



HAL
open science

Étude expérimentale et modélisation du procédé de fractionnement à sec appliqué à la matière grasse de volaille : incidence sur la qualité des fractions

Elodie Arnaud

► To cite this version:

Elodie Arnaud. Étude expérimentale et modélisation du procédé de fractionnement à sec appliqué à la matière grasse de volaille : incidence sur la qualité des fractions. Génie des procédés. Université de la Réunion, 2005. Français. NNT : . tel-00484341

HAL Id: tel-00484341

<https://theses.hal.science/tel-00484341>

Submitted on 18 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TH 244
end de part

N° : _____

UNIVERSITE DE LA REUNION
U.F.R de SCIENCES ET TECHNOLOGIES

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LA REUNION

Discipline : Génie des procédés

présentée et soutenue publiquement

par

Elodie ARNAUD

le 27 mai 2005

**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DU PROCEDE DE
FRACTIONNEMENT A SEC APPLIQUE A LA MATIERE GRASSE
DE VOLAILLE - INCIDENCE SUR LA QUALITE DES FRACTIONS**

Directeur de thèse : **Antoine COLLIGNAN**

Jury

- M. Jean-Pierre CHABRIAT**,
Professeur, Université de la Réunion, président du jury
- Mme. Marie FARINES**,
Professeur, Université de Perpignan, rapporteur
- M. Michel PARMENTIER**,
Professeur, ENSAIA Nancy, rapporteur
- M. Antoine COLLIGNAN**,
Chercheur, CIRAD, examinateur
- Mme. Véronique GIBON**,
Responsable R&D, s.a. Fractionnement Tirtiaux, examinateur
- Mme. Isabelle GRONDIN**,
Maître de Conférences, Université de la Réunion, examinateur
- M. Maurice CERISOLA**,
Directeur général, Crête d'Or Entreprise, invité

AVANT-PROPOS

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche sur l'amélioration des propriétés technologiques de la matière grasse de volaille. Initiée en 2002, cette étude a bénéficié d'une bourse de thèse financée par la Région Réunion. Les travaux de recherche ont été financés par le CIRAD et les collectivités locales (Région Réunion, Fond Social Européen) et ont été réalisés au pôle agroalimentaire du CIRAD-Réunion.

Je voudrais remercier ici toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation et au bon déroulement de ces travaux de recherche.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à Antoine Collignan, responsable du pôle agroalimentaire du CIRAD et directeur de cette thèse, pour m'avoir accueillie en thèse et m'avoir dirigée avec autant d'efficacité tout au long de ces trois années. Pour sa rigueur scientifique, son dynamisme, sa disponibilité pour suivre mes résultats expérimentaux, son aide précieuse, son implication dans la rédaction de ce mémoire, et pour m'avoir témoigné son soutien constant, qu'il reçoive ici toute ma gratitude et mon respect.

J'adresse également mes plus profonds remerciements à Jean Graille pour avoir participé à l'initiation de ce projet, son accueil et les conseils qu'il m'a prodigués.

Mes plus vifs remerciements vont à Gilles Trystram, Professeur à l'ENSIA, pour son suivi régulier et sa collaboration.

Je remercie également Perla Relkin, Professeur à l'ENSIA pour ses compétences, sa collaboration et son appui.

J'exprime toute ma gratitude à Michel Pina et l'ensemble de l'équipe Lipotechnie du CIRAD-Montpellier pour leur accueil et leur appui technique.

J'ai été sensible à l'intérêt que Jean Pierre Chabriat, Professeur à l'Université de la Réunion et Brigitte Grondin-Pérez, Maître de Conférences à l'Université de la Réunion, ont apporté à cette thèse et les en remercie.

Je suis reconnaissante au personnel du CRITT agroalimentaire de la Réunion pour l'accès à la halle de technologie.

Je remercie le Professeur Michel Parmentier et le Professeur Marie Farines pour me faire l'honneur de juger et rapporter ce travail.

Que Véronique Gibon, responsable R & D de la société Fractionnement Tirtiaux qui me fait le plaisir de siéger au jury de cette thèse, trouve ici l'expression de toute ma gratitude et ma reconnaissance pour ses nombreux conseils tout au long de ces trois années.

Je remercie vivement Isabelle Grondin, Maître de Conférences à l'Université de la Réunion et Jean Pierre Chabriat, Professeur à l'Université de la Réunion pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Maurice Cérisola, directeur général de Crête d'Or Entreprise et à travers lui le personnel de la société qui a collaboré à ce sujet, pour son appui et l'intérêt qu'il porte à ce projet.

Je remercie les membres de l'équipe du pôle agroalimentaire du CIRAD grâce auxquels j'ai passé ces trois années de recherche dans une ambiance chaleureuse et dans la bonne humeur. Je tiens à souligner l'aide apportée par les techniciens de l'équipe dont l'arrivée a considérablement allégé la lourdeur des manipulations. En particulier, je tiens à remercier chaleureusement Nelly Bourdin. Sa rigueur et ses compétences m'ont amenée à lui accorder toute ma confiance pour les analyses. J'en profite pour lui témoigner toute ma sympathie ainsi qu'à Sunita Santchurn, assistante à l'Université de Maurice et actuellement doctorante au CIRAD, que je remercie pour son soutien. Je n'oublie pas mes anciens collègues Isabelle Poligné, Yanis Caro et François Deumier pour leur accueil chaleureux, leurs témoignages d'amitié et leurs conseils ainsi que l'aide des étudiants Julien Carrier et Sylvain Deswarte (UTC Compiègne), Yohan Goude (IUP agroalimentaire de la Réunion) et Charline Benassy (INSFA Rennes) qui ont réalisé leur stage sur ce sujet.

Enfin, mes dernières pensées vont à mes proches pour leur soutien tout au long de mes années d'études.

PUBLICATIONS

- Arnaud E., Trystram G., Relkin P., et Collignan A., 2005. Thermal characterisation of chicken fat dry fractionation process. *Journal of Food Engineering (sous presse)*.
- Arnaud E., Relkin P., Pina M., et Collignan A., 2004. Characterisation of chicken fat dry fractionation at the pilot scale. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **106** (9), 591-598.

BREVET

- Arnaud E., et Collignan A., 2004. Applications alimentaires de la matière grasse de volaille et produits obtenus. Brevet français n° 0403098.

COMMUNICATIONS

- Arnaud E., et Collignan A., 2004. Thermal characterisation of chicken fat crystallisation during the dry fractionation process. In: *Proceedings of the 3rd Euro Fed Lipid Congress and Expo, Oils, Fats and Lipids in a Changing World*, Edinburgh, Scotland, 5-8 septembre.
- Arnaud E., Pina M., et Collignan A., 2004. Influence of factors involved in chicken fat dry fractionation process. In: *Proceedings of the 3rd Euro Fed Lipid Congress and Expo, Oils, Fats and Lipids in a Changing World*, Edinburgh, Scotland, 5-8 septembre.
- Arnaud E., Relkin P., et Collignan A., 2004. Contribution de l'ACD au suivi du fractionnement à sec de la matière grasse de poulet. Dans: Actes du congrès des *Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique JCAT*, Ecole des Mines de Saint Etienne, France, 11-13 mai.
- Arnaud E., Pina M., et Collignan A., 2004. Study of two thermal pathways in chicken fat dry fractionation. In: *Proceedings of the International Congress on Engineering and Food ICEF 9*, Montpellier, France, 7-11 mars.
- Arnaud, E., Deumier F., Pina M., Graille J., Barea B., et Collignan A., 2003. Dry fractionation of chicken fat at pilot scale. Characterisation of stearin fraction. In: *Proceedings of the International Society for fat research ISF - The Research and Development Challenge : How to Improve Uses of Oils and Fats*, Bordeaux, France, 12-15 octobre.

NOMENCLATURE

SYMBOLES

C_{pe}	Chaleur spécifique de l'eau	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_{per}	Chaleur spécifique de l'eau de refroidissement	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_{pg}	Chaleur spécifique de la matière grasse	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
d	Distance de pénétration	mm
dS	Élément de surface d'échange	m^2
F	Force de pénétration	N
h	Niveau d'eau de refroidissement dans la double enveloppe du réacteur	m
h_{er}	Coefficient de transfert convectif de l'eau de refroidissement	$W.K^{-1}.m^{-2}$
h_r	Coefficient de transfert convectif du contenu du réacteur	$W.K^{-1}.m^{-2}$
II	Indice d'iode	
K	Coefficient d'échange thermique entre la matière grasse et l'extérieur	$W.K^{-1}.m^{-2}$
m	Masse	kg
m_c	Masse de cristaux	kg
m_e	Masse d'eau	kg
m_g	Masse de matière grasse	kg
n	Nombre d'échantillons	
P_f	Point de fusion	$^{\circ}C$
Pr	Nombre de Prandtl	
r	Rayon du réacteur	m
R	Rendement	$g.100g^{-1}$
Re	Nombre de reynolds	
S_1	Surface d'échange entre la matière grasse et l'eau	m^2
S_2	Surface d'échange entre la matière grasse et l'extérieur	m^2
t	Temps	min
T	Température	$^{\circ}C$
T_e	Température de l'eau	K
T_{er}	Température de l'eau de refroidissement	K
T_{ext}	Température extérieure	K

T_g	Température de la matière grasse	K
TS	Teneur en solide	$g.100g^{-1}$
U_{exp}	Coefficient d'échange thermique entre l'eau et l'eau de refroidissement	$W.K^{-1}.m^{-2}$
U_g	Coefficient d'échange thermique entre la matière grasse et l'eau de refroidissement	$W.K^{-1}.m^{-2}$
$(\frac{1}{U})_{cal}$	Résistance thermique entre l'eau et l'eau de refroidissement calculée en utilisant les nombres de Reynolds et de Prandtl	$K. m^2.W^{-1}$
V	Vitesse de filtration	$g.min^{-1}$
V_e	Vitesse de l'eau	$m.sec^{-1}$
V_{er}	Vitesse de l'eau de refroidissement	$m.sec^{-1}$
V_g	Vitesse de la matière grasse	$m.sec^{-1}$
x_p	Epaisseur de pyrex	m
λ_e	Conductivité de l'eau	$W.K^{-1}.m^{-1}$
λ_{er}	Conductivité de l'eau de refroidissement	$W.K^{-1}.m^{-1}$
λ_g	Conductivité de la matière grasse	$W.K^{-1}.m^{-1}$
λ_p	Conductivité du pyrex	$W.K^{-1}.m^{-1}$
Δh_c	Chaleur de cristallisation durant dt	$J.kg^{-1}$
ΔH_c	Chaleur de cristallisation durant Δt	$J.kg^{-1}$
ϕ_{accu}	Terme d'accumulation lié au refroidissement de la matière grasse	W
ϕ_{flux}	Flux de chaleur entre la matière grasse et l'eau de refroidissement	W
ϕ_{perte}	Flux de chaleur entre la matière grasse et l'extérieur	W
ϕ_r	Flux de chaleur lié à la réaction de cristallisation	W
μ_e	Viscosité de l'eau	$kg.m^{-1}.sec^{-1}$
μ_{er}	Viscosité de l'eau de refroidissement	$kg.m^{-1}.sec^{-1}$
μ_g	Viscosité de la matière grasse	$kg.m^{-1}.sec^{-1}$
ρ_e	Masse volumique de l'eau	$kg.m^{-3}$
ρ_{er}	Masse volumique de l'eau de refroidissement	$kg.m^{-3}$
ρ_g	Masse volumique de la matière grasse	$kg.m^{-3}$

ABRÉVIATIONS

AG	Acide gras
CIRAD	Centre de coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TAG	Triacylglycérol

UNITÉS DE MESURE

cps Centipoise

°C Degré Celcius

g Gramme

h Heure

J Joule

K Kelvin

kg Kilogramme

L Litre

m Mètre

min Minute

rad Radian

sec Seconde

W Watt

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	4
SOMMAIRE.....	7
INTRODUCTION.....	11
PARTIE I : BIBLIOGRAPHIE	15
1 GRAISSES DE VOLAILLE	17
1.1 Production	17
1.2 Technologie de fabrication.....	17
1.3 Utilisation	20
1.4 Composition chimique.....	20
1.5 Caractéristiques physiques des graisses de volaille	26
2 PRINCIPE ET APPLICATIONS DU FRACTIONNEMENT A SEC DES MATIERES GRASSES.....	27
2.1 Principe.....	28
2.2 Historique	28
2.3 Applications.....	29
3 CRISTALLISATION	37
3.1 Théorie de la cristallisation	37
3.2 Polymorphisme et intersolubilité des matières grasses.....	40
3.3 Modélisation de la cinétique de cristallisation des matières grasses	44
4 CONDUITE DU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT A SEC	46
4.1 Conduite de l'étape de cristallisation	46
4.2 Influence des conditions de refroidissement	48
4.3 Influence de la qualité de la matière première.....	50
4.4 Techniques séparatives	51
5 AUTRES PROCEDES DE FRACTIONNEMENT	55
6 FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE	55
PARTIE II : MATERIELS ET METHODES	59
1 MATIERES PREMIERES	61
1.1 Origine de la matière première.....	61
1.2 Caractéristiques de la matière grasse de poulet et variabilité.....	61
1.2.a Composition en acides gras, indice d'iode et point de fusion	61
1.2.b Teneur en eau, indice de peroxydes et acidité libre	62
2 PILOTE DE FRACTIONNEMENT A SEC	62
2.1 Cristalliseur	62
2.2 Filtre presse à membrane	65
3 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ASSOCIEE AU FRACTIONNEMENT A SEC DE LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE.....	66
3.1 Obtention de la matière grasse de volaille	66
3.2 Cristallisation.....	67
3.2.a Programme de température.....	67

3.2.b	Construction du plan d'expériences en réseau de Doehlert.....	67
3.2.c	Suivi de la formation et de la croissance des cristaux	69
3.2.d	Détermination de la cinétique de cristallisation.....	69
3.3	Séparation.....	70
3.3.a	Filtration	70
3.3.b	Compactage.....	70
3.3.c	Cinétique de filtration	70
3.3.d	Pesée et échantillonnage	70
4	ANALYSES ET MESURES	71
4.1	Viscosité de la matière grasse de volaille.....	71
4.2	Analyse visuelle des cristaux de matière grasse de volaille.....	71
4.3	Viscosité de la suspension cristalline en fin de refroidissement	71
4.4	Rendement du procédé	71
4.5	Composition en acides gras	71
4.6	Calcul de l'indice d'iode.....	72
4.7	Régiodistribution interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols	72
4.8	Teneur en eau	73
4.9	Indice de peroxydes	73
4.10	Acidité libre.....	74
4.11	Comportement thermique par calorimétrie différentielle à balayage	74
4.12	Point de fusion	74
4.13	Teneur en solide	74
4.14	Mesures de texture	75
4.15	Tenue au froid.....	77
4.16	Incertitudes de mesure	78
	PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION	79
	CHAPITRE I: IMPACT DU PROGRAMME DE REFROIDISSEMENT SUR LE PROCEDE DE FRACTIONNEMENT A SEC DE LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE	81
1	MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE D'UN RALENTISSEMENT DU REFROIDISSEMENT AU COURS DE LA NUCLEATION.....	82
1.1	Etude cinétique d'un cycle de refroidissement rapide	82
1.1.a	Courbes de refroidissement	82
1.1.b	Formation et morphologie des cristaux.....	83
1.1.c	Caractéristiques des fractions	84
1.2	Etude cinétique d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température	85
1.2.a	Courbes de refroidissement	85
1.2.b	Formation et morphologie des cristaux.....	86
1.2.c	Caractéristiques des fractions	86
1.3	Etude comparative d'un cycle de refroidissement rapide et d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température.....	87
1.3.a	Courbes de refroidissement	88
1.3.b	Comparaison des cristaux.....	89
1.3.c	Comparaison des caractéristiques des fractions	90
1.3.d	Comparaison des propriétés de filtration	91
1.4	Intérêt d'un refroidissement incluant un palier de température	93
2	CONDUITE DE LA DERNIERE PHASE DE REFROIDISSEMENT ET IMPACT SUR LE PROCEDE ET LA QUALITE DES FRACTIONS.....	95
2.1	Impact de la vitesse du deuxième refroidissement sur le procédé	95
2.1.a	Courbes de refroidissement	95
2.1.b	Comparaison des cristaux.....	96
2.1.c	Comparaison des caractéristiques des fractions	97
2.1.d	Comparaison des propriétés de filtration	98
2.2	Impact de la température finale et du temps de maintien à cette température sur le procédé.....	99
2.2.a	Effets de la température finale et du temps de maintien sur le rendement, l'insaturation des fractions, la masse de cristaux formés et les propriétés de filtration de la suspension cristalline	99

2.2.b	Impact du temps de maintien sur la morphologie des cristaux pour différents niveaux de température finale.....	105
2.2.c	Intérêt d'une température finale et du temps de maintien à cette température sur la conduite du procédé	107
2.3	Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la qualité des fractions d'oléine et de stéarine.....	108

CHAPITRE II : PROPRIETES CHIMIQUES, THERMIQUES ET PHYSIQUES DE LA MATIERE GRASSE, DE L'OLEINE ET DE LA STEARINE DE POULET

1	COMPOSITION CHIMIQUE.....	114
1.1	Composition en acides gras	114
1.2	Régiodistribution interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols	116
2	COMPORTEMENT THERMIQUE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.....	117
3	CARACTERISTIQUES PHYSIQUES.....	120
3.1	Point de fusion	120
3.2	Tenue au froid.....	121
3.3	Courbes de teneur en solide	122
3.4	Mesures de texture	123
3.4.a	Pénétrométrie à force constante.....	123
3.4.b	Pénétrométrie à vitesse constante et distance imposée	125

CHAPITRE III : ELABORATION D'UN OUTIL DE PREDICTION DE LA MASSE DE CRISTAUX, DU RENDEMENT DU PROCEDE ET DE LA QUALITE DES FRACTIONS.....

1	CARACTERISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR AU COURS DU REFROIDISSEMENT	130
1.1	Développement théorique du modèle thermique.....	130
1.2	Détermination des coefficients de transferts : exemple d'un refroidissement rapide à 11°C.....	133
1.2.a	Stratégie adoptée pour la détermination des coefficients de transferts	133
1.2.b	Détermination de $1/h_{er}$, x_p/λ_p et K	134
1.2.c	Détermination de $1/h_r$	138
2	EVALUATION DU FLUX DE CHALEUR LIE A LA CRISTALLISATION AU COURS D'UN REFROIDISSEMENT RAPIDE A 11°C	139
2.1	Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation et comparaison à l'évolution des masses de cristaux et de stéarine.....	139
2.1.a	Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation.....	139
2.1.b	Evolutions de la masse de cristaux et de la masse de stéarine et comparaison au flux de chaleur lié à la cristallisation	142
2.2	Evaluation de la capacité de prédiction de la cinétique de cristallisation par le modèle thermique	143
2.2.a	Détermination des coefficients de transferts et du flux de chaleur lié à la cristallisation	143
2.2.b	Prédiction de la cinétique de cristallisation	143
3	EVALUATION DU FLUX DE CHALEUR LIE A LA CRISTALLISATION AU COURS D'UN REFROIDISSEMENT INCLUANT UN PALIER DE TEMPERATURE.....	145
3.1	Détermination des coefficients de transferts et du flux de chaleur lié à la cristallisation	146
3.2	Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation en fonction de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température.....	146
3.2.a	Evolution du flux de chaleur cumulé lié à la cristallisation	146
3.2.b	Effets des variables du procédé sur la chaleur totale de cristallisation	148
4	CAPACITE DE PREDICTION.....	149
4.1	Corrélation entre la chaleur totale de cristallisation et la masse de cristaux	149
4.2	Corrélation entre la chaleur totale de cristallisation et le rendement en stéarine....	150
4.3	Corrélation entre la viscosité de la suspension cristalline et le rendement en stéarine	151
4.4	Corrélation entre le rendement en stéarine et l'indice d'iode des fractions	152

CONCLUSION ET PERSPECTIVES	155
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	161
ANNEXES	175
ANNEXE I : CINETIQUE DE FILTRATION DES SUSPENSIONS CRISTALLINES OBTENUES AVEC UN REFROIDISSEMENT RAPIDE ET UN REFROIDISSEMENT INCLUANT UN PALIER DE TEMPERATURE (CHAPITRE I §2.3.d)	177
ANNEXE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX DU PLAN D'EXPERIENCES (CHAPITRE I §2 ET CHAPITRE III §3.2.b)	179
ANNEXE III : CINETIQUES DE FILTRATION DES SUSPENSIONS CRISTALLINES OBTENUES DANS LE CADRE DU PLAN D'EXPERIENCES (CHAPITRE I §2.2.a).....	181
ANNEXE IV : DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERTS (CHAPITRE III §2.2)	183
ANNEXE V : DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERTS (CHAPITRE III §3).....	187
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX	191



INTRODUCTION

La viande de volaille est la viande la plus consommée à la Réunion (34 kg/an/habitant contre 23,5 kg/an/habitant en métropole), du fait notamment de l'existence d'interdits religieux concernant le porc et le bœuf. La production locale organisée et de proximité est cependant concurrencée par des imports de cuisses congelées de bas de gamme en provenance de l'Union Européenne qui représentent 35% de la volaille consommée aujourd'hui à la Réunion. Cette concurrence a poussé la filière avicole à proposer des "produits pays" de qualité et en particulier des produits élaborés.

Dans ce contexte, Crête d'Or Entreprise, abattoir industriel de volailles et transformateur réunionnais a développé une gamme originale de charcuteries 100% volaille ce qui en fait une entreprise particulièrement novatrice dans ce domaine. L'élaboration de charcuteries nécessite l'emploi de matières grasses adaptées. En comparaison avec le gras de porc et en particulier la bardière, reconnue pour ses bonnes propriétés technologiques, le gras de volaille possède de bien meilleures qualités nutritionnelles (de par sa richesse en acides gras insaturés) mais est composée de lipides à bas point de fusion et présente une faible trame conjonctive ce qui limite son utilisation dans la fabrication des produits de charcuteries. Deux sources de gras sont disponibles sur les carcasses de volaille : la peau et le gras abdominal. A l'heure actuelle, la peau de volaille, plus structurée que le gras abdominal, lui est préférée pour l'élaboration des produits. Cependant, son utilisation pose des problèmes de qualité sanitaire puisque les peaux constituent le principal vecteur de contamination. De plus, les produits fabriqués présentent parfois une qualité organoleptique médiocre en raison du caractère suintant du gras à température ambiante. Ce dernier point est particulièrement exacerbé en condition tropicale. L'exemple du saucisson 100% volaille est particulièrement éloquent.

Une meilleure valorisation du tissu adipeux abdominal, seconde source de gras actuellement laissée sur les carcasses, permettrait, du fait de sa récupération, de satisfaire la clientèle demandant des volailles moins grasses. La quantité de gras abdominal récupérée par jour s'élèverait à 270 kg. Aussi, en partenariat avec Crête d'Or Entreprise, le pôle agroalimentaire du CIRAD-Réunion a engagé en 2001 un projet consacré à l'amélioration des propriétés technologiques de la matière grasse de volaille. Le présent travail porte sur l'utilisation du procédé de fractionnement à sec qui semble particulièrement adapté à une production à petite échelle et qui préserve les caractéristiques sensorielles originales de cette matière grasse.

La *première partie* de ce mémoire est consacrée à la synthèse des travaux existants sur la caractérisation des propriétés des tissus adipeux et de la matière grasse de volaille. Sont également présentés le principe, les applications et la connaissance actuelle du procédé de fractionnement à sec des matières grasses.

La *deuxième partie* précise les matières premières, le matériel pilote, les outils analytiques ainsi que les approches expérimentales développées.

La *troisième partie* est structurée en trois chapitres. Le *chapitre I* présente l'étude de l'influence de l'itinéraire thermique utilisé au cours de l'étape de cristallisation sur le procédé de fractionnement à sec de la matière grasse de volaille et sur la qualité des fractions générées. Dans un *deuxième chapitre*, les caractéristiques chimiques, physiques et thermiques de la matière grasse de poulet et de ses fractions sont particulièrement étudiées et discutées. Le *chapitre III* est consacré à l'élaboration d'un outil de prédiction du comportement de la matière grasse au cours du procédé basé sur la caractérisation des échanges thermiques au cours de la cristallisation.

Enfin, la conclusion reprend les principaux résultats de ce travail et évoque les perspectives scientifiques ainsi que les voies de valorisation futures de chacune des fractions qui ont pu être esquissées grâce à des essais de fabrication réalisés en collaboration avec Crête d'Or Entreprise.

PARTIE I

BIBLIOGRAPHIE

1	GRAISSES DE VOLAILLE	17
1.1	Production	17
1.2	Technologie de fabrication	17
1.3	Utilisation.....	20
1.4	Composition chimique	20
1.5	Caractéristiques physiques des graisses de volaille	26
2	PRINCIPE ET APPLICATIONS DU FRACTIONNEMENT A SEC DES MATIERES GRASSES	27
2.1	Principe	28
2.2	Historique.....	28
2.3	Applications	29
3	CRISTALLISATION	37
3.1	Théorie de la cristallisation.....	37
3.2	Polymorphisme et intersolubilité des matières grasses	40
3.3	Modélisation de la cinétique de cristallisation des matières grasses.....	44
4	CONDUITE DU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT A SEC.....	46
4.1	Conduite de l'étape de cristallisation.....	46
4.2	Influence des conditions de refroidissement.....	48
4.3	Influence de la qualité de la matière première	50
4.4	Techniques séparatives.....	51
5	AUTRES PROCEDES DE FRACTIONNEMENT	55
6	FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE	55

1 GRAISSES DE VOLAILLE

1.1 Production

Les corps gras animaux sont obtenus par fonte des tissus adipeux collectés chez les bouchers, industriels de la viande et dans les abattoirs. Il est nécessaire de les distinguer des graisses récupérées lors de la transformation de déchets d'abattoirs et de cadavres d'animaux en farines animales et qui constituent une source d'approvisionnement totalement différenciée. Le principal débouché des corps gras animaux est l'alimentation animale principalement, la savonnerie, la lipochimie et l'industrie alimentaire.

Il est difficile d'évaluer la production française de graisses de volaille. En effet, si les gras abdominaux de canards et d'oies servent depuis longtemps à la fabrication des graisses du même nom à haute valeur marchande, la peau et les tissus adipeux des autres volailles (poulets, dindes) ont en revanche été longtemps mélangés à d'autres matières premières d'origines variées pour fabriquer des graisses sans grande valeur commerciale destinées à l'alimentation animale. L'essor de la découpe dans la filière volaille a permis l'utilisation de tissus adipeux de volailles comme matière première unique pour la fabrication de graisse utilisable en industrie alimentaire, la graisse de poulet constituant de loin la plus grande part de la production.

1.2 Technologie de fabrication

Afin de limiter leur altération, les tissus adipeux doivent être collectés dans de bonnes conditions, stockés au froid, être acheminés vers les usines et traités rapidement.

Le procédé de fabrication des corps gras animaux repose sur un principe relativement simple : il consiste en une extraction des lipides de la matière première par chauffage. En effet, les tissus adipeux sont constitués d'adipocytes dans lesquels la matière grasse est stockée sous forme de gouttelettes. Pour l'extraire, il est donc nécessaire de casser les membranes des adipocytes. La graisse ainsi libérée présente trois phases : la graisse, l'eau et des résidus solides provenant de la trame conjonctive. Ces résidus appelés cretons et constitués à 60% de collagène étaient dirigés vers des ateliers d'équarrissage où ils entraient dans la composition de farines destinées à l'alimentation animale. La fonte comporte donc quatre étapes : l'éclatement des membranes, la séparation solide-liquide, la séparation graisse-eau et le séchage du solide. Les différents procédés se distinguent par l'enchaînement, la combinaison et les solutions techniques employées pour effectuer ces étapes.

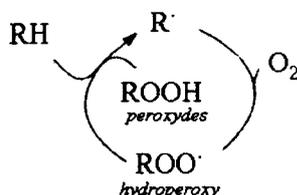
Une attention particulière doit être portée aux conditions de fonte (température et durée) afin de limiter l'altération de la graisse par oxydation et hydrolyse et ainsi obtenir un corps gras de meilleure qualité (Fuxa, 1983). L'hydrolyse des triacylglycérols par les lipases se traduit par la libération d'acides gras libres et la formation d'acylglycérols partiels. L'oxydation des acides gras insaturés par les lipoxygénases et l'oxygène entraîne une augmentation de l'indice de peroxydes des graisses, composés primaires qui vont ensuite être transformés en composés secondaires de l'oxydation responsables du goût de rance. Le mécanisme d'autooxydation des acides gras est représenté sur la figure I. 1. Les valeurs de l'acidité libre et de la teneur en peroxydes constituent des éléments d'appréciation de la qualité des matières grasses.

Initiation :

*chaleur, oxygène,
lumière, métaux*



Propagation :



Terminaison :

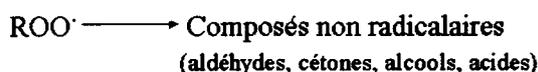


Figure I. 1 : Mécanisme d'autooxydation des acides gras

En pratique, les matières premières sont triées et lavées à la réception puis broyées. En effet, l'éclatement des membranes peut se faire par la chaleur mais uniquement à des températures supérieures à 100°C ou par combinaison de la chaleur et d'un broyage permettant de favoriser les échanges thermiques et d'utiliser des températures plus basses (Ockerman et Hansen, 1988).

La fonte s'effectue par voie sèche ou par voie humide. Dans la fonte à sec en cuiseur, l'éclatement des cellules et l'évaporation de l'eau se font en même temps, les résidus sont ensuite séparés par percolation, essorage ou pression puis séchés. Le temps de monter en température étant long, l'activité enzymatique n'est bloquée que tardivement entraînant une augmentation de l'acidité. De plus, la concentration progressive des sucres en présence de matière protéique et de graisse entraîne des réactions aboutissant à des produits colorés qui sont difficiles à éliminer au raffinage (Foures, 1992b).

Afin de pallier ces inconvénients, au cours de la fonte humide, la température de la matière première est élevée rapidement à 80°C par injection de vapeur d'eau. Les enzymes sont inactivées, les membranes éclatent sous l'effet de l'augmentation de pression partielle d'eau à l'intérieur de la cellule. On sépare la phase liquide du solide, puis la graisse de l'eau par centrifugation. Par rapport au procédé par voie sèche, la température et la durée de chauffe sont diminuées du fait d'échanges thermiques plus efficaces. La production de corps gras par fonte humide est en revanche une production très coûteuse en énergie et pose des problèmes de pollution par les eaux usées qu'elle génère. Elle est ainsi cinq à six fois plus polluante que la fonte par voie sèche (Fuxa, 1983).

La graisse de volaille est obtenue par la fonte de sous-produits d'abattage et de découpe des volailles. Il s'agit essentiellement de la peau des coffres et des tissus adipeux de réserve (tissu adipeux abdominal) séparés lors de la découpe des poules, poulets, canards, oies, pintades. La peau et le gras abdominal de dinde qui pourraient constituer une source importante de matière première sont en fait peu utilisés. En effet, la couleur grisâtre de la graisse de dinde en interdit pratiquement l'utilisation dans les aliments destinés à l'homme.

La fonte de la matière grasse de volaille est réalisée en injectant de la vapeur d'eau à une température de 60 à 100°C pendant 15 à 20 minutes (Henry, 1987 ; Piette *et al.*, 2001a).

Contrairement aux huiles végétales et à d'autres corps gras animaux (suifs, saindoux), la graisse de volaille ne subit aucun raffinage pour lui permettre de conserver toutes ses qualités organoleptiques.

La fonte de la matière grasse de volaille pose des problèmes de stabilité. En effet, en raison de son insaturation et surtout de sa pauvreté en antioxydants, c'est un substrat de choix pour l'oxydation. Cette sensibilité est accrue par la contamination bactérienne généralement élevée de la matière première. La graisse de volaille est généralement stabilisée par ajout d'antioxydants après refroidissement afin de limiter leur destruction par la chaleur.

Piette *et al.* (2001a) ont montré que le degré de broyage a plus d'effet sur le rendement de fonte des peaux de volaille que la température qui dans leur étude est comprise entre 50 et 80°C. Par contre, ces deux facteurs n'ont pas d'influence sur la couleur de la matière grasse extraite, sa teneur en eau et son acidité, les enzymes lipolytiques étant éliminées du fait de la filtration ou de la durée du traitement thermique même à 50°C. Cependant, l'indice de peroxydes est plus faible si l'extraction est réalisée à 50°C et si le broyage est fin. En effet, dans ce dernier cas, une quantité plus importante de tocophérols (30% en plus) est extraite de la matière première protégeant ainsi la matière grasse de l'oxydation. Une température de 80°C permet en revanche l'élimination presque complète de la flore endogène (Piette *et al.*, 2001b).

1.3 Utilisation

La qualité gustative de la matière grasse de volaille en fait un produit très recherché dans l'industrie alimentaire à destination humaine. Les pays méridionaux (Espagne, Portugal, Italie) en sont les plus gros consommateurs. Elle entre dans la composition de préparations aromatiques pour bouillons, potages déshydratés, sauces et de divers plats cuisinés. Son utilisation est limitée à des produits liquides ou déshydratés du fait de sa consistance semi-liquide. De plus, sa sensibilité à l'oxydation pose des problèmes quant à son incorporation dans des produits de longue conservation et impose l'emploi d'antioxydants. Viau et Gandemer (1991a) soulignent que son développement passe par la recherche de nouveaux débouchés.

1.4 Composition chimique

Composition des matières premières

Le tableau I. 1 rassemble les données concernant la composition des deux principales matières premières utilisées dans la fabrication des graisses de volaille : la peau et le tissu abdominal. Le tissu adipeux abdominal est très riche en lipides (de l'ordre de 85% chez le poulet et 92% pour le canard). De plus, ce tissu est pauvre en eau (6 à 7%) et pratiquement exempt de protéines. Aussi, il constitue une matière première de choix pour la fabrication des graisses de volaille. Son poids varie beaucoup en fonction de l'alimentation, de l'espèce et de l'âge. L'étude de Leclercq (1983) montre qu'il peut varier de 0,5 à 6,5% du poids vif. La peau, en revanche, a une teneur en lipides plus faible de l'ordre de 45 à 50%. En outre elle contient 35 à 40% d'eau et 9 à 12% de protéines. La peau représente 8% du poids vif.

Tableau I. 1 : Composition de tissus adipeux de volailles

	gras abdominal de poulet ⁽¹⁾	gras abdominal de canard ⁽²⁾	peaux de poulet ⁽³⁾
teneur en eau (%)	7	6	35-40
teneur en lipides (%)	85	92	45-50
teneur en protéines (%)	-	-	9-12

1 : Langslow et Lewis (1972)

2 : Evans (1969) cité par Leclercq (1983)

3 : Paquin (1988)

Les principaux facteurs de variation de la composition du tissu adipeux abdominal des volailles sont l'âge, le génotype et les conditions d'alimentation, la teneur en eau diminuant et

la teneur en lipides augmentant avec l'âge (Leclercq, 1983). La teneur en lipides de la peau varie avec la race et l'état d'engraissement (Grey *et al.*, 1983 ; Randall, 1985). Ce dernier signale également des différences de teneur en lipides de la peau suivant sa localisation anatomique.

Composition de la graisse

Comme dans tous les tissus adipeux, les constituants lipidiques majeurs sont les triacylglycérols qui représentent près de 99% des lipides totaux (Pikul, 1985). D'autres composés lipidiques sont présents en quantité mineure. Il s'agit de composants de l'insaponifiable (tocophérols, cholestérol), ou provenant de l'oxydation et de l'hydrolyse des triacylglycérols au cours du stockage et de la fabrication (mono et diacylglycérols, acides gras libres). Des contaminants non lipidiques (eau, métaux) sont également présents en quantité très faible (<1%).

- ✓ Une graisse riche en acides gras insaturés

La composition en acides gras de graisses de volailles a été étudiée par plusieurs auteurs (Leclercq, 1983 ; Grompone *et al.*, 1994). Viau et Gandemer (1991a) précisent les compositions en acides gras de graisses de poulets et de canards (tableau I. 2).

Tableau I. 2 : Composition et variabilité de la graisse de poulet (n = 6) et de la graisse de canard (n = 21) (d'après Viau et Gandemer, 1991a)

	graisse de poulet		graisse de canard	
	fourchette	moyenne	fourchette	moyenne
AG saturés	<u>28,2-31,7</u>	<u>29,8</u>	<u>33,8-38,8</u>	<u>35,2</u>
C14 : 0	1,0-1,5	1,1	0,8-1,9	1,1
C16 : 0	21,8-24,1	22,6	23,9-25,9	24,9
C18 : 0	4,8-6,2	5,6	7,6-10,0	8,7
autres	0,3-0,6	0,5	0,4-1,0	0,6
AG monoinsaturés	<u>43,6-48,3</u>	<u>47,0</u>	<u>46,3-49,5</u>	<u>48,3</u>
C16 : 1	5,0-6,6	5,5	2,9-3,7	3,2
C18 : 1	37,9-41,8	40,7	42,3-46,1	44,3
autres	0,5-0,8	0,7	0,6-1,1	0,7
AG polyinsaturés	<u>21,1-25,3</u>	<u>23,0</u>	<u>14,4-18,8</u>	<u>16,6</u>
C18 : 2	19,1-23,2	21,1	12,9-17,1	15,2
C18 : 3	1,2-2,0	1,6	0,9-1,4	1,2
autres	0,1-0,5	0,3	0,3-0,5	0,3

En moyenne, la matière grasse de poulet contient 30% d'acides gras saturés, 47% d'acides gras monoinsaturés et 23% d'acides gras polyinsaturés. La graisse de canard se distingue nettement de celle du poulet par un taux d'acides gras saturés plus élevé et un taux d'acides gras polyinsaturés plus faible.

Les conditions d'élevage, la race, le climat et l'âge n'ont que peu d'influence sur la composition en acides gras de la peau et du tissu adipeux abdominal. Le facteur majeur de variation est le régime alimentaire. De nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet (Marion et Woodroof, 1963 ; Edwards JR *et al.*, 1973 ; Salmon et O'Neil 1973 ; Edwards JR et Denman, 1975 ; Bartov et Borstein, 1976 ; Leclercq, 1983 ; Bavelaar et Beynen, 2003) et montrent que la composition en acides gras des tissus adipeux de volaille est le reflet direct de celle des lipides alimentaires. L'alimentation affecte généralement les teneurs en acides oléique et linoléique, les régimes riches en acide linoléique entraînant une augmentation du taux de cet acide gras dans les tissus adipeux accompagnée d'une réduction de l'acide oléique. Viau et Gandemer (1991b) ont montré que la composition en acides gras et notamment la teneur en acides gras polyinsaturés varie de 21 à 25% pour le poulet et de 14 à 19 % pour le canard (tableau I. 2) du fait de la différence de composition en acides gras des matières premières.

✓ Une graisse riche en triacylglycérols di et triinsaturés

L'analyse de la composition en triacylglycérols n'est pas un problème facile à résoudre car les triacylglycérols potentiels sont nombreux. De plus chacun d'entre eux, lorsqu'il ne s'agit pas de triacylglycérols homogènes c'est à dire ne renfermant qu'un seul type d'acide gras, peut exister sous plusieurs formes isomères différentes selon que tel ou tel acide gras est en position interne ou en position externe et même dans ce cas en position *sn*-1 ou *sn*-3. Si abstraction est faite des stéréo-isomères et des isomères de position, une matière grasse contenant *n* acides gras peut contenir $(n^3 + 3n^2 + 2n) / 6$ triacylglycérols qui diffèrent de par la nature des acides gras. Appliqué à la matière grasse de volaille qui contient six acides gras principaux, ce calcul donne cinquante six triacylglycérols potentiels.

Parmi les techniques utilisées pour déterminer la composition en triacylglycérols, il faut citer la chromatographie gazeuse de partage sur colonne apolaire qui permet de séparer les triacylglycérols en fonction de leur poids moléculaire et donc en fonction de la condensation en carbones des trois chaînes d'acides gras. Cette technique est bien adaptée à l'analyse de corps gras renfermant des triacylglycérols dont la condensation en carbones est très diverse comme le beurre. Par contre, elle n'est pas adaptée aux corps gras contenant des

triacylgycérols dont le nombre de carbones est uniforme et se différenciant par leur insaturation.

La chromatographie liquide de partage à polarité de phases inversée permet la séparation des chaînes grasses en fonction de leur nombre de partition c'est à dire le nombre de carbones diminué de deux fois le nombre de doubles liaisons. Les triacylgycérols sont élués dans l'ordre ascendant du nombre de partition. Perrin et Naudet (1983) ont mis au point des tables permettant de connaître les temps de rétention par rapport à la trioléine sur colonne C18 d'un grand nombre de triacylgycérols à partir des rétentions relatives de triacylgycérols homogènes.

La détection par réfractométrie différentielle, qui impose une élution isocratique, ne permet pas une séparation optimale des constituants de mélanges complexes tels que les graisses animales. L'utilisation d'un détecteur à diffusion de lumière qui autorise des gradients d'élution permet la détermination de leur composition triglycéridique. Perrin et Prévot (1986) ont ainsi déterminé la composition du suif et du saindoux. De plus, la surface des pics est proportionnelle à la masse de chaque triacylgycérol injecté et tous les triacylgycérols ont le même coefficient de réponse.

L'étude de la composition en triacylgycérols des corps gras de poulet a été entreprise par Catalano (1976) sur la graisse et par Christie et Moore (1972) sur les lipides des tissus adipeux. Les résultats de Viau et Gandemer (1991a) obtenus par chromatographie liquide haute performance en phase inverse sur les graisses de poulet et de canard sont présentés dans le tableau I. 3.

Ces différents auteurs s'accordent pour dire que les graisses de volaille sont très pauvres en triacylgycérols saturés (1,1 à 5,8%) alors que le suif et le saindoux en contiennent respectivement 19 à 11% (Perrin et Prévot, 1986). Les triacylgycérols polyinsaturés représentent 75 à 85% des triacylgycérols des graisses de volaille, les deux catégories les plus abondantes étant les di et triinsaturés. Les triacylgycérols majeurs appartiennent à ces deux dernières catégories et sont la dioléo-palmitine POO, l'oléo-linoléo-palmitine POL, la dioléo-linoléine LOO, la trioléine OOO et la dipalmito-oléine PPO*.

Parmi les graisses de volaille, celle de poulet se distingue nettement de la graisse de canard par sa faible proportion en triacylgycérols saturés et monoinsaturés et des taux de triacylgycérols à trois et quatre doubles liaisons plus élevés (tableau I. 3).

Plusieurs auteurs (Christie et Moore, 1972 ; Mathieu, 1989) soulignent une bonne concordance entre la composition en triacylgycérols déterminée expérimentalement et celle calculée à partir de la composition en acides gras en supposant une répartition aléatoire des acides gras selon la méthode de Perrin et Prévot (1986).

Tableau I. 3 : Composition en triacylglycérols des matières grasses de poulet (n = 4) et de canard (n = 6) (d'après Viau et Gandemer, 1991a)

	nombre de doubles liaisons	nombre de carbones		graisse de poulet	graisse de canard
			<u>TAG trisaturés</u>	<u>1,1</u>	<u>3,4</u>
0		48	PPP	0,6	1,6
		50	PPS	0,5	1,8
			autres		
			<u>TAG monoinsaturés</u>	<u>13,4</u>	<u>21,7</u>
		50	PPO	8,2	11,2
		52	PSO	3,0	7,6
1		48	MPO	1,1	0,8
		48	PPPo	1,1	0,7
		54	SSO	0,1	1,4
			autres		
			<u>TAG diinsaturés</u>	<u>26,9</u>	<u>29,2</u>
		52	POO	17,4	17,3
		50	PPoO	3,9	2,0
2		54	SOO	3,2	5,9
		50	PPL	2,0	2,8
		52	PoSO-PSL	0,5	1,2
			autres		
			<u>TAG trinsaturés</u>	<u>30,2</u>	<u>27,4</u>
		52	POL	15,4	13,4
3		54	OOO	9,5	9,3
		52	PoOO	3,0	1,7
		54	SOL	1,2	3,0
			autres		
				<u>28,5</u>	<u>18,3</u>
>4		54	OOL	11,9	8,7
		54	OLL	4,6	2,8
			autres	12,0	6,8

$M = C14 : 0$, $P = C16 : 0$, $S = C18 : 0$,
 $Po = C16 : 1$, $O = C18 : 1$, $L = C18 : 2$

Kallio *et al.* (2001) ont déterminé la composition en triacylglycérols de la peau de poulet par spectrométrie de masse, technique qui permet une différenciation des isomères de position.

✓ Une position interne des triacylglycérols particulièrement insaturée

Les travaux de plusieurs auteurs obtenus sur la graisse de poulet et de canard (Viau et Gandemer, 1991a), les lipides des tissus adipeux de poulet (Brockerhoff *et al.*, 1966 ; Christie et Moore, 1972) et de canard (Brockerhoff *et al.*, 1966) montrent que les acides gras polyinsaturés sont préférentiellement estérifiés sur la fonction alcool secondaire du glycérol alors que les fonctions alcools primaires le sont par des acides gras saturés. Les acides gras monoinsaturés sont quant à eux répartis de façon équivalente sur les trois fonctions du glycérol.

✓ Très peu de caroténoïdes

Les tissus adipeux abdominaux de poulet sont pauvres en carotènes (1,3 à 4 mg.kg⁻¹) (Bartov et Borstein, 1976) qui exercent une action antioxydante en empêchant l'oxydation par l'oxygène singulet.

✓ Des tocophérols en quantité mineure

Contrairement aux huiles végétales qui en renferment 100 à 1000 mg.kg⁻¹, les graisses animales sont très pauvres en tocophérols. Les graisses de volaille en contiennent entre 6 et 130 mg.kg⁻¹ selon les auteurs (Mecchi *et al.*, 1956 ; Viau et Gandemer, 1991a), les trois quarts étant sous forme de β -tocophérols et le reste sous forme d' α -tocophérols (Viau et Gandemer, 1991a). Les suifs et le saindoux en contiennent respectivement 10 et 20 mg.kg⁻¹ (Piironen *et al.*, 1985).

La grande variabilité peut s'expliquer par le fait que la concentration en tocophérols est directement dépendante du régime alimentaire puisque les animaux ne les synthétisent pas. D'autre part, ils peuvent être tout ou partie détruits au cours de la fonte.

Si elle est très restreinte, la composition de ces composés lipidiques mineurs joue cependant un rôle non négligeable dans l'oxydation des graisses. Quoiqu'il en soit, les faibles quantités de tocophérols et de carotènes contenues dans les graisses de volaille ne sauraient être suffisantes pour les protéger de l'oxydation.

✓ Une teneur en cholestérol de l'ordre de 500 mg.kg⁻¹

La teneur en cholestérol des graisses de volaille varie de 430 à 630 mg.kg⁻¹, les graisses de poulet et de canard présentant des teneurs comparables (Viau et Gandemer, 1991a). Elles semblent contenir moins de cholestérol que le suif et le saindoux qui en comprennent

respectivement entre 750 et 1400 mg.kg⁻¹ et entre 500 et 1200 mg.kg⁻¹ (Foures, 1992a). En comparaison, la matière grasse laitière a quant à elle une teneur en cholestérol de l'ordre de 3000 mg.kg⁻¹ (Vanhoutte, 2002).

✓ Variabilité de la qualité de la matière grasse de volaille

La qualité des graisses de volaille dépend de la maîtrise des conditions et délais de collecte et de stockage et du procédé de fonte utilisé (Viau et Gandemer, 1991b ; Piette *et al.*, 2001a). Viau et Gandemer (1991b) ont étudié la variabilité de composition des graisses de volaille issues de deux usines pendant une année. Cette étude a révélé que la teneur en eau des matières grasses de volaille est basse et varie de 0,05 à 0,3%. Une bonne conservation des graisses nécessite des taux d'eau très faibles. En effet, la présence de trace d'eau augmente de façon significative la vitesse de formation des peroxydes. Elle mobilise en effets ces derniers à l'interface huile-eau ce qui favorise leur rencontre avec les catalyseurs métalliques dissous dans la phase aqueuse (Pokorny, 1981). Le taux maximal d'humidité des corps gras est fixé à 0,5% (Dehove *et al.*, 2004).

L'acidité libre varie peu au cours d'une année (de 0,3 à 0,4g d'acide oléique.100g⁻¹) alors que les taux d'acides gras libres du suif et du saindoux s'élèvent fortement en période estivale (Foures, 1983). De plus, ces valeurs sont courantes pour des graisses de fonte n'ayant subi aucun raffinage. Le taux maximal d'acides gras libres toléré dans les graisses est de 1,25% (Dehove *et al.*, 2004). L'action pro-oxydante des acides gras libres est souvent évoquée. Ils agiraient de deux façons : d'une part en activant la dissociation des hydroperoxydes en radicaux libres et d'autre part en diminuant l'efficacité des antioxydants phénoliques (Popov et Mizev, 1966). Si la teneur en eau et l'acidité varient peu, l'indice de peroxydes est en revanche très dépendant des conditions et délais de collecte des matières premières (Viau et Gandemer, 1991b) ainsi que du procédé de fonte (température, broyage) (Pereira *et al.*, 1976 ; Piette *et al.*, 2001a). Aussi, une bonne maîtrise de ces conditions et délais est indispensable au maintien de la qualité des graisses puisque les indices de peroxydes peuvent atteindre des valeurs supérieures à 4 meq d'O₂.kg⁻¹ alors qu'ils sont de l'ordre de 0,5 à 1,5 meq d'O₂.kg⁻¹ avec de bonnes conditions.

1.5 Caractéristiques physiques des graisses de volaille

Point de fusion

Selon la méthode employée, le point de fusion mesuré par Ming *et al.* (2002) varie de 23 °C (température à laquelle le corps gras est assez fluide pour glisser dans un capillaire) à 31°C (température à laquelle le corps gras est complètement fondu).

Teneur en solide

Le taux de solide de la matière grasse de poulet, mesuré par résonance magnétique nucléaire, a été déterminé par Gomes *et al.* (1983), Ming *et al.* (2002), ainsi que Viau et Gandemer (1991a). Ces derniers ont également mesuré celui de la graisse de canard (figure I. 2).

De 21,5% à 0°C, la matière grasse de poulet a un taux de solide qui passe à 3% à température ambiante, ce qui explique sa consistance semi liquide à cette température, et est complètement fondue à 30°C. Quelle que soit la température, le taux de solide de la matière grasse de canard est plus élevé (37% à 0°C, 10% à température ambiante et 0% à 40°C). Ainsi, la matière grasse de canard est concrète à température ambiante.

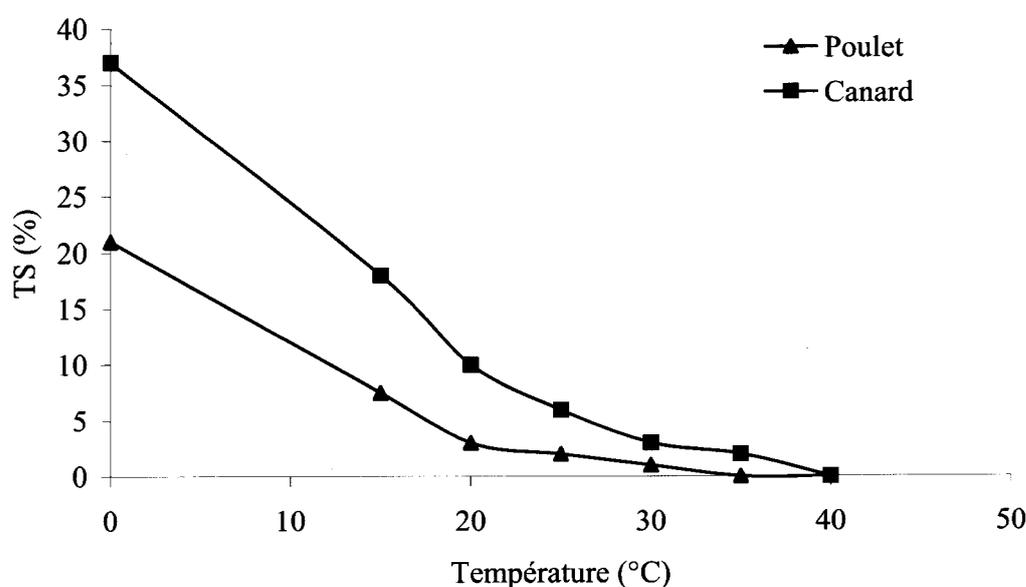


Figure I. 2 : Teneur en solide de la matière grasse de canard et de poulet déterminée par résonance magnétique nucléaire (d'après Viau et Gandemer, 1991a)

2 PRINCIPE ET APPLICATIONS DU FRACTIONNEMENT À SEC DES MATIÈRES GRASSES

A l'état naturel, les corps gras ont chacun des propriétés rhéologiques bien définies. Leur utilisation en l'état n'amène donc qu'à un nombre limité d'applications. Aussi, l'industrie des corps gras n'a eu de cesse de les modifier afin d'obtenir des propriétés fonctionnelles précises. Parmi les procédés de modifications des corps gras, citons le mélange, l'hydrogénation utilisée pour la solidification des huiles végétales en graisses émulsifiables, l'interestérification chimique ou enzymatique et le fractionnement. L'utilisation de chacun de

ces procédés seul ou en combinaison permet de produire un très grand nombre de matières grasses aux propriétés fonctionnelles diverses.

Le choix approprié d'un type de technologie est fonction évidemment de la faisabilité technique d'obtenir les propriétés désirées mais aussi du coût du procédé en relation avec le marché.

D'un point de vue économique, le fractionnement est le procédé le moins cher. En effet, mis à part pour les cas particuliers de fractionnement en phase solvant ou en phase aqueuse, le fractionnement est un procédé purement physique qui ne nécessite aucun produit chimique. De plus, il n'occasionne ni perte d'huile ni effluents.

