.2. Principe

Il est basé sur le passage de la matière grasse de l'état solide à l'état liquide sous l'effet de la chaleur, à une certaine température (maximum 37°C).

##### I.2.2.2.3. Mode opératoire

Après avoir fait fondre une quantité de margarine, on obtient un blend qui est filtré puis introduit dans deux tubes capillaires en verre sur une hauteur de 1 cm, les refroidir au réfrigérateur (8 à 10 min)



Fixer les deux capillaires à une pince en bois



La pince est suspendue sur les côtés du bécher et les deux capillaires sont immergés dans l'eau osmosée, ensuite le milieu est chauffé lentement (0.5°C/min) dans un bain marie



Observer attentivement et noter la température à laquelle les colonnes d'huile commencent à remonter dans les tubes

**II.2.2.2.4. Expression des résultats**

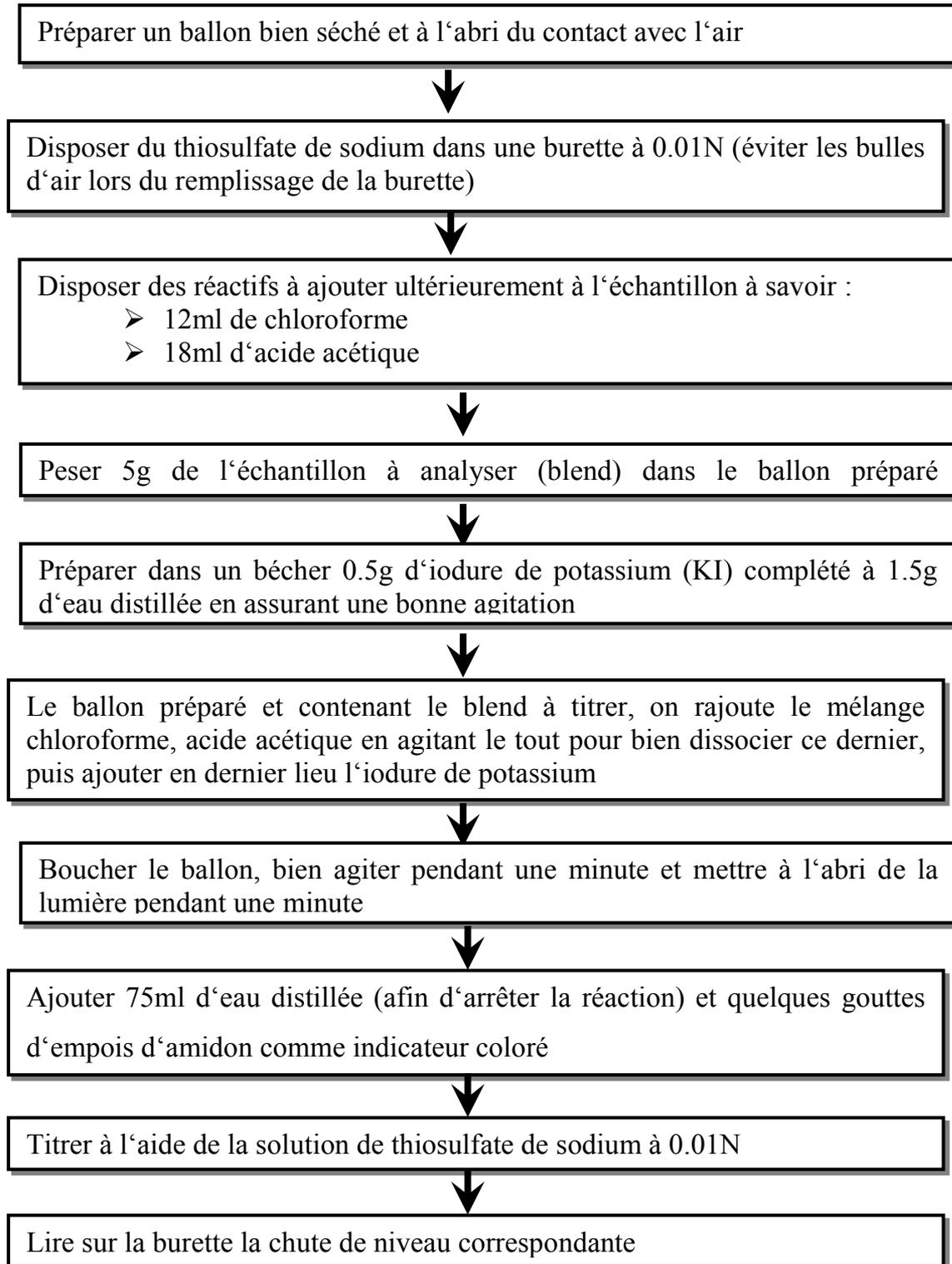
La température notée correspond au point de fusion de la margarine (huile) exprimée en °C.

**I.2.2.3. Détermination des indices de qualité****I.2.2.3.1. Détermination de l'indice de peroxyde (NE. 1. 2. 98, 1988)****I.2.2.3.1.1. Définition**

L'indice de peroxyde est la quantité du produit présent dans l'échantillon exprimée en meq g d'O<sub>2</sub> actif par 1000g du corps gras dans les conditions opératoires décrites.

**I.2.2.3.1.2. Principe**

C'est le traitement d'une prise d'essai en solution dans l'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium (KI). Titrage de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium.

**I.2.2.3.1.3. Mode opératoire**

## I.2.2.3.1.5. Expression des résultats

$$I_{\text{per}} = \text{Chute} \times 2$$

## I.2.2.3.2. Indice d'iode (NE. 1. 2. 96, 1988)

## I.2.2.3.2.1. Définition

Noté :  $I_i$  correspond à la masse d'halogène exprimée en grammes, calculée en  $I_2$  fixé sur les doubles liaisons de 100g de corps gras.

Plusieurs méthodes sont proposées :

- ⇒ Méthode de Wijs en présence de trichlorure d'iode ;
- ⇒ Méthode de Hanus en présence de monobromure d'iode ;
- ⇒ Méthode au brome.

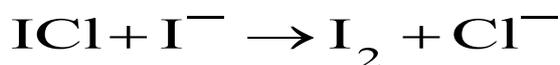
La méthode de Wijs est certainement la plus utilisée (possibilité de trouver dans le commerce du réactif prêt à l'emploi) (Ollé, 2002).

## I.2.2.3.2.2. Principe

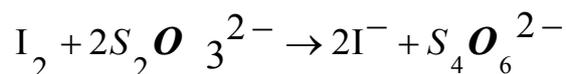
On introduit une quantité de réactif de Wijs en excès avec une masse d'huile connue avec précision. Ce réactif s'additionne quantitativement sur les insaturations selon la réaction :



Le réactif de Wijs qui n'est pas fixé sur les doubles liaisons est détruit lors de l'addition d'une solution d'iodure de potassium pour former du di iode  $I_2$ , selon la réaction :



Le titrage du di iode formé, par une solution connue de thiosulfate, permet de connaître la quantité de matière d'I-Cl.

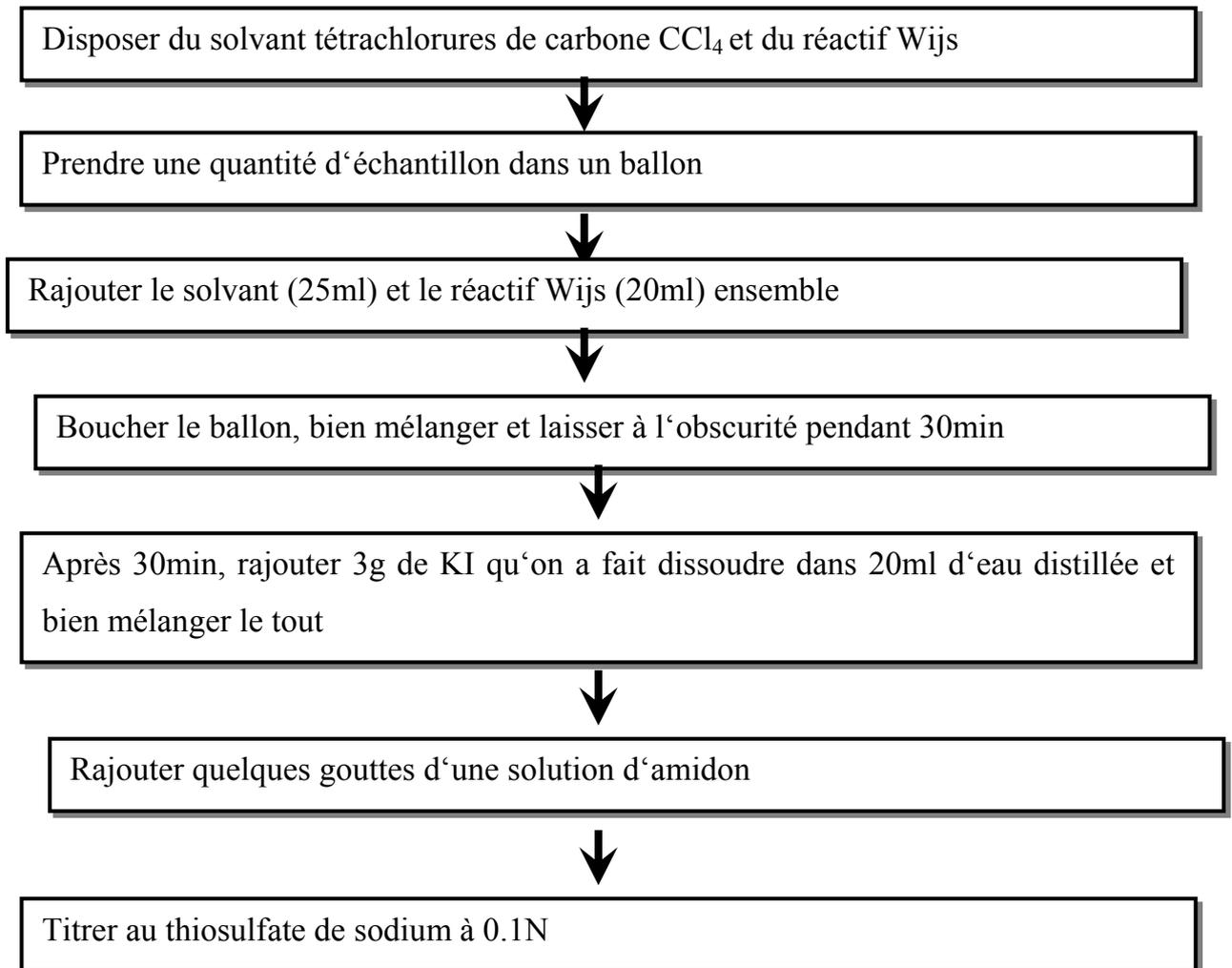


On réalise:

- le titrage d'un témoin sans blend (ou titrage à blanc),
- le titrage après réaction de l'échantillon.

Le test mesure ainsi la quantité d'iode pouvant être absorbée par les acides gras insaturés. Les composants organiques non saturés peuvent former des composants supplémentaires en fixant l'halogène sur la double liaison. La concentration et les types d'acides insaturés contenus dans une matière grasse ou dans une huile étant à peu près constants, l'indice d'iode indiquera le degré de non saturation exprimé en pourcentage d'iode (Asiedu et Cissé, 1991).

#### **I.2.2.3.2.3. Mode opératoire**



**I.2.2.3.2.4. Expression des résultats**

Le calcul de l'indice d'iode est donné par la formule suivante :

$$I_i = \frac{(V_0 - V_x) \times N \times 12,96}{p}$$

Où :

$V_0$  (ml) : Essai à blanc ;  $V_x$  (ml) : Essai échantillon ;  $N$  (mole/l) : Normalité ;  $P$  (g) : prise d'essai.

**I.2.2.3.3. Acidité et indice d'acide (NE. 1. 2.97, 1988)**

**I.2.2.3.3.1. Définition**

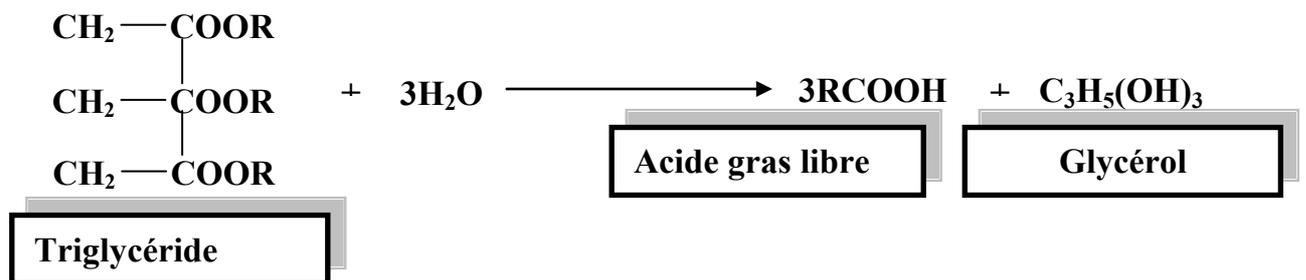
L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres, exprimée selon la nature du corps gras en acide oléique.

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1g du corps gras (margarine, huile).

**I.2.2.3.3.2. Principe**

Traitement d'une prise d'essai de la margarine/huile par un mélange d'éthanol et d'oxyde diéthylénique, puis titrage d'acides gras libres présents à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium.

Les acides gras libres résultent de l'hydrolyse des triglycérides comme suit



**I.2.2.3.3.3. Mode opératoire**

Peser environ 10g de margarine/huile dans un bécher



Ajouter 50ml d'éthanol préalablement neutralisé pour provoquer la dissociation de la matière grasse



Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré (phénolphtaléine)



Titrer à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium jusqu'à apparition d'une coloration rose pâle persistante pendant 10 secondes environ en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine

**I.2.2.3.3.4. Expression des résultats**

L'acidité du corps gras (huile/margarine) est déterminée comme suit :

$$A(\%) = \frac{N \times V \times Eq.g \text{ acide oléique} / 100}{p} \times 100$$

Où :

**A** : acidité exprimée en % ; **N** : normalité du KOH utilisé (0.1 N) ; **V (ml)** : volume du KOH utilisé ; **Eq.g** : équivalent gramme de l'acide oléique (282 g/mole) ; **p** : masse de la prise d'essai en g.

On a également l'expression de l'indice d'acide en fonction de l'acidité :

$$I_a = 2 (\text{Acidité}).$$

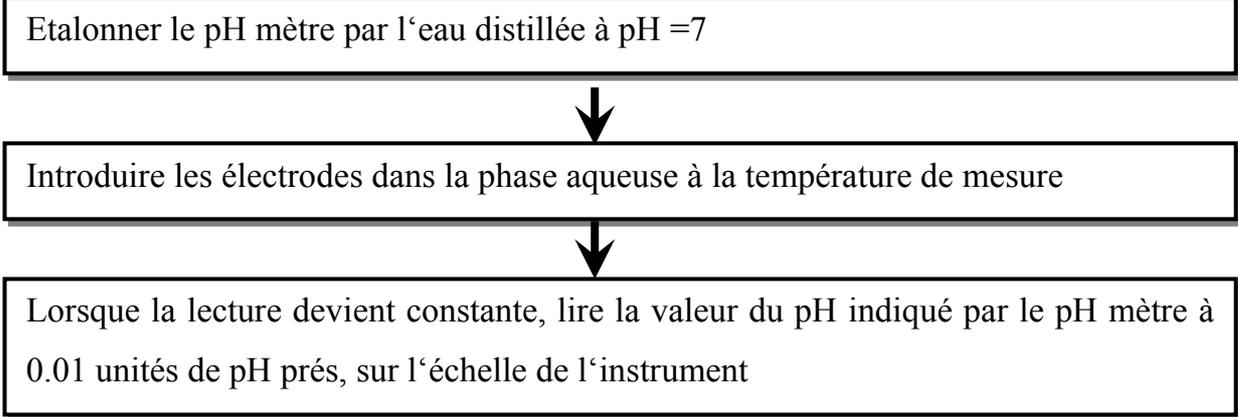
**I.2.2.4. Détermination du pH de la phase aqueuse par la méthode potentiométrique (NE. 1. 2.430, 1989)****I.2.2.4.1. Définition**

Le pH de la phase aqueuse de la margarine est la différence de potentiel, à la température de mesure, entre deux électrodes immergées dans la phase aqueuse de la margarine, et exprimé en unité du pH.

**I.2.2.4.2. Principe**

Mesure de la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence dans la phase aqueuse séparée de la margarine fondue.

**I.2.2.4.3. Mode opératoire**



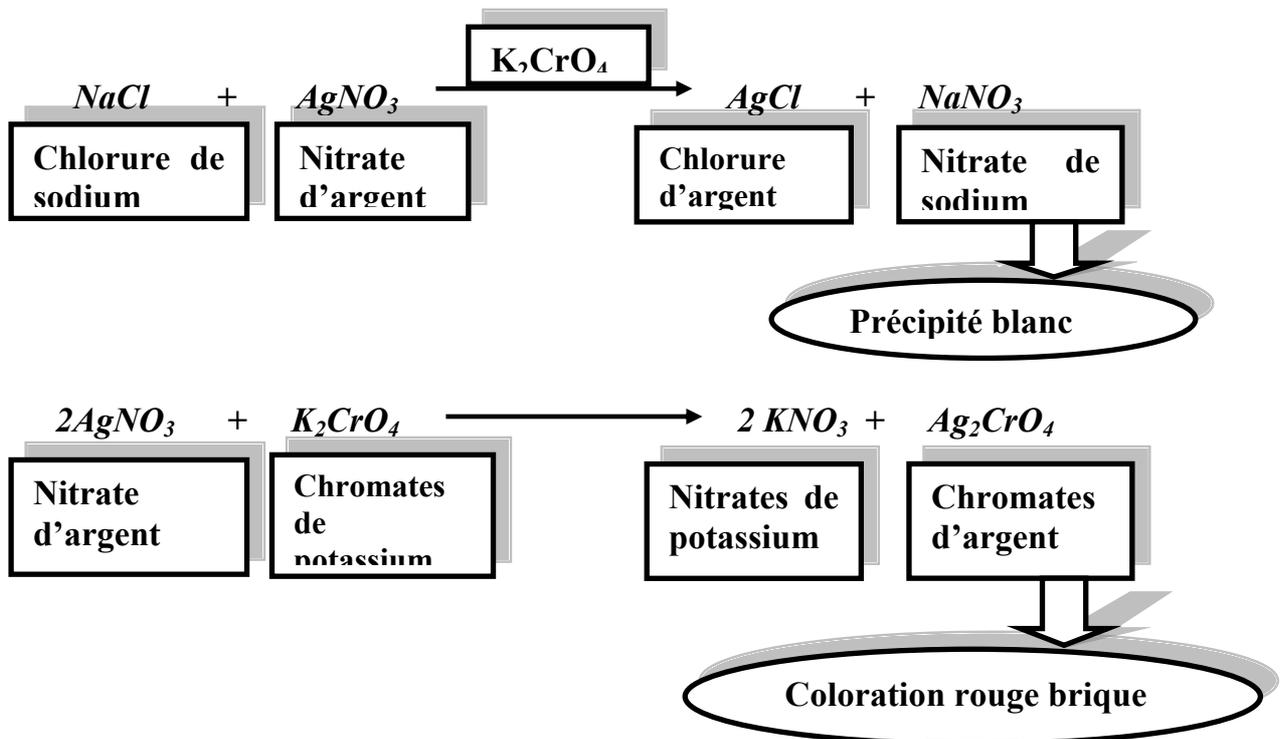
**I.2.2.5. Taux de sel (teneur en sel) (NE. 1. 2.429, 1989)**

**I.2.2.5.1. Définition**

C'est la teneur en chlorures de sodium (NaCl), autrement dit c'est la quantité de saumure contenue dans la margarine.

**I.2.2.5.2. Principe**

Consiste à titrer les chlorures contenus dans la prise d'essai, par une solution de nitrates d'argent (AgNO<sub>3</sub>) et en présence d'indicateur coloré (chromate de potassium, selon la méthode de Mohr comme suit :



**I.2.2.5.3. Mode opératoire**

Peser 5g de l'échantillon dans un Erlenmeyer



Ajouter 100ml d'eau distillé préalablement chauffée



Agiter l'eau distillée chauffée et la margarine puis laisser refroidir



Ajouter quelques gouttes de chromates de potassium



Titrer avec la solution de nitrates d'argent jusqu'au virage de la couleur (obtention d'une couleur rouge brique)

**I.2.2.5.4. Expression des résultats**

Le taux de sel (ou teneur en sel) est calculé de la manière suivante :

$$Ts(\%) = \frac{N \times V \times Eq.g \text{ NaCl} / 100}{p} \times 100$$

Où :

$T_s$  : taux ou teneur en sel exprimée en % ;  $N$  : Normalité d'AgNO<sub>3</sub> (0.1N) ;  $V$  (ml) : volume en ml d'AgNO<sub>3</sub> utilisé pour le titrage ;  $Eq.g$  (NaCl) : équivalent grammes d'NaCl égal à 58.5 ;  $p$  : prise d'essai en g.

**I.3. Test d'oxydation accéléré ou détermination de la stabilité à l'oxydation ou encore test au rancimat (ISO 6886, 2006)****I.3.1. Définition**

La consommation de l'oxygène par un lipide placé dans diverses conditions peut être mesurée par plusieurs méthodes :

- Augmentation du poids du lipide.
- Diminution de la teneur en oxygène de l'atmosphère entourant le lipide.
- Mesure à l'appareil de Warburg.

- Mesure par chromatographie en phase gazeuse.
- Mesure par l'électrode à oxygène.
- Baisse de la pression dans une bombe où le lipide est placé, à 100°C, sous une pression initiale d'oxygène de 20 torrs.

Il est possible d'établir des corrélations assez satisfaisantes avec la rancidité sensorielle. Cette méthode permet de suivre simultanément le cours de l'oxydation et de mesurer l'indice d'oxydation de l'huile traitée. L'oxygène absorbé est mesuré par des méthodes volumétriques ou électrochimiques (Cheftel et Cheftel, 1977 ; Rahmani, 2007).

Ce test est très utilisé dans les cahiers de charges pour évaluer la stabilité oxydative des matières grasses. La spécification de TIR correspond au temps pendant lequel la matière grasse a résisté à un stress oxydatif (Rahmani, 2007).

L'ISO 6886. (2006) définit la période d'induction et la stabilité à l'oxydation comme suit :

- **La période d'induction** : c'est le temps écoulé entre le début de mesure et le moment où la formation de produits d'oxydation commence à augmenter rapidement.
- **La stabilité à l'oxydation** : c'est une période d'induction, exprimée en heures et déterminée suivant la méthode ci-après.

### **I.3.2. Principe**

Le principe du test consiste à vieillir prématurément les matières grasses par décomposition thermique à une température spécifiée. Elle se fait généralement à une température comprise entre 100 et 120 °C, sous un bullage intensif d'air (à 98°C dans les conditions opératoires dans notre travail). Les acides organiques, produits de dégradation de cette oxydation poussée, sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une fiole contenant de l'eau déminéralisée ou distillée, dans laquelle est immergée une électrode de mesure de la conductivité. Le temps est déterminé par conductimétrie et correspond au TIR (Temps d'Induction au test Rancimat) ou période d'induction. La fin de celle-ci est indiquée lorsque la conductivité se met à augmenter rapidement. Cette augmentation accélérée est provoquée par l'accumulation d'acides gras volatils produits au cours de l'oxydation (Figure 31).

**I.3.3. Mode opératoire**

Fixer la pompe à membrane pour gaz et régler le débit à 10 l/h exactement. Puis arrêter à nouveau la pompe



Amener le bloc chauffant à la température voulue (100°C en général) à l'aide du thyristor et du thermomètre à contact. La température doit être maintenue constante à  $\pm 0,01$  °C près pendant la durée de l'essai



Remplir les cellules de mesure de 50 ml d'eau distillée ou déminéralisée à l'aide d'une pipette de mesure



Vérifier les électrodes et régler leurs signaux à l'aide du potentiomètre d'étalonnage de façon à ce qu'elles soient sur l'axe zéro du papier de l'enregistreur



A l'aide d'une pipette peser, à 0,01g près, 3,00g de l'échantillon et les introduire dans le flacon d'oxydation à l'air



Mettre en marche la pompe à membrane pour gaz et régler à nouveau le débit sur 10 l/h exactement. Relier le tube d'arrivée et le tube de sortie d'air aux flacons d'oxydation à l'air et aux cellules de mesure à l'aide des tubes de raccordement



Introduire le flacon d'oxydation à l'air muni de son bouchon hermétique dans le trou percé à cet effet dans le bloc chauffant ou dans le bain chauffant, qui doivent être tous deux à la température requise



Arrêter les mesures au moment où le signal a atteint 100% de l'échelle de l'enregistreur (généralement 200 $\mu$ S/cm).

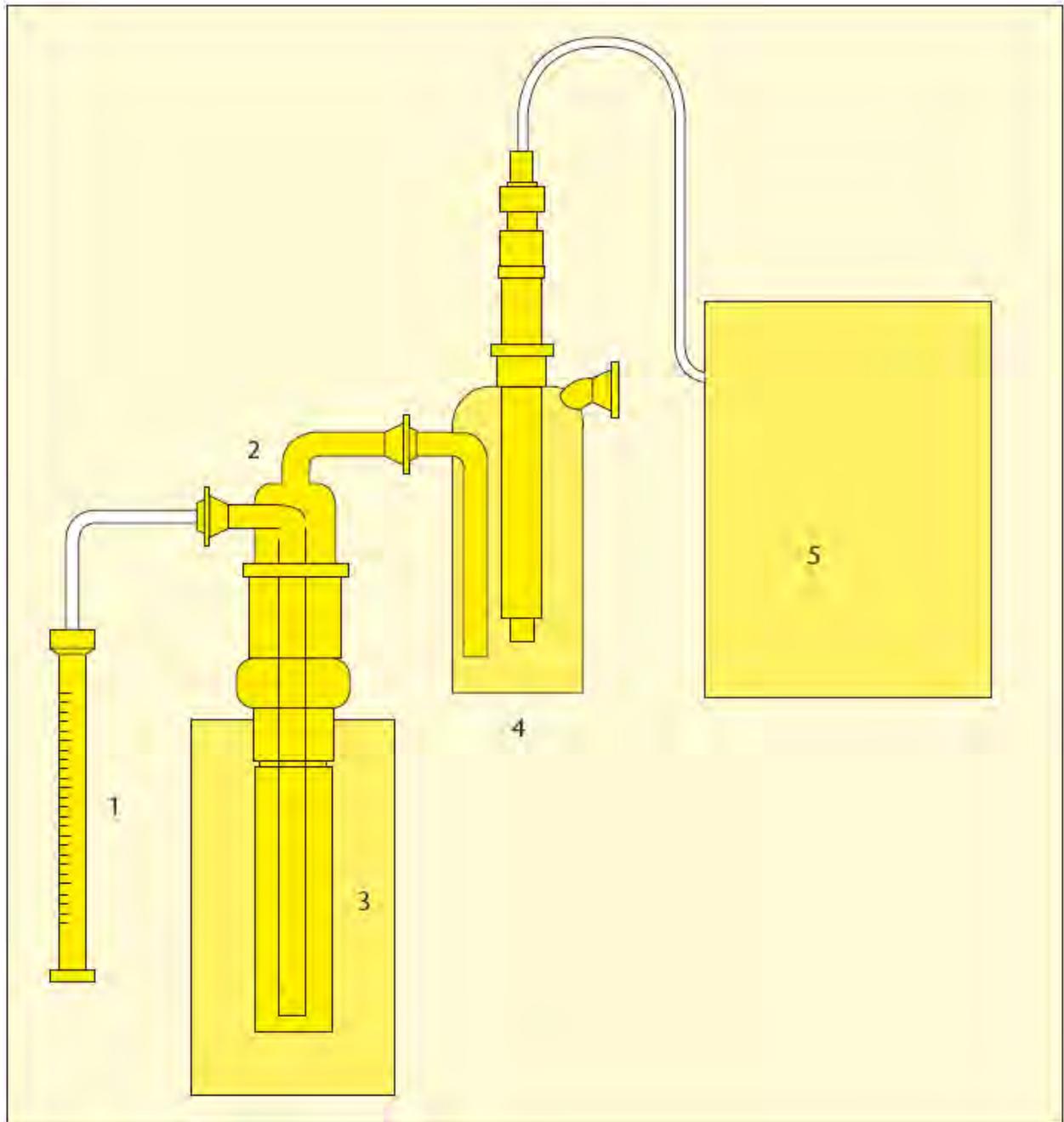


Figure 31: Vue schématique du dispositif d'un test Rancimat (Rolland, 2004).

- 1) Débitmètre (flux d'air 10 L/h) ;
- 2) fiole contenant l'échantillon d'huile (PO, EIE, COH et TSL) ou de margarine (MF1 et MF2).
- 3) bloc de chauffage en aluminium ;
- 4) récipient contenant l'eau distillée et l'électrode ;
- 5) amplificateur du signal de conductivité et enregistreur.

### **I.3.4. Expression des résultats**

L'appareil utilisé permet un calcul automatique de la période d'induction, en utilisant le maximum de la seconde dérivée de la courbe. La stabilité à l'oxydation est exprimée en heures.

## **I.4. Détermination de la teneur en acides gras par CPG (NF EN ISO 5508, 2000)**

### **I.4.1. Objectif de la détermination**

Les informations globales concernant la longueur de chaîne, l'insaturation, la présence de fonctions secondaires, peuvent être fournies par la détermination des indices de qualité vus plus haut. Cependant, elles sont insuffisantes pour rendre compte de la nature des différents acides gras présents, de leur proportion, ces éléments représentant des caractéristiques d'identité du corps gras et permettant ainsi de juger de sa pureté et de son intérêt, tant sur le plan alimentaire qu'industriel. Les acides gras étant les constituants essentiels des triglycérides, c'est par leur connaissance que l'analyste peut déterminer les caractéristiques d'identité des corps gras, selon la présence ou non de certains acides gras et les proportions des acides gras entre eux. (Karleskind et Wolff, 1992 ; Ollé, 2002).

### **I.4.2. Principe**

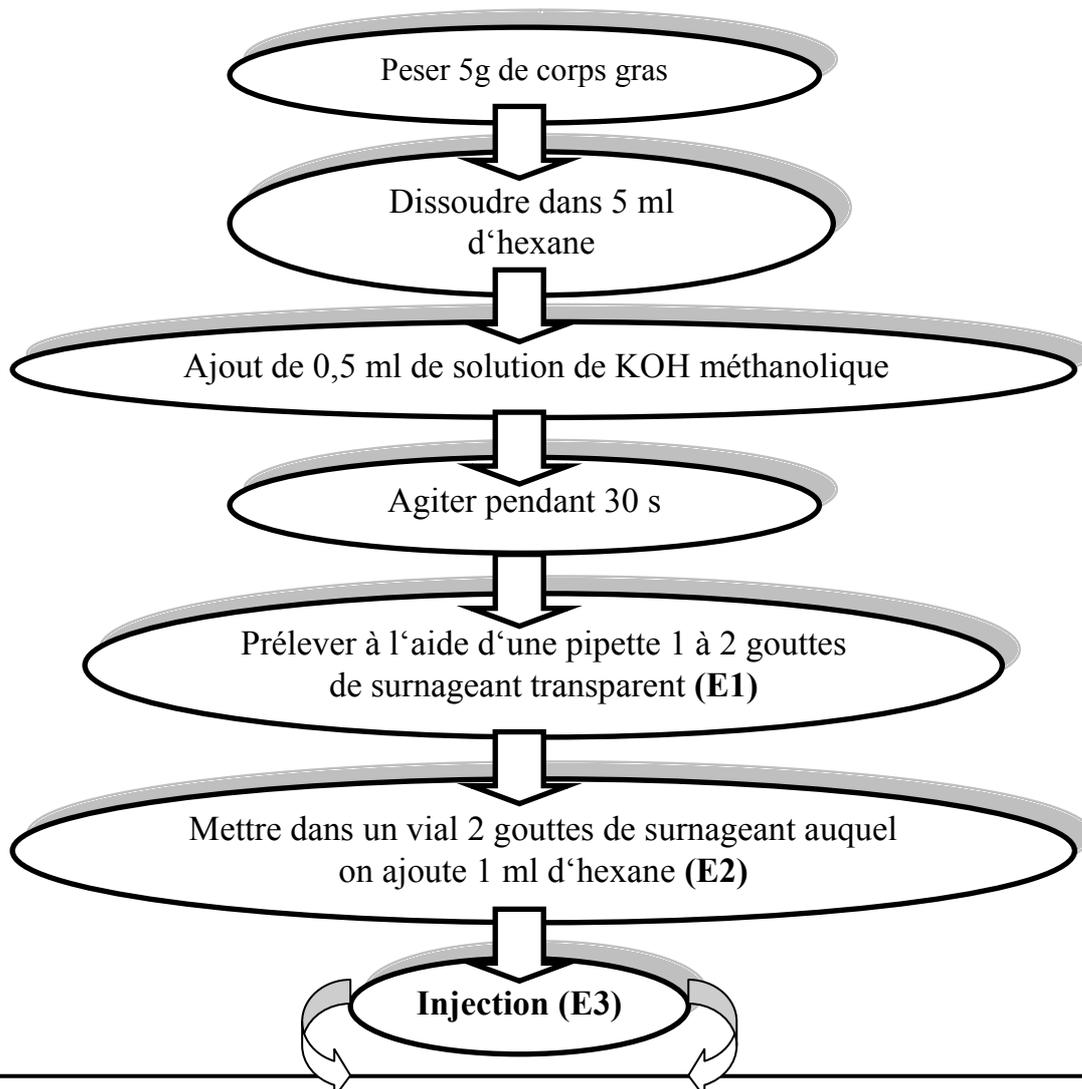
La chromatographie directe des corps gras n'est pas toujours possible en raison de leurs températures d'ébullition trop élevées et leurs instabilités thermiques. Généralement les acides gras sont analysés après désactivation sous forme ester. Cette transformation chimique permet d'abaisser leurs points d'ébullition et obtenir ainsi des dérivés thermostables. Les méthodes d'estérification sont nombreuses. Le choix s'effectuera en fonction des acides gras à analyser : présence d'acides gras libres, d'acides gras à chaîne courte, d'acides gras à fonction alcools ou acides. Le flux d'hydrogène, entraîne la migration des acides gras méthylés à travers la colonne chromatographique. L'hexane, n'ayant pas d'affinité pour la phase stationnaire, migre plus rapidement tandis que les acides gras méthylés migrent plus tardivement, en fonction de leur temps de rétention. Les acides gras sont identifiés grâce à l'utilisation de standards (Ollé, 2002 ; Djouab, 2007 ; Mimoun, 2010).

