



HAL
open science

Caractérisation du vieillissement de matrices alimentaires enrichies à base lipidique. Etude de l'évolution de leurs propriétés texturales au cours du temps.

Chloé Sainlaud

► To cite this version:

Chloé Sainlaud. Caractérisation du vieillissement de matrices alimentaires enrichies à base lipidique. Etude de l'évolution de leurs propriétés texturales au cours du temps.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMR009 . tel-03218606

HAL Id: tel-03218606

<https://theses.hal.science/tel-03218606>

Submitted on 5 May 2021

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université Rouen Normandie

**Caractérisation du vieillissement de matrices alimentaires enrichies à base lipidique.
Etude de l'évolution de leurs propriétés texturales au cours du temps.**

**Présentée et soutenue par
Chloé SAINLAUD**

Thèse soutenue publiquement le 18 Mars 2021
devant le jury composé de

Mme Marie-Noëlle MAILLARD	Pr. AgroParisTech	Rapporteur
Mme Christelle LOPEZ	Dr. HDR. INRAE	Rapporteur
M. Maxime BOHIN	Dr. Société Nutriset	Examineur
M. Jean-Marc SAITER	Pr. Université de Rouen Normandie	Président
M. Gérard COQUEREL	Pr. Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Gérard COQUEREL, professeur des universités au laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (EA 3233 SMS)
En collaboration avec l'entreprise NUTRISET





Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université Rouen Normandie

Aging characterization of lipid based enriched food matrices.
Study of the evolution of their textural properties over time.

Présentée et soutenue par
Chloé SAINLAUD

Thèse soutenue publiquement le 18 Mars 2021
devant le jury composé de

Mme Marie-Noëlle MAILLARD	Pr. AgroParisTech	Rapporteur
Mme Christelle LOPEZ	Dr. HDR. INRAE	Rapporteur
M. Maxime BOHIN	Dr. Société Nutriset	Examineur
M. Jean-Marc SAITER	Pr. Université de Rouen Normandie	Président
M. Gérard COQUEREL	Pr. Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Gérard COQUEREL, professeur des universités au laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (EA 3233 SMS)

En collaboration avec l'entreprise NUTRISET



Remerciements

Ces travaux de thèse sous convention CIFRE ont bénéficié d'une subvention de l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) et du financement de la société Nutriset. Je remercie Adeline Lescanne, Directrice Générale du groupe Nutriset, de m'avoir permis de participer à mon échelle à l'aventure Nutriset et ce, depuis mon arrivée en tant que stagiaire en 2016.

Je remercie les membres de mon encadrement :

Monsieur Coquerel de m'avoir accueilli dans votre laboratoire et d'avoir accepté de superviser ce travail de thèse, malgré un sujet de recherche relativement atypique pour les activités du laboratoire SMS. Merci pour votre disponibilité, vos idées et nos discussions.

Maxime, pour ta bienveillance constante. Merci de m'avoir donné ma chance en m'accueillant dans l'équipe R&D Produit en 2016 pour mon stage de Master 2. Tu as su te rendre disponible à tout moment malgré un emploi du temps souvent bien chargé. Travailler avec toi ces cinq dernières années fut un plaisir.

Jean-Marc, d'avoir répondu présent à chaque fois que j'en ai eu besoin et tout particulièrement en cette dernière ligne droite de rédaction et de préparation de soutenance. Votre aide me fut précieuse. Merci pour votre générosité.

Merci aux membres de mon jury de thèse :

Madame Lopez et Madame Maillard, d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit. Merci du temps que vous avez consacré à sa lecture et d'y avoir apporté votre expertise. Vos remarques et notre discussion lors de la soutenance furent enrichissantes. J'ai été ravie de pouvoir vous compter parmi mon jury de thèse.

Merci aux membres du Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et supramoléculaire au CEA de Paris-Saclay pour leur accueil, en particulier Olivier Taché et Fabienne Testard pour les expérimentations SAXS/WAXS et leurs aides à l'analyse de mes données.

Merci à mes collègues du groupe Nutriset :

Pour la « Dream Team » : Alice (ma plante-sitter), Audrey (la sportive), Carine (et ses bonnes pâtisseries), Charlène (la voyageuse), Jessica (« Boujou »), Anaïs F. (bienvenu au bébé 😊), Anaïs S. (et sa trousse à pharmacie/remèdes de grand-mère), Sarah (la cycliste), Célia (voisine de bureau pendant 2 ans) et Maëlle (la bretonne). Pour les « Tweeders » (anciennement) : Laura (rhéologue en devenir et organisatrice de pot en chef), Fabien (Fabi' la Tchatche, initiateur de la Oooollaaaa), Hubert (toujours présent, acolyte sandwich/pizza du midi 😊). Merci pour votre bonne humeur, votre curiosité et votre soutien au cours des derniers mois de cette thèse. Je serai longtemps nostalgique de ne plus partager mon bureau au quotidien avec cette équipe de choc... Je n'oublie pas Benoît, acolyte de congrès et de voyage au bout du monde, merci pour ton soutien et ton amitié au cours de ces trois années (et plus !) pas toujours simples... Je n'oublie pas non plus ma colocataire de potager, Sophie-Anne, et nos points culture (et Culture !). Je remercie également les personnes croisées au cours de ces dernières années : Mathilde (la lilloise), Anne (et ses post-it), Hélène (et ses talons de 10cm), Marine, Salma (pour ses conseils d'ancienne thésarde), Monique (d'avoir participé à plusieurs reprises à mes réunions « point à date »), Aurore (et sa bonne humeur), Jean-Pierre D. (de s'être intéressé à mes travaux). Enfin, je

remercie l'ensemble du personnel Nutriset, et en particulier les personnes ayant pu m'aider ponctuellement dans mes travaux de thèse (Loïc P., les membres du CQ, etc.).

Je remercie également les membres du laboratoire SMS, en particulier la team Bière et compagnie :

Avec la première génération de doctorants : Manon (alias « La belle Manon »), Clément (alias « Clem' du 27 », soutien important, notamment dans la dernière ligne droite), FX (alias « Choup' » ou « Gendron Beurre »), Simon (alias « Dr loulou »), Bienvenu (ou Mr. bonne humeur) ; et la seconde génération avec Marine (alias « Madame Pimousse »), Aurélien (alias « Zambon »), Laureline (alias « la fille au becquet »), Mélody (alias « Harmonie mutuelle »), Florent et Manon P.. Merci à tous pour votre bonne humeur, les soirées partagées et les bons gâteaux. Quand vous voulez pour une bonne raclette ou un accrobranche (championne que je suis) !! Bonne chance aux prochains ! Je n'oublie pas Marie (notamment pour le temps que tu m'as consacré pour les manips en GC, merci !), Céline et les anciens doctorants que je n'ai pas eu beaucoup l'occasion de croiser : Aliou, Lina, Ryusei, Antoine et Kangli (we did it 😊). Merci à Clément P. pour les manips de dernière minute sur l'In-SituX®. Et puis, allez, « J'me casse ! » (comprendra qui pourra 😊).

Je remercie mes proches :

Mes ami(e)s, et en particulier « les vraies des vraies », d'être là depuis le début. Merci pour votre soutien et votre présence malgré la ((trop) longue) distance qui nous sépare... Hâte que l'on puisse se retrouver toutes ensemble à nouveau. Cette année 2021 est un tournant pour chacune d'entre nous !! Ma famille, mes parents et ma sœur, d'être présents au quotidien, de me soutenir et de croire en moi. Je ne serais pas arrivée là sans vous. Je vous aime fort.

Enfin, je remercie toutes les personnes non-initiées m'ayant posé ces douces questions : « alors, ça avance ? », « alors, tu trouves ? » 😊

« Avance sur ta route, car elle n'existe que par ta marche »

Saint-Augustin (354-430)

Table des matières

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART</u>	
I. Propriétés des lipides	6
A. Acides gras.....	7
B. Mono, di ou triglycérides	9
C. Composés mineurs	11
II. Cristallisation des lipides.....	14
A. Mécanismes de cristallisation depuis l'état liquide	14
1. Nucléation	15
2. Croissance cristalline	17
B. Polymorphisme.....	19
III. Importance de la structure adoptée par les lipides pour les propriétés finales d'un produit manufacturé à base lipidique	24
A. Impact de la température	24
B. Impact du cisaillement	25
IV. Modifications physico-chimiques des lipides au cours du vieillissement.....	27
A. Transitions polymorphiques.....	27
B. Phénomènes de recristallisation : maturation d'Ostwald (« Oswald ripening ») et agglomération (« sintering »).....	28
C. Formation de cristaux granulaires (« granular crystals »).....	29
D. Oxydation des lipides	30
V. Références	33
<u>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
I. Echantillonnage.....	39
II. Analyse thermique	42
III. Analyse de structure.....	43
A. Diffraction de Rayons X	43
B. Diffusion de Rayons X.....	44
C. Microscopie optique.....	48
D. Granulométrie laser	48
IV. Analyses des propriétés mécaniques.....	48
A. Analyse rhéologique : Evaluation des modules G' , G'' et de la viscosité η^*	48
B. Test d'indentation : Evaluation de la fermeté.....	50
V. Analyses physico-chimiques.....	52

A.	Evaluation des propriétés sensorielles : Analyse sensorielle	52
B.	Analyse de couleur	52
C.	Analyse de l'activité de l'eau a_w	52
D.	Analyse de la quantité de furosine	53
E.	Evaluation de l'état d'oxydation de la matière grasse du produit : détermination du taux d'anisidine et de peroxyde	53
VI.	Références	54

CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE : CARACTERISATION DU PRODUIT PLUMPY'NUT®

I.	Caractérisation du produit Plumpy'Nut® : impact de la composition sur la structure et le comportement en température du produit	56
A.	Caractérisation de la fraction lipidique	56
B.	Caractérisation des éléments solides ajoutés dans la composition (poudres)	59
C.	Utilisation de la diffusion de rayons X pour caractériser la structure du produit Plumpy'Nut®	62
1.	Détermination du rôle des composants de la fraction lipidique dans la signature SAXS du produit Plumpy'Nut®	64
2.	Détermination du rôle des différentes poudres dans la signature SAXS du produit Plumpy'Nut®	65
II.	Conditions de mise en œuvre et de stockage	66
A.	Procédé de fabrication	66
B.	Conditions de stockage	67
C.	Plan d'échantillonnage et nomenclature	68
III.	Conclusion.....	71
IV.	Références	72

CHAPITRE IV : CRISTALLISATION DE LA FRACTION LIPIDIQUE

I.	Impact du profil de refroidissement sur la cristallisation de la fraction lipidique	75
A.	Comportement de l'huile de palme seule	76
1.	Cristallisation suivant trois profils de refroidissement.....	76
1.	Discussion	89
B.	Comportement de l'huile de palme en présence du « stabilisant »	92
1.	Cristallisation selon deux profils de refroidissement	92
1.	Discussion	102
II.	Impact de la structure résultante sur les propriétés rhéologiques du produit fini Plumpy'Nut®	107
A.	Cristallisation selon deux profils de refroidissement	107
B.	Retour à 30°C après cristallisation suivant deux profils de refroidissement	110
III.	Discussion générale	111
IV.	Conclusion.....	114

V. Références	115
<u>CHAPITRE V : CARACTERISATION DU VIEILLISSEMENT DU PRODUIT PLUMPY'NUT® ET IMPACT DU VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES TEXTURALES</u>	
I. Caractérisation du vieillissement du produit Plumpy'Nut® : d'un point de vue « macroscopique »	118
A. Modifications visuelles du produit	118
1. Changement de couleur du produit au cours du stockage	118
2. Migration de la matière grasse au cours du stockage.....	120
B. Modifications des propriétés texturales	128
II. Caractérisation du vieillissement du produit Plumpy'Nut® : d'un point de vue « micro et nanoscopique ».....	130
A. Evolution des propriétés physico-chimiques du produit au cours du stockage.....	130
1. Evaluation de l'oxydation des lipides	130
2. Evaluation de la réaction de Maillard.....	133
B. Evaluation des modifications de structure de la phase lipidique au cours du stockage.....	136
III. Discussion générale	143
IV. Conclusion.....	147
V. Références	149
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</u>	151
<u>ANNEXES.....</u>	155

Liste des abréviations

CMV : Complexe de Minéraux et Vitamines

RUTF : Ready-To-Use Therapeutic Food

TAG(s) : Triacylglycerol(s) (ou Triglycéride(s) d'acides gras)

MAG(s) : Monoacylglycerol(s) (ou Monoglycéride(s) d'acides gras)

DAG(s) : Diacylglycerol(s) (ou Diglycéride(s) d'acides gras)

SFC : Solid Fat Content (ou Taux de matière grasse solide)

T_{onset} : Température de début de cristallisation ou de fusion

ToTox : Total Oxidation Value

DSC : Differential Scanning Calorimetry (ou Analyse Calorimétrique Différentielle)

DRX : Diffraction de Rayons X

SAXS : Small Angle X-Ray Scattering

WAXS : Wide Angle X-Ray Scattering

FWHM : Full Width at Half Maximum (ou Largeur à mi-hauteur)

LVR : Linear Viscoelastic Region (ou RVL pour Région Viscoélastique Linéaire)

A_w : Activité de l'eau

PLE : Poudre de Lait Ecrémé

INTRODUCTION GENERALE

La société Nutriset est une société familiale fondée en 1986 par Michel Lescanne, avec pour objectif de nourrir les enfants dans les pays du Sud et fournir aux acteurs humanitaires des produits nutritionnels innovants et efficaces. Le mandat fondateur du groupe Nutriset est de « Lutter contre la malnutrition et contribuer à l'autonomie nutritionnelle pour tous ». Pour garantir une capacité de production et de réactivité répondant à la demande, Nutriset implante son site industriel en France, à Malaunay, en 2001. En 2006, à l'initiative de Nutriset, est créé le réseau de franchise Plumpy'Field®. Ce réseau réunit des entrepreneurs indépendants des pays du Sud qui fabriquent et diffusent localement les produits sous les marques de Nutriset dans les pays affectés par la malnutrition. Les membres du réseau PlumpyField® complètent l'offre de Nutriset et sont des leviers de développement local grâce à la valorisation des filières agricoles, au déploiement d'une agro-industrie locale et à la contribution à la lutte contre la malnutrition. Une cartographie des membres de ce réseau en 2020 est présentée en Annexe A (Figure A-1).

La gamme de produits proposée par le groupe Nutriset est également présentée en Annexe A (Figure A-2). Chaque type de produit répond à un besoin spécifique, pour le traitement de la malnutrition aigüe sévère au soutien nutritionnelle. Les premiers produits à avoir été développés sont les laits thérapeutiques F-75 et F-100 ainsi que le CMV (complexe de minéraux et vitamines) thérapeutique et les sels de réhydratation ReSoMal pour le traitement de la malnutrition aigüe sévère. Vient ensuite en 1996, le premier RUTF (Ready-To-Use Therapeutic Food) avec le produit Plumpy'Nut®. Au fil des années, la gamme de produits développés par Nutriset s'est élargi avec notamment, en 2006, les produits Plumpy'Doz™ et Plumpy'Sup™, l'apparition de la gamme Enov® en 2008 pour la prévention de la malnutrition chronique, suivi d'une déclinaison de ces produits pour le marché privé via la gamme Grandibien®/Growell® en 2014¹.

Depuis le début de son activité, connaître le comportement des produits au cours de leur stockage est une des préoccupations prioritaires de la Recherche & Développement au sein du groupe Nutriset. Ce sujet de thèse s'inscrit directement dans cet axe d'expertise. Aussi des études du suivi de la stabilité des produits sont régulièrement mises en œuvre grâce à une grille d'analyses qui consiste à contrôler l'évolution des produits suivant plusieurs critères, que sont :

- Les propriétés organoleptiques (i.e. aspects visuels, gustatifs, olfactifs et de textures)
- Les propriétés microbiologiques (i.e. entérobactéries, enterobacter sakazakii, salmonelle, contaminants, etc)
- Les propriétés nutritionnelles (i.e. respect des spécifications fixées pour le produit en terme d'apport en micro, macronutriment et énergie)

En compilant les études menées sur plusieurs années, il est apparu que la fermeté des produits, définie comme étant la résistance d'un matériau à subir une déformation, présente une tendance certaine à augmenter au cours du temps. De ce résultat, il s'est posé les questions suivantes :

De tous les éléments constituant le produit, quels sont ceux qui conditionnent la fermeté des produits et leur évolution au cours du temps ?

Quels sont les mécanismes qui sont en jeu pour que cette fermeté évolue au cours du temps ?

¹ Source : www.Nutriset.fr

Pour tenter de répondre à ces deux questions, un sujet pour des travaux de thèse a été élaboré associant la société Nutriset et le laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (EA 3233) de l'Université de Rouen, dont les activités de recherche de l'équipe « Cristallogénèse » s'articulent essentiellement autour de l'étude de la cristallisation de composés organiques.

Il a été décidé de focaliser le travail sur le produit phare de la gamme Plumpy®, le produit Plumpy'Nut®.

Ce manuscrit présente les travaux alors entrepris et les résultats obtenus, et se compose de 5 chapitres :

- Le produit Plumpy'Nut® étant un mélange complexe à base lipidique, le premier chapitre présente de façon générale les lipides : les structures chimiques, leur capacité à s'organiser pour former une phase cristalline, leur polymorphisme, leur stabilité et les différents leviers permettant de moduler leurs structures seront détaillés.
- Le second chapitre présente les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ces travaux de thèse et les protocoles associés.
- Le troisième chapitre porte plus particulièrement sur les analyses prélabales effectuées pour caractériser le produit Plumpy'Nut®. Les résultats obtenus par analyses calorimétriques, par diffusion et diffraction des rayons X sont présentés dans le but de déterminer quels sont les composants du produit qui impactent le plus son comportement dans le temps et en température.
- Dans un quatrième chapitre, les composants identifiés comme clefs dans la structuration du produit Plumpy'Nut® font l'objet d'une étude approfondie. Les mécanismes de cristallisation de l'huile de palme au regard du profil de refroidissement considéré, puis, l'impact de l'ajout d'un « stabilisant » sur cette cristallisation y sont étudiés. Enfin, la viscosité du produit étant liée à sa cristallinité, les propriétés du produit Plumpy'Nut® sont analysées en fonction des profils de refroidissement.
- Le cinquième chapitre concerne le vieillissement du produit Plumpy'Nut®. Les modifications physiques et chimiques du produit au cours du vieillissement sont étudiées au regard des conditions de stockage et de mise en œuvre considérées. Les conséquences du vieillissement du produit Plumpy'Nut® sont analysées à trois niveaux d'échelle : macro-, micro- et nanoscopique. L'objectif étant de tenter d'établir les liens entre les modifications texturales observées et les évolutions de propriétés physico-chimiques.

La structure de ce manuscrit peut être résumée par le schéma présenté sur la figure 1.