2.1 Principe

Basé sur la variété des constituants d'un corps gras, les triacylglycérols, et leur différence de point de fusion, le fractionnement des matières grasses repose sur un principe simple. Il consiste en une séparation des constituants du mélange par cristallisation sélective des triacylglycérols à plus haut point de fusion suivie d'une séparation. Cette séparation permet d'obtenir deux fractions aux propriétés mieux définies et différentes de celles de la matière grasse initiale. La fraction solide composée des constituants à plus haut point de fusion est appelée stéarine et la fraction liquide renfermant les constituants à bas point de fusion est nommée oléine.

Bien que simple dans son principe, la réussite du procédé réside dans l'obtention d'une suspension cristalline qui s'avère filtrable. En effet, la séparation est souvent difficile, les cristaux de matières grasses ayant tendance à inclure lors de la filtration une grande quantité de phase liquide à la surface et entre les agglomérats de cristaux. Ce phénomène est appelé entraînement ou encore occlusion (Hamm, 1995).

2.2 Historique

Ce paragraphe s'inspire des publications de Deffense et Tirtiaux (1989) et Tirtiaux et Gibon (1998).

Le fractionnement à sec a probablement été utilisé pour la première fois en 1872 par Mège Mouriès qui a produit la première margarine à partir d'huile de suif pour pallier la difficulté d'approvisionnement en beurre. Au début du 20^{ème} siècle, les importateurs d'huile de palme brute ont noté sa tendance naturelle à sédimenter. En effet, après une certaine durée de stockage, l'huile de palme s'était séparée en une fraction liquide et une fraction solide qui

s'était déposée au fond des tanks de stockage. Les producteurs de margarine y ont vu l'opportunité de substituer cette stéarine naturelle de palme aux huiles hydrogénées. Du fait de l'augmentation soudaine de la production malaise d'huile de palme dans les années 1970 et de la politique économique du pays qui consistait alors à diminuer les taxes à l'export pourvu que l'huile de palme soit modifiée, une demande pour une technologie efficace a résulté dans le développement de trois procédés de fractionnement : le fractionnement en phase solvant, le fractionnement avec ajout de détergent (qui utilise un procédé breveté en 1904) et le fractionnement à sec. Pour les deux premières techniques, le coût du solvant et du détergent et ceux générés par leur élimination les rendent non compétitives et à ce jour il n'y a quasiment plus d'usines utilisant ces procédés. Le troisième procédé qui n'utilise ni solvant ni détergent s'inspire de celui utilisé depuis 1959 pour le suif de bœuf. Celui-ci consiste en un refroidissement de la matière grasse fondue au cours duquel des cristaux se forment et sont ensuite séparés par filtration. L'oléine de bœuf était alors utilisée pour la fabrication de margarines. La tendance naturelle du suif de bœuf à former des cristaux que n'a pas l'huile de palme a poussé à l'amélioration du contrôle de la cristallisation.

Considéré pendant très longtemps comme un procédé contraignant qui ne fonctionnait pas toujours (Tirtiaux et Gibon, 1998 ; Deffense, 2000), le développement du procédé de fractionnement à sec a longtemps été limité. Ce n'est que grâce à l'amélioration des connaissances de la cristallisation des matières grasses et l'amélioration de la technologie que ce procédé s'est développé et est maintenant considéré comme un procédé majeur de modification des corps gras (Parmentier, 2000 ; Timms, 2004), qui permet aujourd'hui de fractionner un grand nombre de matières grasses. Différentes applications du fractionnement à sec sont exposées dans le paragraphe suivant.

2.3 Applications

Ce paragraphe s'inspire des travaux de Deffense et Tirtiaux (1989), Kokken (1991), Kellens (2000), Gibon et Tirtiaux (2002) et Illingworth (2002).

L'huile de palme

L'huile de palme est de loin l'huile la plus fractionnée. Son exemple est particulièrement discuté du fait de la grande diversité des fractions générées par son fractionnement à sec et de leurs applications.

L'huile de palme dont l'indice d'iode est de l'ordre de 51-53, est une huile semi-solide à température ambiante avec 20% de solide à 20°C. Les caractéristiques des oléines produites par simple fractionnement de l'huile de palme sont résumées dans le tableau I. 4.

L'oléine de palme couramment exportée de Malaisie a un point de fusion de 21 à 23°C, un point de trouble (qui correspond à la température à laquelle l'huile de palme fondue commence à se troubler lorsqu'elle est refroidie) de 8 à 10°C et un indice d'iode qui varie de 57 à 58. Cette oléine est utilisée telle quelle comme condiment dans plusieurs pays d'Asie (Inde, Bangladesh...). En Europe, cette huile est employée comme huile de friture et comme matière de base pour la production de margarines. C'est une matière première attrayante car, outre une bonne stabilité à l'oxydation, son prix est bas, 100 dollars la tonne, ce qui est inférieur au prix de l'huile de soja. Des oléines de différentes tenues au froid sont produites selon les conditions de fractionnement. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau I. 4. Les stéarines qui en résultent sont utilisées pour la production de graisses de friture, de margarines mais aussi de savons selon leurs propriétés.

Tableau I. 4 : Caractéristiques des oléines et stéarines d'huile de palme produites par simple fractionnement (d'après Kokken, 1991)

	oléine (Malaisie)	oléine (Malaisie)	oléine (Amérique du sud)	stéarine
point de trouble	8-10°C	5°C	3,5°C	
point de fusion	21-23°C	17°C	14°C	45-55°C
indice d'iode	57-58	59-60	62	38-43
tendue au froid		72h à 18°C	48h à 14°C	
rendement	80%	65-70%		

Le fractionnement multiple de l'huile de palme permet la production de fractions aux caractéristiques encore plus diversifiées (figure I. 3).

Notamment, avec la production par deux fractionnements successifs d'une "super olein" d'indice d'iode de 64-66 et de point de trouble de 3-4°C, il est possible d'incorporer 30 à 35% de cette dernière dans l'huile de soja sans que le mélange ne se trouble après 5,5h à 0°C. La tenue au froid est une méthode de caractérisation de la qualité des huiles. La valeur requise est de 5h30 à 0°C (AOCS, 1989c). Une "top olein" qui reste fluide après 5h30 à 0°C est produite par trois fractionnements successifs de l'oléine. Elle peut être utilisée comme huile d'assaisonnement sans être mélangée même dans les régions froides.

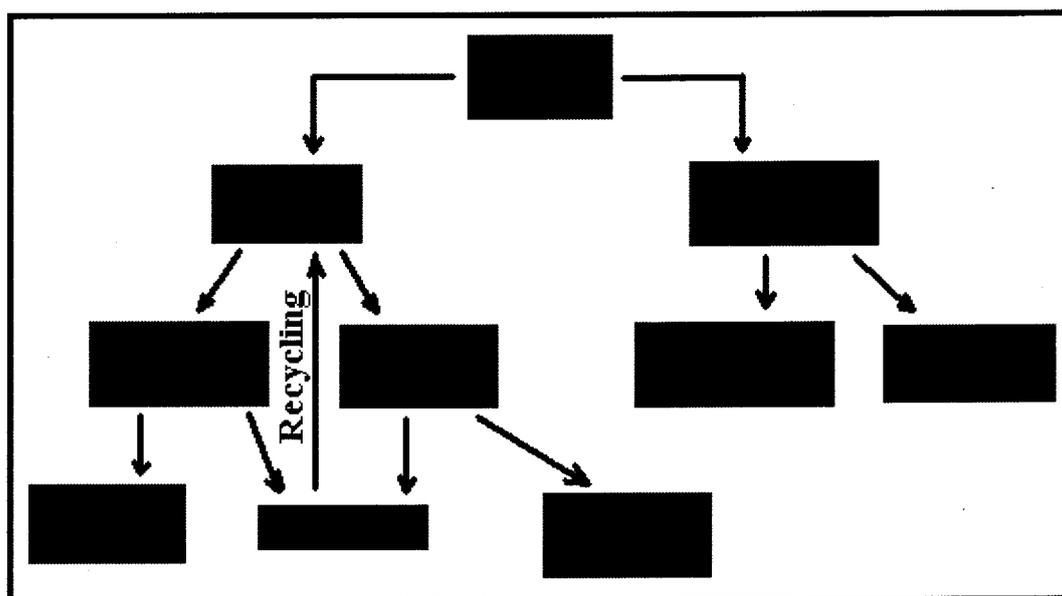


Figure I. 3 : Schéma de fractionnement multiple de l'huile de palme
(d'après Fractionnement Tirtiaux)

(PMF : fraction de palme intermédiaire ; IV : indice d'iode)

Le deuxième fractionnement de la stéarine intermédiaire ("soft PMF") qui est un bon ingrédient pour la fabrication de graisses émulsifiables et de margarines permet l'obtention d'une stéarine ("hard PMF") qui constitue un équivalent de beurre de cacao avec un profil de fusion très raide entre 25 et 35°C. Les courbes de teneur en solide de ces fractions en comparaison de celle du beurre de cacao sont représentées sur la figure I. 4.

La stéarine issue d'un simple fractionnement ("hard stearin") est utilisée pour la production de graisses émulsifiables de boulangerie. Interstérifiée avec des huiles fluides, elle se substitue aux huiles partiellement hydrogénées. De plus, le mélange ne contient pas d'acides gras trans. Elle peut également être à nouveau fractionnée pour la production d'une stéarine utilisée en remplacement des huiles hydrogénées et d'une "soft stearin" utilisée pour la fabrication de graisses émulsifiables.

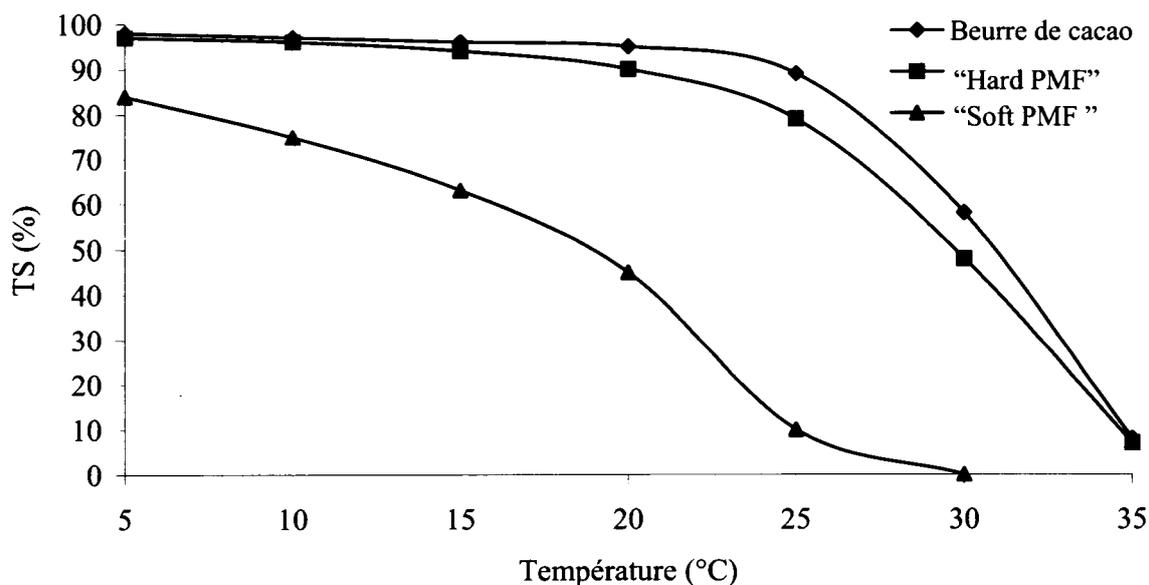


Figure I. 4 : Profils de teneur en solide des fractions de stéarines intermédiaires d'huile de palme en comparaison au beurre de cacao (d'après Gibon et Tirtiaux, 1999)

L'huile de palme brute est très riche en β -carotène (600 mg.kg^{-1}) qui lui confère sa couleur rouge. Ces pigments sont éliminés lors de l'étape de raffinage. Cependant, si l'huile de palme est sujette à un traitement de neutralisation chimique et une désodorisation à basse température, elle reste riche en β -carotène. Une telle huile peut être soumise au même schéma de fractionnement donnant des fractions solides et liquides rouges. Les pigments sont concentrés dans les fractions d'oléines. Ainsi, la "top olein" présente une concentration de 854 mg.kg^{-1} de β -carotène soit trois fois plus que dans l'huile avant son fractionnement. Ces oléines sont utilisées comme huiles d'assaisonnement diététiques riches en vitamines et présentant une haute stabilité oxydative ou comme huile de friture à basse température. Leur avantage nutritionnel est dû à leur effet bénéfique sur le vieillissement des cellules. Les stéarines trouvent quant à elles une application dans la production de margarines diététiques.

L'huile de palmiste

A partir des drupes de palme, pour 100 kg d'huile de palme (extraite de la pulpe) on obtient environ 15 kg d'huile de palmiste (extraite de l'amande) selon les variétés. Cette huile est une matière première pour la production de substituts de beurre de cacao. La courbe de teneur en solide de la stéarine d'huile de palmiste est représentée sur la figure I. 5.

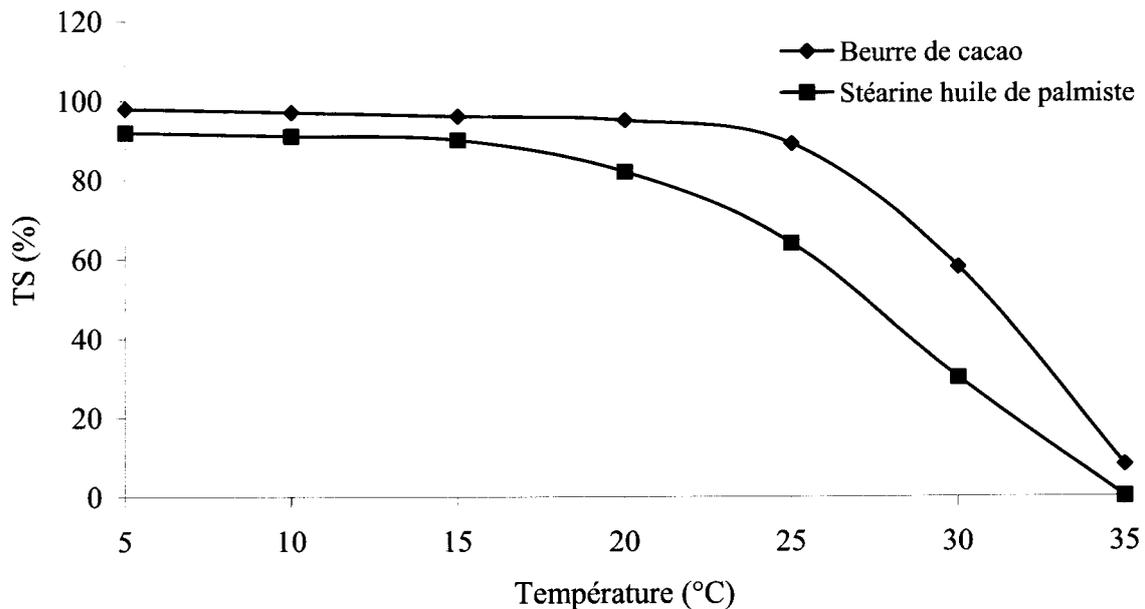


Figure I. 5 : Profil de teneur en solide de la stéarine d'huile de palmiste en comparaison au beurre de cacao (d'après Wilner, 1994)

L'huile de soja hydrogénée

L'huile de soja est une huile riche en acides gras polyinsaturés (5 à 10% d'acide linoléique) ce qui la rend très sensible à l'oxydation. Pour augmenter sa stabilité et sa durée de conservation, l'huile de soja est partiellement hydrogénée ce qui permet de réduire sa teneur en acide linoléique à 2-3%. Des triacylglycérols à haut point de fusion sont formés au cours de cette réaction. Aussi, l'huile se trouble à température ambiante. Ces triacylglycérols sont éliminés par fractionnement pour produire une huile d'assaisonnement ou de friture de bonne tenue au froid. Les stéarines quant à elles sont utilisées pour la production de graisses émulsifiables et de margarines. Les différents schémas de fractionnement de cette huile sont représentés sur la figure I. 6 (a) et (b).

Un autre itinéraire de fractionnement de l'huile de soja hydrogénée (figure I. 6 (c)) permet la production de stéarines utilisées en confiserie (enrobage). L'oléine produite constitue alors une graisse semi-liquide utilisée en friture.

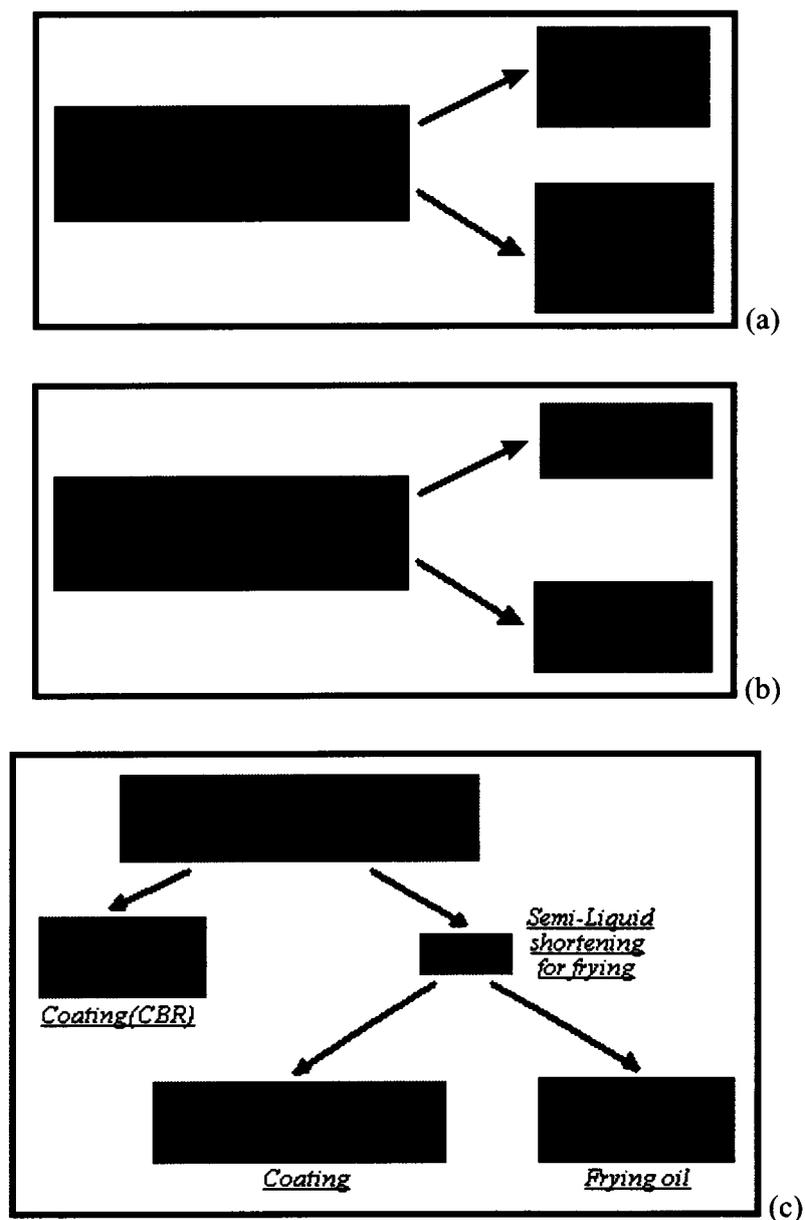


Figure I. 6 : Schémas de fractionnement de l'huile de soja hydrogénée
(d'après Fractionnement Tirtiaux)
(IV : indice d'iode ; DP : point de goutte ; CT : tenue au froid)

L'huile de coton

L'huile de coton à l'état naturel contient des triacylgcérols qui la rendent trouble à température ambiante. Sur le même principe que l'huile de soja hydrogénée, cette huile est fractionnée pour la production d'une huile d'assaisonnement parfaitement fluide.

Le fractionnement de la matière grasse laitière entraîne une réduction de la teneur en cholestérol dans la fraction solide puisque celui-ci se concentre dans la fraction liquide (Boudreau et Arul, 1993).

Le suif

Bien que les graisses animales autres que la matière grasse laitière aient perdu de leur importance du fait de leur compétition avec l'huile de palme, le suif est toujours utilisé.

Des fractionnements simples, doubles (figure I. 8) ou triples peuvent être réalisés, conduisant à une grande variété de produits d'une stéarine dont le point de goutte est de 54°C à une oléine de point de trouble de -1°C. Les stéarines sont utilisées pour la fabrication de pâtes feuilletées et pour durcir des graisses ou des margarines de table. En viennoiserie, elles remplacent les graisses hydrogénées. Les oléines peuvent être utilisées dans la fabrication de matières grasses tartinables et comme huiles de friture.

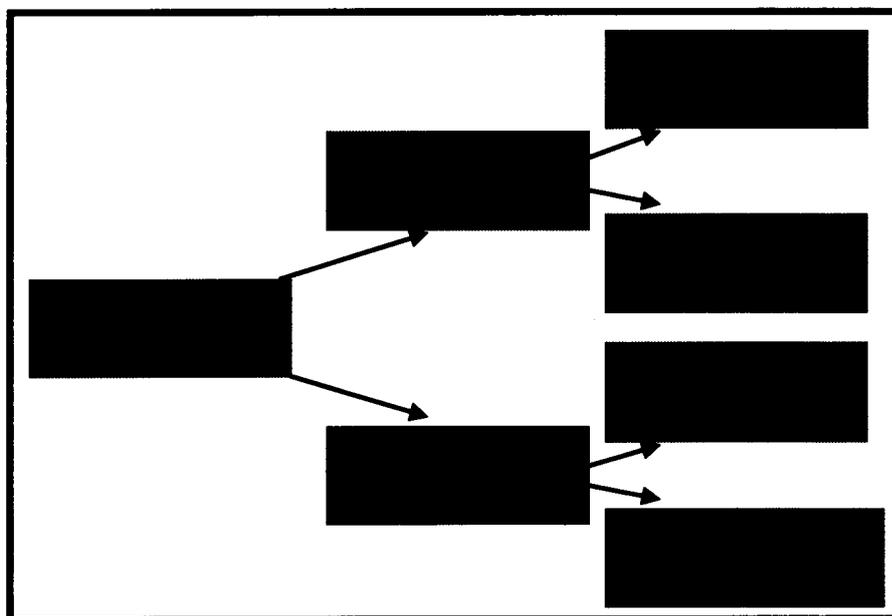


Figure I. 8 : Schéma de fractionnement multiple du suif
(d'après Deffense et Tirtiaux, 1989)

(*P goutte* : point de goutte ; *P trouble* : point de trouble)

Le saindoux

Le fractionnement à sec du saindoux permet l'obtention d'une fraction fluide de qualité supérieure au produit d'origine et utilisable en quantité plus importante dans les margarines (Faur, 1992).

Les huiles de poisson

Il s'agit ici d'un produit bien particulier qui connaît deux applications différentes. En Amérique latine, l'huile de poisson est hydrogénée à un indice d'iode de 115 et ensuite fractionnée pour produire une belle huile fluide d'emploi domestique.

En Europe et aux Etats-Unis, l'huile de poisson est spécialement recherchée pour sa teneur élevée en acides eicosapentaénoïque (EPA) et docosahexaénoïque (DHA) aux propriétés nutritionnelles importantes. L'huile est fractionnée afin d'éliminer les triacylglycérols saturés et produire une huile de bonne tenue au froid. De plus, le fractionnement permet une concentration des acides EPA et DHA dans l'oléine.

3 CRISTALLISATION

La cristallisation des matières grasses a fait l'objet de nombreuses recherches du fait qu'elle joue d'une part un rôle important dans la qualité de certains produits comme le chocolat, les margarines et d'autre part parce qu'elle intervient dans le procédé de fractionnement.

La cristallisation, que ce soit du saccharose, de matière grasse ou de produits chimiques, est une opération unitaire largement utilisée dans l'industrie. Aussi, les principales lois régissant la cristallisation sont rappelées avant d'aborder les mécanismes spécifiques liés à la cristallisation des matières grasses.

3.1 Théorie de la cristallisation

Ce paragraphe s'inspire des ouvrages suivants : Klein *et al.* (1989, 1994), Timms (1997), Lawler et Dimick (1998) et Bimbenet *et al.* (2002).

Saturation - sursaturation

La cristallisation de composés est un changement d'état physique qui donne lieu à la formation de cristaux de structure régulière et organisée. Pour qu'il y ait cristallisation, il faut que le liquide soit sursaturé. Il convient donc en premier lieu de connaître sa solubilité ou encore la concentration correspondant à la saturation. La concentration de saturation

correspond à la quantité maximale de soluté solide qui peut être dissoute. Cette concentration dépend de la température. Toute solution dont la concentration est supérieure à la saturation (solution sursaturée) évacue le soluté en excès sous forme d'un solide. Lorsque la sursaturation est établie, l'apparition des cristaux se fait dans un laps de temps plus ou moins long appelé temps d'induction ou temps de latence.

La sursaturation est une notion primordiale de la cristallisation car elle est nécessaire d'une part à la formation des cristaux et d'autre part à leur croissance. Elle peut être obtenue en augmentant la concentration ou en abaissant la température. Dans le cas du fractionnement des matières grasses, on amène la matière grasse préalablement fondue en état de sursaturation par refroidissement. L'observation de la courbe de saturation ou de solubilité (figure I. 9) permet de comprendre le phénomène. A droite de la courbe de saturation, la cristallisation est impossible. A gauche de cette droite, la solution est sursaturée.

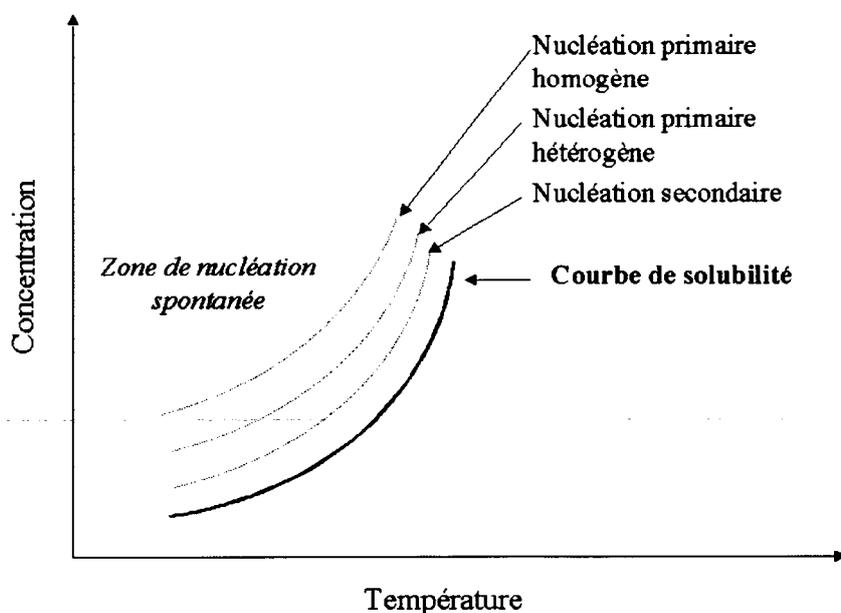


Figure I. 9 : Diagramme de saturation-sursaturation au cours d'une cristallisation obtenue par abaissement de la température

Nucléation

Elle ne se produit que si le niveau de sursaturation correspondant au phénomène est dépassé. Des agrégats, appelés embryons, se forment par suite de chocs interparticulaires. Ces embryons ne sont pas stables et peuvent se décomposer à nouveau. S'ils atteignent une taille suffisante appelée taille critique, ils forment des nucléi. Plus la sursaturation est élevée et plus la taille critique est petite.

Le processus de formation de ces germes met en jeu une certaine énergie appelée énergie libre d'activation. L'assemblage de deux molécules met en jeu des forces opposées. D'une part il y a dissipation d'énergie lors du changement d'état ce qui favorise la cristallisation et d'autre part de l'énergie est requise pour augmenter la surface et compenser l'augmentation de tension superficielle. Aussi un nucléus stable est formé si la chaleur de cristallisation est plus grande que l'énergie requise pour compenser l'augmentation de tension superficielle.

En cristallisation industrielle, la nucléation en solution est l'étape qu'il conviendra de bien maîtriser si l'on souhaite prévoir et contrôler la granulométrie du produit cristallisé. Il est donc essentiel de connaître les différents types de mécanismes rencontrés.

On distingue deux grandes zones de nucléation (primaire et secondaire) qui délimitent plusieurs zones sur le diagramme de sursaturation (figure I. 9). La nucléation primaire dite spontanée correspond à la formation de cristaux très fins. Elle est dite homogène si l'apparition des germes se fait dans un milieu où il n'existe encore aucun cristal de la phase. Elle ne nécessite aucune phase solide, le germe se formant en un endroit quelconque de la solution. Elle est dite hétérogène si elle est initiée ou catalysée par la présence de substances étrangères à l'espèce qui cristallise ; le germe apparaît alors sur les parois ou alors sur des particules diverses (poussières, impuretés) et qui peuvent aussi être apportées par ensemencement. C'est probablement ce mécanisme de nucléation hétérogène qui entraîne dans la majorité des cas l'apparition spontanée des premiers cristaux. En effet, il est relativement difficile d'éviter la présence de poussières ou de particules résiduelles et l'agitation elle-même entraîne la formation de bulles de gaz. La nucléation secondaire n'intervient que si des cristaux déjà formés sont présents. Ce sont les cristaux déjà formés qui en génèrent de nouveaux par brisure du fait de l'agitation ou par choc contre la paroi du cristalliseur. Elle intervient à un niveau de sursaturation plus faible. Ce phénomène de nucléation secondaire est très important car il limite la capacité de maîtrise du nombre de germes cristallins en grossissement et donc leur taille finale.

Entre la courbe de saturation et celle de la nucléation secondaire, il ne peut y avoir que croissance de cristaux.

Croissance

La croissance des nucléi et des cristaux se fait par agrégation de molécules sur la surface du cristal existant. Le taux de croissance est directement proportionnel à la sursaturation et diminue avec l'augmentation de la viscosité qui ralentit la diffusion moléculaire.

Un sursaturation faible laisse le temps aux molécules de se réarranger correctement dans l'agrégat. Lorsqu'elle est plus élevée, elle entraîne une cristallisation plus rapide à condition que l'augmentation de viscosité ne limite pas trop la mobilité des molécules. Les cristaux

contiennent alors plus de défauts puisque la molécule n'a pas le temps suffisant pour prendre sa position naturelle dans le cristal qu'une autre vient se fixer.

Divers paramètres influencent la croissance des cristaux. Il s'agit de :

✓ la sursaturation qui est l'agent moteur de la cristallisation. Elle doit être suffisante mais pas trop élevée car le risque de nucléation secondaire est alors accru.

✓ l'agitation dont le rôle est d'assurer une diffusion des molécules entre la solution et les cristaux en croissance, d'assurer de bons transferts de chaleur, ainsi que le maintien des cristaux en suspension. Toutefois, l'agitation peut entraîner aux extrémités des pales de l'agitateur des contraintes de cisaillement induisant une nucléation secondaire.

✓ la viscosité de la solution qui limite quant à elle fortement la vitesse de croissance des cristaux.

✓ la température qui intervient à plusieurs niveaux dont la solubilité du soluté à cristalliser.

✓ enfin, la présence d'impuretés qui peut jouer un rôle sur la nucléation secondaire et modifier la forme de cristaux.

3.2 Polymorphisme et intersolubilité des matières grasses

Lors de la cristallisation des matières grasses, plusieurs phénomènes entrent en jeu. En effet, les triacylglycérols cristallisent sous plusieurs formes polymorphes. Dans ce paragraphe, sont présentés le polymorphisme cristallin des triacylglycérols, les transitions polymorphiques et pour finir l'intersolubilité des triacylglycérols d'un mélange.

Polymorphisme cristallin des triacylglycérols (d'après Lawler et Dimick, 1998 et Sato *et al.*, 1999)

Une des principales propriétés des triacylglycérols est leur faculté à cristalliser sous plusieurs formes cristallines ayant des points de fusion différents. La notion de polymorphisme cristallin a été proposée par Duffy (1853) pour expliquer pourquoi des triacylglycérols purifiés de graisse de mouton présentent plusieurs points de fusion. Le polymorphisme des matières grasses a ensuite été clairement démontré par des études de diffraction des rayons X.

Différents empilements cristallins sont possibles, les plus courants correspondant aux formes α , β' et β . Cette notation est basée sur le type de l'unité de répétition que l'on nomme sous-cellule cristalline impliquée dans la structure de la variété considérée. La forme α correspond à un empilement de type hexagonal. Dans la forme β' , les molécules adoptent l'allure d'arêtes de poisson sous un réseau orthorhombique perpendiculaire. La forme β est caractérisée quant à elle par un empilement de type triclinique parallèle (figure I. 10).

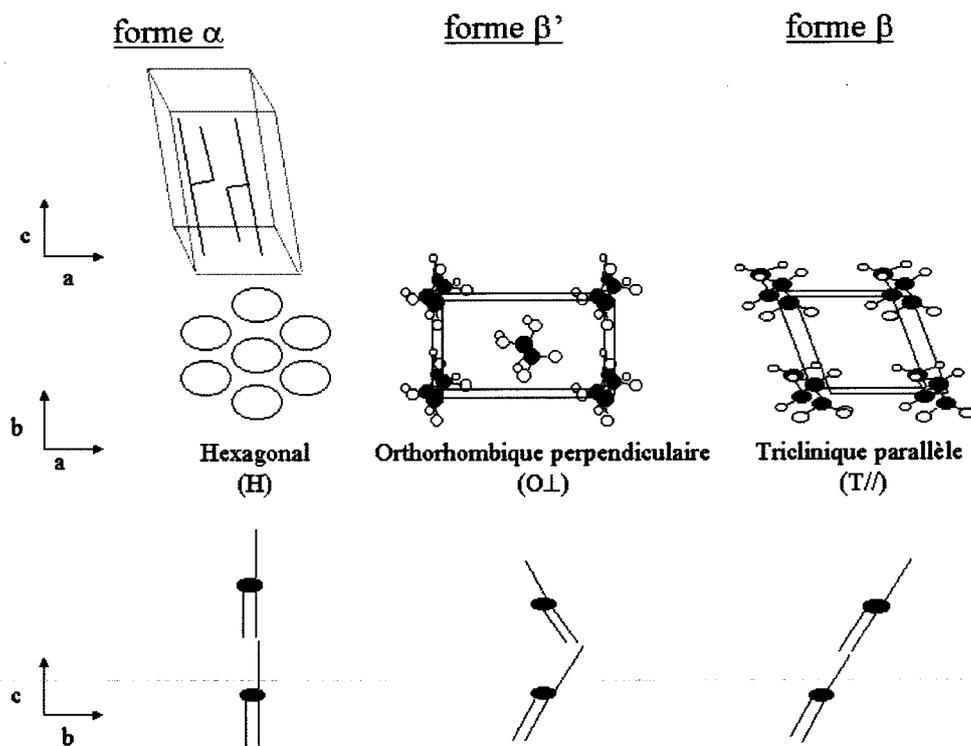


Figure I. 10 : Différentes possibilités d'arrangement latéral des molécules de triacylgcérols

Lorsque l'on considère l'agencement successif des couches de triacylgcérols, il est possible d'observer des empilements en double couche ou en triple couche (figure I. 11).

La diffraction des rayons X qui enregistre l'intensité diffractée par un échantillon en fonction de l'incidence du faisceau par rapport aux plans d'organisation des molécules ou des atomes permet d'identifier les variétés cristallines grâce à la présence de deux groupes de raies qui constituent les signatures de l'existence de telle ou telle variété. Aux grands angles, une série de pics de diffraction à laquelle correspond une série de petites distances reflète l'organisation latérale des chaînes d'acides gras dans la sous-cellule. Aux petits angles on observe une autre série de pics de diffraction représentative de l'empilement longitudinal des molécules (Ollivon et Adenier, 2003).

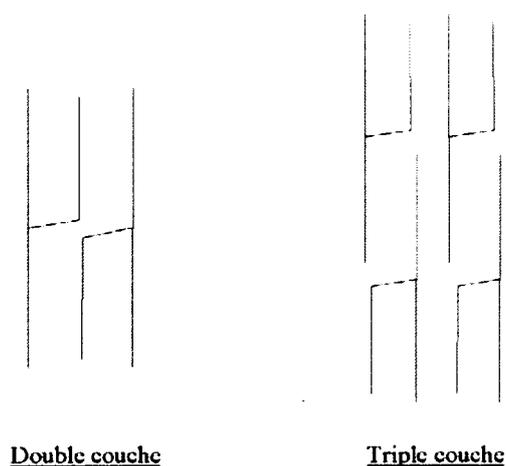


Figure I. 11 : Différentes possibilités d'arrangement longitudinal des molécules de triacylglycérols

Transitions polymorphiques (d'après Marangoni, 2002)

D'un point de vue thermodynamique, la forme β est la plus stable avec un point de fusion plus élevé et la forme α la moins stable. C'est aussi celle qui cristallise le plus vite car son énergie d'activation est plus petite. Les trois formes sont cristallisées directement à partir du liquide selon les conditions de refroidissement. Pour une vitesse de refroidissement rapide, seule la forme α cristallise. Un refroidissement plus lent permet l'apparition de la forme β' ou β .

Les transformations à l'état solide vont de la forme la moins stable à la forme la plus stable. A la différence de la transition solide/liquide qui est réversible, les transitions à l'état solide sont quant à elles irréversibles. Les transitions de phase des formes polymorphes des triacylglycérols sont représentées sur la figure I. 12.

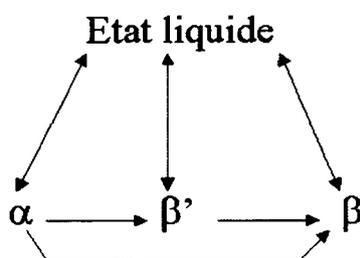


Figure I. 12 : Transitions de phases des différentes formes polymorphes des triacylglycérols

Les propriétés rhéologiques des graisses cristallisées sont dépendantes de la forme cristalline obtenue et des transitions de phases. A titre d'exemple, la forme β' est la forme la plus recherchée pour la production de margarines. En effet, la forme β , aux cristaux de grande

taille et durs, peut produire des défauts sensoriels comme la sensation de sable en bouche (Sato, 1999). Un autre exemple largement connu est celui du beurre de cacao dont les triacylglycérols cristallisent sous plusieurs formes polymorphes dont les formes V et VI qui sont de type β , la dernière étant la forme la plus stable. Le procédé de tempérage du chocolat consiste à cristalliser préférentiellement le beurre de cacao en forme V dont le point de fusion est d'environ 33-34°C car c'est elle qui permet une libération optimale de l'arôme en bouche. Au cours de son stockage, du fait des fluctuations de température, une transition de la forme V à la forme VI est associée au phénomène de blanchiment gras (Ollivon et Adenier, 2003). Le saindoux à l'état naturel a une structure granuleuse du fait de sa cristallisation en β due à une large proportion d'acide palmitique en position *sn*-2 (60%). Par interestérification, cette proportion est diminuée à 24%. Le saindoux cristallise alors en β' ce qui permet de résoudre son défaut de texture (Rousseau et Marangoni, 1998).

Intersolubilité des triacylglycérols d'un mélange

Les triacylglycérols constitutifs des graisses diffèrent de par la longueur des chaînes d'acides gras, leur insaturation et la position des acides gras sur le glycérol. Suivant leur structure chimique, et leur forme polymorphe, certains triacylglycérols vont former des co-cristaux, ils sont alors miscibles. Tandis que certains triacylglycérols vont cristalliser séparément, ils sont alors non miscibles.

L'étude des diagrammes de phases binaires et ternaires des triacylglycérols a permis de comprendre les phénomènes d'intersolubilité. En effet, ils sont le reflet direct des compatibilités des espèces dans les différents états. Le cas des systèmes binaires PPP/PSP et PPP/POO* est utilisé comme exemple (Gibon, 1984). PPP et PSP sont des triacylglycérols similaires. Ils diffèrent par une seule chaîne grasse qui comprend deux carbones de plus. PPP et POO diffèrent quant à eux par deux chaînes grasses qui comprennent chacune deux carbones de plus et une double liaison. Aussi, ils possèdent un point de fusion très différents. L'analyse du diagramme de phase PPP/PSP permet de conclure à la formation de co-cristaux dans la forme β' . Ces deux triacylglycérols sont donc miscibles dans cette forme. PPP et POO sont quant à eux peu miscibles dans leur forme la plus stable β . En revanche, ils sont miscibles dans les formes polymorphes instables. Aussi, la vitesse de refroidissement, en influençant la nature des formes polymorphes cristallisées, a un effet sur l'intersolubilité des triacylglycérols.

Une matière grasse est un mélange de 10 à plusieurs centaines de triacylglycérols. Le beurre contient quant à lui plus de 1000 triacylglycérols. Aussi, l'approche consistant à décrire ce système comme un diagramme de phase est irréalisable (Rousset, 2002).

* P : acide palmitique (C16 :0), S : acide stéarique (C18 :0), O : acide oléique (C18 :1)

3.3 Modélisation de la cinétique de cristallisation des matières grasses

Si les propriétés statiques des matières grasses ont largement été étudiées (polymorphisme, morphologie des cristaux, comportement de phase de mélanges), la connaissance de la cinétique de cristallisation et des transformations des formes polymorphes est également importante puisqu'elle est à la base du contrôle des procédés dans lesquels elle intervient. La cristallisation peut être suivie à partir de l'évolution de la teneur en solide par résonance magnétique nucléaire (RMN) (Wright *et al.*, 2000a ; Wright *et al.*, 2000b ; Campos *et al.*, 2002 ; Wright et Marangoni, 2002 ; Singh *et al.*, 2004), ou encore du flux de chaleur dégagé lié à la cristallisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Foubert *et al.*, 2002 ; Foubert *et al.*, 2003b). Des mesures de turbidité (Wright *et al.*, 2000b), de viscosité (Breitschuh et Windhab, 1998 ; Chen *et al.*, 2002), des techniques de diffusion de lumière (Wright *et al.*, 2000b ; Toro-Vasquez *et al.*, 2002) ou la microscopie à lumière polarisée (Wright *et al.*, 2000b ; Martini et Herrera, 2002) sont également utilisées. Les transitions de formes polymorphes sont quant à elles suivies par diffraction des rayons X (Sato *et al.*, 1999).

Ces dernières années, plusieurs articles sont parus sur la modélisation de la cristallisation en conditions isothermes. Foubert *et al.* (2003a) discutent les différents modèles utilisés et la détermination de la cinétique de cristallisation par des techniques expérimentales telles que la résonance magnétique nucléaire et la calorimétrie différentielle à balayage. L'ajustement des données expérimentales à ces modèles permet la détermination des paramètres cinétiques donnant ainsi des informations sur le déroulement de la cristallisation.

Le modèle le plus utilisé pour décrire la cristallisation en isotherme est le modèle d'Avrami développé dans les années 1940 (Avrami, 1940). L'équation est la suivante :

$$f(t) = a (1 - e^{-kt^n}) \quad (1)$$

avec f : - quantité de cristaux (%) dans le cas d'une mesure par RMN

- quantité de chaleur dégagée ($J.g^{-1}$) dans le cas d'une mesure par DSC

a : valeur de f pour t infini. Il s'agit de la teneur en solide finale ou la chaleur latente de cristallisation

k : constante de vitesse (constante d'Avrami) qui dépend de la nucléation et du taux de croissance (sec^{-1})

n : exposant d'Avrami qui dépend du type de nucléation et de la morphologie des cristaux

Plusieurs auteurs ont utilisé le modèle d'Avrami pour étudier la cinétique de cristallisation (Wright *et al.*, 2000a ; Campos *et al.*, 2002 ; Wright et Marangoni, 2002 ; Singh *et al.*, 2004).

Vanhoutte *et al.* (2003) ont ajusté ses courbes de cristallisation au modèle de Gompertz dont l'équation est la suivante :

$$f(t) = a \exp\left(-\exp\left(\frac{\mu e}{a}(\lambda - t) + 1\right)\right) \quad (2)$$

avec μ : taux de croissance ($\text{J.g}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ ou $\%.\text{sec}^{-1}$)
 λ : temps d'induction (sec)

Foubert *et al.* (2002) ont développé un autre modèle dans lequel la cristallisation est la combinaison d'une réaction de premier ordre et d'une réaction inverse d'ordre n. On a alors :

$$\frac{dh}{dt} = K (h^n - h) \quad h(0) = \frac{a - f(0)}{a} \quad (3)$$

avec h : pourcentage de matière grasse restant à cristalliser
 K : constante de vitesse (temps^{-1})

La solution algébrique de cette équation est la suivante :

$$h = (1 + ((1-x)^{1-n} - 1) \times e^{-(1-n) K(t-t_{\text{ind}_x})})^{\frac{1}{1-n}} \quad (4)$$

avec t_{ind_x} : temps nécessaire pour obtenir x% de cristallisation

Ils ont montré que ce modèle appelé modèle de Foubert est plus adapté que les modèles d'Avrami et de Gompertz pour décrire la cinétique de cristallisation du beurre de cacao.

L'utilisation successive de deux équations de Gompertz ou de Foubert permet la modélisation d'une cristallisation où deux étapes sont identifiées (Vanhoutte, 2002 ; Foubert *et al.*, 2003a). Ces derniers soulignent le fait qu'un modèle capable de prendre en compte la force de cisaillement et une cristallisation dans des conditions non isothermes serait intéressant dans l'industrie des corps gras puisque la majorité des procédés sont non isothermes.

4 CONDUITE DU PROCÉDÉ DE FRACTIONNEMENT À SEC

4.1 Conduite de l'étape de cristallisation

Après fonte de la matière grasse par chauffage, la graisse à l'état liquide est refroidie jusqu'à sursaturation afin d'initier la cristallisation suite à laquelle s'opère la phase de croissance des nucléi.

Durant tout le processus de cristallisation, se produisent des transferts de chaleur entre la source froide et la masse en cristallisation. La chaleur à évacuer provient de l'énergie dégagée par la cristallisation et de la nécessité de poursuivre le refroidissement. Il est essentiel que la température soit la plus homogène possible pour qu'il n'y ait pas de zones avec formation intempestive de cristaux. Pour cela, une agitation efficace est maintenue mais sans être trop violente pour ne pas abîmer les cristaux en formation. Par ailleurs, pour avoir une température homogène dans la masse et éviter des zones trop froides au bord de la paroi un faible écart de température est maintenu entre la paroi et le fluide même si ce paramètre réduit la rapidité du transfert. Le transfert de chaleur devient alors le paramètre limitant de la cristallisation (Bimbenet *et al.*, 2002).

De ce fait, les cristalliseurs sont conçus pour des faibles vitesses de refroidissement. Des vitesses de refroidissement de 1 à 3°C/h sont courantes (Timms, 1997). A l'échelle pilote, un simple réacteur à double enveloppe présente une capacité de refroidissement adéquate. Le problème est tout à fait différent pour des cristalliseurs industriels (5-50 tonnes) qui doivent être conçus afin d'appliquer ces vitesses de refroidissement de façon homogène dans le réacteur sans avoir recours à une agitation trop élevée préjudiciable à la cristallisation.

Les trois types de cristalliseurs les plus courants sont représentés sur la figure I. 13. Ils diffèrent de par leur système de refroidissement et d'agitation. Le cristalliseur de type I comprend des serpentins de refroidissement sur les parois et un agitateur à pales. Le système de refroidissement du cristalliseur de type II est constitué de doubles parois concentriques contenant le liquide de refroidissement. Les espaces contenant la matière grasse sont maintenus agités. Le type III comporte des spirales de refroidissement horizontales entre lesquelles sont disposés des agitateurs à pales. Weber *et al.* (1998) ont conçu un nouveau type de cristalliseur qui permet d'augmenter les transferts de chaleur et ainsi d'accélérer la cristallisation tout en évitant un sur-refroidissement important.

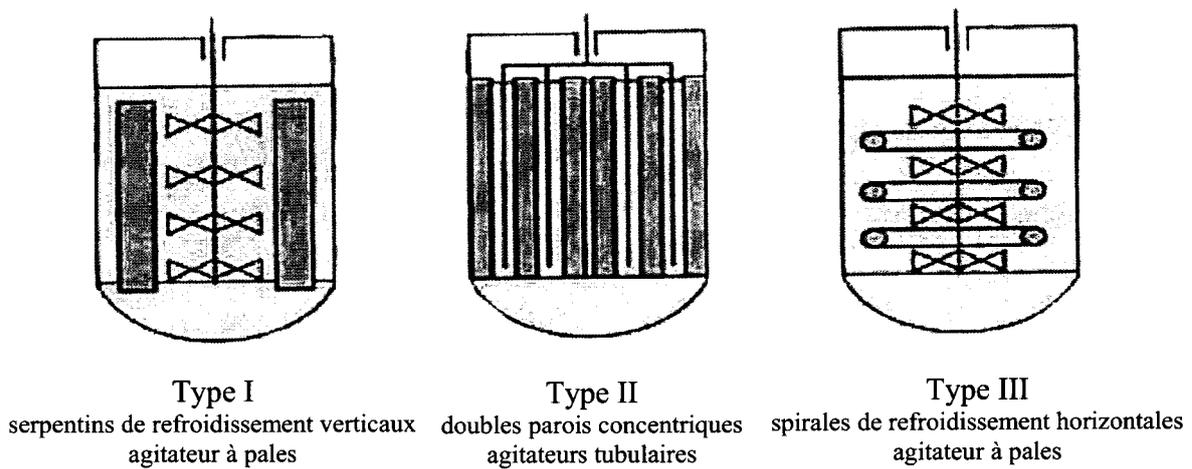


Figure I. 13 : Types de cristalliseurs conventionnels
(d'après Weber *et al.*, 1998)

Industriellement, il y a deux modes de conduite du procédé. L'un est basé sur le refroidissement de la matière grasse au travers d'un programme d'évolution de la température de l'eau de refroidissement en respectant les temps de séjour requis à certaines températures pour contrôler le taux de nucléation, la taille des cristaux et la quantité d'huile occluse dans ces cristaux. L'autre mode de conduite est basé sur le maintien d'une différence de température entre la matière grasse et l'eau de refroidissement. Un exemple des courbes de refroidissement est représenté sur la figure I. 14.

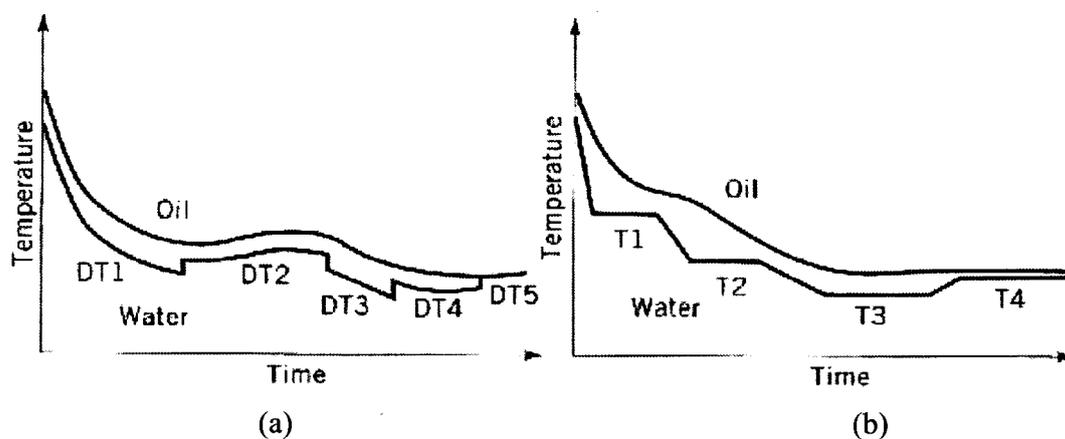


Figure I. 14 : Représentation schématique de courbes de refroidissement
de la matière grasse et de l'eau de refroidissement

- (a) Différence de température entre la matière grasse et l'eau de refroidissement
(b) Programme de température de l'eau de refroidissement
(d'après Krishnamurthy et Kellens, 1996)

4.2 Influence des conditions de refroidissement

La sélectivité du procédé de fractionnement à sec, qui correspond à l'écart de composition entre les deux fractions, dépend d'une part du niveau d'intersolubilité des triacylglycérols qui vont former des cristaux mixtes et d'autre part, de la proportion de phase liquide occluse dans la phase solide (Timms, 1994). La quantité d'oléine occluse est liée à la forme des cristaux plus ou moins faciles à filtrer et à la technique de séparation (Hamm, 1994 ; Timms, 1997) d'où la nécessité d'un bon contrôle des conditions de refroidissement et d'une filtration efficace (Deffense, 1998).

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des conditions de refroidissement (température, vitesse de refroidissement, agitation) sur la cristallisation des matières grasses. Ces travaux montrent qu'elles ont un effet sur :

- ✓ le polymorphisme cristallin

Campos *et al.* (2002) ainsi que Chen *et al.* (2002) montrent que la température et la vitesse de refroidissement influencent la nature des formes polymorphes qui cristallisent lors du refroidissement de la matière grasse laitière et de l'huile de palme. Dans l'exemple de la matière grasse laitière, la forme α cristallise lors d'un refroidissement à la vitesse de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tandis que la forme β est obtenue à $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Campos *et al.*, 2002).

- ✓ le taux de nucléation et de croissance

L'influence des conditions de refroidissement sur la cinétique de cristallisation a été étudiée par plusieurs auteurs et principalement sur la matière grasse laitière. Le nombre de nucléi augmente avec l'agitation (Grall et Hartel, 1992), la vitesse de refroidissement (Herrera et Hartel, 2000b) et pour une température de cristallisation plus basse (Voss *et al.*, 1971 ; Martini et Herrera, 2002). Le taux de croissance des cristaux augmente avec l'agitation (Grall et Hartel, 1992) et lorsque la température diminue (Vanhoutte *et al.*, 2003). Cependant, ce dernier auteur indique qu'en deçà d'une certaine température, il n'augmente plus du fait d'une plus faible mobilité des molécules.