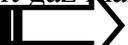
## I.4.3. Mode opératoire

## ⇒ Méthylation des acides gras

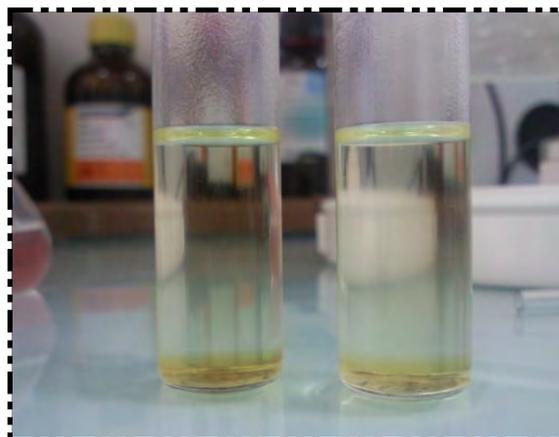
Deux étapes successives d'extraction lipidique sont réalisées par séparation des phases à l'aide d'hexane. La phase contenant l'hexane est ensuite évaporée sous azote et l'extrait lipidique sec contenant les esters méthyliques est remis en suspension dans l'hexane à la concentration adéquate pour l'analyse chromatographique en phase gazeuse (Mimoun, 2010) (Figure 32).

Le protocole ci-dessous a été appliqué en vue de réaliser la méthylation.



- **Colonne capillaire** : 60 m X 0,25 mm d.i, épaisseur de film : 0,25  $\mu\text{m}$ .
- **Gaz vecteur** : Hydrogène, pression : 14,84 psi, débit : 1 ml/min.
- **Injecteur** : 270 °C, mode split en programmation, débit split : 49,9 ml/min, volume d'injection : 1  $\mu\text{l}$ , four : maximum 320°C.
- **Détecteur** : FID, débit gaz make up N<sub>2</sub> : 45 ml/min, débit H<sub>2</sub> : 40 ml/min, débit de l'air : 450 ml/min  **Flamme.**

(E1) : Séparation de phase après méthylation



(E2) : Dilution du surnageant dans une phase hexanique



(E3) : Injection dans la colonne



Figure 32: Etapes de la préparation des échantillons pour l'analyse CPG.

#### **I.4.4. Expression des résultats**

La détermination de la composition en acides gras est basée sur la méthode de normalisation interne admettant que la somme des aires des pics représente la totalité des constituants. La teneur en un constituant donné est exprimée en (%) de masse des esters méthyliques.

#### **I.5. Les mesures rhéologiques**

##### **Test de pénétrométrie**

##### **I.5.1. Définition**

La consistance, ou comportement rhéologique des corps gras, peut être évalué de plusieurs façons. La pénétrométrie est une méthode qui consiste à effectuer des mesures à l'aide d'un instrument conçu à cet effet : le pénétromètre. Les mesures renseignent sur l'aptitude à l'étalement (Cheftel et Cheftel, 1977).

Le principe, l'appareillage et les avantages de la méthode sont développés dans le chapitre III de la bibliographie.

##### **I.5.2. Mode opératoire**

La mesure de pénétrométrie a été réalisé selon la méthode modifiée de Braipson-Danthine et Deroanne . (2004). Les deux formulations de margarine ont été incubées à 15°C pendant 16 heures avant de procéder au test sur pénétromètre. Au terme de cette période, les deux formulations ont été réincubées à 20°C pendant 1 heure. Les mesures sont réalisées sur un pénétromètre STANHOPE – SETA (Surrey, England) (Figure 33), la température de la chambre est de  $20 \pm 0.1$  °C. Le pénétromètre est muni d'un cône de pénétration (Angle du cône : 40°, poids du cône :  $(47,5 \pm 0,05)$  g). La surface doit être uniforme, on utilise donc un lisseur (accessoire de l'appareil) à cet effet. Le cône est placé juste au dessus de la surface de la margarine avant de le lâcher.



**Figure 33: Pénétrömètre STANHOPE – SETA (Surrey, England) utilisé pour évaluer la consistance ou la dureté des deux formulations de margarine.**

### **I.5.3. Expression des résultats**

La consistance ou la dureté des deux margarines analysées a été déterminée en termes de valeur du taux de pénétration ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) selon la méthode de Goli *et al.* (2009). Le temps de pénétration est de 5s et la profondeur de pénétration est directement lue à partir de l'instrument. Les valeurs du taux de pénétration sont calculées selon la formule suivante :

$$\text{Dureté (g/cm}^2\text{)} = KW / P^{1.6}$$

Avec :

**K** : Constante pour un degré d'angle du cône connu.

**W** : Poids du cône (g).

**P** : Moyenne entre deux valeurs de profondeur de pénétration (mm).

**I.6. Analyse sensorielle**

L'analyse sensorielle a été réalisée selon le protocole modifié de Lumor *et al.* (2010). Elle a été effectuée au sein du laboratoire de la margarinerie de l'entreprise Cévital Food SPA, à température de 20°C (sous climatisation). Un groupe de 30 personnes ont pris part à cette analyse sensorielle hédonique et les sujets sont constitués par le personnel de la margarinerie. Les margarines, au nombre de 08, ont été sélectionnées pour l'analyse et sont constituées de : MF1 et MF2 (codées A et B et représentent les deux margarines étudiées), deux margarines locales du commerce (codées G et H) et 04 margarines françaises (codées C, D, E et F). Les échantillons de margarines codés de A à H sont présentés simultanément aux sujets avec comme accompagnement du pain coupé en rondelles fines et des morceaux de pommes sont mis à disposition des sujets. L'analyse s'est déroulée comme suit : on demande à chaque sujet de remplir une fiche d'analyse sensorielle, contenant toutes les informations relatives aux paramètres de dégustation (voir annexe III). Après chaque dégustation des échantillons codés de margarine, il est demandé aux sujets de prendre un morceau de pomme pour enlever le goût du précédent échantillon. Les résultats du test sont traités par une analyse en composantes principales (ACP) à l'aide du Logiciel STATISTICA 99 (StatSoft, France).

**I.7. Analyse statistique**

Les échantillons de margarines (MF1 et MF2) et des huiles (PO, EIE, TSL et COH) analysés et les paramètres rapportés sont évalués en trois essais. L'analyse statistique des données physico-chimiques est faite par une analyse de la variance (ANOVA/MANOVA) et le test LSD (Least Significant Difference) (STATISTICA 5.5) pour montrer les mesures qui peuvent être considérées statistiquement différentes à  $p \leq 0,05$ . L'analyse statistique des données sensorielles est faite par une analyse en composante principale (ACP) (STATISTICA 5.5).

*Chapitre II :*  
*Discussion des*  
*résultats*

**II.1. Analyses physiques et spectroscopiques****II.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les composés à longue chaîne présentent le plus souvent le polymorphisme, cette propriété est d'ailleurs très rencontrée dans les graisses et les lipides, dû à la présence des triglycérides. Le comportement cristallin d'un triglycéride ; lié au taux de cristallisation, la taille des cristaux et le réseau qu'ils forment, la morphologie cristalline et la cristallinité, est influencé par le polymorphisme, qui est à son tour influencé par la structure moléculaire et par divers facteurs extérieurs comme la température, pression, solvant et impuretés. Les triacylglycérols cristallisent généralement sous les formes  $\alpha$  et  $\beta'$  malgré que la forme  $\beta$  est la plus stable. Ce phénomène est lié au fait que la forme  $\beta$  a une énergie libre d'activation plus importante pour la nucléation (Sato, 2001 ; Ribeiro *et al.*, 2009).

La structure cristalline des graisses est primordiale dans la formulation des margarines et des shortenings, puisque chaque forme cristalline présente des propriétés uniques vis-à-vis de la plasticité, la texture, la solubilité et l'aération. Les graisses constituées de cristaux sous forme  $\beta'$  présentent une meilleure fonctionnalité dans le produit car celui-ci a une texture plus lisse et permet une meilleure aération et des propriétés crémeuses intéressantes. Au contraire, la forme polymorphique  $\beta$  tends à produire de larges cristaux granulaires provoquant une texture sableuse dans le produit avec moins d'aération, compromettant ainsi ses propriétés macroscopiques. Ainsi, la forme  $\beta'$  est le polymorphe d'intérêt pour la production des margarines de table et de feuilletage pour les produits de pâtisserie (Ribeiro *et al.*, 2009).

L'investigation des différentes formes polymorphiques pour les différents échantillons (MF1, MF2, COH, PO, EIE) étudiés a été réalisé par diffraction des rayons X (DRX) et les diffractogrammes obtenus sont représentés en (Figures 34a, 34b, 34c, 34d, 34e) (voir ci-dessous). Seul le diffractogramme du tournesol (TSL) n'a pas été représenté parmi les autres diffractogramme, vu qu'à la température de l'analyse, cette huile se présente sous forme liquide, ce qui n'est pas compatible avec la technique d'analyse par DRX, qui requiert une nature solide (corps solide ou poudre) ; cas des margarines (MF1 et MF2) et des huiles concrètes (PO, EIE, COH) étudiées.

En (Figure 34a) et (Figure 34b) sont représentés les diffractogrammes obtenus pour les margarines MF1 et MF2. On remarque d'une manière globale la prédominance de la phase amorphe dans nos deux échantillons. Ceci s'explique par la nature semi-solide de la margarine relative notamment à la présence de la phase aqueuse (l'eau principalement). Celle-ci se manifeste par un bruit de fond du signal important et une allure sous forme d'une seule bande. Néanmoins, on remarque la formation de pics caractéristiques de phases cristallines, identifiables sur un pic de large base qui va approximativement de  $2\theta = 19,2^\circ$  à  $2\theta = 23,4^\circ$ . Cette largeur de base peut s'expliquer par la fusion de la fraction solide. On remarque également la formation d'un petit pic plus fin à environ  $2\theta = 7^\circ$  qui peut être due au début de formation d'une phase cristalline et ce pour les deux margarines MF1 et MF2. Au niveau du pic de large base, on peut distinguer les principaux pics suivants: un premier pic à environ  $2\theta = 19,2^\circ$ , un deuxième pic à environ  $2\theta = 21,13^\circ$ , un troisième pic à environ  $2\theta = 21,3^\circ$  et un quatrième à environ  $2\theta = 23,3^\circ$ .

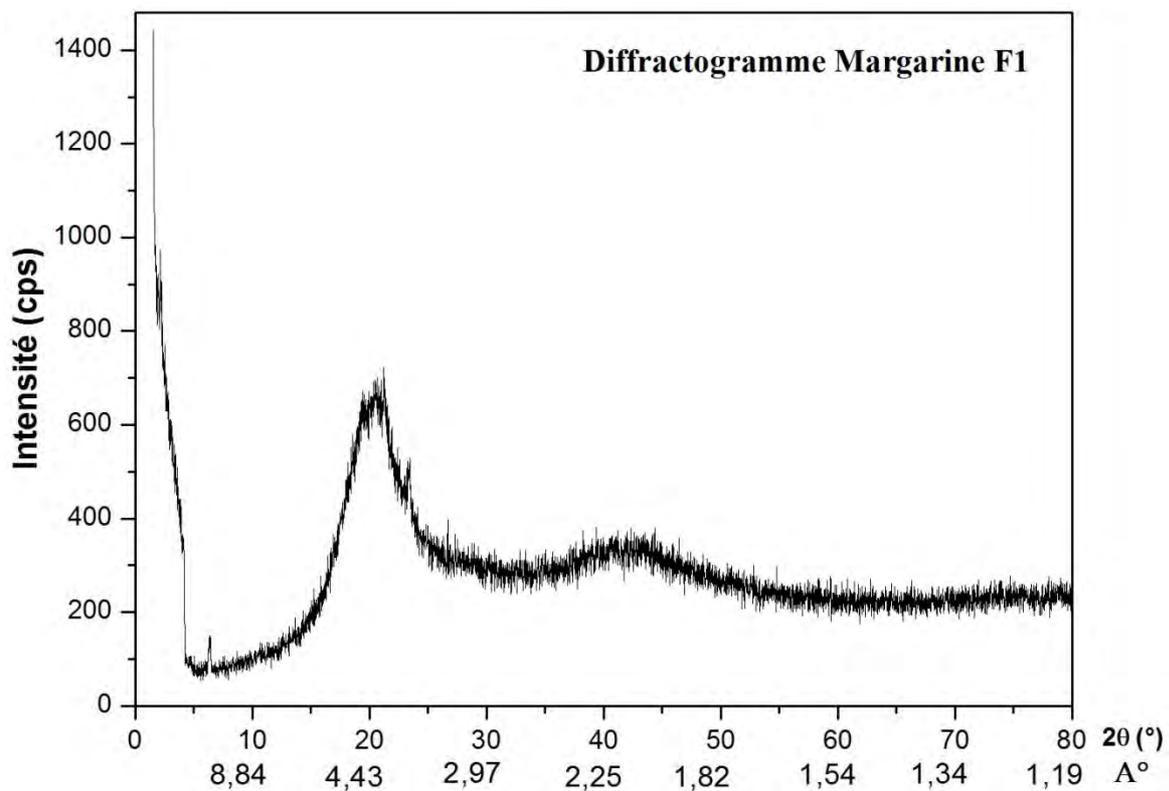


Figure 34a: Diffractogramme de la margarine MF1.

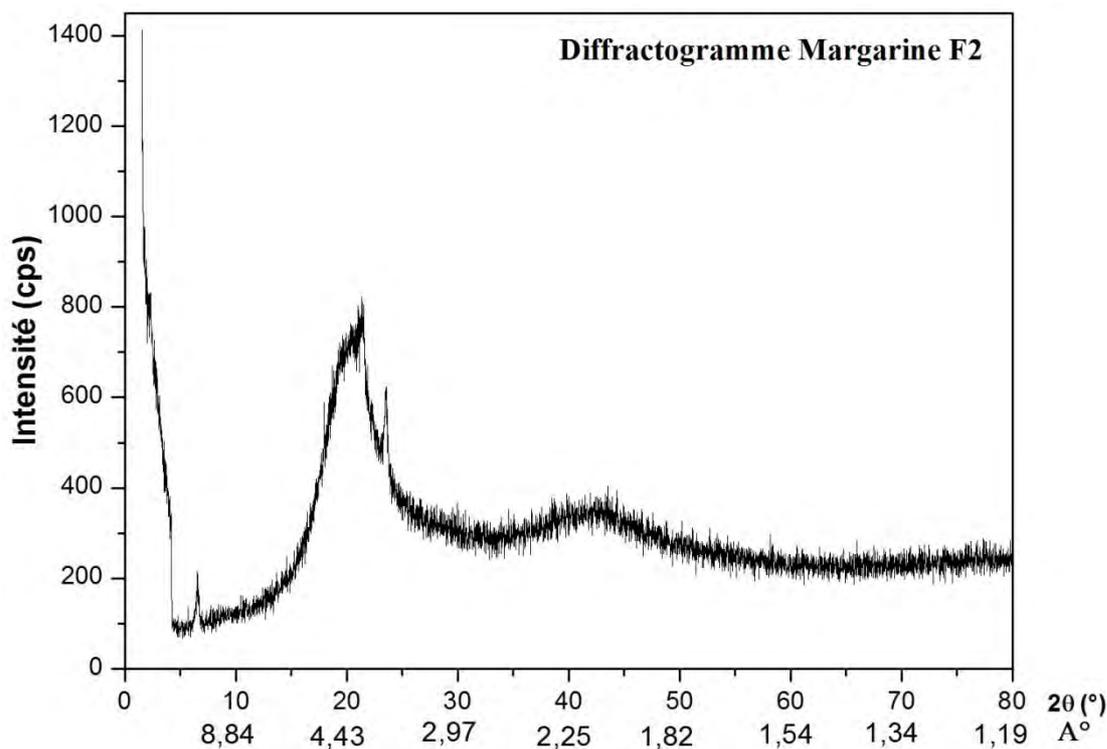


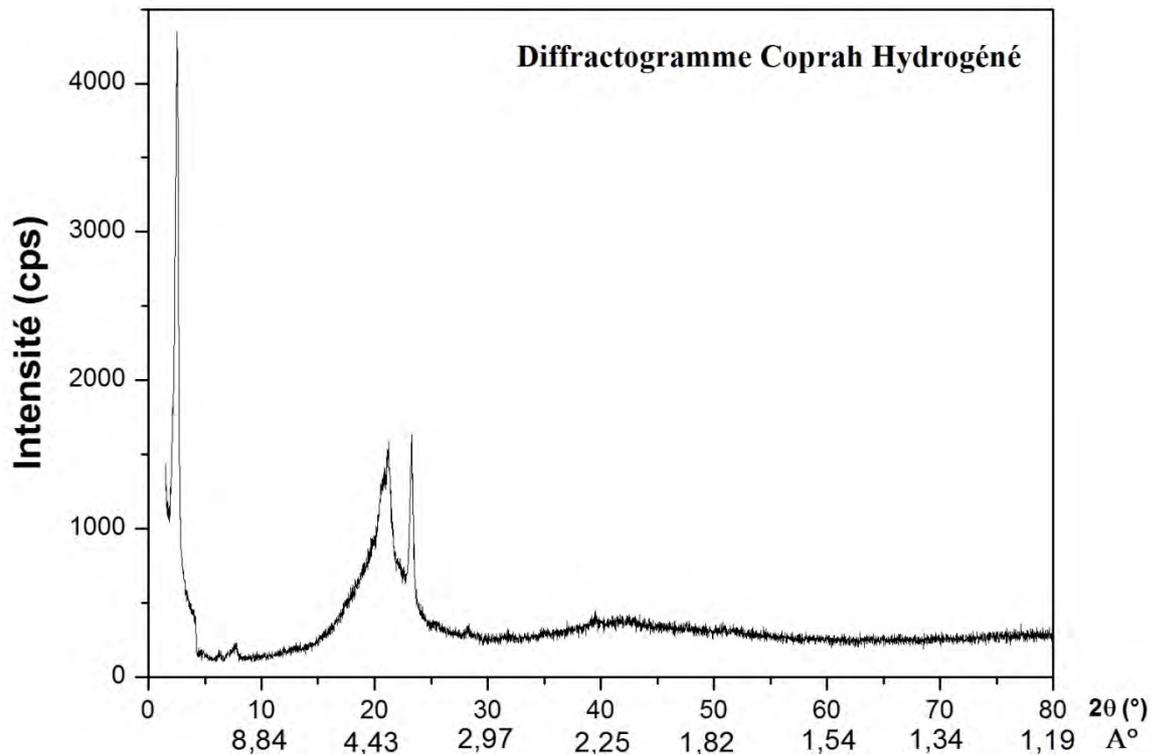
Figure 37b

Figure 34b : Diffractogramme de la margarine MF2.

En (Figure 34c), (Figure 34d) et (Figure 34e) sont représentés les diffractogrammes obtenus pour COH, PO et EIE respectivement. On remarque dans ce cas la formation de pics plus fins que ceux observés dans les échantillons de margarines MF1 et MF2, avec un bruit de fond moins important que pour ces dernières. Ceci peut s'expliquer par le fait que les huiles ne contiennent pas de phase aqueuse, donc d'eau, ce qui réduit significativement le bruit de fond. L'aspect d'une bande plus fine que celle observée au niveau des deux margarines MF1 et MF2 est dû à l'état semi-solide des huiles concrètes précédente qui subissent peu à peu la fusion à la température de l'analyse. Cependant, des différences ont été relevées au niveau des diffractogrammes des huiles précédentes comme suit :

En (Figure 34c) le diffractogramme du COH montre deux pics d'intensités faibles aux environs de  $2\theta = 7^\circ$  et  $2\theta = 8^\circ$  respectivement et de moindre intensité par rapport au pic formé à  $2\theta = 19,2^\circ$  au niveau des deux autres huiles (PO et EIE). Le pic à  $2\theta = 21,1^\circ$ ,  $2\theta = 21,3^\circ$  et  $2\theta = 23,3^\circ$  n'a pas été observé dans ce cas.

ont été observés. Le dernier pic est nettement plus distingué par rapport aux deux autres pics et par rapport aux mêmes pics observés dans les huiles et les margarines.



**Figure 34c : Diffractogramme du coprah hydrogéné (COH).**

En (Figure 34d) et (Figure 34e) les diffractogrammes de PO et EIE montrent un aspect similaire au COH et aux deux margarines MF1 et MF2 avec, comme dans le cas du COH, un bruit de fond moins important et des pics plus fins. Mais contrairement au COH, il n'a été observé qu'un seul pic à environ  $2\theta = 7^\circ$  (il apparaît d'ailleurs plus fin dans le diffractogramme de PO que dans celui de EIE) et le pic à environ  $2\theta = 23,38^\circ$  ne se distingue pas aussi nettement des pics à environs  $2\theta = 21,13^\circ$  et  $2\theta = 21,39^\circ$  comme dans le cas du COH. Néanmoins, l'intensité de ces pics est notable. On remarque également l'apparition, dans les deux huiles, du pic à environ  $2\theta = 19,2^\circ$ , absent dans le diffractogramme du COH.

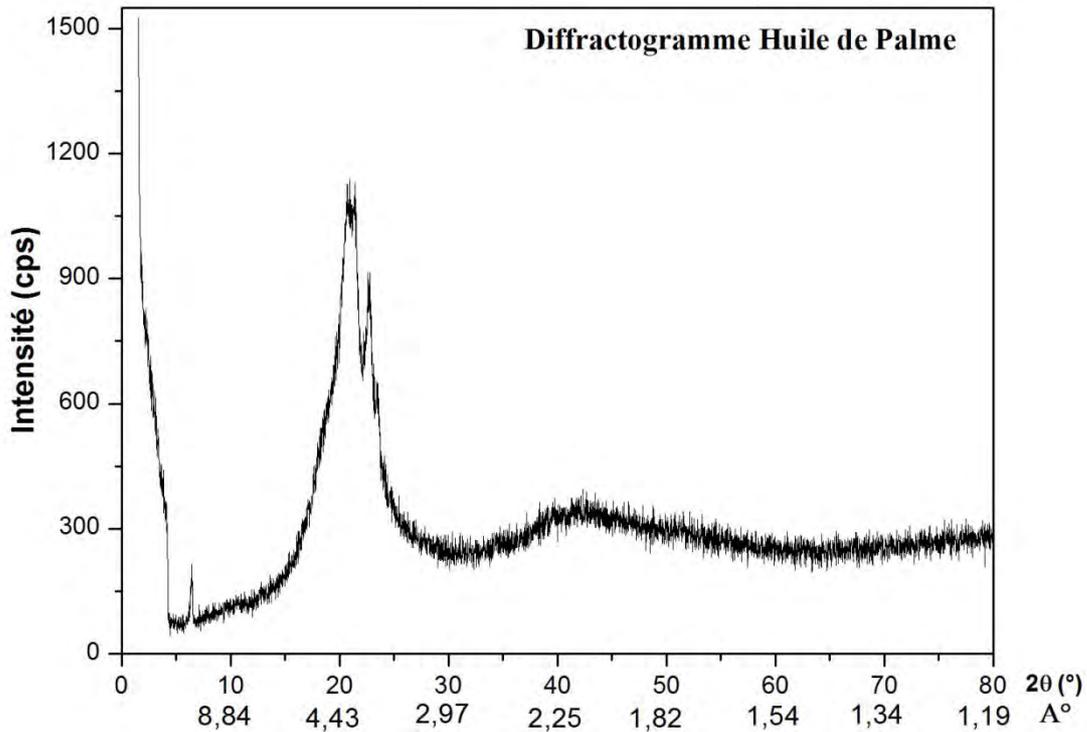


Figure 34d : Diffractogramme de l'huile de palme (PO).

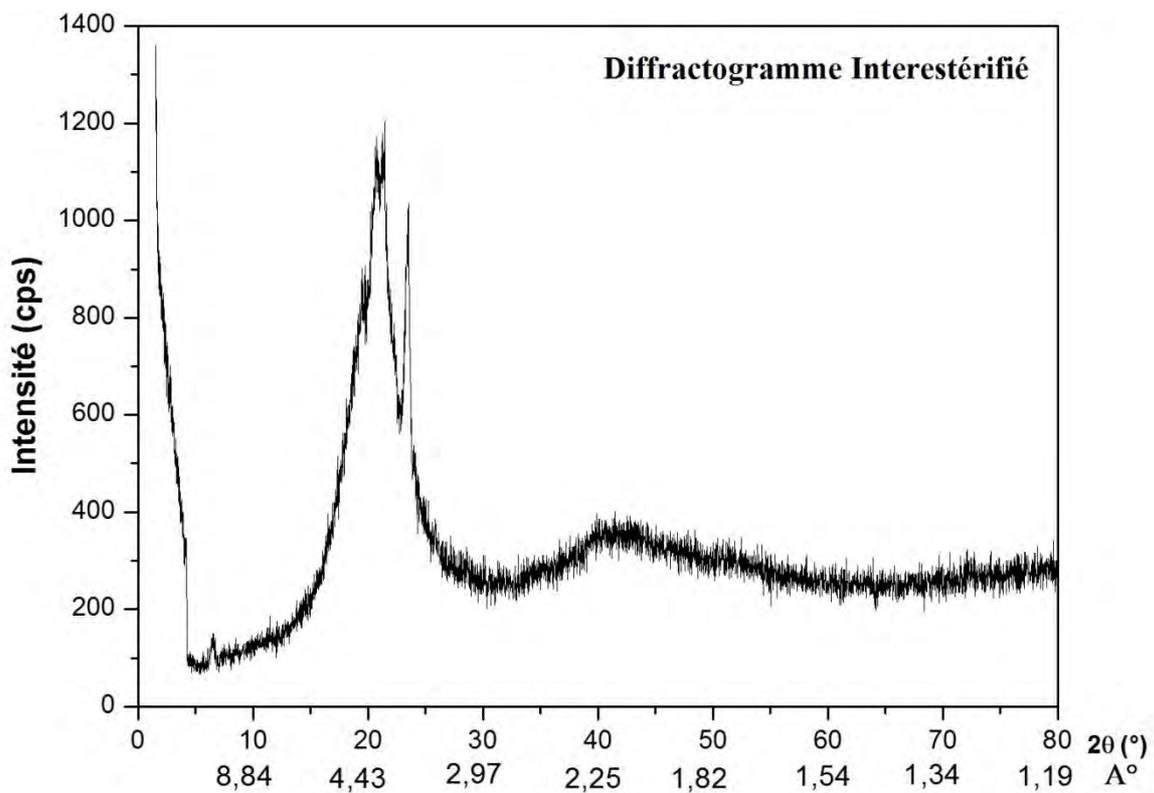


Figure 34e : Diffractogramme de l'interestérifié (EIE).

Les résultats obtenus précédemment corroborent avec ceux de Szydłowska-Czerniak *et al.* (2005) qui ont étudié le polymorphisme et les transitions de 5 blends différents par

DRX et DSC. Ainsi, l'identification des phases, soit des formes polymorphiques, a été la suivante : La forme  $\alpha$  à  $2\theta = 21,39^\circ$ , la forme  $\beta'$  à deux positions :  $2\theta = 21,13^\circ$  et  $2\theta = 23,38^\circ$  et la forme  $\beta$  à  $2\theta = 19,27^\circ$ . On peut ainsi déterminer la nature des phases dans les échantillons étudiés comme suit :

- Apparition des formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$  au niveau des échantillons MF1, MF2, PO et EIE.
- Apparition des formes  $\alpha$  et  $\beta'$  et absence de la forme  $\beta$  dans COH.

On constate donc la prédominance de la forme  $\beta'$  et ce dans la majorité des échantillons étudiés.

D'après Lawler et Dimik. (2002) l'hydrogénation complète des huiles provoque l'élimination de la symétrie dans les triglycérides, tendant parfois à former la forme  $\beta'$ . La composition triglycéridique a un effet important sur la présence ou non de certaines formes polymorphiques. Par exemple, les graisses contenant le 1,3-distearoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol (StPSt), 1,3-dipalmitoyl-2-stearoyl-*sn*-glycerol (PStP), 1,-palmitoyl-2,3-distearoyl-*sn*-glycerol (PStSt) manifestent des comportements variés. Le réarrangement du PStP en vue de la formation de la forme  $\beta$  (plus stable) est empêché par la déviation de l'alignement (encombrement stérique) du dernier méthyle du plan de la maille cristalline représentant la forme  $\beta'$  et donc une huile ou une graisse riche en ce triglycéride restera sous la forme  $\beta'$ , tant que cet encombrement stérique subsiste. Ainsi au niveau de l'huile de palme, la stabilité de la forme  $\beta'$  n'est pas surprenante vu sa composition triglycéridique hétérogène, ce qui fait de cette huile un ingrédient de choix pour la confection des margarines et des shortenings. En règle générale, plus la composition d'une huile est hétérogène, plus la présence de la forme  $\beta'$  est favorisée. Par contre, les huiles et les graisses contenant une forte teneur en PStSt possèdent les deux formes  $\beta'$  et  $\beta$  en quantités égales et la transformation de  $\beta'$  vers  $\beta$  se fait dans le temps.

L'absence de la forme  $\beta$  soulevée dans le cas du COH vient de la nature de cette graisse. En effet, elle est riche en acide gras laurique. Cette graisse est caractérisée par la présence de deux formes polymorphiques :  $\alpha$  et  $\beta'-2$ . La première forme ne subsiste pas car elle se transforme rapidement en forme  $\beta'-2$ . Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où la composition triglycéridique est hétérogène (longueurs de chaînes des

acides gras hétérogènes) et vu l'asymétrie (Lawler et Dimik, 2002). On peut alors supposer que les deux pics successifs d'intensités faibles obtenus aux environs de  $2\theta = 7^\circ$  et  $2\theta = 8^\circ$  représentent bien un événement de transition de phase, soit passage de la forme  $\alpha$  vers la forme  $\beta'$  et puisque la transition s'effectue dans un court laps de temps, alors la succession des pics est immédiate, c'est ce qui explique en outre la différenciation des pics liés à la formation du polymorphe  $\beta'$  ( $\beta'-2$  dans le cas des graisses lauriques) et la discrétion de la différenciation par rapport au pic relatif au polymorphe  $\alpha$ .

Le tournesol a tendance à contenir des polymorphes de type  $\beta$  et donc des précautions sont à prendre afin d'éviter l'apparition d'une texture sableuse (graineuse) due aux cristaux de grande taille. Cependant, l'utilisation d'agents modificateurs des cristaux et les mélanges des huiles partiellement hydrogénées (5-15%) permet de retarder l'apparition du polymorphe  $\beta$  et le maintien de la forme métastable  $\beta'$  (Grompone, 2002).

Liu *et al.* (2010) ont étudié deux margarines commerciales, dont l'une manifeste une dureté importante et contraignante à la consommation (A) et l'autre caractérisée par une dureté acceptable (B). Les deux margarines sont formulées à base d'huile de palme. Les données de DRX des deux margarines A et B révèlent que la MF1 et MF2 se rapprochent plus de B et les pics ont été repérés à  $4,15A^\circ$  (forme  $\alpha$ ),  $4,20A^\circ$  et  $3,88A^\circ$  (forme  $\beta'$ ) et  $4,60A^\circ$  (forme  $\beta$ ) corroborent avec ceux de MF1 et MF2, sachant que la MF1 et MF2 déterminent un mélange des deux formes  $\beta$  et  $\beta'$  avec une prédominance pour  $\beta'$  (pic plus important pour cette forme et idem aux résultats de B), contrairement à A dont  $\beta$  est la forme prédominante. Généralement, la forme  $\beta'$  est la plus recherchée pour les margarines car elle donne une texture et une tartinabilité optimales, relatives à la formation de cristaux isolés, sous forme de nœuds et une taille de cristaux de l'ordre de  $5-7\mu\text{m}$ , tandis que les cristaux du polymorphe  $\beta$  ont une taille de  $20-30\mu\text{m}$ . Plus la taille des cristaux est faible, plus le produit présente une meilleure texture (Liu *et al.*, 2010).

On a remarqué au niveau du pic de EIE une intensité des pics assez notable pour la forme  $\beta'$ , qui signifie que cette forme est majoritaire par rapport à  $\alpha$  et  $\beta$ . Ce mélange

interestérifié contient deux type d'huiles : la stéarine et le palmiste oléique (PKO), donc des huiles qui contiennent déjà à la base les polymorphes  $\beta'$ .

L'huile de palme, de palmiste et de coprah, ayant un haut pourcentage d'AGS (50%) et par conséquent à hauts points de fusion, ont été les candidats de choix pour remplacer les graisses solides partiellement hydrogénées. Le fractionnement de ces huiles par des méthodes physiques permet l'obtention de fractions possédant des points de fusions différents et permettant des utilisations des plus variables et convenables. Le fractionnement typique de l'huile de palme donne lieu à la palme oléine (la soft fat), convenant aux mets et à la cuisine et les huiles d'assaisonnement ; et la palme stéarine (la hard fat), convenant aux fritures, shortenings et margarines. Ces huiles peuvent également être sujettes à l'interestérification, qui est une seconde option pour les industries des corps gras afin de produire des graisses avec un large éventail de points de fusion et répondant aux besoins les plus divers, comme mentionné précédemment. L'interestérification d'un mélange d'espèces triglycéridiques donne lieu à une redistribution des acides gras représentative des graisses de départ. L'interestérification est réalisée le plus souvent par mélange de graisses hautement saturées (huile de palme, palme stéarine et huiles végétales totalement hydrogénées) avec des huiles lauriques (palmiste oléique et coprah) pour produire des graisses avec des caractéristiques intermédiaires. Ce principe est utilisé pour la confection des margarines et des shortenings, permettant ainsi d'obtenir des produits sans acides gras *trans* tout en assurant le maintien des propriétés physiques, du goût et de la stabilité oxydative (Tarrago-Trani *et al.*, 2006).