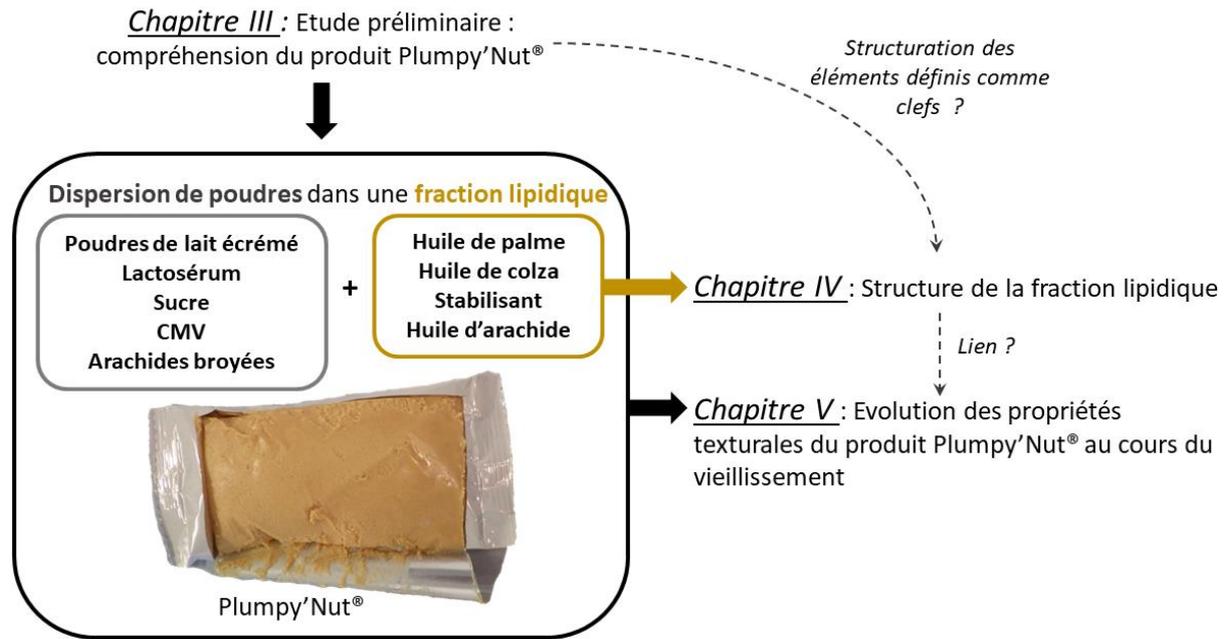


Figure 1. Schéma descriptif de l'articulation des chapitres « résultats » de ce manuscrit.

Les conclusions de ce travail et les perspectives identifiées sont détaillées dans une dernière partie.

CHAPITRE I

ÉTAT DE L'ART

I.	Propriétés des lipides	6
A.	Acides gras.....	7
B.	Mono, di ou triglycérides	9
C.	Composés mineurs	11
II.	Cristallisation des lipides.....	14
A.	Mécanismes de cristallisation depuis l'état liquide	14
1.	Nucléation	15
2.	Croissance cristalline	17
B.	Polymorphisme.....	19
III.	Importance de la structure adoptée par les lipides pour les propriétés finales d'un produit manufacturé à base lipidique	24
A.	Impact de la température	24
B.	Impact du cisaillement	25
IV.	Modifications physico-chimiques des lipides au cours du vieillissement.....	27
A.	Transitions polymorphiques.....	27
B.	Phénomènes de recristallisation : maturation d'Ostwald (« Oswald ripening ») et agglomération (« sintering »).....	28
C.	Formation de cristaux granulaires (« granular crystals »).....	29
D.	Oxydation des lipides	30
V.	Références.....	33

I. Propriétés des lipides

La structure des produits manufacturés à base lipidique dépend largement des propriétés des lipides qui les composent. Il en existe une très grande variété. Les différentes possibilités structurales des lipides sont obtenables suivant qu'il s'agisse par exemple :

- de mono-, bi- ou triglycérides et/ou de leurs mélanges,
- de chaînes carbonées saturées ou insaturées,
- des longueurs des chaînes, de leurs conformations et de leurs terminaisons.

D'une manière générale, les lipides constituent la matière grasse des êtres vivants : végétal et animal. Les lipides ont un rôle majeur, celui de stocker l'énergie. Ils sont constitués majoritairement de triglycérides (>95% en masse) et de composants dits mineurs à hauteur de 5% en masse (Figure I-1). Les triglycérides sont composés de glycérol et d'acides gras. La composition en acides gras est le premier facteur conditionnant la qualité nutritionnelle des lipides alimentaires (acides gras insaturés vs. saturés, longs vs courts ou moyens, $\omega 3$ vs $\omega 6$) (1). Les constituants mineurs sont des lipides insaponifiables (0,1 – 3% en masse) et polaires (0,1 -0,2 % en masse). Les lipides insaponifiables sont principalement les stérols et tocophérols, et les lipides polaires sont les phospholipides (2).

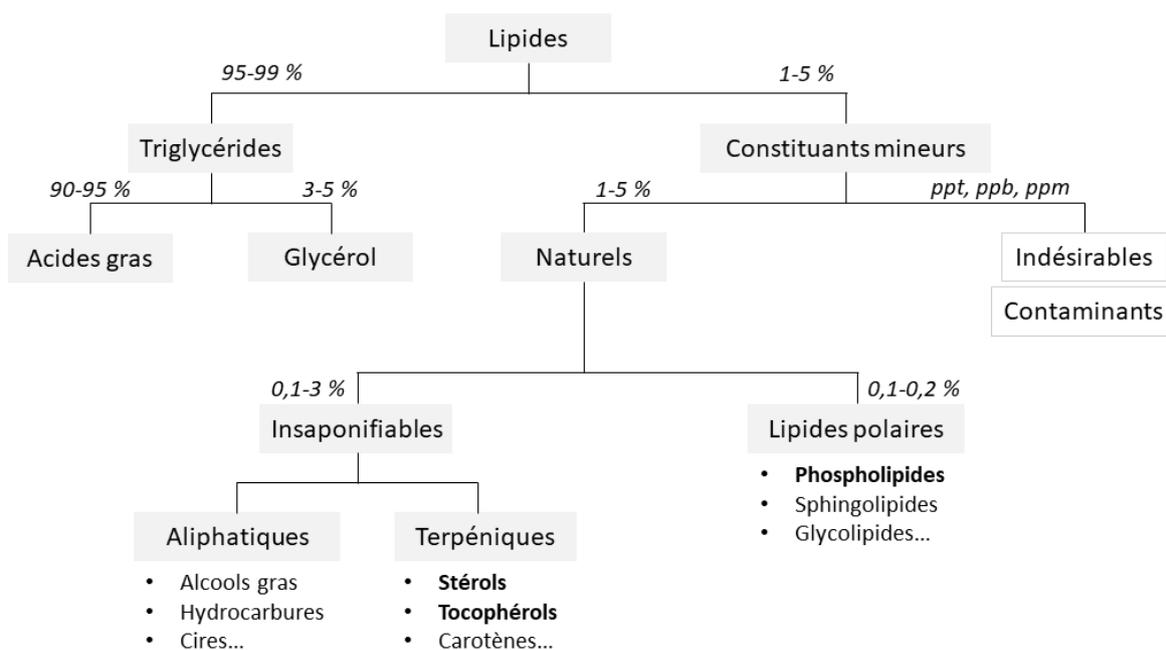


Figure I-1. Composition panoramique des lipides et importance relative des principales classes de composés [Adaptée de Morin et al. (2012) (2)].

A. Acides gras

La grande majorité des acides gras naturels sont constitués d'une chaîne linéaire à nombre pair de carbones allant de 4 à 24. Il existe quelques cas d'acides gras à nombre impair de carbones et à chaînes ramifiées. Les acides gras ramifiés, surtout présents pour les bactéries, se distinguent des acides à chaîne linéaire par la présence d'un groupe méthyle fixé sur le pénultième ou l'antépénultième carbone ou par la présence de plusieurs groupes méthyles répartis le long de la chaîne (3). Il en existe une seconde catégorie appelée acide isoprénolide (4). Les **acides gras** peuvent être répartis selon 4 catégories, en fonction de la longueur de leurs chaînes : les acides gras volatiles sont composés de 2 à 4 carbones, les acides gras à courtes longueur de chaînes sont composés de 6 à 10 atomes carbones, les acides gras à chaînes moyennes comprenant 12 à 14 atomes de carbones et enfin, les acides gras à longues chaînes avec au moins 16 atomes de carbones (5).

On dit d'un acide gras qu'il est saturé s'il ne possède pas de double liaison le long de sa chaîne carbonée. A l'inverse, un acide gras est dit insaturé s'il contient au moins une double liaison (6 au maximum). Il peut donc être monoinsaturé ou polyinsaturé. La figure I-2 présente ces différentes possibilités.

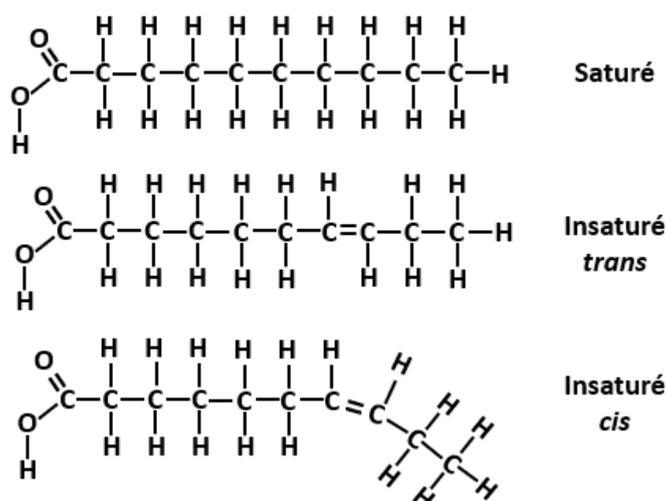


Figure I-2. Structure d'un acide gras saturé et insaturé (en configuration *trans* et *cis*).

Il existe plusieurs nomenclatures pour la description des acides gras : nomenclature internationale normalisée, nomenclature oméga, ou d'autres méthodes d'identification alternatives qui consistent à attribuer aux atomes de carbone adjacents au carbone 1 les lettres de l'alphabet grec (5). Nous adopterons la nomenclature dite « oméga » car elle nous semble être la plus utilisée. Elle consiste à décrire les acides gras par la lettre C, suivi de plusieurs chiffres donnant successivement, le nombre de carbones constitutifs de la chaîne puis, le nombre de doubles liaisons dans la chaîne. Dans cette nomenclature, l'origine du comptage du nombre d'atome de carbone se fait à partir du groupement méthyle terminal. Ce carbone prend la valeur 1. Par exemple, l'acide linoléique C18:2 est donc une chaîne de 18 atomes de carbones qui présentera 2 doubles liaisons. La position de cette double liaison est précisée par ajout d'un index spécifique, ω 3, ω 6, nous indiquant que la première double liaison se situe respectivement entre le troisième et quatrième carbone de la chaîne et entre la sixième et la septième position sur la chaîne. Le tableau I-1 donne les structures chimiques des différents acides gras en fonction des nomenclatures normalisées et oméga.

Tableau I-1. Principaux acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel [issue de Cuvelier et al. (2004) (5)].

Symbole (nomenclature normalisée)	Symbole (nomenclature oméga)	Structure chimique	Nom systématique de l'acide	Nom commun de l'acide
C1 : 0	C1 : 0	Acides gras saturés CH ₃ COOH	Méthanoïque	formique
C2 : 0	C2 : 0	CH ₃ COOH	Éthanoïque	acétique
C3 : 0	C3 : 0	CH ₃ CH ₂ COOH	Propanoïque	propionique
C4 : 0	C4 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butanoïque	butyrique
C5 : 0	C5 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Pentanoïque	valérique
C5 : 0 iso	C5 : 0 iso	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COOH	Méthyl-3 butanoïque	isovalérique
C6 : 0	C6 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Hexanoïque	caproïque
C7 : 0	C7 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	Heptanoïque	énoanthique
C8 : 0	C8 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	Octanoïque	caprylique
C9 : 0	C9 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Nonanoïque	pélarionique
C10 : 0	C10 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	Décanoïque	caprique
C12 : 0	C12 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Dodécanoïque	laurique
C14 : 0	C14 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Tétradécanoïque	myristique
C16 : 0	C16 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Hexadécanoïque	palmitique
C18 : 0	C18 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Octadécanoïque	stéarique
C20 : 0	C20 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	icosanoïque ¹	arachidique
C22 : 0	C22 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	Docosanoïque	béhnétique
C24 : 0	C24 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	Tétracosanoïque	lignocérinique
C26 : 0	C26 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₂₄ COOH	Hexacosanoïque	cérotique
C28 : 0	C28 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₂₆ COOH	Octacosanoïque	montanique
C30 : 0	C30 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ COOH	Tricostanoïque	mélissique
C12 : 1 (0)	C12 : 1 ω-3	CH ₃ CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Acides gras insaturés mono insaturés cis-9-dodécénoïque	lauroléique
C14 : 1 (0)	C14 : 1 ω-5	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis-9-tétradécénoïque	myristoléique
C16 : 1 (0)	C16 : 1 ω-7	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis-9-hexadécénoïque	palmitoléique
C18 : 1 (trans 6)	C18 : 1 ω-12	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH(CH ₂) ₆ COOH	trans-6-octadécénoïque	pétooléaïque
C18 : 1 (0)	C18 : 1 ω-9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis-9-octadécénoïque	oléique
C18 : 1 (trans 9)	C18 : 1 ω-9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	trans-9-octadécénoïque	élaïdique
C18 : 1 (11)	C18 : 1 ω-7	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis-11-octadécénoïque	vacoléique
C18 : 1 (trans 11)	C18 : 1 ω-7	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	trans-11-octadécénoïque	trans vaccénique
C20 : 1 (0)	C20 : 1 ω-11	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis-9-icosénoïque ⁽¹⁾	gadoléique
C22 : 1 (11)	C22 : 1 ω-11	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis-11-docosénoïque	céroléique
C22 : 1 (13)	C22 : 1 ω-9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	cis-13-docosénoïque	éruïque
C24 : 1 (15)	C24 : 1 ω-9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₅ COOH	cis-15-tétracosénoïque	stéaroléique
C18 : 2 (0, 12)	C18 : 2 ω-6	polyinsaturés CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis, cis-9, 12-octadécadiénoïque	linoléique
C18 : 2 (0, trans 11)	C18 : 2 ω-7	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis, trans-9, 11-octadécadiénoïque	linoléique conjugué cis-9, trans-11 ou rumérique
C18 : 2 (trans 10, 12)	C18 : 2 ω-6	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH=CH(CH ₂) ₆ COOH	trans, cis-10, 12-octadécadiénoïque	linoléique conjugué trans-10, cis-12
C18 : 3 (6, 9, 12)	C18 : 3 ω-6	CH ₃ (CH ₂) ₅ (CH ₂) ₂ CH=CH=CH(CH ₂) ₆ COOH	cis, cis, cis-6, 9, 12-octadécatriénoïque	γ-linolénique
C18 : 3 (0, 12, 15)	C18 : 3 ω-3	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH(CH ₂) ₆ COOH	cis, cis, cis-9, 12, 15-octadécatriénoïque	α-linolénique
C18 : 3 (0, trans 11, trans 13)	C18 : 3 ω-5	CH ₃ (CH ₂) ₇ (CH ₂) ₂ CH=CH(CH ₂) ₆ COOH	cis, trans, trans-9, 11, 13-octadécatriénoïque	α-tétraoléaïque
C20 : 4 (5, 8, 11, 14)	C20 : 4 ω-6	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	cis, cis, cis, cis-5, 8, 11, 14-tétraoléaïque ⁽¹⁾	arachidonique
C20 : 5 (5, 8, 11, 14, 17)	C20 : 5 ω-3	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis, cis, cis, cis, cis-5, 8, 11, 14, 17-tétraoléaïque	
C22 : 5 (4, 8, 12, 15, 19)	C22 : 5 ω-3	CH ₃ CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis, cis, cis, cis, cis-4, 8, 12, 15, 19-docosapentaénoïque	
C22 : 6 (4, 7, 10, 13, 16, 19)	C22 : 6 ω-3	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis, cis, cis, cis, cis-4, 7, 10, 13, 16, 19-docosahexaénoïque	cuplanodonique

Dans le cas d'acides gras insaturés, les atomes d'hydrogène au niveau de la double liaison peuvent adopter une position *cis* ou une position *trans* (cf. Figure I-2). La première étant la plus souvent rencontrée à l'état natif. La position *trans* est, quant à elle, retrouvée la plupart du temps dans des huiles traitées via un procédé d'hydrogénation. Ce dernier est très utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour rendre solide à température ambiante des matières grasses originellement liquides (huiles) et améliorer leur résistance à l'oxydation. Les matières grasses hydrogénées sont beaucoup utilisées dans l'industrie agroalimentaire (e.g. fabrication de margarine, biscuiterie). Le procédé d'hydrogénation consiste à ajouter des atomes d'hydrogène aux points d'insaturation de l'acide gras, ce qui nécessite de faire réagir le corps gras avec de l'hydrogène à température et pression élevées en présence d'un catalyseur (le plus souvent utilisé est le nickel). Ce traitement peut être total ou partiel, en fonction de l'utilisation envisagée pour la matière grasse traitée.

Les propriétés physico-chimiques des acides gras dépendent ainsi de la longueur de leur chaîne, du nombre d'insaturations, et de la conformation *cis* ou *trans* de cette dernière. La conformation *cis* induit une courbure de la chaîne carbonée qui n'apparaîtrait pas pour une configuration *trans* car pour cette dernière, les atomes d'hydrogène sont de chaque côté de la chaîne de carbone. La structure reste donc dans une conformation rectiligne. Ces spécificités ont un impact direct sur la structure cristalline de la matière grasse car elles conditionnent les types d'empilements adoptés par les triglycérides.

B. Mono, di ou triglycérides

Les **triglycérides** (TAGs pour triacylglycérols), composants majoritaires de la matière grasse, sont composés d'un glycérol estérifié par trois acides gras (Figure I-3). Une huile est ainsi caractérisée non seulement par sa composition globale en acides gras, mais aussi par sa composition en espèces moléculaires, chaque espèce moléculaire se définissant par la nature des acides gras estérifiés en position externe : *sn*-1 ou *sn*-3, ou interne (*sn*-2) du glycérol (1), avec *sn* pour « stereospecific number ».

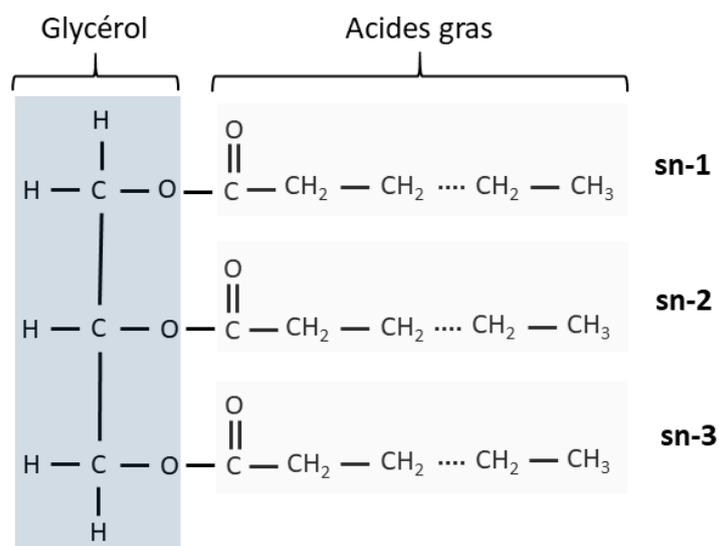


Figure I-3. Structure d'un triglycéride.