- ✓ le nombre et la taille des cristaux

Deffense (1987) montre qu'un refroidissement lent de la matière grasse laitière permet l'obtention de cristaux plus petits et de taille uniforme et que pour une vitesse plus élevée des agglomérats de cristaux irréguliers sont formés. A l'inverse, Herrera et Hartel (2000b, a) et

Campos *et al.* (2002) concluent pour la même matière grasse que des cristaux plus gros et plus denses sont obtenus pour des vitesses de refroidissement lentes ($0,1$ à $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) tandis qu'un refroidissement à vitesse élevée ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) permet l'obtention de cristaux de taille plus homogène (Herrera et Hartel, 2000a). La diminution de la taille des cristaux pour un refroidissement rapide a également été soulignée dans les travaux de Wang et Lin (1995) sur le saindoux.

Le refroidissement de la matière grasse laitière à des températures basses entraîne également la formation de cristaux plus petits (Herrera et Hartel, 2000a). Zaliha *et al.* (2004) obtiennent quant à eux un résultat inverse sur l'huile de palme.

L'agitation a également un effet sur la taille des cristaux. Wang et Lin (1995) montrent en effet que les cristaux de saindoux sont plus petits avec une vitesse d'agitation de $15,7 \text{ rad}\cdot\text{sec}^{-1}$ plutôt qu'à $5,2 \text{ rad}\cdot\text{sec}^{-1}$.

Voss *et al.* (1971) font le lien entre la température de refroidissement, le nombre de nucléi et la taille des cristaux. Ils suggèrent qu'une température trop basse, induit une formation massive de nucléi au détriment de leur croissance.

Ainsi, les conditions de refroidissement ont un impact sur la qualité des cristaux formés et, par voie de conséquence, sur les propriétés de filtration et la qualité des fractions.

✓ Propriétés de filtration

Plusieurs auteurs soulignent que la taille des cristaux formés, qui peut varier considérablement (1 à $1000 \mu\text{m}$) (Van Putte et Bakker, 1987) a une influence sur les propriétés de filtration. Van Putte et Bakker (1987) ainsi que Zaliha *et al.* (2004) indiquent que de gros cristaux piègent moins d'oléine. Deffense (1998) relie les propriétés de filtration au nombre de nucléi et à la vitesse de refroidissement. Il indique qu'un refroidissement lent permet l'obtention d'un petit nombre de nucléi et ainsi de cristaux de taille homogène qui permettent une bonne filtration sans qu'aucun mécanisme ne soit explicité. Black (1975) montre également que de gros cristaux obtenus dans des conditions de refroidissement et d'agitation lentes sont facilement filtrables.

Wang et Lin (1995) remarquent quant à eux que la filtration, de plus en plus difficile pour des vitesses d'agitation élevées, est corrélée à l'augmentation du rendement en stéarine sans pour autant faire le lien avec la taille des cristaux dont ils observent une diminution.

Enfin, Timms (1997) souligne qu'un refroidissement rapide conduit à la formation d'un grand nombre de nucléi induisant un nombre important de cristaux hétérogènes et difficiles à séparer. Selon cet auteur, une cristallisation bien conduite doit s'opérer par un refroidissement lent et générer des cristaux larges, uniformes menant à une séparation efficace.

✓ Caractéristiques des fractions

On trouve une littérature abondante sur l'impact des conditions de refroidissement sur les propriétés des fractions souvent limitée à la matière grasse laitière et à l'huile de palme. Fouad *et al.* (1990) montrent que le fractionnement à différentes températures de la matière grasse laitière n'a pas d'effet sur le rendement et les propriétés des fractions générées. Un certain nombre de travaux fait pourtant état de modifications des fractions en fonction de la température pour cette matière grasse (Amer *et al.*, 1985 ; Vanhoutte *et al.*, 2002) ainsi que pour l'huile de palme (Hasmadi *et al.*, 2002 ; Zaliha *et al.*, 2004).

Deffense (1987) montre que le rendement et le point de fusion de la stéarine sont largement modifiés par la vitesse de refroidissement alors que Schaap et Rutten (1976) ne relèvent pas de différences significatives entre 0,01 et 1°C.min⁻¹.

D'après Vanhoutte *et al.* (2002), la vitesse d'agitation (de 1,6 à 5,2 rad.sec⁻¹) ne semble pas avoir d'effet sur les caractéristiques des fractions. Hasmadi *et al.* (2002) arrivent aux mêmes conclusions sur le type d'agitateur.

Ces résultats qui semblent parfois contradictoires montrent surtout que les conditions dans lesquelles sont menés les essais sont déterminantes (domaine expérimental étudié, type de cristalliseur et d'agitateur).

Si ces différents travaux montrent l'importance des conditions de refroidissement, les mécanismes sous-jacents ne sont pas toujours clairement explicités. Aussi, est-il difficile de faire la part des choses et de hiérarchiser les effets des différentes variables de contrôle, conditions pourtant nécessaire pour une conduite rationnelle du procédé de fractionnement à sec.

4.3 Influence de la qualité de la matière première

Le fractionnement, en tant que procédé physique, n'a pas les mêmes exigences de qualité d'huile que d'autres procédés de modification telle que l'hydrogénation ou l'interestérification. Selon les besoins, on peut fractionner de l'huile brute, semi-raffinée ou entièrement raffinée. A titre d'exemple, l'huile de palme est fractionnée brute ou complètement raffinée selon les applications des fractions. En revanche, la matière grasse laitière est fractionnée à l'état brute ce qui lui permet de conserver sa spécificité gustative (Kellens, 1998). Il ne faut quand même pas oublier qu'un excès de certains composants peut modifier leur comportement à la cristallisation. Wright *et al.* (2000a) ont montré que les diacylglycérols retardent ou avancent la cristallisation en fonction de leur miscibilité aux autres triacylglycérols. D'autres composants, comme les cires l'accélèrent au contraire et sont la cause de malformations de cristaux au point d'entraver la filtration. La présence

d'impuretés solides, d'eau, de savons, de protéines et de phospholipides peut également fausser le processus de cristallisation et par voie de conséquence la filtration (Kellens, 1998).

4.4 Techniques séparatives

Filtration sous vide

Deux technologies existent : le filtre à tambour rotatif et le filtre à bande.

Le filtre à tambour est un filtre rotatif soumis au vide (figure I. 15). La suspension cristalline est introduite dans un container dans lequel un cylindre rotatif supportant le média de filtration est partiellement immergé. Le vide est appliqué à l'intérieur du cylindre. La stéarine se dépose alors sur la toile filtrante puis est raclée.

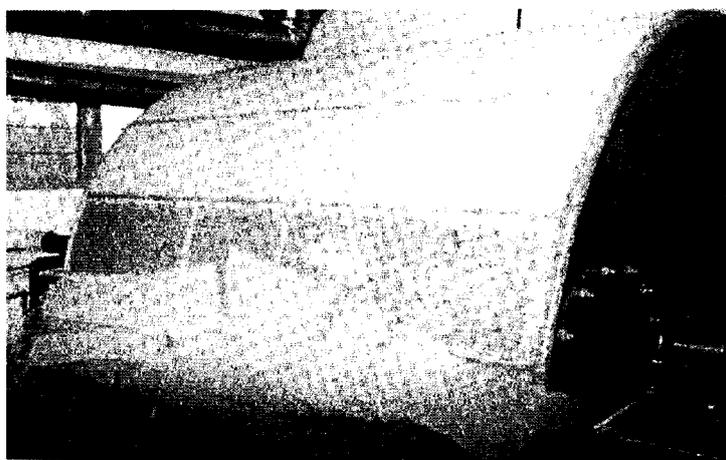


Figure I. 15 : Filtre à tambour rotatif
(d'après Kellens, 2000)

Le filtre à bande appelé filtre Florentine, introduit dans les années 1970, consiste en une bande en acier inoxydable mobile soumise au vide (figure I. 16). L'oléine est aspirée en continu sous le filtre et la stéarine est récoltée grâce à des racleurs intégrés. Un conditionnement d'air permet d'assurer, lorsque cela est nécessaire, un conditionnement thermique lors de la filtration.

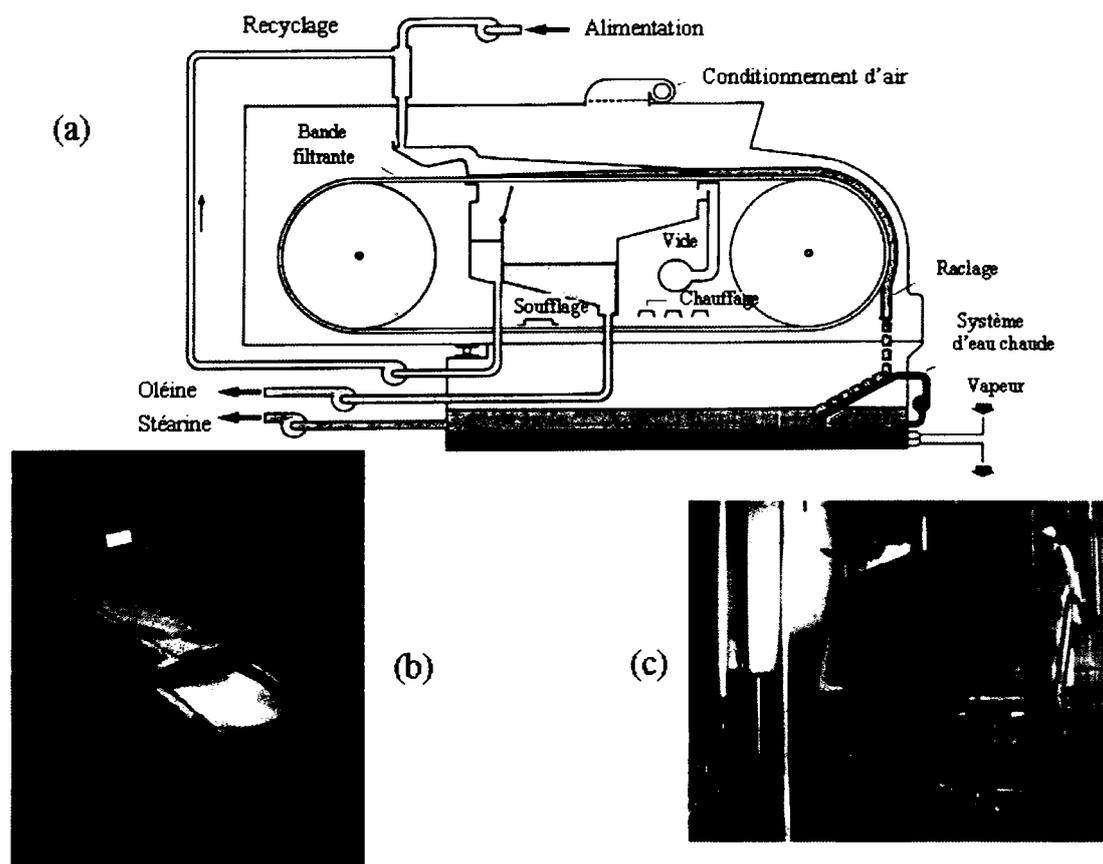


Figure I. 16 : Filtration à bande (a) Représentation schématique
 (b) Filtre à bande (c) Filtre à bande avec conditionnement d'air
 (d'après Fractionnement Tirtiaux)

Filtre presse à membranes

Une photographie de filtre presse à membranes, introduit dans les années 1980, est représentée sur la figure I. 17 (a). Il est constitué de plaques munies de membranes qu'il est possible de gonfler via l'injection d'air comprimé ou d'azote dans le cas du système pneumatique, ou par compactage à l'eau ou l'oléine dans le cas du système hydraulique. Dans les procédés classiques de fractionnement, un filtre pneumatique qui fonctionne à 4-8 bars est généralement suffisant. Dans la fabrication des produits spéciaux tels que les produits alternatifs au beurre de cacao, des filtres hydrauliques pouvant travailler jusqu'à 30 bars sont souvent utilisés (Kellens, 1998). L'huile cristallisée est d'abord pompée dans le filtre à une pression de 1 à 1,5 bar (Deffense, 2000) et une partie de l'oléine est évacuée (figure I. 17 (b)). Le compactage est alors réalisé par gonflage des membranes à l'aide du gaz ou du liquide à une pression de 4 à 6 bars (Deffense, 1998) (figure I. 17 (c)). L'oléine de compactage est alors évacuée. Le filtre est ouvert et les gâteaux de stéarine tombent par gravité (figure I. 17 (d)).

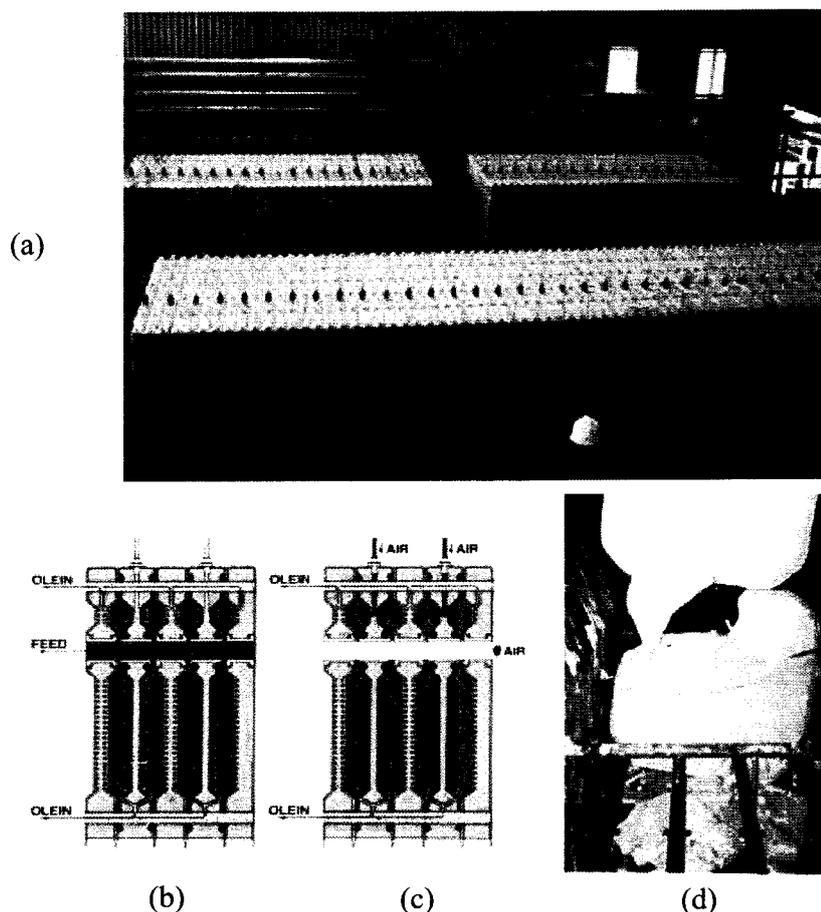


Figure I. 17 : Filtre presse à membranes (a) Photographie d'un filtre presse à membranes (b) Représentation schématique de l'étape de filtration (c) Représentation schématique de l'étape de compactage (d) Libération des gâteaux de stéarine (d'après Fractionnement Tirtiaux)

Comparaison de l'efficacité de la filtration sous vide et sous pression

Par rapport aux filtres sous vide, le filtre presse permet une meilleure séparation des phases liquide et solide et donc l'obtention d'une stéarine plus saturée. Hamm (1994) et Deffense (1998) indiquent que le pourcentage de phase liquide dans le gâteau de stéarine passe de 60-70% avec un filtre sous vide à 40-45% avec un filtre presse à membranes pneumatique. Le rendement en oléine est augmenté. Kellens (1998) précise que lors du fractionnement de l'huile de palme, le rendement en oléine est passé de 70 à 80%. Bien que son coût est plus élevé et son utilisation moins aisée, les temps de filtration sont moins longs et la consommation en énergie est plus faible. Le choix entre les deux systèmes de filtration est fonction de la qualité désirée. Aussi, lors du fractionnement de l'huile de palme, pour lequel le meilleur rendement possible en oléine est recherché, le filtre presse est privilégié. Pour la

production de stéarines molles, le filtre sous dépression est généralement utilisé de même que pour la filtration de produits sensibles à l'oxydation du fait de l'absence d'air de soufflage (Kokken, 1991 ; Tirtiaux et Gibon, 1998). Dans certains cas, il n'est pas possible de filtrer sous haute pression en raison d'une structure trop faible des cristaux, la stéarine passant alors au travers des médias de filtration (Kellens, 1998).

Par rapport aux filtres hydrauliques, les filtres pneumatiques présentent l'avantage d'être moins chers et leur efficacité est généralement suffisante si la cristallisation s'est correctement déroulée (Gibon et Tirtiaux, 2002). Les filtres presses hydrauliques sont tout de même nécessaires pour la production de matières grasses particulières comme les analogues de beurre de cacao (Gibon et Tirtiaux, 2002).

Centrifugation

Plusieurs auteurs évoquent la séparation des phases liquides et solides par centrifugation mais très peu d'installations sont à ce jour en service (Illingworth, 2002). La figure I. 18 montre un type de séparateur par centrifugation. Sa taille peut être modifiée en fonction du degré de séparation.

Breeding et Marshall (1995) ont fractionné la matière grasse laitière en utilisant un autre type de séparateur par centrifugation, le filtre centrifuge.

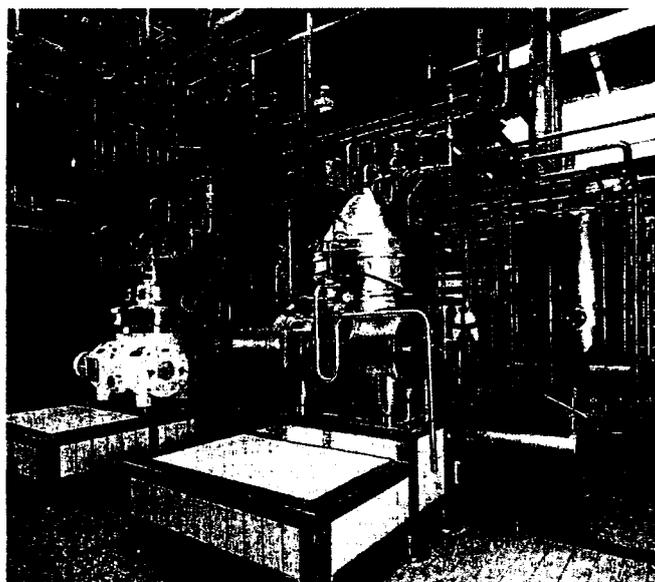


Figure I. 18 : Centrifugeuse (d'après Kellens, 2000)

L'efficacité de la séparation de ces filtres est supérieure à celle du filtre sous vide et parfois légèrement supérieure à celle du filtre presse (Deffense, 2000).

5 AUTRES PROCÉDÉS DE FRACTIONNEMENT

Plusieurs autres techniques de fractionnement sont également utilisées pour le traitement de matières grasses. Le fractionnement en phase solvant consiste en une cristallisation de la matière grasse en mélange dans un solvant ce qui permet de limiter la viscosité et de faciliter la séparation. Le fractionnement en présence de détergent ajouté au moment de la séparation permet d'augmenter la différence de densité entre les cristaux et la phase liquide ce qui autorise une séparation par centrifugation. Cependant, l'emploi de produits chimiques est un frein à leur utilisation et les rend pour certaines applications alimentaires non compétitifs par rapport au procédé de fractionnement à sec.

La possibilité d'utiliser la séparation membranaire pour réaliser un fractionnement a été brevetée en France par Parmentier *et al.* (1993) et appliquée à la matière grasse laitière par Bornaz *et al.* (1995). Les essais ont été conduits jusqu'à des charges de 200 kg et ont ensuite été poursuivis en usine (Diagana *et al.*, 1998). Cependant, cette technique n'est pas encore disponible au niveau industriel (Parmentier, 2000). De plus, si la séparation, qui fait intervenir une discrimination par la taille des molécules et l'interaction molécules/couche filtrante, permet une séparation de la matière grasse laitière du fait de la grande variabilité des chaînes d'acides gras (C4 à C20), elle ne permet pas une séparation des triacylglycérols dont les chaînes d'acides gras varient essentiellement entre C16 et C18 comme les huiles végétales (Fanni et Parmentier, 2000) ou la matière grasse de volaille.

6 FRACTIONNEMENT DE LA MATIÈRE GRASSE DE VOLAILLE

Peu d'études sur le fractionnement de matière grasse de volaille et plus particulièrement de graisse de poulet ont été publiées.

Les premiers essais de fractionnement à sec ont été réalisés par Nagai et Nishikawa (1969) en utilisant des techniques sommaires (cristallisation par stockage à une température de 20°C pendant 48h et filtration sur Büchner) et sans même évoquer les débouchés potentiels pour ces matières grasses technologiquement modifiées.

Catalano (1976) réalise quant à lui un fractionnement en phase solvant. Par cette technique, cet auteur obtient une fraction liquide dont il évoque l'utilisation en tant qu'huile fluide alimentaire. Dans une toute autre optique, cette même technique permet à Lee et Foglia (2000a, b) de produire une fraction enrichie en acides gras monoinsaturés. Ces derniers étant principalement localisés sur la position interne des triacylglycérols, ces auteurs ont utilisé la fraction générée pour la production de lipides structurés contenant des acides gras

monoinsaturés en position interne et des acides gras à chaînes courtes en positions externes à usage diététique.

Quelques valorisations des fractions produites par fractionnement à sec de matière grasse de volaille telles que l'emploi de l'oléine en friture et l'incorporation de stéarine dans des margarines ou comme matière grasse concrète dans quelques formulations alimentaires, sont mentionnées par Ming *et al.* (2002) et Grompone *et al.* (1994), ces derniers étant les seuls à imposer un véritable programme de température lors du refroidissement de la matière grasse.

Les premiers et seuls essais réalisés à l'échelle pilote ont été menés par Mathieu (1989). Cependant, une seule température de fractionnement (20°C) a été utilisée.

Il ressort de cette étude bibliographique que la matière grasse de volaille possède de bonnes qualités nutritionnelles comparativement aux autres graisses animales de par sa composition en acides gras. Ses caractéristiques organoleptiques spécifiques constituent également un atout qui doit être mis en avant. Cependant, sa sensibilité à l'oxydation et surtout sa consistance semi-liquide à température ambiante limitent son champ d'applications. Il serait par conséquent opportun d'identifier des voies technologiques d'amélioration des propriétés physiques de ce minerai mal valorisé à l'heure actuelle.

Le fractionnement à sec est un procédé qui présente les avantages d'être simple à mettre en œuvre et de ne pas utiliser de produits chimiques. Employé pour modifier les propriétés rhéologiques de matières grasses telles l'huile de palme et la matière grasse laitière, il n'est pourtant, à notre connaissance, pas appliqué industriellement à la matière grasse de volaille et seuls quelques travaux sont consultables sur ce sujet.

La littérature montre que les conditions de refroidissement sont déterminantes pour la conduite du procédé de fractionnement mais la justification des itinéraires thermiques retenus est souvent empirique. En effet, les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement explicités même pour les matières grasses couramment fractionnées. Aussi, la conduite et la compréhension du refroidissement à adopter pour fractionner une matière grasse n'est pas triviale et il est difficile d'appréhender l'impact des conditions de refroidissement sur la qualité des fractions générées.

Enfin, cette synthèse bibliographique révèle qu'actuellement, peu de moyens sont disponibles pour le suivi, la maîtrise et la prédiction du procédé de fractionnement. Aussi, comme le soulignent Breitschuh et Windhab (1998), un outil de contrôle en ligne de l'avancement de la réaction et/ou de la qualité des fractions pourrait être particulièrement judicieux.

PARTIE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

1	MATIERES PREMIERES	61
1.1	Origine de la matière première	61
1.2	Caractéristiques de la matière grasse de poulet et variabilité	61
1.2.a	Composition en acides gras, indice d'iode et point de fusion	61
1.2.b	Teneur en eau, indice de peroxydes et acidité libre	62
2	PILOTE DE FRACTIONNEMENT A SEC	62
2.1	Cristalliseur.....	63
2.2	Filtre presse à membrane	65
3	METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ASSOCIEE AU FRACTIONNEMENT A SEC DE LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE	66
3.1	Obtention de la matière grasse de volaille.....	66
3.2	Cristallisation	67
3.2.a	Programme de température	67
3.2.b	Construction du plan d'expériences en réseau de Doehlert	67
3.2.c	Suivi de la formation et de la croissance des cristaux.....	69
3.2.d	Détermination de la cinétique de cristallisation.....	69
3.3	Séparation	70
3.3.a	Filtration	70
3.3.b	Compactage	70
3.3.c	Cinétique de filtration	70
3.3.d	Pesée et échantillonnage.....	70
4	ANALYSES ET MESURES	71
4.1	Viscosité de la matière grasse de volaille	71
4.2	Analyse visuelle des cristaux de matière grasse de volaille	71
4.3	Viscosité de la suspension cristalline en fin de refroidissement	71
4.4	Rendement du procédé.....	71
4.5	Composition en acides gras	71
4.6	Calcul de l'indice d'iode	72
4.7	Régiodistribution interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols.....	72
4.8	Teneur en eau.....	73
4.9	Indice de peroxydes.....	73
4.10	Acidité libre	74
4.11	Comportement thermique par calorimétrie différentielle à balayage.....	74
4.12	Point de fusion	74
4.13	Teneur en solide	74
4.14	Mesures de texture	75
4.15	Tenue au froid	77
4.16	Incertitudes de mesure	78

1 MATIÈRES PREMIÈRES

1.1 Origine de la matière première

Le gras de volaille utilisé est du gras abdominal collecté sur les lignes d'abattage et fourni par la société Crête d'Or Entreprise (Etang Salé, France). Pour les travaux exposés dans ce mémoire, il provient essentiellement de poulets. Aussi, parlerons nous plus précisément de matière grasse de poulet.

1.2 Caractéristiques de la matière grasse de poulet et variabilité

1.2.a Composition en acides gras, indice d'iode et point de fusion

La composition en acides gras, l'indice d'iode et le point de fusion de la matière grasse de poulet ainsi que leur variabilité sont présentés dans le tableau II. 1.

Tableau II. 1 : Composition en acides gras (% massique), indice d'iode et point de fusion de la matière grasse de poulet (n = 7)

	moyenne	écart type
<u>AG saturés</u>	<u>31,6</u>	<u>1,2</u>
C14 : 0	0,6	0,0
C16 : 0	25,1	1,1
C18 : 0	5,9	0,2
<u>AG monoinsaturés</u>	<u>43,8</u>	<u>0,9</u>
C16 : 1	5,6	0,4
C18 : 1	38,2	0,7
<u>AG polyinsaturés</u>	<u>24,8</u>	<u>1,5</u>
C18 : 2	23,4	1,3
C18 : 3	1,4	0,5
II	82,6	2,4
Pf (°C)	26,0	2,8

1.2.b Teneur en eau, indice de peroxydes et acidité libre

La teneur en eau, l'indice de peroxydes et l'acidité libre de la matière grasse de poulet sont présentés dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2 : Teneur en eau, indice de peroxydes et acidité libre de la matière grasse de poulet (n = 5)

	moyenne	écart type
teneur en eau (%)	0,5	0,4
indice de peroxydes (meq d'O ₂ .kg ⁻¹)	4,4	1,2
acidité libre (%)	0,3	0,1

La matière grasse présente une acidité oléique et une teneur en eau faibles et dont les valeurs sont classiques en fonte industrielle de volaille. Par contre, son indice de peroxydes est élevé ($4,4 \pm 1,2$ meq d'O₂.kg⁻¹) alors qu'il ne doit pas dépasser 2,5 meq d'O₂.kg⁻¹ pour une application alimentaire. Cette grandeur n'est pas prise en compte dans le travail qui suit mais il faudra pour des applications ultérieures prendre les précautions nécessaires en utilisant par exemple un procédé de fonte humide et/ou en intégrant des antioxydants lors de la fabrication (Henry, 1987).

La variabilité de la matière grasse de poulet n'est pas négligeable d'un lot à l'autre ce qui a une incidence sur l'opération de cristallisation. Pour pallier ce problème, les résultats de fractionnement qui sont comparés entre eux proviennent d'un même lot de matière première obtenu par fonte d'une importante quantité de gras abdominal.

2 PILOTE DE FRACTIONNEMENT À SEC

Les essais de fractionnement à sec de matière grasse de poulet sont réalisés sur une installation pilote comprenant un cristalliseur et un filtre presse à membrane.

2.1 Cristalliseur

Le cristalliseur, d'une capacité de 2 L, est composé d'un réacteur en verre à double enveloppe relié à un bain d'eau circulant assurant son chauffage et son refroidissement (Fractionnement

Tirtiaux, Fleurus, Belgique). Le réacteur est pourvu d'un agitateur à pales de forme hélicoïdale à vitesse variable.

Un schéma et une photographie du dispositif sont représentés sur les figures II. 1 et II. 2.

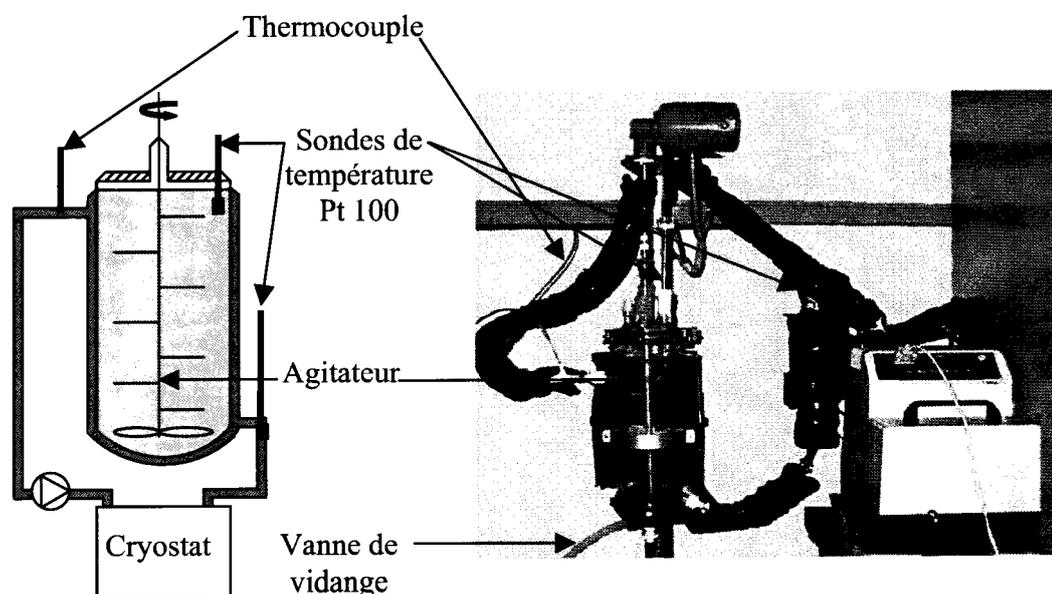


Figure II. 1 : Représentation schématique du cristalliseur

Figure II. 2 : Photographie du cristalliseur

Le contrôle du refroidissement est assuré par la mesure des températures de la matière grasse et de l'eau de refroidissement par des sondes Pt 100 (précision $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) (figures II. 1 et II. 2). Le refroidissement est piloté par le logiciel Citect (Ci Technologies, Pymble, Australie). L'écran de contrôle est représenté sur la figure II. 3. Le logiciel autorise une acquisition toutes les minutes et une visualisation en temps réel des températures ainsi que de la vitesse d'agitation (figure II. 4).

Afin de caractériser les échanges thermiques au cours du refroidissement, deux thermocouples NiCrNi type K (précision $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) sont implantés à la sortie de la double enveloppe et à l'extérieur (figure II. 1 et II. 2). Les acquisitions de température s'effectuent toutes les minutes au moyen d'une centrale d'acquisition ALMEMO 2290-8.

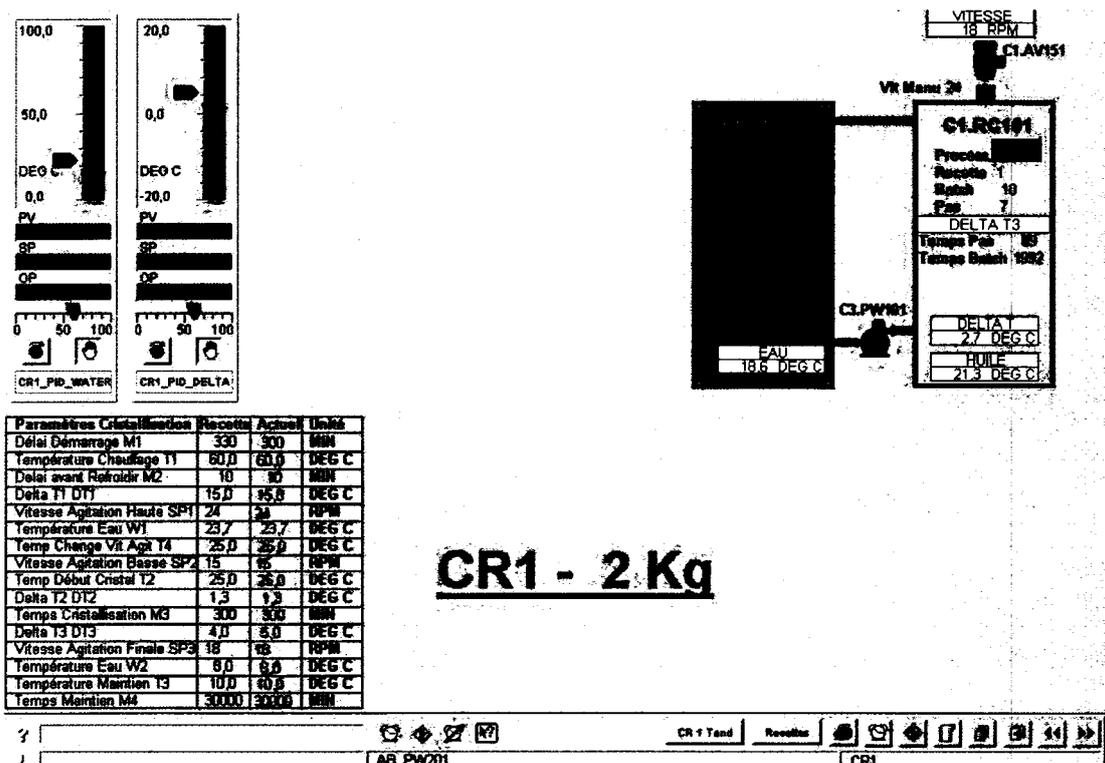


Figure II. 3 : Ecran de contrôle du cristalliseur

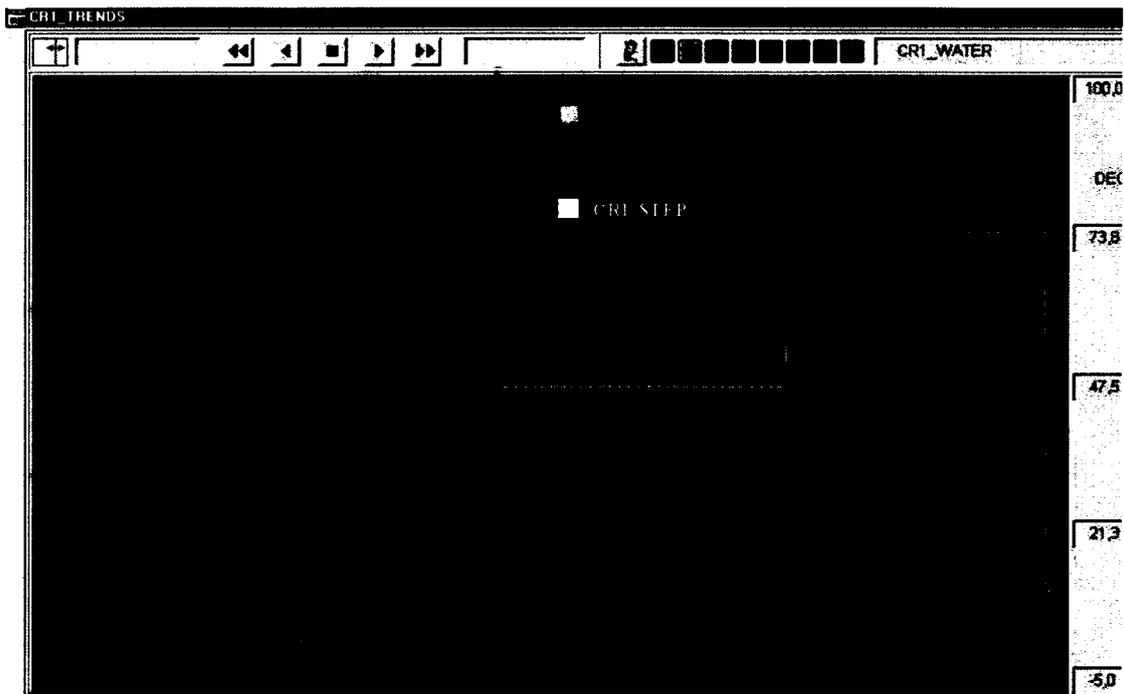


Figure II. 4 : Visualisation de l'évolution des variables de contrôle du pilote au cours du temps

2.2 Filtre presse à membrane

La filtration est réalisée avec un filtre presse à membrane d'une capacité de 1L (Choquet SA, Chauny, France). La séparation comprend deux étapes : une étape de filtration et une étape de compactage.

✓ Filtration

Un schéma et une photographie du filtre presse au cours de l'étape de filtration sont présentés sur les figures II. 5 et II. 6.

La suspension cristalline contenue dans le ballon d'alimentation est introduite sous pression dans la chambre de filtration. Au sein de cette dernière, les particules solides sont retenues par les toiles. Le filtrat (oléine) passe au travers, descend dans le creux des cannelures et parvient à l'extérieur où il est récolté.

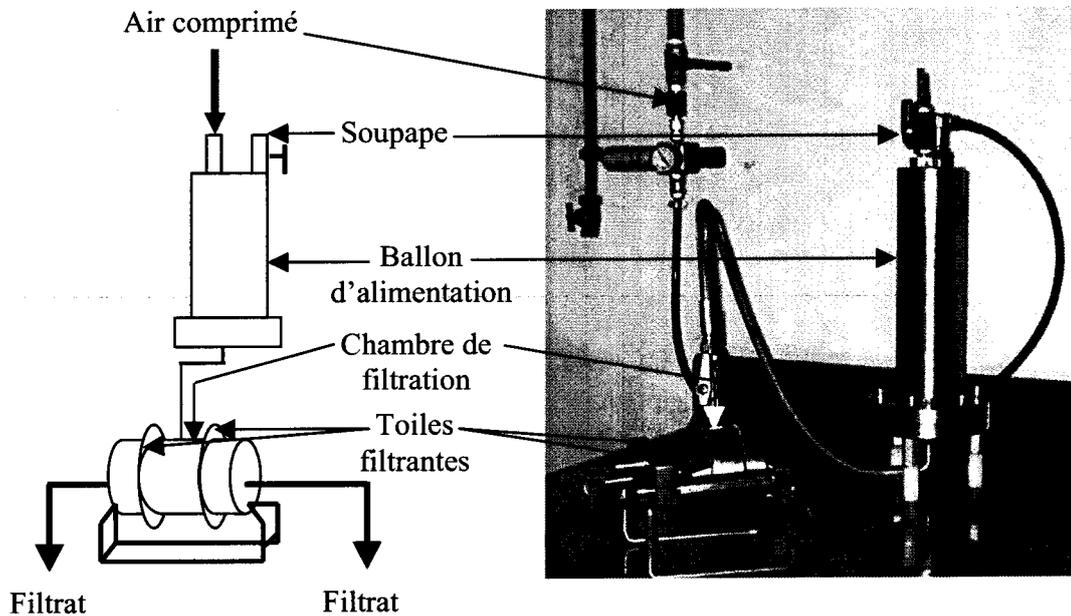


Figure II. 5 : Représentation schématique du filtre presse (étape de filtration)

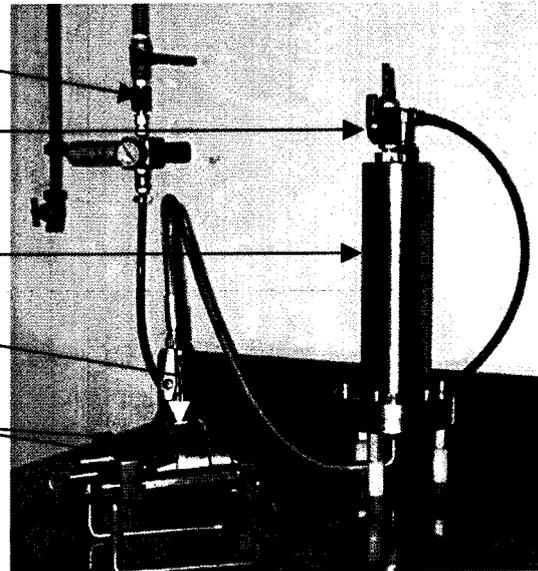


Figure II. 6 : Photographie du filtre presse (étape de filtration)

Les toiles filtrantes (Sefar Fyltis, Lyon, France) sont en polypropylène monofilament, d'une perméabilité à l'air de $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ à 196 Pa et d'une capacité de rétention de $25 \mu\text{m}$.

✓ Compactage

Au cours de l'étape de compactage, une membrane est intercalée entre un des plateaux et la toile filtrante (figures II. 7 et II. 8). De l'air comprimé permet de faire gonfler la membrane qui compacte le gâteau de filtration permettant ainsi d'extraire une quantité supplémentaire de phase liquide.

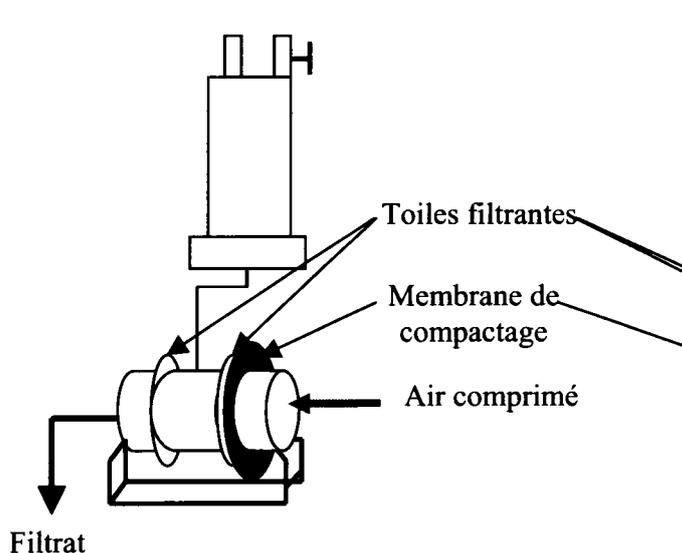


Figure II. 7 : Représentation schématique du filtre presse (étape de compactage)

Figure II. 8 : Photographie du filtre presse (étape de compactage)

3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE ASSOCIÉE AU FRACTIONNEMENT À SEC DE LA MATIÈRE GRASSE DE VOLAILLE

3.1 Obtention de la matière grasse de volaille

La matière grasse est obtenue par fonte du gras abdominal à une température comprise entre 90 et 100°C, filtration des résidus collagéniques et élimination de la phase aqueuse par décantation. La matière grasse est conditionnée dans des bouteilles en verre de 2 kg et stockée à -20°C jusqu'à son utilisation.

Les figures II. 9 et 10 présentent le gras abdominal et l'opération de fonte de la matière grasse.

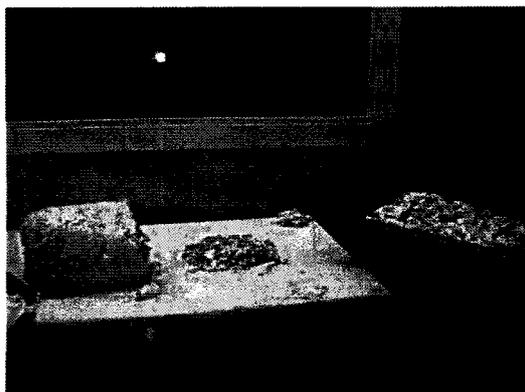


Figure II. 9 : Gras abdominal

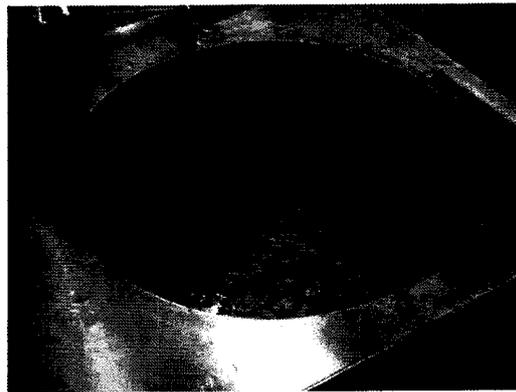


Figure II. 10 : Fonte du gras abdominal

3.2 Cristallisation

Une bouteille contenant 2 kg de matière grasse de volaille est mise dans une enceinte à 70°C jusqu'à sa fusion totale. La matière grasse fondue est homogénéisée puis une quantité de 1,85 kg est introduite dans le réacteur.

3.2.a Programme de température

En début de traitement, la matière grasse est chauffée jusqu'à 70°C, sachant que la forme la plus stable de la distéaropalmitine, triacylglycérol à plus haut point de fusion, fond à 68°C (Ollivon, 1992). Puis la matière grasse est refroidie selon différents programmes de température qui seront précisés tout au long de ce mémoire.

La vitesse d'agitation est de 2,5 rad.sec⁻¹ au cours de la phase de chauffage et de 70 à 26°C au cours du refroidissement puis est fixée à 1,6 rad.sec⁻¹ entre 26°C et la fin du traitement.

En fin de refroidissement, la suspension cristalline est retirée du réacteur au moyen de la vanne de vidange (figure II. 2), sa viscosité est mesurée (cf. §4.3). Puis elle est filtrée.

3.2.b Construction du plan d'expériences en réseau de Doehlert

La méthodologie des plans d'expériences est mise en œuvre pour déterminer l'influence des variables de contrôle du refroidissement sur les propriétés de filtration et la qualité des fractions générées.

Le plan d'expériences est un outil mathématique et statistique qui permet par une expérimentation qualifiée de méthodique, programmée et raisonnée d'étudier, en un nombre

d'essais minimums, la réponse d'un système à une sollicitation donnée (Goupy, 1988). La méthode conduit à exprimer chaque variable réponse qualifiant l'évolution du système en fonction des variables d'entrée (contrôlant le système) sous une forme polynomiale.

Certaines réponses étudiées n'étant pas linéaires, un plan d'expériences en réseau uniforme de Doehlert (Doehlert, 1970) a été retenu.

Chacune des réponses Y_i est reliée aux facteurs X_i par un polynôme du second degré. La relation générale est la suivante :

$$Y_i = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} X_i X_j \quad (5)$$

où les coefficients de la régression sont :

a_0 : constante du polynôme

a_i ($i > 0$) : effet linéaire du facteur X_i

a_{ii} : effet quadratique du facteur X_i

a_{ij} ($i \neq j$) : effet d'interaction entre les facteurs X_i et X_j

Les facteurs analysés sont la température finale de refroidissement et la durée de la dernière phase de refroidissement. Les domaines de variation de chaque facteur, déterminés par des essais préliminaires, sont présentés dans le tableau II. 3.

Tableau II. 3 : Bornes des domaines de variation de chaque facteur

niveau (valeurs codées)	température (°C)	temps (min)
-1	4	90
1	15	240

La durée de la dernière phase cumule le temps mis pour atteindre la température finale (au maximum 70 min) et le maintien à cette température. Sachant que la borne inférieure de ce facteur est de 90 min, ceci revient à étudier l'effet du temps de maintien à la température finale de refroidissement.

Le plan est composé de neuf situations expérimentales dont les conditions sont présentées dans le tableau II. 4. Trois répétitions du point central du domaine expérimental permettent d'évaluer l'erreur. Les expériences sont effectuées dans un ordre aléatoire pour ne pas introduire de biais.

Tableau II. 4 : Construction de la matrice d'expériences

essai n°	température (°C)		temps (min)	
	valeur réelle	valeur codée	valeur réelle	valeur codée
1	9,5	0	240	1
2	9,5	0	90	-1
3	14,3	+0,866	202	+0,5
4	4,7	-0,866	127	-0,5
5	4,7	-0,866	202	+0,5
6	14,3	+0,866	127	-0,5
7	9,5	0	165	0
8	9,5	0	165	0
9	9,5	0	165	0

L'identification des coefficients du modèle, obtenus par régression multilinéaire, a été réalisée à l'aide du logiciel Statgraphics (Manugistics, Rockville, USA) en se basant sur la méthode des moindres carrés. L'analyse statistique consiste en l'examen du coefficient de corrélation R^2 , part de la variance expliquée dans la variance totale, ainsi que l'évaluation du niveau de signification des coefficients de régression déterminée grâce à une analyse de variance et un test de Fisher.

3.2.c Suivi de la formation et de la croissance des cristaux

Afin de suivre la formation des cristaux au cours du refroidissement de la matière grasse de volaille, une goutte de la suspension cristalline est prélevée du réacteur à l'aide d'une baguette et déposée sur une lamelle. La goutte est étalée pour garantir une épaisseur homogène de celle-ci. Une observation (cf. §4.2) est ensuite réalisée rapidement pour éviter la fonte des cristaux.

3.2.d Détermination de la cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation est déterminée en prélevant, au cours du refroidissement et à intervalles réguliers, un échantillon du contenu du réacteur à l'aide d'une pipette. Puis, une mesure directe de la teneur en solide de l'échantillon est réalisée par résonance magnétique nucléaire (cf. §4.13).

3.3 Séparation

Avant d'éviter une fonte des cristaux formés au cours de la cristallisation, la séparation est réalisée dans un local maintenu à la température finale de refroidissement, le filtre presse y étant entreposé quelques heures auparavant afin que sa température soit stabilisée.

3.3.a Filtration

Environ 1 L de suspension cristalline est introduit dans le ballon d'alimentation puis soumis à une pression de 1 bar pendant 1 min et une pression de 3 bars pendant 19 min, temps au-delà duquel plus aucun filtrat n'est extrait.

En fin de filtration, le ballon est dépressurisé.

3.3.b Compactage

Le gâteau de filtration est compacté à une pression de 5 bars qui correspond à la pression d'air comprimé maximale disponible.

3.3.c Cinétique de filtration

Lors de la filtration, la masse de filtrat est notée à intervalles réguliers (0,5 min pendant les 10 premières minutes puis toutes les minutes afin d'élaborer pour chaque fractionnement une cinétique de filtration : masse de filtrat = f (temps filtration).

A partir de cette courbe le temps mis pour filtrer 70% de l'oléine est déterminé.

Pour chaque intervalle de temps, la vitesse de filtration est calculée selon la formule suivante :

$$V_{filtration} = \frac{m_{oléine_{t+\Delta t}} - m_{oléine_t}}{\Delta t} \quad (6)$$

La courbe $V_{filtration} = f(t)$ est tracée et la vitesse maximale de filtration ($V_{max\ filtration}$) est alors déterminée.

3.3.d Pesée et échantillonnage

En fin de filtration, chacune des phases liquide et solide est pesée.

Selon les analyses à effectuer sur les produits fractionnés, une ou deux filtrations sont nécessaires. Dans ce dernier cas, les deux gâteaux de filtration sont fondus et mélangés avant échantillonnage. De même, les phases liquides sont associées.

4 ANALYSES ET MESURES

4.1 Viscosité de la matière grasse de volaille

L'évolution de la viscosité en fonction de la température est déterminée en plaçant 400 mL de matière grasse de volaille dans un bécher plongé dans un bain d'eau à 70°C et refroidi à la vitesse de 0,7°C.min⁻¹ jusqu'à 11°C. Au cours de l'expérience, la viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield Model DV II. La mesure est effectuée à la vitesse de cisaillement de 1,3 rad.sec⁻¹.

4.2 Analyse visuelle des cristaux de matière grasse de volaille

La formation et l'évolution des cristaux sont suivies à l'aide d'une loupe binoculaire grossissant 40 fois, équipée d'une caméra vidéo (Motic digital stéréo microscope modèle DMW143, Motic, Wardenburg, Allemagne) et munie d'un logiciel d'acquisition d'images (Motic Image Plus 2.0, Motic) à l'aide duquel le diamètre apparent des cristaux est mesuré.

4.3 Viscosité de la suspension cristalline en fin de refroidissement

La viscosité de 400 mL de suspension cristalline retirée du réacteur est déterminée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield Model DV II. La mesure est effectuée à la température finale de refroidissement et à la vitesse de cisaillement de 1,3 rad.sec⁻¹.

4.4 Rendement du procédé

Après pesée de chacune des deux fractions, le rendement en stéarine est déterminé selon la formule suivante :

$$R_{stéarine} = \frac{m_{stéarine}}{m_{stéarine} + m_{oléine}} \times 100 \quad (7)$$

4.5 Composition en acides gras

La composition en acides gras est déterminée par chromatographie en phase gazeuse après dérivation des acides gras en esters méthyliques d'acides gras selon la norme NF T 60-233 (AFNOR, 1977). Cette méthode consiste en une neutralisation des acides gras libres et une méthanolyse alcaline des triacylglycérols, suivie d'une estérification en milieu acide des acides gras libres. La matière grasse (30 mg) est mélangée à 3 mL d'une solution

méthanolique de méthylate de sodium 0,5 M. Le mélange est chauffé à reflux pendant 10 min puis 3 mL d'une solution de méthanol chlorydrique sont ajoutés et le mélange est de nouveau chauffé à reflux pendant 10 min. Après refroidissement, 10 mL d'eau distillée et 10 mL d'hexane sont rajoutés. La phase hexanique contenant les esters méthyliques d'acides gras est récupérée.

1 μ L d'échantillon d'esters méthyliques est analysé par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes :

Appareil : Hewlett-Packard Model 5890 series II

Colonne : Colonne capillaire HP-INNOWAX (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) (Agilent, Massy, France). La phase stationnaire est une phase polaire composée de polyéthylène glycol

Injecteur : 250°C, mode division (rapport de division : 1:50)

Détecteur : Détecteur à ionisation de flamme, 270°C

Gaz vecteur : Hélium, débit = 1,5 mL.min⁻¹

La séparation des esters méthyliques est réalisée en isotherme à 200°C.

Les compositions en acides gras sont exprimées en pourcentage massique.