Zárubová *et al.* (2008) ont interestérifié un mélange de graisses hydrogénées (sources d'acides gras de longues chaînes) avec du coprah hydrogéné (source d'acides gras moyennes chaînes). Les résultats de la DRX ont montré que le mélange interestérifié cristallise sous la forme  $\beta'$  principalement, ceci a été expliqué par la structure des triglycérides interestérifiés.

En règle générale, les graisses avec une large gamme de triglycérides hétérogènes cristallisent le plus souvent sous la forme  $\beta'$  et la présence de ces diverses espèces glycéridiques prévient une rapide transition polymorphique pouvant aboutir à la formation du polymorphe  $\beta$  (Tanaka *et al.*, 2007 ; Zárubová *et al.*, 2008).

Ribeiro *et al.* (2009) ont étudié l'influence de l'interestérisation chimique sur un mélange d'huile de colza et l'huile de coton hydrogéné. Là encore, la forme  $\beta'$  est prédominante dans le mélange et ce avant et après interestérisation. Ils soulignent que les triglycérides réarrangés par randomisation peuvent présenter la forme  $\beta'$  indéfiniment et que les graisses et huiles présentant une faible variabilité et une composition homogène en triglycéride favorisent par contre la transition  $\beta'$  vers  $\beta$ . Ils concluent que l'habitus cristallin (Figure 36 en annexe III) du blend n'est pas altéré par le processus de réarrangement des triglycérides par randomisation. Les blends subissant ce processus préservent leur tendance à cristalliser sous la forme  $\beta'$ , ce qui est probablement une propriété caractéristique de la réaction d'interestérisation, qui engendre la formation de triacylglycérols avec une importante variation de la taille du réseau formé, provoquant un plus grand désordre de structure au niveau des groupements méthyles terminaux et la formation de structures cristallines de plus faible densité. Ainsi, l'interestérisation ne modifie pas le polymorphe  $\beta'$ , qui caractérise notamment le palmiste oléique présent dans le mélange étudié (EIE).

Adhikari *et al.* (2010) ont étudié l'interestérisation d'un mélange d'huiles composé d'huile d'arachide et de palme stéarine (à deux proportions massiques différentes) par une enzyme (Lipozyme TL IM), soit avec la même enzyme qui a servi à l'interestérisation de (EIE), dans le but de produire une margarine à zéro *trans*. Les résultats de la DRX ont montré la présence des trois formes polymorphiques ( $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ ), caractérisées aux positions voisines de celles du mélange (EIE) avec la prédominance de la forme  $\beta'$  par rapport aux autres formes polymorphiques. Néanmoins, la résolution des pics obtenus dans le cas de (EIE) est nettement meilleure que celle obtenue par les auteurs cités précédemment.

Chu *et al.* (2002) ont étudié l'interestérisation enzymatique d'un blend constitué de palme stéarine et de palmiste à l'aide d'une lipase (Lipozyme IM) et son influence sur le comportement polymorphique final. Les résultats de la DRX ont montré la présence des formes polymorphiques  $\beta'$  et  $\beta$ . La présence du palmiste dans le blend interestérisé a occasionné une augmentation significative de la diversité des triglycérides et des acides gras et a généré plus de cristaux  $\beta'$  et donc une diminution de cristaux  $\beta$  (un pic de moindre intensité à 4,60 Å) par rapport au même blend avant interestérisation

enzymatique. Ceci confirme les données du diffractogramme obtenu pour le (EIE) où les pics relatifs à  $\beta'$  sont de plus grande intensité que celui relatif à  $\beta$ .

Norrizah *et al.* (2004) ont étudié le même blend étudié par Chu *et al.* (2002), à la différence que l'interestérisation est de type chimique, avec comme catalyseur le méthoxide de sodium, à différentes proportions massiques des deux huiles. Le comportement polymorphique a été étudié avant et après interestérisation chimique. Les résultats de la DRX ont montré que les blends avant interestérisation contenaient les deux polymorphes  $\beta'$  et  $\beta$  avec prédominance de  $\beta$  dans la majorité des blends. Après interestérisation, la tendance s'inverse et les polymorphes  $\beta'$  se trouvent exclusivement présents dans tous les blends étudiés. Ce phénomène est inféodé au processus de randomisation des acides gras des triglycérides de palme stéarine avec les acides gras du palmiste, dont le résultat éminent est la diversification des acides gras des triglycérides des blends interestérisés. L'acide palmitique, principal acide gras dans la palme stéarine, a été probablement échangé avec l'acide laurique, principal acide gras du palmiste. Cette diversification en terme de longueurs de chaînes des acides gras dans les triacylglycérols tend à promouvoir la formation de polymorphes  $\beta'$ .

Wiedermann (1978) cite parmi les défauts potentiels qui peuvent porter préjudice à la texture de la margarine l'aspect sableux et graineux d'où le terme de texture sableuse. Ce problème peut être affranchi par un choix adéquat des graisses solides à utiliser ou bien la multiplicité des graisses dans les blend à formuler. Des travaux antérieurs ont démontré que ce défaut est attribué à la transformation polymorphique (transition de phase) avec la formation de triglycérides adoptant la forme  $\beta$ . Auparavant, des mélanges binaires utilisant deux systèmes de composés : graisse solide et huile liquide ont fait l'objet d'une pratique courante chez les formulateurs. Depuis, des produits avec des duretés extrêmes ne faisaient qu'accentuer le phénomène de la texture sableuse. Alors, il est apparu évident d'utiliser des huiles à forte teneur en polymorphes  $\beta'$  comme composante solide du mélange. Le recours à une troisième composante du mélange, avec une dureté intermédiaire, allait réduire la dureté et donc la contribution potentielle des polymorphes  $\beta$  de la graisse solide (l'huile concrète) et

par conséquent la stabilisation du blend et prévenir de toute évidence la formation des grains. Dans notre cas, les MF1 et MF2 ont une texture lisse non sableuse.

### II.1.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Il existe différentes classes de composés chimiques contenant des unités structurales absorbant essentiellement la radiation infrarouge à des fréquences et intensités similaires. Ces bandes d'absorption sont dénommées « Fréquences de groupe ». Il semble donc que la présence dans un spectre de certaines fréquences caractéristiques puisse être considérée comme significative de la présence d'un groupe chimique donné. L'existence de ces fréquences repose sur le fait que la constante de force d'une liaison chimique particulière semble transférable d'une molécule à une autre (McKelvy *et al.*, 1996 ; Dalibart et Servant, 2000).

Les spectres de transmittance FT-IR des deux margarines (MF1 et MF2) et des quatre huiles (PO, EIE, TSL et COH) sont représentés dans le domaine spectral allant de 3020 à 650  $\text{cm}^{-1}$  et correspondant au moyen IR (MIR). Les spectres IR obtenus sont de très bonne qualité et un ratio (Signal/Bruit) élevé. Ceux-ci montrent, dans cette région du MIR, des bandes d'absorption très bien résolues, pouvant être assignées aux différents groupements fonctionnels des composants de la margarine.

Les différentes bandes IR obtenues pour les margarines et les huiles précédentes sont très bien représentées sur les spectres infrarouges (Figures 35a, b, c, d, e et f en annexe I). On distingue les bandes suivantes :

- 1) Bandes à : 3007  $\text{cm}^{-1}$  pour MF1, MF2. Ces bandes d'absorption peuvent être attribuées aux bandes de vibrations  $-\text{CH}_2$  d'après Whittinghill *et al.* (1999) qui ont étudié l'effet de la température sur la stabilité de la lécithine de soja comme émulsifiant. Celles-ci semblent provenir des chaînes aliphatiques de l'émulsifiant (monoglycérides) dans les margarines. Ces résultats corroborent parfaitement avec ceux de Koca *et al.* (2010) qui ont utilisé la spectroscopie du MIR pour l'estimation de l'altération du beurre. Pour les échantillons EIE, PO et TSL, les bandes d'absorption sont respectivement de : 3002, 5  $\text{cm}^{-1}$  et 3009, 1  $\text{cm}^{-1}$ . D'après Koca *et al.* (2010), la composition des huiles affecte fortement la position exacte et l'intensité des bandes, en raison des acides gras insaturés. Ainsi, la forte absorption du TSL qui se distingue de celles des autres huiles peut

être attribuée aux différences dans la proportion des acides oléique et linoléique dans les groupements acyls.

- 2) Deux bandes d'absorption observées pour l'ensemble des échantillons aux alentours de 2920 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ . D'après Contreras *et al.* (2010) celles-ci peuvent être attribuées respectivement à la vibration de valence asymétrique des deux liaisons C—H du groupement méthylène et la seconde à la vibration de valence symétrique dans laquelle les deux liaisons C—H subissent une extension et une contraction en phase. Dans nos échantillons ceux-ci peuvent être attribués aux triglycérides.
- 3) Une bande d'absorption aux alentours de 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Elle correspondrait à la liaison ester (—C=O) d'après les travaux de Whittinghill *et al.* (1999) et Contreras *et al.* (2010), provenant entre autres des groupements carbonyles présents dans l'émulsifiant (monoglycérides).
- 4) Une bande a été observée tout particulièrement pour la MF2 aux alentours de 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Celle-ci correspondrait à la vibration de valence (C=C) *cis*, d'après les travaux de Yang *et al.* (2005) sur l'analyse discriminative des huiles et des graisses alimentaires par les diverses méthodes spectroscopiques (FTIR, FT-NIR et FT-Raman), expliquée par la présence de composés majoritaires renfermant des insaturations qui sont les triglycérides. Les doubles liaisons sont d'ailleurs récurrentes dans ce type de composés. Ce résultat est également confirmé par Koca *et al.* (2010).
- 5) Une bande d'absorption pour l'ensemble des échantillons précédents au voisinage de 1465  $\text{cm}^{-1}$ , correspondrait à la présence de (—C—H (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)), résultat également indiqué par Koca *et al.* (2010).
- 6) Une bande au voisinage de 1375  $\text{cm}^{-1}$ , qui d'après Contreras *et al.* (2010) est le (—C—H(CH<sub>3</sub>)), il s'agirait probablement des terminaisons des chaînes aliphatiques d'acides gras sur le glycérol.
- 7) Une bande d'absorption aux alentours de 1159  $\text{cm}^{-1}$  a été observée pour les échantillons étudiés sauf pour le PO dont elle n'apparaît pas. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, des bandes d'absorption dans la région 1120-1097  $\text{cm}^{-1}$  (voir les pics sur les spectres FTIR) sont identifiées. D'après Sadeghi-Jorabchi *et*

*al.* (1990) et Koca *et al.* (2010) la bande d'absorption à  $1159\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence du groupement ( $\text{—C=O}$ ) de la liaison ester, cette liaison est d'ailleurs à la base de la formation des molécules triglycéridiques. Des vibrations de déformation de la liaison C–O des esters, composées de deux vibrations asymétriques dues à C–C(=O)–O et O–C–C sont observées dans la région  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, des absorptions de certaines vibrations de recourbement du groupement méthylène sont observables dans la région entre  $1300\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  (Koca *et al.*, 2010). Ceci explique bien la présence des bandes d'absorption observées sur les spectres dans la région  $1159\text{--}1097\text{ cm}^{-1}$ .

- 8) Une bande d'absorption à  $966\text{ cm}^{-1}$  (MF2 et EIE) et d'autres bandes voisines ( $963\text{--}968\text{ cm}^{-1}$ ) pour les autres échantillons, à l'exception de MF1 où une telle bande est absente dans le spectre, ont été observées. Cette bande est due à la déformation de  $\text{=CH}$  des doubles liaisons *trans*. L'intensité des bandes de déformation de  $\text{=CH}$  *cis* et *trans* sont directement proportionnelle au nombre de ces liaisons. Ainsi, la bande à  $966\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation hors du plan des atomes dites vibration  $\gamma$  du *trans*-CH, elle est par conséquent considérée comme un marqueur pour la détermination des graisses *trans* (Contreras *et al.*, 2010 ; Koca *et al.*, 2010). La présence de cette bande dans la MF2 et son absence dans la MF1 peut être expliqué par la présence dans la MF2 d'une huile hydrogénée (Coprah hydrogéné) qui pourra être une source d'acides gras *trans*. Son apparition dans l'EIE ne peut être expliqué par la formation d'acides gras *trans* au cours de la réaction d'interestérification enzymatique, mais par la présence d'un triglycéride (SOS) (Figure 37 en annexe III). Un dosage des triglycérides est seul à mettre la lumière sur la contribution de ce triglycéride (nature et position de ses acides gras) dans l'huile en question.
- 9) Une bande au voisinage de  $720\text{ cm}^{-1}$  est observée dans tous les spectres des échantillons étudiés. Cette bande est attribuée à la forme polymorphique  $\alpha$  qui présente une organisation cristalline type hexagonale (Hui *et al.*, 2006). Cette forme se transforme généralement en  $\beta'$  vu qu'elle est la forme polymorphique la moins stable du point de vue thermodynamique, avec le plus bas point de fusion par rapport à  $\beta'$  et  $\beta$ . La région de l'IR qui revêt un intérêt majeur pour l'étude du

polymorphisme des lipides est le domaine de la vibration méthylène rocking qui apparaît dans la région  $670\text{-}770\text{ cm}^{-1}$  (Hui *et al.*, 2006). L'apparition de cette forme polymorphique plus nettement en IR que dans les diffractogrammes de la DRX peut être dû aux faits suivants :

- Le rayonnement IR a un pouvoir de pénétration dans la matière plus puissant que celui du rayonnement X, par conséquent on peut comprendre que la forme polymorphique  $\beta'$  est majoritaire d'après les deux techniques utilisées, car les réseaux cristallins formés par la  $\beta'$  sont spatialement plus importants et plus denses.
- Lors de l'analyse de la DRX, il existe un laps de temps où une légère augmentation de température occasionne une présumée fusion de la forme  $\alpha$  car ayant un point de fusion bas par rapport à la forme polymorphique majoritaire, rendant sa détection plus facile en IRTF (analyse plus rapide et instantanée, permettant d'éviter les phénomènes de fusion) .
- Une possible transition de phase  $\alpha$  (H) vers  $\beta'$  ( $O_{\perp}$ ) est également à ne pas exclure, tenant compte des considérations thermodynamiques qui régissent le passage d'une forme polymorphique à une autre dans les transitions de phase dans les graisses et les huiles.

10) Apparition d'une bande intéressante au niveau de EIE à  $688\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est due à un triglycéride en particulier : le SOS, qui se présente sous la forme  $\beta$  ( $T_{//}$ ). Ce triglycéride comporte 5 polymorphes, avec des états conformationnel et des propriétés relatives aux groupements stéaroyls et oleoyls (Figure 37 annexe III). La forme  $\beta$  dicte la conformation à suivre pour le groupement oleoyl, confirmée par une forte bande d'absorption en IR relative à la vibration de déformation hors du plan des atomes  $\gamma$  ( $=\text{C}-\text{H}$ ) à  $688\text{ cm}^{-1}$ . Ceci indique aussi que le segment de chaîne situé entre un groupement oléfinique et un groupement  $\text{CH}_3$  et le segment de chaîne entre un groupement oléfinique et un groupement glycérol ont la conformation présentée en (Figure 37 en annexe III) (Yano et Sato, 1999).

**II.1.3. Détermination du taux de solide par RMN (teneur en corps gras solides)**

Les caractéristiques d'une graisse plastique prête à l'emploi dépendent à la fois de la composition du mélange et des traitements thermiques et mécaniques qu'elle a subis. Parmi tous les paramètres susceptibles d'influencer les caractéristiques rhéologiques, la composition de la phase grasse est à la fois la plus importante et celle sur laquelle il est plus facile d'agir. Cette composition qualitative et quantitative de la phase grasse influe en effet prioritairement à toute température sur le rapport solide/liquide. (Karleskind et Wolff, 1992).

Les résultats des SFC des échantillons étudiés sont présentés en (Tableau 7).

**Tableau 7: Teneurs en solide (SFC) des différents échantillons étudiés.**

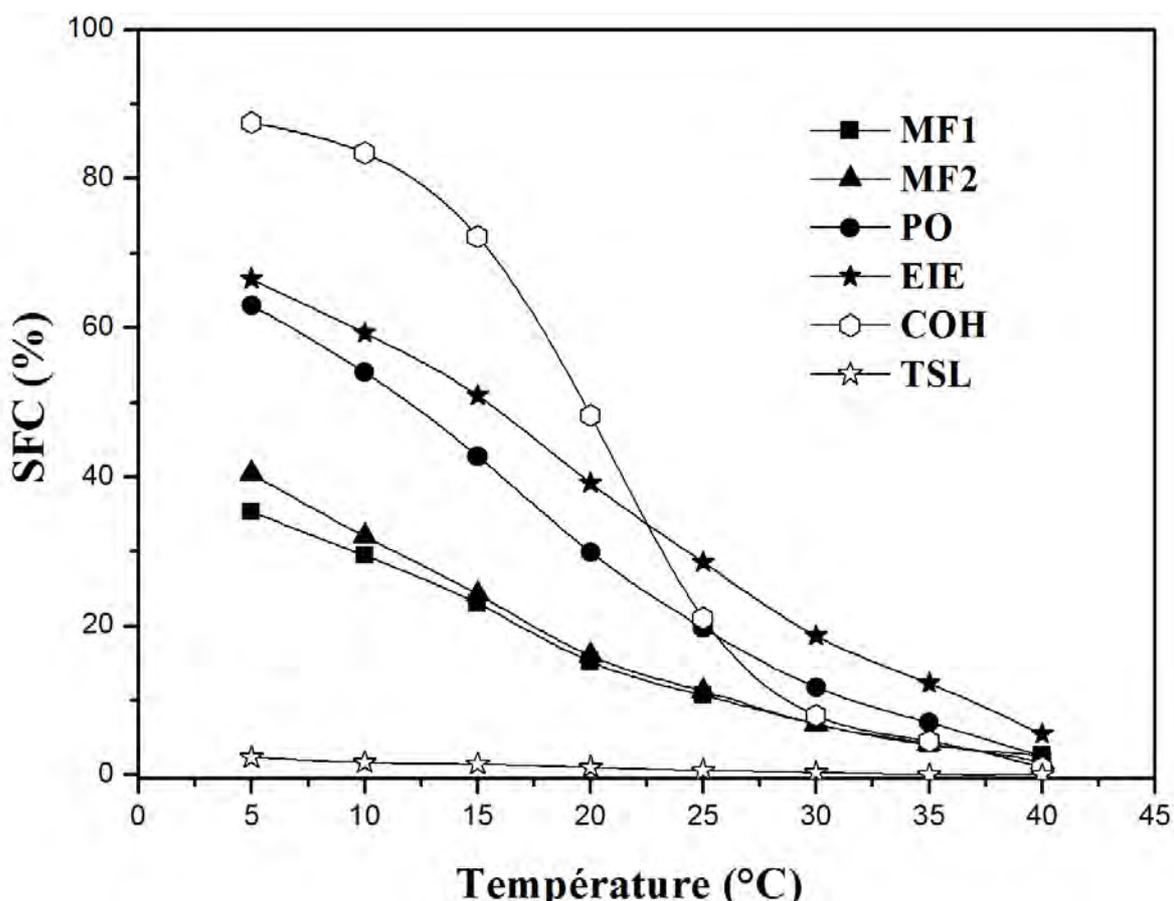
T°C	MF1(%)	MF2 (%)	PO (%)	EIE (%)	COH (%)	TSL (%)
<b>5</b>	35,3± 0,56	40,43±	63± 0,53	66,5±0,31	87,53±0,71	2,3 ± 0,20
<b>10</b>	29,4± 0,17	32± 0,35	54,03± 0,81	59,3±0,61	83,47±1,29	1,65±0,05
<b>15</b>	22,97± 0,25	24,23± 0,32	42,77± 0,76	50,87±0,90	72,23±1,36	1,4 ± 0,00
<b>20</b>	15,2± 0,10	16± 0,52	29,87± 0,31	39,13±1,54	48,23±1,46	1,05 ±0,05
<b>25</b>	10,7± 0,20	11,23± 0,35	19,73±0,21	28,53±0,51	21,03±0,58	0,55 ±0,05
<b>30</b>	6,83± 0,06	6,83± 0,76	11,77±0,15	18,67±0,21	7,97 ± 0,15	0,3 ± 0,10
<b>35</b>	4± 0,10	4,17± 4,17	7±0,10	12,27±0,35	4,5 ± 0,17	0 ± 0,00
<b>40</b>	2,53± 0,12	1,73± 0,42	2,5±0,10	5,47±0,81	1 ± 0,10	0 ± 0,00

L'information obtenue à partir des courbes de solide (SFC) permet de prévoir la compatibilité du corps gras, ainsi que les caractéristiques finales du produit fini. Les taux de solides à diverses températures fournissent de bonnes indications du comportement général du corps gras, information utilisée avant tout pour la formulation et le développement de nouveaux produits. En fait, à chaque type de margarine (cuisine, à tartiner, crémage, feuilletage) correspond un type de courbe de solide déterminé (Karleskind et Wolff, 1992 ; Ribeiro *et al.*, 2009).

Les courbes de solide de la MF1, MF2, PO, EIE, COH et TSL sont représentées en (Figure 38) d'après les résultats des teneurs en solide en (Tableau 7). D'après l'allure des courbes, on remarque une diminution du solide en allant des basses températures (5°C) vers les hautes températures (40°C), tendant même à zéro dans le cas du TSL. Le COH montre les valeurs les plus élevées en SFC, reflétant ainsi sa nature

hydrogénées. Le TSL en contrepartie montre les valeurs les plus faibles en SFC relativement à sa nature d'huile liquide. Sa courbe de solide est donc très proche de l'axe des abscisses, jusqu'à ce qu'elle se superpose sur cet axe aux environs de 30°C. Les margarines MF1 et MF2 ont des courbes de solides qui se distinguent légèrement aux basses températures (5°C à 30°C) et l'écart se resserre au fur et à mesure que la température augmente. En atteignant la température de 30°C, les courbes de solide finissent par se superposer, et manifeste quasiment les mêmes teneurs en solides au-delà de cette température. On voit très bien sur la (Figure 36) que l'EIE et de PO se rapprochent au niveau des extrémités (à 5°C et 40°C) et gardent un écart quasi constant en ces deux températures. Ceci signifie qu'ils ont la même allure de variation du SFC avec la température. Enfin, les courbes de solide se rapprochent toutes à 40°C, température à laquelle la teneur en solide est nulle (TSL) ou a une faible teneur pour les autres, avec le classement suivant :  $SFC\ EIE > SFC\ MF1 \geq SFC\ PO > SFC\ MF2 > SFC\ COH > SFC\ TSL$  ( $p \leq 0,05$ ).

L'analyse statistique a révélé 4 groupes (groupe 1 : TSL, groupe 2 : PO, groupe 3 : EIE, groupe 4 : COH) différents significativement par leurs moyennes et un groupe homogène (MF1 et MF2) dont les moyennes sont assez proches ( $p \leq 0,05$ ).



**Figure 38: Taux de solides (SFC) des différents échantillons étudiés.**

Les SFC du COH sont les plus importants dans l'intervalle de température [0 – 20] °C. La fermeté de la margarine est généralement augmentée par le processus d'hydrogénation, car celui-ci est responsable de la formation d'AGS à partir des AGI et des AGT. Ces derniers contribuent énormément aux propriétés fonctionnelles des huiles hydrogénées. Cependant, ceux-ci sont considérés comme étant un facteur de risque potentiel dans les maladies cardiovasculaires. Ainsi, le contenu en AGT dans les margarines tend à être abaissé grâce à de nouvelles alternatives à l'hydrogénation des huiles (Idris et Dian, 2005).

L'une des options disponibles est l'utilisation de l'huile de palme (de nature semi-solide) et de ses fractions dans les formulations de margarines. Elles présentent des avantages d'utilisations liés à la stabilité thermique et oxydative importantes ainsi que la plasticité. L'autre option étant l'interestérisation. Ainsi, pour améliorer leurs propriétés de fusion, ces huiles peuvent être interestérisées avec des huiles et des graisses végétales contenant des acides gras à chaînes courtes. (Karabulut *et al.*, 2004 ; Idris et Dian, 2005).

Les valeurs des SFC du EIE sont supérieures à celles du PO, dont la stéarine de palme est une composante du mélange EIE. D'après Idris et Dian (2005), l'interestérification est une méthode efficace pour augmenter les SFC des blends à base de PO et d'améliorer les propriétés fonctionnelles et de texture par la formation de cristaux de type  $\beta'$ .

Lumor *et al.* (2008) ont étudié les propriétés de blends d'huile de colza et de la fraction moyenne du palme à différents pourcentages massiques, en termes de taux de solide (SFC) et de morphologie cristalline. D'après les résultats qu'ils ont obtenus, il en sort que :

- Une bonne margarine à tartiner est celle présentant un SFC d'au moins 7,6% à 10°C, teneur nécessaire au bon maintien de la structure cristalline, assurant ainsi une bonne tartinabilité de la margarine une fois retirée du réfrigérateur et fond complètement en bouche. Le fondant en bouche total de celle-ci permet une meilleure libération de la flaveur et donne une sensation de douceur plus accrue.
- Les huiles et les graisses avec des SFC modérés compris entre 7,6 - 13 % à 10°C et une courbe de solide raide aux températures de non réfrigération sont adéquates pour la formulation des margarines à tartiner.

A 10°C les margarines MF1 et MF2 possède ce minimum de 7,6 % en SFC, avec des valeurs moyennes de  $(29,4 \pm 0,17) \%$  et  $(32 \% \pm 0,37) \%$  ( $\rho \leq 0,05$ ) respectivement, ce qui démontre leur tartinabilité acceptable (voir résultats de l'analyse sensorielle). Ces résultats sont également en accord avec les préconisations de Ribeiro *et al.* (2009) dont le SFC des margarines à 10°C ne doit pas dépasser 32 % pour que la tartinabilité soit garantie aux températures de réfrigération.

D'après Ribeiro *et al.* (2009) et Karleskind et Wolff (1992) la quantité de solide présente à différentes températures au cours de la cristallisation et aussi inversement au cours de la fusion est sans doute un paramètre primordial à considérer et va de suite spécifier la phase grasse. le SFC est responsable de plusieurs caractéristiques propres aux margarines incluant leur aspect et apparence, tendance à la tartinabilité, exsudation de l'huile et les propriétés organoleptiques :

- \* le SFC à 0, 5 et 10°C contrôle le comportement à l'étalement du produit (sa facilité à être tartiné à la température du réfrigérateur) en relation avec le procédé et les conditions de fabrication.
- \* A 15 et 20°C le SFC est un facteur important pour le procédé, la dureté du produit final et l'exsudation huileuse.
- \* A 20 et 25°C, il est lié à la stabilité de la margarine.
- \* A 30 et 35°C, il est lié à la texture (tenue lors de certaines utilisations) et aux propriétés de libération de l'arôme et de la saveur dans la bouche (appréciation orale du produit).

Karabulut et Turan (2006) ont caractérisé 15 margarines et 10 shortenings commercialisées en Turquie selon trois critères : SFC, point de fusion et teneur en acides gras *trans*. Les SFC à différentes températures (10 à 40°C) ont été mesurés. Les margarines MF1 et MF2 possèdent des valeurs en SFC intermédiaires par rapport aux margarines étudiées par les auteurs et ce pour les températures allant de 10°C à 30°C, cependant à 40°C les SFC des margarines turques s'annulent contrairement à MF1 et MF2 qui présentent des teneurs bien que faibles. D'une manière générale, MF1 et MF2 se rapprochent des margarines à tartiner turques.

Grimaldi *et al.* (2001) ont étudié l'interestérisation chimique d'un blend binaire constitué d'huile de palme (PO) et de Palmiste (PKO) (soit le même mélange que EIE étudié) avant et après interestérisation chimique. Ils indiquent également que l'huile de palme (PO) et le palmiste (PKO) présentent différents profils de fusion et de plasticité qui sont intimement liés à la versatilité de leurs utilisations en industrie agroalimentaire.

En effet, les valeurs SFC de EIE sont légèrement supérieures à celles citées par les auteurs précédents, ceci est peut être dû à la nature de l'interestérisation mise en œuvre (qui est de nature enzymatique dans ce cas).

Kok *et al.* (1999) ont mis au point une formulation de margarine à tartiner type barquette à base d'huile de soja interestérisé hautement saturé et ils ont comparé les teneurs en solide (SFC) de cette margarine à trois autres margarines commerciales, de composition différente mais de même type. Les mesures ont été effectuées à 11, 21,

27, 33 et 38°C. A 10°C, les SFC de MF1 et MF2 sont nettement supérieurs à ceux des margarines étudiées, mais se rapprochent de l'une des margarines commerciales. A 33°C, les MF1 et MF2 s'approchent davantage de la margarine expérimentale précédente. A 38°C, les SFC sont réduits de moitié par rapport à la même margarine.

Les margarines ne doivent pas manifester d'aspect collant (ou aspect de cire chez les auteurs anglo-saxons) sur la langue et doivent avoir des SFC  $\leq 3,5\%$  à 33,3°C et fondre complètement à la température de l'organisme (37°C). Cependant, en dessous de la température de l'organisme une certaine teneur en solide est requise afin de contribuer à la structure et à la texture de la margarine (Kok *et al.*, 1999 ; Karabulut *et al.*, 2004). Ceci semble tout à fait cohérent avec les résultats des SFC à 35°C de MF1 et MF2.

Saadi *et al.* (2011) ont étudié les propriétés liés aux taux de solides (SFC) entre autres, de margarines avec des blend de différentes proportions de PS (Palm Stearin) et PO (Palm Oil) et les ont comparées à des margarines du commerce. La margarine à base de PO (sans PS) a montré un effet eutectique après émulsification. Les résultats de comparaison avec la margarine du commerce qui lui correspond ont montré des SFC de 3,67 et 3,57 % respectivement à 37°C, valeurs assez proches de MF1 et MF2 à température voisine. Le comportement eutectique a été observé pour des blend dont les proportions de PS sont inférieures à 40%. Ceci est dû aux différences de taille des molécules de triglycérides ainsi que la forme et le polymorphisme des cristaux entre les huiles en présence.

Chu *et al.* (2002) ont étudié les propriétés physiques et chimiques d'un blend de PS (Palme stéarine)/ PKO (Palmiste fraction oléine) (proportions 50/50) avant et après interestérisation enzymatique ainsi que les fractions obtenues à partir de ce blend en utilisant le fractionnement par solvant (isopropanol et acétone). Les profils SFC obtenus pour le blend interestérifié dans un intervalle de température [5 – 60]°C montre un taux de solide (SFC)  $> 15\%$  à 40°C et fusion totale à 50°C. A 37°C, son SFC est beaucoup plus important. Ces résultats ne correspondent pas aux SFC de EIE (SFC de (5, 47  $\pm$  0,81) % à 40°C) car le blend étudié par les auteurs conviendrait surtout pour la formulation des shortenings que pour celle des margarines de table et à tartiner.

Tekin *et al.* (2002) ont étudié les teneurs en solide (SFC) et en AGT de 02 margarines à tartiner type barquettes et 10 margarines type plaquettes commercialisées en Turquie. Les résultats SFC de l'une des margarines à tartiner type barquette à 10, 21,1 et 33,3 °C sont en accord avec les résultats de la MF1 et d'après les mêmes auteurs ces valeurs sont plus proches des margarines type plaquettes commercialisées aux USA.

Miskandar *et al.* (2002) ont étudié l'évolution des SFC d'une margarine à tartiner à base d'huile de palme en relation avec les conditions de process de la margarine, les durées de stockage et l'impact sur le produit fini. Ils constatent que les températures au niveau du tube refroidisseur à surface raclée (Figure 39 A en annexe III) jouent un rôle très important sur le SFC, la consistance et le type de polymorphisme en présence. Trois échantillons prélevés au niveau de ce refroidisseur sont soumis à des traitements de 15, 20 et 25°C. Le premier traitement semble être le plus adéquat, car l'échantillon possède des SFC élevés pendant le process et durant le stockage, avec comme principal polymorphe  $\beta'$  (maintenu jusqu'à la troisième semaine), contrairement aux deux autres qui ont manifesté une transition de phase rapide. Ceci indique un développement important des cristaux avec la formation d'un réseau cristallin. A mesure que celui-ci est formé, la mobilité des cristaux est limitée et leur transformation de forme  $\beta'$  vers  $\beta$  est considérablement retardée. Si plusieurs petits cristaux (de la forme  $\alpha$ ) sont présents dans le corps gras, alors l'ensemble de la structure cristalline sera rapprochée. Les capillaires entre les solides sont réduits causant un couplage avec les liquides. Ce phénomène provoque un ralentissement du mouvement des solides dans un environnement visqueux à l'origine donc des SFC élevés. Au contraire, les deux autres échantillons avec des SFC plus bas contenaient probablement des réseaux cristallins moins vigoureux et plus lâches, permettant ainsi une cristallisation ultérieure non contrôlée, favorisant la formation d'un réseau cristallin plus vigoureux et donc la transformation de  $\beta'$  vers  $\beta$  pendant le stockage. On comprend alors pourquoi dans les margarines étudiées (MF1 et MF2) la tendance vers la formation du polymorphe  $\beta'$  est plus favorisée.