Les TAGs sont souvent décrits par une suite de 3 lettres, chacune désignant la nature de l'acide gras sur chacune des trois positions. Pour exemple, le triglycéride glycerol-1-palmitate-2,3-distéarate est

représenté par PSS. La lettre du milieu indique toujours l'acide gras estérifié en position sn-2 sur le glycérol (6). Les lettres utilisées pour la description de ces triglycérides sont reportées dans le tableau I-2. Une notion plus générale consiste à noter U pour « unsaturated » et S pour « saturated ». Ainsi un triglycéride tri-insaturé se note UUU tandis qu'un triglycéride tri-saturé est noté SSS.

Tableau I-2. Symboles utilisés pour désigner les acides gras entrant dans la structure des triglycérides (6)(7).

Symbole	Acide gras	Symbole	Acide gras
P	Palmitique	M	Myristique
O	Oléique	L ou l	Linoléique
S	Stéarique	Ln	Linoléinique
D	Dodécanoïque (ou Laurique)	B	Béhénique
C	Caprique	A	Arachidique

La notion de stéréochimie est très présente pour les triglycérides. Beaucoup de TAGs sont composés des mêmes acides gras mais ces derniers n'étant pas aux mêmes positions, les propriétés de chaque espèce seront différentes. Prenons comme exemple les triglycérides POP et PPO. Dans le premier cas, l'acide oléique est situé en position sn-2 tandis que dans le second cas, ce dernier est situé en position sn-3. Cette différence implique deux températures de fusion distinctes : la température de fusion du POP est de 37°C tandis que le PPO présente une température de fusion de 35°C (8). Notons également que la stéréospécificité et les longueurs de chaînes des acides gras, aux positions sn-1, sn-2 et sn-3 des différentes espèces de TAGs, déterminent le devenir métabolique des graisses alimentaires pendant la digestion et l'absorption (9).

Pour le produit Plumpy'Nut®, la phase lipidique sera constituée d'huile de palme, d'huile de colza et d'huile d'arachide. Le tableau I-3 détaille la composition en triglycérides majoritaires pour ces trois huiles.

Tableau I-3. Triglycérides majoritaires pour l'huile de palme, l'huile de colza et l'huile d'arachide (9).

Triglycérides principaux	Huile de palme raffinée (8) (10) (11)	Huile de colza (8)	Huile d'arachide (8)
Tri-insaturé	OOO	OOO/LOO/OOLn	OOL/OLL
Mono-saturé	POO/POL		POL
Di-saturé	POP/PPL		
Tri-saturé	PPP		

L'huile de palme possède une large variété de triglycérides conduisant aux propriétés suivantes :

- présence à la fois d'une fraction solide et d'une fraction liquide à température ambiante,
- tendance à subir une post-cristallisation,
- tendance à voir l'apparition de cristaux granulaires (autrement appelés « granular crystals »).

Les huiles de colza et d'arachide sont majoritairement composées de triglycérides tri-insaturés. Leurs compositions conduisent à un état liquide à température ambiante.

Les **monoglycérides (MAGs) et diglycérides (DAGs)** apparaissent en moindre quantité au sein des matières grasses. Dans le cas de l'huile de palme, la proportion en DAGs correspond à 4-8% de sa composition, avec des variations selon son origine géographique et ses conditions d'extraction (12). Les mono- et diglycérides sont produits la plupart du temps artificiellement par interestérification de triglycérides en présence de glycérol. Les triglycérides réagissent avec le glycérol à haute température

(200-250°C) sous catalyse alcaline, donnant lieu à une mixture de mono-, di- et triglycérides ainsi qu'une petite fraction de glycérol n'ayant pas réagi (13). Les monoglycérides peuvent être classés selon deux catégories : 1-monoacylglycérols et 2-monoacylglycérols. Le groupe acyle est alors respectivement en 1^{ère} ou 2^{ème} position du résidu glycérol. Un diglycéride est quant à lui composé de deux résidus d'acides gras liés à un résidu de glycérol. La nature des acides gras le composant peuvent être différentes. De la même manière que pour les monoacylglycérols, il existe deux types de diglycérides : 1,3-diglyceride et 1,2-diglyceride selon la position des résidus d'acides gras sur le résidu de glycérol. Deux exemples de structures sont présentés en figure I-4.

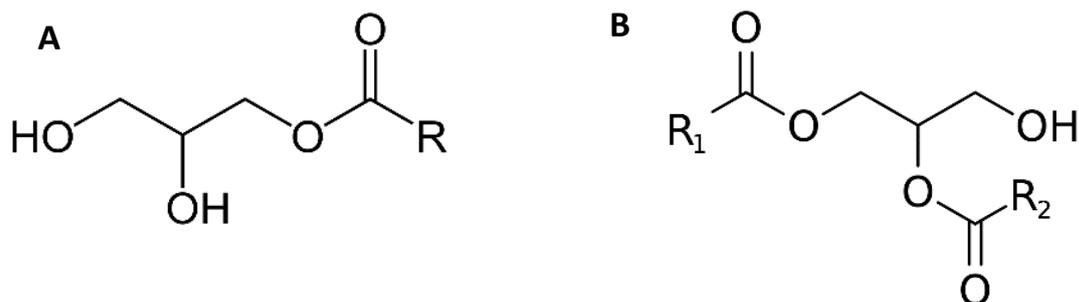


Figure I-4. (A) Structure d'un 1-monoacylglycérol; (B) Structure d'un 1,2-diacylglycerol, avec R désignant le groupe acyle.

Les mono et diglycérides sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire pour leurs propriétés émulsifiantes. Leur structure amphiphile leur confère cette propriété (14). Ils peuvent également être utilisés comme promoteurs de la cristallisation (15).

C. Composés mineurs

La quantité des composés mineurs varie selon que l'huile considérée soit dans son état natif ou qu'elle soit raffinée. Leur quantité sera réduite dans le second cas. Les acides gras non estérifiés, ou **acides gras libres** (AGL), sont présents à faibles concentrations (quelques pour cent en masse au maximum) dans les lipides alimentaires. Ils sont généralement considérés comme des marqueurs d'une dégradation de la matière première ou du produit fini engendrée par des étapes de transformation ou de stockage (1).

Les **phospholipides** entrent dans la composition des huiles en très faibles proportions (<0,1-0,2%). Leur structure est proche de celles des triglycérides. Ils sont composés de deux acides gras et d'un groupement phosphate, rattachés à un glycérol (Figure I-5). Les phospholipides diffèrent entre eux par la nature des acides gras et la présence ou non d'une partie située au niveau du groupement phosphate. Il s'agit la plupart du temps d'un acide gras saturé associé à un acide gras insaturé. La partie située au niveau du groupement phosphate détermine la classe du phospholipide.

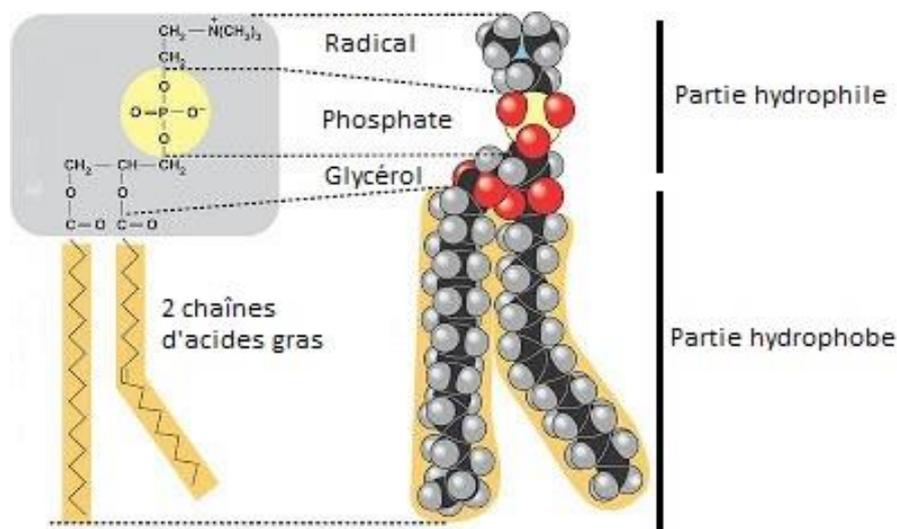


Figure I-5. Structure d'un phospholipide : glycérol branché à un groupement phosphate (partie hydrophile) et deux acides gras (partie hydrophobe).

En milieu aqueux, ce type de molécule (i.e. composée d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe) peut adopter différentes conformations : micelle, liposome ou bicouche lipidique. Ce type de composé est présent naturellement dans les lipides mais peut également être ajouté lors de la confection de produits alimentaires manufacturés. C'est le cas de la lécithine (phosphatidylcholine), utilisée pour homogénéiser et stabiliser des émulsions.

Les **stérols**, qu'ils soient d'origine animale (cholestérol) ou végétale (phytostérols), font partie de la famille des lipides. Il existe plus d'une vingtaine de stérols différents. Le noyau de base des stérols est composé de trois cycles hexagonaux en position phénanthrénique et d'un cycle pentagonal. Les formes les plus répandues de phytostérols correspondent au sitostérol, au campestérol et au stigmastérol (16). Un exemple de sitostérol est donné sur la Figure I-6.

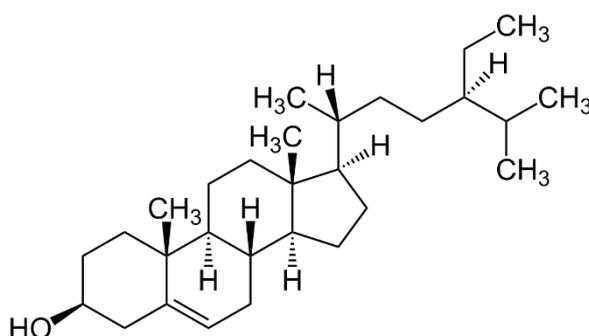


Figure I-6. Structure du Bêta-sitostérol.

Les teneurs en stérols des huiles de palme, de colza et d'arachide sont présentées dans le tableau I-4.

Tableau I-4. Teneur en stérol des différentes huiles (17) (ND = non détecté).

mg/kg	Huile de palme	Huile de colza	Huile d'arachide
Cholestérol	2,6-6,7	ND-1,3	ND-3,8
Brassicastérol	ND	5,0-13,0	ND-0,2
Campestérol	18,7-27,5	24,7-38,6	12,0-19,8
Stigmastérol	8,5-13,9	0,2-1,0	5,4-13,2
Bêta-sitostérol	50,2-62,1	45,1-57,9	47,4-69,0
Delta-5-avenastérol	ND-2,8	2,5-6,6	5,0-18,8
Delta-7-stigmastérol	0,2-2,4	ND-1,3	ND-5,1
Delta-7-avenastérol	ND-5,1	ND-0,8	ND-5,5
Autres	ND	ND-4,2	ND-1,4
Stérols totaux	300-700	4500-11300	900-2900

Les stérols sont les précurseurs des hormones stéroïdiennes liposolubles et des vitamines.

Enfin, les **tocophérols** autrement appelés vitamine E, sont des molécules liposolubles. Il en existe 4 formes : la forme α est la plus active (100 %), les formes β et γ présentent des activités plus faibles (respectivement 50 % et 10 %) et la forme δ ne possède qu'un très faible pouvoir vitaminique E (2). Ils présentent des propriétés antioxydantes. Les teneurs en tocophérols des huiles de palme, de colza et d'arachide sont présentées dans le tableau I-5.

Tableau I-5. Teneur en tocophérol des différentes huiles (17) (ND = non détecté)

mg/kg	Huile de palme	Huile de colza	Huile d'arachide
α-tocophérol	4-193	100-386	49-373
β-tocophérol	ND-234	ND-140	ND-41
γ-tocophérol	ND-526	189-753	88-389
δ-tocophérol	ND-123	ND-22	ND-22

La structure des tocophérols est présentée en Figure I-7. Les différentes formes se distinguent par le nombre et la position des groupes méthyles sur le noyau chromanol.

Nom	R ₁	R ₂	R ₃
α-tocophérol	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β-tocophérol	CH ₃	H	CH ₃
γ-tocophérol	H	CH ₃	CH ₃
δ-tocophérol	H	H	CH ₃

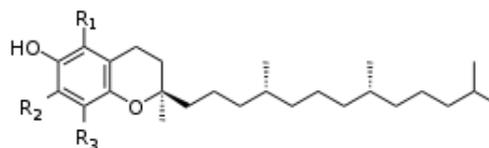


Figure I-7. Structure et dénomination des quatre types de tocophérols

La composition en acides gras d'une part et d'autre part en tri-, di-, monoglycérides et autres composés mineurs détermine la structure adoptée par une phase lipidique. Elle détermine également les mécanismes de cristallisation en jeu.

II. Cristallisation des lipides

A. Mécanismes de cristallisation depuis l'état liquide

La cristallisation des lipides résulte de l'existence de plusieurs processus dont les deux principaux sont la nucléation et la croissance cristalline. Les taux de nucléation et de croissance cristalline peuvent être décrit de manière simplifiée par des lois de probabilité de type Gaussienne (Figure I-8). Selon la température considérée, le réseau cristallin formé présentera des propriétés différentes. Gardons en mémoire que la position des gaussiennes dépend des conditions dynamiques et peuvent se déplacer indépendamment l'une de l'autre.

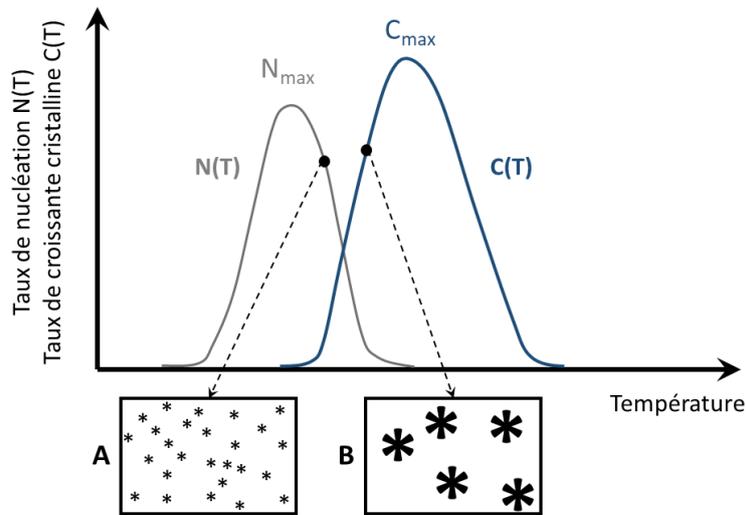


Figure I-8 Schéma simplifié des taux de nucléation et de croissance cristalline, décrits par une loi de probabilité de type Gaussienne, en fonction de la température. Deux types de réseaux cristallins obtenus à deux températures sont représentés.

Sur la figure I-8, deux situations sont proposées. Dans le cas A, le liquide est à la température T_A , la probabilité d'avoir des *nucleus* est grande mais celle de la croissance est faible. Nous avons donc une forte probabilité d'avoir à cette température beaucoup de petits cristaux. A l'inverse, à la température T_B , la probabilité d'avoir des *nucleus* est faible mais celle de la croissance est grande. Nous obtenons peu de cristaux mais ceux-ci seront grands.

La force motrice pour la cristallisation est la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ (J) entre les molécules d'une solution sursaturée et d'une solution saturée, notée :

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{C}{C^*}\right) \quad [I.1]$$

Avec : k_B constante de Boltzmann (J/K), T la température absolue (K), C^* la concentration du soluté dans la solution sursaturée (mol/m^3) et C la concentration d'équilibre ou solubilité (mol/m^3).

Plus $\Delta\mu$ est grande plus la vitesse de nucléation sera grande et plus la taille moyenne des cristaux sera petite (18).

C'est à partir de l'équation I.1 que la sursaturation peut être définie par :

$$\Delta C = C^* - C \quad \text{et} \quad \beta = \frac{C}{C^*} \quad [I.2]$$

Dans cette équation est utilisée la solubilité d'un élément, qui correspond à la concentration d'une solution saturée i.e. la limite de capacité du solvant à dissoudre le soluté. La solubilité dépend de la température, de la pression et de la nature du solvant. A des concentrations inférieures à la limite de solubilité, le système se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. Au-delà de cette limite, le système passe alors dans un état métastable, la solution est dite sursaturée (Figure I-9). Cette sursaturation est l'élément moteur pour la nucléation.

Dans cette zone métastable où la solution est sursaturée, une nucléation induite peut être amorcée par l'introduction de germes cristallins ou d'un autre catalyseur de germination. Dans ce cas la cristallisation peut être contrôlée. De façon contrastée, elle se déclenche spontanément de manière incontrôlée lorsque la limite métastable, dite limite métastable d'Ostwald est dépassée. Le domaine de sursaturation dépend principalement du type de nucléation, de la température, de la nature du solvant, de la vitesse de refroidissement, de la présence d'impuretés et des effets mécaniques (19).

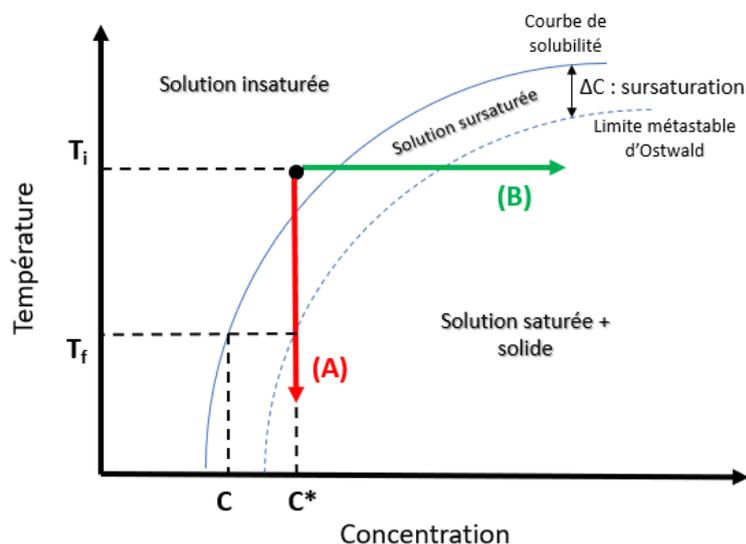


Figure I-9. Courbe de solubilité (courbe bleue) d'un composé en solution et limite métastable d'Ostwald (courbe pointillée bleue). La solution sursaturée est obtenue dans les conditions de concentration et de température correspondant à la zone métastable entre ces deux courbes. La cristallisation est déclenchée par (A) une diminution de la température ou (B) par une augmentation de la concentration (e.g. par évaporation).

Pour arriver à une solution sursaturée, deux voies peuvent être envisagées : (A) diminuer la température du système ou (B) augmenter la concentration en soluté (e.g. évaporation de solvant).