4.6 Calcul de l'indice d'iode

Les liens éthyléniques des acides gras insaturés donnent avec l'iode des dérivés d'addition iodé. Ainsi, l'indice d'iode, qui correspond à la masse d'iode fixée par 100 g de corps gras donne une idée de l'insaturation globale du corps gras.

L'indice d'iode a été calculé à partir de la composition en acides gras selon la norme AOCS Cd 1c-85 (AOCS, 1989b) selon la formule suivante :

$$II = \% C16:1 \times 0,96 + \% C18:1 \times 0,86 + \% C18:2 \times 1,74 + \% C18:3 \times 2,63 \quad (8)$$

4.7 Régiodistribution interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols

La régiodistribution interne-externes des acides gras est déterminée selon la norme NF EN ISO 6800 (AFNOR, 1998a).

Les triacylglycérols sont purifiés en faisant passer 5 g de matière grasse dissoute dans 50 mL d'hexane sur une colonne d'alumine préalablement activée 2 h à 260°C.

Après évaporation du solvant par distillation sous pression réduite puis sous azote, les triacylglycérols (0,1 g) sont soumis à une hydrolyse enzymatique pendant 1 min par la lipase pancréatique (20 mg) dans une solution tampon de tris-(hydroxyméthyl) aminométhane

(2 mL) à laquelle sont ajoutés 0,5 mL de cholate de sodium (1 g.L^{-1}) et 0,2 mL de chlorure de calcium (220 g.L^{-1}). Après ajout de 1 mL d'acide chlorhydrique (6 M) et 1 mL d'oxyde diéthylique, la phase organique est récupérée.

La séparation des *sn*-2 monoacylglycérols est effectuée par chromatographie sur couche mince. Pour cela, une aliquote du mélange réactionnel est déposée sur une plaque préparative ($20 \times 20 \text{ cm}$), la plaque ayant préalablement été activée 1 h à 103°C . Le dépôt est réalisé à l'aide d'un appareil automatique Linomat 3 (CAMAG, Muttenz, Suisse). La migration s'effectue dans le solvant de migration : hexane/oxyde diéthylique/acide acétique (60/40/1 v/v/v). La plaque est révélée sous UV après pulvérisation d'une solution éthanolique de 2',7'-dichlorofluorescéine (0,2%, p/v). Puis la bande correspondant aux *sn*-2 monoacylglycérols est grattée. Les triacylglycérols purifiés et les *sn*-2 monoacylglycérols absorbés sur silice sont dérivés en esters méthyliques d'acides gras et analysés par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode décrite dans le paragraphe 4.5.

Le pourcentage d'acide gras en position *sn*-1,3 est calculé selon la formule :

$$\%AG_{sn-1,3} = \frac{3 \times \%AG - \%AG_{sn-2}}{2} \quad (9)$$

Les pourcentages d'acides gras sont exprimés en pourcentage molaire.

4.8 Teneur en eau

La teneur en eau est déterminée selon la méthode NF T 60-201 (AFNOR, 1998b) par chauffage de 10 g de matière grasse dans une étuve à $103 (\pm 2)^\circ\text{C}$ jusqu'à élimination complète de l'eau et détermination de la perte de masse après refroidissement de l'échantillon dans un dessiccateur. La teneur en eau, issue d'une moyenne de deux déterminations, est exprimée en grammes pour cent grammes de produit.

4.9 Indice de peroxydes

L'indice de peroxydes est déterminé selon la norme NF T 60-220 (AFNOR, 1968) par oxydation de l'iodure de potassium (1 mL) par les peroxydes contenus dans la matière grasse (2 g) dissoute dans 10 mL de chloroforme en présence d'acide acétique (15 mL) et dosage de l'iode libérée par une solution de thiosulfate de sodium (0,002 N) en présence d'un indicateur d'iode. L'indice de peroxydes, issu d'une moyenne de deux déterminations, est exprimé en milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme de corps gras.

4.10 Acidité libre

L'acidité libre est déterminée selon la méthode NF EN ISO 660 (AFNOR, 1999) par dissolution de 2 g de matière grasse dans 40 mL de solvant éthanol/éther diéthylique (50/50, v/v) et titrage avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (0,1 N) en présence de phénolphthaléine (10 g.L⁻¹ dans de l'éthanol 95% (v/v))

L'acidité libre, issue d'une moyenne de deux déterminations, est exprimée conventionnellement en grammes d'acide oléique pour cent grammes de corps gras.

4.11 Comportement thermique par calorimétrie différentielle à balayage

Les thermogrammes de fusion et de cristallisation sont obtenus avec un calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer (Modèle DSC-7, Perkin Elmer, Boston, USA) muni du logiciel Pyris. La température et les flux de chaleur échangés au cours de la fusion ont été calibrés avec l'indium (onset temperature = 156,7°C et $\Delta H = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$) à 5°C.min⁻¹. Environ 10 mg de corps gras est scellé dans une capsule d'aluminium. Une capsule vide est utilisée comme référence. Le programme de température suivi est le suivant : montée à 70°C, 70°C pendant 1 min, refroidissement à -60°C à la vitesse de 5°C.min⁻¹, 5 min à -60°C et chauffage à 70°C à 5°C.min⁻¹. Le refroidissement est réalisé en utilisant l'azote comme réfrigérant. Les thermogrammes sont répétés 3 fois.

Les enthalpies de fusion et de cristallisation sont calculées par intégration des pics.

4.12 Point de fusion

Les corps gras, du fait de leur composition, ne sont pas caractérisés par un point de fusion mais une zone de fusion. Lors de sa fusion, la matière grasse se fluidifie jusqu'à sa liquéfaction complète. Aussi, le terme point de fusion doit être défini par les conditions dans lesquelles il est déterminé.

Dans notre étude, le point de fusion (ou point de glisse) en tube capillaire ouvert est déterminé selon la norme AOCS Cc 3-25 (AOCS, 1989a). Il correspond à la température à laquelle une colonne de graisse, plongée dans un bain thermostaté, dont la température augmente de 1°C.min⁻¹, commence à glisser dans le capillaire. Deux mesures ont été réalisées pour chaque échantillon et les valeurs moyennées.

4.13 Teneur en solide

Elle est mesurée par résonance magnétique nucléaire pulsée basse résolution selon la norme NF EN ISO 8292 (AFNOR, 1995) à l'aide d'un appareil RMN Minispec PC/120 (Bruker

Spectrospin, Wissembourg, France). L'appareil est calibré à l'aide de trois échantillons de référence.

La teneur en solide de la suspension cristalline est déterminée par une mesure directe de l'échantillon prélevé du réacteur.

Les courbes de teneur en solide en fonction de la température de la matière grasse de volaille, des fractions de stéarines et d'oléines, du saindoux et de la matière grasse de canard sont déterminées selon un strict itinéraire thermique en maintenant les tubes contenant les échantillons préalablement fondus à 60°C, à 0°C 60 min, puis 30 min à la température de mesure avant la lecture. Les taux de solide sont déterminés à -18, 0, 4 (ou 8 ou 11°C), 22, 33, 37, 42 et 50°C et à la température de filtration pour les stéarines. Les résultats de deux déterminations sont moyennés.

4.14 Mesures de texture

La texture des matières grasses est évaluée à l'aide d'un texturomètre TA.XT2 (Stable micro systems, Surrey, Angleterre). Deux types de tests sont réalisés : un test de pénétrométrie à force constante et un test de pénétrométrie à distance imposée. Un convertisseur analogique permet une acquisition des données traitées sur micro-ordinateur.

✓ Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés en faisant fondre 30 g de matière grasse à 55°C dans une coupelle en aluminium placée ensuite au réfrigérateur (4°C) pendant 24 h. L'échantillon est sorti du réfrigérateur juste au moment de l'analyse.

Pour chaque échantillon, quatre mesures sont réalisées à au moins 1,5 cm du bord et l'une de l'autre et les résultats moyennés.

✓ Mesure de texture à force constante

Dans ce test, le texturomètre mesure la distance à laquelle une sonde conique formant un angle de 45°C pénètre dans l'échantillon de matière grasse à force constante. Ainsi, pour une même force appliquée, plus l'échantillon est dur et plus la distance de pénétration est faible.

Les paramètres de la méthode utilisée sont les suivants :

Mode : Measure distance in compression

Option : Hold until time

Pre test speed : 2 mm.s⁻¹

Test speed : 1 mm.s⁻¹

Post test speed : 10 mm.s⁻¹

Force : 6 N ou 1,5 N

Time : 30 sec

Trigger type : auto 0,05 N

Data acquisition rate : 200

Le déplacement est enregistré à partir du contact de l'échantillon correspondant à un seuil de force de 0,05 N.

La force appliquée est choisie de sorte que la distance de pénétration soit d'environ 2/3 de la hauteur de l'échantillon. Ainsi, une force de 6 N est appliquée pour les stéarines et la matière grasse de canard et une force de 1,5 N est appliquée pour le saindoux et la matière grasse de volaille.

Un exemple de courbe distance = f (temps) obtenue est représentée sur la figure II. 11.

Une macro permet d'extraire automatiquement pour chacune des courbes la distance d (figure II. 11).

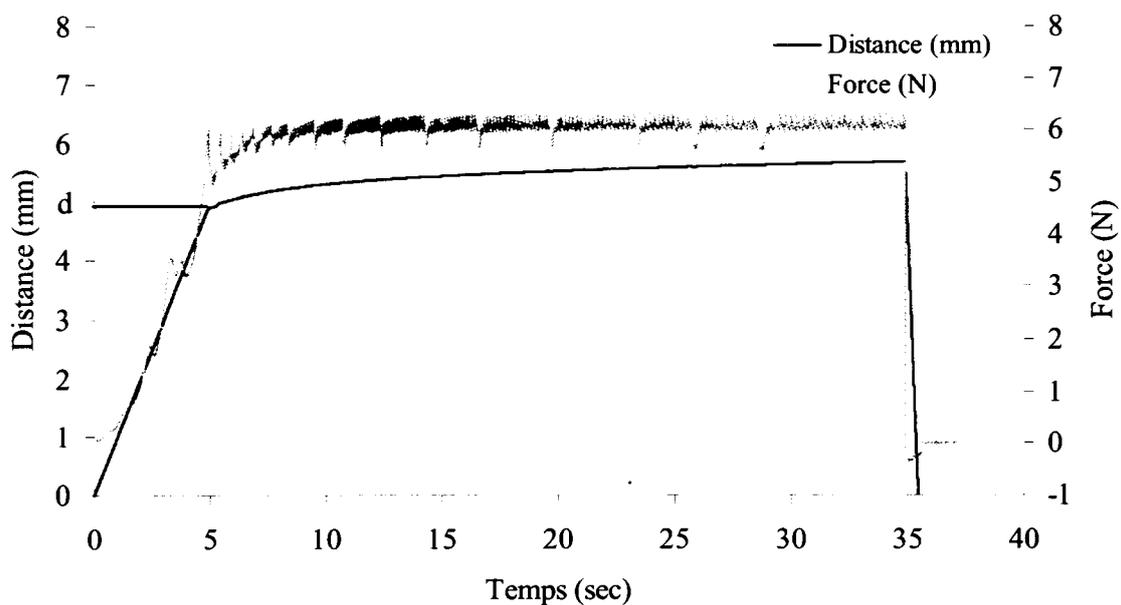


Figure II. 11 : Courbe de pénétrométrie à force constante

Afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux, il est nécessaire de convertir les résultats en une valeur indépendante de la force appliquée (deMan, 1983).

Ainsi, la valeur F/d ($N.mm^{-1}$) est calculée (Hayakawa et deMan, 1982) :

avec F : force imposée (N)

d : distance de pénétration (mm)

- ✓ Mesure de la force de pénétration à vitesse de pénétration constante et distance imposée

Dans ce test, le texturomètre enregistre la force nécessaire pour qu'une sonde cylindrique de 0,5 mm de diamètre pénètre dans l'échantillon de matière grasse jusqu'à une distance donnée à vitesse constante.

Les paramètres de la méthode utilisée sont les suivants :

Mode : Measure force in compression

Option : Return to start

Pre test speed : $1 mm.s^{-1}$

Test speed : $2 mm.s^{-1}$

Post test speed : $2 mm.s^{-1}$

Distance : 10 mm

Trigger type : auto 0,05 N

Data acquisition rate : 200

4.15 Tenue au froid

Cet essai a pour but de vérifier que l'huile ne se trouble pas, c'est à dire qu'aucun phénomène de cristallisation ne se manifeste lorsqu'elle est maintenue 5h30 à 0°C. Ce test, normalisé par l'AOCS (AOCS, 1989c), est appliqué au contrôle de la "winterisation" des huiles (Karleskind, 1992).

Un flacon de 110 mL est rempli de la matière grasse filtrée et chauffée préalablement à 130°C. Le flacon est immergé dans un bain de glace. Le temps de résistance à 0°C correspond à la durée, à partir du moment où l'échantillon est à 25°C, pendant laquelle l'huile ne se trouble pas.

4.16 Incertitudes de mesure

Les incertitudes de mesure des propriétés des matières grasses sont présentées dans le tableau II. 5.

Tableau II. 5 : Incertitudes de mesure

mesure	écart type
viscosité (cps)	1% (relatif)
composition en acides gras (% massique)	10^{-1}
distribution interne externe (% molaire)	1% (relatif)
teneur en eau (%)	10^{-1}
indice de peroxydes (meq d'O ₂ .kg ⁻¹)	2.10^{-1}
acidité libre (%)	10^{-2}
point de fusion (°C)	3.10^{-1}
teneur en solide (%)	1 à 1,8
texture (d) (mm)	4.10^{-1}
résistance au froid (min)	15

PARTIE III RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I : IMPACT DU PROGRAMME DE REFROIDISSEMENT SUR LE PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT A SEC DE LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE	81
CHAPITRE II : PROPRIETES CHIMIQUES, THERMIQUES ET PHYSIQUES DE LA MATIERE GRASSE, DE L'OLEINE ET DE LA STEARINE DE POULET.....	113
CHAPITRE III : ELABORATION D'UN OUTIL DE PREDICTION DE LA MASSE DE CRISTAUX, DU RENDEMENT DU PROCÉDE ET DE LA QUALITE DES FRACTIONS	129

CHAPITRE I

IMPACT DU PROGRAMME DE REFROIDISSEMENT SUR LE PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT A SEC DE LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE

1	MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE D'UN RALENTISSEMENT DU REFROIDISSEMENT AU COURS DE LA NUCLEATION.....	82
1.1	Etude cinétique d'un cycle de refroidissement rapide	82
1.1.a	Courbes de refroidissement	82
1.1.b	Formation et morphologie des cristaux.....	83
1.1.c	Caractéristiques des fractions	84
1.2	Etude cinétique d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température	85
1.2.a	Courbes de refroidissement	85
1.2.b	Formation et morphologie des cristaux.....	86
1.2.c	Caractéristiques des fractions	86
1.3	Etude comparative d'un cycle de refroidissement rapide et d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température.....	87
1.3.a	Courbes de refroidissement	88
1.3.b	Comparaison des cristaux.....	89
1.3.c	Comparaison des caractéristiques des fractions	90
1.3.d	Comparaison des propriétés de filtration	91
1.4	Intérêt d'un refroidissement incluant un palier de température	93
2	CONDUITE DE LA DERNIERE PHASE DE REFROIDISSEMENT ET IMPACT SUR LE PROCÉDE ET LA QUALITE DES FRACTIONS.....	95
2.1	Impact de la vitesse du deuxième refroidissement sur le procédé	95
2.1.a	Courbes de refroidissement	95
2.1.b	Comparaison des cristaux.....	96
2.1.c	Comparaison des caractéristiques des fractions	97
2.1.d	Comparaison des propriétés de filtration	98
2.2	Impact de la température finale et du temps de maintien à cette température sur le procédé.....	99
2.2.a	Effets de la température finale et du temps de maintien sur le rendement, l'insaturation des fractions, la masse de cristaux formés et les propriétés de filtration de la suspension cristalline	99
2.2.b	Impact du temps de maintien sur la morphologie des cristaux pour différents niveaux de température finale.....	105
2.2.c	.. Intérêt d'une température finale et du temps de maintien à cette température sur la conduite du procédé	107
2.3	Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la qualité des fractions d'oléine et de stéarine.....	108

La maîtrise du procédé de fractionnement à sec, ainsi que la qualité des fractions obtenues après filtration, sont fortement liées à l'itinéraire thermique suivi par la matière grasse au cours de l'étape de cristallisation. Aussi, ce dernier fait-il l'objet d'une attention particulière dans ce chapitre.

A partir d'essais réalisés à l'échelle pilote, l'importance de l'allure du refroidissement a été étudiée dans un premier temps. Puis, l'impact des variables du procédé sur la qualité des fractions a été quantifié.

1 MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE D'UN RALENTISSEMENT DU REFROIDISSEMENT AU COURS DE LA NUCLEATION

1.1 Etude cinétique d'un cycle de refroidissement rapide

L'itinéraire thermique le plus simple consiste à refroidir l'eau contenue dans la double enveloppe du réacteur à une vitesse donnée jusqu'à atteindre une température où elle est maintenue un temps déterminé.

1.1.a Courbes de refroidissement

Les courbes d'évolution de la température de la matière grasse et de l'eau contenue dans la double enveloppe du réacteur sont représentées sur la figure III. 1.

L'eau est refroidie de 60°C à 11°C à la vitesse moyenne de 0,8°C.min⁻¹. Puis, elle est maintenue à 11°C jusqu'à la fin du traitement d'une durée totale de 450 min.

En réponse à ce programme de température, la matière grasse évolue de 70°C à 17°C à la vitesse moyenne de 0,6°C.min⁻¹. Ensuite, le maintien de la température de l'eau à 11°C entraîne une diminution de la vitesse de refroidissement de la matière grasse. Cette dernière atteint en 170 min 13°C, température à laquelle elle est maintenue (à ± 0,5°C) jusqu'à la fin du traitement.

L'écart de température observé entre la matière grasse et l'eau de refroidissement est la conséquence, d'une part du retard lié au temps de réponse de la matière grasse vis-à-vis de la consigne de refroidissement imposée par l'eau et, d'autre part, de l'exothermisme de la réaction de cristallisation.

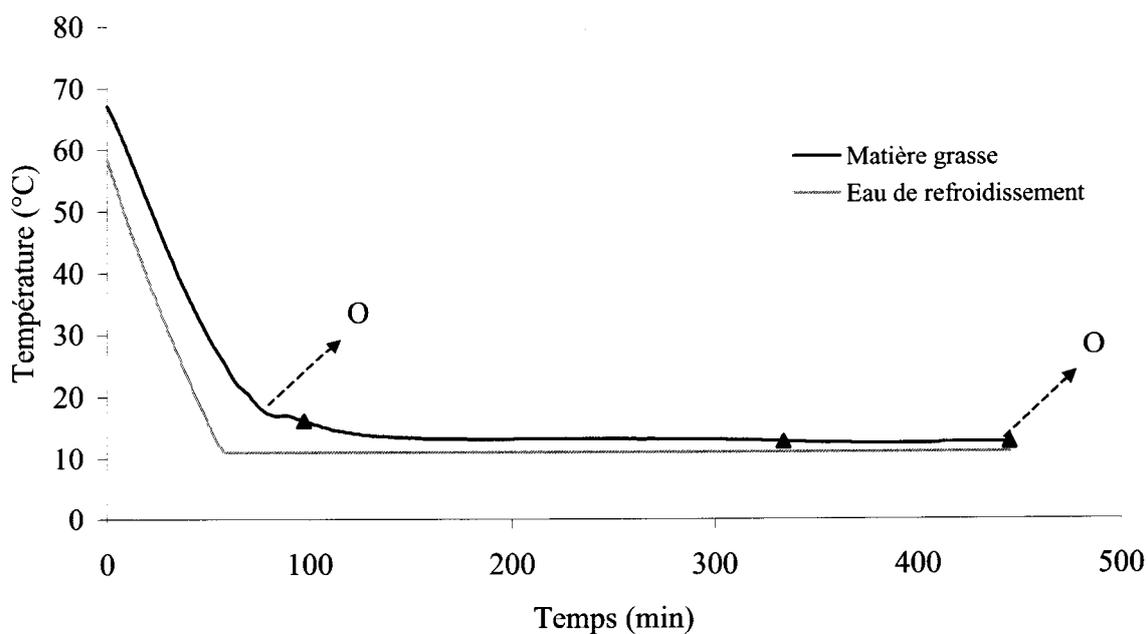


Figure III. 1 : Evolutions des températures de la matière grasse et de l'eau au cours du cycle de refroidissement rapide (▲ : filtration, O : observation des cristaux)

1.1.b Formation et morphologie des cristaux

La figure III. 2 représente une prise de vue des cristaux de matière grasse pour deux moments clés du refroidissement rapide (indiqués sur la figure III. 1).

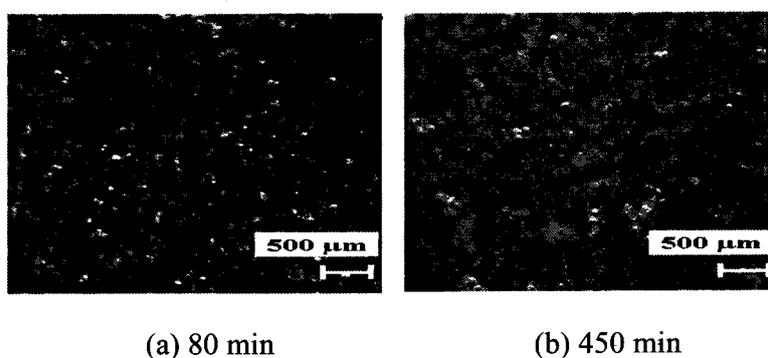


Figure III. 2 : Photographies de la suspension cristalline au cours du cycle de refroidissement rapide (grossissement $\times 40$)

La figure III. 2 (a) correspond à l'apparition des premiers cristaux visibles. Ainsi, les premiers nucléi apparaissent à 80 min de refroidissement lorsque la matière grasse est à la température de 17,2°C. Ils sont nombreux et semblent résulter d'une prise en masse de la matière grasse au cours du refroidissement. A la fin du cycle, la suspension cristalline s'est densifiée et forme une solution visqueuse qui a l'apparence d'un magma cristallin (figure III. 2 (b)).

1.1.c Caractéristiques des fractions

Le tableau III. 1 résume les caractéristiques des fractions obtenues après filtration pour trois temps du cycle de refroidissement rapide (indiqués sur la figure III. 1).

A 95 min de refroidissement, soit 15 min après l'apparition des premiers cristaux, le rendement en stéarine est déjà de 28% ce qui est important par rapport aux valeurs de la littérature qui se situent entre 20 et 35% pour des durées de plusieurs heures de fractionnement (Timms, 1994). L'indice d'iode de la stéarine est de 72,6 et celui de l'oléine de 88,7.

En prolongeant le refroidissement jusqu'à 450 min, le rendement atteint 43,0%. La stéarine et l'oléine alors obtenues sont plus insaturées avec un indice d'iode de 76,2 et 90,2 respectivement.

Tableau III. 1 : Rendements et indices d'iode des fractions
à trois temps du cycle de refroidissement rapide

	95 min	330 min	450 min
R _{stéarine} (%)	28,0	33,1	43,0
II _{stéarine}	72,6	73,5	76,2
II _{oléine}	88,7	89,5	90,2

Les valeurs élevées du nombre de nucléi et du rendement en stéarine seulement 15 min après la nucléation indiquent que la cristallisation est massive et rapide avec ce mode de refroidissement.

Afin de garantir une bonne croissance des cristaux, certains auteurs préconisent un ralentissement du refroidissement à partir du moment où la matière grasse est à une température légèrement supérieure à sa température de fusion (Tirtiaux, 1987). Aussi, dans le paragraphe suivant, un nouveau cycle incluant une étape à vitesse de refroidissement lente est étudié.

1.2 Etude cinétique d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température

Le point de fusion de la matière grasse étant de 26°C (cf. Partie II §1.2.a), un ralentissement du refroidissement de la matière grasse est imposé à partir de cette température.

1.2.a Courbes de refroidissement

Les courbes d'évolution de la température de la matière grasse et de l'eau contenue dans la double enveloppe du réacteur sont représentées sur la figure III. 3. La matière grasse est refroidie de 70°C à 26°C à la vitesse moyenne de 0,6°C.min⁻¹. Puis la vitesse de refroidissement diminue (vitesse moyenne entre 26 et 22°C de 0,05°C.min⁻¹) jusqu'à l'obtention d'un palier de température aux alentours de 22°C. Après 400 min, la matière grasse est amenée à sa température finale de refroidissement de 13,5°C et y est maintenue 60 min.

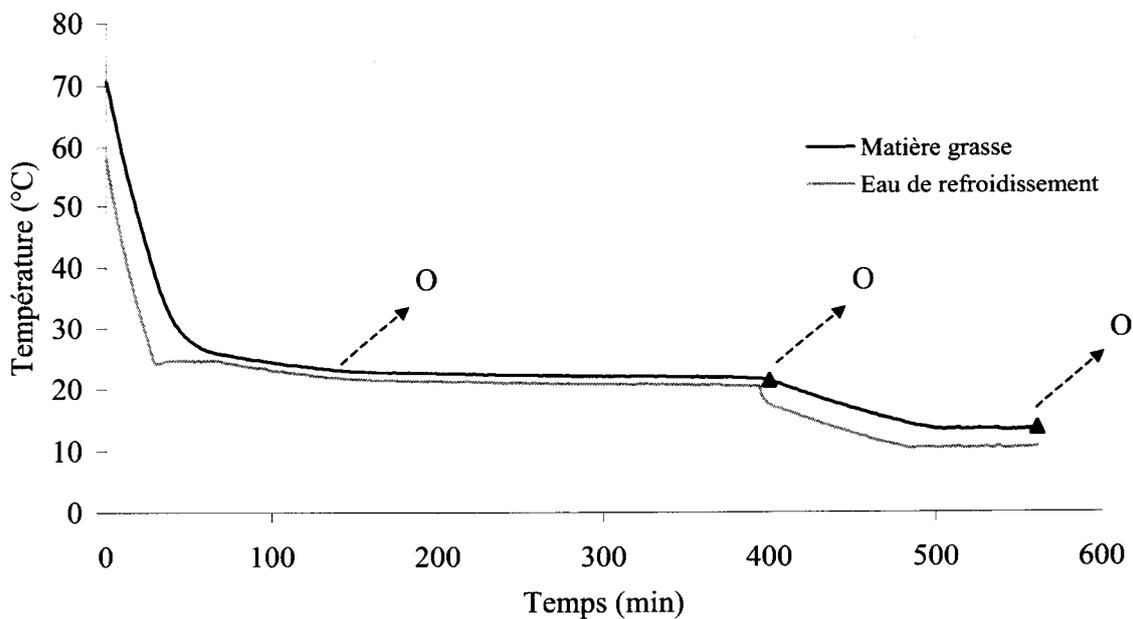


Figure III. 3 : Evolutions des températures de la matière grasse et de l'eau au cours du cycle de refroidissement incluant un palier de température
(▲ : filtration, O : observation des cristaux)

1.2.b Formation et morphologie des cristaux

La figure III. 4 représente une prise de vue des cristaux de matière grasse observés à trois moments clés du cycle de refroidissement (indiqués sur la figure III. 3).

La figure III. 4 (a) correspond à l'apparition des premiers cristaux visibles. Les premiers nucléi apparaissent à 140 min de refroidissement lorsque la matière grasse est à la température de 22°C et sont peu nombreux. A la fin du palier de température, les cristaux ont grossi pour atteindre un diamètre apparent d'environ 200 µm et sont bien individualisés (figure III. 4 (b)). Le refroidissement jusqu'à 13,5°C et le maintien à cette température pendant 60 min entraînent un grossissement des cristaux (diamètre apparent de 400 µm) qui restent bien individualisés (figure III. 4 (c)).

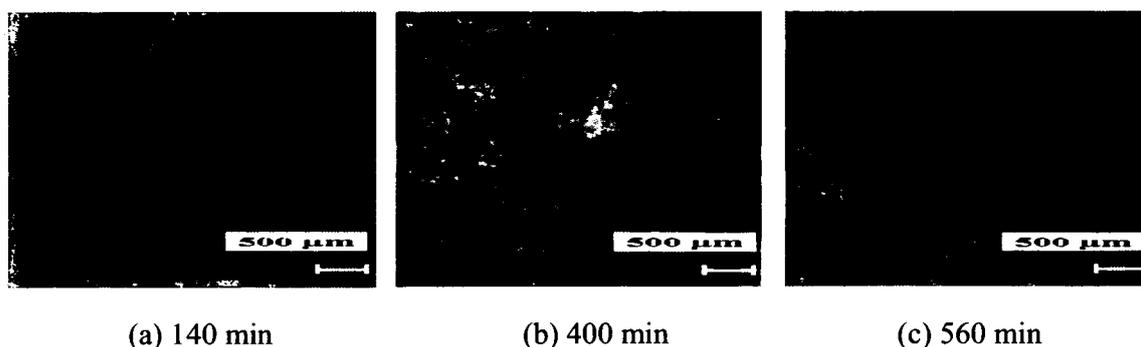


Figure III. 4 : Photographies de la suspension cristalline au cours du cycle de refroidissement incluant un palier de température (grossissement $\times 40$)

1.2.c Caractéristiques des fractions

Les caractéristiques des fractions obtenues après filtration pour deux temps du cycle de refroidissement (indiqués sur la figure III. 3) sont présentées dans le tableau III. 2.

A la fin du palier de température, le rendement en stéarine est de 9,8%. Les indices d'iode de la stéarine et de l'oléine sont respectivement de 60,8 et 87,3.

Le rendement en stéarine atteint 18,4% et les indices d'iode de la stéarine et de l'oléine sont respectivement de 68,1 et 88,5 en fin de cycle.

Tableau III. 2 : Rendements et indices d'iode des fractions à deux temps du cycle de refroidissement incluant un palier de température

	400 min	560 min
R stéarine (%)	9,8	18,4
II stéarine	60,8	68,1
II oléine	87,3	88,5

Ainsi, ce deuxième cycle de refroidissement autorise la formation d'un petit nombre de nucléi dont la croissance progressive génère des cristaux bien individualisés.

A la fin du palier de température, ce sont les triacylglycérols les plus saturés qui ont cristallisé. Ensuite, le refroidissement jusqu'à 13,5°C entraîne la cristallisation de triacylglycérols moins saturés et l'augmentation des proportions d'acides gras plus insaturés dans chacune des deux fractions d'où l'augmentation de leur indice d'iode.

On peut noter que malgré une augmentation de la vitesse de refroidissement ($0,08^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) entre 17°C et 13,5°C, les cristaux restent gros et individualisés.

L'étude cinétique des deux cycles de refroidissement a permis de montrer que dans le cas d'un refroidissement rapide, la cristallisation est massive alors qu'un cycle de refroidissement incluant un palier de température au moment de la nucléation permet une cristallisation progressive.

Comme Deffense (1987) l'a montré dans le cadre de travaux antérieurs sur la matière grasse laitière, une telle différence de comportement de cristallisation peut conduire à l'obtention de fractions présentant des niveaux d'insaturation distincts. Il laisse entendre que cette différence de composition est liée à de plus mauvaises propriétés de filtration dans le cas d'une cristallisation massive. Aussi, l'influence des deux modes de refroidissement sur les propriétés de filtration de la suspension cristalline et les caractéristiques des fractions a été étudiée et est présentée dans le paragraphe suivant.

1.3 Etude comparative d'un cycle de refroidissement rapide et d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température

Afin de comparer au mieux les deux modes de refroidissement présentés précédemment, deux nouveaux fractionnements ont été réalisés sur un même lot de matière grasse.

1.3.a Courbes de refroidissement

Les courbes d'évolution de la température de la matière grasse correspondant aux deux cycles de refroidissement sont représentées figure III. 5. Pour chacun, l'instant de la nucléation déterminé visuellement est également indiqué.

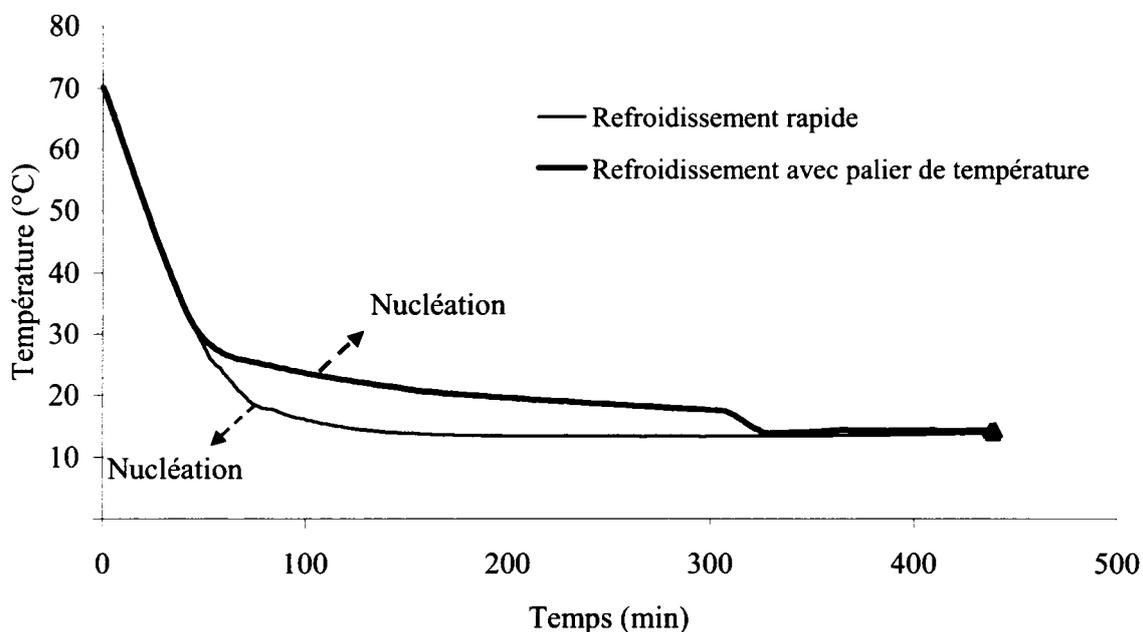


Figure III. 5 : Evolutions de la température de la matière grasse au cours d'un cycle de refroidissement rapide et d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température (▲ : filtration)

Pour le cycle de refroidissement rapide, la cristallisation s'initie à une température de 18°C et un temps de 80 min pour une vitesse de refroidissement importante. Alors que dans le second cas, la nucléation a lieu à une température et un temps plus élevés (23°C et 110 min respectivement), soit dans des conditions de refroidissement plus lentes.

Herrera et Hartel (2000a) ont également mis en évidence pour la matière grasse laitière que la cristallisation s'amorce à une température plus basse et un temps plus court lorsqu'elle est refroidie à 5°C.min⁻¹ plutôt qu'à 0,2°C.min⁻¹ ce qu'ils expliquent par le fait que lors d'un refroidissement lent, les triacylglycérols ont plus de temps pour interagir et de ce fait cristallisent à plus haute température.

La nucléation a lieu en condition de sur-refroidissement (écart entre la température de fusion et la température de nucléation) élevée (9°C) en refroidissement rapide alors qu'il n'est que de 3°C dans le cas du cycle incluant un palier de température (figure III. 5).

1.3.b Comparaison des cristaux

La figure III. 6 représente les cristaux de matière grasse observés au moment de la nucléation et en fin de refroidissement pour chacun des deux cycles.

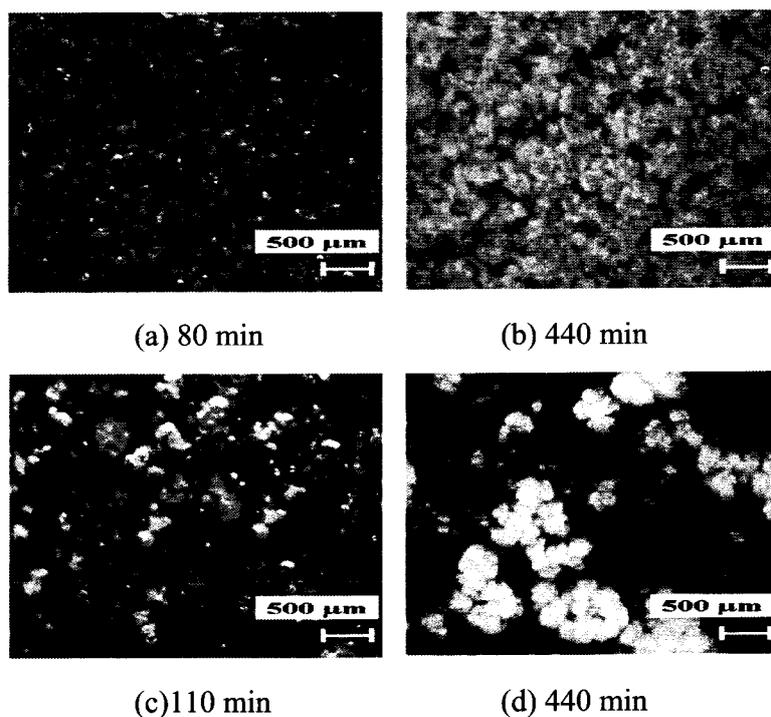


Figure III. 6 : Photographies de la suspension cristalline au cours du cycle de refroidissement rapide ((a) et (b)) et au cours du cycle incluant un palier de température ((c) et (d)) (grossissement $\times 40$)

Comme l'étude cinétique des deux modes de refroidissement le laissait présager, le nombre de nucléi formés dans les deux situations est totalement différent. Pour le refroidissement rapide, ils sont beaucoup plus nombreux (figures III. 6 (a) et (c)) et c'est le sur-refroidissement élevé de la matière grasse au moment de la nucléation qui provoque cette formation massive et l'obtention d'un magma cristallin à la fin de l'étape de cristallisation (figure III. 6 (b)). En effet, la formation de nombreux nucléi induirait une augmentation rapide de la viscosité de la matière grasse. Du fait du caractère visqueux de la solution, les molécules moins mobiles

s'associent plus difficilement et les nucléi grossissent peu ce qui a pour conséquence de privilégier la formation de petits cristaux (Deffense et Tirtiaux, 1989).

Moins de nucléi sont formés si le sur-refroidissement est faible lors de la nucléation ce qui favorise la formation de gros cristaux individualisés (figure III. 6 (d)).

Plusieurs auteurs ont montré des comportements similaires. Ainsi, dans le cas de la matière grasse laitière, le taux de cristallisation (k), paramètre du modèle d'Avrami (cf. Partie I §3.3), est plus élevé pour une température de refroidissement basse (Wright *et al.*, 2000a) et pour une vitesse de refroidissement élevée (Campos *et al.*, 2002). Une vitesse élevée ou une température de cristallisation basse entraînent un sur-refroidissement important. Martini et Herrera (2002) ont montré qu'une énergie de nucléation plus faible doit être surmontée dans ce cas induisant un temps d'induction plus court et un taux de nucléation plus élevé.

L'influence des conditions de refroidissement sur la taille des cristaux a également fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, Wang et Lin (1995) ont montré que la taille moyenne des cristaux (mesurée par spectrophotométrie) diminue pour des vitesses de refroidissement plus élevées. Herrera et Hartel (2000a) tirent les mêmes conclusions sur la matière grasse laitière en utilisant une technique de microscopie à lumière polarisée.

1.3.c Comparaison des caractéristiques des fractions

Les caractéristiques des fractions obtenues avec les deux programmes de refroidissement sont résumées dans le tableau III. 3.

La filtration de la suspension après le refroidissement rapide donne un rendement en stéarine plus élevé (26,0 contre 14,0% pour le cycle avec palier). La stéarine obtenue est également plus insaturée avec un indice d'iode de 73,5 contre 64,1 et présente un point de fusion plus bas (37,8 contre 45°C). Par contre, les deux oléines ont des indices d'iode du même ordre de grandeur (88,4 et 88,0) et leur point de fusion ne sont pas significativement différents (12,8 et 14,6°C respectivement pour le refroidissement rapide et celui avec palier).

Le procédé est donc moins sélectif dans le cas du refroidissement rapide puisque la différence de composition entre la stéarine et l'oléine est moins marquée qu'avec le cycle incluant un palier de température.

L'influence du programme de température sur la sélectivité du procédé de fractionnement à sec de la matière grasse laitière a été étudié par Breitschuh et Windhab (1998) qui indiquent qu'un sur-refroidissement même pendant un temps très court réduit la sélectivité du procédé.

Tableau III. 3 : Rendement, indice d'iode et point de fusion des fractions pour le cycle de refroidissement rapide et le cycle de refroidissement incluant un palier de température

	rapide	avec palier
R stéarine (%)	26,0 ($\pm 0,8$) ^a	14,0 ($\pm 0,8$) ^a
II stéarine	73,5 ($\pm 0,5$) ^a	64,1 ($\pm 0,5$) ^b
II oléine	88,4 ($\pm 0,3$) ^a	88,0 ($\pm 0,3$) ^a
Pf stéarine (°C)	37,8 ($\pm 1,1$) ^a	45 ($\pm 1,1$) ^b
Pf oléine (°C)	12,8 ($\pm 0,8$) ^a	14,6 ($\pm 0,8$) ^a

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts types ($n = 3$) calculés au point central du plan d'expériences (cf. annexe II)

Sur une même ligne, des valeurs suivies d'une lettre différente sont significativement différentes au seuil de 5%

Les oléines issues des deux chemins thermiques présentent les mêmes indices d'iode et des points de fusion similaires. Remarquons que des oléines ayant le même indice d'iode peuvent avoir une composition en triacylglycérols différente (Deffense, 1994), mais dans ce cas, leur point de fusion devrait également être différent. Aussi, pourrait-on penser que dans notre situation, la composition en triacylglycérols des deux oléines est identique. Par voie de conséquence, les cristaux formés pour chacun des deux refroidissements devraient aussi présenter les mêmes caractéristiques. Pourtant, les indices d'iode et les points de fusions des stéarines analysées sont significativement différents. Sachant que les cristaux ainsi créés, de qualité identique, ne permettent pas d'expliquer cette différence, il semble opportun d'analyser l'étape de filtration.

1.3.d Comparaison des propriétés de filtration

Les propriétés de filtration des deux suspensions cristallines et la teneur en solide à la température de filtration des deux stéarines sont présentées dans le tableau III. 4. Les cinétiques de filtration figurent dans l'annexe I.

Dans le cas du cycle rapide, la viscosité de la suspension cristalline est de 500 cps et de 147 cps pour celle obtenue par le refroidissement avec palier et le temps mis pour filtrer 70% de l'oléine est 2,5 fois supérieur (9,3 contre 3,6 min). Cet impact du programme de refroidissement sur les propriétés de filtration de la suspension cristalline a déjà été noté par Black (1975).

Tableau III. 4 : Propriétés de filtration de la suspension cristalline et teneur en solide à la température de filtration des stéarines pour le cycle de refroidissement rapide et le cycle de refroidissement avec palier

	rapide	avec palier
viscosité.(cps)	500 (± 54) ^a	147 (± 54) ^b
t filtration 70% (min)	9,3 ($\pm 0,6$) ^a	3,6 ($\pm 0,6$) ^b
TS (à T filtration) stéarine (%)	25,0 ($\pm 0,8$) ^a	45,3 ($\pm 0,8$) ^b

*Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts types (n = 3) calculés au point central du plan d'expériences (cf. annexe II)
Sur une même ligne, des valeurs suivies d'une lettre différente sont significativement différentes au seuil de 5%*

Les teneurs en solide de la stéarine provenant d'un refroidissement rapide et d'un refroidissement avec palier sont de 25,0% et 45,3% respectivement. Ceci signifie que la stéarine issue d'un refroidissement rapide contient 75% d'oléine occluse alors que dans le cas du refroidissement avec palier la quantité d'oléine piégée est de 54,7%, valeur observée habituellement sur les stéarines obtenues avec un filtre presse (Timms, 1994 ; Deffense, 1998).

Les valeurs de viscosité et les durées de filtration indiquent que, dans le cas d'un refroidissement rapide, la suspension cristalline est plus difficile à filtrer induisant une quantité d'oléine occluse beaucoup plus importante.

La différence notable de morphologie des cristaux (figures III. 6 (b) et (d)) est sans doute à l'origine de cet écart. En effet, de gros cristaux individualisés sont plus facilement filtrables (Black, 1975 ; Deffense, 1998). L'occlusion d'oléine plus importante dans le cas du refroidissement rapide entraîne l'obtention d'une stéarine plus insaturée. Ainsi, les différences de point de fusion et d'indice d'iode des stéarines constatées précédemment trouvent ici une explication.

Dans le cas du refroidissement rapide, une plus grande quantité d'oléine pourrait être extraite en appliquant une durée de filtration plus longue et/ou une filtration plus efficace de la suspension. Mais cette dernière opération supposerait l'usage d'un équipement particulier supportant des pressions de filtrations plus importantes sachant qu'avec un matériel standard à l'image de l'équipement pilote employé dans cette étude, il n'est pas possible de filtrer à une pression supérieure à 6 bars (Deffense, 1998).

En résumé, un refroidissement rapide entraîne un sur-refroidissement important au moment de la nucléation qui est à l'origine du nombre élevé de nucléi formés en début de cristallisation et

de l'obtention en fin de cycle d'une suspension cristalline visqueuse et composée de cristaux de petite taille. Les mauvaises qualités de filtration de ce magma cristallin conduisent à une stéarine moins saturée en raison d'une proportion d'oléine occluse bien supérieure à celle d'une stéarine issue d'un fractionnement présentant un palier de température.

Ainsi, l'observation visuelle des cristaux, les propriétés de filtration de la suspension cristalline et les caractéristiques des fractions obtenues apportent un éclairage sur les mécanismes mis en jeu et leur inter-dépendances lors du fractionnement à sec de la matière grasse de volaille.

1.4 Intérêt d'un refroidissement incluant un palier de température

L'étude cinétique d'un cycle de refroidissement rapide montre qu'un tel refroidissement entraîne une cristallisation massive, rapide et donc difficile à contrôler sachant que l'essentiel de la cristallisation a lieu dans les 15 premières minutes après la nucléation. D'autant que, si la suspension s'avère difficilement filtrable lorsque le refroidissement est mené jusqu'à 13°C, poussée à une température de 9°C elle devient impossible avec un filtre presse de laboratoire. De plus, la viscosité très élevée (24 000 cps) de la suspension en fait une solution impossible à pomper ce qui est pourtant une nécessité en fractionnement industriel.

Ainsi, une meilleure compréhension de l'impact de l'itinéraire thermique sur la cinétique de cristallisation et sur les propriétés de filtration révèle la nécessité de stabiliser la température au moment de la nucléation. L'établissement de ce palier de température induit un faible sur-refroidissement de la matière grasse autorisant, lors de l'amorce de la cristallisation, la formation d'un petit nombre de nucléi point de départ d'une cristallisation progressive qui permet de mieux contrôler le procédé. Les cristaux obtenus sont bien individualisés et conduisent à de bonnes performances de filtration de la solution avec comme conséquence une meilleure séparation des phases solide et liquide. Le procédé de fractionnement est de ce fait plus sélectif puisque la différence de qualité entre stéarine et oléine est plus marquée.

Le cycle de refroidissement incluant un palier de température peut se décomposer en trois phases représentées sur la figure III. 7 et dont l'importance respective est discutée :

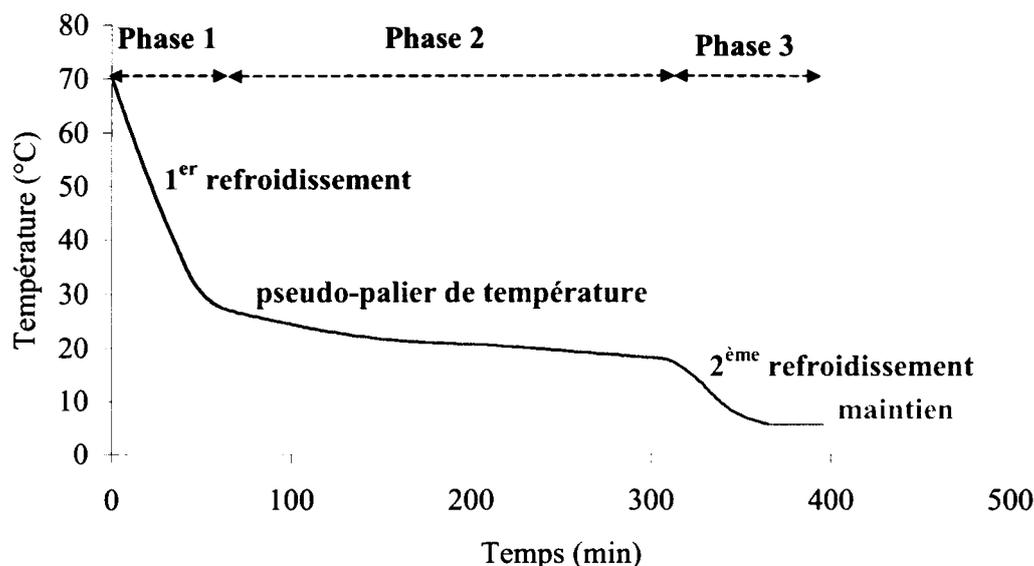


Figure III. 7 : Différentes phases du cycle de refroidissement intégrant un palier de température

✓ *Phase 1 : 1^{er} refroidissement* de 70°C à 26°C à la vitesse de 0,6°C.min⁻¹. Cette vitesse est la vitesse maximale de refroidissement pouvant être mise en oeuvre avec le matériel pilote. Elle est importante par rapport aux vitesses mises en jeu dans le reste du cycle mais fait partie des faibles vitesses de refroidissement (Van Putte et Muller, 1990). Cependant, la conduite de cette étape, antérieure à la nucléation, ne doit pas avoir d'impact sur le reste de la cinétique.

✓ *Phase 2 : Pseudo-palier de température.* A partir de 26°C, un ralentissement du refroidissement est imposé. La température de la matière grasse diminue jusqu'à atteindre un plateau juste après la nucléation. Comme indiqué sur la figure III. 7, les paramètres de refroidissement choisis et la composition de la matière grasse, induisent généralement une diminution de la vitesse de refroidissement indiquant le début de la cristallisation sans obtenir un véritable plateau de température. On parlera donc de pseudo-palier de température. Ce pseudo-palier (puisque la température continue à baisser légèrement) est engendré par l'exothermisme de la réaction correspondant à la cristallisation des triacylglycérols les plus saturés. Au bout d'environ 250 min soit à une température de 18°C, la vitesse de refroidissement s'accélère de nouveau indiquant que la cristallisation des triacylglycérols les plus saturés est terminée.

Ces deux premières phases laissent peu de latitude quant à la conduite du procédé dans la mesure où leurs allures ainsi que les transitions entre phases sont dictées par les mécanismes inhérents à la cristallisation de la matière grasse de volaille (amorce de la cristallisation, dégagement de chaleur, cristallisation des triacylglycérols les plus saturés).

A l'issue de ces deux premières phases, les fractions d'oléine et de stéarine obtenues présentent des caractéristiques données spécifiques (rendement en stéarine de 9,8%, stéarine et oléine présentant un indice d'iode de 60,8 et 87,3 respectivement). Si l'objectif recherché consiste à augmenter le rendement en stéarine, et/ou d'obtenir des fractions plus insaturées, la cristallisation doit être poursuivie.

✓ Phase 3 : 2^{ème} refroidissement et maintien à la température finale

Les deux premières phases étant fixées, c'est la conduite de cette troisième phase qui va conditionner la qualité des fractions d'oléine et de stéarine et ce, en agissant sur la vitesse du 2^{ème} refroidissement, la température finale et le maintien à cette température.

2 CONDUITE DE LA DERNIÈRE PHASE DE REFROIDISSEMENT ET IMPACT SUR LE PROCÉDÉ ET LA QUALITÉ DES FRACTIONS

2.1 Impact de la vitesse du deuxième refroidissement sur le procédé

2.1.a Courbes de refroidissement

Deux vitesses de refroidissement de $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et de $0,03^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été appliquées afin d'évaluer leur impact sur la qualité des fractions. L'allure des deux courbes de refroidissement de la matière grasse est présentée figure III. 8.

Avec le deuxième refroidissement rapide ($0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), la matière grasse est refroidie de $17,7^{\circ}\text{C}$ à 10°C en 50 min. Deux filtrations ont été réalisées, une après 400 min de refroidissement et l'autre après 480 min, soit 80 min de maintien supplémentaire à 10°C . Dans le cas d'un deuxième refroidissement plus lent ($0,03^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), la matière grasse met 220 min pour atteindre la température finale de 10°C .