A la lumière de ce qui a été dit, le taux de cristallisation du blend influence considérablement les SFC de la margarine et donc ses propriétés microscopiques (réseau cristallin formé). La cristallisation complète se fait dans un cristallisateur

(Figure 39 B en annexe III). S'il est trop bas, la margarine serait trop visqueuse et s'emballerait difficilement (Figure 39 D en annexe III). Le blend va continuer sa cristallisation dans la barquette ou l'emballage. Cette post-cristallisation, en l'absence d'agitation, favorise la formation d'un réseau cristallin vigoureux et par conséquent un sévère post-durcissement du produit (Figure 38 C en annexe III). Des vitesses de cristallisation élevées ne sont pas également recherchées, car elles donnent lieu à des produits travaillés avec une très faible tenue du produit (Haighton, 1976).

## II.2. Analyses physico-chimiques

### II.2.1. Teneur en eau (Humidité)

Les résultats de l'humidité pour les deux margarines MF1 et MF2 sont présentés en (Figure 40). On remarque que la teneur en eau (humidité) est quasi égale pour les deux margarines ; de l'ordre ( $15,97 \pm 0,28$ ) % pour la MF1 et ( $16,13 \pm 0,20$ ) % pour la MF2. Ceci est compatible avec la formulation initiale des deux margarines qui contiennent 82 % de phase grasse et 18 % de phase aqueuse, dont l'eau et les composés hydrosolubles.

L'analyse statistique révèle un groupe homogène (constitué par MF1 et MF2) dont les moyennes des deux margarines MF1 et MF2 sont très proches ( $p \leq 0,05$ ).

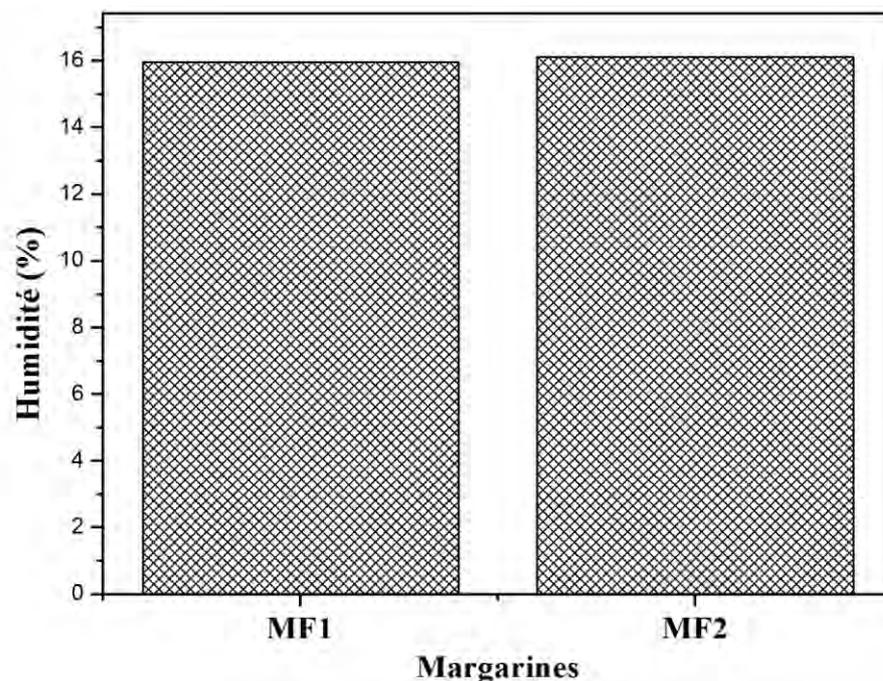


Figure 40: Humidité des deux margarines MF1 et MF2.

### II.2.2. Détermination du point de fusion

Les points de fusion pour les deux margarines MF1 et MF2 et les échantillons PO, EIE et COH sont représentés en (Tableau 8) et en (Figure 41). On remarque que l'EIE possède le point de fusion le plus élevé, suivi respectivement de PO, MF2, MF1 et COH respectivement. Le point de fusion de TSL n'a pas été estimé car sa mesure est incompatible avec les conditions opératoires, vue la nature fluide de l'huile à température ambiante. Le point de fusion du tournesol d'après la littérature scientifique est de  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Pour le EIE, le point de fusion élevée est dû notamment à l'interestérisation enzymatique et donc à l'apparition de triglycérides à hauts points de fusion.

**Tableau 8: Résultats des points de fusion des échantillons étudiées.**

Echantillons	Points de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>MF1</b>	$32,23 \pm 0,35$
<b>MF2</b>	$34,50 \pm 0,17$
<b>PO</b>	$38,37 \pm 0,25$
<b>EIE</b>	$41,07 \pm 0,45$
<b>COH</b>	$31,97 \pm 0,51$

L'analyse statistique des résultats des points de fusion montre quatre groupes, un groupe homogène (MF1 et COH) et trois groupes significativement différents dans leurs moyennes (MF2, PO et EIE) ( $p \leq 0,05$ ).

D'après les résultats de la composition en acides gras, on remarque que les MF1 et MF2 sont riches en AGI alors que le EIE montre une teneur plus forte pour les AGS, d'où son point de fusion élevé.

Les valeurs obtenues pour MF1 et MF2 correspondent à celles estimées par Karabulut et Turan. (2006), dont les valeurs estimées sont de l'ordre de  $31,2$  à  $34,5^{\circ}\text{C}$  pour l'ensemble des 15 margarines turques étudiées.

Cependant les valeurs obtenues pour MF1 et MF2 sont nettement inférieures à celles obtenues par Zhang *et al.* (2005), qui ont estimé le point de fusion de deux margarines du commerce.

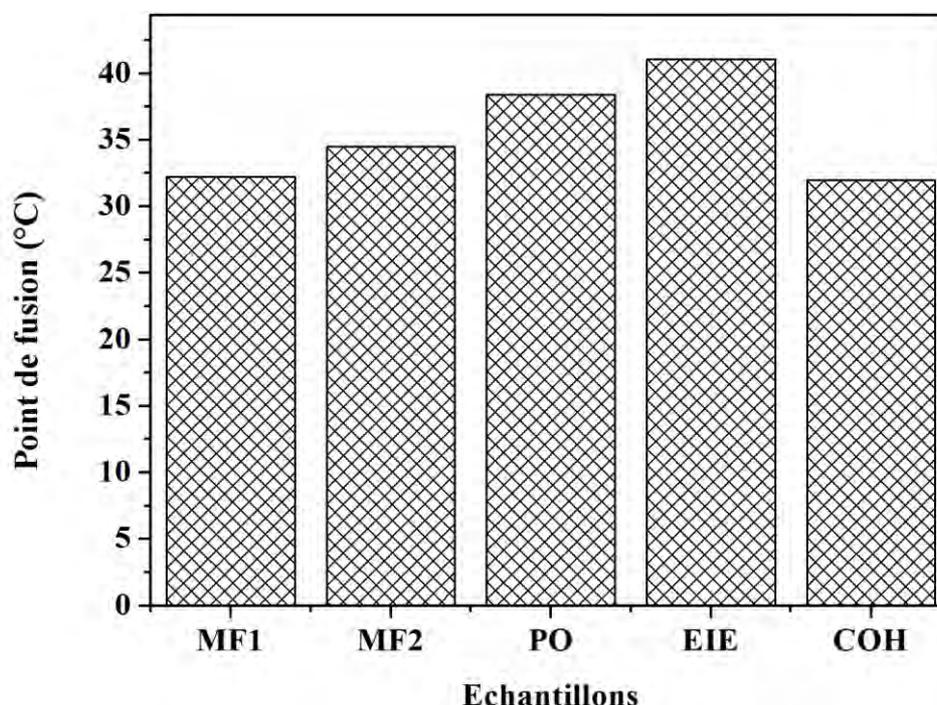


Figure 41: Points de fusion des échantillons étudiés.

D'après Ghotra *et al.* (2002) les graisses et les huiles contenant des acides gras saturés à longues chaînes ont des points de fusions plus élevés que les acides gras polyinsaturés ou à courte chaînes. D'après la composition en AG des échantillons précédents, on comprend aisément les points de fusion obtenus en relation avec la composition chimique en acides gras de chaque échantillon.

Zhang *et al.* (2005) expliquent que l'estimation du point de fusion donne une idée sur le comportement rhéologique et n'est pas fonction de la cristallinité, car celle-ci peut être influencée par les additifs. Il est toutefois fortement dépendant de la composition du corps gras en acides gras et triglycérides.

Les huiles végétales montrent des points de fusions élevés après interestérification, alors que les corps gras d'origine animale (comme le beurre) ne manifestent que de légères modifications. Ceci s'explique en partie par la distribution intra position des AG au sein des triglycérides. Dans les huiles végétales, les acides palmitique et stéarique sont distribués principalement sur les positions *sn*-1 et -3 (triglycérides

symétriques de type SUS (Saturated Unsaturated Saturated)). Par ailleurs, les corps gras d'origine animale montrent des modèles de distribution différents car les AGS (palmitique et stéarique) sont distribués sur les trois positions *sn* du triglycéride et forment ainsi les deux isomères SUS et SSU (List *et al.*, 1997).

### II.2.3. Détermination des indices de qualité

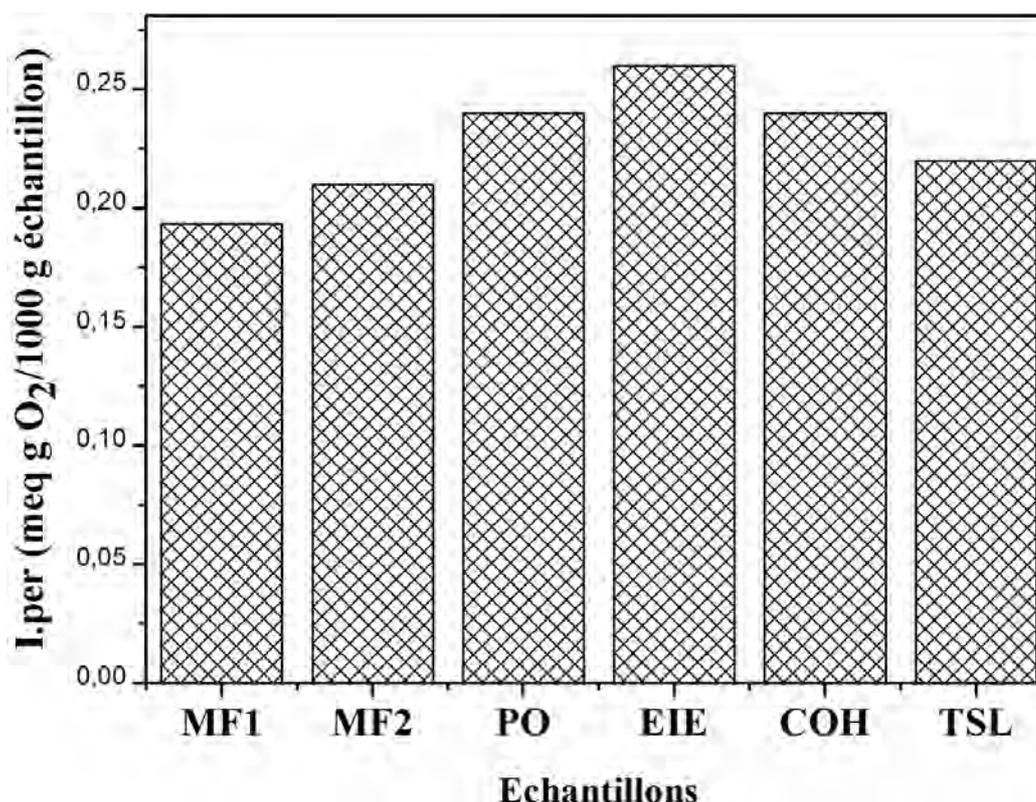
#### II.2.3.1. Détermination de l'indice de peroxyde

Les premiers produits formés par oxydation sont les peroxydes ou les hydroperoxydes qui évoluent ensuite vers des structures plus stables : produits volatils et produits non volatils. L'indice de peroxyde est un critère très utile et d'une sensibilité satisfaisante pour apprécier les premières étapes d'une détérioration oxydative (Karleskind et Wolff, 1992).

Les résultats des indices de peroxyde estimés pour les échantillons étudiés sont représentés en (Tableau 9) et en (Figure 42).

**Tableau 9: Résultats des indices de peroxyde des échantillons étudiés.**

<b>Echantillons</b>	<b>Indices de peroxydes (meq g O<sub>2</sub>/1000 g échantillon)</b>
<b>MF1</b>	0,19 ± 0,01
<b>MF2</b>	0,21 ± 0,01
<b>PO</b>	0,24 ± 0,00
<b>EIE</b>	0,26 ± 0,00
<b>COH</b>	0,24 ± 0,00
<b>TSL</b>	0,22 ± 0,00



**Figure 42: Indices de peroxyde des échantillons étudiés.**

On remarque une valeur élevée d'indice de peroxyde pour EIE. Le COH et le PO ont les mêmes valeurs pour cet indice. MF1 possède la valeur la plus faible.

L'analyse statistique a révélé quatre groupes (groupe 1 : MF1, groupe 2 : MF2, TSL, groupe 3 : COH, PO et groupe 4 : EIE) significativement différents ( $\rho \leq 0,05$ ).

Les valeurs de l'indice de peroxyde pour les échantillons étudiés concordent avec les résultats de Djouab (2007) et sont nettement inférieurs à la norme utilisée comme référence par l'auteur, qui est de 5 meq O<sub>2</sub>/Kg d'échantillon.

La valeur élevée d'EIE concorde avec les résultats de zhang *et al.* (2005) qui ont montré l'existence d'une corrélation entre l'indice de peroxyde et le taux d'interstérification des huiles.

### II.2.3.2. Indice d'iode

L'indice d'iode (on lui attribue généralement le symbole IV) est une appréciation de l'insaturation des acides gras et de leurs esters (Naudet, 1988).

Les résultats des indices d'iode sont représentés en (Tableau 10) et en (Figure 43).

Tableau 10: Résultats des indices d'iode des échantillons étudiés.

Echantillons	Indices d'iode (g d'iode fixé/g d'échantillon)
MF1	92,28 ± 0,34
MF2	89,26 ± 0,18
PO	52,00 ± 0,00
EIE	39,00 ± 0,00
COH	0,80 ± 0,00
TSL	130,00 ± 0,18

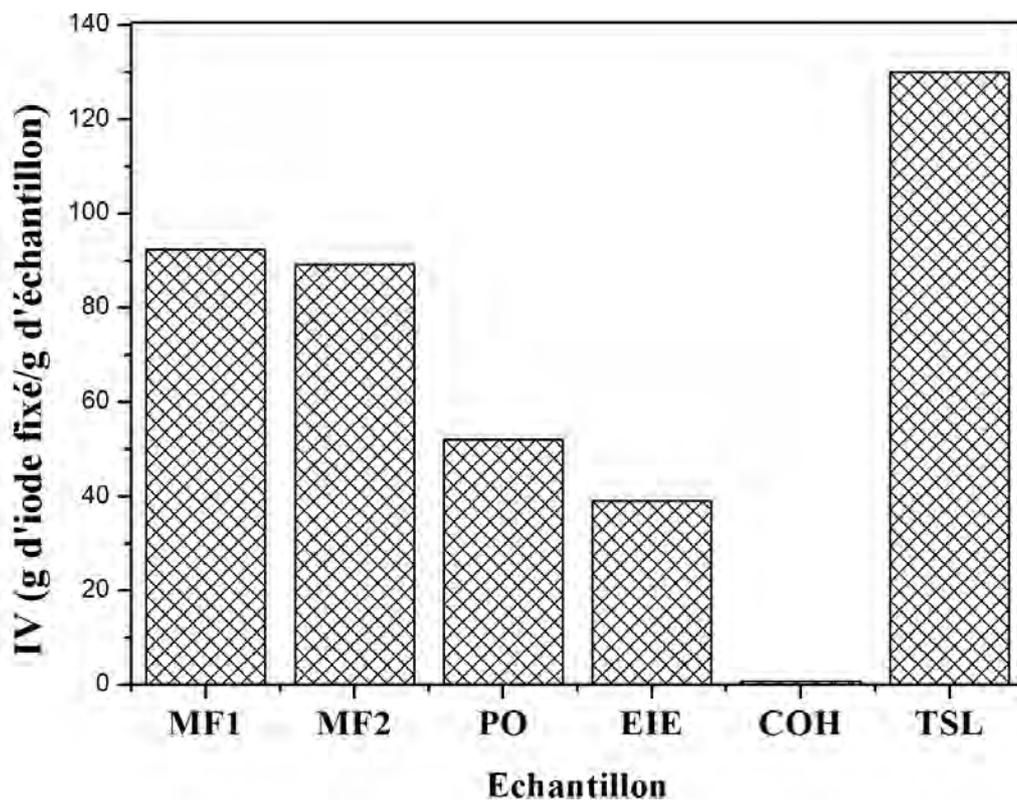


Figure 43: Indices d'iode des échantillons étudiés.

On remarque que le TSL possède l'indice d'iode le plus élevé parmi les échantillons. MF1 et MF2 ont des indices d'iode assez importants par rapport à PO et EIE. Le COH possède la plus faible valeur. Ceci s'explique par le fait que d'un côté le TSL est très

riche en AGPI, appuyé par les résultats de la composition en AG, qui est également le cas des MF1 et MF2 et d'un autre côté par le fait que le COH est une huile naturellement riche en AGS.

L'analyse statistique a révélé 6 groupes de moyennes significativement différentes (MF1, MF2, PO, EIE, COH et TSL) ( $p \leq 0,05$ ).

Ces résultats concordent avec ceux de Naudet (1988) et de Ollé (2002) pour les différentes huiles fluides et graisses concrètes, dont le PO et le COH entre autres.

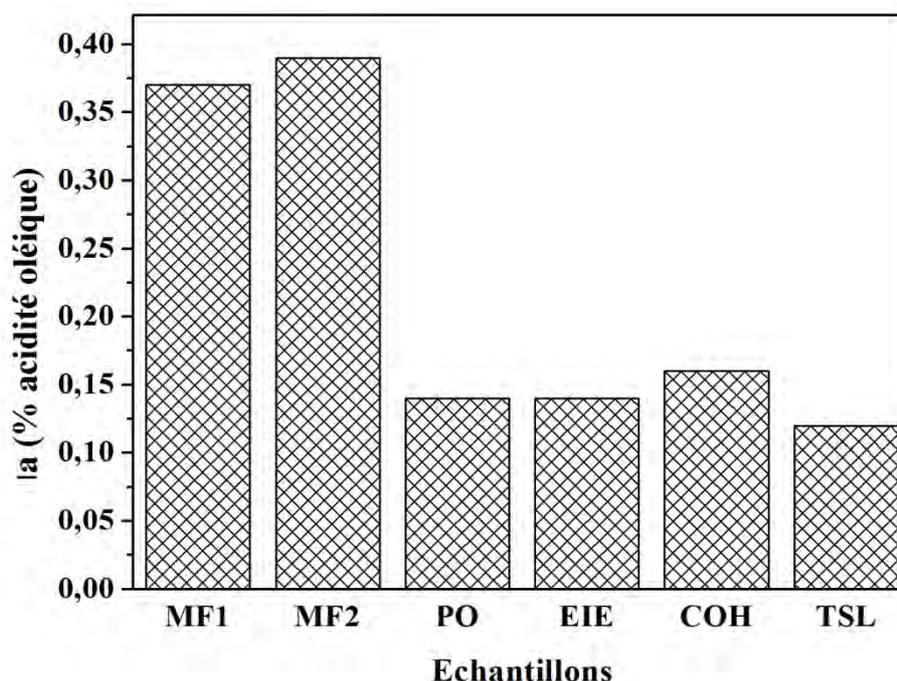
### **II.2.3.3. Acidité et indice d'acide**

L'acidité (%) est le pourcentage d'acides gras libres exprimés conventionnellement selon la nature du corps gras en acide oléique pour la grande majorité des corps gras, ou palmitique pour l'huile de palme, ou laurique pour les graisses lauriques (coprah, palmiste) (Karleskind et Wolff, 1992).

Les résultats sont présentés en (Tableau 11) et en (Figure 44) pour l'indice d'acide.

**Tableau 11: Résultats des indices d'acide estimés pour les échantillons étudiés.**

<b>Echantillons</b>	<b>Indices d'acide (% d'acidité oléique)</b>
<b>MF1</b>	0,37 ± 0,03
<b>MF2</b>	0,39 ± 0,01
<b>PO</b>	0,14 ± 0,00
<b>EIE</b>	0,14 ± 0,00
<b>COH</b>	0,16 ± 0,00
<b>TSL</b>	0,12 ± 0,00



**Figure 44: Indices d'acide des échantillons étudiés.**

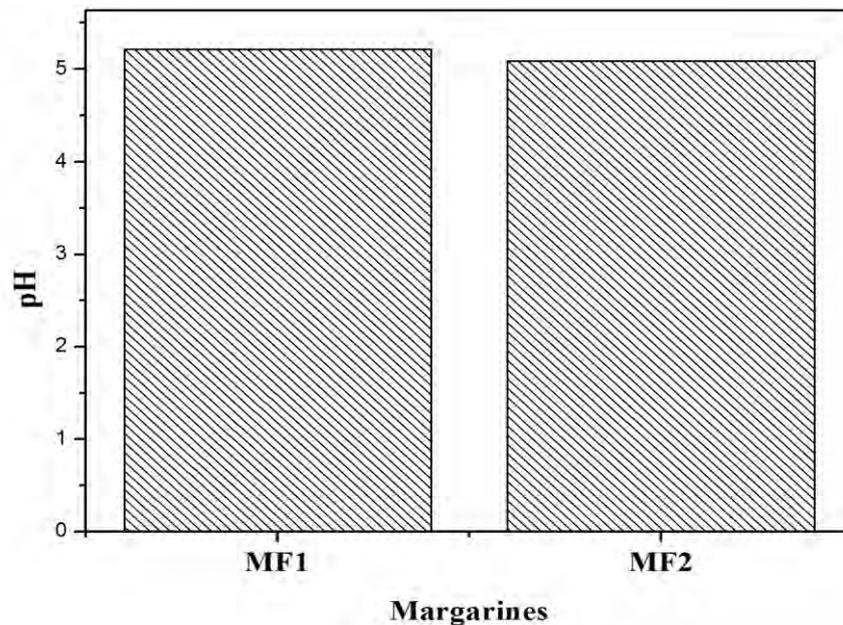
On remarque que la MF2 possède l'indice d'acide le plus élevé, suivi par la MF1, COH, PO et EIE et enfin le TSL. On peut dire de même de l'acidité, puisque celle-ci représente la moitié de l'indice d'acide.

L'analyse statistique a révélé 4 groupes de moyennes significativement différentes (groupe 1 : TSL, PO, EIE, groupe 2 : COH, PO, EIE, groupe 3 : MF1, groupe 4 : MF2) ( $\rho \leq 0,05$ ) et deux groupes qui se chevauchent (groupe 1 : TSL, PO, EIE et groupe 2 : COH, PO, EIE) et qui sont significativement proches ( $\rho \leq 0,05$ ).

D'après Karleskind et Wolff (1992), un corps gras est à l'abri de l'altération par hydrolyse, si son acidité est  $\leq 0,1$  % (donc un indice d'acide  $\leq 0,2$  %). On voit que la condition n'est pas remplie dans le cas des MF1 et MF2, ceci ne peut être expliqué que par la présence d'une quantité d'acides gras libres importante.

#### **II.2.4. Détermination du pH de la phase aqueuse par la méthode potentiométrique**

Les pH de la phase aqueuse pour les deux margarines MF1 et MF2 sont de l'ordre ( $5,22 \pm 0,01$ ) et ( $5,09 \pm 0,09$ ) respectivement, présentés en (Figure 45).



**Figure 45: pH de la phase aqueuse pour les deux margarines MF1 et MF2.**

On remarque que les pH des deux margarines sont quasi égaux et que pour ces pH les deux émulsions sont stables.

L'analyse statistique a révélé un seul groupe homogène (MF1 et MF2) dont les moyennes sont significativement proches ( $p \leq 0,05$ ).

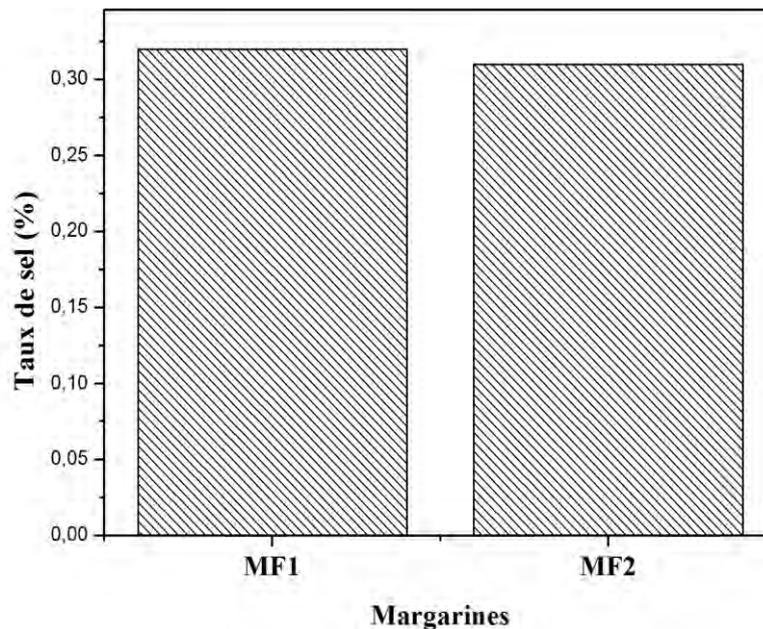
D'après Karleskind et Wolff (1992), il est préférable de contrôler le pH de la phase aqueuse. Une valeur basse de ce dernier freine la croissance des microorganismes. En général on fixe le pH entre 4,0 et 5,5 (dans certaines margarines de feuilletage on peut avoir des valeurs de 3,0 à 3,5). Ces faibles valeurs de pH, conduisent à une sensation acide, qui peut ne peut pas plaire aux consommateurs.

### **II.2.5. Teneur en sel (taux de sel)**

Les teneurs en sel pour les deux margarines MF1 et MF2 sont représentés en (Figure 46).

On remarque que les teneurs des deux margarines sont assez proches et de l'ordre de  $(0,32 \pm 0,00) \%$  (MF1) et  $(0,31 \pm 0,00) \%$  (MF2).

L'analyse statistique n'a cependant révélé aucune différence significative entre les moyennes ( $p \leq 0,05$ ).



**Figure 46: Teneur en sel des deux margarines MF1 et MF2.**

D'après Karleskind et Wolff (1992), la teneur en sel varie suivant l'utilisation de la margarine et sa texture. Elle est de l'ordre de 0,1 à 0,3 % pour les margarines en pots (tartinable). Il est ainsi nécessaire de contrôler la présence et le taux de sel.

Le sel joue un rôle très important dans la stabilisation de l'émulsion. D'après Frasch-Melnik *et al.* (2010), l'utilisation des cristaux de monoglycérides comme émulsifiant ou bien en combinaison avec les cristaux de triglycérides améliore la stabilité des émulsions eau dans l'huile par encapsulation du sel qui se fait grâce à la formation de coquilles solides autour des gouttelettes d'eau (contenant le sel) par les cristaux d'émulsifiants agglomérés. Cependant, la température est un paramètre limitant et peut s'avérer néfaste à la stabilité de l'émulsion si elle est assez élevée (provoquer la fusion des cristaux de monoglycérides et la fuite des particules de sel) (Figure 47 en annexe III).

### **II.3. Test d'oxydation accéléré ou détermination de la stabilité à l'oxydation ou encore test au Rancimat**

L'oxydation lipidique des aliments est un problème qui se pose de plus en plus en agroalimentaire. Elle tend notamment à réduire la durée de conservation du produit, induire sa platabilité, fonctionnalité et sa qualité nutritionnelle (Hidalgo *et al.*, 2006).

La mesure de la stabilité oxydative peut être évaluée par les méthodes d'accélération de l'oxydation, dont les divers paramètres expérimentaux définissent des conditions

opérateurs raisonnables dans le temps. Certains paramètres peuvent induire une élévation de température, de pression et/ou du débit de l'air (oxygène) à travers l'échantillon. Parmi les méthodes d'accélération de l'oxydation pour la détermination de la stabilité oxydative on trouve le test Rancimat (Moser, 2009). Ce test peut prédire la stabilité oxydative de l'huile et ainsi sa durée de conservation (Hidalgo *et al.*, 2006). Les résultats de l'analyse des échantillons de MF1, MF2, PO, EIE, COH, TSL sont représentés en (Figures 48 a, b, c, d, e et f en annexe II) et (Tableau 12). Ils sont présentés sous forme de graphes représentant le temps d'induction en fonction de la conductivité. Le graphe se présente sous forme d'une fonction parabolique. Cette allure est expliquée d'après Arain *et al.* (2009) par le fait que les produits de dégradation volatiles sont piégés dans l'eau distillée induisant ainsi l'augmentation de la conductivité. La période d'induction est déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe de conductivité.

On remarque que les périodes d'induction varient d'un échantillon à l'autre. La période d'induction (PI) la plus courte a été relevée pour le TSL avec  $PI = 8,29$  h. Les huiles PO et EIE ont des PI proches de l'ordre de 26,51 h et 25,12 h respectivement. Les deux margarines MF1 et MF2 ont des PI intermédiaires avec des valeurs respectives de 16,57 h et 15,08 h.

Une période d'induction plus courte signifie une moindre stabilité oxydative. La période d'induction la plus importante est observée pour l'échantillon COH ( $PI = 63,16$  h) et donc une stabilité oxydative importante. Ceci est dû notamment à la nature hydrogénée de l'huile qui fait que la majorité des AG sur les triglycérides sont saturés, ne pouvant ainsi favoriser les phénomènes d'oxydation.

D'après Farmani *et al.* (2007), l'huile qui contient une plus grande teneur en AGS et une moindre teneur en AGI possède une période d'induction plus importante. Une réduction plus importante de la période d'induction est due à la présence d'AGPI. C'est le cas du TSL. On comprend donc aisément que les MF1 et MF2 aient une période d'induction intermédiaire par la présence d'AGS et d'AGPI en proportions importantes, dû au blend des huiles. Le mode de distribution des AG sur les différentes positions du triglycéride affecte la stabilité oxydative de l'huile. Ainsi, on observe une période d'induction de 25,12 h, qui signifie une susceptibilité à

l'oxydation. Durant l'interestérisation, les AGPI de la position interne du triglycéride *sn-2* sont transférés aux positions externes (*sn-1* et *sn-3*) relativement au phénomène de randomisation. Ceci facilite considérablement l'accès de l'oxygène vers ces AG en causant leur oxydation (Farmani *et al.*, 2007). Dans notre cas, le réarrangement concerne uniquement les acides gras des positions (*sn-1* et *sn-3*).

Un autre paramètre qui peut refléter la stabilité oxydative est l'oxydabilité ou la tendance qu'a un corps gras à l'oxydation (Ox). Il est calculé à partir des teneurs des trois acides gras insaturés suivants C18 :1, C18 :2 et C18 :3 d'après la formule citée par Farmani *et al.* (2007) comme suit :

$$Ox = [0.02 (C18:1\%) + C18:2\% + 2(C18:3\%)]/100$$

Les résultats de test Rancimat ainsi que l'oxydabilité sont résumés dans le (Tableau 12).

**Tableau 12: Résultats de test Rancimat et oxydabilité des échantillons étudiés.**

<b>Echantillon</b>	<b>Rancimat</b>	<b>Ox</b>
<b>MF1</b>	16,57	0,36
<b>MF2</b>	15,08	0,33
<b>PO</b>	26,51	0,18
<b>EIE</b>	25,12	0,08
<b>COH</b>	63,16	0,02
<b>TSL</b>	8,29	0,66

On remarque que le TSL montre la plus forte valeur d'oxydabilité car étant riche en AGPI, qui contribuent fortement dans la formule de calcul. MF1 et MF2 ont des valeurs assez proches et viennent juste après le TSL. Ceci reflète également leur richesse en AGPI car étant formulées à partir d'un blend formé des huiles montrées dans le tableau. Ceci montre clairement la contribution de chaque huile dans la composition en AG des margarines produites. Les plus faibles valeurs sont obtenues pour COH et EIE où le % en AGPI est nettement moins important voir très faible comparé à TSL. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par ceux de l'indice d'iode dans la partie indices de qualité.

#### II.4. Détermination de la teneur en acides gras par CPG

En chromatographie gazeuse, le temps de rétention est défini comme étant la distance (sur le chromatogramme) entre l'aire du pic et la position de la bande que ce dernier forme. On utilise les temps de rétention relatifs, calculés en divisant le temps de rétention de chaque pic sur le temps de rétention enregistré sur un pic d'un ester pris comme standard. La quantification est basée sur le principe que les masses de chaque constituant du mélange séparé est proportionnelle à l'aire de base de chaque pic. Celle-ci est calculée sur la base d'un triangle formé par les tangentes dessinées au niveau des points d'inflexion du pic. Bien évidemment, les appareils GC modernes disposent de logiciels permettant le calcul automatique par intégration (Ruiz-Gutiérrez et Barron, 1995).

En (Figure 49) et en (Tableau 13) est donnée la composition en AG des MF1, MF2, PO, EIE, COH et TSL. Les AG identifiés dans ce cas correspondent à des nombres de carbones allant de 6 (acide caproïque C6 :0) à 22 (l'acide béhénique C22 :0). Aucun AGT n'a été détecté d'après les résultats. Par contre les *cis* oléate (C18 :1 n7) et *cis* oléate (C18 :1 n9) ont été détectés. On remarque la prédominance de certains AG par rapport à d'autres :

- \* Ainsi MF1 et MF2 contiennent les acides gras majoritaires suivants : le palmitate (C16 :0), le *cis* oléate (C18 :1 n9) et le linoléate (C18 :2). Les autres AG qui viennent juste après sont : le laurate (C12 :0), le stéarate (C18 :0) et le myristate (C14 :0) pour MF2.
- \* Pour le PO, les AG majoritaires sont le palmitate (C16 :0) et le *cis* oléate (C18 :1 n9). Les AG de moindre teneurs sont le stéarate (C18 :0) et le linoléate (C18 :1).
- \* Pour le COH, un seul AG semble prédominer avec une forte teneur : le laurate (C12 :0). Les autres AG de moindre teneurs sont : le myristate (C14 :0), le palmitate (C16 :0), le stéarate (C18 :0), l'octanoate (C8 :0), le décanoate (C10 :0) et le *cis* oléate (C18 :1 n9). On note également la présence d'un acide gras à courte chaîne, l'acide caproïque C6 :0.