1. Nucléation

La nucléation est la naissance de nouveaux noyaux de cristaux (*nucleus*), soit à partir de la solution (nucléation primaire) soit en présence de cristaux de nucléation existants (nucléation secondaire).

- **Nucléation primaire**

La nucléation primaire est l'apparition de *nuclei* dans une solution ne contenant aucune autre particule cristalline. Ces *nuclei* résultent de la tendance des particules présentes en solution à s'agréger et former des liaisons entre elles (Figure I-10).

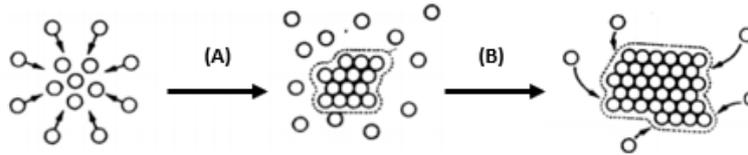


Figure I-10. Modèle classique de nucléation : (A) Formation d'un *nucleus* et (B) de croissance cristalline.

D'un point de vue thermodynamique, la croissance d'un *nucleus* nécessite un surcroît d'énergie $\Delta G_{\text{nucléation}}$ correspondant à l'enthalpie libre nécessaire à la création du volume et de la surface des germes. Cette croissance implique une compétition entre la contribution positive (non favorable pour la nucléation) de l'énergie libre liée à la surface du *nucleus* ΔG_s , et la contribution négative (favorable) de l'énergie libre liée au volume du *nucleus* ΔG_v , directement liée à la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$. $\Delta G_{\text{nucléation}}$ s'exprime comme suit :

$$\Delta G_{\text{nucléation}} = 4\pi r^2 \delta - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu}{V_m^s} \quad [I.3]$$

Avec : r le rayon du cristal supposé sphérique [m] ; δ l'énergie libre de surface solide-liquide [J/m^2] soit la tension interfaciale fondu-cristal ; $\Delta\mu$ différence de potentiel chimique entre le liquide et le solide [J/mol] et V_m^s le volume molaire du solide [m^3/mol].

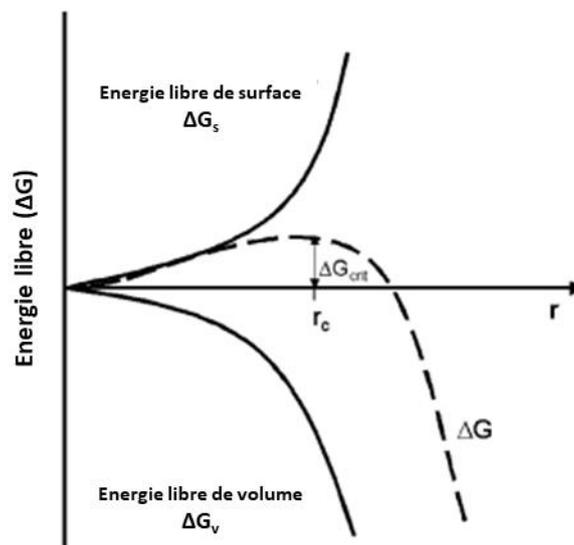


Figure I-11. Représentation schématique de l'évolution de l'enthalpie de nucléation libre $\Delta G_{\text{nucléation}}$ en fonction du rayon des *nuclei* (r).

Au cours du processus de nucléation, certains *nuclei* ainsi formés tendront à se redissoudre dans la solution au profit de la croissance d'autres *nuclei*. Comme la taille des *nuclei* augmente, l'énergie totale libre passe par un maximum correspondant à une taille critique (r_c), au-dessus de laquelle l'énergie libre totale diminue continuellement, la croissance devient énergétiquement favorable, entraînant la formation de noyaux cristallins (Figure I-11) (20).

Dans le cas d'un refroidissement lent, la zone de surfusion est dépassée lentement, la croissance de gros cristaux peu nombreux est alors favorisée. A l'inverse, lors d'un refroidissement rapide, cette zone est dépassée rapidement. La nucléation de nombreux petits cristaux est alors favorisée

La nucléation primaire peut être **homogène** ou **hétérogène**. La nucléation est dite **homogène** quand la formation de *nucleus* se fait sans interactions avec des particules solides (impuretés) ou avec les

irrégularités à la surface d'une paroi. Elle est dite **hétérogène** lorsque le système contient des impuretés. C'est le processus de nucléation le plus couramment rencontré car il nécessite une énergie d'activation réduite par rapport à une nucléation homogène. Dans le cas de la matière grasse, composée de triglycérides de natures différentes et de composés autres, la nucléation sera donc majoritairement hétérogène (18).

- **Nucléation secondaire**

La nucléation secondaire est une nucléation qui a lieu seulement dans le cas de présence antérieure des cristaux du composant à cristalliser. Elle peut se produire soit par un phénomène surfacique soit par un phénomène d'attrition (21).

2. Croissance cristalline

La croissance cristalline commence lorsque les *nuclei* formés ont dépassé leur taille critique et sont alors stables. Ces derniers vont alors croître jusqu'à épuisement de la sursaturation et au retour du système à l'état d'équilibre. La taille des cristaux formés, leur nombre, la distribution spatiale de la masse et les caractéristiques de surface des cristaux dépendent fortement de la vitesse de nucléation (22).

La croissance cristalline peut s'opérer selon les trois dimensions donnant lieu à la formation de différentes formes de cristaux : formes d'aiguilles, disques, sphérulites, ou des structures plus désordonnées.

Un des plus beaux exemples que la nature nous propose est la cristallisation de l'eau. En effet, cette simple molécule, selon la cinétique et les conditions environnementales, peut cristalliser sous un nombre considérable de formes différentes. Quelques-unes de ces formes sont présentées sur la figure I-12.

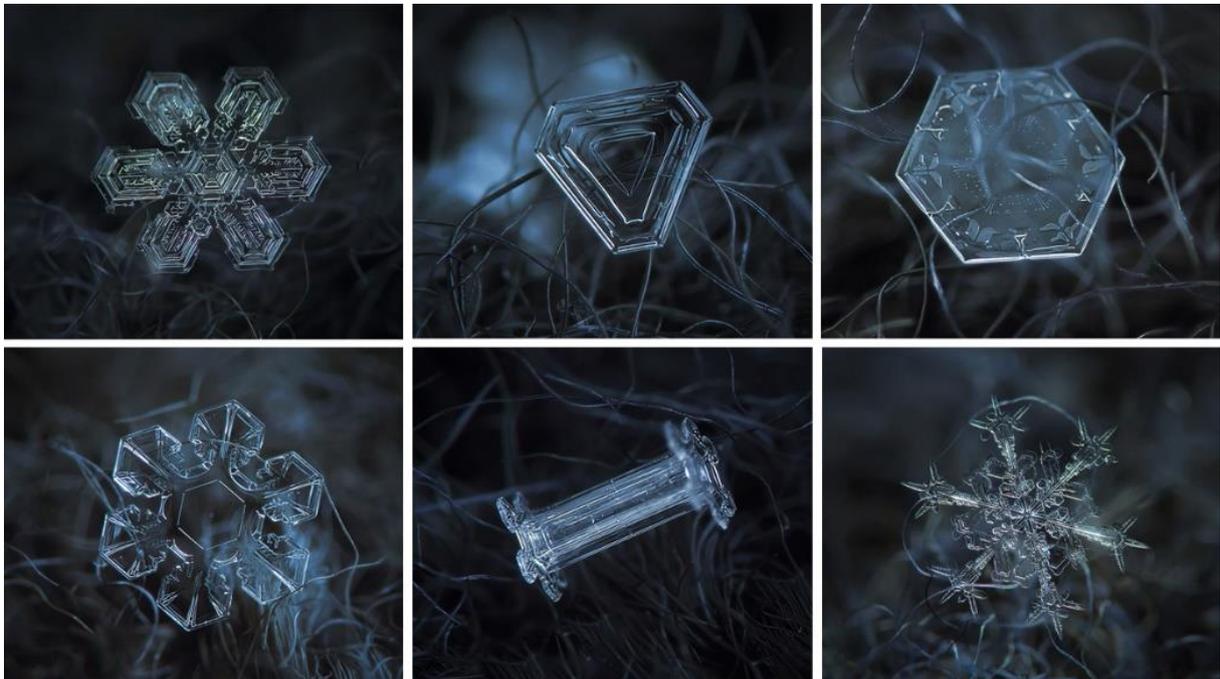


Figure I-12. Exemples de formes des cristaux de glace [macros réalisées par le photographe russe Alexey Kljatov]

Pour décrire les cinétiques de cristallisation, est plus spécifiquement pour les lipides, le modèle d'Avrami est souvent proposé (14,22,23). Les hypothèses sous-jacentes à ce modèle sont :

- conditions de cristallisation isotherme,
- nucléation spatiale aléatoire,
- cinétique de cristallisation linéaire pour laquelle la vitesse de croissance de la nouvelle phase dépend uniquement de la température et non du temps,
- la densité des éléments en croissance est supposée constante (6).

Sous couvert du respect de ces hypothèses, le modèle d'Avrami conduit à écrire l'équation suivante :

$$\frac{SFC(t)}{SFC(\infty)} = 1 - e^{-kt^n} = 1 - e^{-(t/\tau)^n} \quad [1.4]$$

Avec : $SFC(t)$ le taux de matière grasse solide (Solid Fat Content) à un temps donné [%] ; $SFC(\infty)$ le taux de matière grasse solide maximum, obtenu à l'équilibre [%] ; k la constante d'Avrami [t^{-n}] représente un temps caractéristique de cristallisation ; n l'exposant d'Avrami [sans dimension] qui décrit la dimensionalité de la croissance et le type de nucléation.

Le tableau I-7 associe les différentes valeurs de l'exposant d'Avrami n aux différents types de nucléation et croissances cristallines correspondantes.

Tableau I-7. Valeurs de l'exposant d'Avrami n pour différents types de nucléation et croissance cristalline.

n	Type de croissance cristalline	Type de nucléation
4	Sphérulites	Sporadique
3	Sphérulites	Quasi instantanée
3	Disque	Sporadique
2	Disque	Quasi instantanée
2	Bâton/Aiguille	Sporadique
1	Bâton/Aiguille	Quasi instantanée

A l'échelle microscopique, les cristaux de matière grasse peuvent s'associer pour former différentes microstructures. Ces structures de tailles micrométriques (i.e. les particules primaires) résultent de l'agrégation de monocristaux eux même formés de domaines ; chacun de ces domaines contenant les molécules de triglycérides (Figure I-13). En conformité avec le modèle Bravais Friedel Donnay Harker (BFDH) (24), le faciès des monocristaux est le plus souvent lamellaire.

A l'échelle macroscopique, la matière grasse est le résultat de la formation d'un réseau formé par une agrégation de particules primaires formant à leur tour des amas sphérulitiques visibles au microscope optique (Figure I-13).

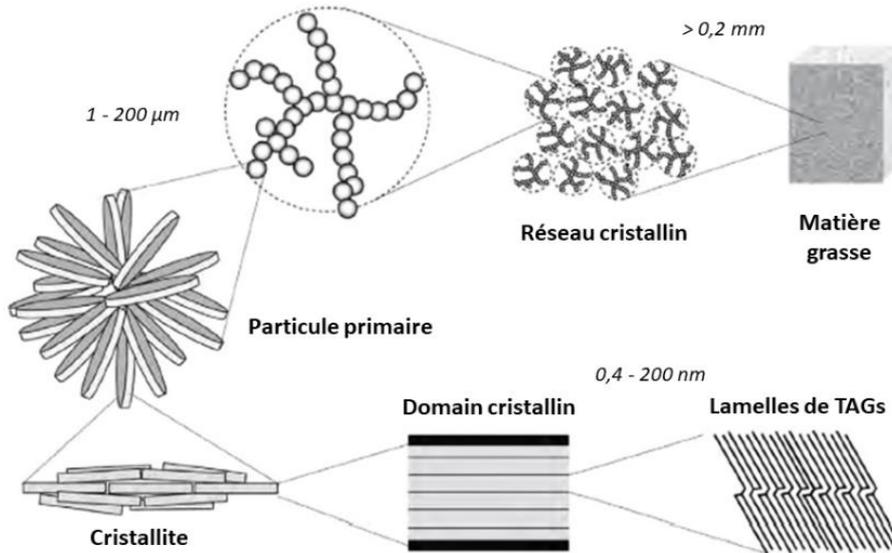


Figure I-13. Organisation structurale des triglycérides : de l'échelle nano à l'échelle macroscopique [Adaptée de Joshi et al. (2018) (25)].

La description de l'organisation de l'échelle nano à l'échelle macroscopique met en évidence l'intérêt d'étudier la structure adoptée par les triglycérides à l'échelle nanométrique afin de comprendre les propriétés mécaniques de la matière grasse. Les triglycérides ont la propriété de pouvoir s'assembler sous différentes formes. C'est la notion de polymorphisme.

B. Polymorphisme

Le polymorphisme est la propriété que possèdent les atomes et/ou les molécules à pouvoir s'organiser sous plusieurs formes cristallines. En général, nous avons affaire à des états métastables qui pourront évoluer moyennant un apport d'énergie vers des états plus stables voire vers l'état le plus stable.

On schématise la forme des triglycérides par une configuration type chaise ou fourche (Figure I-14).

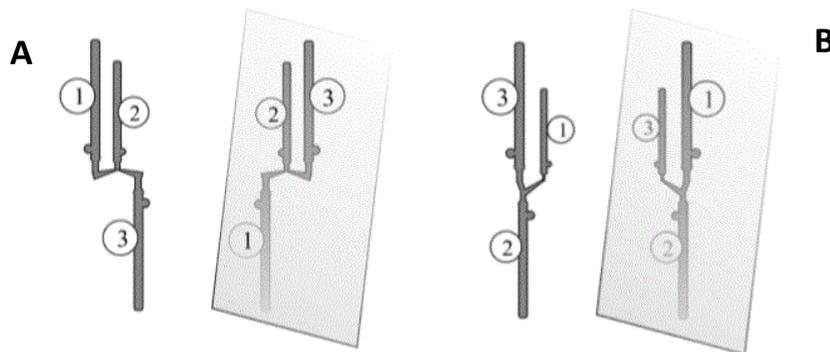


Figure I-14. Stéréoisomères possibles pour les conformations (A) type chaise et (B) type fourche. La moitié gauche de chaque figure représente un stéréoisomère et la moitié droite représente sa réflexion (c'est-à-dire le stéréoisomère opposé). Les chiffres dans les cercles représentent les positions stéréospécifiques des chaînes acyles (sn-1, -2 et -3). [Issue de Craven et Lencki (2012) (26)].

De manière générale, le premier type de conformation est adopté par les TAGs chiraux², tandis que le second concerne davantage les TAGs achiraux (27). Ces composés adoptent lors de la cristallisation une structure en couches dite lamellaire (Figure I-15 A). Une lamelle est généralement composée de 2 ou 3 longueurs de chaînes acyles (respectivement noté 2L et 3L), mais peut aller jusqu'à 6 longueurs de chaînes (empilement de 2 triples longueurs de chaînes assemblées) (28). La structure adoptée est déterminée par la nature des acides gras constitutifs des triglycérides. Dans le cas où ces derniers sont composés d'acides gras à longueurs de chaînes similaires et saturés (i.e. sans courbures de chaînes), la structure lamellaire adoptée correspond à une configuration 2L. La structure lamellaire 3L est quant à elle rencontrée lorsqu'au moins un acide gras constitutif du TAG est insaturé ou présente un nombre de carbones bien différent des deux autres acides gras (Figure I-15 C). Cette structure en couche correspond à l'organisation longitudinale des triglycérides. La largeur de ces couches peut être déterminée par SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) en analysant les distances dites « long-spacing », qui reflètent la distance entre les groupes méthyles terminaux des triglycérides. Ces distances augmentent lorsque la longueur des chaînes acyles augmente, et diminuent quand l'angle d'inclinaison des chaînes augmente (6,29).

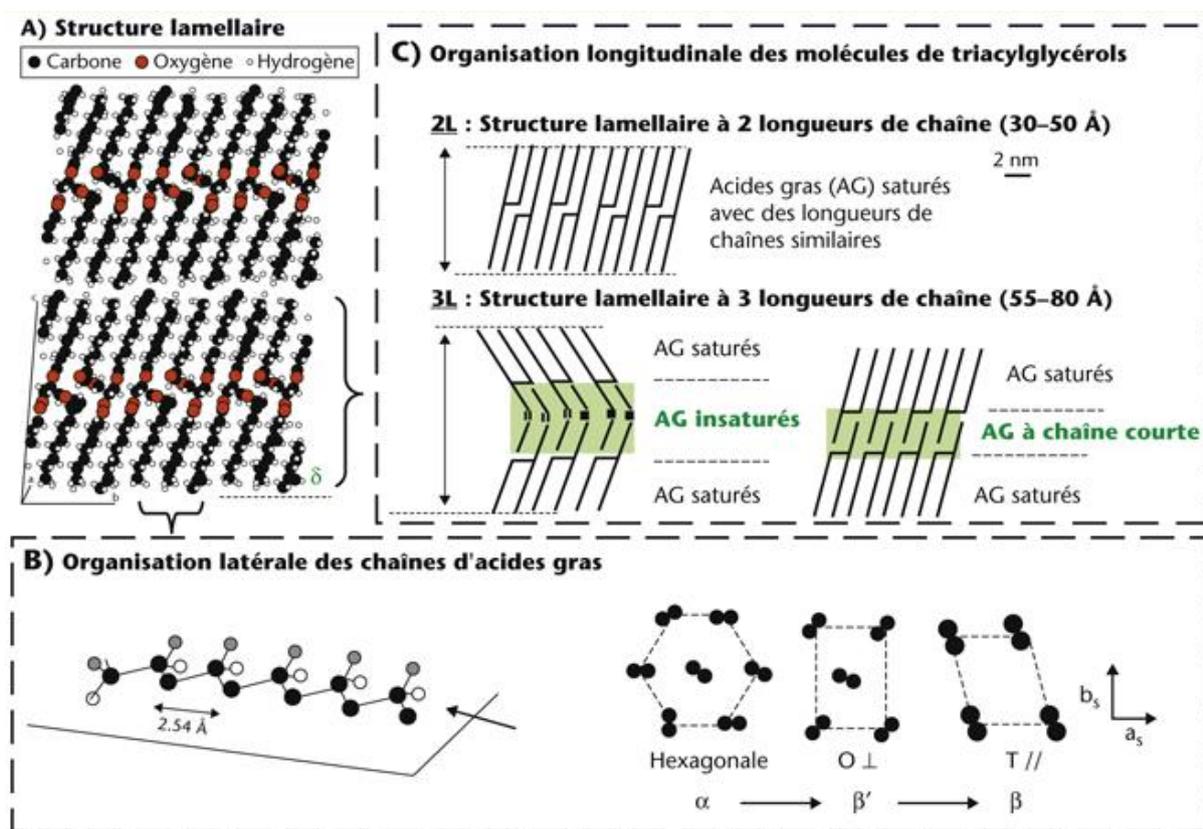


Figure I-15. Différentes formes cristallines : organisation longitudinale des molécules de triacylglycérols (TAG) et organisation transversale des chaînes d'acides gras [Adaptée de Lopez et al. (2007) (30) (1)].