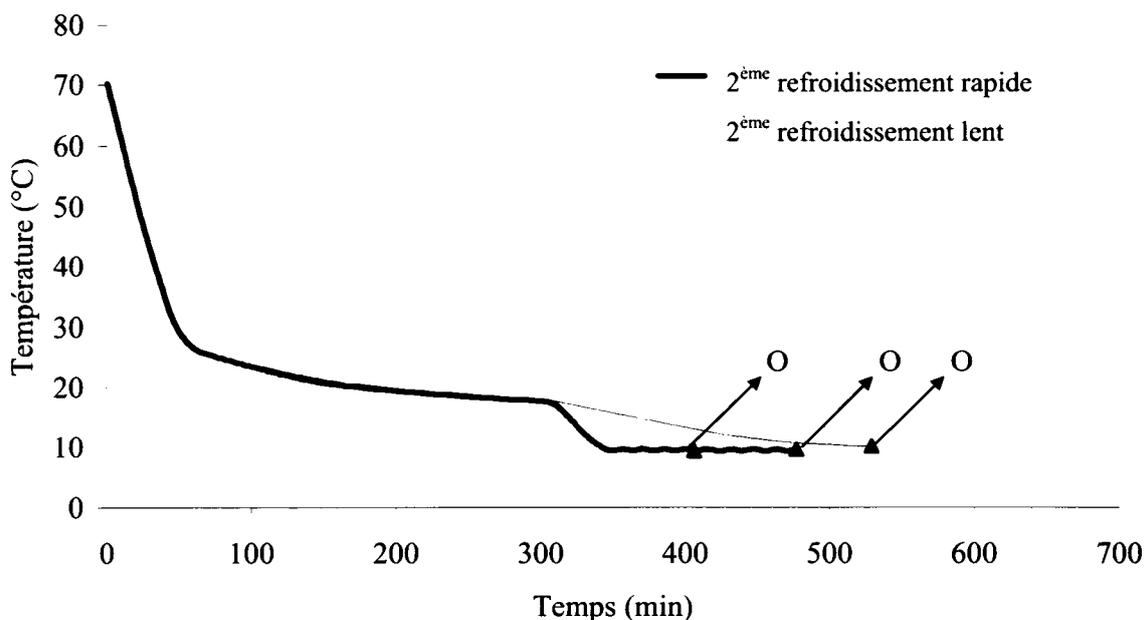


Figure III. 8 : Evolutions de la température de la matière grasse au cours de deux cycles de refroidissement incluant un 2^{ème} refroidissement rapide ou lent
(▲ : filtration ; O : observation des cristaux)

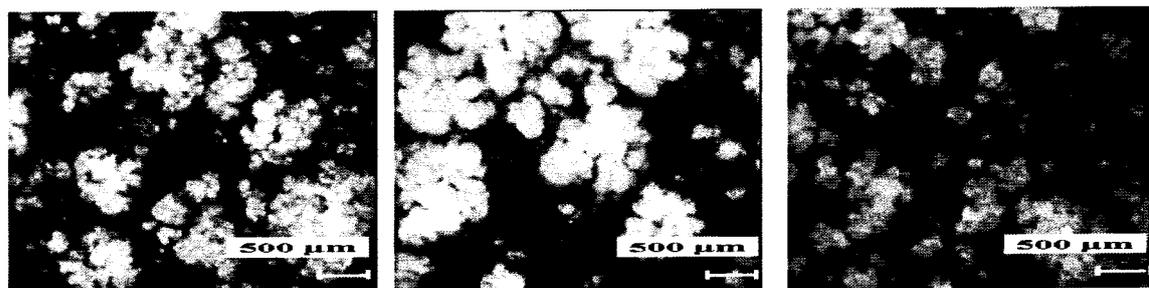
2.1.b Comparaison des cristaux

Les cristaux de matière grasse obtenus pour les deux refroidissements et prélevés aux temps indiqués sur la figure III. 8 sont représentés figure III. 9.

Dans tous les cas, les cristaux sont bien individualisés.

L'observation des figures III. 9 (a) et (b) révèle qu'en prolongeant le temps de maintien du refroidissement rapide, les cristaux poursuivent leur croissance.

Une nette différence de taille des cristaux est observable entre les cristaux obtenus à 480 min de refroidissement rapide et ceux obtenus à 540 min du cycle plus lent. Les cristaux obtenus à 480 min de refroidissement rapide ont un diamètre apparent supérieur à 500 μm . Pour le cycle incluant un 2^{ème} refroidissement lent, la population de cristaux, très hétérogène, est composée majoritairement de petits cristaux (100 μm environ) avec lesquels coexistent quelques gros cristaux dont le diamètre apparent est proche de 500 μm .



(a) 2^{ème} refroidissement rapide 400 min (b) 2^{ème} refroidissement rapide 480 min (c) 2^{ème} refroidissement lent 540 min

Figure III. 9 : Photographies de la suspension cristalline au cours des deux cycles de refroidissement incluant un 2^{ème} refroidissement soit rapide soit lent (grossissement $\times 40$)

2.1.c Comparaison des caractéristiques des fractions

Le tableau III. 5 présente les caractéristiques des fractions obtenues.

La filtration de la suspension obtenue à 400 min de refroidissement rapide donne un rendement en stéarine de 19,9%. Les indices d'iode de la stéarine et de l'oléine sont respectivement de 67,8 et 88,7. Le prolongement du temps de maintien permet une augmentation du rendement et de l'indice d'iode des deux fractions. Le rendement est alors de 26,4% et les indices d'iode de la stéarine et de l'oléine sont respectivement de 70,5 et 89,6. Avec le 2^{ème} refroidissement lent, le rendement en stéarine est de 20,1% et les indices d'iode des fractions sont de 69,5 et 88,5 pour la stéarine et l'oléine respectivement.

Tableau III. 5 : Rendements et indices d'iode des fractions pour deux cycles de refroidissement incluant un 2^{ème} refroidissement rapide ou lent

	rapide 400 min	rapide 480 min	lent 540 min
R _{stéarine} (%)	19,9 ($\pm 0,8$) ^a	26,4 ($\pm 0,8$) ^b	20,1 ($\pm 0,8$) ^a
II _{stéarine}	67,8 ($\pm 0,5$) ^a	70,5 ($\pm 0,5$) ^b	69,5 ($\pm 0,5$) ^{ab}
II _{oléine}	88,7 ($\pm 0,3$) ^a	89,6 ($\pm 0,3$) ^b	88,5 ($\pm 0,3$) ^a

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts types ($n = 3$) calculés au point central du plan d'expériences (cf. annexe II)
Sur une même ligne, des valeurs suivies d'une lettre différente sont significativement différentes au seuil de 5%

La comparaison des caractéristiques des fractions obtenues à 400 min de refroidissement rapide et à 540 min du cycle lent montre que le rendement ainsi que les caractéristiques des fractions obtenues sont identiques.

2.1.d Comparaison des propriétés de filtration

Les propriétés de filtration des suspensions cristallines obtenues sont présentées dans le tableau III. 6.

Alors que les rendements en stéarine sont identiques, le temps mis pour filtrer 70% de l'oléine est plus long pour un refroidissement lent à 540 min que pour un refroidissement rapide à 400 min (9,0 et 3,6 min respectivement). Le prolongement du temps de maintien pour le refroidissement rapide entraîne également une augmentation du temps de filtration (5,1 min). Ce dernier reste cependant plus faible que celui du cycle lent bien qu'il présente un rendement supérieur. Dans tous les cas, la viscosité est la même aux incertitudes de mesures près. Aussi, les performances de filtration, moins bonnes avec le refroidissement lent sont sans doute dues au fractionnement des cristaux (figure III. 9) probablement lié à l'agitation mécanique. En effet, des petits fragments (fines) colmatent le filtre.

Tableau III. 6 : Propriétés de filtration de la suspension cristalline pour deux cycles de refroidissement incluant un 2^{ème} refroidissement rapide et lent

	rapide 400 min	rapide 480 min	lent 540 min
viscosité (cps)	320 (± 54) ^a	358 (± 54) ^a	265 (± 54) ^a
t _{filtration 70%} (min)	3,6 ($\pm 0,6$) ^a	5,1 ($\pm 0,6$) ^a	9,0 ($\pm 0,6$) ^b

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts types (n = 3) calculés au point central du plan d'expériences (cf. annexe II)

Sur une même ligne, des valeurs suivies d'une lettre différente sont significativement différentes au seuil de 5%

La variation de la vitesse de refroidissement au cours de cette troisième phase n'entraîne pas de différence majeure au niveau des caractéristiques des fractions si ce n'est de meilleures propriétés de filtration et un meilleur rendement dans le cas d'un refroidissement rapide.

Ainsi, une vitesse de refroidissement élevée semble la plus adaptée pour cette dernière phase. On retiendra donc la vitesse maximale applicable avec notre pilote. La température finale de refroidissement et la durée de la dernière phase sont alors les deux seuls facteurs qui vont conditionner la qualité des fractions et le rendement du procédé. Leurs effets sont étudiés en

appliquant une méthodologie de type plan d'expériences qui permettra également de constituer un modèle de prédiction de la qualité des fractions.

2.2 Impact de la température finale et du temps de maintien à cette température sur le procédé

2.2.a Effets de la température finale et du temps de maintien sur le rendement, l'insaturation des fractions, la masse de cristaux formés et les propriétés de filtration de la suspension cristalline

Comme cela a été présenté précédemment, la qualité des fractions dépend de la nature de la matière cristallisée et de la quantité d'oléine occluse. Elle peut être qualifiée par un certain nombre de variables qui vont être utilisées ci-après comme réponses du plan d'expériences en réseau de Doehlert qui a été retenu.

Le tableau III. 7 présente les effets de la température finale et du temps de maintien sur le rendement en stéarine, l'indice d'iode des fractions et la masse de cristaux. Cette dernière est calculée selon l'équation suivante :

$$m_c = m_{\text{stéarine}} TS_{(\text{à } T_{\text{filtration}})_{\text{stéarine}}} \quad (10)$$

Le tableau III. 8 regroupe quant à lui les effets de ces variables sur les propriétés de filtration des suspensions cristallines obtenues : viscosité, vitesse maximale de filtration et temps de filtration de 70% de l'oléine (calculés à partir des cinétiques présentées en annexe III) et teneur en solide à la température de filtration de la stéarine.

L'ensemble des réponses étudiées est bien représenté par un polynôme de degré 2 ($0,93 \leq R^2 < 1$) (tableaux III. 7 et III. 8). Pour la première série de réponses (tableau III. 7) et dans le domaine expérimental étudié, les effets quadratiques et d'interactions ne sont pas significatifs hormis pour la masse de cristaux formés.

C.D. REUNION

Tableau III. 7 : Effets des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur le rendement en stéarine, l'indice d'iode des fractions et la masse de cristaux formés

coefficients	R stéarine (%)	II stéarine	II oléine	m _c (kg)
<u>constante</u>				
a ₀	26,4	70,5	89,6	0,159
<u>linéaire</u>				
a ₁	-13,4 **	-4,50 **	-1,97 **	-0,0828 ***
a ₂	5,75 **	2,75 **	0,558 –	0,00806 *
<u>quadratique</u>				
a ₁₁	-0,750 –	-1,67 –	-0,128 –	0,0149 *
a ₂₂	1,42 –	0,507 –	-0,0983 –	0,0154 *
<u>interaction</u>				
a ₁₂	-1,21 –	1,42 –	-0,479 –	-0,0317 **
R ²	0,98	0,97	0,96	0,99

Les indices 1 et 2 des coefficients correspondent respectivement à la température finale de refroidissement et au temps de maintien à cette température

*** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$, * $p < 0,05$, – non significatif

✓ Rendement en stéarine

On observe des effets linéaires négatifs de la température ($p < 0,01$) et positif du temps ($p < 0,01$) sur le rendement en stéarine. Ceci indique que le rendement en stéarine croît avec l'abaissement de la température finale et l'augmentation du temps de maintien à cette température. L'effet de la température est 2,3 fois plus important que l'effet du temps dans le domaine expérimental étudié.

✓ Indice d'iode de la stéarine

Le temps intervient par son effet linéaire positif ($p < 0,01$) et la température par son effet linéaire négatif ($p < 0,01$) sur l'indice d'iode de la stéarine indiquant que l'indice d'iode de la stéarine augmente avec le temps de maintien et quand la température finale diminue. L'effet de la température est 1,6 fois plus important que celui du temps.

✓ Indice d'iode de l'oléine

Seule la température a un impact sur l'indice d'iode de l'oléine avec un effet linéaire négatif ($p < 0,01$) signifiant ainsi qu'une diminution de la température augmente l'indice d'iode de l'oléine.

✓ Masse de cristaux formés

La température intervient principalement par son effet linéaire négatif ($p < 0,05$) sur la masse de cristaux formés traduisant une augmentation de la masse de cristaux lorsque la température de fractionnement diminue. Le temps a un effet dix fois plus faible. Par contre, l'effet d'interaction est non négligeable traduisant une augmentation de la masse de cristaux avec le temps aux températures faibles (figure III. 10).

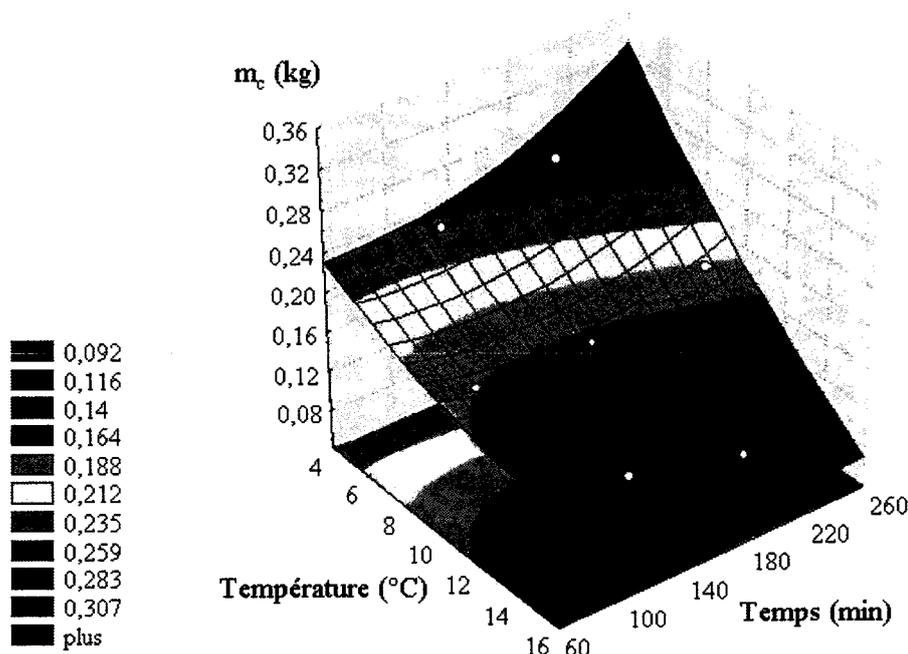


Figure III. 10 : Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la masse de cristaux

La température a donc un effet linéaire prépondérant sur le rendement en stéarine, l'insaturation des fractions et la masse de cristaux formés. Le temps a un effet plus faible sur le rendement et l'insaturation de la stéarine ainsi que la masse de cristaux et non significatif sur l'indice d'iode de l'oléine. Ceci semble indiquer que la cristallisation s'arrête rapidement une fois la température finale atteinte aux hautes températures. Dans ces conditions, les augmentations du rendement et de l'indice d'iode de la stéarine avec le temps de maintien ne seraient dues qu'à la présence d'une quantité plus importante d'oléine occluse dans la stéarine.

Tableau III. 8 : Effets des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur les propriétés de filtration

coefficients	viscosité (cps)	V_{\max} filtration (g.min ⁻¹)	$t_{\text{filtration } 70\%}$ (min)	TS (à T filtration) stéarine (%)
<u>constante</u>				
a_0	358	66,0	5,06	32,5
<u>linéaire</u>				
a_1	-607 **	72,2 **	-0,446 -	1,36 -
a_2	93,8 -	-52,6 **	1,46 *	-6,98 **
<u>quadratique</u>				
a_{11}	396 *	43,4 *	-1,03 -	4,28 *
a_{22}	177 -	22,0 -	-0,070 -	3,04 -
<u>interaction</u>				
a_{12}	233 -	-61,1 *	0,875 -	-8,83 *
R^2	0,94	0,99	0,93	0,99

Les indices 1 et 2 des coefficients correspondent respectivement à la température finale de refroidissement et au temps de maintien à cette température

**** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$, * $p < 0,05$, - non significatif*

✓ Viscosité de la suspension cristalline

Seule la température a un effet linéaire négatif ($p < 0,01$) sur la viscosité atténué par un effet quadratique positif ($p < 0,05$) indiquant que la viscosité de la suspension augmente lorsque la température de refroidissement diminue et ce, de façon plus marquée aux basses températures.

✓ Vitesse maximale de filtration

La température un effet linéaire positif ($p < 0,01$) renforcé par un effet quadratique positif ($p < 0,05$) et le temps a un effet linéaire négatif ($p < 0,01$) sur la vitesse maximale de filtration.

L'abaissement de la température et l'augmentation du temps de maintien diminuent la vitesse maximale de filtration. L'effet de la température est 1,4 fois plus important que celui du temps. On note également un effet d'interaction négatif ($p < 0,05$).

La figure III. 11 présente l'évolution de la vitesse maximale de filtration en fonction de ces deux facteurs.

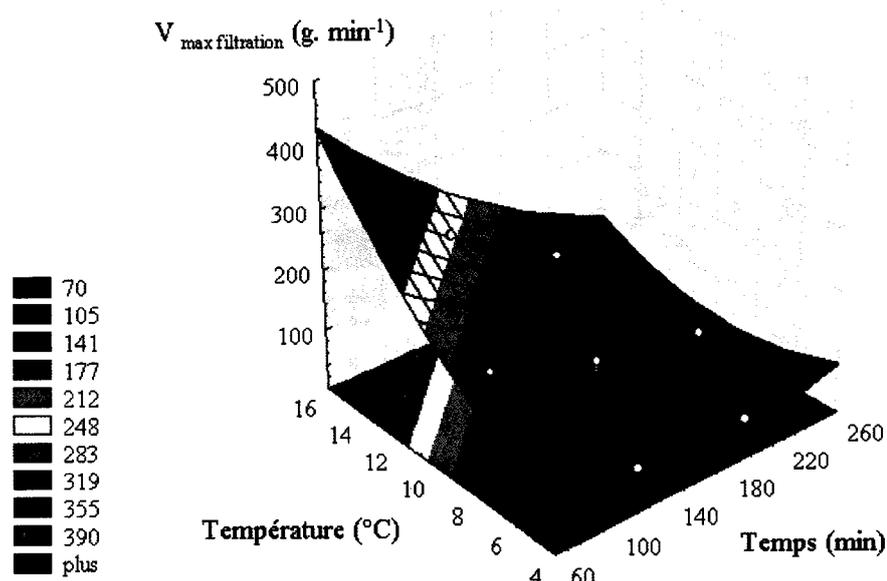


Figure III. 11 : Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la vitesse maximale de filtration de la suspension cristalline

Ainsi, on observe que la vitesse de filtration diminue de façon très marquée lorsque la température décroît (de 420 à 60 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) et que, pour des températures basses, la vitesse de filtration faible (60-80 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) devient indépendante du temps de maintien à cette température.

✓ Temps de filtration de 70% de l'oléine

Seul le temps de maintien a un effet linéaire positif ($p < 0,05$) sur le temps de filtration de 70% de l'oléine qui augmente lorsque la température finale est maintenue en fin de cycle.

✓ Teneur en solide de la stéarine à la température de filtration

Le temps de maintien a un effet linéaire négatif ($p < 0,01$) sur la teneur en solide de la stéarine. La température intervient uniquement par le biais de l'effet d'interaction ($p < 0,05$).

La figure III. 12 illustre bien les effets conjugués du temps et de la température sur la teneur en solide de la stéarine révélant ainsi, pour des valeurs hautes de la température, une diminution très importante de la teneur en solide lorsque le temps de maintien augmente (jusqu'à 25%).

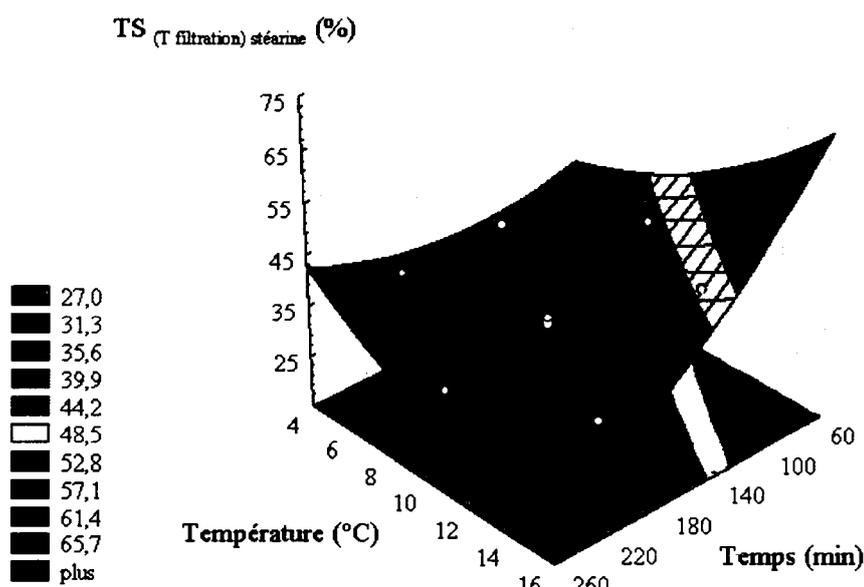


Figure III. 12 : Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la teneur en solide de la stéarine à la température de filtration

Les informations qualitatives et quantitatives portées par les effets des facteurs identifiés à partir du plan d'expériences apportent des éléments de réponses quant aux mécanismes mis en jeu au cours de cette dernière phase de refroidissement.

Les variables réponses relatives aux propriétés de filtration montrent qu'aux hautes températures, une augmentation du temps de maintien à la température finale de fractionnement a un effet limitant sur l'aptitude à la filtration de la suspension cristalline (diminution de la vitesse et augmentation de la durée de filtration). Ceci a pour conséquence une occlusion d'oléine dans la stéarine plus importante traduite au niveau des réponses par une teneur en solide plus faible et un rendement du procédé accru avec un indice d'iode de la

stéarine plus élevé (ces deux dernières variables étant corrélées). Par contre, le maintien de cette température n'induit pas de poursuite de la cristallisation puisque d'une part la masse de cristaux formés est indépendante de ce facteur et que d'autre part l'indice d'iode de l'oléine n'est pas modifié signifiant que cette dernière ne s'est ni appauvrie, ni enrichie en triacylglycérols insaturés.

D'autre part, l'abaissement de la température finale, augmente la viscosité ce qui se traduit par une diminution de la vitesse maximale de filtration mais qui n'a pas d'effet visible sur la durée globale de filtration. L'augmentation très nette du rendement est pour partie liée à une proportion plus importante d'oléine occluse mais surtout à une augmentation de matière cristallisée visible par l'élévation de la masse de cristaux et de l'indice d'iode de l'oléine. Ces commentaires dévoilent l'importance du niveau de température finale sur le rendement et la qualité des fractions et ce, sans perturbation majeure de l'opération de filtration.

Les propriétés de filtration étant liées à la morphologie des cristaux, l'observation de ces derniers aux différents points du plan d'expériences devrait permettre de mieux cerner les phénomènes observés.

2.2.b Impact du temps de maintien sur la morphologie des cristaux pour différents niveaux de température finale

Les cristaux obtenus à 110 min et 180 min de maintien de la suspension à 14,3°C sont représentés sur la figure III. 13.

On observe qu'à 180 min, les cristaux ont une taille nettement inférieure à celle obtenue au bout de 110 min.

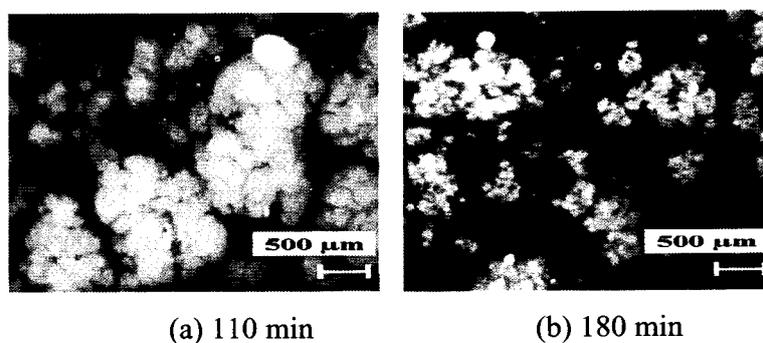
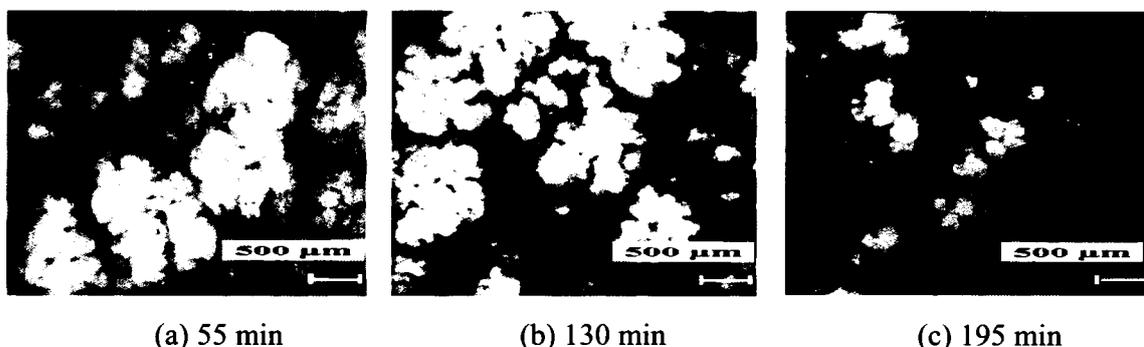


Figure III. 13 : Photographies de la suspension cristalline à 110 et 180 min de maintien à 14,3°C (grossissement $\times 40$)

Cette réduction remarquable de la taille des cristaux a un impact sur les propriétés de filtration comme cela a été expliqué dans le paragraphe 2.1.d.

Les cristaux obtenus à 55, 130 et 195 min de maintien de la suspension à 9,5°C sont représentés sur la figure III. 14.



(a) 55 min

(b) 130 min

(c) 195 min

Figure III. 14 : Photographies de la suspension cristalline à 55, 130 et 195 min de maintien à 9,5°C (grossissement $\times 40$)

Ainsi, de la même façon qu'à 14,3°C, on retrouve des évolutions similaires avec un taux de fragments cristallins croissant lorsque l'on augmente le temps de maintien entraînant de plus mauvaises propriétés de filtration. Des essais complémentaires ont d'ailleurs montré qu'à 270 min, la suspension n'était plus filtrable.

Par contre, à 4,7°C qui correspond à la valeur basse de la température finale du domaine expérimental du plan d'expériences, pour des durées similaires, aucune dénaturation cristalline n'est observée au cours du temps entre 55 min et 130 min (cf. figure III. 15 (a) et (b)). On assiste même à une légère augmentation de la taille des cristaux. Ceci est en accord avec les résultats du plan d'expériences où les surfaces de réponse (figures III. 11 et III. 12) montrent que pour un niveau bas de température, la vitesse maximale de filtration et la quantité d'oléine occluse (représentée par la teneur en solide) ne sont pas affectées par la valeur du temps de maintien. Il est possible qu'à cette basse température, l'importante viscosité de la suspension préserve l'intégrité cristalline. Cependant, si l'on augmente encore la durée en dépassant le domaine du plan d'expériences, on observe à 365 min l'apparition de fragments signature d'une rupture des agglomérats cristallins due probablement à l'agitation mécanique.

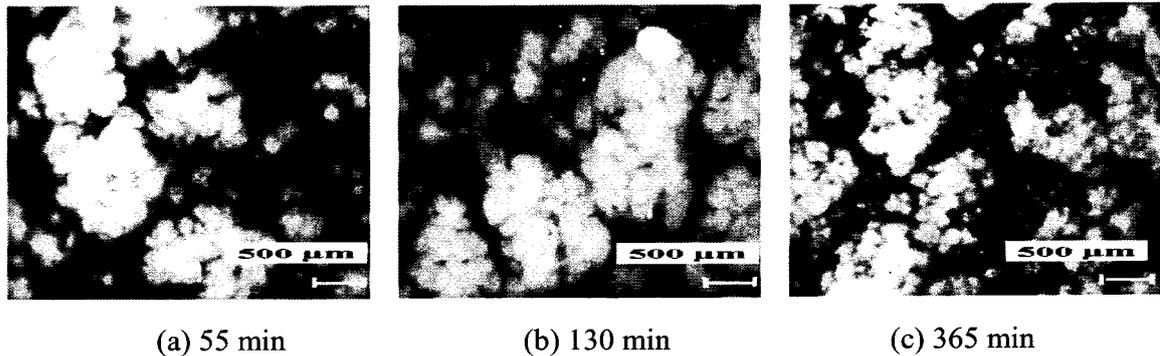


Figure III. 15 : Photographies de la suspension cristalline à 55, 130 et 365 min de maintien à 4,7°C (grossissement $\times 40$)

2.2.c Intérêt d'une température finale et du temps de maintien à cette température sur la conduite du procédé

Le tableau III. 9 présente les caractéristiques des fractions et les propriétés de filtration des suspensions issues de deux fractionnements menés à une température finale de 4,7°C maintenue 55 min et une température de 9,5°C maintenue 195 min.

Dans les deux situations, les rendements en stéarine, les indices d'iode des fractions d'oléine et de stéarine ainsi que les vitesses maximales de filtration sont identiques aux erreurs de mesure près. Par contre, le temps de filtration de 70% de l'oléine pour la suspension générée avec le fractionnement à 4,7°C est inférieur (4,3 min contre 6,4 min) et la teneur en solide de la stéarine obtenue est plus élevée (35,3 contre 28,9%) qu'avec le refroidissement à 9,5°C. Avec 195 min de maintien à 9,5°C, l'obtention d'un rendement de 35,7% est due à une occlusion d'oléine plus importante du fait d'une suspension cristalline possédant de moins bonnes propriétés de filtration ce qui peut être relié à la morphologie des cristaux (figures III. 14 (c) et III. 15 (a)) qui ont été fragmentés du fait de l'agitation.

Ainsi, pour de même caractéristiques des fractions, une température finale plus basse permet de réduire le temps de traitement et d'améliorer les propriétés de filtration de la suspension cristalline obtenue.

Aussi, en complément de ce qui a été souligné au paragraphe 2.2.a, la température finale a un effet déterminant sur la qualité des fractions et il semble préférable pour une qualité de fraction donnée de faire le choix d'une température basse afin de gagner en temps de traitement et en qualité de filtration. Au niveau industriel, le choix d'un refroidissement plus court à une température plus faible ou à une température plus élevée mais pendant des temps plus longs est à définir en fonction des capacités des installations de refroidissement.

Tableau III. 9 : Caractéristiques des fractions et propriétés de filtration des suspensions issues de deux fractionnements incluant respectivement un maintien de 55 min à 4,7°C et de 195 min à 9,5°C

	4,7°C 55 min	9,5°C 195 min
R stéarine (%)	35,7 (\pm 0,8) ^a	35,1 (\pm 0,8) ^a
II stéarine	73,1 (\pm 0,5) ^a	74,3 (\pm 0,5) ^a
II oléine	91,0 (\pm 0,3) ^a	90,6 (\pm 0,3) ^a
V _{max} filtration (g.min ⁻¹)	44 (\pm 6) ^a	38 (\pm 6) ^a
t _{filtration 70%} (min)	4,3 (\pm 0,6) ^a	6,4 (\pm 0,6) ^b
TS (à T _{filtration}) stéarine (%)	35,3 (\pm 0,8) ^a	28,9 (\pm 0,8) ^b

*Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts types (n = 3) calculés au point central du plan d'expériences (cf. annexe II)
Sur une même ligne, des valeurs suivies d'une lettre différente sont significativement différentes au seuil de 5%*

Vanhoutte *et al.* (2002, 2003) ont étudié l'influence de la température finale et du temps de résidence sur le fractionnement de la matière grasse laitière. Ils montrent que la température a un effet plus important sur les teneurs en solide de la stéarine et de l'oléine ce qui est à rapprocher de nos conclusions. Ils ont également étudié l'influence de ces variables sur les propriétés de filtration des suspensions cristallines. Cependant, leurs résultats sont difficilement comparables aux nôtres étant donné qu'ils ont utilisé un programme de refroidissement rapide identique à celui décrit dans le paragraphe 1.1. Ils soulignent cependant que le temps de filtration augmente avec le temps de résidence du fait de la fragmentation des cristaux par le système d'agitation mécanique.

2.3 Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la qualité des fractions d'oléine et de stéarine

A partir de la méthodologie des plans d'expériences, les effets de la température finale et du temps de maintien sur les mécanismes de cristallisation et les propriétés de filtration ont pu être élucidés et quantifiés.

Dans ce paragraphe sont présentées et commentées les évolutions des propriétés des fractions en fonction de ces facteurs.

Aussi le tableau III. 10 présente les effets de la température finale et du temps de maintien sur les caractéristiques physiques de la stéarine et de l'oléine. On rappelle que leur effet sur l'insaturation des fractions a été discuté dans le paragraphe 2.2.a.

L'ensemble des réponses étudiées est bien représenté par un polynôme de degré 2 ($0,94 \leq R^2 < 1$) (tableaux III. 7 et III. 10). Le modèle développé constitue donc un bon modèle prédictif de la qualité des fractions.

Tableau III. 10 : Effet des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur les caractéristiques physiques de la stéarine et de l'oléine

coefficients	Pf _{stéarine} (°C)	TS _{37°C stéarine} (%)	pente TS _{stéarine} (°C)	TS _{0°C oléine} (%)	résistance à 0°C oléine (h)
<u>constante</u>					
a ₀	38,1	5,40	1,20	0,303	4,17
<u>linéaire</u>					
a ₁	6,24 **	4,82 ***	0,0779 NS	5,76 ***	-2,00 **
a ₂	-2,33 -	-1,77 ***	-0,268 **	-1,95 ***	1,13 *
<u>quadratique</u>					
a ₁₁	1,2 -	2,42 ***	0,122 NS	5,82 ***	-1,06 -
a ₂₂	-0,333 -	-0,33 *	0,105 NS	1,72 **	0,083 -
<u>interaction</u>					
a ₁₂	-1,27 -	-1,03 **	-0,248 *	-2,23 **	-1,01 -
R ²	0,94	0,99	0,94	0,99	0,99

Les indices 1 et 2 des coefficients correspondent respectivement à la température finale de refroidissement et au temps de maintien à cette température

**** p < 0,001, ** p < 0,01, * p < 0,05, - non significatif*

La température a un effet prépondérant sur la qualité des fractions. L'augmentation de l'insaturation des fractions avec l'abaissement de la température finale entraîne une diminution de leur teneur en solide. Ainsi, la stéarine présente un point de fusion plus bas et l'oléine se trouble moins vite lorsqu'elle est exposée à une température de 0°C.

Comparé à la température, le temps a peu d'effet sur les propriétés physiques des fractions expliqué par les faibles différences d'insaturation (cf. §2.2.a). Bien que le temps n'ait pas d'effet sur l'insaturation de l'oléine, il a un effet modéré sur ses caractéristiques physiques.

Par contre, l'impact du temps sur la pente de la courbe de teneur en solide de la stéarine est très significatif. Cet effet est à relier au pourcentage variable d'oléine dans la stéarine (cf. §2.2.a). Comme le souligne Kellens (2000), une occlusion moins importante d'oléine conduit à l'obtention d'une stéarine dont la pente de courbe de teneur en solide est plus élevée.

La figure III. 16 montre l'évolution des teneurs en solide en fonction de la température de deux stéarines. Elles proviennent de deux fractionnements distincts dont les conditions finales sont pour l'une 180 min de maintien à 14,3°C et pour l'autre 55 min de maintien à 9,5°C. Ces deux situations sont intéressantes car les deux stéarines ont un indice d'iode du même ordre de grandeur (66,8 et 67,6 respectivement pour la stéarine à 14,3°C et celle à 9,5°C) alors que la stéarine obtenue à 14,3°C contient une proportion d'oléine occluse plus importante (TS à $T_{\text{filtration}} = 30,0\%$ contre 42,2% pour la stéarine obtenue à 9,5°C).

La pente de la courbe de teneur en solide de la stéarine obtenue à 9,5°C (contenant moins d'oléine) est plus forte que celle de la stéarine obtenue à 14,3°C. Les deux stéarines présentent le même point de fusion ce qui est illustré par le fait que la teneur en solide de chacune d'elles atteint 0% à la même température. Ceci illustre le fait que deux matières grasses présentant le même point de fusion n'ont pas forcément la même courbe de teneur en solide. L'allure de cette courbe, est couramment utilisée pour définir les propriétés fonctionnelles des matières grasses.

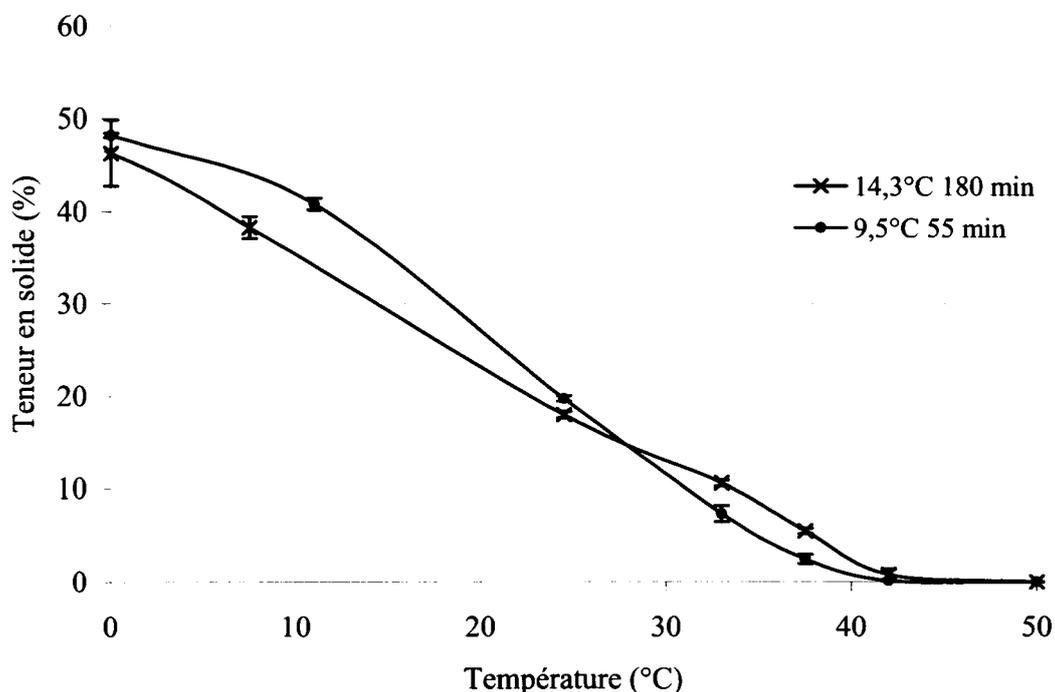


Figure III. 16 : Profil de teneur en solide en fonction de la température de deux stéarines

L'ensemble des résultats de ce chapitre montre que la qualité des fractions dépend de la nature de la matière cristallisée mais est aussi fortement liée aux propriétés de filtration de la suspension cristalline elles-mêmes régies par les conditions de refroidissement. Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu au cours du fractionnement à sec a mis en lumière l'importance d'un refroidissement en trois phases pour permettre un bon contrôle du procédé. Les deux premières phases étant conditionnées par les propriétés intrinsèques à la matière grasse, deux variables, la température finale de refroidissement et le temps de maintien à cette température, agissent de façon déterminante sur le procédé de fractionnement. Leurs actions particulières sur la cinétique de cristallisation, les propriétés de filtration et, par conséquent, la qualité des fractions ont été qualifiées et quantifiées.

CHAPITRE II PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, THERMIQUES ET PHYSIQUES DE LA MATIÈRE GRASSE, DE L'OLÉINE ET DE LA STÉARINE DE POULET

1	COMPOSITION CHIMIQUE.....	114
1.1	Composition en acides gras	114
1.2	Réiodistribution interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols	116
2	COMPORTEMENT THERMIQUE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.....	117
3	CARACTERISTIQUES PHYSIQUES.....	120
3.1	Point de fusion	120
3.2	Tenue au froid.....	121
3.3	Courbes de teneur en solide	122
3.4	Mesures de texture	123
3.4.a	Pénétrométrie à force constante.....	123
3.4.b	Pénétrométrie à vitesse constante et distance imposée	125

Les caractéristiques de la matière grasse de poulet et des produits générés par fractionnement de celle-ci selon un refroidissement incluant un palier de température (cf. Chapitre I §1.4) sont présentées dans ce chapitre. L'objectif est d'une part d'évaluer les caractéristiques de la matière grasse avant et après fractionnement et, d'autre part, de comparer ces caractéristiques à celles d'autres matières grasses animales (suif, saindoux et matière grasse de canard) achetées dans le commerce et analysées.

1 COMPOSITION CHIMIQUE

1.1 Composition en acides gras

La composition en acides gras de la matière grasse de poulet, des stéarine et oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C et celles de matières grasses de porc et de canard sont présentées dans le tableau III. 11.

La graisse de poulet contient respectivement 30,3, 44,0 et 25,7% d'acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés. Comme dans toutes les graisses animales, l'acide gras prépondérant est l'acide oléique, qui représente 38,2% des acides gras totaux, et l'acide gras saturé majoritaire, l'acide palmitique (24,0%). La matière grasse de poulet est une bonne source d'acide gras α -linoléique qui représente 1,9% des acides gras totaux. Ces résultats sont en accord avec les données présentées par Viau et Gandemer (1991a).

La matière grasse de poulet se distingue du saindoux par sa pauvreté en acide stéarique (5,8% alors que la matière grasse de porc en contient 13,9%). Elle est par contre plus riche en acide linoléique (23,8% contre 10,6% pour le saindoux).

Comparativement à la matière grasse de canard, la matière grasse de poulet présente une teneur plus élevée en acides gras polyinsaturés (25,7 contre 10,3% pour le canard) et une proportion d'acides gras monoinsaturés plus faible (44,0% contre 56,0% pour le canard).

Globalement, la matière grasse de poulet est plus insaturée que le saindoux et même plus riche en acides gras polyinsaturés que la graisse de canard. Ceci est reflété par leur indice d'iode respectif de 84,8, 61,0 et 66,7.

Sachant que la répartition 32/45/23, correspondant respectivement aux acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés, est le plus souvent recommandée par les nutritionnistes, l'acide α -linoléique et l'acide linoléique devant si possible respecter le rapport 1/6 (Graille et Pina, 1999), la graisse de poulet présente un très bon potentiel nutritionnel par comparaison aux autres graisses animales.

Tableau III. 11 : Composition en acides gras (% massique) de la matière grasse de poulet, d'une stéarine et d'une oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C, du saindoux et de la matière grasse de canard

	matière grasse de poulet	stéarine (13,5°C)	oléine (13,5°C)	saindoux	matière grasse de canard
<u>AG saturés</u>	<u>30,3</u>	<u>43,5</u>	<u>27,4</u>	<u>42,0</u>	<u>33,7</u>
C14 : 0	0,5	0,7	0,5	1,6	0,7
C16 : 0	24,0	34,4	21,8	25,9	25,0
C18 : 0	5,8	8,4	5,1	13,6	8,0
C20 : 0	-	-	-	0,9	-
<u>AG monoinsaturés</u>	<u>44,0</u>	<u>36,4</u>	<u>45,6</u>	<u>46,6</u>	<u>56,0</u>
C16 : 1	5,8	5,1	5,9	2,8	3,8
C18 : 1	38,2	31,3	39,7	43,8	52,2
<u>AG polyinsaturés</u>	<u>25,7</u>	<u>20,1</u>	<u>27,0</u>	<u>11,4</u>	<u>10,3</u>
C18 : 2	23,8	18,6	25,0	10,6	9,9
C18 : 3	1,9	1,5	2,0	0,8	0,4
P/S	0,8	0,5	1,0	0,3	0,3
ω_6/ω_3	12,5	12,4	12,5	13,3	25
II	84,8	68,1	88,5	61,0	66,7

P/S représente le rapport du pourcentage d'acides gras polyinsaturés sur le pourcentage d'acides gras saturés

La stéarine obtenue par fractionnement à sec de matière grasse de poulet à la température finale de 13,5°C contient respectivement 43,5, 36,4 et 20,1% d'acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés. Sa proportion en acides gras saturés est plus élevée que pour la matière grasse initiale (43,5% au lieu de 30,3%) et sa proportion d'acides gras monoinsaturés plus faible (36,4% au lieu de 44,0%) ainsi que son pourcentage d'acides gras polyinsaturés (20,1% au lieu de 25,7%). Son indice d'iode, d'une valeur de 68,1 est par conséquent plus faible. La stéarine, même enrichie en acides gras saturés reste riche en acides gras insaturés notamment polyinsaturés avec un rapport polyinsaturés sur saturés (P/S) tout de même égal à 0,5.

Concernant l'oléine, les proportions d'acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés sont de 27,4, 45,6 et 27% respectivement. Par comparaison à la matière grasse dont elle est issue, cette fraction est légèrement enrichie en acides gras monoinsaturés (45,6% au lieu de 44,0%) et polyinsaturés (27,0 au lieu de 25,7%) et appauvrie en acides gras saturés (27,4 au lieu de 30,3%) entraînant un indice d'iode plus élevé de 88,5.

1.2 Régiodistribution interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols

Le tableau III. 12 présente les régiodistributions des acides gras (caractérisant les positions interne et externes des triacylglycérols) de la matière grasse de poulet et des stéarine et oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C.

Pour la matière grasse, plus de 82% des acides gras en position interne sont insaturés dont 28,8% polyinsaturés. 70% des acides gras saturés sont en position externe alors que pour le saindoux, cette proportion est de 30% (Graille et Pina, 1999). Ces résultats sont importants et révèlent la position avantageuse de la graisse de volaille si l'on sait que les acides gras saturés sont reconnus pour être des agents promoteurs des maladies cardiovasculaires. Leur position interne favorise leur absorption par l'organisme (Entressangles, 1992). En effet, lors de l'hydrolyse par la lipase pancréatique qui est 1-3 régio-sélective, la réaction d'hydrolyse conduit principalement à la formation d'acides gras libres issus des positions externes et de 2-monoacylglycérols. Les acides gras libres, surtout s'ils sont saturés donnent des sels de calcium insolubles qui ne traversent pas la paroi intestinale tandis que les acides gras des 2-monoacylglycérols vont la traverser et sont donc beaucoup plus biodisponibles.

Viau et Gandemer (1991a) ont étudié la répartition interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols de graisses issues de peaux de poulet ainsi que sur des graisses de canard et d'oie et montrent que les acides gras polyinsaturés sont présents en proportion plus importante dans les 2-monoacylglycérols et à l'inverse, que les acides gras saturés sont moins abondants dans les 2-monoacylglycérols. Dans notre étude sur la graisse issue de gras abdominal, nous arrivons aux mêmes conclusions. Par contre, ces auteurs montrent que les acides gras monoinsaturés sont présents en quantités équivalentes en position interne et externes alors qu'ils sont nettement plus abondants en position interne dans notre étude.

Les triacylglycérols de la stéarine sont, en position interne, composés principalement d'acides gras insaturés (67,6%).

Pour la fraction d'oléine, on note, par rapport à la matière grasse initiale, une diminution de la proportion d'acides gras saturés en position interne de 21% au profit d'acides gras monoinsaturés.

La matière grasse de poulet est plus riche en acides gras insaturés et en particulier polyinsaturés en position *sn*-2 comparativement au saindoux (Foures, 1992a) et même à la graisse de canard (Viau et Gandemer, 1991a).

Tableau III. 12 : Régiodistributions interne-externes des acides gras (% molaire) sur les triacylglycérols des trois matières grasses étudiées (matière grasse initiale, oléine et stéarine issues d'un fractionnement jusqu'à 13,5°C).

	matière grasse de poulet	stéarine (13,5°C)	oléine (13,5°C)
<u>AG saturés</u>	<u>33,3</u>	<u>46,1</u>	<u>30,3</u>
<i>sn</i> -1,3	41,1	52,9	38,5
<i>sn</i> -2	17,7	32,4	13,9
<u>AG monoinsaturés</u>	<u>46,1</u>	<u>38,0</u>	<u>48,6</u>
<i>sn</i> -1,3	42,4	34,5	44,6
<i>sn</i> -2	53,5	45,0	56,5
<u>AG polyinsaturés</u>	<u>20,6</u>	<u>15,9</u>	<u>21,1</u>
<i>sn</i> -1,3	16,5	12,5	16,9
<i>sn</i> -2	28,8	22,6	29,5

Par fractionnement à sec, l'oléine est enrichie en acides gras mono et polyinsaturés. La stéarine quant à elle est enrichie en acides gras saturés. Cependant, bien que l'indice d'iode de cette dernière se rapproche de celui du saindoux et de la matière grasse de canard (tableau III. 11), elle présente de bonnes propriétés nutritionnelles par sa composition en acides gras et leur répartition interne-externes.

2 COMPORTEMENT THERMIQUE PAR CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE

La figure III. 17 montre les thermogrammes de fusion obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la matière grasse de poulet et des stéarine et oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C.

Le profil de fusion de la matière grasse de poulet révèle trois pics endothermiques correspondant à la fusion de trois groupes de triacylglycérols : une zone entre -30 et -23°C liée à la fusion des triacylglycérols à bas point de fusion, une zone entre -23 et 9°C correspondant à la fusion de triacylglycérols à moyen point de fusion et une zone entre 9 et 41°C associée à la fusion de triacylglycérols à haut point de fusion.

Le thermogramme de fusion de l'oléine présente seulement deux pics correspondant aux triacylglycérols à moyen point de fusion (de -30 à -23°C) et à bas point de fusion (de -23 à 15°C). On retrouve sur le profil de la stéarine les trois zones de fusion observées pour la matière grasse initiale où, à la différence de cette dernière, le pic à haut point de fusion (de 14

à 49°C) est devenu majoritaire. La présence de pics à moyen et bas point de fusion, dont la contribution à l'ensemble du spectre est largement inférieure comparée à la matière grasse initiale, révèle la présence d'oléine occluse dans la stéarine. L'enthalpie de fusion de la stéarine est deux fois plus élevée que celle de la matière grasse (104 J.g⁻¹ et 55 J.g⁻¹ respectivement) caractéristique d'une proportion en acides gras saturés plus forte (Ollivon, 1992).

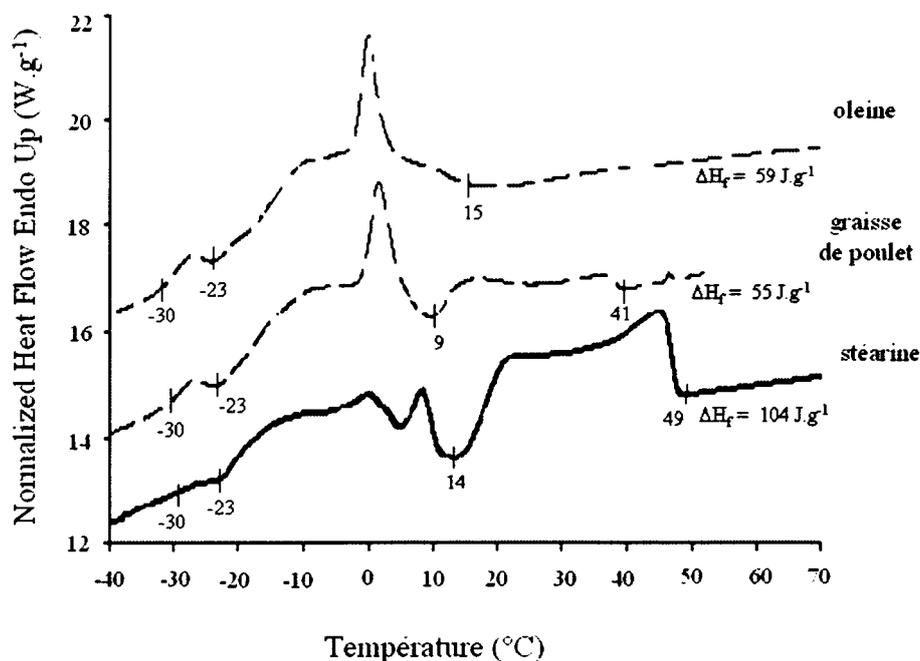


Figure III. 17 : Thermogrammes de fusion de la matière grasse de poulet, d'une stéarine et d'une oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C

Ainsi, en complément de la composition en acides gras qui permet de noter le degré de saturation des fractions, l'analyse des courbes de fusion prend en compte la nature des triacylglycérols présents ou pas dans la stéarine et dans l'oléine. La stéarine ne comporte pas ou peu de triacylglycérols à bas point de fusion et est enrichie en triacylglycérols à haut point de fusion tandis que l'oléine ne contient plus de triacylglycérols à haut point de fusion.

Les travaux de Mathieu (1989) apportent un éclairage sur les triacylglycérols associés à chaque pic du thermogramme. Celui-ci a étudié la composition en triacylglycérols des produits obtenus par fractionnement à sec de matière grasse de poulet. Il relève que la proportion de triacylglycérols saturés et monoinsaturés (PPP, PSO, PPS, et SSO)* est plus élevée dans la stéarine (9 et 20%) que dans la matière grasse initiale (1 et 14%) tandis que les triacylglycérols diinsaturés restent dans les mêmes proportions et que la proportion de triacylglycérols avec trois doubles liaisons ou plus diminue. Il montre également que l'oléine

ne se distingue de la matière grasse initiale que par sa proportion plus faible de triacylglycérols saturés (0,2%).

Ainsi, les zones à bas et haut point de fusion correspondraient respectivement à la fusion des triacylglycérols triinsaturés et saturés et la zone à moyen point de fusion à la fusion des triacylglycérols mono et diinsaturés.

Les thermogrammes de cristallisation de la matière grasse de poulet, de la stéarine et de l'oléine sont représentés sur la figure III. 18.

Le profil de cristallisation de la matière grasse de poulet comporte deux pics exothermiques : un pic de 17,5 à 4,8°C et un pic majoritaire de 4,8 à -25°C. Celui de l'oléine ne comporte qu'un seul pic de 0,8 à -25°C. La stéarine présente quant à elle un pic de cristallisation très fin de 30 à 13°C suivi d'un large pic de 13 à -23°C.

Au cours du fractionnement de la matière grasse, le comportement de cristallisation joue un rôle important sur la qualité des fractions générées. Aussi, l'étude des thermogrammes de cristallisation peut permettre d'éclaircir les mécanismes mis en jeu au cours de ce fractionnement.

A l'image des thermogrammes de fusion, les courbes de cristallisation comportent deux zones : l'une correspondant à la cristallisation des triacylglycérols à plus haut point de fusion et l'autre à la cristallisation de triacylglycérols à bas point de fusion.

Le premier pic exothermique du thermogramme de la matière grasse initiale apparaît entre 17,5 et 4,8°C. Pour la stéarine, ce pic présente une meilleure résolution et est décalé à une température plus élevée (30 à 13°C) ce qui est le reflet d'une intersolubilité moins grande du fait de l'appauvrissement en triacylglycérols insaturés.