- \* Pour le EIE, les acides gras prédominants sont : le palmitate (C16 :0), le laurate (C12 :0), le *cis* oléate (C18 :1 n9), le linoléate (C18 :2), le stéarate et le myristate (C14 :0). On remarque la présence, à faible teneur, d'acide caproïque (C6 :0), un AGS à courte chaîne.
- \* Enfin pour le TSL, une forte teneur en deux AG en particulier est observée : le linoléate (C18 :2) et le *cis* oléate (C18 :1 n9), avec une teneur du premier quasi équivalente au double du deuxième. Le palmitate (C16 :0) et le stéarate (C18 :0) sont les deux AG qui viennent juste après.
- \* Pour les autres types d'AG, de faibles teneurs ont été enregistrés pour l'ensemble des échantillons précédents.

On peut remarquer que le (%) d'AGS et AGI varie entre les huiles et les margarines formulées. Pour les MF1 et MF2, celui-ci avoisine les 35 et 33 % en AGS, 60 et 53 % pour les AGI. Pour les huiles étudiées les (%) sont comme suit :

- PO : environ 48 % pour les AGS et AGI.
- COH : environ 26 % (AGS) et 6 % (AGI).
- EIE : environ 46 % (AGS) et 34 % (AGI).
- TSL : environ 14 % (AGS) et 84 % (AGI).

Pour le PO le C16 :0 et le C18 :1 sont les AG majoritaires. On remarque d'ailleurs des teneurs égales en AGS et AGI. Le COH ou l'huile de coco est surtout riche en AGS courtes chaînes. Le tournesol est très riche en AGI et principalement le C18 :2, ils sont donc majoritaires, alors que les AGS ne représentent que 1/6 par rapport aux AGI, principalement représentés par le C16 :0.

**Tableau 13: Teneurs en acides gras des échantillons étudiés.**

<b>AG</b>	<b>MF1</b>	<b>MF2</b>	<b>PO</b>	<b>COH</b>	<b>EIE</b>	<b>TSL</b>
<b>Caproic C6:0</b>	0 ± 0,00	0 ± 0,00	0 ± 0,00	0,49±0,00	0,1±0,05	0 ± 0,00
<b>Octanoate C8:0</b>	0 ± 0,00	1,1 ± 0,03	0,1±0,10	6,21±0,00	1,4±0,00	0 ± 0,00
<b>Decanoate C10:0</b>	0 ± 0,00	0,9 ± 0,02	0,1±0,08	5,1±0,00	1,2±0,00	0 ± 0,00
<b>Laurate C12:0</b>	2,5± 0,06	8,0 ± 0,12	0,9±0,68	40,1±0,00	11,2±0,08	0,3±0,27
<b>Myristate C14:0</b>	1,4 ± 0,02	3,4 ± 0,04	1,3±0,18	15,8±0,00	4,6±0,06	0,2±0,15
<b>Palmitate C16:0</b>	30,2± 0,17	27,3±0,14	43,5±0,91	14,7±0,00	41,5±0,59	9,2±0,28
<b>Héptadécénoïque C17:1</b>	0 ± 0,00	0 ± 0,00	0,1±0,05	0 ± 0,00	0,04±0,04	0 ± 0,00
<b>Stearate C18:0</b>	5,1 ± 0,02	5,8 ± 0,04	4,9±0,02	11,6±0,00	5,5±0,07	4,6±0,10
<b>Cis Oléique C18:1 n 9</b>	30,4 ±0,23	25,6±0,23	37,6±0,70	4,2±0,00	26,0±0,19	23,5±0,46
<b>Cis Oléique C18:1 n 7</b>	0,5 ± 0,00	0,2±0,26	0,6±0,01	0 ± 0,00	0,2±0,22	0,3±0,32
<b>Linoleate C18:2</b>	29,9 ±0,04	27,2±0,06	10,2±0,01	1,6±0 ,00	7,8±0,19	61,1±0,97
<b>Linolenate C18:3</b>	0 ± 0,00	0,2±0,15	0,1±0,08	0 ± 0,00	0,1±0,06	0,2±0,26
<b>Arachidate C20:0</b>	0,2± 0,18	0,2±0,16	0,2±0,18	0,2±0,00	0,16±0,16	0,1±0,15
<b>Eicosenoate C20:1</b>	0 ± 0,00	0 ± 0,00	0,1±0,06	0 ± 0,00	0,1±0,05	0,1±0,07
<b>Behenate C22:0</b>	0 ± 0,00	0 ± 0,00	0 ± 0,00	0 ± 0,00	0,04±0,04	0,3±0,33

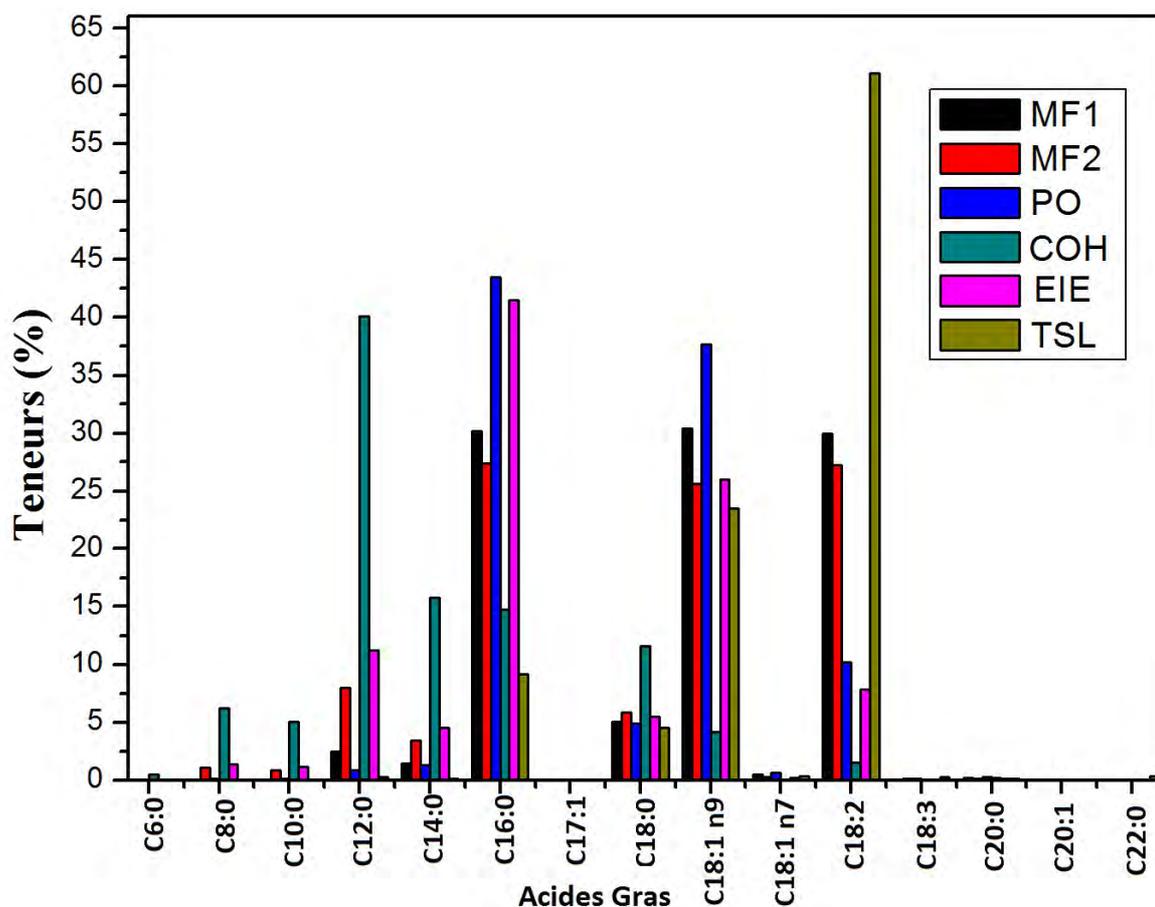


Figure 49: La composition en acides gras des échantillons étudiés.

Les acides gras totaux varient en fonction de la source d'huile. Cette variation est due à la sélection variétale et aux conditions d'extraction. Les huiles de type laurique (coco, palmiste) contiennent principalement l'acide laurique (23,49-46,5 %) et l'acide myristique (15,1-18,4 %). Les acides laurique, palmitique, oléique, et stéarique sont les acides gras principaux communément trouvés dans les oléagineux africains. Les acides gras secondaires sont les acides myristique et linoléique. En matière de tournesol classique, le Codex cite une teneur minimale de 60 % pour la richesse de l'huile de tournesol en acide linoléique. Ce seuil est important pour une destination de l'huile à des fins de margarine (Merrien *et al.*, 2005).

Les résultats obtenus pour les huiles corroborent avec les données de la composition de chaque huile d'après Karleskind et Wolff (1992) et avec ceux de Cheftel et cheftel (1977).

Les résultats obtenus pour MF1 et MF2 donnent une bonne image de la contribution de chaque huile dans la composition finale du blend.

La composition en AGS de MF1 et MF2 se rapproche de celle des deux margarines étudiées par Liu *et al.* (2010), cependant celle-ci diffère considérablement pour les AGI. Ceci peut s'expliquer par le fait que les auteurs ont étudié des margarines essentiellement à base de PO, ce qui explique la forte teneur en AGS avec notamment la contribution importante de C16 :0. Néanmoins, une des margarines étudiées contient une certaine teneur en AG courtes chaînes (C8 :0, C10 :0, C12 :0 et C14 :0), qui correspondent aux mêmes AG identifiés en MF2. Ceci est dû notamment à la contribution du coprah et à une faible contribution du palmiste dans l'EIE.

Les résultats de l'analyse statistique indiquent l'apparition de 6 groupes (MF1, MF2, PO, COH, EIE et TSL) différents significativement par leurs moyennes ( $p \leq 0,05$ ).

Ces résultats concordent également avec ceux de Karabulut *et al.* (2006) où la majorité des margarines contiennent des teneurs importantes en C16 :0 et pour certaines des margarines des teneurs en C12 :0 et C14 :0 qui se rapprochent de MF2, en concordance avec la composition des blends en PO et COH.

Kandhro *et al.* (2008) ont étudié la composition en AG et en AGT par GC/MS de 10 margarines du Pakistan. De leurs travaux, il en ressort que la majorité de celles-ci contiennent le C16 :0 comme AGS majoritaire, dû à la contribution notamment de l'huile de palme. Les C12 :0 et C14 :0 sont également présents dans les margarines étudiées. Elles contiennent des AGI et des AGPI comme le C18 :1 et le C18 :3. L'acide oléique étant l'AGI majoritaire, il est considéré comme bénéfique pour la santé, en raison de sa contribution à l'abaissement des niveaux de LDL (mauvais cholestérol). Les autres AGPI sont également bénéfiques et luttent contre les maladies chroniques et cardiovasculaires par régulation des niveaux des lipides sanguins et ont également des fonctions immunitaires. Les résultats de MF1 et MF2 sont en accord avec les résultats des auteurs.

Dans l'EIE, on remarque la prédominance des AGS à courte chaîne avec surtout une forte teneur en acide laurique. Ceci s'explique par le fait que le mélange interestérifié contient du palmiste, qui est une huile laurique riche en acide laurique.

Zeitoun *et al.* (1993) ont étudié l'interestérification chimique du soja hydrogéné avec neuf autres huiles parmi lesquelles le coprah, le tournesol et l'huile de palme. Ils ont constatés que les blend avant interestérification contenaient de larges proportions du

polymorphe  $\beta$  par rapport au polymorphe  $\beta'$ . Après interestérisation des blends, le polymorphe  $\beta'$  prédomine. Ce polymorphe a été fortement présent dans les blends contenant soja hydrogéné/coprah et soja hydrogéné/PO. Ils expliquent cela par la randomisation et les réarrangements qui s'effectuent lors de la réaction d'interestérisation, dont le résultat est la formation d'une diversité de longueurs de chaînes acyls dans les triglycérides. Ils expliquent aussi que dans les margarines dont prédomine la forme  $\beta$ , le C16 :0 montre une teneur  $\leq 11$  %. Alors que celui-ci a une teneur  $\geq 17$  % dans les margarines à forte présence de la forme  $\beta'$ .

Les MF1 et MF2 ont montré des teneurs bien plus supérieures aux teneurs que préconisent les auteurs et les résultats de la DRX ont consolidé cette remarque.

Ibrahim (2007) a étudié une formulation de margarine à base d'huile de poisson et 13 blends dont la stéarine de palme (SP), palmiste oléique (PKO) et l'huile de poisson. Il a constaté que la présence de palmiste oléique dans le mélange interestérisé induit la formation de triglycérides à chaînes d'AG de longueurs intermédiaires entre les AG à longues chaînes (apportés par SP) et à courtes chaînes (présents dans le palmiste oléique). L'acide palmitique des positions externes (*sn*-1 et *sn*-3) s'échange avec d'autres acides gras des huiles liquides.

L'huile de coco (CNO) et l'huile de palmiste laurique (PKL) ont des compositions proches. De ce fait, les deux huiles lauriques sont pratiquement interchangeables dans la plupart des utilisations, tant alimentaires qu'industrielles. Rappelons que l'acide caproïque n'est présent que dans l'huile de coco et que l'on y trouve 14 % d'AG courts (longueur de chaîne inférieure à C12) contre 7 % dans l'huile de palmiste. En contrepartie l'huile de palmiste contient deux fois plus d'AGI notamment l'acide oléique. Le palmiste, tout comme le palme et la plupart des huiles végétales, ont des applications limitées en l'état. Ainsi leur propriétés sont à modifier afin d'étendre le spectre de leur utilisation. Entre ces deux extrêmes, les acides laurique et myristique à longueur de chaîne moyenne, les distinguent des autres huiles végétales et leur donne un avantage comparatif technique éprouvé dans le domaine de l'alimentation humaine et les utilisations non alimentaires (industrie de savonnerie, industrie des tensioactifs, acides gras et esters méthyliques) (Voituriez et Nuce de Lamothe, 1997 ; Goh, 2002).

L'interestérisation comme telle ou utilisée en combinaison avec un fractionnement à sec, a reçu un intérêt considérable ces derniers temps comme méthode alternative à l'hydrogénation partielle en vue de la production de margarines à faible ou zéro AGT. Cependant, la nécessité de réaliser des mélanges avec des huiles fluides riches en AGPI (comme le tournesol) reste d'actualité car apporte de la plasticité au produit fini. En outre, des propriétés cristallines et fonctionnelles sont toujours recherchées lors de la confection des margarines à tartiner et de table, dans un choix adéquat des huiles végétales à mélanger et à interestérifier dans les proportions optimales (List *et al.*, 1995 ; Costales-Rodriguez *et al.*, 2009).

La distribution des AG dans les triglycérides des huiles végétales n'est pas randomisée. La taxonomie standard pour les huiles et les graisses d'origine végétale consistent à dire que les triglycérides obéissent à la distribution 1,3-random-2-random, avec positionnement préférentiels des AGS au niveau des positions *sn*-1 et *sn*-3 du triglycéride et les AGI préférentiellement à la position *sn*-2. En théorie, déterminer cette répartition devrait consister simplement à isoler les deux positions externes *sn*-1,3 de la position interne *sn*-2 et à les analyser directement sans effectuer aucun calcul. En pratique, cette détermination est beaucoup plus contraignante. La tâche se complique davantage avec la modification des huiles et des graisses par interestérisation, car celles-ci n'obéissent plus à la règle générale précédente mais plutôt à la règle de la randomisation totale c'est-à-dire 1, 2,3-random. Pour s'affranchir de cet écueil, l'utilisation des techniques chromatographiques combinées aux programmes mathématiques et statistiques de traitement semble enfin porter ses fruits (Turon, 2003 ; Ribeiro *et al.*, 2009).

## **II.5. Les mesures rhéologiques**

### **Test de pénétrométrie**

Les propriétés macroscopiques d'un corps gras sont gouvernées par une hiérarchie de facteurs. Le comportement solide de celui-ci est particulièrement influencé par le taux de solide, le type de cristaux et les interactions entre ceux-ci déterminent la formation d'un réseau cristallin (Simoes et Gioielli, 1999).

Parmi ces facteurs, la texture en est un facteur critique qui détermine la fonctionnalité et l'acceptation du produit par le consommateur des margarines tartinables (Wright *et al.*, 2001).

La dureté (ou la consistance) des margarines est, en général, un facteur qui contribue à la manifestation de caractéristiques telles que l'apparence et la tartinabilité. L'augmentation de la dureté est généralement due à l'agrégation du réseau cristallin (Goli *et al.*, 2009).

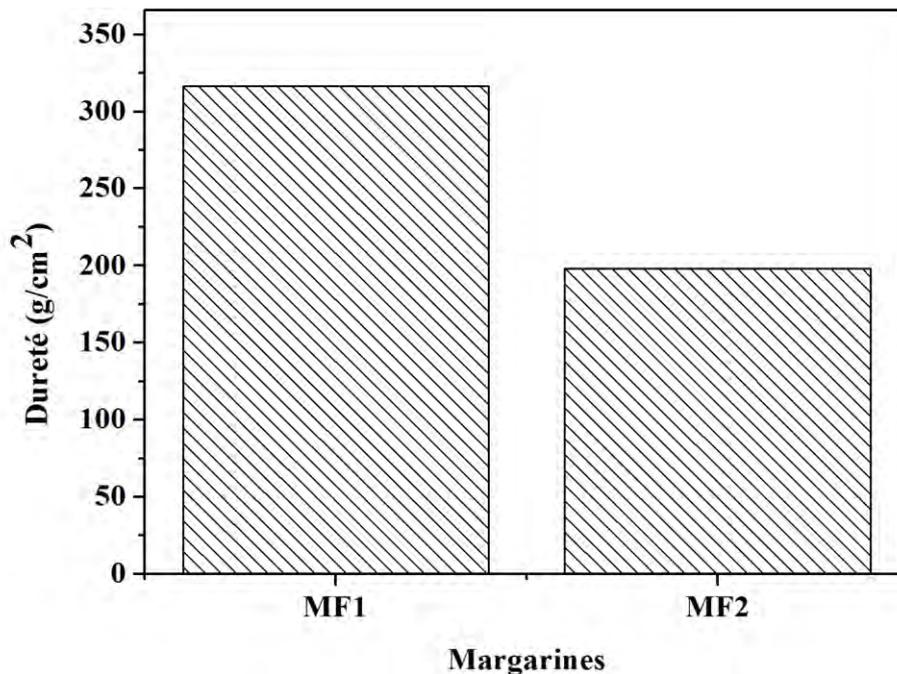
Les résultats de dureté pour les deux margarines MF1 et MF2 sont présentés en (Figure 50).

On peut remarquer que la dureté de la MF1 ( $316,29 \pm 3,56 \text{ g/cm}^2$ ) est plus importante que celle de MF2 ( $198,11 \pm 1,51 \text{ g/cm}^2$ ). Ceci signifie donc que la MF2 est plus molle que la MF1. Ceci peut s'expliquer par le fait que la pénétration du cône dans les margarines considérées est inversement proportionnelle à la dureté dans la formule de calcul, sachant que le cône pénètre moins dans le cas de la MF1 car ayant des SFC moindres que la MF2 et probablement au fait que la quantité d'huile interestérifiée utilisée dans la MF2 est plus importante que la MF1 (effet de ramollissement).

L'analyse statistique a révélé deux groupes de moyennes significativement différentes (MF1 et MF2) au seuil de signification de ( $p \leq 0,05$ ).

D'après Zhang *et al.* (2005) les margarines à base d'huiles interestérifiées montrent des duretés plus importantes à température ambiante, c'est le cas de la MF1 où l'huile hydrogénée absente a été remplacée par un mélange d'huiles interestérifiées (PS (stéarine de palme) et PKO (palmiste oléique)).

Par contre, Rousseau et Marangoni (1998) attribue un effet bénéfique à l'incorporation des huiles interestérifiées dans les blends constituant les margarines en agissant sur la dureté et indiquent qu'une modification de la proportion des triglycérides saturés à longues chaînes peut influencer celle-ci.



**Figure 50: Dureté (consistance) des deux margarines étudiées.**

D'après Karleskind et Wolff (1992), le consommateur est intéressé surtout par le comportement à l'étalement à la sortie du réfrigérateur (tartinabilité). Pour une dureté située entre 300 et 800 g/cm<sup>2</sup> le produit est correctement tartinable, en dessous de 300 g/cm<sup>2</sup> il est jugé trop mou, au-dessus de 1000 g/cm<sup>2</sup> il est difficile à étaler. Les résultats de la MF1 et MF2 montrent alors que la première est correctement tartinable mais que la seconde est un peu plus molle.

Laia *et al.* (2000) ont étudié les duretés pendant le stockage d'une margarine à tartiner expérimentale (à base de PS/PKO interestérifié par la méthode enzymatique) et d'une margarine du commerce à 20 et 30°C respectivement. Les résultats de la MF1 et MF2 se rapprochent plus de la dureté mesurée à 20°C de la margarine du commerce que de celle de la margarine expérimentale. Les valeurs de dureté mesurée à 20°C montrent ainsi que les MF1 et MF2 sont plus facilement tartinables (valeurs de dureté nettement inférieures) que la margarine expérimentale des auteurs.

Deux types de liaisons sont présentes dans les systèmes lipidiques, les liaisons primaires et secondaires. Les liaisons primaires se forment lors de la croissance des cristaux et sont irréversibles car ne se reforment plus après rupture. Ce sont ces liaisons qui sont directement responsables de la dureté dans les margarines. Les

liaisons secondaires sont dues plutôt aux forces réversibles de London-Van der Waals et peuvent se reformer même après rupture (Laia *et al.*, 2000).

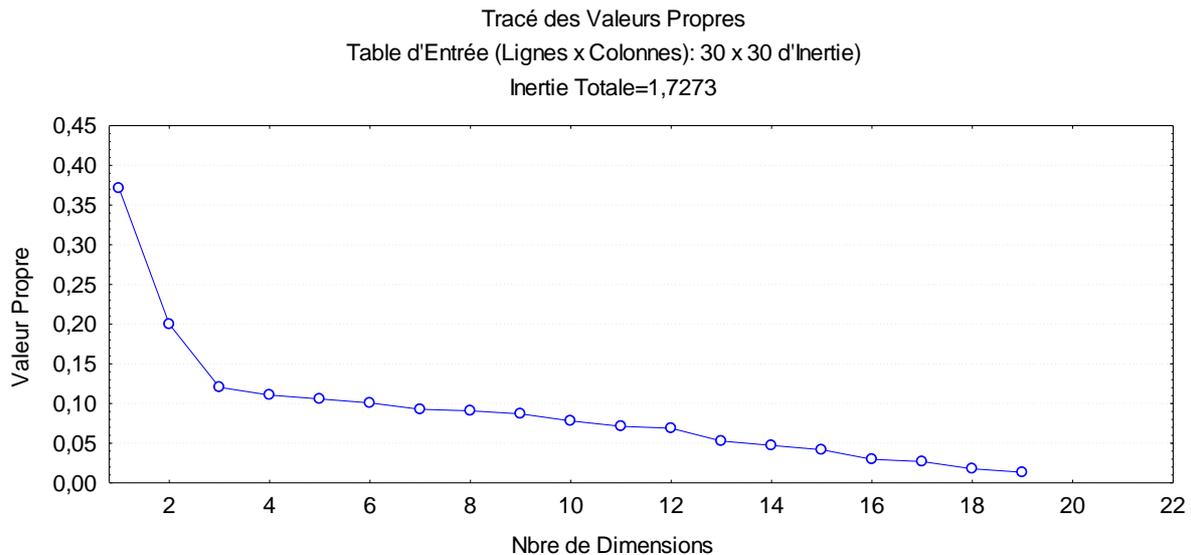
Les résultats de MF1 et MF2 se rapprochent de ceux de Miskandar *et al.* (2002) pour les trois margarines qu'ils ont étudiées. Les auteurs évoquent qu'une bonne tartinabilité pour les margarines du commerce est liée à des duretés de l'ordre de 200 – 800 g/cm<sup>2</sup>, ce qui est le cas pour la MF1 et MF2. D'après les auteurs, les conditions du process au niveau du cristalliseur (effet de la température en particulier) influencent la destruction et la croissance des cristaux. Au début de la cristallisation, le développement cristallin est responsable de duretés élevées, mais au fur et à mesure du raclage, la destruction de ces cristaux provoque une réduction de leurs tailles et une plus grande dispersion ; induisant de ce fait une diminution de la dureté.

D'après Schäfer De Martini Soares *et al.* (2009), la tartinabilité des margarines est fonction de la dureté et un classement peut être donc fait sur cette base. Une margarine est dite tartinable et plastique si sa dureté est comprise entre 100 et 1000 g/cm<sup>2</sup>, mais une dureté idéale est comprise entre 200 et 800 g/cm<sup>2</sup> pour ce type de produit.

## **II.6. Analyse statistique**

### **Analyse statistique de l'analyse sensorielle**

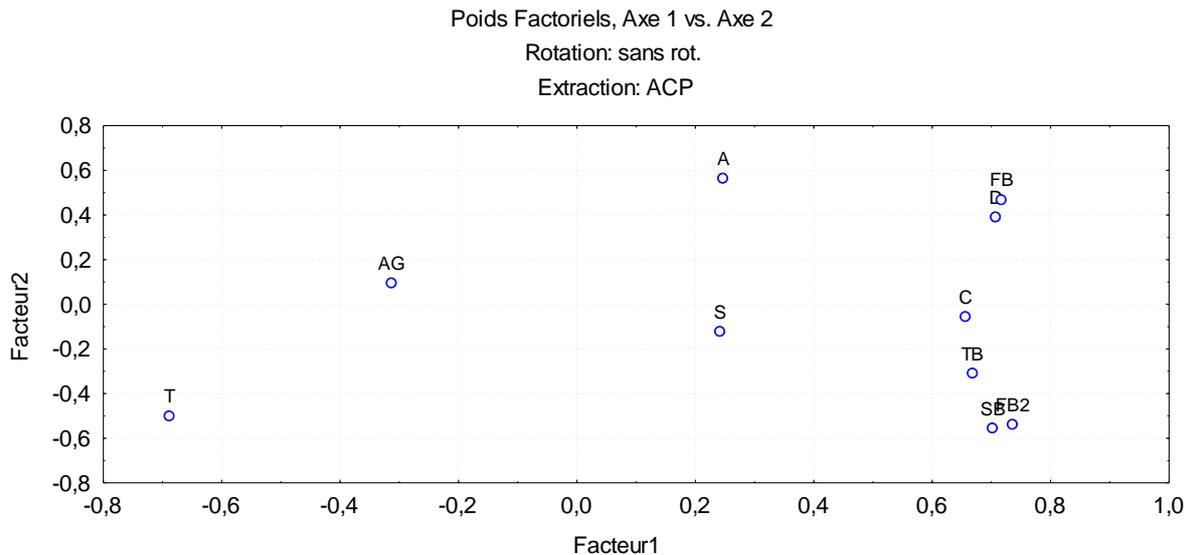
Les résultats de l'ACP (Analyse en Composantes Principales) des 08 margarines (MF1 et MF2, les margarines françaises (C, D, E et F) et les margarines du commerce local G et H) sont présentés en (Figure 52) et (Figure 53) respectivement. Le nombre d'axes choisis est de trois en se basant sur le tracé des valeurs propres. Ainsi, le nombre de dimensions à prendre en considération par rapport au valeurs propres est déterminé au point de la formation d'un coude sur la courbe (Figure 51).



**Figure 51: Tracé des valeurs propres.**

Le nombre de dimensions (axes de projection) est de trois au niveau du coude. En effet, les trois composantes principales, qui définissent les trois axes formés, contribuent à la formation de ces axes avec 36,21 % pour le premier axe , 16,64 % pour le deuxième axe et 10,14 % pour le troisième axe. Ce qui signifie que 36,21 % de l'information totale est expliqué par le premier axe et au fur et à mesure qu'on se déplace sur les axes le pourcentage de l'information diminue. En dessous du pourcentage d'information apporté par le troisième axe (10,14 %) l'information est perdue, ce qui justifie le choix de représentation sur trois axes.

Les axes 1 et 2 (Figure 52) représentent la disposition des différents paramètres (au nombre de 10) caractérisés par l'analyse sensorielle des 08 margarines sur le cercle unité.



**Figure 52: Tracé des projections par rapport aux axes 1 et 2 (Cercle unité).**

On peut voir sur la figure que l'axe 1 représente bien certains paramètres (T, FB, D, C, TB, FB2 et SB) et d'autres moins (AG, A et S). L'axe 1 a très bien scinder les paramètres précédents de la manière suivante :

 T est fortement corrélé négativement à FB, D, C, TB, FB2 et SB. Ces paramètres contribuent fortement à la formation de l'axe 1. Ceci peut être expliqué par le fait que la tartinabilité comme paramètre rhéologique est distinct des autres paramètres qui représentent plus des paramètres de perception sensorielle relatifs au beurre. Ainsi, les mécanismes de perception mis en jeu pour ces paramètres ont en commun l'utilisation de la voie bucco-nasale pour décrire l'odeur, la flaveur, le goût et l'aspect visuel. Par contre, la tartinabilité est liée plus à l'aptitude de la margarine à l'étalement et met en œuvre l'aspect mécanique de l'étalement par un couteau.

 FB, D, C, TB, FB2 et SB sont fortement corrélés positivement entre eux, notamment (FB, D) et (FB2, SB). Ceci s'explique aisément par le fait que ces paramètres renvoient tous aux mêmes impressions chez le sujet et parfois même une certaine ambiguïté entre le fondant en bouche et le doux, la flaveur du beurre et la saveur du beurre.

 AG et A, S sont corrélés négativement, mais ne contribuent pas fortement à la formation de l'axe 1.

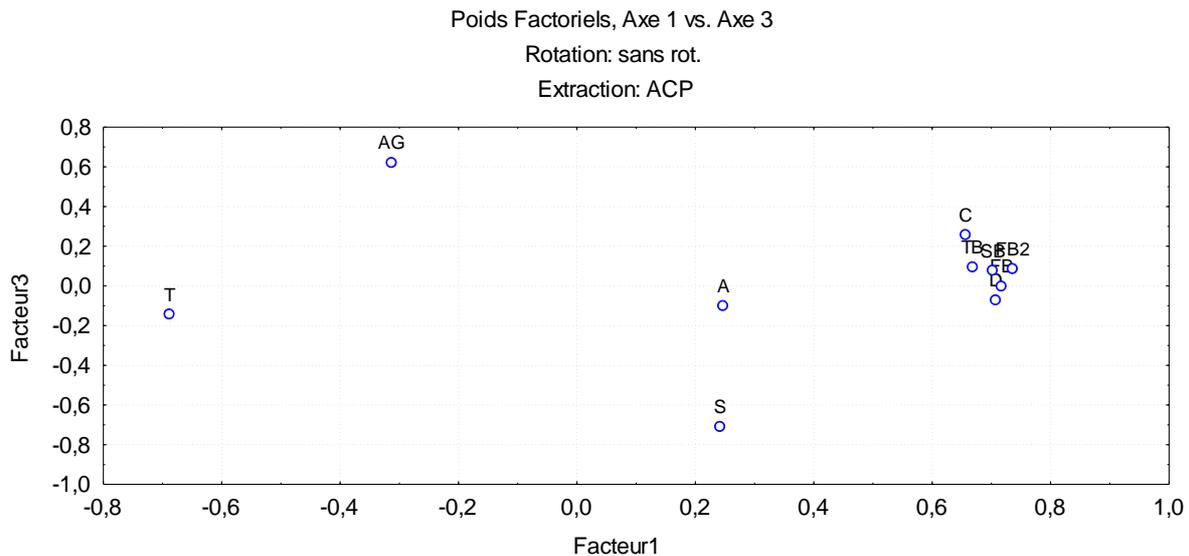
Sur l'axe 2 on remarque une tendance différente. Les paramètres qui contribuent fortement à la formation de l'axe sont : A, FB, D, SB, FB2 et T. Les paramètres AG, S, TB et C ne sont que faiblement représentés par l'axe et donc ne contribuent pas à sa formation. On remarque aussi :

 Les paramètres FB, D et SB, FB2 sont fortement corrélés entre eux et les deux groupe que forme chacun d'eux sont corrélés négativement, l'axe 2 a ainsi très bien mis en évidence cette séparation des deux groupe. Dans ce cas, cela peut être expliqué par le fait que le doux et le fondant en bouche renvoient à la même sensation chez le sujet, ce qui est le cas aussi pour la flaveur et la saveur du beurre. La séparation entre ces deux groupes peut s'agir probablement d'une certaine distinction entre le doux et le fondant en bouche de l'échantillon de margarine par rapport au beurre, car le sujet pourrait utiliser la flaveur et la saveur du beurre comme outil de comparaison vis-à-vis de la margarine.

 L'axe perpendiculaire à l'axe 2 sépare également distinctement T, SB, FB2, TB, S (partie inférieure de l'axe, valeurs négatives) et AG, A, FB, D (partie supérieure de l'axe, valeurs positives). Le paramètre C coïncide avec cet axe et donc il s'annule. Le A et le S sont corrélés négativement, indiquant qu'à partir de l'aspect on ne peut déduire une évolution du salé et vis versa.