En plus d'avoir la capacité de cristalliser sous différentes configurations (2L ou 3L), les triglycérides peuvent adopter différentes formes polymorphiques. Ces dernières sont déterminées par

² Un composé chimique est dit chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Pour chaque TAG chiral, deux énantiomères sont possibles (par exemple sn-10:0-10:0-16:0 et sn-16:0-10:0-10:0). Les acides gras en position sn-1 et sn-3 sont différents, ce qui fait de l'acide gras en position sn-2 un centre chiral. Ils sont donc a priori positifs en microscopie SHG (pour Second-Harmonic Generation).

l'organisation latérale des chaînes d'acides gras (Figure I-15 B). Il existe trois structures cristallines principales : α , β' , β . Ces trois formes polymorphiques peuvent être obtenues directement à partir du liquide. La transformation est qualifiée de monotropique c'est-à-dire que les passages successifs : α à β' puis β' à β sont irréversibles (i.e. $\Delta G < 0$) (Figure I-16 b).

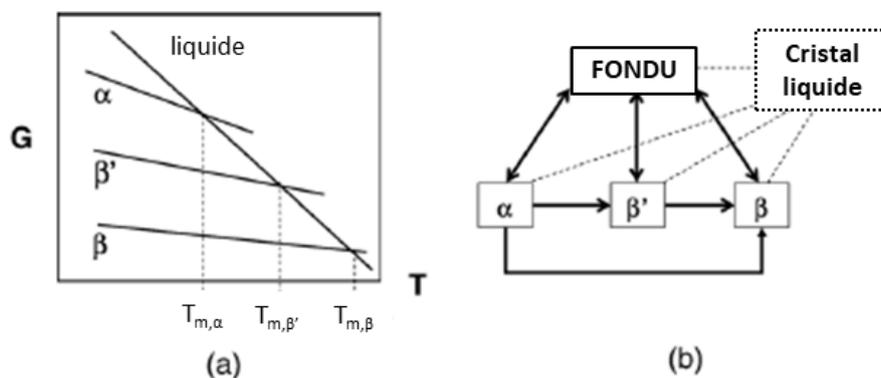


Figure I-16. (a) Relation entre l'énergie libre de Gibbs (G) et la température (T) pour les trois formes polymorphiques principales adoptées par les TAGs, (b) les transitions polymorphiques possibles (polymorphisme monotropique) impliquant l'état liquide [Adaptée de Himawan et al. (2006) (7)].

La **forme α** est la moins favorable d'un point de vue thermodynamique et présente la température de fusion la plus faible. Les chaînes sont organisées dans une structure hexagonale et sont perpendiculaires au plan de base. Cette forme est obtenue directement du fondu et se transforme dans la plupart du temps rapidement en une forme β' , en conformité avec la règle des étapes d'Ostwald (31). Une vitesse de refroidissement rapide favorise sa formation (32). Elle est identifiable par diffraction de rayon X par un pic correspondant à la distance $d_\alpha = 4,15 \text{ \AA}$.

Dans le cas de la **forme β'** , les chaînes d'acides gras sont organisées selon une structure orthorhombique perpendiculaire (O_\perp). Elles sont inclinées sur leur plan de base. La température de fusion d'une telle structure est supérieure à celle d'une forme α . Selon la vitesse de refroidissement considérée, elle peut se former directement depuis le fondu (refroidissement intermédiaire) ou depuis la forme α (refroidissement rapide). Comparée à la forme α , la forme β' ne permet pas l'incorporation d'une large variété de TAGs dans son réseau cristallin. Les cristaux alors formés sont composés de TAGs relativement homogènes avec des longueurs de chaînes similaires. Elle est identifiable par diffraction de rayon X grâce à deux pics correspondant aux distances de $d_{\beta'} = 4,2$ et $d_{\beta'} = 3,8 \text{ \AA}$.

Enfin, la **forme β** est la forme polymorphique la plus dense au sein de laquelle les chaînes s'arrangent selon une structure triclinique parallèle ($T_{//}$). Les chaînes sont plus inclinées que pour une structure β' par rapport au plan de base. Cette forme présente la plus haute température de fusion (33). Elle est obtenue pour des vitesses de refroidissement lentes (32). Elle est identifiable par diffraction de rayon X par un pic de forte intensité correspondant à la distance de $d_\beta = 4,6 \text{ \AA}$.

Le type de forme polymorphique en présence peut être déterminé par analyse de diffraction de rayons X ou par diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS). Ces techniques permettent de déterminer les distances caractéristiques dites « short spacings » qui traduisent l'empilement transversal des chaînes aliphatiques (indépendantes de la longueur des chaînes) (29).

Les formes polymorphiques α , β' et β peuvent être rencontrées à la fois dans une configuration 2L et 3L. La notation utilisée est alors $\beta'-2$ et $\beta-2$ pour une configuration en double couche et $\beta'-3$ et $\beta-3$ dans le cas d'une configuration en triple couche. Des exemples de formes polymorphiques stables de

quelques triglycérides purs sont présentés dans le tableau I-8. Notons que les TAGs sous la forme β' -3 présentés dans le tableau sont chiraux. D'après Craven et Lencki (2013) (26,27), la transition polymorphique β' vers β dans le cas d'une molécule achiral en configuration type fourche demande simplement un réarrangement de la molécule dans une configuration opposée (stéréoisomère) tandis que dans le cas d'une molécule chiral, cette transition est beaucoup plus coûteuse en énergie. En effet, cela nécessite une relocalisation d'une molécule depuis une cellule unitaire³ composée d'énantiomères purs vers une autre cellule contenant les deux types d'énantiomères. Ce type de transition n'est donc pas possible à l'état solide dans le cas de molécules chirales.

Tableau I-8. Formes polymorphiques stables de quelques triglycérides purs [Issue de Cansell (2005) (34)].

β -2	β -3	β' -2	β' -3
LLL	POP	PSP	POS
PPP	SOS	PSO	PPO
SSS	OPO		SSO
OOO	OSO		SPO
PSS	OEO		POO
SPS	OVO		
PEP			
SES			
PEE			
EPE			
VVV			

Le symbole représente la variété cristalline. Le chiffre représente le type d'empilement des molécules de triglycéride. E : acide élaïdique (18:1, 9 trans) ; L : acide laurique (12:0) ; O : acide oléique (18:1, 9 cis) ; P : acide palmitique (16:0) ; S : acide stéarique (18:0) ; V : acide vaccénique (18:1, 11 trans).

L'existence de sous structures cristallines supplémentaires et différentes des trois principales sont également décrites. La nomenclature de ces sous structures est souvent confuse car les notations utilisées peuvent différer d'un chercheur à l'autre (28). De plus, quelques variations en termes de distances caractéristiques peuvent être constatées dans les résultats présentés pour une même espèce de TAG. Sato et al. (35) reportent sept formes polymorphiques pour des triglycérides de type POP, dénommées : α , γ , δ , β'_1 , β'_2 , β_1 et β_2 , où :

- La **forme γ** est une forme métastable, plus stable que la forme α . Elle présente une structure hexagonale en triple chaîne (28).
- La **forme δ** semble caractéristique des TAGs de POP. Elle n'est identifiée que dans le cas d'échantillons présentant des impuretés : détectée dans le cas d'un échantillon pur à 99,2% et non détecté dans le cas d'un échantillon à 99,9% (35). Ces deux formes ne seront pas mentionnées dans la suite du manuscrit. Elles ne sont pas rencontrées dans le cas de structures composées de mélanges de triglycérides tels que le sont les huiles ou graisses.
- Les **formes β'_1 et β'_2** présentent toutes deux une structure orthorhombique perpendiculaire mais des compacités différentes. La forme 2 est un peu moins compacte que la forme 1. Cette différence implique une stabilité moindre pour la forme 2, soit une température de fusion plus basse. L'organisation longitudinale des TAGs est identique ; les valeurs de « long spacing » sont

³ Correspond au plus petit groupe d'atomes d'une substance dont l'arrangement spatial correspond à la symétrie globale d'un cristal de cette substance, et à partir duquel le réseau entier peut être construit par répétition en trois dimensions.

les mêmes. Une légère différence est visible pour les valeurs de « short spacing », qui reflètent l'organisation latérales des TAGs.

- Les formes β_1 et β_2 suivent la même logique. Elles présentent toutes deux une structure triclinique parallèle mais des compacités différentes. La forme 2 est un peu moins compacte que la forme 1 (28,35).

Dans certains cas, il peut être intéressant d'étudier le comportement de mélanges binaires en établissant des diagrammes de phases. Ceci, dans le but de comprendre le comportement en température d'une matière grasse composée de plusieurs types de triglycérides. Les trois comportements les plus rencontrés dans le domaine des lipides sont la formation de solution solide, de mélange eutectique et de mélange formant un composé moléculaire. La formation d'une solution solide concerne les mélanges de triglycérides ayant des propriétés chimiques et physiques similaires (i.e. températures de fusion, longueurs de chaînes, formes polymorphiques (36)(28)). C'est le cas d'un mélange LLL-PPP (28). Pour un mélange eutectique, les triglycérides étudiés ont des températures de fusion similaires mais diffèrent par leurs longueurs de chaînes, leurs structures ou leurs formes polymorphiques. Nous pouvons citer comme exemple le mélange SOS/OOS (37). Pour la formation d'un composé moléculaire, il semblerait que les conditions d'obtention ne soient pas encore très bien identifiées. La formation d'un composé moléculaire a été observé dans le cas de mélanges SOS/SSO (38) ou encore POP/OPO (39).

La cristallisation des corps gras est d'autant plus complexe qu'ils sont généralement composés d'un mélange de plus de 10 triglycérides différents. La forme polymorphique adoptée dépend alors du degré d'homogénéité de ces TAGs. Une faible variabilité de la composition en TAGs amène le réseau à tendre vers une structure β tandis qu'une large distribution de la composition en TAGs amène le système à rester dans une configuration β' . Des exemples de formes polymorphiques préférentielles de quelques corps gras sont présentés dans le tableau I-9.

Tableau I-9. Formes polymorphiques préférentielles de quelques corps gras [Issue de Cansell (2005) (34)].

β	β'
Arachide	Colza
Beurre de cacao	Coton
Carthame	Matière grasse laitière anhydre
Coprah	Palme
Maïs	Poisson
Olive	Suif
Palmiste	
Saindoux	
Sésame	
Soja	
Tournesol	

Notons que les traitements thermiques (dynamique ou statique) et/ou mécaniques appliqués lors de l'étape de nucléation ou de croissance cristalline affecteront la structure des cristaux de matière grasse. Les interactions avec d'autres éléments tels que les sucres ou lipides autres que les triglycérides (e.g. mono ou diglycérides) peuvent également jouer un rôle.

III. Importance de la structure adoptée par les lipides pour les propriétés finales d'un produit manufacturé à base lipidique

A. Impact de la température

Nous avons pu voir précédemment que le traitement thermique appliqué à la matière grasse joue un rôle crucial sur les étapes de nucléation et de croissance cristallines. Le couple temps/température conditionne le type de cristaux et la forme polymorphique que la matière grasse adoptera. Le traitement thermique peut être isotherme ou dynamique ou encore une combinaison des deux. Le tableau I-10 présente de façon simplifiée ce qui peut être attendu au cours des différentes étapes d'un cycle thermique.

Tableau I-10. Principaux effets des traitements thermiques dynamiques sur les processus de cristallisation élémentaires (32).

Traitement thermique	Effets
Refroidissement	Apparition des formes polymorphiques (Règle d'Ostwald) Détermine la vitesse de nucléation/tailles des cristaux
Chauffage	Prédominance de formes polymorphiques de stabilité supérieure Compétition entre état fondu ↔ état solide
Palier isotherme	Réarrangement de la structure cristalline/modification de la morphologie des cristaux

Par des cycles de températures, il est possible de sélectionner la forme polymorphique et des tailles de cristaux. La figure I-17 présente deux voies possibles de traitement thermique permettant d'obtenir des cristaux de matière grasse de forme polymorphique β , mais de tailles différentes.

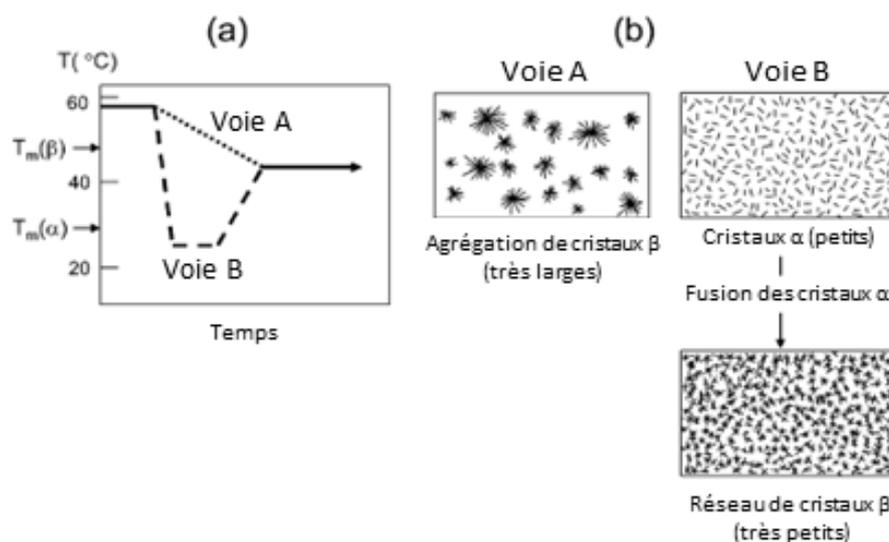


Figure I-17. Mécanismes de formation d'un réseau cristallin sous forme β , composé d'un mélange de graisse à haut point de fusion et d'huile liquide (a) Schéma de variation de la température et (b) Réseau cristallin formé selon les voies A et B. [Adaptée de Sato et al. (2013) (40)].

Un des meilleurs exemples pour illustrer l'importance du choix d'un cycle thermique concerne le rôle de la pré-cristallisation du chocolat. En effet, le beurre de cacao peut adopter 6 formes polymorphiques dont la forme V (ou forme β_1), recherchée pour ses propriétés gustatives et visuelles

optimales. Sa stabilité thermodynamique permet de retarder le phénomène de blanchiment (ou « fat-blooming ») parfois observé à la surface du chocolat au cours du stockage. Sous conditions isothermes, les formes cristallines obtenues sont métastables. L'objectif d'une étape de pré-cristallisation du chocolat, appelée étape de tempérage, est de permettre le développement d'un nombre suffisant de *nuclei* à l'origine de la forme V afin d'encourager la totalité de la phase lipidique à cristalliser sous cette forme (41). Ce traitement thermique est composé de 5 étapes (Figure I-18).

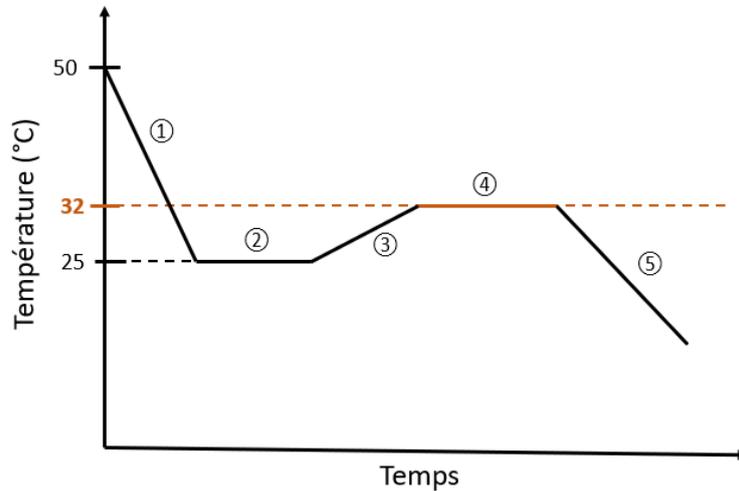


Figure I-18. Tempérage du chocolat : traitement thermique en 5 étapes.

Les étapes 1 et 2 consistent à abaisser la température depuis le fondu jusqu'à 25°C. A cette température, les formes I à V apparaissent. Après une étape de maintien de la température, le produit est amené dans la plage de température comprise entre 28 et 34°C. La forme V est la seule à être présente. Les formes moins stables présentent des températures de fusion inférieures (42). Après un maintien à 32°C, le système peut être refroidi jusqu'à température ambiante. Les vitesses de refroidissement et la durée des paliers isothermes ont également leur importance (43).

B. Impact du cisaillement

Le cisaillement est la contrainte la plus utilisée pour la structuration des lipides. Elle permet, en sélectionnant les bons paramètres (taux de cisaillement, durée et température) de modeler selon le besoin le réseau cristallin en jouant sur l'orientation et l'agrégation des cristaux formés, mais également, d'augmenter la vitesse de transition polymorphique et sélectionner la forme cristalline voulue (44–46).

Tran et Rousseau (47) détaillent les effets du cisaillement sur la cristallisation des lipides. Ils ont observé que :

(i) Le cisaillement accélère considérablement la nucléation, ce qui se traduit par des taux de cristallisation plus élevés et un nombre accru de petits cristaux, menant généralement à la formation d'un réseau cristallin d'une résistance supérieure.

(ii) Il existe des taux de cisaillement critiques dépendant du système au-dessus desquels la croissance des cristaux est entravée en raison de la fracturation des plus gros cristaux et de l'inhibition

des phénomènes d'agrégation, et en dessous desquels l'agrégation des cristallites est favorisée, conduisant à des plus gros cristaux.

(iii) Le cisaillement accélère les transitions polymorphiques, probablement en raison de la dissipation visqueuse induite par le cisaillement entraînant la fonte des formes polymorphiques les moins stables et la conservation des *nuclei* relatifs aux formes plus stables.

(iv) Le cisaillement affecte la cristallisation à l'échelle nanométrique, entraînant une diminution de la taille des nanoplaquettes cristallines (notés « domaine cristallin » sur la figure I-13) lors de l'augmentation des taux de cisaillement.

(v) Les cristaux au-dessus d'une taille critique peuvent s'orienter dans la direction du champ de cisaillement imposé.

Pour ce qui concerne l'huile de palme (48–51), deux évènements exothermiques relatifs à la cristallisation ($T_{\text{crist } 1}$) d'une première fraction riche en acides gras saturés et d'une seconde fraction ($T_{\text{crist } 2}$) riche en acides gras insaturés sont présents. De Graef et al (51) se sont intéressés à la cristallisation de cette première fraction sous l'effet d'un cisaillement. Des modifications structurales générées par l'application d'une telle contrainte ont été mises en évidence via l'utilisation de la microscopie optique à lumière polarisée (Figure I-19) couplée à des analyses rhéologiques et de diffusion de rayons X aux petits angles.