Les thermogrammes de fusion et de cristallisation apportent donc des informations complémentaires. Les premiers renseignent sur les familles de triacylglycérols présentes dans les fractions. Deroanne (1977) et Tan et Che Man (2002b) montrent que les courbes de fusion de l'huile de palme et de ses fractions peuvent être utilisées pour la caractérisation de son fractionnement. Les thermogrammes de cristallisation rendent compte quant à eux des phénomènes d'interaction entre les triacylglycérols d'un mélange au cours de la cristallisation ce qui a également été souligné par Tan et Che Man (2002a).

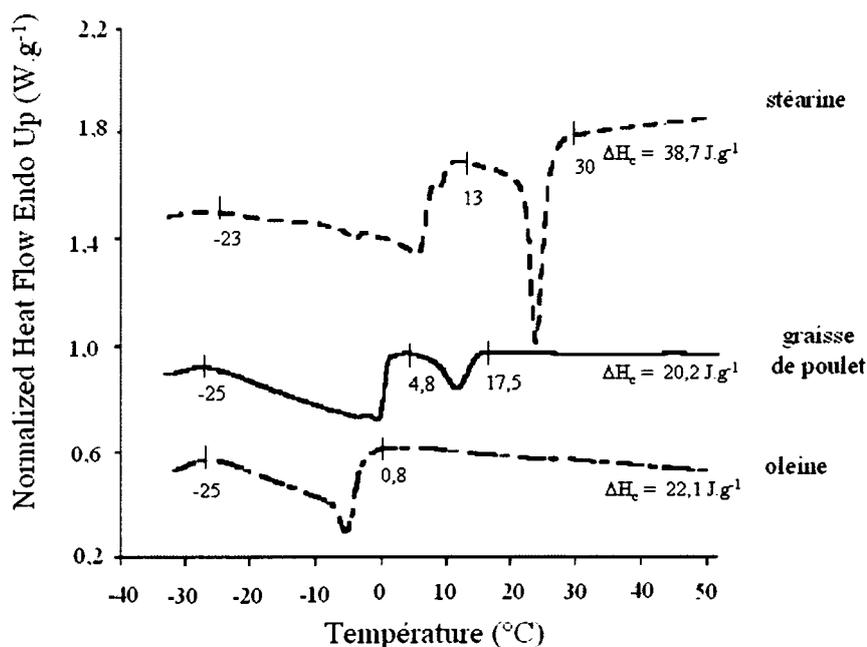


Figure III. 18 : Thermogrammes de cristallisation de la matière grasse de poulet, d'une stéarine et d'une oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C

3 CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES

3.1 Point de fusion

Le point de fusion de la matière grasse de poulet ainsi que les domaines de variation des points de fusion des stéarines et oléines en fonction des conditions de fractionnement sont présentées dans le tableau III. 13 et comparées à deux saindoux et deux matières grasses de canard. La matière grasse de poulet possède un point de fusion (24,5°C) inférieur à ceux du saindoux (30,5 et 38°C) et des matières grasses de canard (30,3 et 32,4°C). Ceci s'explique par son plus fort degré d'insaturation (cf. §1.1).

Les stéarines présentent un point de fusion variant de 34 à 45°C selon les conditions de fractionnement et qui est donc plus élevé que celui de la matière grasse initiale et proche des valeurs observées pour le saindoux. En conséquence de quoi, les fractions d'oléine fondent à une température nettement plus basse que la matière grasse initiale (entre 9,1 et 14,6°C).

Ainsi, partant d'une matière initiale semi-liquide à température ambiante, le fractionnement à sec génère deux fractions présentant des caractéristiques différenciées, l'une concrète, la stéarine, l'autre fluide s'apparentant à une huile végétale (figure III. 19).

Tableau III. 13 : Points de fusion de la matière grasse de poulet, de deux saindoux, deux matières grasses de canard et plages de variation des stéarines et oléines

	Pf (°C)
matière grasse de poulet	24,5 ($\pm 0,3$)
saindoux	30,5 ($\pm 0,1$) et 38 ($\pm 0,4$)
matières grasses de canard	30,3 ($\pm 0,3$) et 32,4 ($\pm 0,3$)
stéarines	34 ($\pm 0,4$) - 45 ($\pm 0,4$)
oléines	9,1 ($\pm 0,4$) - 14,6 ($\pm 0,1$)

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts types (n = 3)

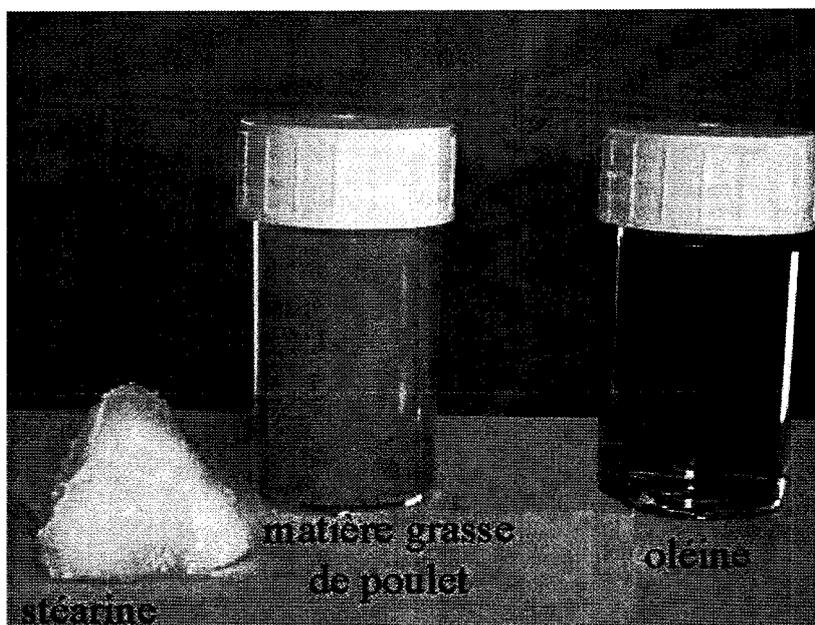


Figure III. 19 : Photographies à 25°C de la matière grasse de poulet et de ses fractions obtenues par fractionnement à sec

3.2 Tenue au froid

Alors que la matière grasse de poulet se trouble à partir d'une demi-heure lorsqu'elle est stockée à 0°C, la turbidité de l'oléine n'apparaît qu'entre 1,7 à 10 h selon les conditions de fractionnement. Le fractionnement à sec permet donc de générer une oléine fluide et limpide même lorsqu'elle est placée plusieurs heures à 0°C.

3.3 Courbes de teneur en solide

L'évolution de la courbe de teneur en solide de la matière grasse de poulet en fonction de la température est représentée sur la figure III. 20. Elle rend compte du pourcentage de solide dans une matière grasse et est associée à ses propriétés technologiques et sensorielles (Prior, 2003).

De 21% à 0°C le pourcentage de teneur en solide atteint 3% à 24°C ce qui explique sa consistance semi-liquide à température ambiante. Ces données confirment celles de Gomes *et al.* (1983) sur la matière grasse abdominale et de Viau et Gandemer (1991a) sur la matière grasse issue des peaux de poulet.

Quelle que soit la température considérée, le taux de solide de la graisse de poulet est de l'ordre de celui de la matière grasse de canard et est plus faible que celui du saindoux ou du suif (figures III. 20 et III. 21).

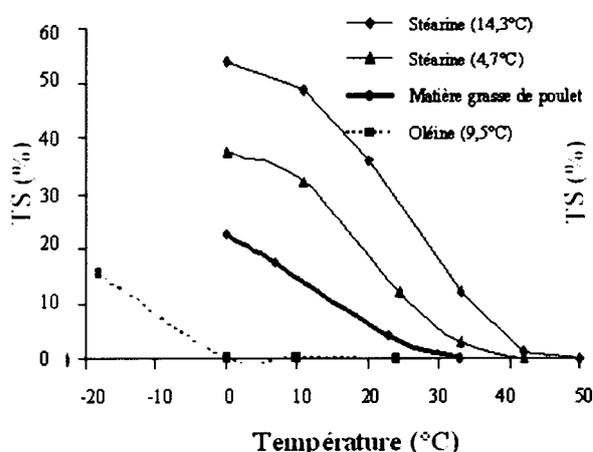


Figure III. 20 : Courbes de teneur en solide en fonction de la température de la matière grasse de poulet, de deux stéarines et d'une oléine obtenues respectivement par fractionnement à 14,3, 4,7 et 9,5°C

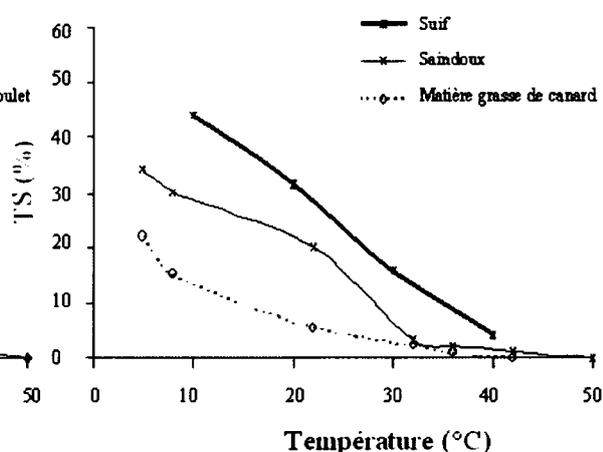


Figure III. 21 : Courbes de teneur en solide en fonction de la température du suif*, du saindoux et de la matière grasse de canard

* Foures, 1992a

Les courbes de teneur en solide de deux stéarines fractionnées à 14,3 et 4,7°C et d'une oléine obtenue à 9,5°C sont représentées sur la figure III. 20.

Le taux de solide de la stéarine obtenue à 14,3°C d'une valeur de 54% à 0°C diminue à 30% à 22°C pour atteindre une valeur nulle à 45°C. Par comparaison aux autres matières grasses, la courbe de teneur en solide de la stéarine obtenue à 14,3°C est proche de celle du suif. La seconde stéarine, fractionnée à plus basse température (4,7°C), présente une teneur en solide

de 38% à 0°C, de 14% à 22°C et atteint 0% à 40°C. Son profil de teneur en solide est proche de celui du saindoux.

Enfin, la teneur en solide de l'oléine est bien inférieure à celle de la matière grasse de poulet avec un taux de solide de 17% à -18°C et de 0% à partir de 0°C.

La composition en acides gras ainsi que la teneur en solide ont une incidence très forte sur l'aptitude technologique des gras utilisés en charcuterie. Ainsi, dans le cas du porc, selon la valeur de ces variables, un classement en gras mous ou durs est adopté et dépend de la localisation sur la carcasse et du mode d'alimentation. Ce dernier peut induire un manque de consistance des gras préjudiciable à la fabrication de produits de charcuterie traditionnelle. Ce sont les proportions d'acides oléique et linoléique qui conditionnent la qualité du gras (Enser, 1983 cité par Girard *et al.*, 1988). Ainsi, une bardière de porc de bonne qualité doit présenter une teneur en acide linoléique inférieure à 15%, un indice d'iode inférieur à 60 (Girard *et al.*, 1988) et une teneur en solide à 20°C de 20% (Davenel *et al.*, 1999). La composition de la graisse de poulet (teneur en acide linoléique de 23,8%, indice d'iode de 84,8 et teneur en solide à 20°C de 8%) est donc bien loin de celle d'un gras de porc dur (tableau III. 11 et figure III. 20). Par contre, la stéarine qui comprend une teneur en acide linoléique de 18,6%, un indice d'iode de 68,1 (tableau III. 11) et une teneur en solide à 20°C de 20% présente des caractéristiques plus proches d'une bardière. Cependant, la consistance des gras ne dépend pas uniquement de la composition en acides gras et par corrélation de sa zone de fusion mais aussi de l'importance de la rigidité de l'armature collagénique de soutien (Girard et Ramihone, 1987) non prise en compte ici puisque nous travaillons sur de la matière grasse extraite de tissu adipeux et donc exempte de trame conjonctive.

3.4 Mesures de texture

3.4.a Pénétrométrie à force constante

La dureté de la matière grasse de poulet, de ses fractions ainsi que du saindoux et de la matière grasse de canard a été évaluée par une mesure de pénétrométrie à force constante. Il s'agit du test de référence pour évaluer la texture de matières grasses telles que le beurre (deMan et Beers, 1987). L'échantillon de matière grasse est pénétré à une profondeur (d) par une sonde conique en appliquant une force constante (F). La grandeur F/d est un indicateur de la dureté de la matière grasse dont les valeurs sont synthétisées dans le tableau III. 14.

La matière grasse de poulet (F/d de 0,27 N.mm⁻¹), moins dure que la matière grasse de canard (1,07 N.mm⁻¹) présente une valeur proche de celle du saindoux (0,30 N.mm⁻¹). La dureté de la stéarine varie, selon les conditions de fractionnement entre 0,93 et 1,35 N.mm⁻¹ ce qui lui

procure une dureté plus élevée que la matière grasse initiale et le saindoux mais qui englobe celle de la matière grasse de canard.

Tableau III. 14 : Dureté (N.mm^{-1}) à 4°C mesurée par pénétrométrie à force constante de la matière grasse de poulet, des stéarines, du saindoux, et de la matière grasse de canard

	F/d (N.mm^{-1})
matière grasse de poulet	0,27 ($\pm 0,05$)
saindoux	0,30 ($\pm 0,04$)
matière grasse de canard	1,07 ($\pm 0,09$)
stéarines	0,93 ($\pm 0,03$) - 1,35 ($\pm 0,05$)

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts types ($n = 4$)

Les évolutions de la dureté de la matière grasse de poulet et des stéarines en fonction de la teneur en solide à 4°C sont représentées sur la figure III. 22. Une corrélation significative ($R^2 = 0,89$, $p < 0,01$) a été trouvée entre ces deux grandeurs.

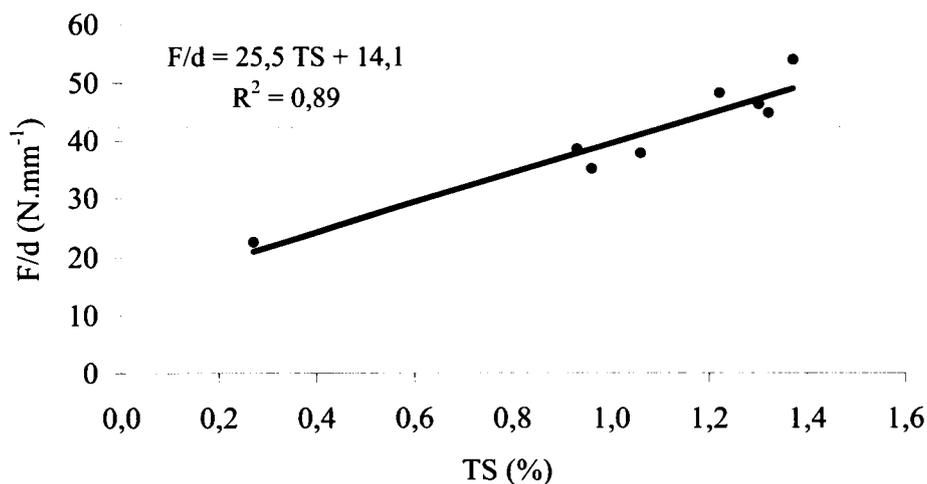


Figure III. 22 : Evolution de la dureté (N.mm^{-1}) en fonction de la teneur en solide de la matière grasse de poulet et des stéarines à 4°C

De fortes corrélations entre la teneur en solide et la dureté de différentes matières grasses ont déjà été mises en évidence (deMan, 1964 ; Haighton, 1976 ; Chawla et deMan, 1994). Plus la teneur en solide est élevée et plus la matière grasse est dure. Ming *et al.* (2002) relèvent une corrélation entre la consistance et la teneur en solide de la matière grasse de poulet. Une

matière grasse est constituée de cristaux solides en suspension dans une huile. S'ils sont en quantité suffisante, ces cristaux forment, grâce à des liaisons de Van Der Waals, un réseau tridimensionnel qui maintient la composante liquide (deMan, 1976). Ce réseau va donner à la graisse ses propriétés mécaniques et physiques (dureté, tartinabilité...). La capacité du réseau cristallin à retenir la phase liquide est remarquable si l'on sait qu'une graisse d'apparence solide peut en fait ne présenter qu'une teneur en solide de 10% (deMan, 1976).

Cependant, la dureté de la matière grasse ne dépend pas uniquement de la teneur en solide. En effet, alors que la teneur en solide du saindoux est proche de celle de la stéarine, sa dureté, identique à celle de la matière grasse de poulet, en est largement inférieure. De même, la teneur en solide de la matière grasse de canard est du même ordre de grandeur que celle de la matière grasse de poulet alors que leurs duretés sont différentes. Aussi, d'autres facteurs participent à la dureté des matières grasses comme le nombre de cristaux, leur taille et leur forme ainsi que les propriétés du réseau cristallin tel que le polymorphisme (deMan et al., 1991 ; Van Aken et Visser, 2000).

Une seconde mesure de texture à vitesse de pénétration constante et enregistrement de la force au cours du temps apportant des informations supplémentaires sur les propriétés rhéologiques des matières grasses (deMan et deMan, 2002) a été réalisée sur les mêmes échantillons.

3.4.b Pénétrométrie à vitesse constante et distance imposée

La figure III. 23 présente l'évolution de la force en fonction de la distance de pénétration pour la matière grasse de poulet, plusieurs stéarines, le saindoux et la matière grasse de canard.

Pour chacune des courbes, la force augmente rapidement puis chute en raison de la rupture de l'échantillon. Les coordonnées du point de rupture sont appelées force et distance de rupture.

Pour la matière grasse de poulet, cette force et cette distance sont de 2,2 N et 0,15 mm. Pour la matière grasse de canard, ces valeurs sont de 10 N et 0,5 mm. En comparaison avec la matière grasse de poulet, la distance de rupture du saindoux est plus élevée (0,5 mm) avec une force de 2,5 N.

Plus la stéarine est insaturée et plus la distance de rupture est faible (0,5, 1 et 2 mm pour la stéarine obtenue à 4,7, 9,5, et 14,3°C respectivement).

Comparée à celles de la matière grasse de poulet et du saindoux, la courbe obtenue avec la matière grasse de canard contient de nombreuses irrégularités traduisant son côté friable. De même pour la stéarine, on remarque qu'à basse température la courbe est irrégulière et caractéristique d'une nature friable de l'échantillon. Ainsi, si l'augmentation de dureté de produit peut s'avérer intéressante pour certaines applications industrielles, son côté friable

révélant une certaine fragilité peut par contre poser des problèmes de manipulation lors des opérations mécaniques telles que le tranchage.

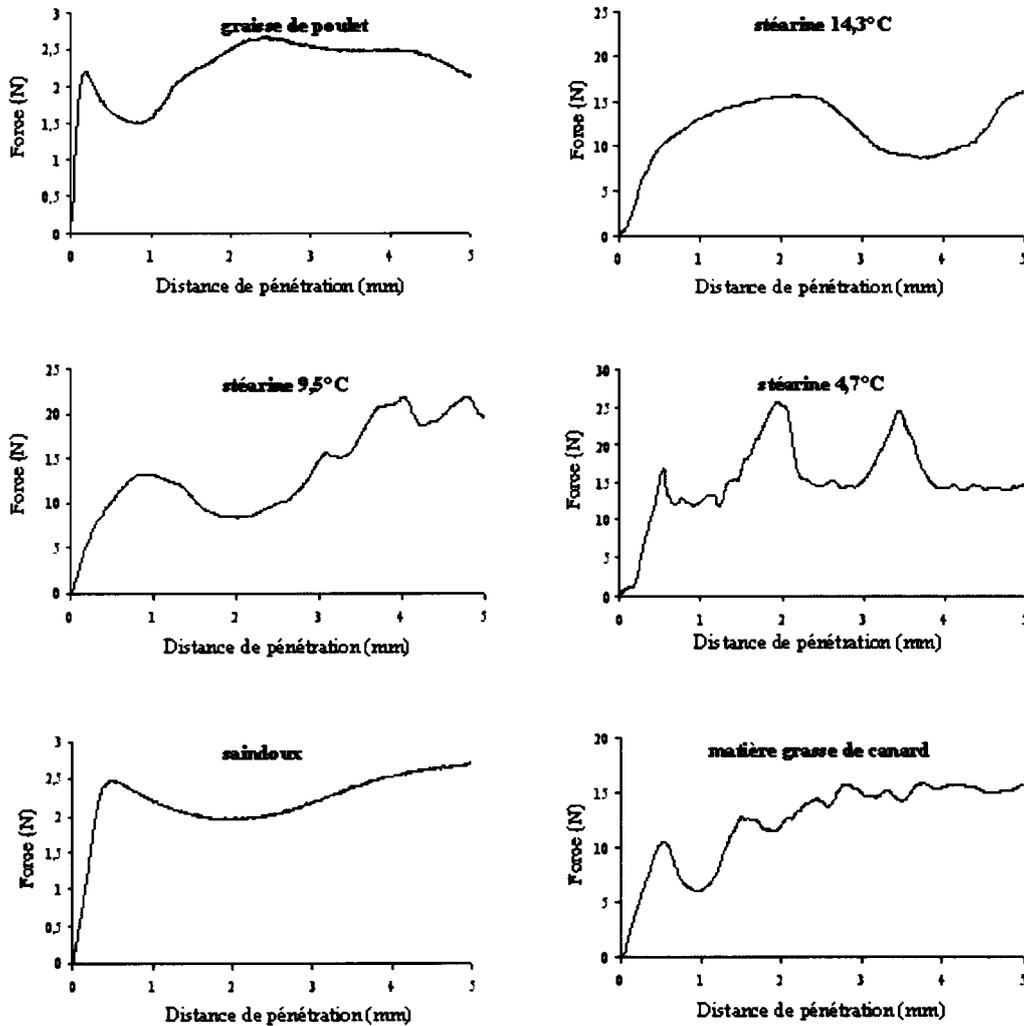


Figure III. 23 : Courbes de pénétrométrie à vitesse constante et distance imposée

La détermination d'un certain nombre de propriétés de la matière grasse de poulet et de ses fractions a permis de dégager des indicateurs caractéristiques de leur comportement physique et de les positionner par rapport à d'autres matières grasses animales. De fait, sur la base de certaines grandeurs (point de fusion et courbe de teneur en solide), il est montré que le fractionnement à sec autorise la production de stéarines proches du saindoux et du suif. Les propriétés rhéologiques mesurées par pénétrométrie sont également intéressantes car bien corrélées à la teneur en solide. Cependant, la comparaison des propriétés rhéologiques des graisses de poulet avec celles du saindoux et de la matière grasse de canard met en évidence l'intervention d'autres facteurs non pris en compte dans cette étude et qui participent pourtant à la définition de la qualité de ces produits.

La matière grasse de poulet, plus insaturée que le saindoux ou même que la matière grasse de canard présente des valeurs de point de fusion et de teneur en solide plus basses ce qui explique sa consistance semi-liquide à température ambiante. Son fractionnement permet l'obtention d'une fraction solide dont le point de fusion et le profil de teneur en solide se rapprochent des caractéristiques du saindoux. Cependant ses propriétés rhéologiques restent distinctes. Aussi, des facteurs autres que la composition en acides gras et la teneur en solide doivent intervenir pour une identification complète de ses propriétés. Les résultats montrent également que la fluidité de la fraction liquide est largement améliorée.

CHAPITRE III

ÉLABORATION D'UN OUTIL DE PRÉDICTION DE LA MASSE DE CRISTAUX, DU RENDEMENT DU PROCÉDÉ ET DE LA QUALITÉ DES FRACTIONS

1	CARACTERISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR AU COURS DU REFROIDISSEMENT	130
1.1	Développement théorique du modèle thermique.....	130
1.2	Détermination des coefficients de transferts : exemple d'un refroidissement rapide à 11°C.....	133
1.2.a	Stratégie adoptée pour la détermination des coefficients de transferts	133
1.2.b	Détermination de $1/hr$, x_p/λ_p et K	134
1.2.c	Détermination de $1/hr$	138
2	EVALUATION DU FLUX DE CHALEUR LIE A LA CRISTALLISATION AU COURS D'UN REFROIDISSEMENT RAPIDE A 11 °C	139
2.1	Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation et comparaison à l'évolution des masses de cristaux et de stéarine	139
2.1.a	Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation.....	139
2.1.b	Evolutions de la masse de cristaux et de la masse de stéarine et comparaison au flux de chaleur lié à la cristallisation.....	142
2.2	Evaluation de la capacité de prédiction de la cinétique de cristallisation par le modèle thermique	143
2.2.a	Détermination des coefficients de transferts et du flux de chaleur lié à la cristallisation	143
2.2.b	Prédiction de la cinétique de cristallisation	143
3	EVALUATION DU FLUX DE CHALEUR LIE A LA CRISTALLISATION AU COURS D'UN REFROIDISSEMENT INCLUANT UN PALIER DE TEMPERATURE.....	145
3.1	Détermination des coefficients de transferts et du flux de chaleur lié à la cristallisation	146
3.2	Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation en fonction de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température.....	146
3.2.a	Evolution du flux de chaleur cumulé lié à la cristallisation	146
3.2.b	Effets des variables du procédé sur la chaleur totale de cristallisation	148
4	CAPACITE DE PREDICTION.....	149
4.1	Corrélation entre la chaleur totale de cristallisation et la masse de cristaux	149
4.2	Corrélation entre la chaleur totale de cristallisation et le rendement en stéarine....	150
4.3	Corrélation entre la viscosité de la suspension cristalline et le rendement en stéarine	151
4.4	Corrélation entre le rendement en stéarine et l'indice d'iode des fractions.....	152

On trouve une littérature abondante sur l'étude des transferts de chaleur lors de l'opération de cristallisation notamment dans les domaines du sucre et de la chimie. Cependant, il n'existe pas à notre connaissance d'étude publiée sur la caractérisation des échanges thermiques associés au fractionnement à sec de la matière grasse.

Au cours de la cristallisation, l'exothermisme de la réaction induit un dégagement de chaleur qui est évacué par le système de refroidissement. L'efficacité de ce système va dépendre d'un certain nombre de paramètres tels que la viscosité de la matière grasse, les conditions d'agitation, et la surface d'échange du réacteur (Kellens, 1998).

Lors du refroidissement des matières grasses, les transferts de chaleur sont relativement lents ce qui limite la cristallisation (Weber *et al.*, 1998). En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'intégration d'un palier de température au cycle de refroidissement est conseillée pour générer une suspension présentant de bonnes qualités de filtration. D'autre part, la vitesse d'agitation dans le réacteur doit être suffisante pour garantir une température homogène de l'ensemble de la suspension cristalline (qui n'est pas facilité par la faible conductivité thermique de la matière grasse) mais modérée pour éviter la rupture des cristaux préjudiciable à leur filtration. Enfin, l'écart de température entre l'eau de refroidissement et la matière grasse doit être faible pour empêcher tout dépôt de cristaux sur la paroi interne du réacteur qui augmenterait la résistance thermique de surface et limiterait le transfert de chaleur.

Cet équilibre entre transferts de chaleur et cinétique de cristallisation peut être mieux compris par une caractérisation de l'ensemble des échanges thermiques ayant lieu au cours du refroidissement de la matière grasse. De plus, l'identification particulière de la chaleur dégagée par la cristallisation pourrait être utile pour le suivi en ligne de la formation des cristaux.

Aussi, l'objectif de ce chapitre est de caractériser et modéliser les transferts de chaleur au cours du refroidissement de la matière grasse de volaille et d'évaluer la capacité de prédiction du modèle.

1 CARACTERISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR AU COURS DU REFROIDISSEMENT

1.1 Développement théorique du modèle thermique

En prenant en compte les différents transferts de chaleur (figure III. 24), l'équation générale du bilan thermique peut s'écrire de la manière suivante :

$$\phi_r = \phi_{accu} + \phi_{flux} + \phi_{perte} \quad (11)$$

avec ϕ_r : flux de chaleur lié à la réaction de cristallisation (W)

ϕ_{accu} : terme d'accumulation lié au refroidissement de la matière grasse (W)

ϕ_{flux} : flux de chaleur entre la matière grasse et l'eau de refroidissement circulant dans la double enveloppe (W)

ϕ_{perte} : flux de chaleur entre la matière grasse et l'extérieur (W)

La chaleur dégagée par l'agitateur est considérée négligeable du fait de la faible vitesse d'agitation utilisée (1,6 rad.sec⁻¹).

En considérant un intervalle de temps dt, les différents flux thermiques peuvent s'exprimer comme suit (figure III. 24) :

$$\phi_r = \frac{dm_c}{dt} \Delta h_c \quad (12)$$

avec m_c : masse de cristaux formés pendant un intervalle de temps dt (kg)

Δh_c : chaleur latente de cristallisation durant dt (J.kg⁻¹). La chaleur latente de cristallisation est considérée constante durant l'intervalle de temps dt.

$$\phi_{\text{accu}} = m_g C_{p_g} \frac{dT_g}{dt} \quad (13)$$

avec m_g : masse de matière grasse dans le réacteur (kg)

C_{p_g} : chaleur spécifique de la matière grasse (J.kg⁻¹.K⁻¹)

$C_{p_g} = 2000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est une moyenne des chaleurs spécifiques de matières grasses à l'état liquide trouvées dans la littérature ($1700 < C_{p_{\text{huiles végétales}}} < 2000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_{p_{\text{saindoux}}} = 2006 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_{p_{\text{suiif}}} = 2300 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Solomon, 1972)). La chaleur spécifique est considérée constante tout au long du refroidissement.

T_g : température de la matière grasse (K). Des mesures de température en différents points du réacteur ont montré des écarts de température maximums de 0,3°C. La température est donc considérée uniforme dans l'ensemble du réacteur.

$$\phi_{\text{flux}} = \int_{S_1} (T_g - T_{er}) U_g dS_1 \quad (14)$$

avec T_{er} : température de l'eau de refroidissement (K). Des mesures ont montré que la différence de température de l'eau de refroidissement entre l'entrée et la sortie de la double enveloppe du réacteur est négligeable (non significative par rapport à l'incertitude de mesure des sondes de température de 0,1°C).

U_g : coefficient d'échange thermique entre la matière grasse et l'eau de refroidissement (W.m⁻².K⁻¹)

dS_1 : élément de surface d'échange (m²)

$$\phi_{perte} = \int_{S_2} (T_g - T_{ext}) K dS_2 \quad (15)$$

avec T_{ext} : température extérieure (K)

K : coefficient d'échange thermique entre la matière grasse et l'extérieur ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

dS_2 : élément de surface d'échange (m^2)

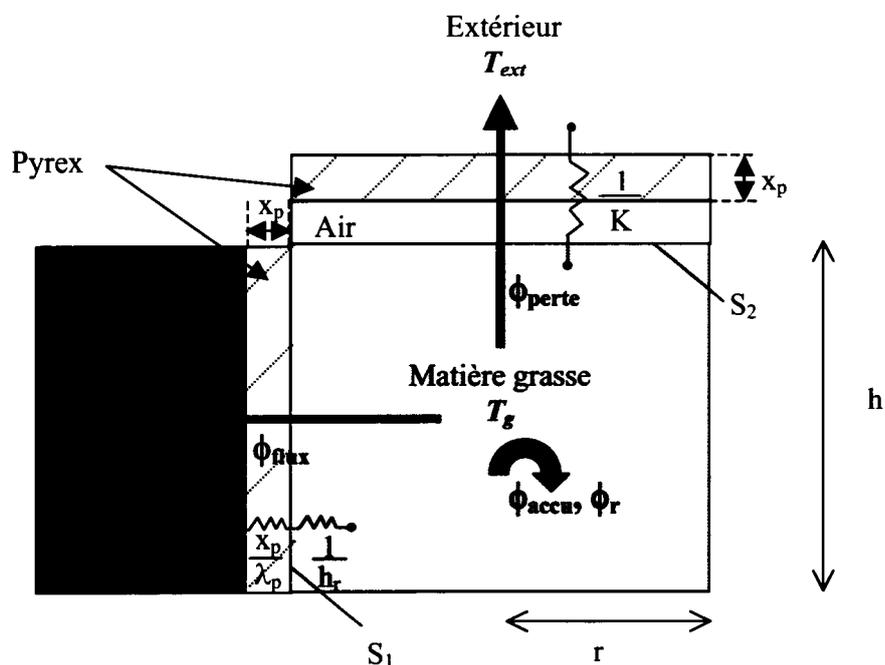


Figure III. 24 : Schématisation des flux thermiques

La surface d'échange S_1 entre l'eau de refroidissement et la matière grasse est considérée plane et les flux thermiques unidirectionnels du fait de la faible épaisseur du verre devant le rayon du réacteur.

De la même manière, la matière grasse est séparée de l'extérieur par une lame d'air et une paroi de verre de surface S_2 et d'épaisseur constante.

L'équation générale du bilan thermique après intégration par rapport aux surfaces d'échange s'écrit :

$$\frac{dm_c}{dt} \Delta h_c = m_g C p_g \frac{dT_g}{dt} + (T_g - T_{er}) U_g S_1 + (T_g - T_{ext}) K S_2 \quad (16)$$

En considérant un intervalle de temps Δt l'équation (16) devient :

$$\frac{m_{c_{t+\Delta t}} - m_{c_t}}{\Delta t} \Delta H_c = m_g C_{p_g} \frac{T_{g_{t+\Delta t}} - T_{g_t}}{\Delta t} + \left(\frac{T_{g_{t+\Delta t}} + T_{g_t}}{2} - \frac{T_{er_{t+\Delta t}} + T_{er_t}}{2} \right) U_g S_1 + \left(\frac{T_{g_{t+\Delta t}} + T_{g_t}}{2} - \frac{T_{ext_{t+\Delta t}} + T_{ext_t}}{2} \right) K S_2 \quad (17)$$

Ainsi, les valeurs de m_g , C_{p_g} , S_1 et S_2 étant connues et une instrumentation particulière du cristalliseur (cf. Partie II §2.1) permettant de mesurer pour chaque pas de temps Δt d'une minute T_g , T_{er} et T_{ext} , il est possible de calculer le flux de chaleur lié à la cristallisation ϕ_r à condition de déterminer au préalable, les coefficients d'échange U_g et K .

1.2 Détermination des coefficients de transferts : exemple d'un refroidissement rapide à 11 °C

1.2.a Stratégie adoptée pour la détermination des coefficients de transferts

La détermination de U et K dans la gamme de température utilisée pour le refroidissement de la matière grasse est basée sur la réalisation d'une expérience avec de l'eau dans le réacteur.

$\frac{1}{U}$ peut être défini en termes de résistances équivalentes (figure III. 24) :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{er}} + \frac{x_p}{\lambda_p} + \frac{1}{h_r} \quad (18)$$

avec h_{er} : coefficient d'échange convectif côté eau de refroidissement ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

x_p : épaisseur du pyrex (m)

λ_p : conductivité thermique du pyrex ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

h_r : coefficient d'échange convectif coté réacteur ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

$1/h_{er}$, x_p/λ_p et K ne sont pas influencés par la nature du fluide présent dans le réacteur. Ainsi, leurs valeurs déterminées au cours du refroidissement avec de l'eau dans le réacteur seront utilisées lors du refroidissement de la matière grasse. En revanche, la valeur de $1/h_r$ identifiée lorsque le réacteur contient de l'eau n'est plus valable avec de la matière grasse. En effet, les caractéristiques rhéologiques de la matière grasse sont différentes ce qui modifie le régime d'écoulement et donc la résistance thermique à l'interface matière grasse/pyrex. La valeur de $1/h_r$ est calculée à partir de la valeur de viscosité de la matière grasse.

1.2.b Détermination de $\frac{1}{h_{cr}}$, $\frac{x_p}{\lambda_p}$ et K

Lors du refroidissement avec de l'eau contenue dans le réacteur, on a :

$$\frac{m_{c_{i+\Delta t}} - m_{c_i}}{\Delta t} \Delta H_c = 0 \quad (19)$$

L'équation (17) devient donc :

$$-m_e C p_e \frac{T_{e_{i+\Delta t}} - T_{e_i}}{\Delta t} = \left(\frac{T_{e_{i+\Delta t}} + T_{e_i}}{2} - \frac{T_{er_{i+\Delta t}} + T_{er_i}}{2} \right) U_{exp} S_1 + \left(\frac{T_{e_{i+\Delta t}} + T_{e_i}}{2} - \frac{T_{ext_{i+\Delta t}} + T_{ext_i}}{2} \right) K S_2 \quad (20)$$

avec m_e : masse d'eau dans le réacteur (kg)

T_e : température de l'eau contenue dans le réacteur (K)

U_{exp} : coefficient d'échange thermique entre l'eau contenue dans le réacteur et l'eau de refroidissement ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)

Quand $\frac{T_{ext_{i+\Delta t}} + T_{ext_i}}{2} = \frac{T_{e_{i+\Delta t}} + T_{e_i}}{2}$, l'équation (20) devient :

$$-m_e C p_e \frac{T_{e_{i+\Delta t}} - T_{e_i}}{\Delta t} = \left(\frac{T_{e_{i+\Delta t}} + T_{e_i}}{2} - \frac{T_{er_{i+\Delta t}} + T_{er_i}}{2} \right) U_{exp} S_1 \quad (21)$$

U_{exp} est alors la seule inconnue et peut être déduit de l'expérience.

Les évolutions de la température de l'eau contenue dans le réacteur et de l'eau de refroidissement sont représentées sur la figure III. 25.

A partir de cette expérience et après lissage des courbes de température de manière à s'affranchir du bruit expérimental, le coefficient d'échange thermique entre l'eau contenue dans le réacteur et l'eau de refroidissement U_{exp} est calculé pour la situation singulière où la température de l'eau contenue dans le réacteur est égale à la température extérieure c'est à dire à 27,9°C.

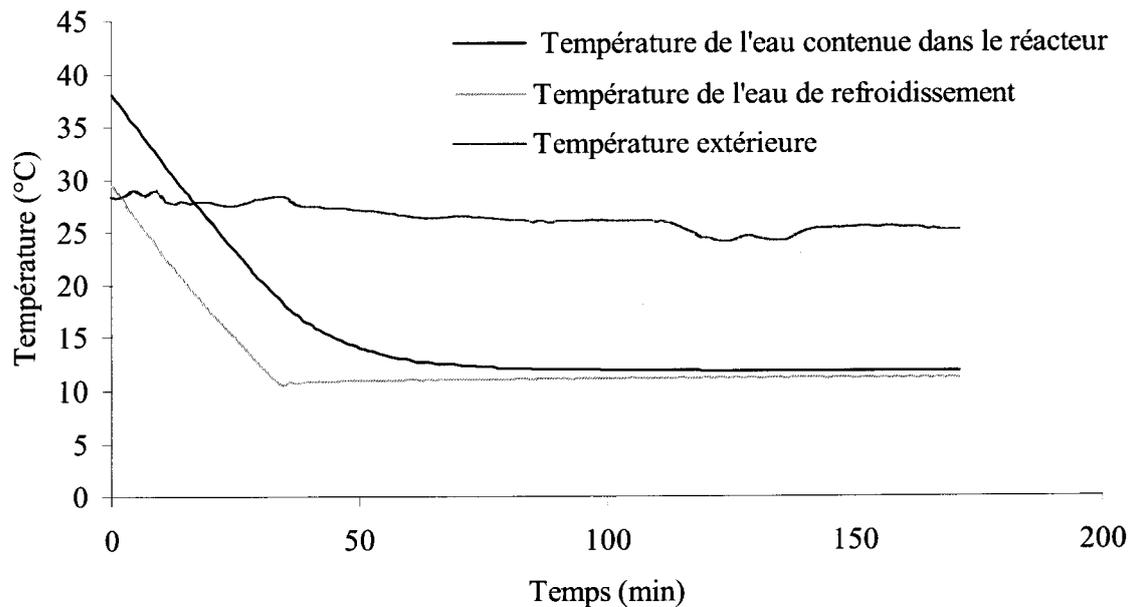


Figure III. 25 : Evolutions de la température de l'eau contenue dans le réacteur (T_e), de l'eau de refroidissement (T_{er}) et de la température extérieure (T_{ext}) au cours du refroidissement

On obtient :

$$U_{exp} = 106 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2} \quad (22)$$

Les valeurs des résistances équivalentes $1/h_{er}$, x_p/λ_p , et $1/h_r$ obtenues à partir des nombres adimensionnels de Reynolds et de Prandlt permettent de calculer la contribution de

$$\left(\frac{1}{h_{er}} + \frac{x_p}{\lambda_p}\right)_{cal} \text{ à } \left(\frac{1}{U}\right)_{cal}.$$

Les valeurs des paramètres utilisés sont regroupées dans le tableau III. 15.

✓ Calcul de $\frac{1}{h_{er}}$:

$$Re = \rho_{er} \cdot V_{er} \cdot h / \mu_{er} = 1155$$

L'eau de refroidissement contenue dans la double enveloppe du réacteur est en régime laminaire.

$$Pr = C_{p_{er}} \cdot \mu_{er} / \lambda_{er} = 19$$

$$h_{er} = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \cdot \lambda_{er} / h = 119 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

$$\frac{1}{h_{er}} = (8,4 \pm 0,8) 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$$

✓ Calcul de $\frac{x_p}{\lambda_p}$:

$$\frac{x_p}{\lambda_p} = (2,3 \pm 0,6) 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$$

✓ Calcul de $\frac{1}{h_r}$:

$$\text{Re} = \rho_e \cdot V_e \cdot 2\pi r / \mu_e = 24310$$

L'eau dans le réacteur et en régime turbulent.

$$\text{Pr} = C_{p_e} \cdot \mu_e / \lambda_e = 7$$

$$h_e = 0,036 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}^{1/3} \cdot \lambda_e / 2\pi r = 422 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

$$\frac{1}{h_r} = (2,4 \pm 0,001) 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$$

Tableau III. 15 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $\frac{1}{h_{er}}$, $\frac{x_p}{\lambda_p}$ et $\frac{1}{h_r}$

ρ_{er} (kg.m ⁻³)	1045
ρ_e (kg.m ⁻³)	1000
V_{er} (m.sec ⁻¹)	0,01
V_e (m.sec ⁻¹)	0,078
h (m)	0,21
r (m)	0,05
μ_{er} (kg.m ⁻¹ .sec ⁻¹)	0,0019
μ_e (kg.m ⁻¹ .sec ⁻¹)	0,001008
C_{per}, C_{pe} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	4177
λ_{er} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,42
λ_e (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,6
λ_p (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,5
x_p (m)	0,0035

On a donc :

$$\left(\frac{1}{h_{er}} + \frac{x_p}{\lambda_p}\right)_{cal} = 0,82 \left(\frac{1}{U}\right)_{cal} \quad (23)$$

En considérant les équations (22) et (23), on peut conclure que :

$$\frac{1}{h_{er}} + \frac{x_p}{\lambda_p} = 0,82 \frac{1}{U_{exp}} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1} \quad (24)$$

On peut noter que $(\frac{1}{U})_{cal} = (13,1 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ce qui est du même ordre de grandeur que $\frac{1}{U_{exp}}$.

Connaissant U_{exp} (équation (22)), K peut être calculé pour chaque intervalle de temps Δt du reste de la cinétique expérimentale avec l'équation suivante :

$$K = \frac{-\phi_{accu} - \phi_{flux}}{\frac{T_{e_{t+\Delta t}} + T_{e_t}}{2} - \frac{T_{ext_{t+\Delta t}} + T_{ext_t}}{2}} \frac{1}{S_2} \quad (25)$$

La variation de K en fonction de la température du contenu du réacteur est représentée sur la figure III. 26. Les valeurs de K ont été lissées par des fonctions différentes selon les plages de température.

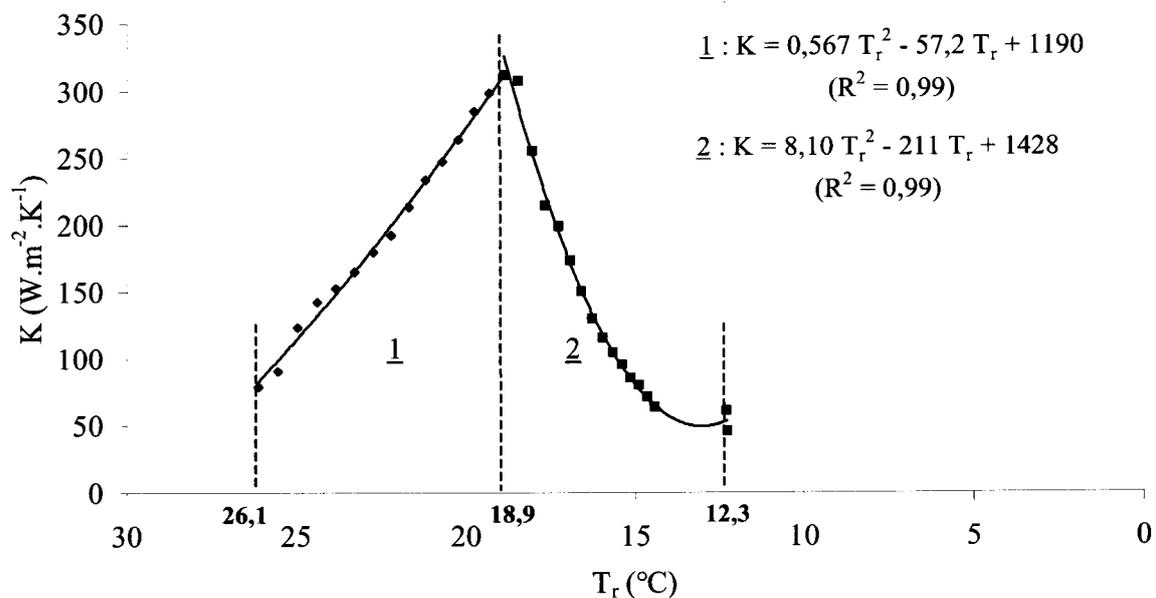


Figure III. 26 : Variation de K en fonction de la température du contenu du réacteur (T_r) et lissage polynomial de cette variation

K dépend de la température de l'eau contenue dans le réacteur, de la température extérieure et des mouvements de convection naturelle liés à la différence de température entre l'eau et l'air. Son évolution n'est donc pas linéaire et tributaire des conditions extérieures.

1.2.c Détermination de $\frac{1}{h_r}$

L'évolution de la viscosité de la matière grasse, mesurée au cours d'un refroidissement rapide à 11°C , est représentée sur la figure III. 27 et a été lissée par des fonctions qui diffèrent selon les plages de température.

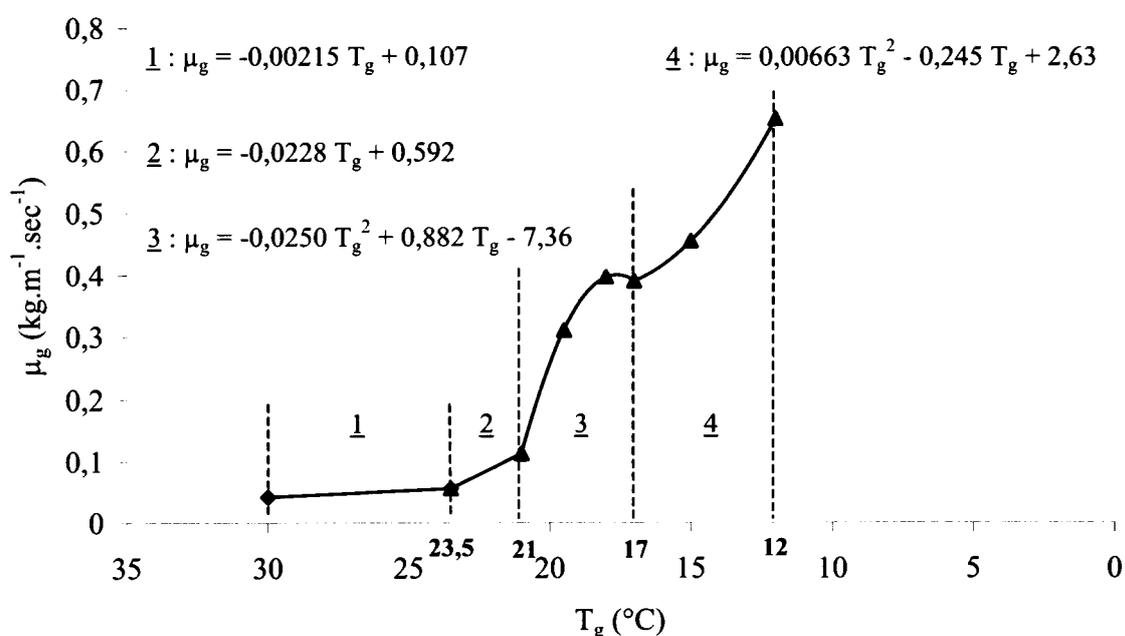


Figure III. 27 : Evolution de la viscosité de la matière grasse (μ_g) au cours d'un refroidissement rapide à 11°C et lissage polynomial de cette variation

La détermination de l'évolution de la viscosité de la matière grasse a été réalisée en plongeant 400 mL de matière grasse dans un bain thermostatique refroidi à $0,7^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (cf. Partie II §4.1). Le volume de matière grasse, la surface d'échange et les conditions d'agitation étaient donc différentes de celles mises en œuvres lors du refroidissement de la matière grasse dans le pilote de cristallisation. Nous faisons alors l'hypothèse que la relation établie entre la viscosité et la température de la suspension cristalline reste valable à l'échelle pilote et peut être utilisée dans le modèle thermique. Ainsi, au cours du refroidissement, pour chaque température de la matière grasse, la viscosité est déterminée en utilisant les fonctions présentées sur la figure

III. 27. A partir de la valeur de viscosité, les valeurs de $1/h_r$ sont calculées pour chaque pas de temps. Les valeurs des paramètres utilisés sont regroupées dans le tableau III. 16.

Par exemple, à 18°C on a :

$$Re = \rho_g \cdot V_g \cdot 2\pi r / \mu_g = 56$$

La matière grasse contenue dans le réacteur est en régime laminaire.

$$Pr = Cp_g \cdot \mu_g / \lambda_g = 5462$$

$$h_r = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \cdot \lambda_g / 2\pi r = 39 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{1}{h_r} = 25,5 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$$

Tableau III. 16 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $\frac{1}{h_r}$

ρ_g (kg.m ⁻³)	900
V_g (m.sec ⁻¹)	0,078
r (m)	0,05
Cp_g (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2000
λ_g (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,145

Ainsi, pour la matière grasse :
$$\frac{1}{U_f} = 7,7 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{h_r} (T_g) \quad (26)$$

2 EVALUATION DU FLUX DE CHALEUR LIÉ À LA CRISTALLISATION AU COURS D'UN REFROIDISSEMENT RAPIDE À 11°C

2.1 Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation et comparaison à l'évolution des masses de cristaux et de stéarine

2.1.a Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation

L'évolution des températures de la matière grasse et de l'eau de refroidissement en fonction du temps est représentée sur la figure III. 28.

On constate un écart permanent entre la température de la matière grasse et celle de l'eau de refroidissement. La température de la matière grasse se stabilise 1,85°C au-dessus de la température de l'eau de refroidissement. La comparaison des figures III. 25 et III. 28 révèle que dans les mêmes conditions de refroidissement, la matière grasse est refroidie moins vite et est maintenue à une température plus haute que l'eau contenue dans le réacteur. Ceci est lié d'une part à la chaleur de la réaction de cristallisation et d'autre part à une valeur de $1/h_r$ plus élevée dans le cas de la matière grasse.

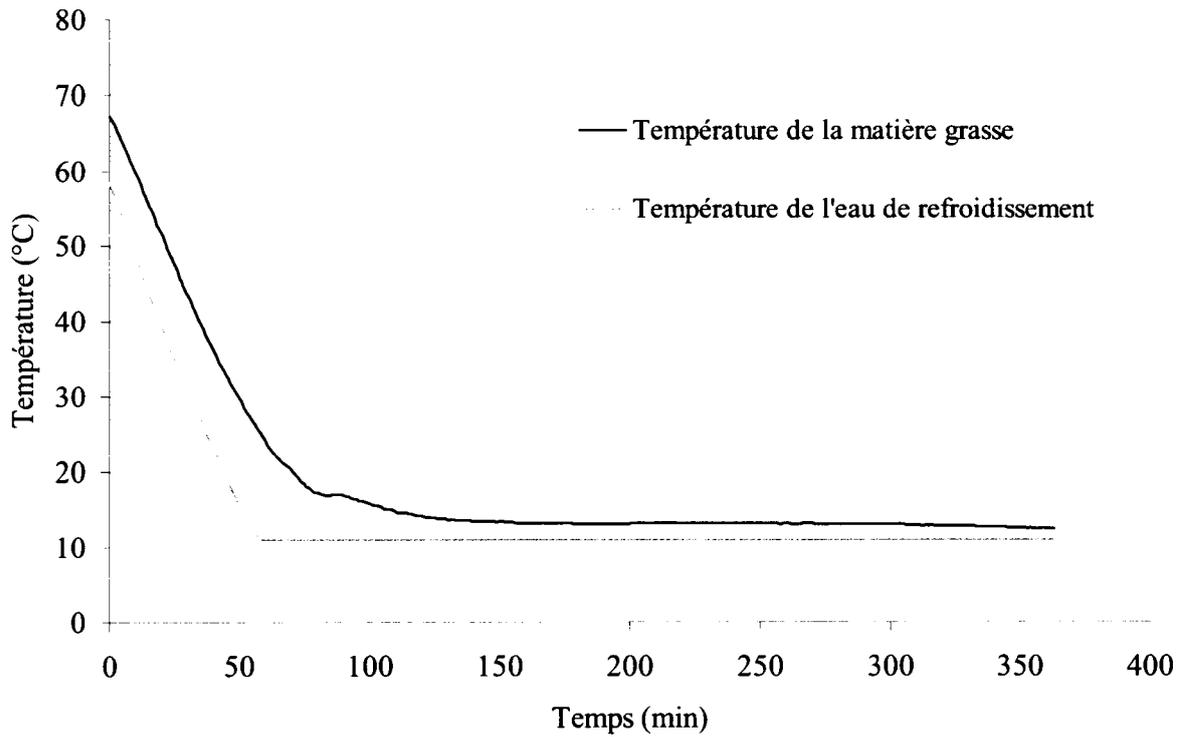


Figure III. 28 : Evolutions des températures de la matière grasse (T_g) et de l'eau de refroidissement (T_{er}) mesurées au cours du refroidissement

Les coefficients d'échange thermique U_f et K ayant été déterminés (§1.2.b et 1.2.c), il est possible, à partir des figures III. 26, III. 27 et III. 28, du tableau III. 16 et de l'équation (26), de calculer le flux de chaleur lié à la cristallisation ϕ_r pour chaque pas de temps Δt .