 Un fait intéressant à soulever est les corrélations entre T, SB et FB2 et T, FB et D. c'est des corrélations négatives de part et d'autre de l'axe 2. Dans les deux cas on remarque donc que la tartinabilité est pratiquement toujours distinguée par les sujets des autres paramètres, étant donné que la différenciation est nettement plus évidente entre la tartinabilité et le doux et le fondant en bouche, contrairement au doux et au fondant en bouche qui prêtent assez généralement à confusion chez les sujets.

En (Figure 53) Les axes 1 et 3 représentant la disposition des paramètres précédents caractérisés par l'analyse sensorielle des 08 margarines sur le cercle unité.



**Figure 53: Tracé des projections par rapport aux axes 1 et 3 (Cercle unité).**

On remarque une tendance différente lors de la projection sur les axes 1 et 3 :



Sur l'axe 1, on observe toujours une corrélation forte entre C, TB, SB, FB, FB2 et D avec une contribution importante à la formation de l'axe 1 mais la séparation entre les paramètres est moins claire que dans le précédent tracé. Cependant, l'information essentielle qui peut être tirée est la corrélation intime qui lie tous ces paramètres ; en effet, on comprend très bien l'assimilation du crémeux, doux et fondant en bouche aux paramètres du beurre (texture, saveur et flaveur du beurre).



A et S sont faiblement représentés sur l'axe 1.



T est très bien représenté sur cet axe, AG en est faiblement représenté.



T, AG sont corrélés négativement à A, S et le groupe des paramètres C, TB, SB, FB, FB2 et D. On comprend que la tartinabilité et l'arrière goût sont des paramètres bien distincts des autres car perçus de manière différente.

✍ Sur l'axe 3, T et C, TB, SB, FB, FB2 et D qui étaient très bien représentés sur l'axe 1 et qui contribuaient fortement à sa formation ne le sont plus. En effet, ils ne sont représentés que très faiblement sur cet axe. C'est le cas également de A.

✍ AG et S sont très bien représentés sur l'axe 3, sont corrélés négativement et contribuent fortement à sa formation. On peut expliquer cette corrélation par le fait qu'un arrière goût intense masque le goût salé de la margarine, de sorte que le sujet est plus influencé par la sensation désagréable de l'arrière goût pour émettre un quelconque jugement sur l'intensité du salé.

On voit par conséquent que le passage d'un axe à l'autre donne des informations différentes et parfois utiles pour comprendre l'interaction des différents paramètres.

La distribution des individus (les 08 margarines) sur les axes 1, 2 et 1, 3 est représentée en (Figure 54) et (Figure 55) respectivement.

Grâce au code couleur visible sur les deux figures et correspondant, pour chaque couleur et chaque forme géométrique, à une margarine en particulier. Les codes sont attribués comme suit :

- \* La MF1 (codée A) est représentée en cercle bleu (FAC=1).
- \* La MF2 (codée B) est représentée en rectangle rouge (FAC=2).
- \* La margarine française (codée C) est représentée en losange vert (FAC=3).
- \* La margarine française (codée D) est représentée en triangle mauve (FAC=4).
- \* La margarine française (codée E) est représentée en cercle noir (FAC=5).
- \* La margarine française (codée F) est représentée en rectangle gris (FAC=6).
- \* La margarine du commerce local (codée G) est représentée en losange rouge (FAC=7).
- \* La margarine du commerce local (codée H) est représentée en triangle vert (FAC=8).

On voit déjà que la distribution des individus n'est pas homogène sur les trois axes et que le nuage de points est plus dense sur les deux premiers axes (1 et 2).

La tendance générale de la distribution des individus montre que les deux margarines étudiées (MF1 et MF2) sont plutôt corrélées avec les margarines françaises, car se localisent et se regroupent avec celles-ci. Néanmoins, dans certaines régions du plan, on remarque certaines corrélations avec les margarines du commerce local, qui signifie qu'elles sont corrélées pour certains paramètres avec ces margarines. On constate également que la MF1 est plus appréciée par les sujets d'une manière globale (voir les nuages de points ci-dessous Figures 54 et 55) car plus proche des margarines françaises, comme on peut le voir d'ailleurs sur les deux tracés ci-dessous.

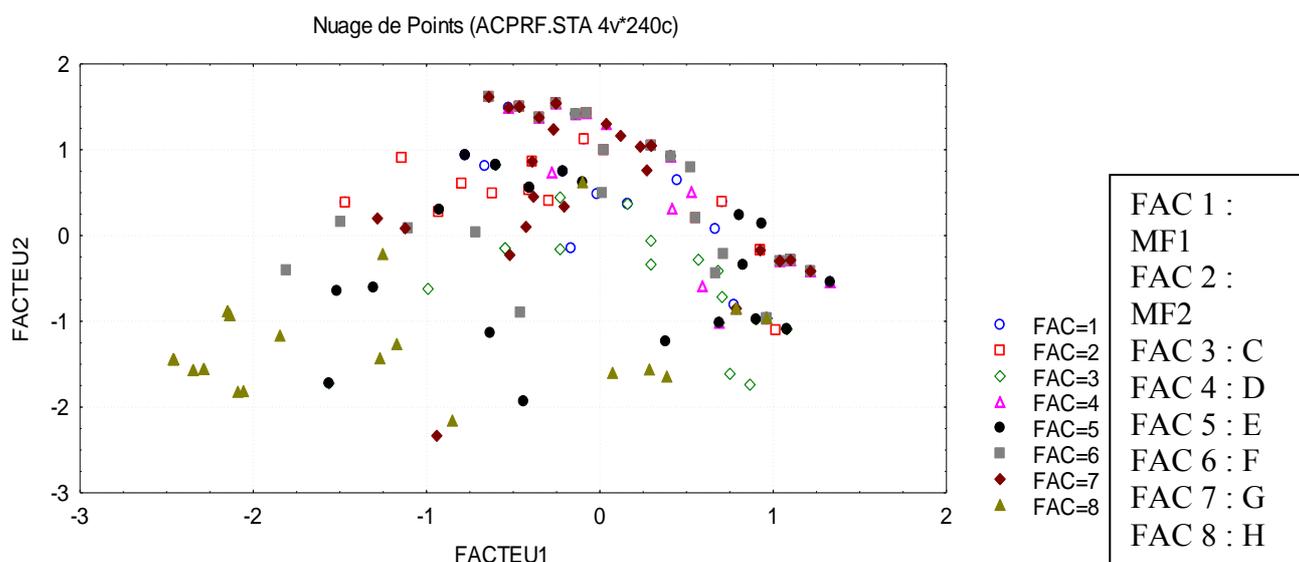


Figure 54: Tracé du nuage de points sur les axes 1 et 2 des 08 margarines.

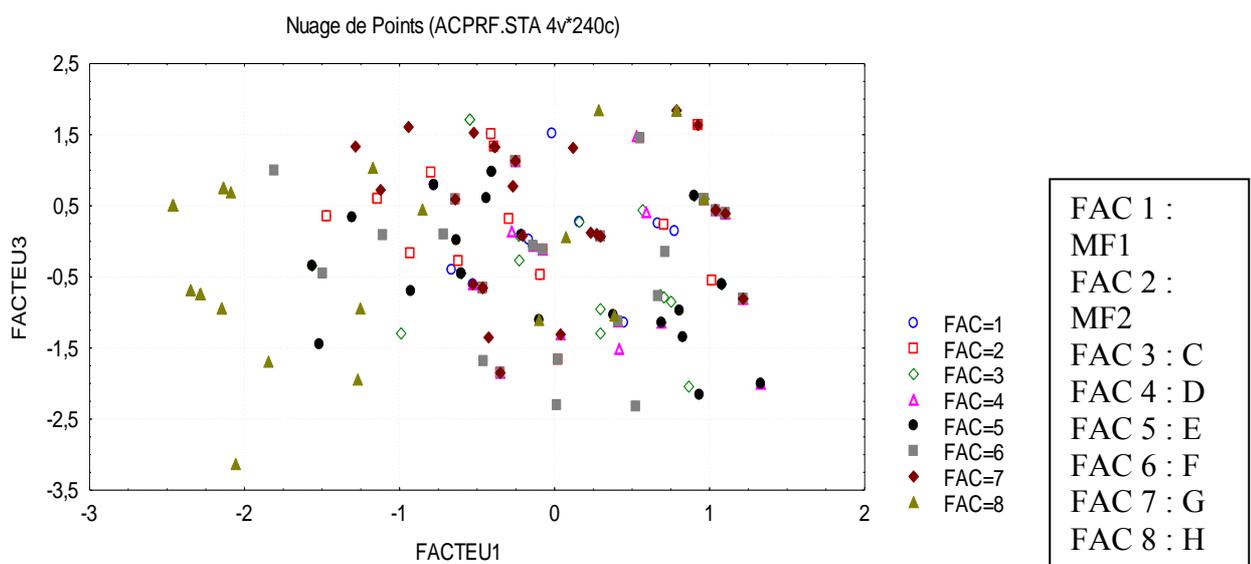


Figure 55: Tracé du nuage de points sur les axes 1 et 3 des 08 margarines.

### Conclusion

Elucider la prédominance du type d'organisation cristalline adoptée par les molécules triglycéridiques grâce à la technique DRX est sans doute l'avance la plus importante dans la quête de la compréhension de la structure des réseaux cristallins formés par les corps gras en général et de suite la structure et les propriétés physiques des margarines et des shortenings (Figure 37 en annexes). Cette avancée fulgurante et inexorable est le fruit de travaux pionniers de Mr. Malkin et ses collaborateurs en 1934, la première équipe de recherche à avoir utilisé la DRX destinée à l'étude des poudres afin de démontrer ; de manière concluante et persuasive, que le comportement multiple des triglycérides à la fusion était finalement dû au polymorphisme. Depuis, il a été largement rapporté que les graisses et les huiles cristallisent sous différentes formes polymorphiques (Ghotra *et al.*, 2002).

Connaître les relations entre la composition moléculaire, le comportement des différentes phases, la structure à l'état solide, le mode de croissance des cristaux et les propriétés macroscopiques permettra éventuellement de se faire une conception plus rationnelle des propriétés macroscopiques spécifiques de la matière première à mettre en œuvre pour la confection du produit désiré (Marangoni, 2002).

Le présent travail a englobé la caractérisation physico-chimique, spectroscopique, chromatographique, l'analyse de sa résistance à l'oxydation et l'évaluation sensorielle des deux formulations de la margarine à tartiner.

Concernant la caractérisation spectroscopique, les résultats de la DRX a montré la présence des trois polymorphes pour les échantillons étudiés. La prédominance de la forme polymorphique  $\beta'$  dans les deux formulations de margarine a été observé et consolide la bonne tartinabilité des deux formulations MF1 et MF2. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par IRTF pour les formes  $\alpha$  et  $\beta'$ .

Les teneurs en solide (SFC) par RMN pulsée a permis également d'étudier l'influence des huiles dans les deux formulations MF1 et MF2.

Concernant la caractérisation physico-chimique des deux formulations de margarine étudiées et des huiles qui les constituent, on peut affirmer qu'elles répondent aux normes en vigueur. Pour les deux formulations MF1 et MF2, l'humidité est de  $(15,97 \pm 0,28) \%$  et  $(16,13 \pm 0,20) \%$  respectivement.

Suite à l'analyse des critères de composition et de qualité ( pH de MF1 et MF2 :  $(5,22 \pm 0,01)$  et  $(5,09 \pm 0,09)$ , teneur en sel :  $(0,32 \pm 0,00)$  % et  $(0,31 \pm 0,00)$  % respectivement, points de fusions pour les MF1, MF2, PO, EIE et COH sont de :  $(32,23 \pm 0,35)^\circ\text{C}$ ,  $(34,50 \pm 0,17)^\circ\text{C}$ ,  $(38,37 \pm 0,25)^\circ\text{C}$ ,  $(41,07 \pm 0,45)^\circ\text{C}$  et  $(31,97 \pm 0,51)^\circ\text{C}$  respectivement) ils s'avèrent conformes aux normes en vigueur. Les indices de qualité pour l'ensemble des échantillons étudiés (MF1, MF2, PO, EIE, COH et TSL dont : les indices d'iode [ $(92,28 \pm 0,34)$ ,  $(89,26 \pm 0,18)$ ,  $(52 \pm 0,00)$ ,  $(39 \pm 0,00)$ ,  $(0,8 \pm 0,00)$  et  $(130 \pm 0,00)$ ] g d'iode fixé/g d'échantillon, de peroxydes [ $(0,19 \pm 0,01)$ ,  $(0,21 \pm 0,01)$ ,  $(0,24 \pm 0,00)$ ,  $(0,26 \pm 0,00)$ ,  $(0,24 \pm 0,00)$  et  $(0,22 \pm 0,00)$ ] meq g O<sub>2</sub>/1000 g échantillon et les indices d'acide [ $(0,37 \pm 0,03)$ ,  $(0,39 \pm 0,01)$ ,  $(0,14 \pm 0,00)$ ,  $(0,14 \pm 0,00)$ ,  $(0,16 \pm 0,00)$  et  $(0,12 \pm 0,00)$ ] % d'acidité oléique) sont également conformes aux normes en vigueur.

La caractérisation chromatographique par CPG a révélé la présence d'un large éventail d'acides gras caractéristiques des huiles végétale (C<sub>6</sub> : 0 à C<sub>22</sub> : 0). Elle a également révélé la présence d'acides gras essentiels comme l'acide linoléique 18 :2 $\omega$ 6 (série  $\omega$ 6 ou n-6) et l'acide  $\alpha$ -linoléique 18 :3 $\omega$ 3 (série  $\omega$ 3 ou n-3) et qui sont indispensables pour l'organisme.

Concernant la stabilité oxydative des échantillons étudiés MF1, MF2, PO, EIE, COH et TSL, le test d'accélération de l'oxydation (Rancimat) a permis de les caractériser et a donné les résultats suivants en fonction de la période d'induction : 16.57 h, 15.08 h, 26.51 h, 25.12 h, 63 h et 8,29 h. La formule d'oxydabilité a également donné un aperçu sur la susceptibilité des échantillons à l'oxydation.

L'analyse sensorielle par rapport à 2 margarines à tartiner locales et 4 margarines françaises (par ACP) a révélé une bonne acceptation de nos deux formulations de margarine à tartiner.

### **Perspectives**

A la lumière des résultats obtenus et en considérant la problématique de notre sujet, il nous semble conséquent d'approfondir le présent travail en considérant les aspects suivants :

- ◆ Effectuer une analyse calorimétrique différentielle pour compléter l'étude du polymorphisme de nos échantillons déjà caractérisés par DRX, pour l'estimation des différentes phases en présence. Les résultats fournis par ces deux techniques sont d'autant précieux qu'ils nous permettent de mieux approcher ce phénomène et de prédire ainsi différents comportements de la margarine durant le process de fabrication.
- ◆ Effectuer un dosage des triglycérides par HPLC, qui permettra d'indiquer clairement la nature des triglycérides mis en jeu dans le polymorphisme et nous renseigne précisément sur la distribution des acides gras sur les triglycérides par randomisation durant la réaction d'interestérification enzymatique. Le complément d'informations fourni par cette analyse chromatographique est un support vigoureux pour l'explication des résultats de la DRX et de la DSC.
- ◆ L'aspect texture revêt une importance capitale dans notre présent travail. De ce fait, il est intéressant de réaliser des tests rhéologiques complémentaires par texturométrie et rhéométrie, nécessaire pour l'appréciation de la texture.
- ◆ Enfin, effectuer une évaluation sensorielle par un panel expérimenté et essayer d'étudier ainsi les interactions entre certains paramètres étudiés (SFC, composition en acides gras, indices de qualité) et les informations de l'évaluation sensorielle par ACP, pour comprendre l'influence de ces paramètres sur la texture.

## *Références bibliographiques*

### *A*

Adhikari P., Zhu X.M., Gautam A., Shin J.A., Hua J.N., Lee J.H., Akoh C.C. et Lee K.T. (2010). Scaled-up production of zero-trans margarine fat using pine nut oil and palm stearin. *Food Chemistry*. 119 : 1332–1338.

Aboke C., Benarou A., Dolez M., Guillet K., Jamet E., Moreau A., Moutouvirin A., Poirier M. et Ranga P. (2008). Le beurre et la margarine : Rapport de rhéologie. Ecole Supérieure de Microbiologie et Sécurité Alimentaire de Brest (ESMISAB), Université de Bretagne Occidentale. 105p.

Afnor. Recueil de normes françaises des corps d'origines animales et végétales de 1982 à 1989 (En concordance avec l'EN et l'AOCS). Ed : AFNOR.

American Oil Chemists' Society. (1981). *Methods: Cc 1 – 25, Cd 1 - 25, Cd 8 – 53. Official and tentative methods: additions and revisions.* Champain, IL. American Oil Chemists' Society (reapproved 1989). Ed: 3.

Arain S., Sherazi S.T.H., Bhangar M.I., Talpur F.N. et Mahesar S.A. (2009). Oxidative stability assessment of *Bauhinia purpurea* seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods. *Thermochimica Acta*. 484 : 1-3.

Arnold M. (1999). Microscopie optique. Dans : *Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés*. PE 830. 21p.

Asiedu J.J. et Cissé T. (1991). In : « Le palmier à huile ». *La transformation des produits agricoles en zone tropicale : approche technologique.* Ed : KARTHALA Editions. 223-225.

Authier A. (1993). Cristallographie géométrique. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. A 1 305. 27p.

### **B**

Bauer M. (2004). Cristallisation et polymorphisme Applications. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. AF 3 642. 16p.

Bauer M. (2005). Polymorphisme: Origine et méthodes d'étude. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. P 1 097. 15p.

Beau M. (1950). Les études rhéologiques sur le beurre. Le Lait : Revue générale sur les questions laitières. 299. 593-608.

Bourne M. (2002). In: —Texture, viscosity and food". Food texture and viscosity: concept and measurement. Ed: Food Science and Technology, International Series. 1-27.

Braipson-Danthine S. et Deroanne C. (2004). Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. Food Research International. 37 : 941-948.

Brisson G.J. (1982). In : « Corps gras alimentaires et autres composés lipidiques : la signification des mots ». Lipides et nutrition humaine. Ed : Les presses de l'université Laval. 10-12.

Brochette P. (1999). Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. J 2 150.

Brundle C.R., Evans C.A. et Wihon Jr.S. (1992). Encyclopædia Of Materials Characterization. Ed: Butterworth-Heinmann.

C

Calvignac B. (2009). Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu co<sub>2</sub> supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Cansell M. (2005). Impact de la cristallisation des corps gras sur les propriétés des produits finis. OCL. 12 (5-6). 427-431.

Caude M et Jardy A. (1994). Chromatographie en phase liquide : théorie et méthodes de séparation. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. PE 1 455.

Cheftel J.C. et Cheftel H. (1977). In : « Oxydation des lipides ». Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. 1 : 303-331.

Chu B.S., Ghazali H.M., Lai O.M., Che Man Y.B. et Yusof S. (2002). Physical and chemical properties of a lipase-transesterified palm stearin/palm kernel olein blend and its isopropanol-solid and high melting triacylglycerol fractions. Food Chemistry. 76 : 155–164.

Chu B.S., Ghazali H.M., Lai O.M., Che Man Y.B. et Yusof S. (2002). Physical and chemical properties of a lipase-transesterified palm stearin/palm kernel olein blend and its isopropanol-solid and high melting triacylglycerol fractions. Food Chemistry. 76 : 155-164.

CODEX STAN 19. (1999). Norme codex pour les graisses et les huiles comestibles non visées par des normes individuelles CODEX STAN 19-1981 (rév. 2- 1999). 1-5.

Contreras M.P., Avula R.Y. et Singh R.K. (2010). Evaluation of Nano Zinc (ZnO) for Surface Enhancement of ATR-FTIR Spectra of butter and Spread. *Food bioprocess Technol.* 3 : 629-635.

Conway L.F. (1954). A Brief History of Production Methods Used in the Margarine Industry. *The Journal Of The American Oil Chemists' Society.* 31: 30-33.

Copley J.R.D. (2001). The fundamentals of neutron powder diffraction. Ed: National Institute of standards and technology, Technology Administration, U.S Department of Commerce.

Cossut J., Defrenne B., Desmedt C., Ferroul S., Garnet S., Humbert S., Roelstraete L., Vanuxeem M. et Vidal D. (2002). *Les corps gras : entre tradition et modernité.* Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille. 140 p.

Costales-Rodriguez R., Gibon V., Verhé R. et De Greyt W. (2009). Chemical and Enzymatic Interesterification of a Blend of Palm Stearin: Soybean Oil for Low trans-Margarine Formulation. *J Am Oil Chem Soc.* 86:681-697.

Couarraze G., Grossiord J.L. (1983). *Initiation à la rhéologie.* Ed: Tech et Doc. 27-28.

### **D**

Dalgleish D.G. (2004). In: « Food emulsions: their structure and properties ». *Food Emulsions* (Friberg S.E., Larsson K. et Sjöblom J). Ed: Marcel Dekker, Inc, USA. 1-4.

Dalibart M. et Servant L. (2000). Spectroscopie dans l'infrarouge. Dans : *Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés.* P2 845. 26p.

Daniel C. et Roudot. A. C. (2007). La terminologie de la texture des aliments. *Meta : Journal des traducteurs.* 52 (2) : 342-351.

De Graef V. (2009). Rheological behaviour of crystallizing palm oil. Ghent University, Belgium.

deMan J.M. (1999). In : « Texture ». Principles of food chemistry. Ed: Aspen publishers, Inc. 310-314.

Depledt F. et Sauvageot F. (2002). Evaluation sensorielle des produits alimentaires. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. F 4 000. 24p.

Déroanne C., Whatelet J.P. et Severin M. (1976). Etude de la structure des triglycérides de l'huile de palme fractionnée. Revue française des CORPS GRAS. (1) : 27-32.

Djouab A. (2007). Préparation et incorporation dans la margarine d'un extrait de dattes des variétés sèches. Université M'hamed Bougara-Boumerdes.

Dronne Y. (2005). L'huile de palme dans le marché mondial : productions et échanges. *OCL*. 12 (2) : 98-106.

### *F*

Farmani J., Hamedi M., Safari M. et Madadlou A. (2007). Trans-free Iranian vanaspati through enzymatic and chemical transesterification of triple blends of fully hydrogenated soybean, rapeseed and sunflower oils. *Food Chemistry*. 102 : 827-833.

Foster R., Williamson C.S. et Lunn J. (2009). Culinary oils and their health effects. British Nutrition Foundation, *Nutrition Bulletin*. 34: 4-47.

Frasch-Melnik S., Norton I.T. et Spyropoulos F. (2010). Fat crystal- stabilised w/o emulsions for controlled salt release. *Journal of Food Engineering*. 1-14.

G

Gaillard D., Passilly-Degrace P., Laugerette F. et Besnard P. (2006). Sur la piste du «gôt gras». OCL. 13 (5). 309-314.

Garti N., Binyamin H. et Aserin A. (1998). Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Submicrocrystalline  $\alpha$ -Form Fat Particles. JAOCS. 75 (12) : 1825-1831.

Ghotra B.S., Dyal S.D. et Narine S.S. (2002). Lipid shortenings: a review. Food Research International. 35 : 1015-1048.

Ghotra B.S., Dyal S.D. et Narine S.S. (2002). Lipid shortenings: a review. Food Research International. 35 : 1015-1048.

Goh E.M. (2002). Applications and uses of palm and palm kernel oils in speciality products. *Malaysian Oil Science and Technology*. 11 (1): 46-50.

Goli S.A.H., Miskandar M.S., Kadivar M. et Keramat J. (2009). The Production of an Experimental Table Margarine Enriched with Conjugated Linoleic Acid (CLA): Physical Properties. J Am Oil Chem Soc. 86:453-458.

Grimaldi R., Guaraldo Gonçalves L.A., Gioielli L.A. et Simões I.S. (2001). Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. II – Microscopy and Differential Scanning Calorimetry. *Grasas y Aceites*. 52 (6) : 363-368.

Grompone M.A. (2002). In: «Crystallization of Fats and Oils». *Vegetable Oils In Food Technology: Composition, Properties And Uses* (Gunstone F.D). Ed: CRC Press, Blackwell Publishing. 326p.

Grossiord J.L. et Quemada D. (2001). In : « Des concepts aux outils ». *Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise du béton*. Ed : EDP Sciences. 9-31.

Gunstone F.D., Harwood J.L. et Dijkstra A.J. (2007). The lipid handbook. Ed: CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. 781p.

Gunstone F.D. (2008). VEGETABLE OILS IN FOOD TECHNOLOGY: Composition, Properties and Uses. Ed: CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. 326p.

### *H*

Haighton A.J. (1976). Blending, Chilling, and Tempering of Margarines and Shortenings. J. AM. OIL CHEMISTS' SOC. 53: 397-399.

Hasan F., Shah A.A. et Hameed A. (2006). Industrial applications of microbial lipases. Enzyme and Microbial Technology. 39 : 235-251.

Henry M. (1982). Optique quantitative : Photométrie. Colorimétrie. Spectrométrie. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. A 192. 21p.

Hidalgo F.J., Leon M.M. Et Zamora R. (2006). Antioxidative Activity of Amino Phospholipids and Phospholipid/Amino Acid Mixtures in Edible Oils As Determined by the Rancimat Method. J. Agric. Food Chem. 54 : 5461-5467.

Hill M. (2004). Product and Process Design for Structured Products. AIChE Journal. 50 (8) : 1656-1661.

Himawan C., Starov V.M. et Stapley A.G.F. (2006). Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. Advances in Colloid and Interface Science. 122. 3-33.

Holm H.C. et Cowan D. (2008). The evolution of enzymatic interesterification in the oils and fats industry. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110 : 679-691.

Hui Y.H., Culbertson J.D., Duncan S., Guerrero-Legaretta I., Li-Chan E.C.Y., Ma C.Y., Manley C.H., McMeekin T.A., Nip W.K., Nollet L.M.L., Rahman M.S., Toldrá F. et Xiong Y.L. (2006). Handbook of food science, technology and engineering. Ed : CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. 201p.

### *I*

ISO Norme Internationale. (2006). Méthode ISO 6886:2006 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de la stabilité à l'oxydation (essai d'oxydation accéléré). Ed : 2.

ISO Norme Internationale. (2000). Méthode ISO 5508:2000 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de la composition en acides gras par chromatographie en phase gazeuse. Ed : 2.

ISO Norme Internationale. (1995). Méthode ISO 8292:1995 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de la teneur en corps gras solides par la méthode de la résonance magnétique nucléaire pulsée. Ed : 2.

Ibrahim N.A., Guo Z. et Xu X. (2008). Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Coconut Oil by a Dual Lipase System. *JAOCS*. 85: 37-45.

Idris N.A. et Dian N.L.H.M. (2005). Interesterified palm products as alternatives to hydrogenation. *Asia Pac J Clin Nutr*. 14 (4): 396-401.

### *K*

Kälviäinen N. (2002). Texture modifications in semisolid and solid foods: sensory characterization and acceptance in different age groups. Department of Food Technology, University of Helsinki.

Kandhro A., Sherazi S.T.H., Mahesar S.A., Bhangar M.I., Younis Talpur M. et Rauf A. (2008). GC-MS quantification of fatty acid profile including trans FA in the locally manufactured margarines of Pakistan. *Food Chemistry*. 109 : 207–211.

Kapseu C. (2009). Production, analyse et applications des huiles végétales en Afrique. *OCL*. 16 (4) : 215-229.

Karabulut I. et Turan S. (2006). Some properties of margarine and shortenings marketed in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*. 19 : 55-58.

Karabulut I., Turan S. et Ergin G. (2004). Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. *Eur Food Res Technol*. 218:224-229.

Karleskind A. et Wolff J.P. (1992). *Manuel des corps gras*. Ed : Tech et Doc. 1579p.

Koca N., Kocaoglu-Vurma N.A., Harper W.J. et Rodriguez-Saona L.E. (2010). Application of temperature-controlled attenuated total reflectance-mid-infrared (ATR-MIR) spectroscopy for rapid estimation of butter adulteration. *Food Chemistry*. 121. 778-782.

Koca N., Kocaoglu-Vurma N.A., Harper W.J. et Rodriguez-Saona L.E. (2010). Application of temperature-controlled attenuated total reflectance-mid-infrared (ATR-MIR) spectroscopy for rapid estimation of butter adulteration. *Food Chemistry*. 121 : 778-782.

Kok L.L., Fehr W.R., Hammond E.G. et White P.J. (1999). *Trans-Free Margarine from Highly Saturated Soybean Oil*. *JAOCS*. 76 (10) : 1175-1181.

Kramer A. et Szczesniak A. S. (1973). In: "Food texture – Definition, measurement and relation to other food quality attributes". *Texture measurements of foods: Psychophysical fundamentals, sensory, mechanical, chemical procedures and their interrelationships*. Ed: D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland. 1-9.

*L*

Lahlou I. (1999). Caractéristiques de texture et propriétés tribologiques des systèmes alimentaires. Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, Canada.

Laia O.M., Ghazalia H.M., Cho F. et Chong C.L. (2000). Physical and textural properties of an experimental table margarine prepared from lipase-catalysed transesterified palm stearin: palm kernel olein mixture during storage. *Food Chemistry*. 71 : 173-179.

Lanoisellé J.P. (2006). Rhéologie et qualité des produits alimentaires. Université de Technologie, Compiègne.

Lawler et Dimik. (2002). In: —Crystallization of Fats and Oils”. *Vegetable Oils In Food Technology: Composition, Properties And Uses* (Gunstone F.D). Ed: CRC Press, Blackwell Publishing. 326p.

LE Feunteun S. (2007). Diffusion de sondes moléculaires mesurée par RMN à gradient de champ pulsé : Application à l'étude de l'évolution de la structure des systèmes caséiques au cours de la formation des gels. Faculté des sciences et techniques, Université de Nantes.

List G.R., Mounts T.L., Orthoefer F. et Neff W.E. (1995). Margarine and Shortening Oils by Interesterification of Liquid and Trisaturated Triglycerides. *JAOCS*. 72 (3): 379-382.

List G.R., Mounts T.L., Orthoefer F. et Neff W.E. (1997). Effect of Interesterification on the Structure and Physical Properties of High-Stearic Acid Soybean Oils (Short Communication). *JAOCS*. 74 (3) : 327-329.

Liu Y., Meng Z., Zhang F., Shan L. et Wang X. (2010). Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil-based margarines. *Eur Food Res Technol.* 230:759–767.

Louis-Sylvestre J. (1999). Perception et comportement alimentaire: cas particulier des lipides. *Oléagineux, corps gras, lipides.* 6 (4). 1-6.

Lu R. et Abbott A.J. (2004). In: «Force/deformation techniques for measuring texture ». *Texture in food* (Kilcast D). Ed: CRC Woodhead Publishing Ltd. 108-447.

Lumor S.E., Kim B.H. et Akoh C.C. (2008). Optimization of Solid Fat Content and Crystal Properties of a *trans*-Free Structured Lipid by Blending with Palm Midfraction. *J. Agric. Food Chem.* 56 : 9294-9298.

Lumor S.E., Pina-Rodriguez A.M., Shewfelt R.L. et Akoh C.C. (2010). Physical and Sensory Attributes of a *trans*-Free Spread Formulated with a Blend Containing a Structured Lipid, Palm Mid-Fraction, and Cottonseed Oil. *J Am Oil Chem Soc.* 87:69-74.

### *M*

Maghuine-Rogister. (2008). Stabilité et produits de dégradation des lipides. Ed : Comité CARREFOUR. Page : 8.

Marangoni A.G. (2002). The nature of fractality in fat crystal networks. *Trends in Food Science & Technology.* 13 : 37-47.

Marangoni A.G. et Narine S.S. (2002). Physical properties of lipids. Ed : Marcel Dekker, Inc. 556p.

Marangoni G.A. et Rousseau D. (1995). Engineering triacylglycerols: The role of interesterification. *Trends in Food Science& Technology.* 6: 329-335.

McKelvy M.L., Britt T.R., Davis B.L., Gillie J.K., Lentz L.A., Leugers A., Nyquist R.A. et Putzig C.L. (1996). Infrared Spectroscopy. *Anal. Chem.* 68 : 93-160.

McKeon A.T. (2008). In: « Oils and Fats Simple Demonstrations of Properties and Uses ». *Teaching innovations in lipid sciences* (Weselake R.J). Ed: CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York. 141-148.

Merrien A., Pouzet A., Krouti M., Dechambre J. et Garnon V. (2005). Contribution à l'étude de l'effet des températures basses sur la composition en acide gras de l'huile des akènes de tournesol (oléique et classique). *OCL.* 12 (6) : 455-458.

Metin S. et Hartel R.W. (2002). In: «Crystallization of Fats and Oils ». *Vegetable Oils In Food Technology: Composition, Properties And Uses* (Gunstone F.D). Ed: CRC Press, Blackwell Publishing. 326p.

Mimoun M. (2010). Statut en acides gras polyinsaturés et bénéfiques d'une nutrithérapie à base de glycérophospholipides enrichis en acide docosahexaénoïque chez un modèle murin de mucoviscidose. Université de la Méditerranée Aix-Marseille II. 119 p.

Ming L.O., Ghazali H.M. et Let C.C. (1999). Use of enzymatic transesterified palm stearin-sunflower oil blends in the preparation of table margarine formulation. *Food Chemistry.* 69. 83-88.

Miskandar M.S., Che Man Y., Affandi Yusoff M.S. et Abd Rahman R. (2005). Quality of margarine: fats selection and processing parameters. *Asia Pac J Clin Nutr.* 14 (4) : 387-395.

Miskandar M.S., Che Man Y.B., Yusoff M.S.A.R. et Rahman A. (2002). Effect of Scraped-Surface Tube Cooler Temperatures on the Physical Properties of Palm Oil Margarine. *JAOCS.* 79 (9) : 931-936.

Moser B. R. (2009). Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. *J Am Oil Chem Soc.* 86:699-706.

*N*

Naudet M. (1988). Corps gras. Dans : *Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés.* K 330 1.

Nor Aini I. et Miskandar M.S. (2007). Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109. 422-432.

Norizzah A.R., Chong C.L., Cheow C.S. et Zaliha O. (2004). Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. *Food Chemistry.* 86 : 229-235.