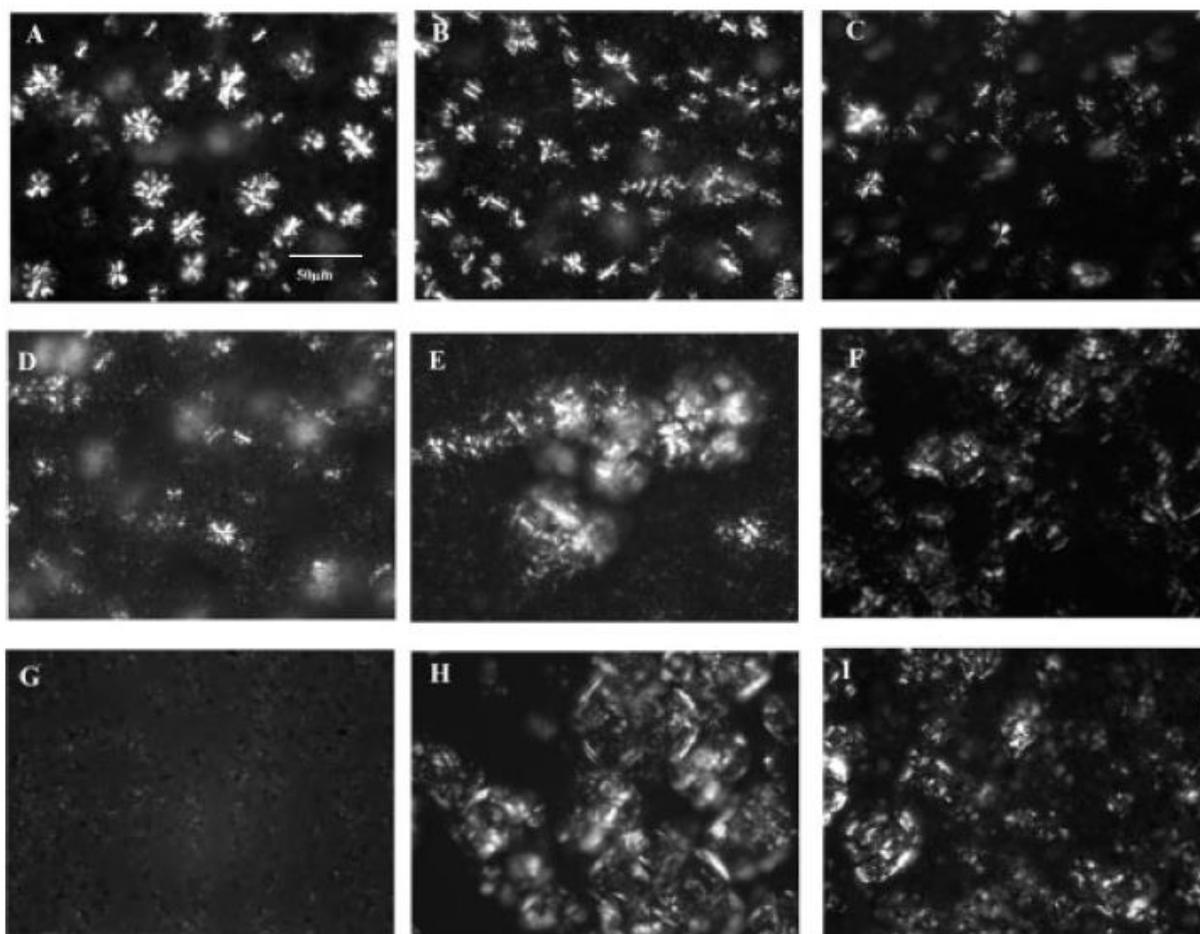


Figure I-19. Clichés de microscopie optique à lumière polarisée de la cristallisation d'une huile de palme (raffinée et déodorisée) à 25°C pendant 60 min incluant une étape de cisaillement (horizontalement : 1, 15, 30 min) à différentes vitesses (verticalement : 1, 10, 100 s⁻¹). Barre d'échelle image A égale à 50μm. [Issue de Graef et al. (2009) (51)]

A 25°C, pour des temps longs (> 15min) et hauts taux de cisaillement (> 100 s⁻¹), de larges structures cristallines sont obtenues, dues à de plus hauts taux de nucléation favorisés par l'étape de cisaillement. A la température de 18°C, ces effets sont visibles même pour une étape de cisaillement de 1 min tandis qu'après 30 min, le réseau formé n'est plus homogène, la structure est altérée.

Tarabukina et al. (49), se sont intéressés aux effets d'un cisaillement lors de la seconde étape de cristallisation de l'huile de palme, pendant un traitement isotherme à 10°C ($T < T_{\text{crist } 1}$). Le temps de début de cristallisation se voit réduit quand le taux de cisaillement augmente. L'explication de ce phénomène serait une favorisation de la transition polymorphique $\alpha \rightarrow \beta'$. En terme de propriétés rhéologiques, plus le cisaillement appliqué est fort, moins la viscosité (Pa.s) augmente après cette seconde cristallisation. La taille des agrégats cristallins dépend de l'équilibre dynamique entre les phénomènes d'agrégation et de rupture. La taille de ces agrégats diminue à mesure que le taux de cisaillement augmente, cela explique la diminution du gain de viscosité après la seconde étape de cristallisation. A titre d'exemple, cette contrainte mécanique est très souvent utilisée dans l'industrie du chocolat. Avec un traitement en température couplé au cisaillement, il est possible d'atteindre la forme V pour des temps réduits (22,46,52).

IV. Modifications physico-chimiques des lipides au cours du vieillissement

A. Transitions polymorphiques

Au cours du stockage, les produits à base lipidique peuvent subir des modifications de texture indésirables. Une transition polymorphique peut en être la cause. La plupart du temps, la forme polymorphique β' est recherchée pour ses propriétés mécaniques (e.g. facilité d'étalement) (12). C'est le cas notamment pour les produits à base d'huile de palme. Dans un premier temps, la forme polymorphique adoptée par cette huile est de type β' puis dans un second temps, au cours du stockage, une transition polymorphique $\beta' \rightarrow \beta$ s'opère. Le taux de transformation dépend des paramètres de mise en œuvre du produit (traitement thermique et mécanique) mais également de la température de stockage. La figure I-20 présente les spectres de diffraction obtenus par Zhang et al. (53) pour un échantillon de margarine à base d'huile de palme stocké à 3 températures pendant 168h.

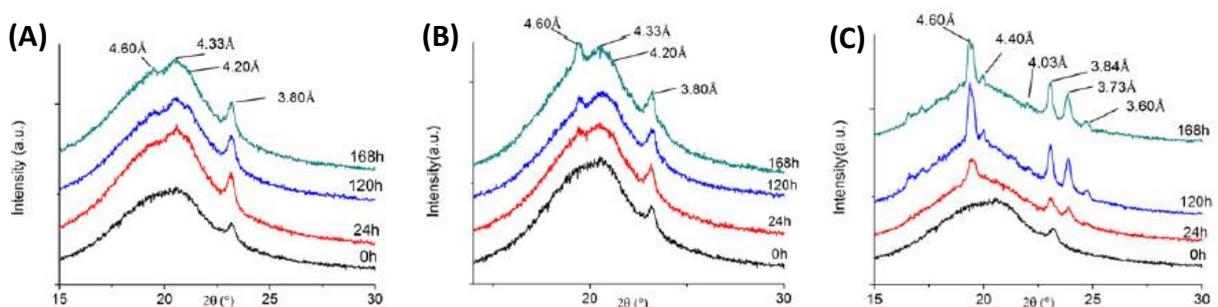


Figure I-20. Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons de margarine (à base d'huile de palme) stockés à (A) -10°C, (B) 10°C et (C) 30°C pendant 168h [Issue de Zhang et al. (2014) (53)].

Les proportions des formes polymorphiques β' et β ont été calculées à partir des diffractogrammes, en considérant les intensités de chaque pic. Les pics relatifs à la forme β' considérés pour le calcul sont ceux correspondant aux distances $d=3,8$, $4,2$ et $4,4$ Å. Les pics relatifs à la forme β sont ceux

correspondant aux distances $d=3,7, 3,85$ et $4,6 \text{ \AA}$. Les autres pics n'ont pas été pris en compte pour le calcul.

Tableau I-11. Proportions des formes polymorphiques β et β' dans un échantillon de margarine stocké à différentes températures (-10,10 et 30°C) pendant 168h.

Temps de stockage (h)	-10°C		10°C		30°C	
	β (%)	β' (%)	β (%)	β' (%)	β (%)	β' (%)
0 (température ambiante)	$3,22 \pm 0,16$	$96,78 \pm 0,31$	$3,22 \pm 0,16$	$96,78 \pm 0,31$	$3,22 \pm 0,16$	$96,78 \pm 0,31$
168	$5,76 \pm 0,68$	$94,24 \pm 2,02$	$86,96 \pm 2,18$	$13,04 \pm 3,16$	$87,74 \pm 0,21$	$12,26 \pm 0,11$

Ces travaux ont permis de mettre en évidence qu'une température de stockage supérieure ou égale à 10°C avait pour impact de promouvoir la transformation $\beta' \rightarrow \beta$, comme le montre les proportions des phases β' et β , après 168h de stockage, indiquées dans le tableau I-11. En dessous de cette température, la proportion de β est nettement inférieure car les mouvements des molécules de triglycéride sont ralentis voire inhibés et la transition polymorphique vers la forme la plus stable ne peut avoir lieu.

B. Phénomènes de recristallisation : maturation d'Ostwald (« Oswald ripening ») et agglomération (« sintering »)

Le **murissement d'Ostwald** (ou Ostwald ripening en anglais) est un phénomène observé dans des systèmes hétérogènes composés de deux phases, tels que des émulsions ou des petits cristaux en solution. Dans cette configuration, le mélange n'est pas dans son état d'énergie le plus bas. Au cours du temps, le système tend à réduire son énergie interfaciale pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique. Un processus de transfert de masse par diffusion des régions à fort rayon de courbure aux régions à faible rayon de courbure s'opère. Les petits cristaux tendent alors à se redissoudre au profit des plus gros cristaux (54). La taille moyenne des cristaux (ou gouttes/domaines dans le cas d'une émulsion) augmente et le nombre de cristaux (ou domaines) diminue avec le temps (Figure I-21).

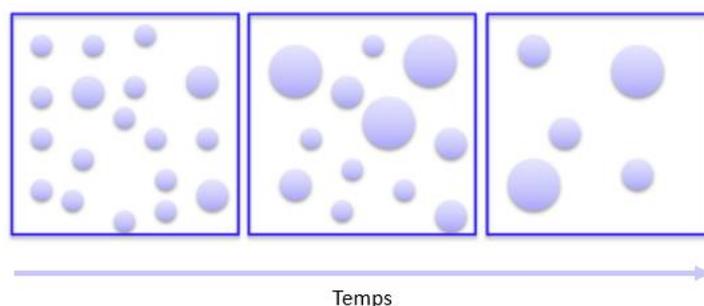


Figure I-21. Représentation schématique du phénomène de murissement d'Ostwald : Augmentation de la taille et réduction du nombre de gouttes au cours du temps.

Le phénomène de maturation d'Ostwald est observé à température constante et est qualifié de recristallisation migratoire ou de diffusion.

Il existe une autre voie de recristallisation liée à un **phénomène d'agglomération**. Elle se réfère à une tendance naturelle des cristaux se trouvant à proximité à fusionner ensemble (55). Cette fusion amène à la formation de liaisons solides entre les cristaux et à la formation d'un réseau cohésif. Ces liaisons

peuvent être soit de vrais ponts solides de même forme polymorphique que les cristaux ou un pont formé de petits noyaux cristallins floclés (55,56).

Ces deux évènements, souvent couplés, sont responsables de nombreux changements de texture indésirables tels que la texture granuleuse des crèmes glacées (55) ou le phénomène de fat-blooming dans le cas du chocolat (57). C'est le cas également de l'huile de palme, connue pour subir au cours du stockage une lente recristallisation, entraînant une augmentation de dureté (souvent mentionné par le terme « post-hardening ») (58–60).

La recristallisation par diffusion, peut être accélérée par une fluctuation de la température. Cette oscillation entraîne la fonte des petits cristaux moins stables et une redistribution de la masse de ces derniers vers les plus gros cristaux.

C. Formation de cristaux granulaires (« granular crystals »)

La texture des produits à base d'huile de palme (e.g. margarine, pâte à tartiner) peut s'altérer au cours du stockage. Cela se traduit le plus souvent par un durcissement du produit (cf. maturation d'Ostwald, agglomération et transition polymorphiques) mais également par la formation de structures appelées « granular crystals », visibles à l'œil nu et pouvant atteindre 1-2 mm de diamètre. Ces structures sont indésirables car elles altèrent les propriétés sensorielles de ces produits. Les mécanismes impliqués dans la formation de ces « granular crystals » ont fait l'objet d'un certain nombre de publications et ont été étudié par Minato et al. (39), Meng et al. (61,62), Tanaka et al. (63) et Miura et al. (64).

Une fluctuation de température entre 5 et 20°C accélère la formation de ces « granular crystals ». A 20°C, les cristaux formés de TAGs aux plus bas points de fusion fondent tandis que les cristaux formés de TAGs à plus hauts points de fusion peuvent continuer à se développer grâce à la diffusion des triglycérides en solution aux surfaces. Cette tendance conduit à l'agglomération des cristaux les plus stables en température et à la formation des « granular crystals » (64). Ce phénomène est largement observé dans le cas de l'huile de palme en raison de sa composition en triglycérides à la fois mono-, poly-insaturé et trisaturés (cf. Tableau I-3). Les TAGs identifiés comme constituants de ces structures sont le POP et le POO majoritairement (60,63). Zhang et al. (66) ont mis en évidence le caractère eutectique et immiscible de ces deux TAGs. Ces deux éléments tendent à former une structure non homogène avec au centre, une structure cristalline riche en POP entourée par une couche de triglycérides POO (61,64). Les cristaux de POP tendent vers la forme la plus stable β_{1-3} (65) tandis que les cristaux de POO restent sous une forme β' (64). Tanaka et al. (63) ont mis en évidence le rôle du PPP dans la formation des « granular crystals ». Ces TAGs trisaturés agiraient comme *nuclei*. Les TAGs à haut point de fusion tels que le POP viendraient par la suite s'y agglomérer. Cette hypothèse est en accord avec la représentation proposée par Meng et al. (61), présentée en figure I-22.

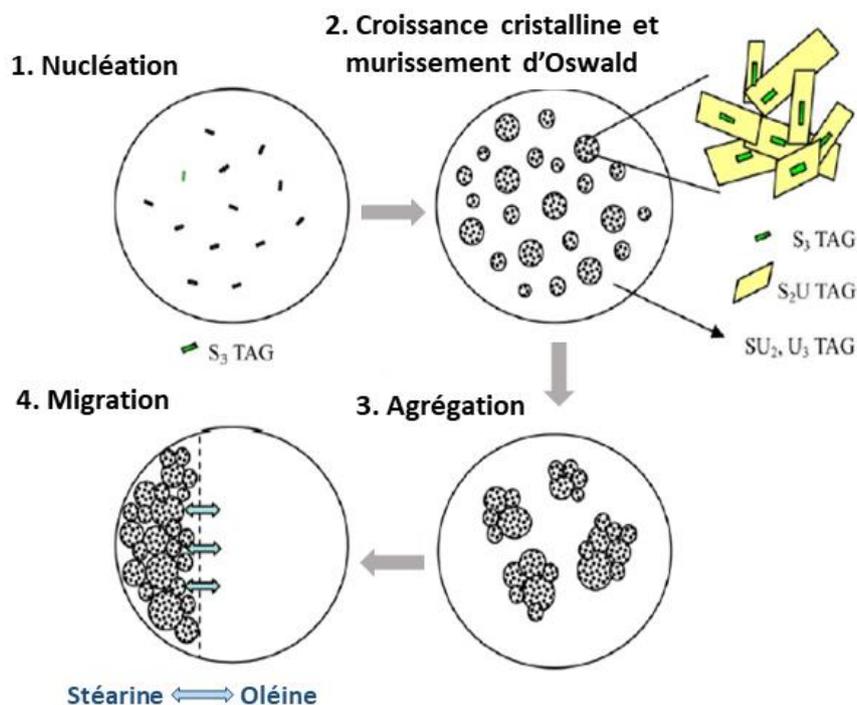


Figure I-22. Représentation schématique d'un possible mécanisme conduisant à la formation des « granular crystals ». S_3 : trisaturés, S_2U : monoinsaturés, SU_2 et U_3 : di-insaturé et tri-insaturé respectivement [Adaptée de Meng et al. (2013) (61)].

Les TAGs trisaturés de PPP représentés en vert sur la figure I-22 (S_3 TAG) agissent comme *nuclei*. Les TAGs de POP représentés par les plaquettes jaunes (S_2U) viennent former des nano-domaines cristallins. Lesquels viennent ensuite s'agréger pour former des particules primaires entourées des TAGs de POO et OOO (SU_2 et U_3). Une migration et agglomération de ces particules mène ainsi à la formation des « granular crystals ».

D. Oxydation des lipides

La réaction d'oxydation des lipides implique elle aussi une modification des propriétés sensorielles (i.e. goût et odeur de rance) et nutritionnelles (e.g. altération des acides gras) d'un produit. La sensibilité d'une huile à l'oxydation est dépendante principalement de sa composition en acides gras insaturés (les huiles les plus insaturées sont les moins stables à l'oxydation) et à la proportion d'éléments anti-oxydants tels que les tocophérols.

Les facteurs externes jouent également un rôle important. La vitesse d'oxydation dépend ainsi de la température, de la lumière, de la présence d'oxygène et de l'activité de l'eau, d'où l'importance de maîtriser les conditions de stockage et de fabrication. Selon les conditions, trois voies d'oxydation sont possibles : l'auto-oxydation, l'oxydation enzymatique et la photo-oxydation.

Le mécanisme d'une réaction d'oxydation est complexe. Elle est constituée d'une suite de réactions en chaîne qui aboutissent à l'accumulation d'hydroperoxydes (LOOH) (Figure I-23). Elle peut être décrite en trois étapes : initiation, propagation et terminaison.

premier temps et fini par diminuer dans une seconde phase tandis que l'indice de para-anisidine ne fait qu'augmenter. Il est important de mesurer ces deux paramètres conjointement. En effet, une valeur normale de l'indice de peroxyde peut aussi bien concerner un produit peu oxydé qu'un produit très oxydé contenant une quantité élevée de produits secondaires.

Les hydroperoxydes et les produits secondaires issus de l'oxydation des lipides interagissent avec les protéines et les acides aminés. Ces interactions peuvent notamment amener à la formation de bases de Schiff, produits intervenant dans la réaction de Maillard (69).