L'évolution de la chaleur cumulée de cristallisation (ϕ_r cumul), obtenue par intégration de ϕ_r au cours du temps, à partir de la nucléation est présentée figure III. 29.

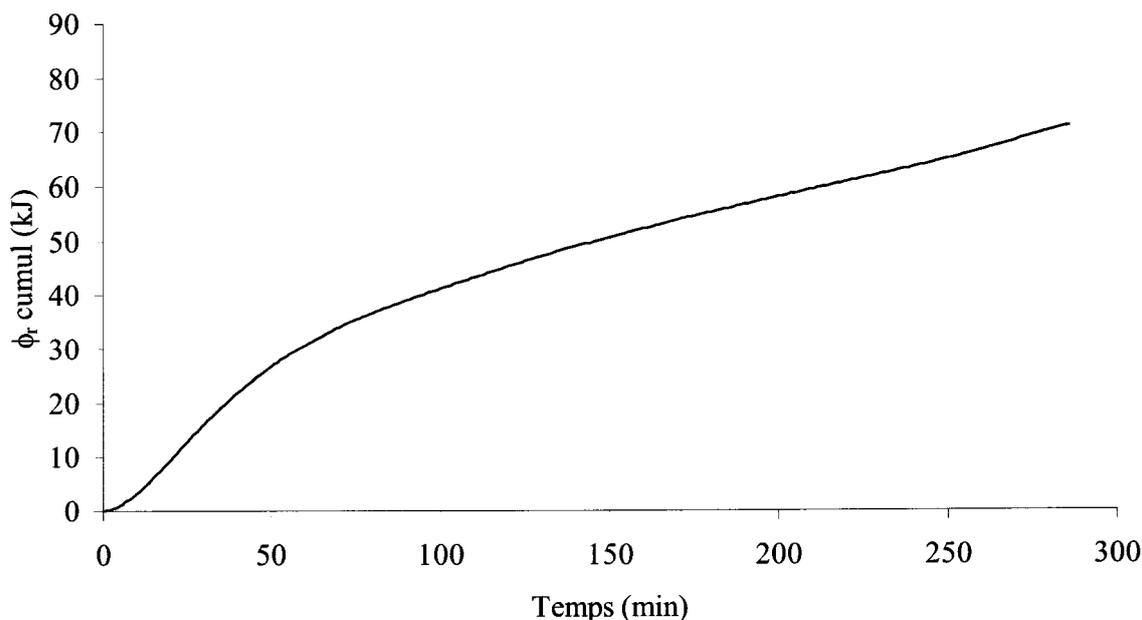


Figure III. 29 : Evolution de la chaleur cumulée de cristallisation calculée à partir du modèle thermique au cours du refroidissement

Cette évolution non linéaire montre que la chaleur dégagée due à la réaction de cristallisation n'est pas constante au cours du refroidissement. Une chaleur plus importante est relevée en début de cristallisation, puis la chaleur cumulée évolue quasi linéairement à partir de 60 min signifiant que la chaleur dégagée est constante.

L'intégration de ϕ_r sur les 300 min donne la chaleur totale de cristallisation soit :

$$\sum((m_{c_{i+\Delta t}} - m_{c_i}) \Delta H_c) = 78,4 \text{ kJ} \quad (27)$$

Sachant que $\phi_r = m_c \Delta h_c$, son évolution peut fournir une indication sur la masse de cristaux formés et la quantité de stéarine obtenue après filtration, bien que cette dernière dépende à la fois de la masse de cristaux et de la quantité d'oléine occluse.

Afin de comparer les évolutions de la chaleur cumulée, de la masse de cristaux et de la masse de stéarine, trois filtrations ont été réalisées à 15, 150 et 285 min de refroidissement.

2.1.b Evolutions de la masse de cristaux et de la masse de stéarine et comparaison au flux de chaleur lié à la cristallisation

La teneur en solide à la température de filtration ainsi que la masse des fractions de stéarines ont été déterminées à 15, 150 et 285 min de refroidissement. Pour chaque temps, la masse de cristaux est calculée à partir de l'équation suivante :

$$m_c = m_{\text{stéarine}} TS_{(\text{à } T_{\text{filtration}})_{\text{stéarine}}} \quad (28)$$

Les masses de stéarines, leur teneur en solide et les masses de cristaux calculées sont regroupées dans le tableau III. 17. Les évolutions des masses de stéarine et de cristaux en fonction du temps sont représentées sur la figure III. 30.

Tableau III. 17 : Masse de stéarine, teneur en solide de la stéarine à la température de filtration et masse de cristaux calculée au cours du refroidissement

	15 min	150 min	285 min
$m_{\text{stéarine}}$ (kg)	0,438	0,486	0,581
$TS_{(\text{à } T_{\text{filtration}})_{\text{stéarine}}}$ (%)	22	30	28
m_c (kg)	0,096	0,146	0,161

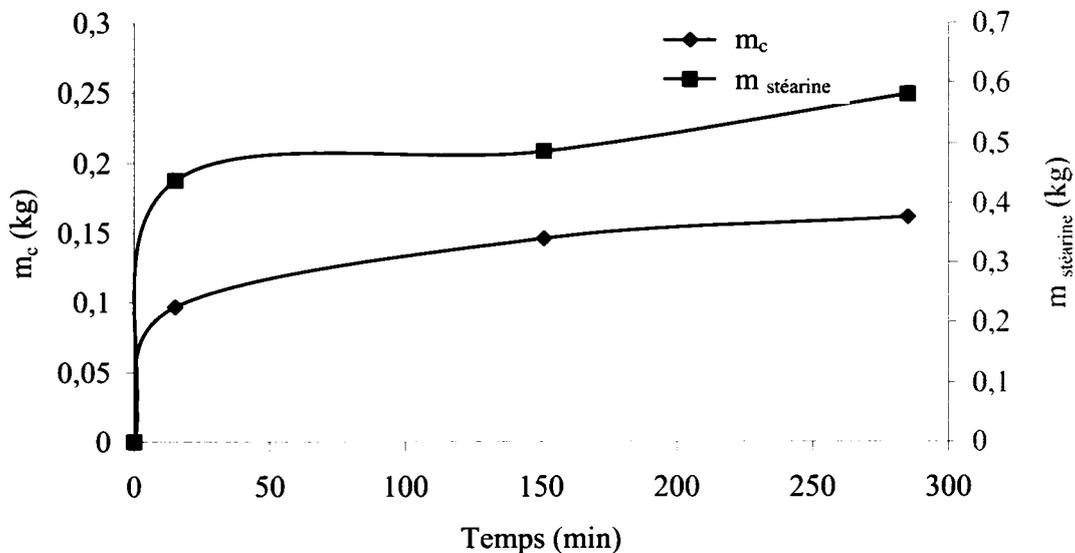


Figure III. 30 : Evolutions de la masse de stéarine et de la masse de cristaux déterminées expérimentalement au cours du refroidissement

Malgré le peu de points disponibles, la figure III. 30 révèle que la masse de cristaux et la masse de stéarine augmentent rapidement en début de processus pour évoluer de façon beaucoup plus modéré ensuite.

Il est intéressant de constater que les masses de cristaux et de stéarine présentent des allures comparables à celle de la chaleur cumulée (figures III. 29 et III. 30). En effet, la chaleur dégagée est étroitement liée à la masse de cristaux formés. De même, la quantité de stéarine dépend pour partie de la masse de cristaux donc de la chaleur cumulée. Cependant, l'évolution de la chaleur ne peut pas être strictement identique à celle de la masse de cristaux dans la mesure où la chaleur latente de cristallisation (ΔH_c) n'est pas constante au cours du refroidissement.

Aussi, afin de valider de façon plus rigoureuse cette tendance, une cinétique de cristallisation a été déterminée par mesure de la teneur en solide de la suspension cristalline à des intervalles de temps réguliers au cours du refroidissement (la teneur en solide donnant une mesure directe du pourcentage de cristaux dans la suspension).

2.2 Evaluation de la capacité de prédiction de la cinétique de cristallisation par le modèle thermique

2.2.a Détermination des coefficients de transferts et du flux de chaleur lié à la cristallisation

Cette étude n'ayant pas été menée avec le même pilote de cristallisation que l'étude précédente, les coefficients de transferts du système utilisé ont été déterminés selon la même méthodologie que dans le paragraphe 1.2 et présenté en annexe IV.

A partir de la figure III. 27, des tableaux A. 3 et A. 4 ainsi que de l'équation (34), le flux de chaleur lié à la cristallisation ϕ_r est calculé pour chaque pas de temps d'une minute.

2.2.b Prédiction de la cinétique de cristallisation

L'évolution de la chaleur cumulée à partir de la nucléation au cours du refroidissement de la matière grasse ainsi que la cinétique de cristallisation obtenue sont présentées figure III. 31.

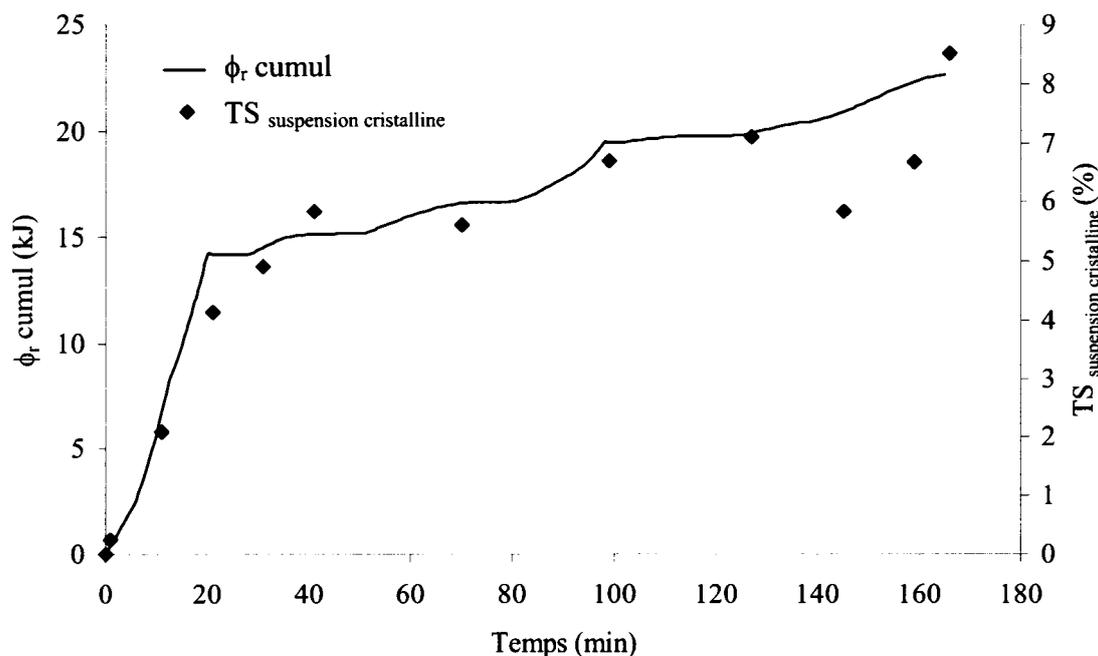


Figure III. 31 : Evolutions de la chaleur cumulée de cristallisation et de la teneur en solide de la suspension cristalline au cours du refroidissement

L'évolution de la chaleur cumulée extraite du modèle thermique montre une bonne adéquation avec la cinétique expérimentale de cristallisation comprenant une augmentation rapide de la masse de cristaux jusqu'à 20 min de refroidissement puis une augmentation plus lente entre 20 et 170 min.

On rappelle que : $\phi_r = m_c \Delta h_c$

Ainsi, la similitude des évolutions du flux de chaleur liée à la cristallisation et de la masse de cristaux indique l'existence d'une relation de proportionnalité entre ces deux grandeurs ce qui tendrait à montrer que, dans le domaine expérimental utilisé, la chaleur latente de cristallisation (ΔH_c) serait constante au cours du refroidissement. Il aurait été intéressant de calculer pour chaque point de la cinétique de cristallisation la chaleur latente de cristallisation afin de connaître son évolution au cours du refroidissement. Cependant, le cumul des erreurs expérimentales lors du calcul du flux de chaleur et de la masse de cristaux engendre une incertitude trop élevée dans ce calcul. Afin de conduire ce travail, il faudrait réaliser une cinétique de cristallisation comportant beaucoup plus de points expérimentaux. Par ailleurs, une étude spécifique par calorimétrie différentielle à balayage pourrait également apporter des informations sur la valeur de la chaleur latente au cours de la cristallisation.

On peut également noter qu'en fin de refroidissement, la suspension contient moins de 10% de cristaux (figure III. 31). Sachant que la chaleur massique de la suspension cristalline est égale à la somme des chaleurs massiques de la matière grasse dans chaque état pondérée par leur pourcentage respectif on a :

$$C_p(T) = C_{p \text{ état liquide}} \times \% \text{ liquide} + C_{p \text{ état solide}} \times \% \text{ solide} \quad (29)$$

En prenant l'exemple du saindoux où la chaleur massique à l'état liquide ($C_{p \text{ état liquide}}$) est de $2006 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et en appliquant une proportion de cristaux de 10% ($C_{p \text{ état solide}} = 1295 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Solomon, 1972)), la chaleur massique résultante prend comme valeur $1935 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui est peut différent de la chaleur massique à l'état liquide. Aussi, l'hypothèse faite au niveau du modèle d'une chaleur massique constante tout au long de la réaction de cristallisation est valide dans le domaine expérimental d'étude où la masse de cristaux reste faible.

Par ailleurs, si ces résultats montrent que le flux de chaleur est en bonne adéquation avec la cinétique de cristallisation dans le cas d'un refroidissement rapide à 11°C , le modèle thermique n'est cependant pas adapté pour décrire les transferts de chaleur avant la nucléation. En effet, c'est en début de procédé que les échanges thermiques entre l'eau de refroidissement et la matière grasse sont les plus importants ce qui induit un écart important de température d'eau entre l'entrée et la sortie de la double enveloppe du réacteur alors que le modèle pose comme hypothèse que cet écart est négligeable.

Dans le paragraphe suivant, le modèle est mis à l'épreuve dans le cas d'un refroidissement incluant un palier de température tel que conseillé dans le chapitre I. La méthodologie des plans d'expériences est utilisée et le flux de chaleur de cristallisation considéré comme une des variables réponses. L'objectif finalisé étant d'évaluer la capacité du modèle thermique à prédire la masse de cristaux, le rendement en stéarine et l'indice d'iode des fractions dans cette situation.

3 EVALUATION DU FLUX DE CHALEUR LIÉ À LA CRISTALLISATION AU COURS D'UN REFROIDISSEMENT INCLUANT UN PALIER DE TEMPÉRATURE

Pour chaque situation du plan d'expériences en réseau de Doehlert dont l'exploitation est présentée au chapitre I, l'instrumentation thermique du réacteur alliée au modèle thermique développé permet d'accéder au flux de chaleur de cristallisation. Son évolution au cours du refroidissement en fonction des deux variables de contrôle de la dernière phase de cristallisation (température finale et temps de maintien à cette température) est discutée dans ce paragraphe.

3.1 Détermination des coefficients de transferts et du flux de chaleur lié à la cristallisation

Le pilote de cristallisation étant un peu différent de celui utilisé lors des études précédentes, les coefficients de transfert thermique U_f et K doivent être déterminés de nouveau pour cette situation expérimentale, ce qui est réalisé selon la même méthodologie que dans le paragraphe 1.2 et présenté en annexe V.

A partir de la figure A. 3, des tableaux A. 6 et A. 7 et de l'équation (38), le flux de chaleur lié à la cristallisation ϕ_r est calculé pour chaque pas de temps d'une minute.

3.2 Evolution du flux de chaleur lié à la cristallisation en fonction de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température

3.2.a Evolution du flux de chaleur cumulé lié à la cristallisation

Trois situations expérimentales du plan d'expériences sont particulièrement discutées. Pour chacune d'elles, la première étape est identique ainsi que la vitesse du 2^{ème} refroidissement. Leurs différences sont liées à la température finale de fractionnement (14,3, 9,5 et 4,7°C) et au temps de maintien (110, 130 et 130 min respectivement).

Les évolutions des chaleurs de cristallisation cumulées sont représentées sur la figure III. 32. De façon générale et pour les trois courbes, le flux lié à la cristallisation est voisin de 0 jusqu'à 110 min, temps qui correspond au début de la cristallisation à 23°C. A partir de la nucléation, la chaleur cumulée augmente jusqu'à 310 min, temps correspondant à la fin de la 2^{ème} phase, où elle atteint environ 15 kJ. On peut noter qu'au cours des 20 à 30 dernières minutes de la 2^{ème} phase, le dégagement de chaleur lié à la cristallisation est plus faible.

Ensuite, les évolutions de la chaleur cumulée pour les trois refroidissements diffèrent du fait des conditions expérimentales spécifiques. Pour la courbe (a), la chaleur cumulée augmente jusqu'à ce que la matière grasse atteigne 14,7°C pour ensuite se stabiliser à une valeur de 20 kJ. Concernant la courbe (b), la chaleur cumulée augmente jusqu'à ce que la matière grasse atteigne 9,5°C, valeur à partir de laquelle le flux de chaleur augmente légèrement pour atteindre 26 kJ en fin de refroidissement. La courbe (c) présente également une augmentation rapide de la chaleur cumulée en début de troisième phase qui atteint une valeur de 26 kJ lorsque la température arrive à son palier de 4,7°C. Par contre, au cours du maintien à 4,7°C, le flux de chaleur augmente encore nettement et prend une valeur de 60 kJ en fin de cycle.

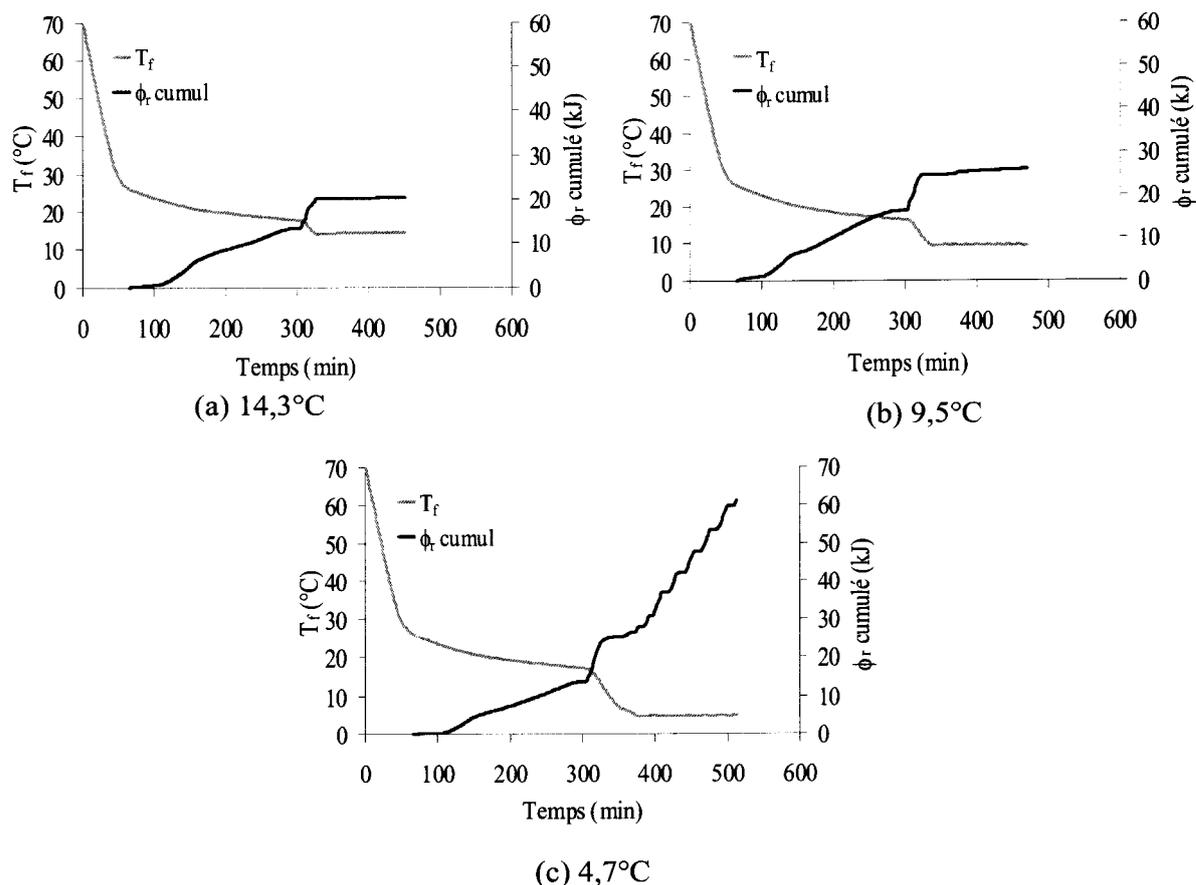


Figure III. 32 : Evolutions de la chaleur de cristallisation cumulée au cours de trois refroidissements à la température finale de 14,3, 9,5 et 4,7°C

Ainsi, à durée égale de traitement, plus la température finale de refroidissement est faible, plus le dégagement de chaleur lié à la réaction de cristallisation est élevé, traduisant une cristallisation plus importante. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus dans l'étude de l'effet de la température finale de refroidissement sur la qualité des fractions au cours de laquelle nous avons montré que la masse de cristaux, le rendement en stéarine et les indices d'iode des fractions augmentent quand la température finale diminue (cf. Chapitre I §2.2).

D'autre part, au cours du maintien à la température finale de fractionnement, aucun dégagement de chaleur n'est observé à 14,3°C, une légère augmentation est visible à 9,5°C alors que la chaleur dégagée croît encore de façon marquée à 4,7°C. Ceci conforte les résultats du chapitre I §2.2 qui montrent que la cristallisation s'arrête pour des temps de maintien courts à 14,3 et 9,5°C alors qu'elle se poursuit à 4,7°C.

Le modèle n'est pas adapté pour décrire les transferts thermiques avant le début de la cristallisation pour un refroidissement rapide (cf. §2.2.b). En revanche, au cours d'un refroidissement incluant un palier de température, la vitesse lente mise en jeu à partir de 26°C

permet une bonne adéquation du modèle avant la nucléation, autorisant ainsi la détermination du début de la cristallisation à partir du suivi du flux de chaleur.

3.2.b Effets des variables du procédé sur la chaleur totale de cristallisation

Les effets de la température et du temps de maintien à cette température sur la chaleur totale de cristallisation, obtenue par intégration du flux de chaleur sur toute la durée du refroidissement, sont résumés dans le tableau III. 18.

Le coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$) indique que la chaleur totale de cristallisation est très bien représentée par un polynôme de degré 2.

On constate que la température a un effet linéaire négatif ($p < 0,01$) atténué par un effet quadratique positif ($p < 0,05$). Ainsi, plus la température est faible et plus le dégagement de chaleur en fin de refroidissement est élevé ce qui est attribuable à une cristallisation importante. Le temps intervient uniquement par son effet d'interaction ($p < 0,05$) fort avec la température.

Tableau III. 18 : Effet des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur la chaleur totale de cristallisation

coefficients	Φ_r total (kJ)
<u>constante</u>	
a_0	26,6
<u>linéaire</u>	
a_1	-23,2 **
a_2	-0,847 -
<u>quadratique</u>	
a_{11}	10,8 *
a_{22}	0,952 -
<u>interaction</u>	
a_{12}	-13,3 *
R^2	0,99

*Les indices 1 et 2 des coefficients correspondent respectivement à la température finale de refroidissement et au temps de maintien à cette température
*** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$, * $p < 0,05$, - non significatif*

Ainsi, le modèle de prédiction du flux de chaleur lié à la cristallisation est particulièrement bien adapté aux refroidissements incluant un palier de température. Ce modèle pourrait donc

s'avérer un outil utile pour suivre en temps réel l'avancée de la cristallisation et permettre ainsi le contrôle en ligne du procédé de fractionnement.

Il reste à savoir si le flux de chaleur lié à la cristallisation peut constituer un bon élément de prédiction de la masse de cristaux et du rendement en stéarine obtenus en fin de refroidissement.

4 CAPACITÉ DE PRÉDICTION

4.1 Corrélation entre la chaleur totale de cristallisation et la masse de cristaux

Pour chaque situation du plan d'expériences, la masse de stéarine pesée après filtration ainsi que sa teneur en solide mesurée à la température de filtration donnent accès à la masse de cristaux selon l'équation suivante :

$$m_c = m_{\text{stéarine}} TS_{(\text{à } T_{\text{filtration}})_{\text{stéarine}}} \quad (30)$$

La figure III. 33 présente l'évolution de la masse de cristaux générée en fin de refroidissement en fonction de la chaleur totale de cristallisation.

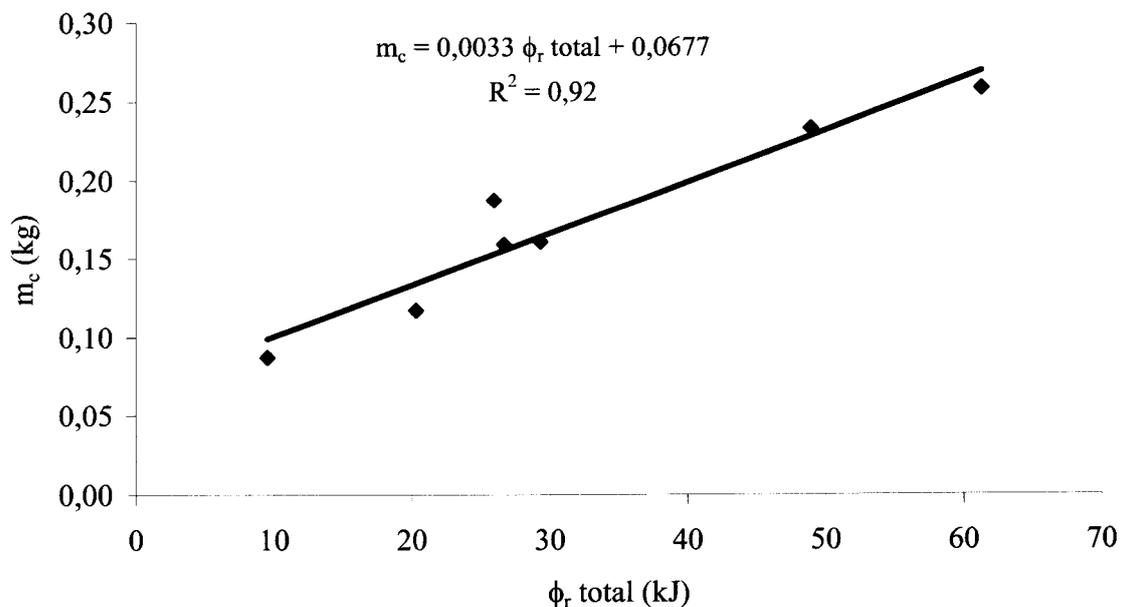


Figure III. 33 : Evolution de la masse de cristaux formés en fin de refroidissement déterminée expérimentalement en fonction de la chaleur totale de cristallisation calculée à partir du modèle thermique

On trouve une relation linéaire significative ($R^2 = 0,91$; $p < 0,01$) entre ces deux variables signifiant une bonne capacité de prédiction de la masse de cristaux formés à partir de la chaleur de cristallisation.

4.2 Corrélation entre la chaleur totale de cristallisation et le rendement en stéarine

La figure III. 34 présente l'évolution du rendement en stéarine en fonction de la chaleur totale de cristallisation.

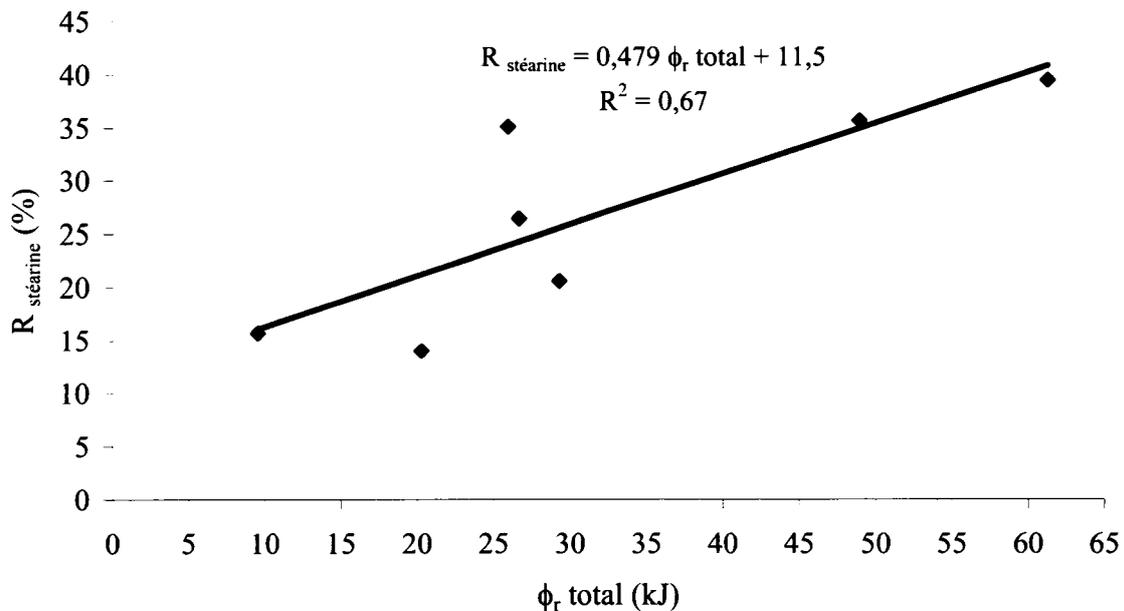


Figure III. 34 : Evolution du rendement en stéarine déterminé expérimentalement en fonction de la chaleur totale de cristallisation calculée à partir du modèle thermique

On observe qu'une augmentation de la chaleur totale de cristallisation conduit globalement à un accroissement de la masse de stéarine formée mais que la relation linéaire existant entre ces deux valeurs est peu significative ($R^2 = 0,67$; $p < 0,05$) indiquant une mauvaise capacité de prédiction.

En effet, alors que la masse de cristaux est directement liée au flux de chaleur dégagée par la cristallisation, le rendement en stéarine dépend quant à lui de la masse de cristaux donc de la chaleur de cristallisation mais aussi de la quantité d'oléine occluse après filtration. Sachant que dans cette étude, la teneur en solide de la stéarine varie de 29 à 45%, la proportion d'oléine occluse qui est le complément de cette valeur varie de 55 à 71% expliquant ainsi les écarts observés sur la figure III. 34.

4.3 Corrélation entre la viscosité de la suspension cristalline et le rendement en stéarine

La figure III. 35 présente l'évolution du rendement en stéarine en fonction de la viscosité de la suspension cristalline mesurée en fin de refroidissement.

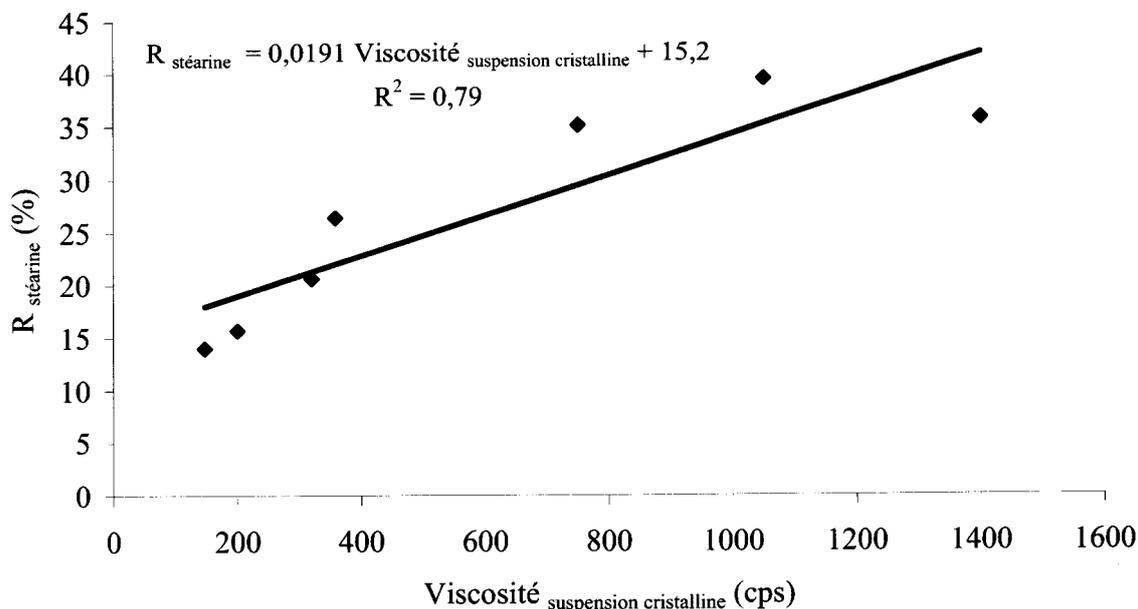


Figure III. 35 : Evolution du rendement en stéarine en fonction de la viscosité de la suspension cristalline

Il existe une relation linéaire ($R^2 = 0,79$; $p < 0,01$) entre la viscosité de la suspension cristalline et le rendement en stéarine. Ainsi, plus la suspension cristalline est visqueuse, plus elle sera difficile à filtrer induisant une occlusion plus importante d'oléine et donc un rendement en stéarine plus élevé. Aussi, la viscosité de la suspension cristalline semble une variable plus pertinente que la chaleur totale de cristallisation pour prédire la masse de stéarine. Ainsi, la mesure en ligne de la viscosité de la suspension cristalline pourrait donner une idée du rendement en stéarine attendu. On pourrait accéder à cette valeur par la mesure du couple de l'agitateur du réacteur comme cela a été réalisé dans les travaux de Breitschub et Windhab (1996). Cependant, la viscosité peut ne pas constituer une information suffisante. En effet, nous avons obtenu des points pour lesquels, pour une même valeur de viscosité les suspensions cristallines n'avaient pas les mêmes propriétés de filtration entraînant un rendement en stéarine différent.

D'autre part une mesure de viscosité en ligne pourrait être utilisée pour améliorer le modèle thermique. En effet, celle-ci est beaucoup plus réaliste que celle effectuée actuellement en

différé car elle prend en compte la force de cisaillement due à l'agitation sachant que la suspension cristalline présente un comportement non Newtonien (Breitschub et Windhab, 1996).

4.4 Corrélation entre le rendement en stéarine et l'indice d'iode des fractions

Le rendement en stéarine étant fortement corrélé à l'indice d'iode de la stéarine ($R^2 = 0,94$; $p < 0,01$) et de l'oléine ($R^2 = 0,91$; $p < 0,01$) (figure III. 36), la prédiction du rendement en stéarine par la mesure de viscosité de la suspension cristalline et le suivi du flux de chaleur lié à la cristallisation en ligne pourrait permettre de prédire la qualité des fractions en temps réel.

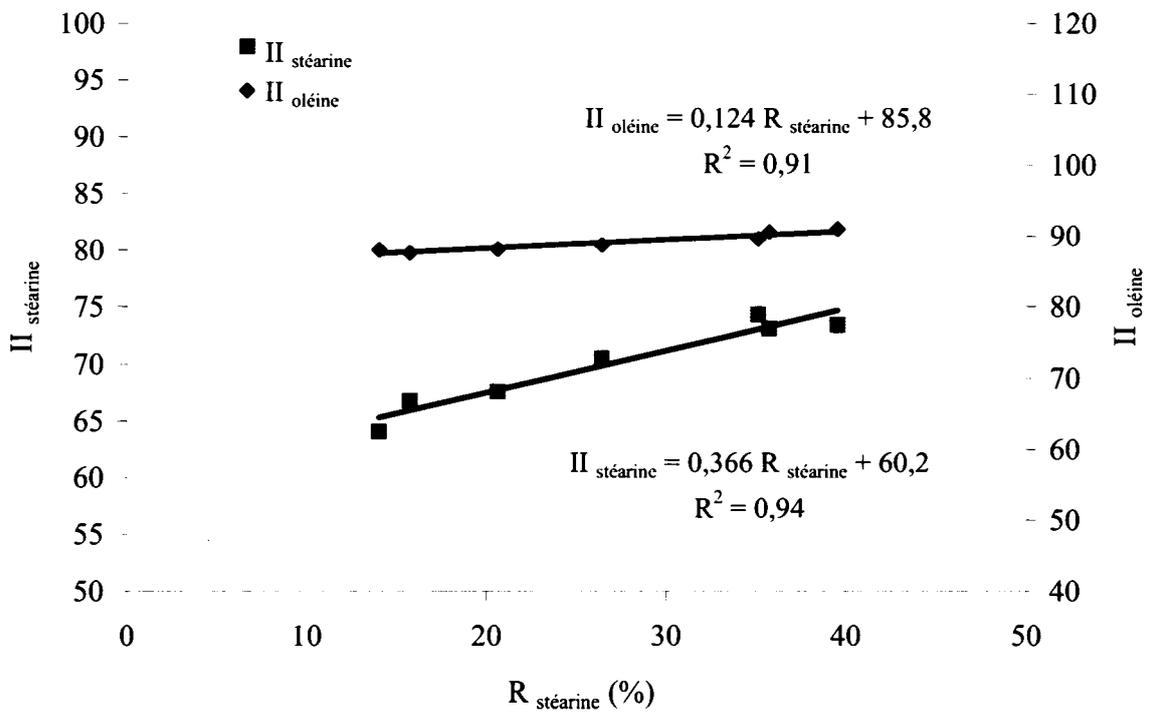


Figure III. 36 : Evolutions des indices d'iode des fractions en fonction du rendement en stéarine

La modélisation des transferts thermiques au cours du refroidissement de la matière grasse autorise, grâce à une instrumentation thermique du réacteur et après identification des coefficients de transferts, de suivre le flux de chaleur lié à la réaction de cristallisation. Les résultats obtenus montrent que l'évolution de la chaleur de cristallisation cumulée extraite du modèle thermique est en bonne adéquation avec la cinétique de cristallisation et donne une idée du rendement en stéarine au cours d'un refroidissement rapide à 11°C.

Dans le cas d'un refroidissement incluant un palier de température, l'analyse des effets des variables du procédé par la méthodologie des plans d'expériences montre que la température finale du cycle de refroidissement conditionne en grande partie la valeur de la chaleur totale dégagée. D'autre part, le temps de maintien à la température finale n'a un impact qu'aux basses températures en augmentant considérablement la chaleur dégagée. Sachant qu'il existe une relation étroite entre la chaleur dégagée et la masse de cristaux formés, ces résultats sont en accord avec les mécanismes mis en évidence dans le chapitre I. La connaissance de la chaleur de cristallisation permet de mieux comprendre la dynamique de la cristallisation. La qualité des corrélations présentées montrent que la chaleur totale de cristallisation extraite du modèle thermique pourrait, si elle est utilisée en temps réel et associée à une mesure de viscosité de la suspension, constituer un bon outil de prédiction du rendement du procédé et de la qualité des fractions.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La méthodologie adoptée tout au long de ce mémoire a permis, par une approche expérimentale progressive, de mieux cerner les variables de contrôle du procédé de fractionnement à sec et d'élaborer des outils de contrôle du procédé et de prédiction de la qualité des fractions d'oléine et de stéarine.

Ainsi, une série d'expériences consistant à tester des itinéraires thermiques de complexité variable avec un suivi systématique de la croissance cristalline et de son impact sur les propriétés de filtration apporte un éclairage sur les mécanismes mis en jeu au cours du fractionnement à sec de la matière grasse. Des relations claires ont pu être établies entre l'allure du refroidissement, le nombre de nucléi, la croissance des cristaux, l'aptitude à la filtration de la suspension cristalline et les caractéristiques des fractions.

La nécessité de respecter un itinéraire thermique comprenant trois phases a été démontrée.

Les caractéristiques inhérentes à la matière grasse de volaille conditionnent le déroulement des deux premières phases (point de fusion, apparition des premiers nuclei, familles d'acides gras présentes) laissant peu de marge de manœuvre quant à la conduite du procédé. Il s'avère ainsi essentiel d'instaurer un refroidissement lent dès l'amorce de la cristallisation (pseudo-palier de température) afin de limiter le nombre de nucléi, d'en favoriser la croissance et d'obtenir une suspension facile à filtrer. Cette deuxième phase s'achève lorsque s'opère un ralentissement brutal de la cristallisation. Il est alors nécessaire, si l'on souhaite poursuivre la cristallisation (troisième phase), d'abaisser à nouveau la température de la matière grasse. C'est au cours de cette dernière phase qu'il est possible d'agir sur les variables de contrôle afin de modifier le rendement du procédé (proportion d'oléine et de stéarine) et de générer des fractions de qualités différentes en fonction des applications ultérieures. Deux variables autorisent un bon contrôle de cette étape, la température finale de refroidissement et le temps de maintien à cette température. La méthodologie des plans d'expériences a permis de quantifier les effets de chacune d'elles sur le procédé et de révéler le rôle déterminant de la température sur la qualité des fractions. Le prolongement du temps de maintien agit quant à lui essentiellement en augmentant la proportion d'oléine occluse.

Un modèle polynomial prédictif de la qualité des fractions a été élaboré afin de définir les conditions expérimentales requises pour générer des qualités de stéarine et d'oléines données. Cependant, il ne prend pas en compte la variabilité de la matière grasse d'un lot à l'autre qui peut être importante du fait des conditions d'alimentation et d'élevage. Aussi, l'élaboration d'un outil de suivi en ligne de la cristallisation peut s'avérer un moyen complémentaire de contrôle du procédé. Pour cela, un modèle quantifiant les échanges thermiques ayant lieu au cours du refroidissement à partir d'une instrumentation en température du matériel pilote est proposé. Les résultats montrent qu'il permet de suivre en ligne le flux de chaleur dégagée par la cristallisation lui-même corrélé à l'augmentation de la masse de cristaux avec une bonne précision. Cependant, la connaissance du rendement en stéarine qui en découle est plus

délicate puisqu'elle nécessite de prévoir la quantité d'oléine occluse. Cette quantité peut être approchée par une mesure de viscosité de la suspension.

Pour cette première partie, la méthodologie adoptée et les résultats acquis, en particulier sur la conduite du procédé, devraient être utiles pour le fractionnement d'autres matières grasses.

La caractérisation des propriétés chimiques et physiques des fractions et leur comparaison à la matière grasse d'origine ainsi qu'à d'autres matières grasses animales d'usage courant en agroalimentaire (saindoux, suif, matière grasse de canard) révèle le positionnement avantageux d'un point de vue technologique et nutritionnel de l'oléine et de la stéarine mettant ainsi en lumière l'intérêt du fractionnement à sec appliqué à cette matière grasse. Leur incorporation en substitution des peaux de volaille dans les produits de charcuterie tels que les émulsions froides (saucisson à l'ail, saucisses de type knacki) et les émulsions chaudes (mousses, terrines) a été validée en lien avec Crête d'Or Entreprise et ne pose aucun problème particulier. De plus, les essais réalisés montrent qu'il est possible de moduler la texture des produits en jouant sur la qualité de la fraction utilisée.

Les importantes différences de propriétés entre l'oléine et la stéarine (l'une parfaitement fluide et l'autre concrète à température ambiante) laissent envisager pour chacune d'elles différentes applications. L'oléine, s'apparentant à une huile végétale, pourrait être valorisée comme huile de spécialité pour l'assaisonnement et, à l'image de la matière grasse de canard, en friture avec l'avantage de son conditionnement liquide. La stéarine trouverait plutôt des applications en charcuterie de volaille sachant que des essais de fabrication des rillettes de poulet ainsi que de nappages pour terrines ou pâtés se sont avérés prometteurs.

Par ailleurs, ce travail ayant été réalisé sur un équipement pilote, modèle réduit d'équipements industriels, la transposition des résultats acquis à un équipement de production de taille modeste ne devrait pas poser de problème majeur.

Enfin, plusieurs points nous paraissent intéressants à développer dans le cadre de travaux ultérieurs.

La compréhension des mécanismes de cristallisation pourrait être affinée, notamment, par l'étude de l'impact des conditions de refroidissement sur le polymorphisme des cristaux et l'intersolubilité des triacylglycérols en utilisant les techniques de diffractions des rayons X ou la calorimétrie différentielle à balayage. Il semblerait important de maintenir pour cette étude la réalisation d'essais à l'échelle pilote afin de mieux prendre en compte les conditions d'agitation et de refroidissement traduisant la réalité industrielle sachant qu'elles ont un impact important sur les propriétés des cristaux.

Un travail reste à mener afin de corrélérer le flux de chaleur de cristallisation ou la masse de cristaux prédit par le modèle thermique au rendement du procédé. Pour cela une mesure directe de la viscosité de la solution à partir du couple développé par l'agitateur pourrait être un indicateur pertinent qui nous renseignerait « en ligne » sur les propriétés de filtration de la suspension cristalline.

Le modèle de prédiction de la qualité des fractions pourrait également être amélioré en intégrant le caractère variable de la matière première par de nouvelles expérimentations utilisant des matières grasses de volaille de provenances différentes.

Sachant que dans notre travail, la vitesse de refroidissement est limitée par la capacité de filtration de la suspension cristalline, il semblerait opportun d'imaginer d'autres systèmes de séparation moins pénalisants. Une filtration plus robuste autoriserait un contrôle moins draconien de l'étape de cristallisation et permettrait une cristallisation plus rapide laissant envisager la mise en œuvre en continu du procédé de fractionnement.

Si la stéarine et l'oléine présentent des applications intéressantes, les essais de fabrication réalisés ont montré qu'elles restent encore inadaptées pour l'élaboration d'un certain nombre de produits (saucisserie, brochettes, enveloppe de rôtis, etc.). Aussi, il faudrait imaginer un procédé de texturation copiant au mieux la trame conjonctive de la barde de lard. Dans cette optique des essais préliminaires de gélification à partir d'alginate ont été menés. Les premiers résultats sont prometteurs et leur intérêt potentiel doit être précisé dans le cadre de recherches futures en lien avec les industriels utilisateurs.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- AFNOR, 1968. Détermination de l'indice de peroxyde. NF T 60-220. In: *Corps gras d'origines animale et végétale*, AFNOR, Paris.
- AFNOR, 1977. Préparation des esters méthyliques. NF T60-233. In: *Corps gras d'origines animale et végétale*, AFNOR, Paris.
- AFNOR, 1995. Détermination de la teneur en corps gras solides. NF EN ISO 8292. In: *Corps gras d'origines animale et végétale*, AFNOR, Paris.
- AFNOR, 1998a. Détermination de la composition des acides gras en position 2 dans les triglycérides. NF EN ISO 6800. In: *Corps gras d'origines animale et végétale*, AFNOR, Paris.
- AFNOR, 1998b. Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles. NF T 60-201. In: *Corps gras d'origines animale et végétale*, AFNOR, Paris.
- AFNOR, 1999. Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité. NF EN ISO 660. In: *Corps gras d'origines animale et végétale*, AFNOR, Paris.
- Amer M. A., Kupranycz D. B., et Baker B. E., 1985. Physical and chemical characteristics of butterfat fractions obtained by crystallization from molten fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **62** (11), 1551-1557.
- AOCS, 1989a. Softening melting point. Cc 3-25. In: *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign.
- AOCS, 1989b. Calculated iodine value. Cd 1c-85. In: *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign.
- AOCS, 1989c. Cold test. Cc 11-53. In: *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign.
- Avrami M., 1940. Kinetics of phase change II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, **8**, 212-224.

B

- Bartov I., et Borstein S., 1976. Minimal levels of dietary oils, grain oils or supplementary oils, affecting the composition and stability of carcass fat and meat of broilers. *Poultry Science*, **55**, 1036-1046.
- Bavelaar F. J., et Beynen A. C., 2003. Relationships between dietary fatty acid composition and either melting point or fatty acid profile of adipose tissue in broilers. *Meat Science*, **64** (2), 133-140.
- Bimbenet J. J., Duquenoy A., et Trystram G., 2002. Génie des procédés alimentaires. Des bases aux applications. Dunod, Paris, France, 547 p.
-

- Black R. G., 1975. Partial crystallization of milk fat and separation of fractions by vacuum filtration. *Australian Journal of Dairy Technology*, **30**, 153-156.
- Bornaz S., Fanni J., et Parmentier M., 1995. Filtration in hydrophobic media : 1. Evidence of a molecular selection by cross-flow filtration of butter oil ; 2. A triglyceride partition phenomenon as observed by tangential filtration of butter oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **72** (9), 1139-1146.
- Boudreau A., et Arul J., 1993. Cholesterol reduction and fat fractionation technologies for milk fat: an overview. *Journal of Dairy Science*, **76**, 1772-1781.
- Breeding C. J., et Marshall R. T., 1995. Crystallization of butter oil and separation by filter-centrifugation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **72** (4), 449-453.
- Breitschub B., et Windhab E. J., 1996. Direct measurement of thermal fat crystal properties for milk fat fractionation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **73** (11), 1603-1610.
- Breitschuh B., et Windhab E. J., 1998. Parameters influencing cocrystallization and polymorphism in milk fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **75** (8), 897-904.
- Brockerhoff H., Hoyle R. J., et Woolmark N., 1966. Positional distribution of fatty acids in triglycerides of animal depot fats. *Biochimica et Biophysica Acta*, **116**, 67-72.

C

- Campos R., Narine S. S., et Marangoni A. G., 2002. Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard. *Food Research International*, **35** (10), 971-981.
- Catalano M., 1976. Les corps gras de poulet; applications du fractionnement en solvant. *Industrie Alimentari*, **15** (10), 119-122.
- Chawla P., et deMan J. M., 1994. Effect of temperature cycling on the crystalline form, size and textural properties of shortenings fats. *Journal of Texture Studies*, **25** (2), 151-162.
- Chen C. W., Lai O. M., Ghazali H. M., et Chong C. L., 2002. Isothermal crystallization kinetics of refined palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79** (4), 403-410.
- Christie W. W., et Moore J. H., 1972. The structures of adipose tissue and heart muscle triglycerides in the domestic chicken. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **23**, 73-77.

D

- Davenel A., Riaublanc A., Marchal P., et Gandemer G., 1999. Quality of pig adipose tissue : relationship between solid fat content and lipid composition. *Meat Science*, **51**, 73-79.
-

- Deffense E., 1987. Multi-step butteroil fractionation and spreadable butter. *Fat Science and Technology*, **89** (13), 502-507.
- Deffense E., et Tirtiaux A., 1989. Fractionation : a fast growing technology. In: *Proceedings of the 80th American Oil Chemists' Society annual meeting*, Cincinnati, USA, 3-7 May.
- Deffense E., 1994. Superolein production and analysis of fraction. In: *Proceedings of the Oils & fats Group symposium Fractional Crystallization of Fats*, London, UK, 9 March.
- Deffense E., 1998. Dry fractionation and selectivity. *Oléagineux Corps Gras Lipides*, **5** (5), 391-395.
- Deffense E., 2000. Dry fractionation technology in 2000. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **102** (3), 234-236.
- Dehove R. A., Sorosite A., et Yédikardachian C., 2004. Lamy Dehove. Réglementation des produits. Qualité. Répression des fraudes. Lamy S.A., Paris, France.
- deMan J. M., 1964. Physical properties of milkfat. *Journal of Dairy Science*, **XLVII** (11), 1194-1200.
- deMan J. M., 1976. Texture of fats and fats products. In: *Rheology and texture in food quality*, J.M. deMan et P.W. Voisey et V.F. Rasper et D.W. Stanley (Eds.). AVI Publishing Co., Inc, Westport, USA, 588-381.
- deMan J. M., 1983. Consistency of fats : a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **60** (6), 82-87.
- deMan J. M., et Beers A. M., 1987. Fat crystals network: structure and rheological properties. *Journal of Texture Studies*, **18**, 303-318.
- deMan J. M., et deMan L., 2002. Texture of fats. In: *Physical properties of lipids*, A.G. Marangoni et S.S. Narine (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA, 191-217.
- deMan L., deMan J. M., et Blackman B., 1991. Physical and textural characteristics of some North American shortenings. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **68** (2), 63-69.
- Deroanne C., 1977. L'analyse calorimétrique différentielle, son intérêt pratique, pour le fractionnement de l'huile de palme et la détermination de la teneur en phase solide. *Lebensmittel Wissenschaft und Technology*, **10**, 251-255.
- Diagana Y., Elama C., Linder M., Fanni J., et Parmentier M., 1998. Maîtrise de la texture du beurre par fractionnement membranaire de la MGLA. Dans: *Actes du congrès Dixièmes rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires AGORAL*, Massy, France, 1-2 avril.
- Doelhart D. H., 1970. Uniform shell designs. *Applied Statistics*, **19**, 231-239.

Duffy P., 1853. On certain isomeric transformation of fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **5**, 197-211.

E

Edwards JR H. M., Denman F., Abou-Ashour A., et Nugara D., 1973. Carcass composition studies : 1 - Influence of age, sex, and type of dietary fat supplementation on total carcass and fatty acid composition. *Poultry Science*, **52**, 934-948.

Edwards JR H. M., et Denman F., 1975. Carcass composition studies : 2 - Influences of breed, sex and diet on gross composition of the carcass and fatty acid composition of the adipose tissue. *Poultry Science*, **54**, 1230-1238.

Entressangles B., 1992. Digestion et absorption des lipides. In: *Les lipides*, Institut Français pour la Nutrition (Ed.). IFN, Paris, France, 17-33.

F

Fanni J., et Parmentier M., 2000. Fractionation of fats by membranes, mechanisms and developement opportunities. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **3**, 245-248.

Faur L., 1992. Technologie du fractionnement. In: *Manuel des corps gras II - Transformation des corps gras à des fins alimentaires*, A. Karleskind (Ed.). Lavoisier, Paris, France, 921-937.