Ibrahim N.A. (2007). Structured triacylglycerol of palm-based margarine fat by enzymatic interesterification. BioCentrum-DTU Technical University of Denmark Lyngby, Denmark.

Ibrahim N.A., Guo Z. et Xu X. (2008). Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Coconut Oil by a Dual Lipase System. *JAOCS.* 85: 37-45.

Idris N.A. et Dian N.L.H.M. (2005). Interesterified palm products as alternatives to hydrogenation. *Asia Pac J Clin Nutr.* 14 (4): 396-401.

*O*

O'Brien R.D. (2009). *Fats and oils: formulating and processing for applications.* Ed: CRC Press, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. 744p.

Ollé M. (2002). Analyse des corps gras. Dans : *Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés.* P 3 325 – 2.

### *P*

Pagès-Xatart-Parès X. (2008). Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. F 6 070. 19p. 18p.

Puel F., Veessler S. et Mangin D. (2005). Cristallisation, Aspects théoriques. Dans : Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie des Procédés. J2 710. 16p.

### *R*

Rahmani M. (2007). Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE. 2 : 18-21.

Relkin P. (2006). Microcalorimétrie à balayage DSC: application agroalimentaire. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. P 1 270. 16p.

Ribeiro A.P.B., Basso R.C., Grimaldi R., Gioielli L.A. et Aparecida Guaraldo Gonçalves L. (2009). Instrumental Methods for the Evaluation of Interesterified Fats. Food Anal. Methods. 2 : 282-302.

Ribeiro A.P.B., Basso R.C., Grimaldi R., Gioielli L.A., dos Santos A.O., Cardoso L.P. et Guaraldo Gonçalves L.A. (2009). Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. Food Research International. 42 : 1153-1162.

Ringuette S. (1999). Études des triglycérides et de leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X. Faculté des études supérieures de l'Université Laval.

Roblin G. (1999). Microscopies optiques à balayage. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. R 6 714. 13p.

Roblin G. (2005). Microscope. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. R 6 710. 13p.

Rolland R. (2004). Antioxydants naturels végétaux. *Oléagineux Corps Gras et Lipides*.11 (6) : 419-424.

Rogers M.A. (2009). Novel structuring strategies for unsaturated fats – Meeting the zero-trans, zero-saturated fat challenge: A review. *Food Research International*. 42 : 747-753.

Rosenthal A.J. (1999). In: « Fabricated fat-based food ». *Food texture: Measurement and perception*. Ed: Aspen Publishers, Inc, USA. 184-226.

Rossignol-Castera A. (2003). Iteq-Un nouvel outil de raffinage. *OCL*. 10 (1) : 11-14.

Rouessac F et Rouessac A. (2000). *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes*. Ed : Dunod. 430p.

Rouessac F. et Rouessac A. (2004). In : « Spectrométrie de fluorescence X ». *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes*. Ed : Dunod, Paris.

Rousseau J.J. et Gibaud A. (2007). In : « Les rayons X ». *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Ed : Dunod, Paris. 107-119.

Ruiz-Gutiérrez V. et Barron L.J.R. (1995). Methods for the analysis of triacylglycerols. *Journal of Chromatography B*. 671 : 133-168.

## *S*

Saadi S., Ariffin A.A., Ghazali H.M., Miskandar M.S., Abdulkarim S.M. et Boo H.C. (2011). Effect of Blending and Emulsification on Thermal Behavior, Solid Fat

Content, and Microstructure Properties of Palm Oil-Based Margarine Fats. *Journal of Food Science*. 76 (1) : C21-C29.

Sadeghi-Jorabchi H.P., Hendrab J., Wilsonc R.H. et Beltonc P.S. (1990). Determination of the Total Unsaturation in Oils and Margarines by Fourier Transform Raman Spectroscopy. *JAOCS*. 67 (8) : 483-486.

Sato K. (1999). Solidification and phase transformation behaviour of food fats – a review. *Fett/Lipid*. 101 (12). 467-474.

Sato K. (2001). Crystallization behaviour of fats and lipids: a review. *Chemical Engineering Science*. 56 : 2255-2265.

Schäfer De Martini Soares F.A., da Silva R. C., da Silva K.C G., Bertolessi Lourenço M., Soares D.F. et Gioielli L.A. (2009). Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International*. 42 :1287-1294.

Scher J. (2010). Rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires. Dans : *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie des procédés*. F 3 300. 11p.

Simões I.S. et Gioielli L.A. (1999). Crystal Morphology of Binary and Ternary Mixtures of Hydrogenated Fats and Soybean Oil. *Ciênc. Tecnol. Aliment*. 1-8.

Sine J.P. (2003). In : « *Techniques de chromatographie* ». Séparation et analyse des biomolécules. Ed : Ellipses, Paris. 70-108.

Singh Y. (1977). Effect of cooking temperature treatment on the textural and viscoelastic characteristics of frankfurter emulsion. Department of agricultural engineering, Ohio State University.

Siret C. (2004). Les composants chimiques des produits alimentaires. Dans :  
Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. F 1 010. 19p.

Struble C.H. (1954). The Physical Requirements of a Margarine Fat. The Journal Of  
The American Oil Chemists' Society. 31 : 34-35.

Szydłowska-Czerniak A., Karlovits G., Lach M. et Szłyk E. (2005). X-ray diffraction  
and differential scanning calorimetry studies of  $\beta'$  to  $\beta$  transitions in fat mixtures. Food  
Chemistry. 92 : 133-141.

### *T*

Tanaka L., Miura S. et Yoshioka T. (2007). Formation of Granular Crystals in  
Margarine with Excess Amount of Palm Oil. J Amer Oil Chem Soc. 84: 421-426.

Tang D. et Marangoni A.G. (2006). Microstructure and Fractal Analysis of Fat Crystal  
Networks. JAOCS. 83 (5) : 377-388.

Tarea S. (2005). Etude de la texture de suspensions de particules molles concentrées.  
Relations entre la structure, la rhéologie et la perception sensorielle. Application aux  
purées de pommes et poires et mise au point de milieux modèles. Ecole Nationale des  
Industries Agricoles et Alimentaires.

Tarrago-Trani M.T., Phillips K.M., Lemar L.E. et Holden J.M. (2006). New and  
Existing Oils and Fats Used in Products with Reduced *Trans*-Fatty Acid Content.  
Journal Of The American Dietetic Association. 106 (6) : 867-880.

Tekin A., Cizmeci M., Karabacak H. et Kayahan M. (2002). *Trans* FA and Solid Fat  
Contents of Margarines Marketed in Turkey. JAOCS. 79 (5) : 443-445.

Terpestra M.E.J. (2008). Oral texture perception of semisolid foods in relation to  
physicochemical properties. Université de Wageningen, The Netherlands.

Thivilliers F. (2007). Gels d'émulsions à base d'huiles cristallisables : mécanismes de formation et propriétés rhéologiques. École doctorale des sciences chimiques, Université Bordeaux 1.

Toro-Vazquez J.F., Dibildox-Alvarado E., Herrera-Coronado V. et Charó-Alonso M.A. (2001). In: "Triacylglyceride crystallization in vegetable oils: Application of models, measurements and limitations". Crystallization and solidification properties of lipids (Widlak N., Hartel R. et Narine S). Ed: AOCS Press. 52-61.

Tranchant J. (1996). Chromatographie en phase gazeuse. Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. PE 1 485. 27p.

Truong V.D. et Daubert C.R. (2001). Textural characterization of cheeses using vane rheometry and torsion analysis. Food Engineering and Physical Properties. 66 (5): 716-721.

Turon F. (2003). Mise au point sur l'analyse de la répartition en acides gras des triacylglycérols. Oléagineux, Corps Gras, Lipides. 10 (2): 1-4.

U

Ubbink J., Burbidgeab A. et Mezzenga R. (2008). Food structure and functionality: a soft matter perspective. *The Royal Society of Chemistry, Soft Matter*. 4 : 1569-1581.

V

Vaisey-Genser M. et Vane B.K. (1995). In: « Sensory evaluation of margarine ». Methods to assess quality and oils and fat-containing foods (Warner K. et Eskin M.A.N). Ed: AOCS Press. 75-104.

Van Holde K.E., Johnson C.W. et Ho S.P. (2006). In: "X-Ray diffraction". Principles of physical biochemistry. Ed: Pearson Prentice Hall. 276-347.

Veesler S., Puel F. et Fevotte G. (2003). Polymorphisme dans les procédés de cristallisation en solution. STP pharma pratiques. 13 (2). 1-32.

Vignola C. (2002). Transformation du lait. Science et technologie du lait, Process international polytechnique, Montréal. 600 p.

Voituriez T. et Nuce de Lamothe M. (1997). L'avenir contrasté du marché des huiles lauriques. Oléagineux, Corps Gras, Lipides. 4 (5) : 1-3.

### *W*

Waginaire L. (1997). Analyse rhéologie et évaluation sensorielle. Oléagineux, Corps Gras, Lipides. 4 (4) : 1-4.

Whittinghill J.M., Norton J. et Proctor A. (1999). A Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Effect of Temperature on Soy Lecithin-Stabilized Emulsions. JAOCS. 76 (12) : 1393-1398.

Wiedermann L.H. (1978). Margarine and Margarine Oil, Formulation and Control. Journal of the American Oil Chemists' Society. 55: 823-829.

Wright A.J., Scanlon M.G., Hartel R.W. et Marangoni A.G. (2001). Rheological Properties of Milkfat and Butter. JOURNAL OF FOOD SCIENCE. 66 (8) : 1056-1071.

### *y*

Yang H., Irudayaraj J. et Paradkar M.M. (2005). Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. Food Chemistry. 93 : 25-32.

Yano J. et Sato K. (1999). FT-IR studies on polymorphism of fats : molecular structures and interactions. Food Research International. 32 : 249-259.

**Z**

Zárubová M., Filip V., Kšandová L., Šmidrkal J. et Piska I. (2008). Rheological and crystalline properties of trans-free model fat blends as affected by the length of fatty acid chains. *Journal of Food Engineering*. In press.

Zeitoun M.A.M., Neff W.E., List G.R. et Mounts T.L. (1993). Physical Properties of Interesterified Fat Blends. *JAOCs*. 70 (5): 467-471.

Zhang H., Jacobsen C. et Adler-Nisen J. (2005). Storage stability study of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to margarines produced by conventional methods. I. Physical properties. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 : 530-539.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

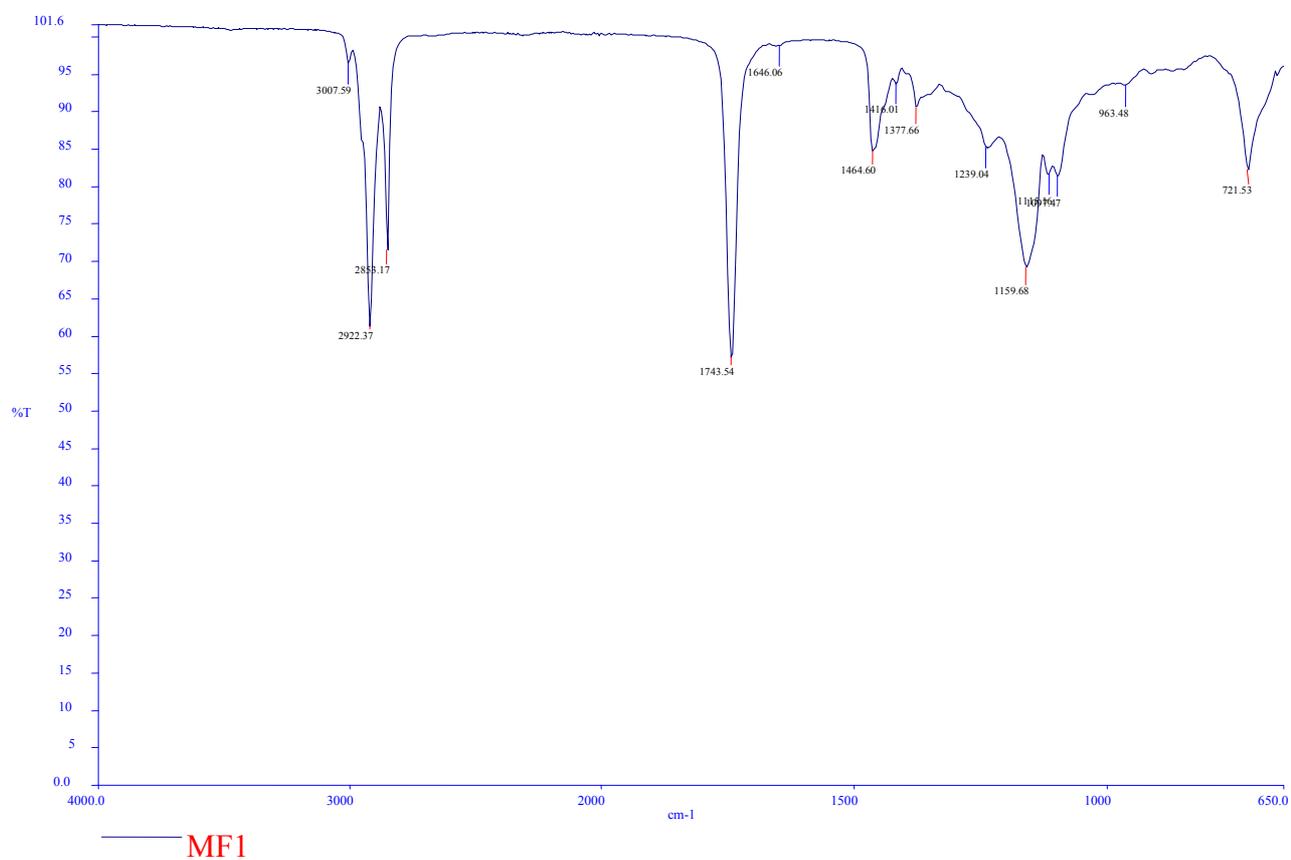
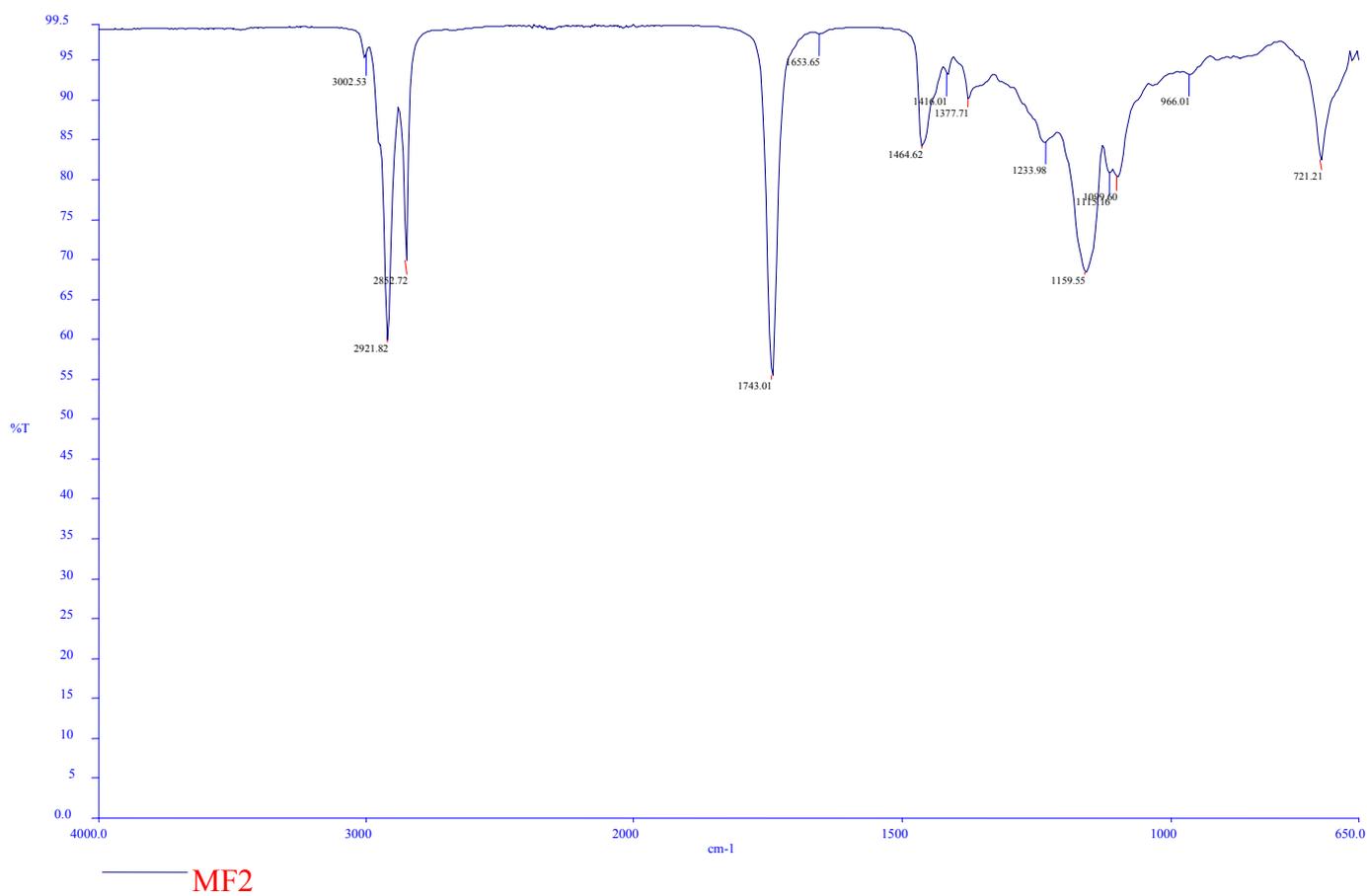


Figure 35a : Spectre IRTF de la MF1.

**SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER**



**Figure 35b : Spectre IRTF de la MF2.**

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

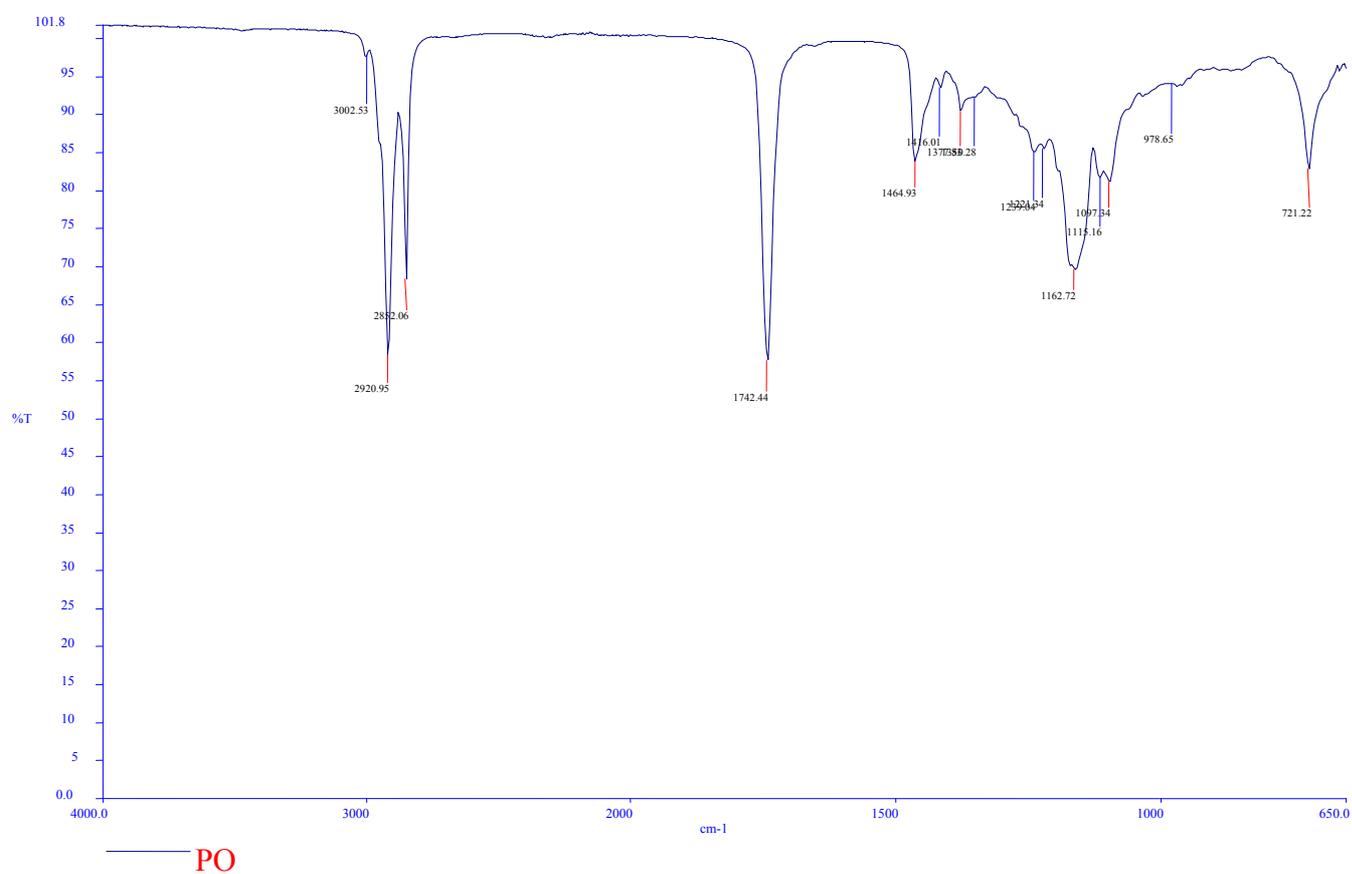


Figure 35c : Spectre IRTF de PO.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

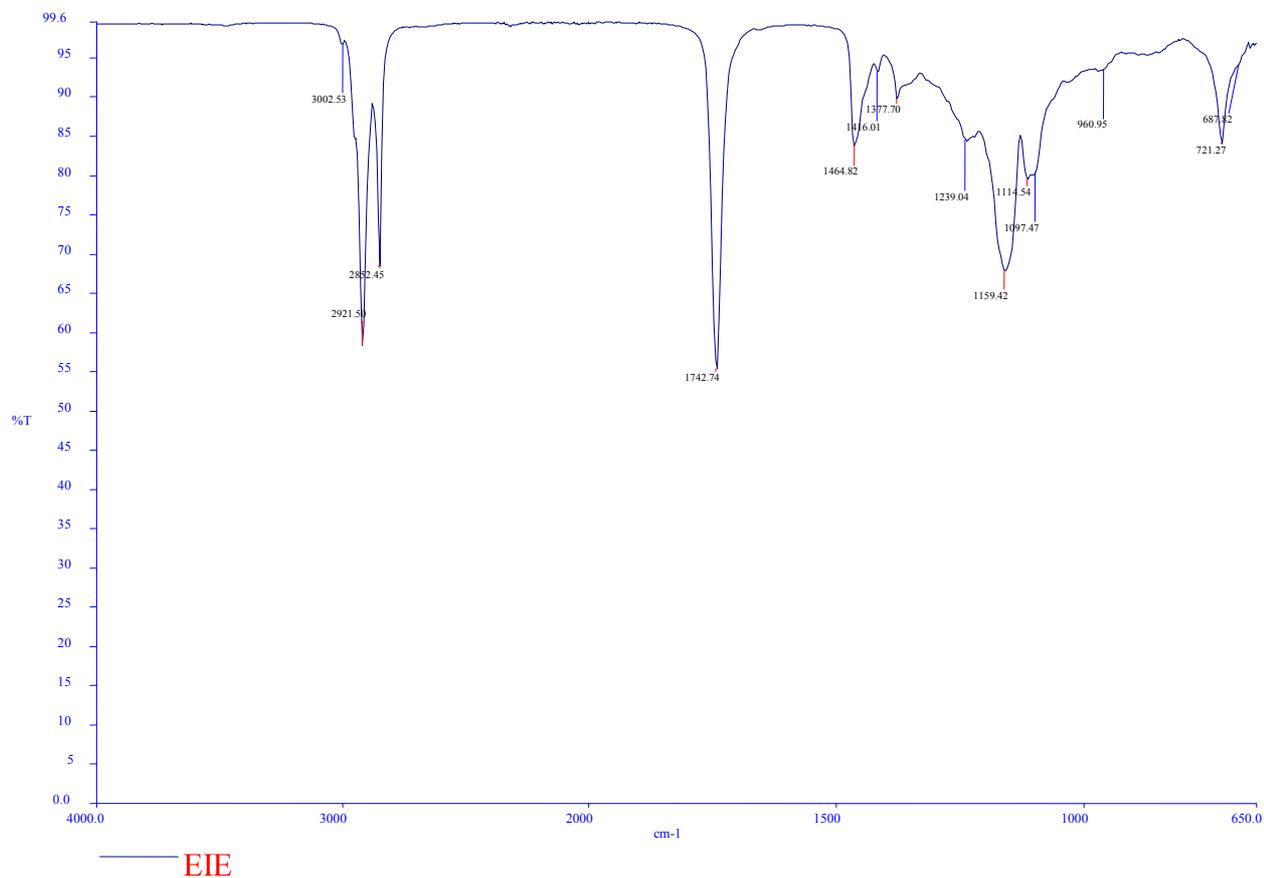
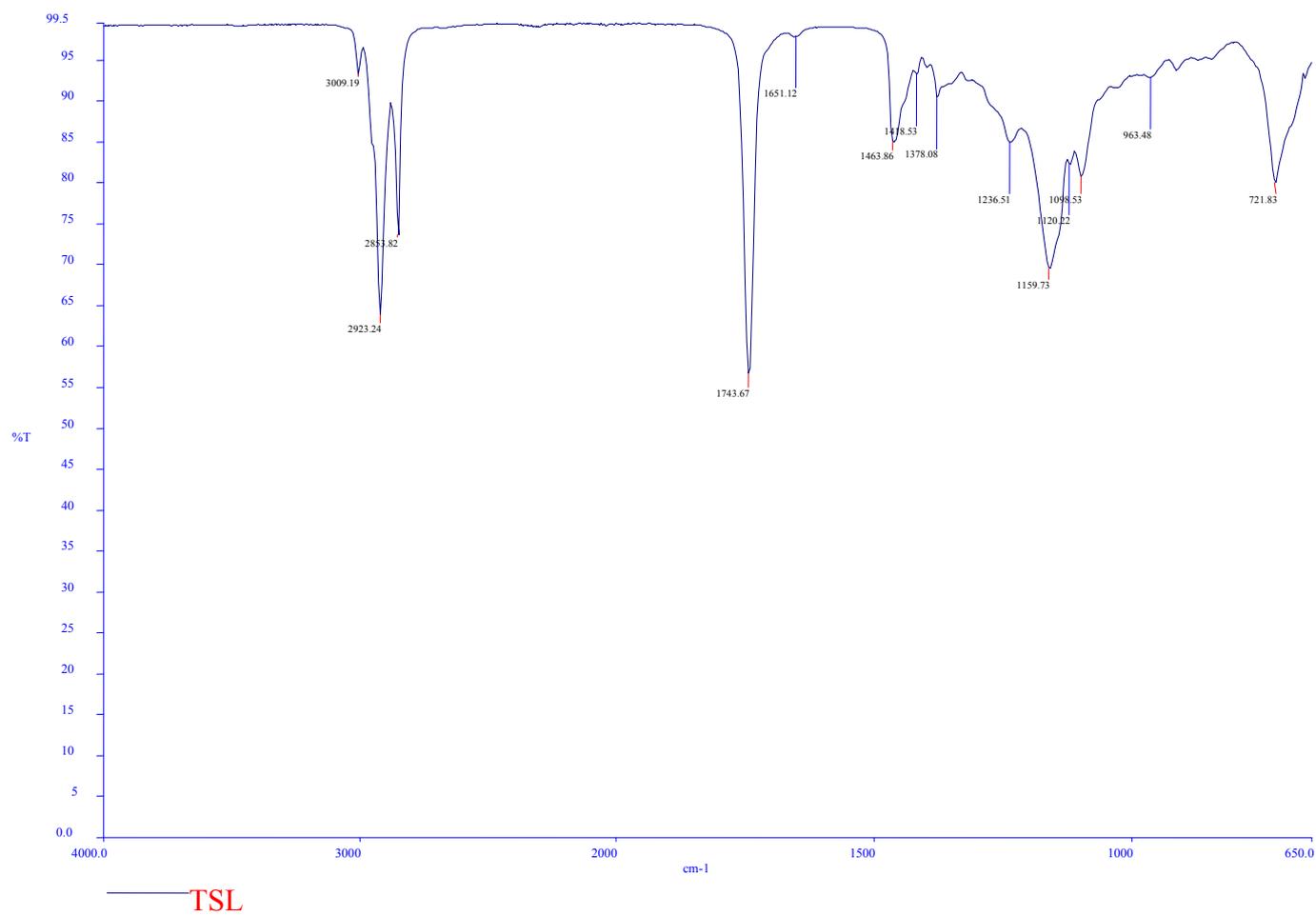


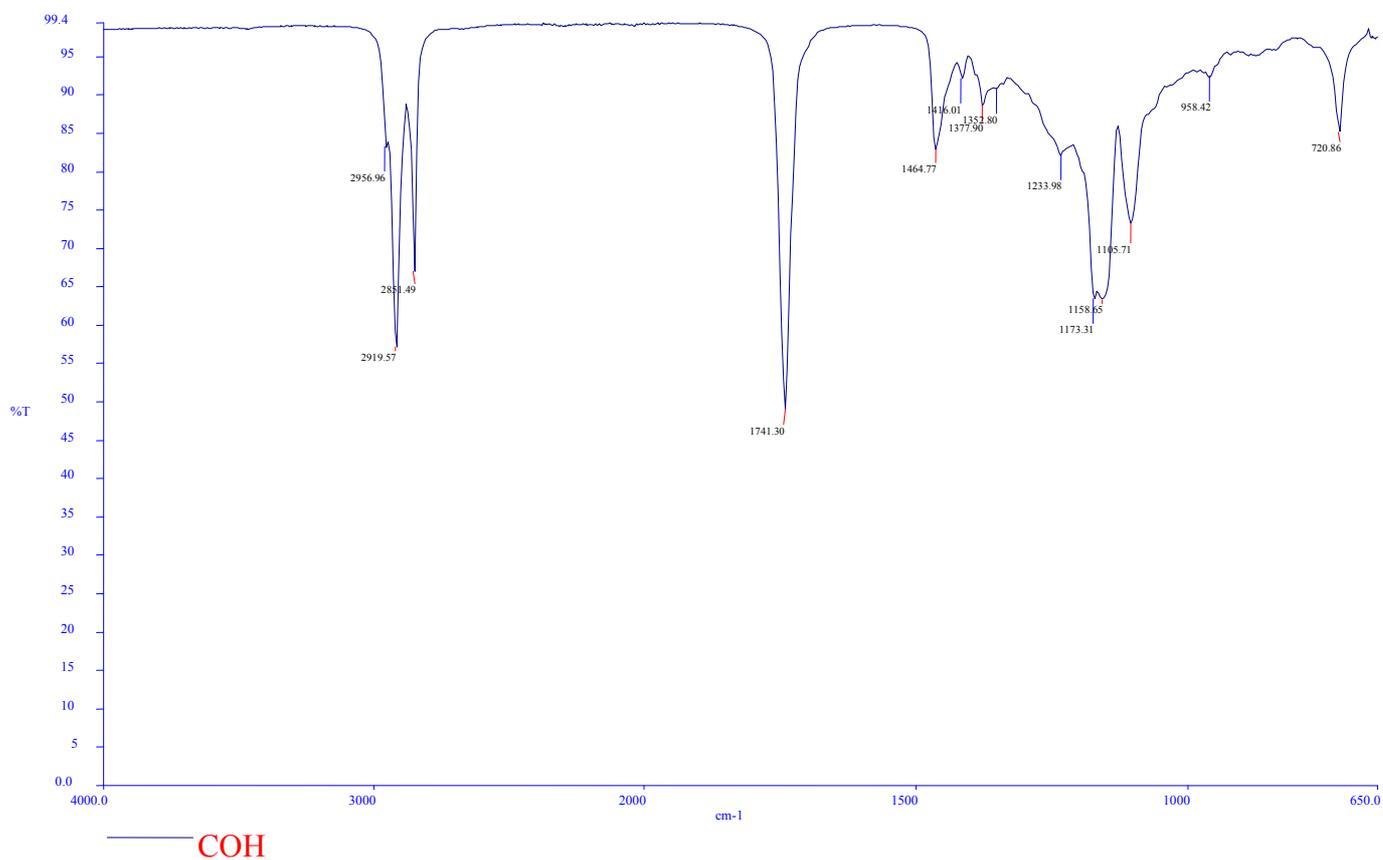
Figure 35d : Spectre IRTF de EIE.

**SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER**



**Figure 35e : Spectre IRTF de TSL.**

**SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER**



**Figure 35f : Spectre IRTF de COH.**

Induction time

16,57 h

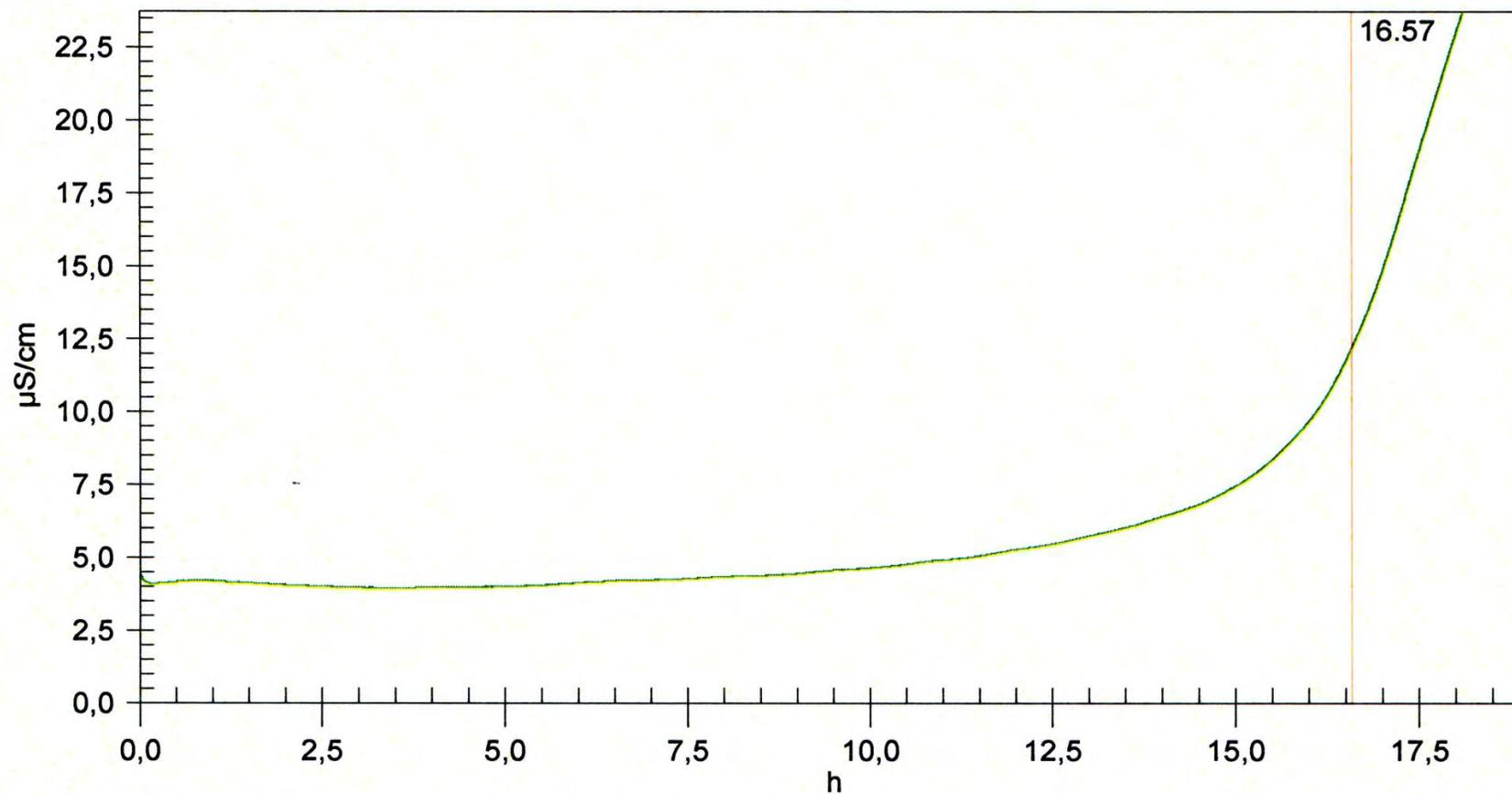


Figure 50 A : Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de MF1.

Induction time

15,08 h

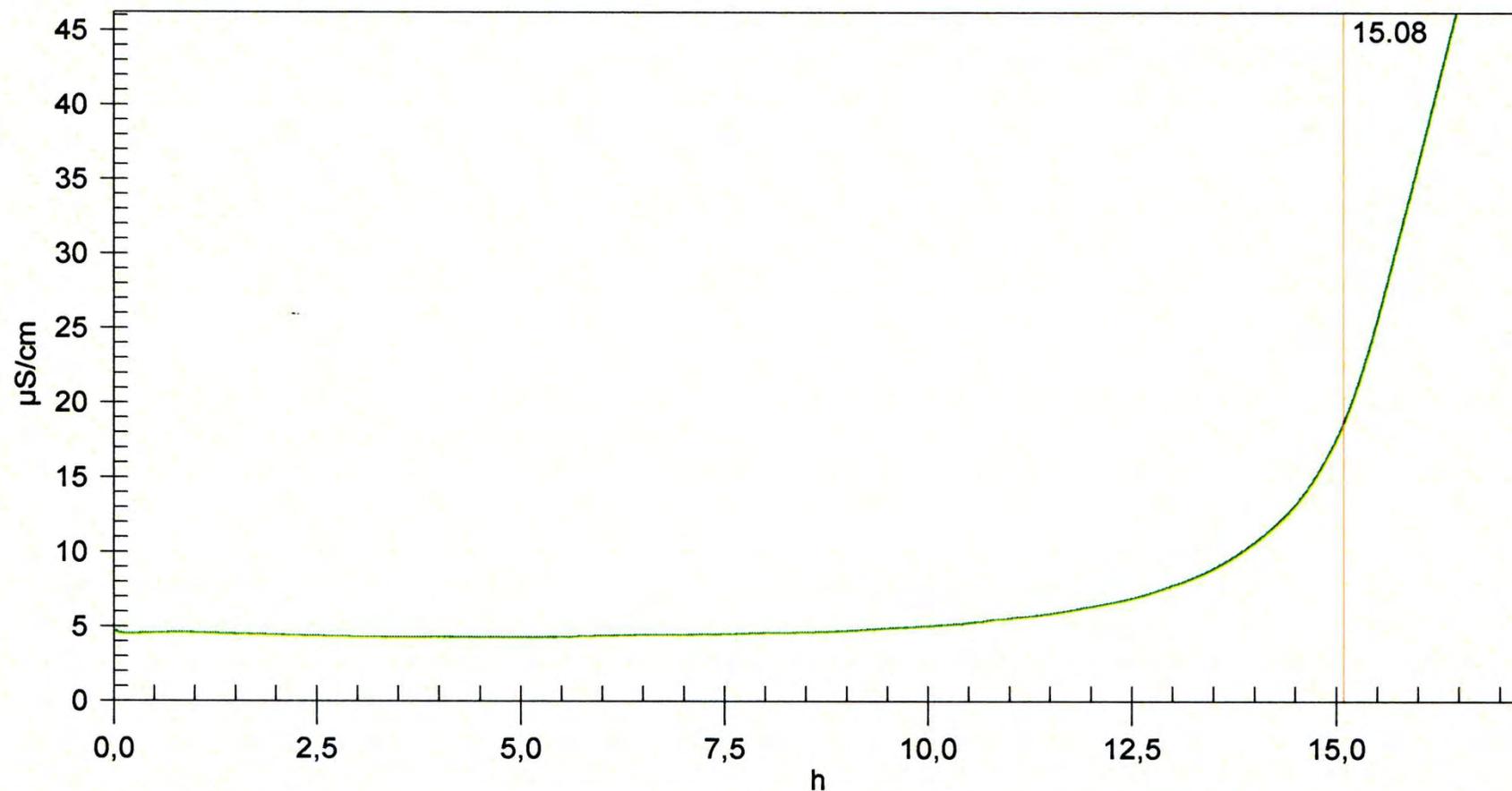


Figure 50 B : Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de MF2.

Induction time

26,51 h

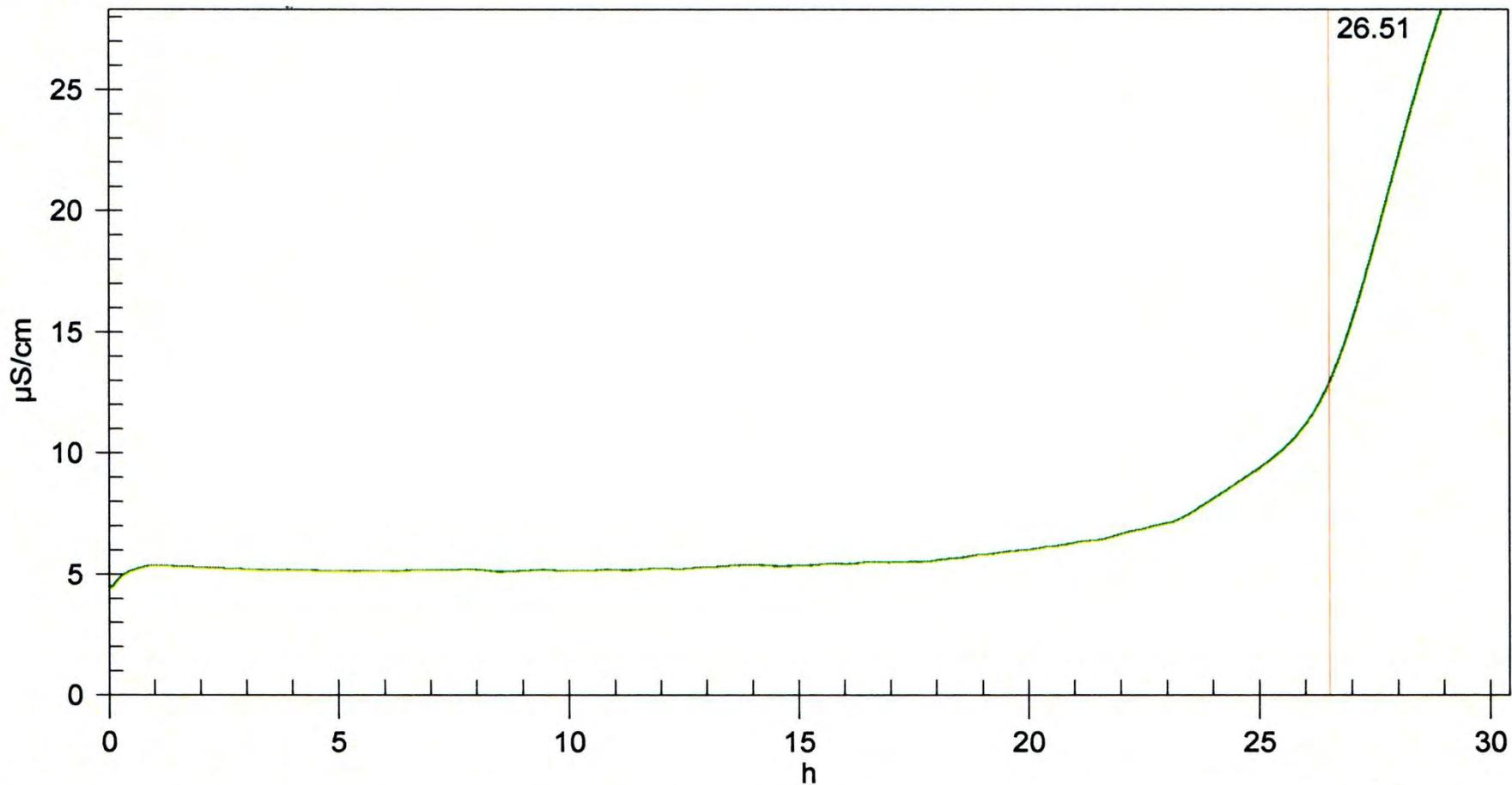


Figure 50 C : Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de PO.

Induction time

25,12 h

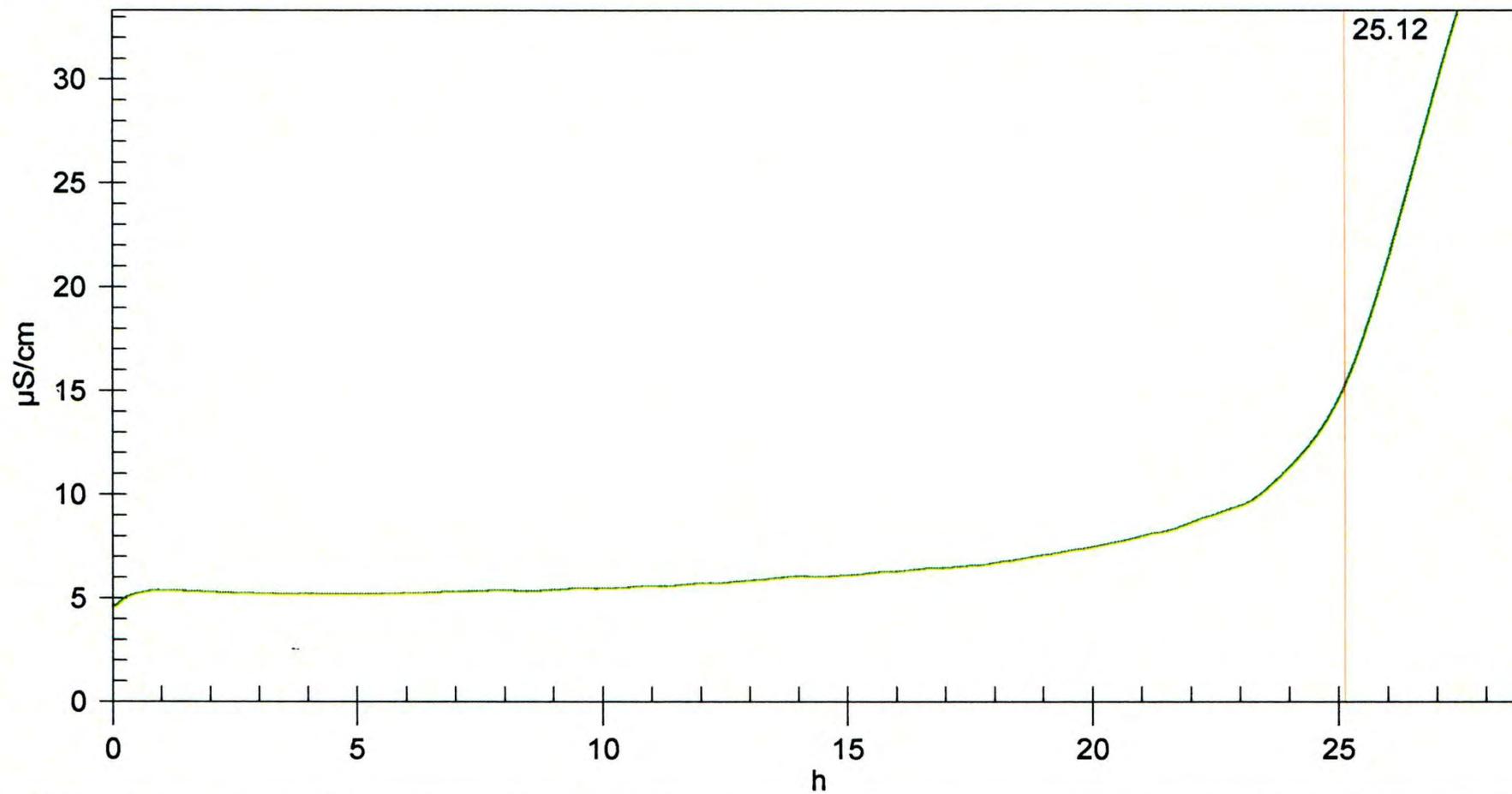


Figure 50 D : Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de EIE.

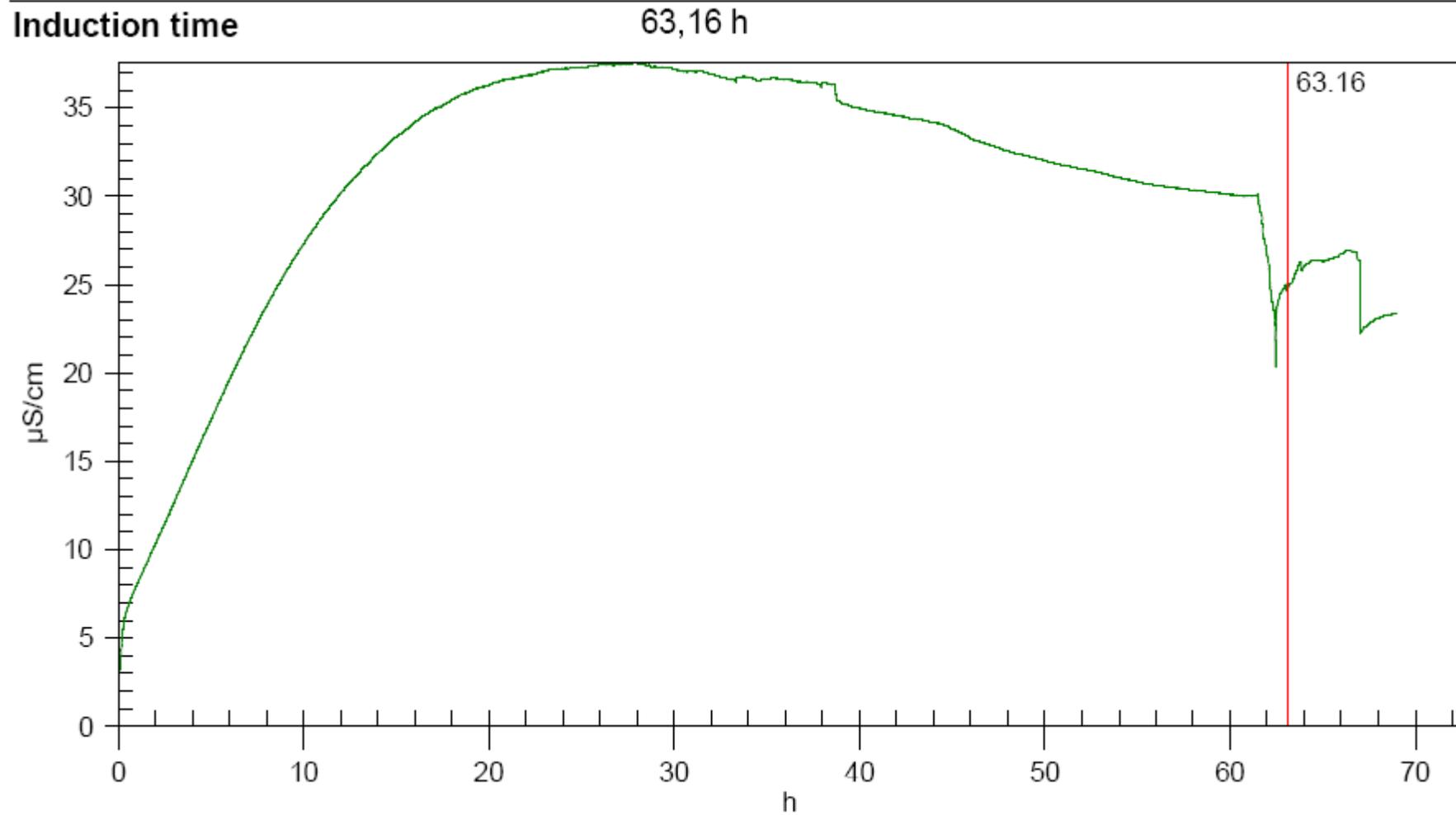


Figure 50 E : Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de COH.

Induction time

8,29 h

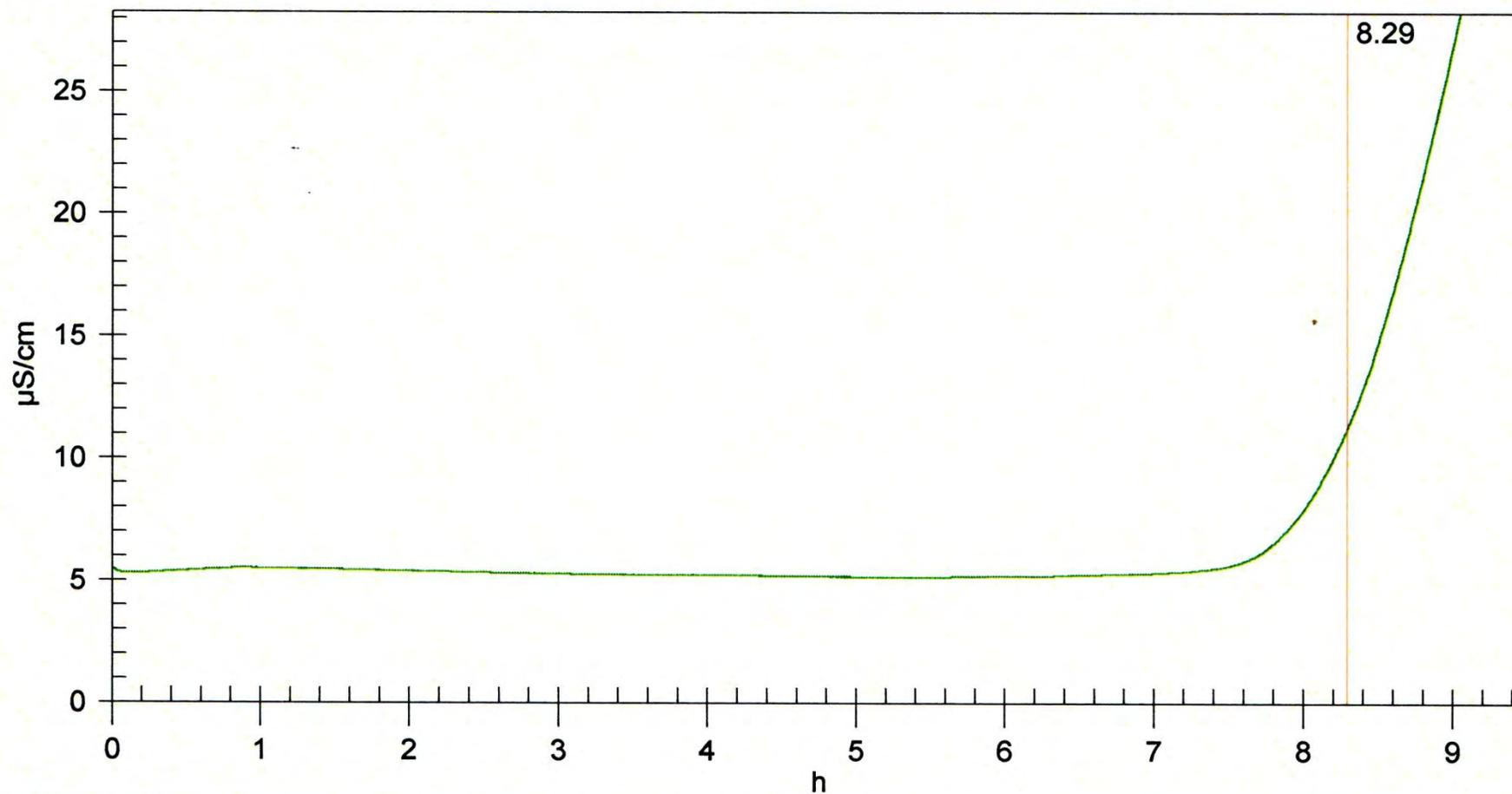


Figure 50 F : Courbe de la stabilité oxydative au test Rancimat de TSL.

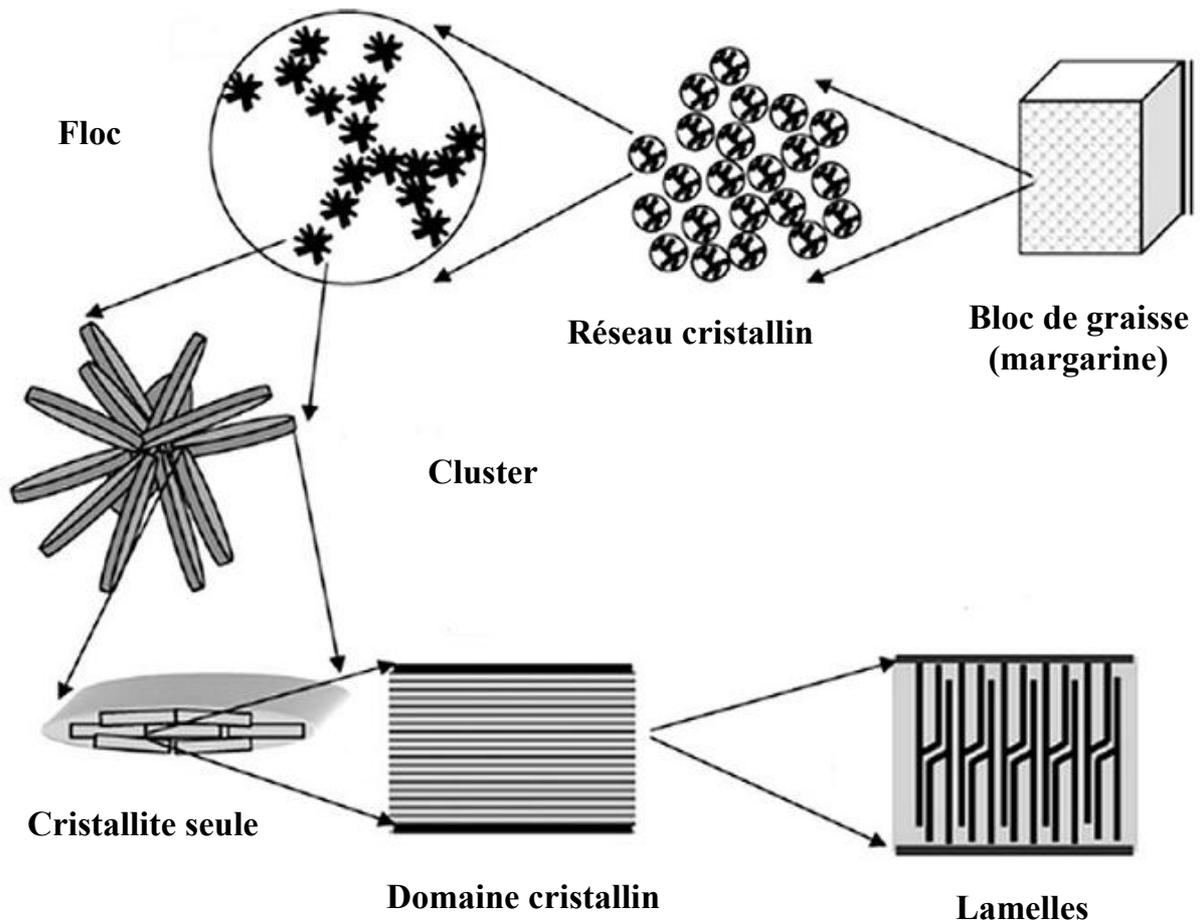


Figure 36 : Structure hiérarchique typique d'un réseau cristallin observé dans les corps gras (Rogers, 2009).

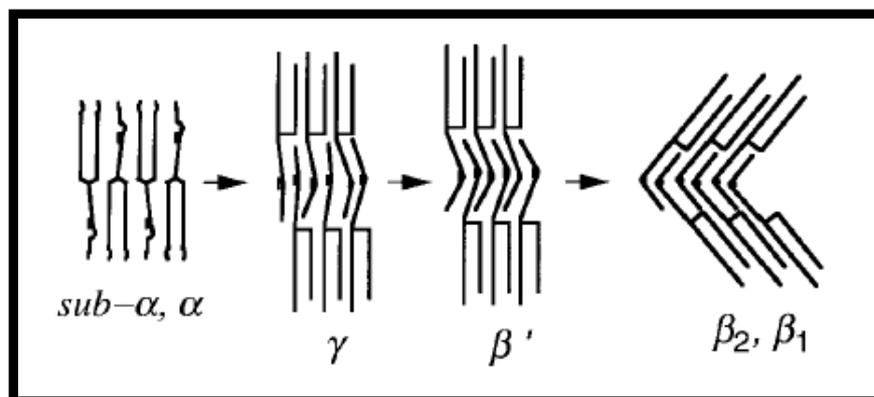


Figure 37 : Modèles moléculaires des transitions de phase dans le SOS (Yano et Sato, 1999).

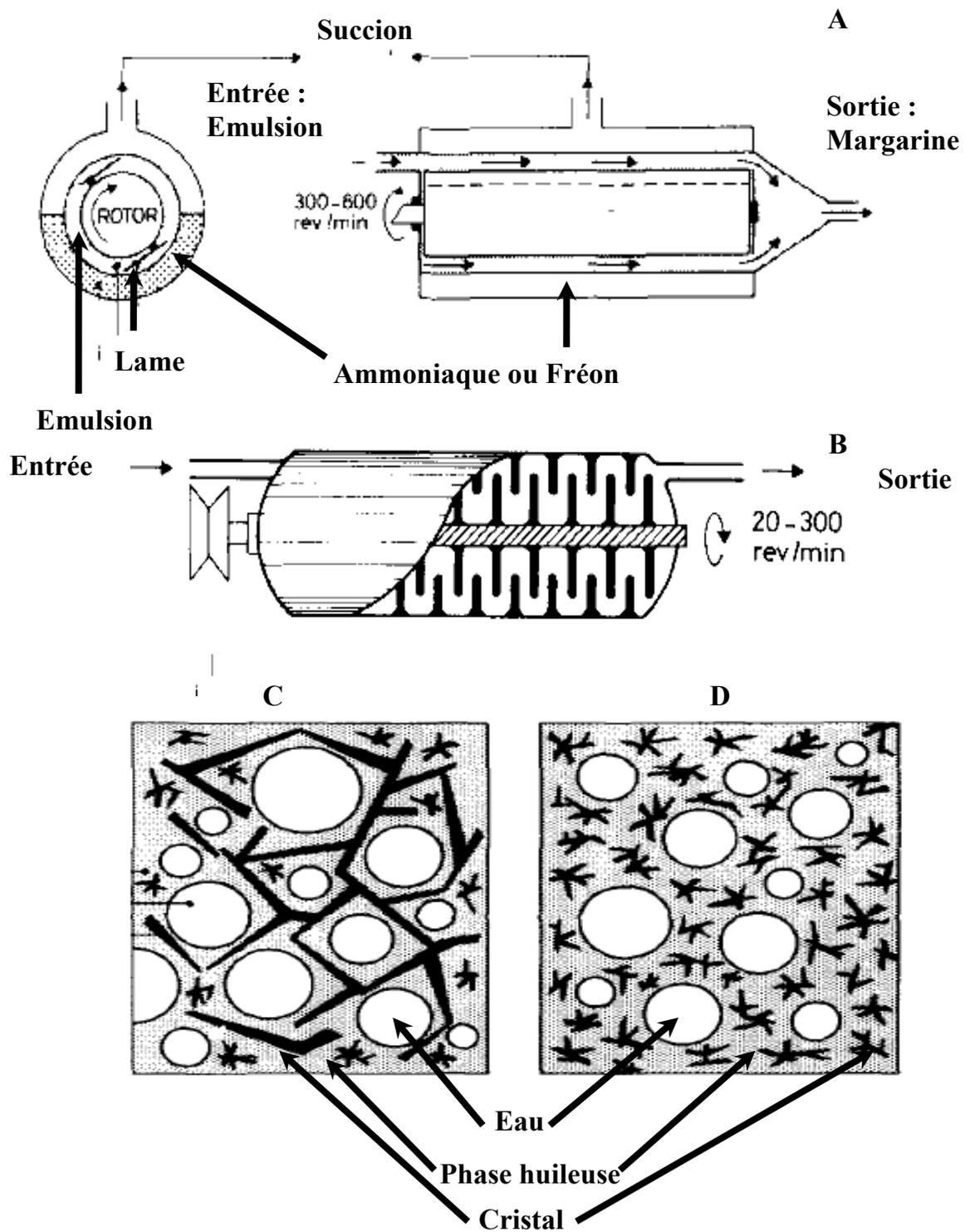


Figure 39 : Cristallisation et impact (Haighton, 1976).

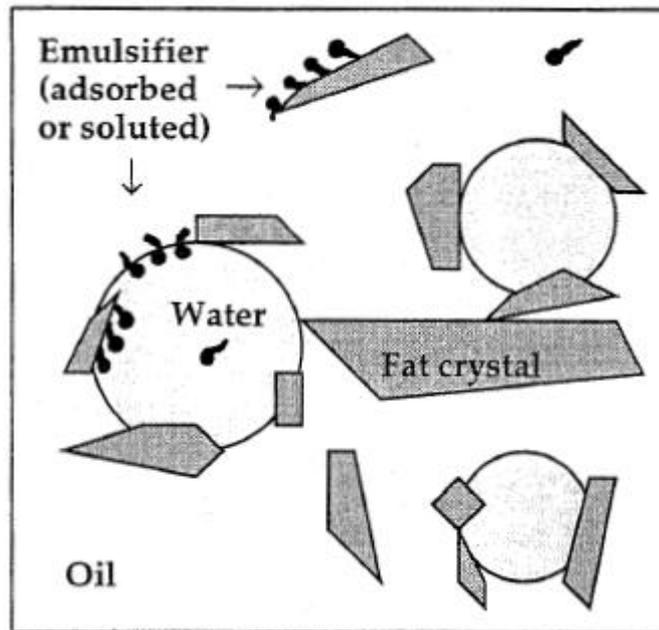


Figure 47: Schéma de l'effet de l'émulsifiant (monoglycérides) sur la stabilisation de l'émulsion et la rétention du sel (Garti *et al.*, 1998).

**Essais de formulation d'une margarine tartinable****Date : 13/ 05 /10****Margarine 82% MG****Phase Grasse:**

- Blend:	<b>Margarine 1</b>	<b>Margarine 2</b>
-Tournesol	X%	X_%
-Palme	Y %	Y_%
-H. Interesterifée	Z %	Z_%
- HCNO	-	Q %
Emulsifiant: mono. lactique :	0.4 %	0.4%
Beta-carotène :	8 ppm	8 ppm
Arôme Beurre	0.6 gr /1000g	0.4 gr /1000g
Arôme Olive	-	0.05 gr /1000g
Vitamines A	20 ppm	20 ppm
D	4 ppm	4 ppm
E (tocopherol)	150 ppm	150 ppm

**Phase Aqueuse :**

Lait ( 0 % ) MG	0.4 %	0.4 %
Sel	0.3 %	0.3 %
A. Lactique	Ph = 4.4	Ph= 4.4
Sorbate de potassium	0.1 %	0.1 %
Eaux	jusqu' a 16 %	16 %

## Fiche d'évaluation sensorielle pour la margarine

**Nom :**

**Prénom :**

**Sexe :**

**Date :**

### Paramètres de dégustation :

#### 1) La texture

- Tartinable:  Facile  Moyen  Difficile
- Crémeux :  Oui  Non
- Doux :  Oui  Non
- Fondant en bouche :  Long  Rapide
- Aspect :  Brillant  Mate

#### 2) Aspects :

- Texture du beurre :  Oui  Non
- Flaveur du beurre :  Oui  Non
- Saveur du beurre :  Oui  Non

#### 3) Impact :

- Salé :  Légèrement  Moyennement  Fortement
- Arrière goût :  Présence  Absence