V. Références

1. Raynal-Ljutovac K, Bouvier J, Gayet C, Simon N, Joffre F, Fine F, et al. Organisation structurale et moléculaire des lipides dans les aliments : impacts possibles sur leur digestion et leur assimilation par l'Homme. *OCL*. 2011;18(6):324-51.
2. Morin O, Pagès-Xatart-Parès X. Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *OCL*. 2012;19(2):63-75.
3. Kuzdzal-Savoie S. Etude comparée des acides gras ramifiés des aliments et du lait chez la vache. *Le Lait*. 1965;45:627-36.
4. Nichols DS, Sanderson K. Chapter 3: The Nomenclature, Structure, and Properties of Food Lipids. In: Sikorski ZE, Kalakowska A, éditeurs. *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*. CRC Press; 2003.
5. Cuvelier C., Cabaraux J.-F., Dufrasne I., Hornick J.-L., Istasse L. Acides gras : nomenclature et sources alimentaires. *Ann Méd Vét*. 2004;133-40.
6. Marangoni AG, Wesdorp LH. *Structure and Properties of Fat Crystal Networks*. Second edition. CRC Press; 2013.
7. Himawan C, Starov VM, Stapley AGF. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Adv Colloid Interface Sci*. 2006;122(1):3-33.
8. Motoyama M. Structure and Phase Characterization of Triacylglycerols by Raman Spectroscopy. *Bull Natl Inst Livest and Grassl Sci*. 2012;(12):50.
9. Karupaiah T, Sundram K. Effects of stereospecific positioning of fatty acids in triacylglycerol structures in native and randomized fats: a review of their nutritional implications. *Nutr Metab*. 2007;4:16.
10. Che Man YB, Haryati T, Ghazali HM, Asbi BA. Composition and Thermal Profile of Crude Palm Oil and Its Products. *J Am Oil Chem Soc*. 1999;76(2):237-42.
11. Oboh F. Triacylglycerols of palm oil. *Benin Sci Dig*. 2004;2:79-85.
12. Ribeiro APB, Masuchi MH, Miyasaki EK, Domingues MAF, Stroppa VLZ, de Oliveira GM, et al. Crystallization modifiers in lipid systems. *J Food Sci Technol*. 2015;52(7):3925-46.
13. Moonen H, Bas H. Chapter 4: Mono- and Diglycerides. In: Norn V, éditeur. *Emulsifiers in Food Technology*. John Wiley & Sons, Ltd; 2014. p. 73-92.
14. Domingues MAF, Ribeiro APB, Kieckbusch TG, Gioielli LA, Grimaldi R, Cardoso LP, et al. *Advances in Lipids Crystallization Technology*. Advanced Topics in Crystallization. 2015;
15. Rosales CK, Klinkesorn U, Suwonsichon S. Effect of crystal promoters on viscosity and melting characteristics of compound chocolate. *Int J Food Prop*. 2017;20(1):119-32.
16. Goyat R. *Les stanols végétaux et leurs esters : intérêt en thérapeutique [Thèse de Doctorat en Pharmacie]*. Université Henri Poincaré - Nancy 1; 2002.

17. Codex Alimentarius. Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique, CXS 210-1999, 1999, 17p.
18. Hondoh H, Ueno S, Sato K. Chapter 4: Fundamental Aspects of Crystallization of Lipids. In: Sato K, éditeur. *Crystallization of Lipids*. First edition. John Wiley & Sons, Ltd; 2018. p. 105-41.
19. Kim K-J, Mersmann A. Estimation of metastable zone width in different nucleation processes. *Chem Eng Sci*. 2001;56(7):2315-24.
20. Erdemir D, Lee AY, Myerson AS. Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models. *Acc Chem Res*. 2009;42(5):621-9.
21. Tahri Y. Vers une meilleure compréhension de la cristallisation en solution de polymorphes : étude expérimentale et modélisation par bilan de population et par équations cinétiques [Thèse de Doctorat en Génie des Procédés]. Université de Lyon; 2016.
22. Marangoni AG, Acevedo N, Maleky F, Co E, Peyronel F, Mazzanti G, et al. Structure and functionality of edible fats. *Soft Matter*. 2012;8:1275-300.
23. Singh AP, Bertoli C, Rousset PR, Marangoni AG. Matching Avrami Indices Achieves Similar Hardnesses in Palm Oil-Based Fats. *J Agric Food Chem*. 2004;52(6):1551-7.
24. Meenan APA, Anderson SR, Klug DL. Chapter 3 : The influence of impurities and solvents on crystallization. In: Myerson AS, éditeur. *Handbook of Industrial Crystallization*. Second Edition. Butterworth-Heinemann; 2002. p. 67-93.
25. Joshi B, Beccard S, Vilgis TA. Fractals in crystallizing food systems. *Curr Opin Food Sci*. 2018;21:39-45.
26. Craven RJ, Lencki RW. Triacylglycerol polymorphism is a stereochemical phenomenon. *Lipid Technol*. 2012;24(9):204-7.
27. Craven RJ, Lencki RW. Polymorphism of Acylglycerols: A Stereochemical Perspective. *Chem Rev*. 2013;113(10):7402-20.
28. Bayés-García L, Sato K, Ueno S. Polymorphism of Triacylglycerols and Natural Fats. In: Shahidi F, éditeur. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Seventh edition. John Wiley & Sons, Ltd.; 2020. p. 1-49.
29. Kalnin DJE. Characterization of Lipid Nanostructures using DSC coupled to SAXS and WAXS. In *EDP Sciences*; 2009. p. 1-5.
30. Lopez C, Bourgaux C, Lesieur P, Ollivon M. Coupling of time-resolved synchrotron X-ray diffraction and DSC to elucidate the crystallisation properties and polymorphism of triglycerides in milk fat globules. *Lait*. 2007;87(4-5):459-80.
31. Santen van R. The Ostwald step rule. *J Phys Chem*. 1984;5768-9.
32. Bayés-García L, Calvet T, Cuevas-Diarte MÀ. Chapter 6 : Effects of Dynamic Temperature Variations on Microstructure and Polymorphic Behavior of Lipid Systems. In: Sato K, éditeur. *Crystallization of Lipids: Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics, and Pharmaceuticals*. First edition. John Wiley & Sons, Ltd; 2018. p. 183-210.

33. Rye GG, Litwinenko JW, Marangoni AG. Chapter 6 : Fat Crystal Networks. In: Shahidi F, éditeur. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Sixth edition. John Wiley & Sons, Inc.; 2005. p. 121-60.
34. Cansell M. Impact de la cristallisation des corps gras sur les propriétés des produits finis. *OCL*. 2005;12:427-31.
35. Sato K, Arishima T, Wang ZH, Ojima K, Sagi N, Mori H. Polymorphism of POP and SOS. I. occurrence and polymorphic transformation. *J Am Oil Chem Soc*. 1989;66(5):664-74.
36. Timms RE. Physical Chemistry of Fats. In: Moran DPJ, Rajah KK, éditeurs. *Fats in Food Products*. Boston, MA: Springer US; 1994. p. 1-27.
37. Zhang L, Ueno S, Sato K, Adlof RO, List GR. Thermal and structural properties of binary mixtures of 1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol (SOS) and 1,2-dioleoyl-3-stearoyl-sn-glycerol (sn-OOS). *J Therm Anal Calorim*. 2009;98(1):105.
38. Engström L. Triglyceride Systems Forming Molecular Compounds. *Fett/Lipid*. 1992;94(5):173-81.
39. Minato A, Ueno S, Yano J, Smith K, Seto H, Amemiya Y, et al. Thermal and structural properties of sn-1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and sn-1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol binary mixtures examined with synchrotron radiation X-ray diffraction. *J Amer Oil Chem Soc*. 1997;74(10):1213-20.
40. Sato K, Bayés-García L, Calvet T, Cuevas-Diarte MÀ, Ueno S. External factors affecting polymorphic crystallization of lipids. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2013;115(11):1224-38.
41. Windhab EJ. Chapter 13 : Tempering. In: Ziegler GR, Fowler MS, Beckett ST, éditeurs. *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. John Wiley & Sons, Ltd; 2017. p. 276-319.
42. Christian I. Réussir le tempérage du chocolat: Les clés d'un savoir-faire. Première édition. Editions Quae; 2018. 126 p.
43. Stapley AGF, Tewkesbury H, Fryer PJ. The effects of shear and temperature history on the crystallization of chocolate. *J Am Oil Chem Soc*. 1999;76(6):677-85.
44. Bayés-García L, Patel AR, Dewettinck K, Rousseau D, Sato K, Ueno S. Lipid crystallization kinetics — roles of external factors influencing functionality of end products. *Curr Opin Food Sci*. 2015;4:32-8.
45. Maleky F, Marangoni AG. Process development for continuous crystallization of fat under laminar shear. *J Food Eng*. 2008;89:399-407.
46. Mazzanti G, Guthrie SE, Sirota EB, Marangoni AG, Idziak SHJ. Orientation and Phase Transitions of Fat Crystals under Shear. *Cryst Growth Des*. 2003;3(5):721-5.
47. Tran T, Rousseau D. Influence of shear on fat crystallization. *Food Res Int*. 2016;81:157-62.
48. Chen CW, Lai OM, Ghazali HM, Chong CL. Isothermal crystallization kinetics of refined palm oil. *J Amer Oil Chem Soc*. 2002;79(4):403-10.
49. Tarabukina E, Jegou F, Haudin J-M, Navard P, Peuvrel-Disdier E. Effect of shear on the rheology and crystallization of palm oil. *J Food Sci*. 2009;74(8):405-16.

50. Mazzanti G, Marangoni AG, Idziak SHJ. Modeling phase transitions during the crystallization of a multicomponent fat under shear. *Phys Rev E*. 2005;71(4):041607.
51. Graef VD, Puyvelde PV, Goderis B, Dewettinck K. Influence of shear flow on polymorphic behavior and microstructural development during palm oil crystallization. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2009;111(3):290-302.
52. MacMillan SD, Roberts KJ, Rossi A, Wells MA, Polgreen MC, Smith IH. In Situ Small Angle X-ray Scattering (SAXS) Studies of Polymorphism with the Associated Crystallization of Cocoa Butter Fat Using Shearing Conditions. *Cryst Growth Des*. 2002;2(3):221-6.
53. Xia Zhang, Lin Li, He Xie, Zhili Liang, Jianyu Su, Guoqin Liu, et al. Effect of Temperature on the Crystalline Form and Fat Crystal Network of Two Model Palm Oil-Based Shortenings During Storage. *Food Bioprocess Technol*. 2014;7:887-900.
54. Voorhees PW. Ostwald Ripening of Two-Phase Mixtures. *Annu Rev Mater Sci*. 1992;22:197-215.
55. Flores AA, Goff HD. Recrystallization in Ice Cream After Constant and Cycling Temperature Storage Conditions as Affected by Stabilizers. *J Dairy Sci*. 1999;82(7):1408-15.
56. Johansson D, Bergenståhl B. Sintering of fat crystal networks in oil during post-crystallization processes. *J Am Oil Chem Soc*. 1995;72(8):911-20.
57. Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Vieira J. Fat bloom development and structure-appearance relationships during storage of under-tempered dark chocolates. *J Food Eng*. 2009;91(4):571-81.
58. Omar Z, Hishamuddin E, Sahri MM, Fauzi SHM, Dian NLHM, Raml MR, et al. Palm oil crystallization : A review. *J Oil Palm Res*. 2015;27(2):97-106.
59. Omar Z, Abd.Rashid N, Fauzi SHM, Marangoni AG, Shahrima Z. Fractal dimension in palm oil crystal networks during storage by Image analysis and rheological measurements. *LWT - Food Sci Technol*. 2015;64(1):483-9.
60. Timms RE. Phase behaviour of fats and their mixtures. *Prog Lipid Res*. 1984;23:1-38.
61. Meng Z, Geng W, Wang X, Liu Y. Fat Crystal Migration and Aggregation and Polymorphism Evolution during the Formation of Granular Crystals in Beef Tallow and Palm Oil. *J Agric Food Chem*. 2013;61(51):12676-82.
62. Meng Z, Liu Y-F, Jin Q-Z, Huang J-H, Song Z-H, Wang F-Y, et al. Comparative analysis of lipid composition and thermal, polymorphic, and crystallization behaviors of granular crystals formed in beef tallow and palm oil. *J Agric Food Chem*. 2011;59(4):1432-41.
63. Tanaka L, Miura S, Yoshioka T. Formation of Granular Crystals in Margarine with Excess Amount of Palm Oil. *J Am Oil Chem Soc*. 2007;84(5):421-6.
64. Miura S, Konishi H. Crystallization behavior of 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol and 1-palmitoyl-2,3-dioleoyl-glycerol. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2001;103(12):804-9.
65. Watanabe A, Tashima I, Matsuzaki N, Kurashige J, Sato K. On the formation of granular crystals in fat blends containing palm oil. *J Am Oil Chem Soc*. 1992;69(11):1077-80.

66. Zhang L, Ueno S, Miura S, Sato K. Binary Phase Behavior of 1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol and 1,2-Dioleoyl-3-palmitoyl-rac-glycerol. *J Am Oil Chem Soc.* 2007;84(3):219-27.
67. Roman O. Mesure et prédiction de la réactivité des lipides au cours du chauffage d'huiles végétales à haute température [Thèse de doctorat en Sciences des aliments]. AgroParisTech; 2012.
68. Cuvelier M-E, Maillard M-N. Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *OCL.* 2012;19(2):125-32.
69. Eymard S. Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (*Trachurus trachurus*) : choix des procédés [Thèse de Doctorat en Génie des Procédés]. Ecole polytechnique de l'Université de Nantes; 2003.
70. Ollé M. Analyse des Corps Gras. Ed. Techniques Ingénieur; 2002. 15 p.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Echantillonnage.....	39
II. Analyse thermique	42
III. Analyse de structure.....	43
A. Diffraction de Rayons X	43
B. Diffusion de Rayons X.....	44
C. Microscopie optique.....	48
D. Granulométrie laser	48
IV. Analyses des propriétés mécaniques.....	48
A. Analyse rhéologique : Evaluation des modules G' , G'' et de la viscosité η^*	48
B. Test d'indentation : Evaluation de la fermeté.....	50
V. Analyses physico-chimiques.....	52
A. Evaluation des propriétés sensorielles : Analyse sensorielle	52
B. Analyse de couleur	52
C. Analyse de l'activité de l'eau a_w	52
D. Analyse de la quantité de furosine.....	53
E. Evaluation de l'état d'oxydation de la matière grasse du produit : détermination du taux d'anisidine et de peroxyde	53
VI. Références	54

I. Echantillonnage

Le produit Plumpy'Nut® est constitué de la liste d'ingrédients détaillée dans le Tableau II-1. Nous considérerons ce produit comme étant une matrice composée d'une dispersion de poudres au sein d'une fraction continue lipidique. Ces dernières représentent respectivement 68% et 32% en masse du produit. Notons que le produit Plumpy'Nut® contient moins de 2% d'eau et une valeur d'activité de l'eau a_w de l'ordre de 0,3.

Tableau II-1. Composition de Plumpy'Nut® en proportions massiques de chaque ingrédient (la fraction lipidique représente 32% en masse du produit Plumpy'Nut® et les éléments poudres 68%).

Ingrédients	Quantité (%)
Huile de palme	17
Huile de colza	3
Stabilisant (matière grasse totalement hydrogénée, mono- et di- glycérides)	1
Arachides*	22
Poudre de lait écrémé (PLE)	18
Lactosérum	14
Sucre	23
Complexe de Minéraux et Vitamines (CMV)	2

Fraction lipidique (32%)
Dispersion de poudres (68%)

* Pour rappel, la pâte d'arachide est constituée de moitié en masse par une fraction de nature lipidique.

- **Fraction lipidique**

La fraction lipidique est constituée de 4 ingrédients. Les **huiles de palme et de colza** sont des huiles raffinée et déodorisées. De ce fait, la présence de composés mineurs tels que décrits dans la partie I-C du Chapitre I est faible et les triglycérides représentent la quasi-totalité en masse des huiles. **L'huile d'arachide** provient d'arachides toastées et dépelliculées, broyées. La pâte d'arachides est composée à hauteur de 50% de lipides dont une fraction non-libre car contenue dans des corps lipidiques non endommagés lors du broyage des arachides. Les autres constituants sont des protéines ($\approx 30\%$), des glucides ($\approx 15\%$), des fibres, des vitamines et minéraux. La composition en acides gras de ces différentes huiles est donnée dans Tableau II-2. **Le « stabilisant »** est constitué de matières grasses totalement hydrogénées et d'un mélange de mono- et diglycérides d'acides gras dont la composition est confidentielle.

Tableau II-2. Composition en acides gras (% en masse) des ingrédients de la fraction lipidique selon la base de données des matières premières Nutriset 2018.

Composition (g/100g de lipides)	Huile de palme raffinée**	Huile de colza**	Arachides *,**
Acide myristique C14:0	1	--	--
Acide palmitique C16:0	43	--	5,8
Acide palmitoléique C16:1	--	--	0,1
Acide margarique C17:0	--	--	0,1
Acide heptadécanoïque C17 :1	--	--	0,1
Acide stéarique C18 :0	4,4	2	2
Acide oléique C18:1	41	62	75,5
Acide linoléique C18:2	10	19	8,3
Acide linoléique C18:3	--	9	0,1
Acide arachidique C20:0	--	1	1
Acide gadoléique C20:1	--	2	2,1
Acide béhénique C22:0	--	--	2,5
Acide eurucique C22:1	--	1	0,2
Acide clupanodique C22 :5	--	--	0,3
% acides gras saturés	49	7	13,2
% acides gras insaturés	51	93	86,5

* La quantité en acides gras indiquée dans ce tableau a été rapportée aux 49,6g de lipides contenus dans 100g d'arachides.

** La somme des acides gras n'atteint pas 100g, cela est dû à l'incertitude de mesure ($\pm 3\%$ de la valeur).

La composition en triglycérides majoritaires de ces différentes huiles a été détaillée dans le Tableau I-3 du Chapitre I.

- **Dispersion de poudres**

Les poudres contenues dans le produit fini sont, du lait écrémé (PLE), du lactosérum doux, du sucre et un complexe de vitamines et minéraux (CMV).

La **poudre de lait écrémé (0% de matière grasse)** est composée majoritairement de glucides avec $\approx 52\%$ de lactose, et de protéines à hauteur de $\approx 30\%$ de la masse sèche. On y retrouve toutes les protéines du lait soit, des protéines solubles dites sériques (α -lactalbumine et β -lactoglobuline) (6%) et des protéines insolubles dites caséines (de type α , β et κ) (26%).

Le **lactosérum (doux)** est composé majoritairement de lactose ($\approx 75\%$). Il contient uniquement des protéines sériques à hauteur de 12%, des vitamines et minéraux. Il existe deux catégories de lactosérum en fonction de sa provenance : le lactosérum doux, obtenu par coagulation du lait avec de la présure ; et le lactosérum acide, obtenu par coagulation du lait par acidification provoquée par le métabolisme des bactéries lactiques. Ils ne diffèrent pas tant au niveau de leur composition en macro et micronutriments mais par leurs propriétés physico-chimiques, notamment par leur pH (6,7 pour le doux et 4,6 pour le lactosérum acide).

La composition détaillée du **complexe de vitamines et minéraux** est confidentielle. Il consiste en un mélange de cristaux de sels minéraux et de vitamines : Vitamine A, Vitamine D3, Vitamine E, Vitamine K1, Thiamine, Riboflavine, Niacinamide, Acide pantothénique, Pyridoxine (Vitamine B6),

Cyanocobalamine (Vitamine B12), Acide ascorbique (Vitamine C), Calcium, Cuivre, Fer, Magnésium, Potassium, Sélénium, Zinc, Iode, Acide folique, Biotine.