Fouad F. M., Van De Voort F. R., Marshall W. D., et Farrell P. G., 1990. A critical evaluation of thermal fractionation of butter oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **67** (12), 981-988.

Foubert I., Vanrolleghem P. A., Vanhoutte B., et Dewettinck K., 2002. Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats. *Food Research International*, **35** (10), 945-956.

Foubert I., Dewettinck K., et Vanrolleghem P. A., 2003a. Modelling of the crystallization kinetics of fats. *Trends in Food Science and Technology*, **14**, 79-92.

Foubert I., Vanrolleghem P. A., et Dewettinck K., 2003b. A differential scanning calorimetry method to determine the isothermal crystallization kinetics of cocoa butter. *Thermochimica Acta*, **400**, 131-142.

Foures C., 1983. Corps gras animaux et graisses animales dans les aliments composés. *Revue Française des Corps Gras*, 113-118.

Foures C., 1992a. Corps gras d'animaux terrestres. In: *Manuel des corps gras I - Tissus animaux*, A. Karleskind (Ed.). Lavoisier, Paris, France, 242-260.

Foures C., 1992b. Obtention des corps gras d'animaux terrestres. In: *Manuel des corps gras I - Matières grasses animales*, A. Karleskind (Ed.). Lavoisier, Paris, France, 768-781.

- Fuxa J. P., 1983. Les corps gras animaux dans les IAA. 1 - Progrès récents dans la production et la transformation de corps gras animaux pour les IAA. *Revue Française des Corps Gras*, **30** (5), 199-201.

G

- Gibon V., 1984. Etude du polymorphisme et de l'intersolubilité des triglycérides constitutifs des matières grasses végétales. Université de Namur, Namur, Belgique.
- Gibon V., et Tirtiaux A., 1999. Fractionation combined with interesterification : a tool towards the formulation of zero-trans new products. In: *Proceedings of the International Conference and Exhibition on Oil Seeds and Vegetable Oil Processing*, New Dehli, India, February.
- Gibon V., et Tirtiaux A., 2002. Latest trends in dry fractionation. *Lipid Technology*, **14** (2), 33-36.
- Girard J. P., et Ramihone M., 1987. Lipides et qualités des viandes et produits carnés. Note de mise au point. *Revue Française des Corps Gras*, **7/8**, 327-332.
- Girard J. P., Bout J., et Salort D., 1988. Première partie - Lipides et qualités du tissu adipeux, facteurs de variation. *Journées Recherche Porcine en France*, **20**, 257-270.
- Gomes T., De Felice M., et Catalano M., 1983. Chicken fat : determination of solid fat content by wide line NMR and triglyceride composition of fluid and solid fractions. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, **60** (9), 569-573.
- Goupy J., 1988. La méthode des plans d'expériences. Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats. Dunod, Paris, France, 303 p.
- Graille J., et Pina M., 1999. L'huile de palme, sa place dans l'alimentation humaine. *Plantation Recherche Développement*, 85-90.
- Grall D. S., et Hartel R. W., 1992. Kinetics of butterfat crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **69** (8), 741-747.
- Grey T., Robinson J. M., Stock S. W., et Thomas N. L., 1983. Effect of age and sex on the composition of muscle and skin from a commercial broiler strain. *Poultry Science*, **24**, 219-231.
- Grompone M. A., Guerra J. F., Pazos N. A., Méndez E., Lucas E., Jachmanian I., et Collazi P., 1994. Dry fractionation of chicken oil. *Grasas y Aceites*, **45** (6), 390-394.

H

- Haighton A. J., 1976. Blending, chilling and tempering of margarines and shortenings. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **53**, 397-399.
- Hamm W., 1994. Trends in fractionation practice for edible oils. In: *Proceedings of the Oils & Fats Group symposium Fractional Crystallization of Fats*, London, UK, 9 March.

- Hamm W., 1995. Trends in edible oil fractionation. *Trends in Food Science and Technology*, **6**, 121-126.
- Hasmadi M., Nor Aini I., Mamot S., et Yusof M. S. A., 2002. The effect of different types of stirrer and fractionation temperatures during fractionation on the yield, characteristics and quality of oleins. *Journal of Food Lipids*, **9** (4), 295-307.
- Hayakawa M., et deMan J. M., 1982. Interpretation of cone penetrometer consistency measurements of fats. *Journal of Texture Studies*, **13**, 201-210.
- Henry D., 1987. Etude de la stabilité des graisses de volaille. Mémoire de fin d'études de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon.
- Herrera M. L., et Hartel R. W., 2000a. Effect of processing conditions on crystallization kinetics of a milk fat model system. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **77** (11), 1177-1187.
- Herrera M. L., et Hartel R. W., 2000b. Effect of processing conditions on physical properties of a milk fat model system : microstructure. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **77** (11), 1197-1204.

I

- Illingworth D., 2002. Fractionation of fats. In: *Physical properties of lipids*, A.G. Marangoni et S.S. Narine (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA, 411-477.

K

- Kallio H., Yli-Jokipii K., Kurvinen J. P., Sjövall O., et Tahvonen R., 2001. Regioisomerism of triacylglycerols in lard, tallow, yolk, chicken skin, palm oil, palm olein, palm stearin, and a transesterified blend of palm stearin and coconut oil analyzed by tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49** (7), 3363-3369.
- Karleskind A., 1992. Analyse des corps gras. Détermination des caractéristiques physiques. Caractéristiques générales. In: *Manuel des corps gras II*, A. Karleskind (Ed.). Lavoisier, Paris, France, 1290-1302.
- Kellens M., 1998. Etat des lieux et évaluation des procédés de modification des matières grasses par combinaison de l'hydrogénation, de l'interestérification et du fractionnement (suite). *Oléagineux Corps Gras Lipides*, **5** (6), 421-426.
- Kellens M., 2000. Oil modification processes. In: *Edible oil processing*, W. Hamm et R. J. Hamilton (Eds.). Sheffield Academic Press Ltd, Sheffield, England, 129-174.
- Klein J. P., Boistelle R., et Dugua J., 1989. Cristallisation : aspects théoriques. In: *Techniques de l'ingénieur*. J 1500.
- Klein J. P., Boistelle R., et Dugua J., 1994. Cristallisation : aspects pratiques. In: *Techniques de l'ingénieur*. J 2788.

Kokken M. J., 1991. Obtention et emploi des corps gras fractionnés à sec (corps gras végétaux et animaux, matières grasses laitières). *Revue Française des Corps Gras*, **11/12**, 367-376.

Krishnamurthy R., et Kellens M., 1996. Fractionation and winterization. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volume 4, Edible Oil and Fat Products: Processing Technology*, Y.H. Hui (Ed.). John Wiley, Champaign, USA, 301-337.

L

Langslow D. R., et Lewis R. J., 1972. The compositional development of adipose tissue in *Gallus domesticus*. *Comparative Biochemistry and Physiology*, **43** (B), 681-688.

Lawler P. J., et Dimick P. S., 1998. Crystallization and polymorphism of fats. In: *Food Lipids*, C.C. Akoh et D. B. Min (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA, 229-250.

Leclercq B., 1983. Le tissu adipeux des volailles : variations des principales caractéristiques en fonction de l'espèce. Les effets de l'alimentation et de la sélection. *Revue Française des Corps Gras*, **30** (1), 13-19.

Lee K. T., et Foglia T. A., 2000a. Fractionation of chicken fat triacylglycerols : synthesis of structured lipids with immobilized lipases. *Journal of Food Science*, **65** (5), 826-830.

Lee K. T., et Foglia T. A., 2000b. Synthesis, purification, and characterization of structured lipids produced from chicken fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **77** (10), 1027-1034.

M

Marangoni. 2002. Special issue of FRI - crystallization, structure and fonctionnality of fats. *Food Research International*, **35** (10), 907-908.

Marion J. E., et Woodroof J. G., 1963. The fatty acid composition of breast and skin tissues of broilers as influenced by dietary fats. *Poultry Science*, **42**, 1202-1207.

Martini S., et Herrera M. L., 2002. Practical considerations in nucleation studies : the polarized light microscopy technique. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79** (4), 411-412.

Mathieu F., 1989. Fractionnement par cristallisation des graisses de volaille. Mémoire de fin d'études de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon.

Mecchi E. P., Pool M. F., Behman G. A., Hamachi M., et Klose A. A., 1956. A - The role of tocopherol content in the comparative stability of chicken and turkey fats. *Poultry Science*, **35** (1238-1246).

Ming C. C., Gioielli L. A., et Solis V. S., 2002. Abdominal chicken fat fractionation. *Grasas y Aceites*, **53** (3), 298-303.

N

Nagai Y., et Nishikawa T., 1969. Fractionation of chicken abdominal adipose tissue fat into solid and liquid components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **33** (9), 1346-1348.

O

Ockerman H. W., et Hansen C. L., 1988. Rendering. In: *Animal by-product processing*. VCH Publishers, Chichester, UK, 58-88.

Ollivon M., 1992. Propriétés physiques des corps gras. In: *Manuel des corps gras I*, A. Karleskind (Ed.). Lavoisier, Paris, France, 433-530.

Ollivon M., et Adenier H., 2003. Technologie du chocolat et produits. In: *Lipides et corps gras alimentaires*, J. Graille (Ed.). Tec et Doc Lavoisier, Paris, France, 275-315.

P

Paquin J., 1988. Valeur nutritionnelle des viandes de volaille. *L'aviculture française, informations techniques des services vétérinaires*, 743-748.

Parmentier M., Bornaz S., et Journet B., 1993. Procédé de séparation d'une matière grasse anhydre en fractions à hauts et bas points de fusion et dispositif de mise en oeuvre. Brevet français n° 2713656.

Parmentier M., 2000. Fractionation of fats - a dossier. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **103** (3), 233.

Pereira A. S., Ewans R. W., et Stadelman W. J., 1976. The effect of processing on some characteristics, including fatty acid composition, of chicken fat. *Poultry Science*, **55**, 510-515.

Perrin J. L., et Naudet M., 1983. Identification et dosage des triglycérides des corps gras naturels par CHLP. *Revue Française des Corps Gras*, **30** (7/8), 279-285.

Perrin J. L., et Prévot A., 1986. Utilisation d'un détecteur à diffusion de la lumière laser dans l'étude des corps gras par CLHP II - Analyse des triglycérides des huiles et des graisses. *Revue Française des Corps Gras*, **33** (11), 437-445.

Piette G., Hundt M., Jacques L., et Lapointe M., 2001a. Influence of extraction temperature on amounts and quality of rendered chicken fat recovered from ground or homogenized skin. *Poultry Science*, **80**, 496-500.

Piette G., Hundt M., Lapointe M., et Jacques L., 2001b. Effect of low extraction temperatures on microbiological quality of rendered chicken fat recovered from skin. *Poultry Science*, **79**, 1499-1502.

- Piironen V., Syvaöja E. L., Varo P., et Salminen K., 1985. Tocopherols and tocotrienols in finnish foods : meat and meat products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **33** (6), 1215-1218.
- Pikul J., 1985. Influence of fat content and composition on malonaldehyde concentration in chicken meat and skin. *Poultry Science*, **64**, 311-317.
- Pokorny Y., 1981. Influence des substances non lipidiques sur l'oxydation des corps gras. *Revue Française des Corps Gras*, **4**, 151-160.
- Popov A. D., et Mizev I. D., 1966. Action prooxygène des acides gras libres sur l'oxydation des corps gras. *Revue Française des Corps Gras*, **10**, 621-624.
- Prior E., 2003. Usage des corps gras alimentaires dans les différents secteurs de la technologie alimentaire. In: *Lipides et corps gras alimentaires*, J. Graille (Ed.). Tec et Doc Lavoisier, paris, France.

R

- Randall C. J., 1985. Neutral and polar lipids in chicken parts and their fatty acid composition. *Poultry Science*, **64**, 910-916.
- Rousseau D., et Marangoni A. G., 1998. Chemical interesterification of food lipids: Theory and practice. In: *Food Lipids*, C.C. Akoh et D. B. Min (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA, 251-281.
- Rousset P., 2002. Modeling crystallization kinetics of triacylglycerols. In: *Physical properties of lipids*, A.G. Marangoni et S.S. Narine (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA, 1-36.

S

- Salmon R. E., et O'Neil J. B., 1973. The effect of the level and of a change of source of dietary fat on the fatty acid composition of the depot fat and the thigh and breast meat of turkeys as related to age. *Poultry Science*, **52**, 302-314.
- Sato K., Ueno S., et Yano J., 1999. Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progress in Lipid Research*, **38**, 91-116.
- Sato K., 1999. Solidification and phase transformation behaviour of food fats - a review. *Fett / Lipid*, **12**, 467-474.
- Schaap J. E., et Rutten G. A. M., 1976. Effect of technological factors on the crystallization of bulk milk fat. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, **30** (3/4), 197-206.
- Singh A. P., Bertoli C., Rousset P., et Marangoni A. G., 2004. Matching Avrami indices achieves similar hardnesses in palm oil - based fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52** (6), 1551-1557.

Solomon B., 1972. Données numériques thermophysiques des corps gras naturels. Institut des Corps Gras, Paris, France, 34 p.

T

Tan C. P., et Che Man Y. B., 2002a. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil : effects of scanning rate variation. *Food Chemistry*, **76**, 89-102.

Tan C. P., et Che Man Y. B., 2002b. Differential scanning calorimetry : its recent applications in fats and oils analysis. *Lipid Technology*, **14** (5), 112-114.

Timms R. E., 1994. Principles of fat fractionation. In: *Proceedings of the Oils & Fats Group symposium Fractional Crystallization of Fats*, London, UK, 9 March.

Timms R. E., 1997. Fractionation. In: *Lipid technologies and applications*, F.D. Gunstone et F.B. Padley (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA, 199-222.

Timms R. E., 2004. Fractional crystallisation - the fat modification process for the 21st century. In: *Proceedings of the 3rd Euro Fed Lipid Congress and Expo ; Oils, Fats and Lipids in a Changing World*, Edinburgh, 5-8 September.

Tirtiaux A., 1987. Procédé et installation de fractionnement par cristallisation de matières grasses. Brevet européen n° 0 262 113.

Tirtiaux A., et Gibon V., 1998. The scopes and applications of fractionation technology in fat based food industry. In: *Proceedings of the World Scenario in Oils, Oleochemicals and Surfactants Industries*, Lucknow, India, April.

Toro-Vasquez J., Herrera-Coronado V., Dibildox-Alvarado E., Charo-Alonso M., et Gomez-Aldapa C., 2002. Induction time of crystallization in vegetable oils, comparative measurements by differential scanning calorimetry and diffusive light scattering. *Journal of Food Science*, **67** (3), 1057-1065.

V

Van Aken G. A., et Visser K. A., 2000. Firmness and crystallization of milk fat in relation to processing conditions. *Journal of Dairy Science*, **83**, 1919-1932.

Van Putte K. P., et Muller J. J., 1990. Fractionation of fat blends. US patent n° 4,960,544.

Van Putte K. P. A. M., et Bakker B. H., 1987. Crystallisation kinetics of palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **64** (80), 1138-1143.

Vanhoutte B., 2002. Milk fat crystallization: fractionation and texturisation. University of Gent, Gent, Belgique.

Vanhoutte B., Dewettinck K., Vanlerberghe B., et Huyghebaert A., 2002. Monitoring milk fat fractionation : effect of agitation, temperature, and residence time on physical properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79** (12), 1169-1176.

- Vanhoutte B., Dewettinck K., Vanlerberghe B., et Huyghebaert A., 2003. Monitoring milk fat fractionation : filtration properties and crystallization kinetics. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **80** (3), 213-218.
- Viau M., et Gandemer G., 1991a. Principales caractéristiques de composition des graisses de volaille. *Revue Française des Corps Gras*, **38** (5/6), 171-177.
- Viau M., et Gandemer G., 1991b. Variabilité de la qualité des graisses de volaille. *Revue Française des Corps Gras*, **38** (11/12), 363-366.
- Voss E., Beyerlein U., et Schmanke E., 1971. Problems involved in technical fractionation of butterfat by means of fat granules filtration process. I. Influence of size and morphology of the fat granules on the filtration ability and yield as well as methods to control the process. *Milchwissenschaft*, **26**, 605-613.

W

- Wang F. S., et Lin C. W., 1995. Contribution of particle sizes and particle size distributions in crystalline fractionation of lard. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43**, 785-790.
- Weber K., Homann T., et Willner T., 1998. Fat crystallisers with stirring surfaces : theory and practice. *Oléagineux Corps Gras Lipides*, **5** (5), 381-384.
- Wilner T., 1994. High-pressure dry fractionation of fats. In: *Proceedings of the Oils & fats Group symposium Fractional Crystallization of Fats*, London, UK, 9 March.
- Wright A. J., Hartel R. W., Narine S. S., et Marangoni A. G., 2000a. The effect of minor components on milk fat crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **77** (5), 463-475.
- Wright A. J., Narine S. S., et Marangoni A. G., 2000b. Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **77** (12), 1239-1242.
- Wright A. J., et Marangoni A. G., 2002. Effect of DAG on milk fat TAG crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79** (4), 395-402.

Z

- Zaliha O., Chong C. L., Cheow C. S., Norizzah A. R., et Kellens M. J., 2004. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. *Food Chemistry*, **86** (2), 245-250.

ANNEXES

ANNEXE I : CINETIQUE DE FILTRATION DES SUSPENSIONS CRISTALLINES OBTENUES AVEC UN REFROIDISSEMENT RAPIDE ET UN REFROIDISSEMENT INCLUANT UN PALIER DE TEMPERATURE (CHAPITRE I §2.3.d)	177
ANNEXE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX DU PLAN D'EXPERIENCES (CHAPITRE I §2 ET CHAPITRE III §3.2.b).....	179
ANNEXE III : CINETIQUES DE FILTRATION DES SUSPENSIONS CRISTALLINES OBTENUES DANS LE CADRE DU PLAN D'EXPERIENCES (CHAPITRE I §2.2.a)	181
ANNEXE IV : DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERTS (CHAPITRE III §2.2).....	183
ANNEXE V : DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERTS (CHAPITRE III §3)	187

ANNEXE I : CINÉTIQUE DE FILTRATION DES SUSPENSIONS CRISTALLINES OBTENUES AVEC UN REFROIDISSEMENT RAPIDE ET UN REFROIDISSEMENT INCLUANT UN PALIER DE TEMPÉRATURE (CHAPITRE I §1.3.d)

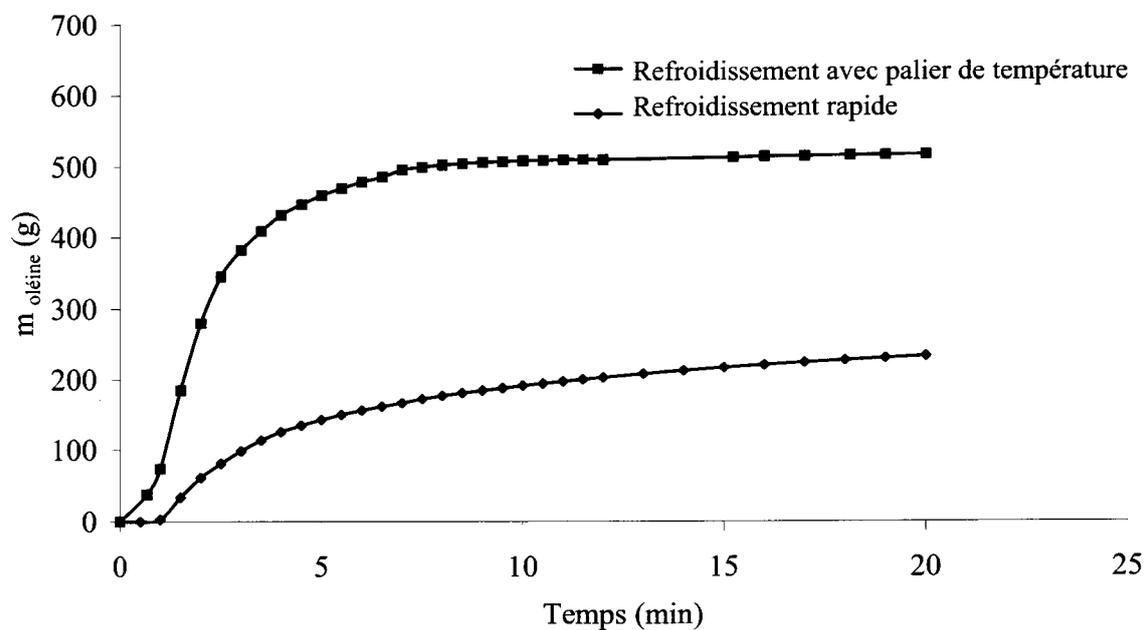


Figure A. 1 : Cinétiques expérimentales de filtration des suspensions cristallines obtenues avec un refroidissement rapide et un refroidissement incluant un palier de température

ANNEXE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX DU PLAN D'EXPERIENCES (CHAPITRE I §2 ET CHAPITRE III §3.2.b)

Tableau A. 1 : Résultats expérimentaux du plan d'expériences

essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
température valeur codée	0	0	+0,866	-0,866	-0,866	+0,866	0	0	0
temps valeur codée	1	-1	+0,5	-0,5	+0,5	-0,5	0	0	0
R _{stéarine} (%)	35,1	20,6	15,7	35,7	39,5	14,0	26,7	27,1	25,5
II _{stéarine}	74,3	67,6	66,8	73,1	73,4	64,1	70,6	70,9	69,9
II _{oléine}	90,4	88,7	87,6	91,0	91,4	88,0	89,4	89,6	89,9
Pf _{stéarine} (°C)	34,4	41,2	43,7	33,1	34,0	45,0	38,9	38,6	36,9
Pf _{oléine} (°C)	9,8	13,2	14,6	9,1	9,5	14,6	11,6	11,2	12,8
viscosité (cps)	750	320	200	1400	1050	147	420	330	323
V _{max filtration} (g.min ⁻¹)	38	138	111	44	39	222	66	60	72
t _{filtration 70%} (min)	6,4	3,6	5,1	4,3	5,1	2,7	5,5	5,3	4,4
TS (à T filtration) stéarine (%)	28,9	42,2	30	35,3	35,3	45,3	32,5	31,7	33,3
m _c (kg)	0,188	0,161	0,087	0,233	0,258	0,117	0,161	0,159	0,157
TS _{37°C stéarine} (%)	2,9	7,3	10,4	3,0	2,9	12,2	5,3	5,4	5,4
pente TS _{stéarine} (%. °C ⁻¹)	1,1	1,5	1,1	1,3	1,2	1,7	1,2	1,3	1,2
TS _{0°C oléine} (%)	0,1	3,9	8,1	0,2	0,0	12,1	0,4	0,2	0,4
résistance à 0°C _{oléine} (h)	5,5	3,0	1,7	4,3	6,0	1,7	4,5	4,0	4,0
Φ _{r total} (kJ)	25,9	29,3	9,5	48,9	61,3	20,3	25,7	28,3	25,9

ANNEXE III : CINÉTIQUES DE FILTRATION DES SUSPENSIONS CRISTALLINES OBTENUES DANS LE CADRE DU PLAN D'EXPÉRIENCES (CHAPITRE I §2.2.a)

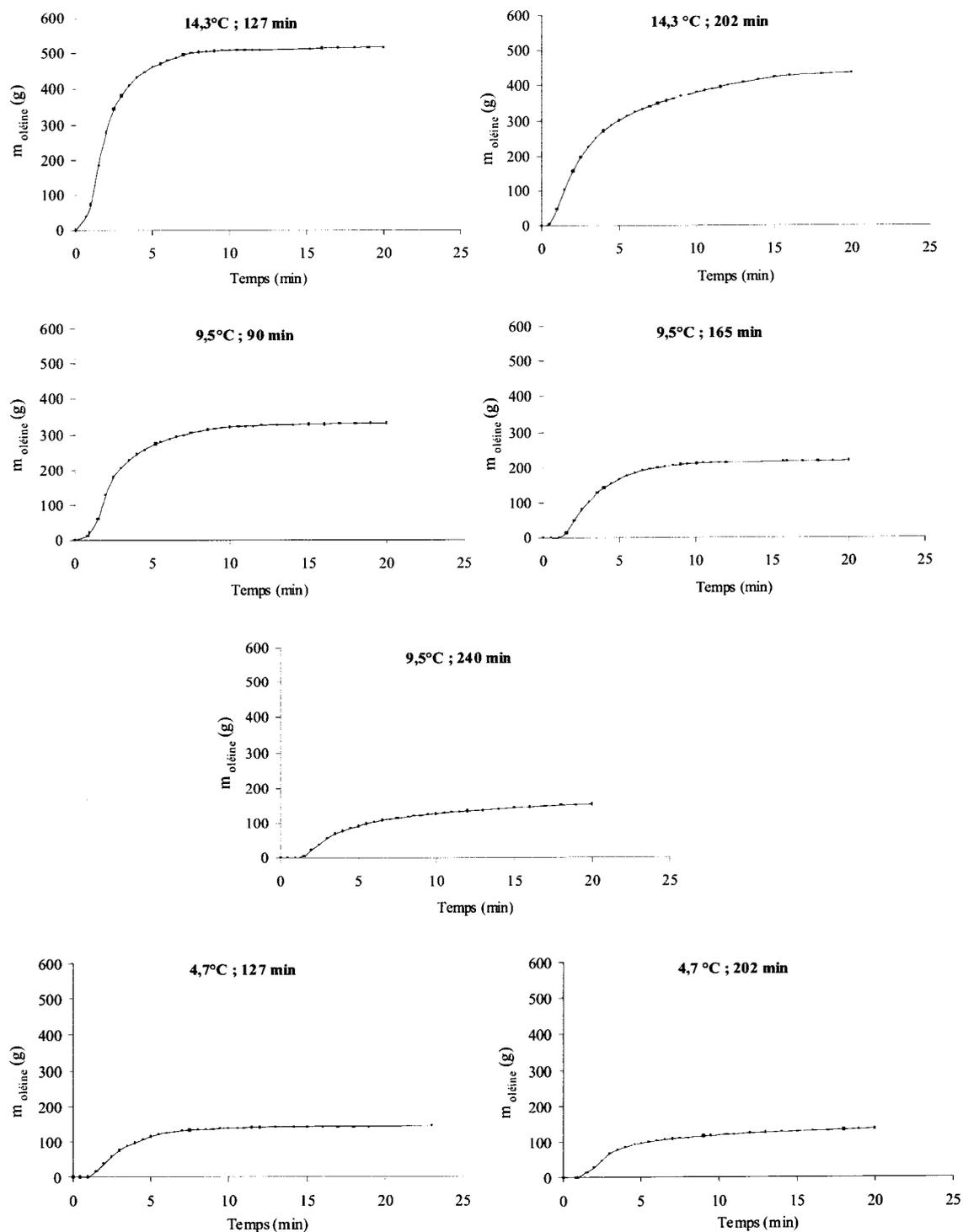


Figure A. 2 : Cinétiques expérimentales de filtration des suspensions cristallines obtenues dans le cadre du plan d'expériences

ANNEXE IV : DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERTS (CHAPITRE III §2.2)

1 Détermination de $\frac{1}{h_{er}}$, $\frac{x_p}{\lambda_p}$ et K

Le coefficient d'échange thermique entre l'eau contenue dans le réacteur et l'eau de refroidissement (U_{exp}) est déduit de la manipulation avec l'eau contenue dans le réacteur lorsque $T_e = T_{ext} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

On obtient :

$$U_{exp} = 184 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2} \quad (31)$$

$1/h_{er}$, x_p/λ_p et $1/h_r$ sont calculés en utilisant les nombres adimensionnels de Reynolds et de Prandlt. Les valeurs des paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau A. 2.

✓ Calcul de $\frac{1}{h_{er}}$:

$$Re = \rho_{er} \cdot V_{er} \cdot h / \mu_{er} = 5544$$

L'eau de refroidissement contenue dans la double enveloppe du réacteur est en régime laminaire.

$$Pr = C_{p_{er}} \cdot \mu_{er} / \lambda_{er} = 19$$

$$h_{er} = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \cdot \lambda_{er} / h = 343 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

$$\frac{1}{h_{er}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$$

✓ Calcul de $\frac{x_p}{\lambda_p}$:

$$\frac{x_p}{\lambda_p} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$$

✓ Calcul de $\frac{1}{h_r}$:

$$Re = \rho_e \cdot V_e \cdot 2\Pi r / \mu_e = 37400$$

L'eau dans le réacteur est en régime turbulent.

$$Pr = C_{p_e} \cdot \mu_e / \lambda_e = 7$$

$$h_r = 0,036 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}^{1/3} \cdot \lambda_e / 2\text{Pr} = 595 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{1}{h_r} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$$

Tableau A. 2 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $\frac{1}{h_{er}}$, $\frac{x_p}{\lambda_p}$ et $\frac{1}{h_r}$

ρ_{er} (kg.m ⁻³)	1045
ρ_e (kg.m ⁻³)	1000
V_{er} (m.sec ⁻¹)	0,063
V_e (m.sec ⁻¹)	0,120
h (m)	0,16
r (m)	0,05
μ_{er} (kg.m ⁻¹ .sec ⁻¹)	0,0019
μ_e (kg.m ⁻¹ .sec ⁻¹)	0,001008
C_{per}, C_{pe} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	4177
λ_{er} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,42
λ_e (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,6
λ_p (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,5
x_p (m)	0,0035

Le calcul de résistances équivalentes nous permet de calculer la contribution de $(\frac{1}{h_{er}} + \frac{x_p}{\lambda_p})_{cal}$ à $(\frac{1}{U})_{cal}$:

$$(\frac{1}{h_{cw}} + \frac{x_p}{\lambda_p})_{cal} = 0,75 (\frac{1}{U})_{cal} \quad (32)$$

En considérant les équations (31) et (32), on peut conclure que :

$$\frac{1}{h_{cw}} + \frac{x_p}{\lambda_p} = 0,75 \frac{1}{U_{exp}} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1} \quad (33)$$

Pour chaque intervalle de temps Δt , K est calculé. Sa variation en fonction de la température du contenu du réacteur est lissée par des fonctions qui diffèrent selon les plages de température et qui sont présentées dans le tableau A. 3.

Tableau A. 3 : Fonctions de lissage de la variation de K en fonction de la température du contenu du réacteur

plage de température	fonction	R ²
26,3 à 25,4°C	$K = 68,7 T_r - 1587$	0,89
25,4 à 19,8°C	$K = -9,98 T_r^2 + 451 T_r - 4931$	0,73
19,8 à 16,5°C	$K = 1,039 T_r^2 - 37,2 T_r + 419$	0,75
16,5 à 12,0°C	$K = 50$	0,80

2 Détermination de $\frac{1}{h_r}$

Au cours du refroidissement pour chaque température de la matière grasse, la viscosité est calculée à partir des fonctions présentées sur la figure III. 27. Les valeurs de $1/h_r$ sont alors calculées en utilisant les paramètres regroupés dans le tableau A. 4.

Tableau A. 4 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $\frac{1}{h_r}$

ρ_g (kg.m ⁻³)	900
V_g (m.sec ⁻¹)	0,120
r (m)	0,05
Cp_g (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2000
λ_g (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,145

Ainsi, pour la matière grasse :
$$\frac{1}{U_f} = 4,1 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{h_r} (T_g) \quad (34)$$

ANNEXE V : DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERTS (CHAPITRE III S3)

1 Détermination de $\frac{1}{h_{er}}$, $\frac{x_p}{\lambda_p}$ et K

Le coefficient d'échange thermique entre l'eau contenue dans le réacteur et l'eau de refroidissement (U_{exp}) est déduit de la manipulation avec l'eau contenue dans le réacteur lorsque $T_e = T_{ext} = 25$ °C.

On obtient :

$$U_{exp} = 135 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2} \quad (35)$$

$1/h_{er}$, x_p/λ_p et $1/h_r$ sont calculés en utilisant les nombres adimensionnels de Reynolds et de Prandtl. Les valeurs des paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau A. 5.

$$\checkmark \text{ Calcul de } \frac{1}{h_{er}} :$$

$$Re = \rho_{er} \cdot V_{er} \cdot h / \mu_{er} = 1238$$

L'eau de refroidissement contenue dans la double enveloppe du réacteur est en régime laminaire.

$$Pr = C_{p_{er}} \cdot \mu_{er} / \lambda_{er} = 19$$

$$h_{er} = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \cdot \lambda_{er} / h = 116 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

$$\frac{1}{h_{er}} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$$

$$\checkmark \text{ Calcul de } \frac{x_p}{\lambda_p} :$$

$$\frac{x_p}{\lambda_p} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$$

$$\checkmark \text{ Calcul de } \frac{1}{h_r} :$$

$$Re = \rho_e \cdot V_e \cdot 2\pi r / \mu_e = 24310$$

L'eau dans le réacteur est en régime turbulent.

$$Pr = C_{p_e} \cdot \mu_e / \lambda_e = 7$$

$$h_r = 0,036 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}^{1/3} \cdot \lambda_e / 2\pi r = 422 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{1}{h_r} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$$

Tableau A. 5 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $\frac{1}{h_{er}}$, $\frac{x_p}{\lambda_p}$ et $\frac{1}{h_r}$

ρ_{er} (kg.m ⁻³)	1045
ρ_e (kg.m ⁻³)	1000
V_{er} (m.sec ⁻¹)	0,01
V_e (m.sec ⁻¹)	0,078
h (m)	0,225
r (m)	0,05
μ_{er} (kg.m ⁻¹ .sec ⁻¹)	0,0019
μ_e (kg.m ⁻¹ .sec ⁻¹)	0,001008
C_{per}, C_{pe} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	4177
λ_{er} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,42
λ_e (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,6
λ_p (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,5
x_p (m)	0,0035

Le calcul de résistances équivalentes nous permet de calculer la contribution de $(\frac{1}{h_{er}} + \frac{x_p}{\lambda_p})_{cal}$ à $(\frac{1}{U})_{cal}$:

$$(\frac{1}{h_{cw}} + \frac{x_p}{\lambda_p})_{cal} = 0,82 (\frac{1}{U})_{cal} \quad (36)$$

En considérant les équations (35) et (36), on peut conclure que :

$$\frac{1}{h_{cw}} + \frac{x_p}{\lambda_p} = 0,82 \frac{1}{U_{exp}} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1} \quad (37)$$

Pour chaque intervalle de temps Δt , K est calculé. Sa variation en fonction de la température du contenu du réacteur est lissée par des fonctions qui diffèrent selon les plages de température et qui sont présentées dans le tableau A. 6.

Tableau A. 6 : Fonctions de lissage de la variation de K en fonction de la température du contenu du réacteur

plage de température	fonction	R ²
26,1 à 23,2°C	$K = 3,76 T_r - 55,0$	1
23,2 à 20,9°C	$K = -7,45 T_r^2 + 310 T_r - 3150$	0,96
20,9 à 19,8°C	$K = 22,7 T_r^2 - 900 T_r + 8992$	1
19,8 à 18,2°C	$K = 26,1 T_r^3 - 1507 T_r^2 + 29009 T_r - 185870$	1
18,2 à 7,1°C	$K = -0,0134 T_r^5 + 0,789 T_r^4 - 18,1 T_r^3 + 202 T_r^2 - 1116 T_r + 2563$	0,94
7,1 à 4,8°C	$K = 52,7 T_r - 233$	0,99

2 Détermination de $\frac{1}{h_r}$

La viscosité de la suspension cristalline a été mesurée à 30°C et à la fin des refroidissements incluant un palier de température jusqu'à 14,3, 9,5 et 4,7°C. L'évolution de la viscosité de la matière grasse en fonction de sa température est représentée sur la figure A. 3 et a été lissée.

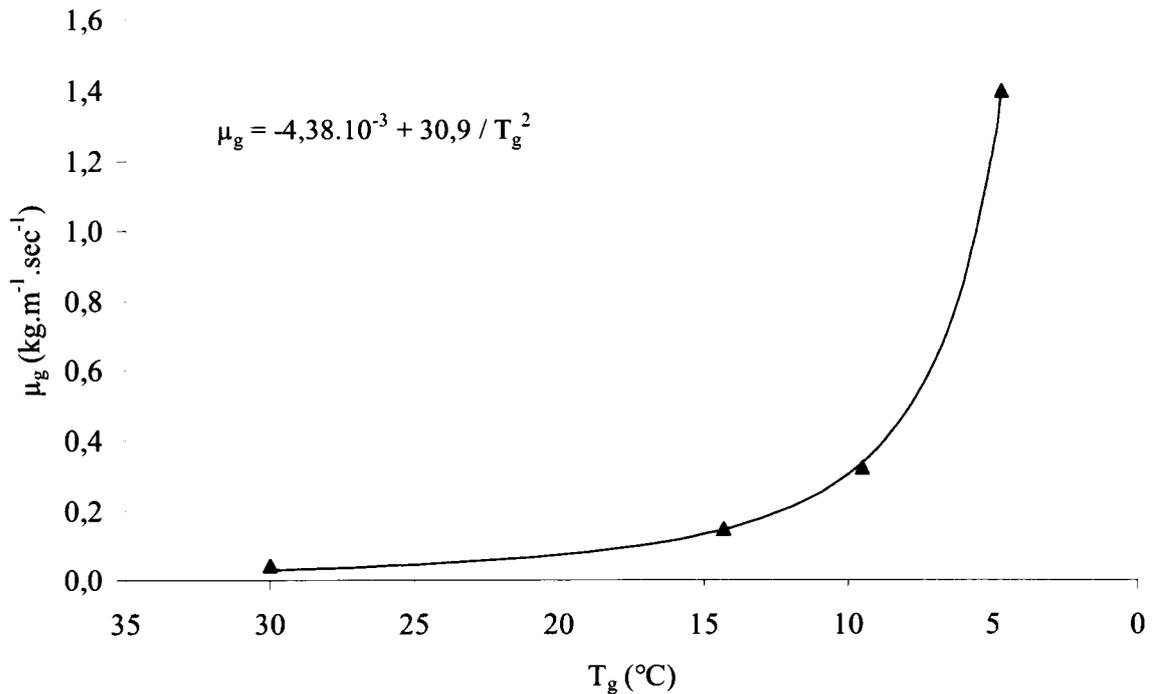


Figure A. 3 : Evolution de la viscosité de la matière grasse au cours d'un refroidissement incluant un palier de température et lissage de cette variation

Au cours du refroidissement pour chaque température de la matière grasse, la viscosité est calculée à partir de la fonction présentée sur la figure A. 3. Les valeurs de $1/h_r$ sont alors calculées en utilisant les paramètres regroupés dans le tableau A. 7.

Tableau A. 7 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $\frac{1}{h_r}$

ρ_g ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	900
V_g ($\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$)	0,078
r (m)	0,05
Cp_g ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	2000
λ_g ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0,145

Ainsi, pour la matière grasse :
$$\frac{1}{U_f} = 6,1 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{h_r} (T_g) \quad (38)$$

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Liste des figures

Partie I : Bibliographie

<i>Figure I. 1</i> : Mécanisme d'autooxydation des acides gras	18
<i>Figure I. 2</i> : Teneur en solide de la matière grasse de canard et de poulet déterminée par résonance magnétique nucléaire.....	27
<i>Figure I. 3</i> : Schéma de fractionnement multiple de l'huile de palme	31
<i>Figure I. 4</i> : Profils de teneur en solide des fractions de stéarines intermédiaires d'huile de palme en comparaison au beurre de cacao	32
<i>Figure I. 5</i> : Profil de teneur en solide de la stéarine d'huile de palmiste en comparaison au beurre de cacao.....	33
<i>Figure I. 6</i> : Schémas de fractionnement de l'huile de soja hydrogénée.....	34
<i>Figure I. 7</i> : Schéma de fractionnement multiple de la matière grasse laitière	35
<i>Figure I. 8</i> : Schéma de fractionnement multiple du suif.....	36
<i>Figure I. 9</i> : Diagramme de saturation-sursaturation au cours d'une cristallisation obtenue par abaissement de température	38
<i>Figure I. 10</i> : Différentes possibilités d'arrangement latéral des molécules de triacylglycérols	41
<i>Figure I. 11</i> : Différentes possibilités d'arrangement longitudinal des molécules de triacylglycérols.....	42
<i>Figure I. 12</i> : Transitions de phases des différentes formes polymorphes des triacylglycérols	42
<i>Figure I. 13</i> : Types de cristalliseurs conventionnels.....	47
<i>Figure I. 14</i> : Représentation schématique de courbes de refroidissement de la matière grasse et de l'eau de refroidissement.....	47
<i>Figure I. 15</i> : Filtre à tambour rotatif	51
<i>Figure I. 16</i> : Filtres à bande	52
<i>Figure I. 17</i> : Filtre presse à membranes	53
<i>Figure I. 18</i> : Centrifugeuse	54

Partie II : Matériels et Méthodes

<i>Figure II. 1</i> : Représentation schématique du cristalliseur.....	63
<i>Figure II. 2</i> : Photographie du cristalliseur	63
<i>Figure II. 3</i> : Ecran de contrôle du cristalliseur	64
<i>Figure II. 4</i> : Visualisation de l'évolution des variables de contrôle du pilote au cours du temps	64
<i>Figure II. 5</i> : Représentation schématique du filtre presse (étape de filtration).....	65
<i>Figure II. 6</i> : Photographie du filtre presse (étape de filtration)	65
<i>Figure II. 7</i> : Représentation schématique du filtre presse (étape de compactage).....	66
<i>Figure II. 8</i> : Photographie du filtre presse (étape de compactage)	66
<i>Figure II. 9</i> : Gras abdominal.....	67
<i>Figure II. 10</i> : Fonte du gras abdominal.....	67
<i>Figure II. 11</i> : Courbe de pénétrométrie à force constante	76

Partie III : Résultats et Discussion

Figure III. 1 : Evolutions des températures de la matière grasse et de l'eau au cours du cycle de refroidissement rapide 83

Figure III. 2 : Photographies de la suspension cristalline au cours du cycle de refroidissement rapide 83

Figure III. 3 : Evolutions des températures de la matière grasse et de l'eau au cours du cycle de refroidissement incluant un palier de température 85

Figure III. 4 : Photographies de la suspension cristalline au cours du cycle de refroidissement incluant un palier de température 86

Figure III. 5 : Evolutions de la température de la matière grasse au cours d'un cycle de refroidissement rapide et d'un cycle de refroidissement incluant un palier de température 88

Figure III. 6 : Photographies de la suspension cristalline au cours du cycle de refroidissement rapide et au cours du cycle incluant un palier de température 89

Figure III. 7 : Différentes phases du cycle de refroidissement intégrant un palier de température 94

Figure III. 8 : Evolutions de la température de la matière grasse au cours de deux cycles de refroidissement incluant un 2^{ème} refroidissement rapide ou lent 96

Figure III. 9 : Photographies de la suspension cristalline au cours des deux cycles de refroidissement incluant un 2^{ème} refroidissement soit rapide soit lent 97

Figure III. 10 : Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la masse de cristaux 101

Figure III. 11 : Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la vitesse maximale de filtration de la suspension cristalline 103

Figure III. 12 : Effets de la température finale de refroidissement et du temps de maintien à cette température sur la teneur en solide de la stéarine à la température de filtration ... 104

Figure III. 13 : Photographies de la suspension cristalline à 110 et 180 min de maintien à 14,3°C 105

Figure III. 14 : Photographies de la suspension cristalline à 55, 130 et 195 min de maintien à 9,5°C 106

Figure III. 15 : Photographies de la suspension cristalline à 55, 130 et 365 min de maintien à 4,7°C 107

Figure III. 16 : Profil de teneur en solide en fonction de la température de deux stéarines . 110

Figure III. 17 : Thermogrammes de fusion de la matière grasse de poulet, d'une stéarine et d'une oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C 118

Figure III. 18 : Thermogrammes de cristallisation de la matière grasse de poulet, d'une stéarine et d'une oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C 120

Figure III. 19 : Photographies à 25°C de la matière grasse de poulet et de fractions obtenues par son fractionnement à sec 121

Figure III. 20 : Courbes de teneur en solide en fonction de la température de la matière grasse de poulet, de deux stéarines et d'une oléine obtenues respectivement par fractionnement à 14,3, 4,7 et 9,5°C 122

Figure III. 21 : Courbes de teneur en solide en fonction de la température du suif, du saindoux et de la matière grasse de canard 122

Figure III. 22 : Evolution de la dureté (N.mm⁻¹) en fonction de la teneur en solide de la matière grasse de poulet et des stéarines à 4°C 124

Figure III. 23 : Courbes de pénétrométrie à vitesse constante et distance imposée 126

Figure III. 24 : Schématisation des flux thermiques 132

Figure III. 25 : Evolutions de la température de l'eau contenue dans le réacteur (T_e), de l'eau de refroidissement (T_{er}) et de la température extérieure (T_{ext}) au cours du refroidissement	135
Figure III. 26 : Variation de K en fonction de la température du contenu du réacteur (T_r) et lissage polynomial de cette variation	137
Figure III. 27 : Evolution de la viscosité de la matière grasse (μ_g) au cours d'un refroidissement rapide à 11°C et lissage polynomial de cette variation	138
Figure III. 28 : Evolutions de la température de la matière grasse (T_g) et de l'eau de refroidissement (T_{er}) au cours du refroidissement	140
Figure III. 29 : Evolution de la chaleur cumulée de cristallisation calculée à partir du modèle thermique au cours du refroidissement	141
Figure III. 30 : Evolutions de la masse de stéarine et de la masse de cristaux déterminées expérimentalement au cours du refroidissement	142
Figure III. 31 : Evolutions de la chaleur cumulée de cristallisation et de la teneur en solide de la suspension cristalline au cours du refroidissement	144
Figure III. 32 : Evolutions de la chaleur de cristallisation cumulée au cours de trois refroidissements à la température finale de 14,3, 9,5 et 4,7°C.....	147
Figure III. 33 : Evolution de la masse de cristaux formés en fin de refroidissement déterminée expérimentalement en fonction de la chaleur totale de cristallisation calculée à partir du modèle thermique	149
Figure III. 34 : Evolution du rendement en stéarine déterminé expérimentalement en fonction de la chaleur totale de cristallisation calculée à partir du modèle thermique.....	150
Figure III. 35 : Evolution du rendement en stéarine en fonction de la viscosité de la suspension cristalline.....	151
Figure III. 36 : Evolutions des indices d'iode des fractions en fonction du rendement en stéarine	152

Annexes

Figure A. 1 : Cinétiques expérimentales de filtration des suspensions cristallines obtenues avec un refroidissement rapide et un refroidissement incluant un palier de température	177
Figure A. 2 : Cinétiques expérimentales de filtration des suspensions cristallines obtenues dans le cadre du plan d'expériences	181
Figure A. 3 : Evolution de la viscosité de la matière grasse au cours d'un refroidissement incluant un palier de température et lissage de cette variation.....	190

Liste des tableaux

Partie I : Bibliographie

Tableau I. 1 : Composition de tissus adipeux de volailles	20
Tableau I. 2 : Composition et variabilité de la graisse de poulet et de la graisse de canard ...	21
Tableau I. 3 : Composition en triacylglycérols des matières grasses de poulet et de canard..	24
Tableau I. 4 : Caractéristiques des oléines et stéarines d'huile de palme produites par simple fractionnement.....	30

Partie II : Matériels et Méthodes

Tableau II. 1 : Composition en acides gras, indice d'iode et point de fusion de la matière grasse de poulet.....	61
Tableau II. 2 : Teneur en eau, indice de peroxydes et acidité libre de la matière grasse de poulet.....	62
Tableau II. 3 : Bornes des domaines de variation de chaque facteur.....	68
Tableau II. 4 : Construction de la matrice d'expériences.....	69
Tableau II. 5 : Incertitudes de mesures	78

Partie III : Résultats et Discussion

Tableau III. 1 : Rendements et indices d'iode des fractions à trois temps du cycle de refroidissement rapide.....	84
Tableau III. 2 : Rendements et indices d'iode des fractions à deux temps du cycle de refroidissement incluant un palier de température	87
Tableau III. 3 : Rendement, indice d'iode et point de fusion des fractions pour le cycle de refroidissement rapide et le cycle de refroidissement incluant un palier de température	91
Tableau III. 4 : Propriétés de filtration de la suspension cristalline et teneur en solide à la température de filtration des stéarines pour le cycle de refroidissement rapide et le cycle de refroidissement avec palier.....	92
Tableau III. 5 : Rendements et indices d'iode des fractions pour deux cycles de refroidissement incluant un 2 ^{ème} refroidissement rapide ou lent.....	97
Tableau III. 6 : Propriétés de filtration de la suspension cristalline pour deux cycles de refroidissement incluant un 2 ^{ème} refroidissement rapide et lent.....	98
Tableau III. 7 : Effets des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur le rendement en stéarine, l'indice d'iode des fractions et la masse de cristaux formés.....	100
Tableau III. 8 : Effets des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur les propriétés de filtration.....	102
Tableau III. 9 : Caractéristiques des fractions et propriétés de filtration des suspensions issues de deux fractionnements incluant respectivement un maintien de 55 min à 4,7°C et de 195 min à 9,5°C.....	108
Tableau III. 10 : Effet des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur les caractéristiques physiques de la stéarine et de l'oléine	109
Tableau III. 11 : Composition en acides gras de la matière grasse de poulet, d'une stéarine et d'une oléine obtenues par fractionnement à 13,5°C, du saindoux et de la matière grasse de canard	115

Tableau III. 12 : Régiotributions interne-externes des acides gras sur les triacylglycérols des trois matières grasses étudiées (matière grasse initiale, oléine et stéarines issues d'un fractionnement jusqu'à 13,5°C)	117
Tableau III. 13 : Points de fusion de la matière grasse de poulet, de deux saindoux, deux matières grasses de canard et plages de variation des stéarines et oléines.....	121
Tableau III. 14 : Dureté à 4°C mesurée par pénétrométrie à force constante de la matière grasse de poulet, des stéarines, du saindoux, et de la matière grasse de canard	124
Tableau III. 15 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $1/h_{er}$, x_p/λ_p et $1/h_r$	136
Tableau III. 16 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $1/h_r$	139
Tableau III. 17 : Masse de stéarine, teneur en solide de la stéarine à la température de filtration et masse de cristaux calculée au cours du refroidissement	142
Tableau III. 18 : Effet des variables d'entrée (température finale et temps de maintien) sur la chaleur totale de cristallisation.....	148

Annexes

Tableau A. 1 : Résultats expérimentaux du plan d'expériences	179
Tableau A. 2 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $1/h_{er}$, x_p/λ_p et $1/h_r$	184
Tableau A. 3 : Fonctions de lissage de la variation de K en fonction de la température du contenu du réacteur	185
Tableau A. 4 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $1/h_r$	185
Tableau A. 5 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $1/h_{er}$, x_p/λ_p et $1/h_r$	188
Tableau A. 6 : Fonctions de lissage de la variation de K en fonction de la température du contenu du réacteur	189
Tableau A. 7 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de $1/h_r$	190

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DU PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT A SEC APPLIQUE A LA MATIERE GRASSE DE VOLAILLE - INCIDENCE SUR LA QUALITE DES FRACTIONS

Résumé

Le développement des produits de charcuterie 100% volaille qui présentent un intérêt particulier à la Réunion est limité par les mauvaises propriétés technologiques des gras de volaille. Dans ce travail, le procédé de fractionnement à sec a été appliqué à la matière grasse de volaille extraite des tissus adipeux afin d'en améliorer les propriétés. L'étude fondamentale du procédé de fractionnement à sec a permis de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu et de mieux comprendre l'influence de l'itinéraire thermique sur les mécanismes de cristallisation, les propriétés de filtration et la qualité des fractions. Les résultats montrent qu'un refroidissement contrôlé est nécessaire en particulier au moment de la nucléation. Un modèle de prédiction de la qualité des fractions en fonction des variables de contrôle du procédé a été élaboré. La caractérisation des échanges thermiques ayant lieu au cours du refroidissement autorise le suivi du flux de chaleur lié à la cristallisation. Cette évolution est bien corrélée à la masse de cristaux formés. Aussi, sa détermination en ligne, couplée à une mesure de viscosité de la suspension, pourrait s'avérer être un outil utile pour la prédiction de la masse de cristaux, du rendement en stéarine, et de la qualité des fractions. Les oléine et stéarine obtenues par fractionnement de la matière grasse de poulet ont été caractérisées du point de vue de leur composition et de leurs propriétés physiques. A température ambiante, la fraction liquide s'apparente à une huile fluide et la fraction solide présente des caractéristiques physiques proches d'autres matières grasses animales telles que le saindoux ou le suif.

EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING OF DRY FRACTIONATION PROCESS OF POULTRY FAT – IMPACT ON THE QUALITY OF FAT FRACTIONS

Abstract

Pure poultry delicatessen products are of particular interest to Reunion Island, but the development of such products is limited by the inadequate technological properties of poultry fat. In this study, dry fractionation was applied to fat extracted from fat tissues of poultry in an attempt to improve its properties. The theoretical study of the dry fractionation process has brought forward the mechanisms involved, the influence of the cooling pathway on the crystallisation process, the filtration ability and the quality of fat fractions. Results show that cooling must be controlled throughout the process, especially during nucleation. A model has been designed to predict the quality of fat fractions from process variables. The characterisation of thermal transfers occurring during the cooling process makes possible the monitoring of heat of crystallisation. The latter is closely correlated to the mass of crystals formed. Consequently, its on-line monitoring coupled to viscosity measurement of the fat crystals suspension, may prove to be a useful tool for the prediction of the mass yield of crystals and stearin, and of the quality of fat fractions. Olein and stearin obtained by the fractionation of chicken fat have been characterised in terms of their composition and their physical properties. At ambient temperature, the liquid fraction closely resembles a clear oil and the solid fraction has physical characteristics similar to other animal fats such as lard and tallow.

Mots clés : matière grasse de volaille, fractionnement à sec, cristallisation, filtration, modélisation, échanges thermiques

Keywords : poultry fat, dry-fractionation, crystallisation, filtration, modelling, thermal transfers

Laboratoire d'accueil : Pôle Agroalimentaire CIRAD – Réunion – Station de la Bretagne – BP 20 – 97408 Saint Denis Messag. Cedex 9