Le **sucre** utilisé est le saccharose (ou sucrose). Sa formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$. Le saccharose est un diholoside formé d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose liées par une liaison osidique $\alpha(1\leftrightarrow 2)\beta$ au niveau des extrémités réductrices (fonction hémiacétalique) des deux oses, ce qui bloque les 2 oses dans leur formes anomères. Cela implique que le saccharose ne peut pas subir de phénomène de mutarotation⁴. On le qualifie alors de sucre non réducteur, c'est-à-dire qu'il n'est pas réactif et ne peut pas intervenir dans la réaction de Maillard. Comme exemple de sucre réducteur, nous pouvons citer le lactose.

Les lots de matière première utilisés peuvent être différents d'une utilisation à l'autre. Il a été choisi d'utiliser à chaque série d'échantillonnage des lots frais de matière première en considérant une variabilité négligeable entre les lots.

Deux types d'échantillons ont été analysés au cours de ces travaux de thèse :

- Le premier type consiste en une série d'échantillons de produits Plumpy'Nut® conditionnés en sachet, mis en œuvre à différentes échelles de production (industrielle et pilote) et stockés à différentes températures. Le plan d'échantillonnage est décrit dans le Chapitre III, partie II-C.
- Un second type d'échantillon a été fabriqué à l'échelle laboratoire. Il s'agit majoritairement de mélanges simplifiés (i.e. par rapport à la composition du produit fini faisant l'objet de cette étude) de matières premières. Dans le cas de mélanges à base de matières grasses (huile de palme/huile de colza/pâte d'arachide/stabilisant), les composants ont été dans un premier temps pesé directement dans une casserole, à l'aide d'une balance de précision 0,01g. Dans un second temps, l'ensemble des composants ont été portés au-dessus de leur température de fusion (i.e. au-dessus de 65°C) avec une action de mélange constante à la spatule afin d'homogénéiser le tout. Après fonte totale, le mélange de matière grasse a été introduit dans des piluliers puis laissé à refroidir à température ambiante jusqu'à solidification pour une utilisation ultérieure. Dans le cas de mélange de matière grasse avec ajout d'ingrédients poudres, la mise en œuvre s'effectue en deux étapes. La première est identique à la procédure décrite précédemment. La seconde étape consiste à ajouter les éléments poudres à la phase lipidique par l'utilisation d'un Thermomix® du fabricant Vorwerk. Le protocole utilisé est décrit dans le Tableau II-3.

Tableau II-3. Protocole de mise en œuvre des échantillons par Thermomix®.

Etape	Matières	Paramètres
2	Huiles + Arachides +Sucre	Broyage 2 min vitesse 5 Broyage 1 min vitesse 6
3	Ajout des poudres	Mélange 10 min

⁴ La mutarotation est l'évolution du pouvoir rotatoire accompagnant une réaction chimique appelée épimérisation. Cette dernière consiste en un changement de configuration d'un centre d'asymétrie en son image spéculaire ou configuration énantiomérique sans transformations dans le reste des centres d'asymétrie de la molécule.

II. Analyse thermique

- **Analyse calorimétrique différentielle (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry)**

Les analyses thermiques par DSC ont été effectuées sur l'appareil Netzsch DSC 214 Polyma. Les échantillons de masses comprises entre 10 et 15 mg, ont été analysés en utilisant des coupelles en aluminium avec couvercles sertis. La coupelle dite de référence est une coupelle vide sertie de son couvercle afin de limiter les déséquilibres de masses. Les vitesses de refroidissement et de chauffage utilisées sont toujours précisées lors de la présentation des résultats. Elles sont dans la majeure partie égale à 5°C/min. Afin d'avoir une vision de l'ensemble des événements thermiques, les échantillons ont été refroidit jusqu'à -70°C (limite basse de l'appareil). L'appareil a été calibré en température et en enthalpie à l'aide de standards internes (mercure, indium, étain, bismuth et zinc). L'atmosphère des analyses était régulée par un flux d'azote (40mL/min). Le programme d'analyse Netzsch Proteus (V. 7.1.0.) a été utilisé pour le traitement des données. Selon le but de la mesure, deux types de programme ont pu être utilisés :

- Dans le cas de l'analyse de la structure cristalline adoptée par la matière grasse au cours du stockage ou après un traitement particulier, l'objectif est d'analyser le comportement de l'échantillon tel quel. Pour cela, une seule rampe de chauffage est nécessaire. Cette analyse correspond au programme 1 (Figure. II-1).
- Dans le cas où l'on souhaite s'affranchir de l'historique de l'échantillon, une étape supplémentaire est nécessaire. Cette dernière consiste à porter l'échantillon à 80°C et le garder pendant 5 min à cette température afin de fondre la totalité de la matière grasse. L'échantillon est ensuite refroidi de manière contrôlée. Cela permet une comparaison d'échantillon en s'assurant d'avoir des historiques thermiques identiques. Dans ce cas de figure, le programme 2 est utilisé.

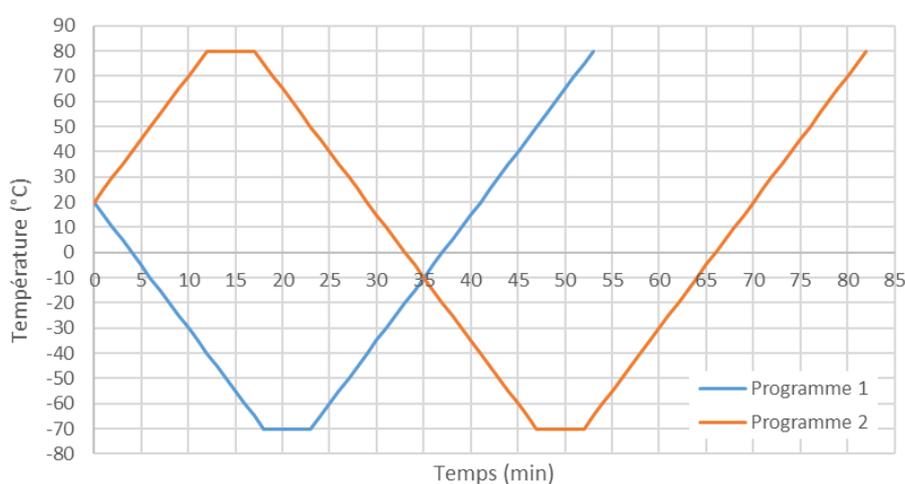


Figure II-1. Programmes en température utilisés pour l'analyse calorimétrique différentielle.

Dans certains cas, les courbes obtenues ont été exploitées de manière à déterminer un taux de matière grasse solide (ou « Solid Fat Content ») à une température donnée. La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est la technique de référence pour le calcul de SFC car elle permet la détermination précise du ratio solide/liquide. Des normes existent et permettent de s'assurer une comparaison fiable entre échantillons de natures différentes en uniformisant l'historique thermique et en utilisant des

calibrants. La méthode de détermination par DSC, quant à elle, ne permet pas une analyse fine et quantitative car elle fait entrer quelques hypothèses simplificatrices dans le calcul. Cette méthode est donc la plupart du temps utilisée pour une comparaison qualitative d'échantillon (1). Elle consiste à faire le rapport de l'aire partielle sous la courbe de fusion à une température donnée sur l'enthalpie de fusion totale. De manière générale, les valeurs obtenues par méthode DSC sont plus élevées que celles obtenues par RMN. L'origine principale de cette différence provient de l'hypothèse faite qui consiste à considérer que les triglycérides contenus dans la matière grasse présentent tous la même enthalpie de fusion, ce qui n'est pas correct. S'ajoute à cela d'autres effets tels que la cristallisation de composants parfois incomplète ou des transitions polymorphiques pendant la mesure (2,3).

III. Analyse de structure

A. Diffraction de Rayons X

Deux techniques de diffraction de rayons X ont été utilisées dans le cadre de ces travaux, avec et sans régulation de la température.

Le matériel utilisé pour l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) sans régulation en température est le Diffractomètre D8 Da Vinci du fournisseur Bruker AXS en géométrie θ/θ . Le porte échantillon peut effectuer des rotations afin de minimiser les effets de texture et d'orientation préférentielle. Le rayon X incident est un rayonnement Cu K α de longueur d'onde $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ avec une tension et une intensité de tube respectivement réglées à 40 kV et 40 mA. Le rayon X diffracté est collecté par un détecteur linéaire Lynx Eye[®]. Le programme utilisé consiste en une analyse tous les 0,04° sur la plage angulaire 2θ 3-30° avec un temps de comptage de 1 sec. Les analyses ont été effectuées à température ambiante.

La méthode utilisée pour l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) avec régulation en température est un prototype de diffractomètre nommé In-situX[®] (in-situ X-Ray Powder Diffraction of Suspension). Le montage de cette technique est présenté sur la Figure II-2. Cet appareil est un goniomètre original à géométrie inversée ($-\theta/-\theta$). Son association avec un réacteur adapté au fond transparent aux rayons X, permet d'identifier des solides en suspension tout au long d'un processus de cristallisation, sans mise en forme particulière. La membrane transparente utilisée est un film de polyamide (Kapton[®]). Le rayon X diffracté est collecté par un détecteur linéaire Lynx Eye[®] (Bruker, Germany) et le faisceau de rayon X provient d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre. La régulation en température a été possible sur la plage de températures +60°C à +0°C avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$.

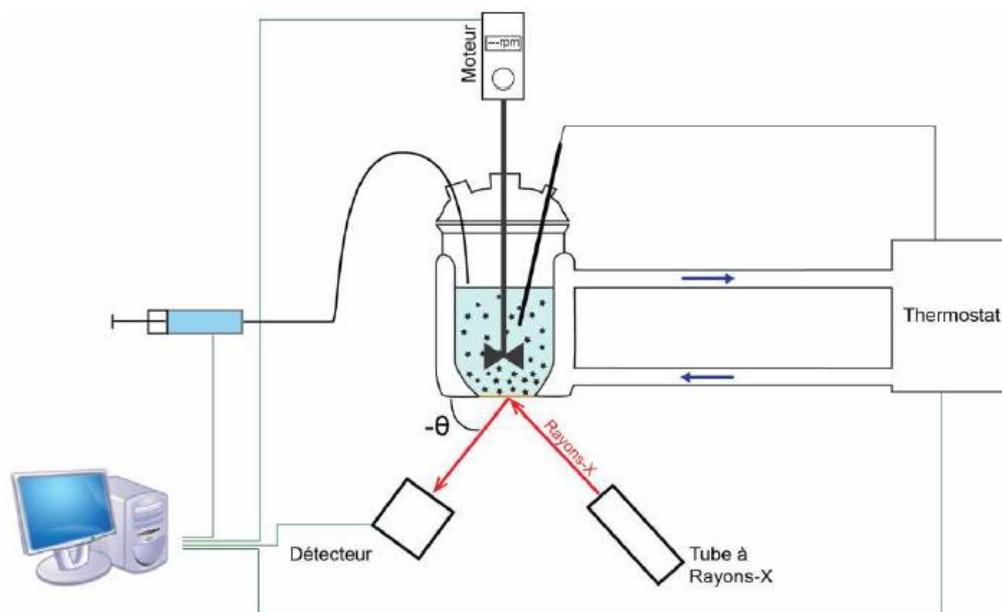


Figure II-2. Schéma du montage de diffractomètre In-situX® [Issu de la thèse de A. Fontaine (2013) (4)]

Les analyses de diffraction de rayons X ont été effectuées en appliquant les protocoles suivants :

- Pour un refroidissement « lent » : analyse tous les $0,04^\circ$ sur la plage angulaire 2θ $3-30^\circ$ avec un temps de comptage de 0,5 sec. L'échantillon a dans un premier temps été refroidit de 60°C à 40°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), puis de 40°C to 0°C avec isothermes de 12 min tous les degrés.
- Pour un refroidissement « rapide » : analyse tous les $0,04^\circ$ sur la plage angulaire 2θ $15-25^\circ$ avec un temps de comptage de 0,4 sec. L'échantillon a dans un premier temps été refroidit de 60°C à 40°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), puis de 40°C à 0°C avec isothermes de 2 min tous les degrés.

B. Diffusion de Rayons X

La diffusion de rayons X (ou X-Ray Scattering) est une technique permettant d'investiguer la structure d'un matériau multiphasé, qu'il soit sous forme solide, liquide ou de gel. Cette technique se base sur l'interaction élastique des photons avec les nuages électroniques des atomes constitutifs de l'échantillon à analyser. Les photons sont diffusés en traversant l'échantillon et fournissent des informations sur la fluctuation des densités électroniques dans la matière.

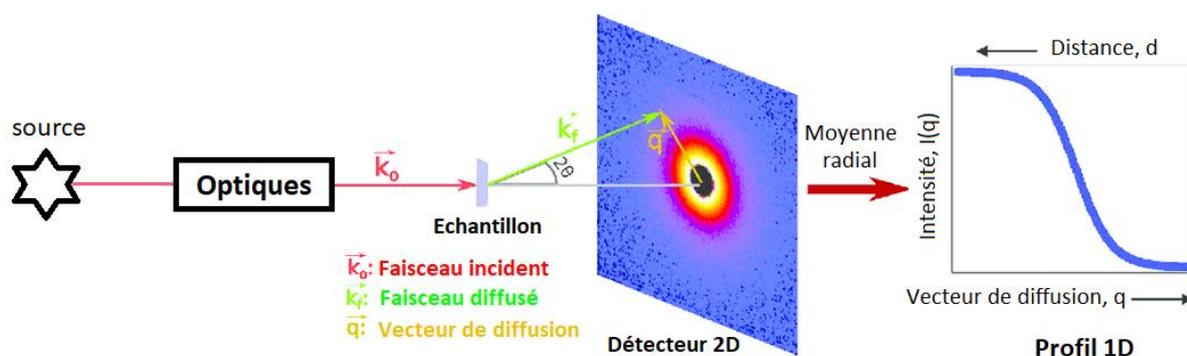


Figure II-3. Principe d'une expérience de diffusion de rayon X.

Le principe d'une expérience de diffusion de rayons X est présenté sur la figure II-3. Un rayon incident monochromatique de vecteur d'onde \vec{k}_i est dirigé vers un échantillon. L'intensité de l'onde ayant traversé l'échantillon est collectée sur un détecteur. L'intensité et l'angle de déviation de l'onde \vec{k}_d dépend des caractéristiques de l'échantillon. Ces dernières peuvent être (5) : le « contraste électronique » entre les « diffuseurs » (i.e. une des phases) et l'environnement dans lequel ils se trouvent (e.g. solvant) ; la fraction volumique d'une phase par rapport à l'autre (nombre de diffuseurs) ; la taille des diffuseurs ; l'arrangement dans l'espace des diffuseurs et de la forme des diffuseurs (milieu isotrope/anisotrope).

Plutôt que de parler d'angle, on utilise le concept de « vecteur de diffusion », défini par :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad [\text{II.1}]$$

La norme du vecteur \vec{q} est donné par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad [\text{II.2}]$$

Avec : q le vecteur de diffusion [\AA^{-1}] ; λ la longueur d'onde [\AA] ; θ l'angle de diffusion, parfois noté 2θ et dans ce cas, le dénominateur dans la formule est supprimé [rad].

Les données captées par le détecteur permettent d'obtenir une image 2D qui, une fois traitée par informatique donne lieu à une représentation graphique de l'intensité du signal I (moyenne des intensités obtenues pour un même angle) versus le vecteur d'onde q .

Le traitement de ces courbes donne accès aux propriétés structurales de l'échantillon. On calcule les distances caractéristiques grâce à la relation suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad [\text{II.3}]$$

Ainsi, pour une gamme de vecteur de diffusion comprise entre $0,01 \text{ nm}^{-1}$ et 3 nm^{-1} cela correspond à des échelles dans l'espace direct comprises entre 600 nm et 2 nm . Afin d'accéder à d'autres gammes de q , il est possible de changer la source et jouer ainsi sur la longueur d'onde du faisceau incident ou changer les paramètres de l'appareil tels que la distance échantillon-capteur ou le type de capteur.

Les analyses de diffusion des rayons X aux petits (SAXS pour Small-Angle X-Ray) et grands angles (WAXS pour Wide Angle X-Ray) ont été réalisées pour accéder respectivement à l'empilement longitudinal (distances comprises entre 30\AA et 80\AA) et latéral (distances de quelques angström) des triglycérides.

Les analyses de diffusion de rayons X ont été réalisées au laboratoire SWAXSLab dans les locaux du CEA à Paris-Saclay. Trois appareils ont été utilisés au cours de ces travaux. Le détail des paramètres de ces appareils est décrit dans le tableau II-4. Les infos peuvent être retrouvées sous le lien en bas de page⁵. Le système *Xeuss 2.0* a été utilisé pour l'analyse des mélanges de matières premières présentés dans le Chapitre II, le montage *MOMAC* (détaillé par Taché et al. (6)) a été utilisé exclusivement pour les mesures WAXS et le montage SAXS *high brilliance* a été utilisé pour le suivi du vieillissement des échantillons de Plumpy'Nut® ainsi que pour le suivi de la cristallisation des mélanges de matières grasses.

⁵ http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_technique.php?id_ast=737

Tableau II-4. Paramètres des montages utilisés pour les expériences de diffusion des rayons X.

Appareil	SAXS high brilliance (design CEA)	SAXS-WAXS (MOMAC) (design CEA)	SAXS-GiSAXS (Xeuss 2.0 Xenocs)
Domaine de q	7.10^{-3} à $3,5.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	4.10^{-2} à 4 \AA^{-1}	3.10^{-3} à $5.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$
Source	Cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$)	Molybdène ($\lambda=0,7 \text{ \AA}$)	Cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$)
Tension tube source RX	8 keV	17 keV	8 keV
Flux RX incident sur échantillon	85.10^6 ph/s	20.10^6 ph/s	20.10^6 ph/s
Détecteur	Dectris Pilatus 200K	MAR345	Dectris Pilatus3 1M

La calibration de l'appareil a été effectuée à l'aide d'échantillons aux caractéristiques connues : Lupolen™ et tétradécanol (selon les besoins, peuvent être utilisés le bécénate d'argent, le carbone vitreux ou des solvants type eau ou éthanol). Ils permettent de s'assurer une détermination précise de la distance échantillon-détecteur, évaluer l'efficacité de détection du détecteur, etc. Les images obtenues par le détecteur ont été traitées à l'aide du logiciel Image J et le traitement du spectre de diffusion par le logiciel de programmation PySAXS. L'incertitude sur la position en q est estimée à 1-2% (7). Le principe des expériences de diffusion, l'étalonnage et le processus de traitement sont décrits par Lindner et al. (8).

À partir des spectres obtenus par la méthode SAXS, la taille du domaine cristallin (ξ), qui représente l'épaisseur des nanoplaquettes (ou nanocristaux), peut être calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$\xi = \frac{K\lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad [II.4]$$

Avec : K le facteur de forme [sans unite] ; θ l'angle correspondant au centre du pic [radian] ; FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic [radians] (généralement à partir du pic correspondant au plan (001) ; λ la longueur d'onde de la source de rayons X [m].

Le facteur de forme donne des informations sur la « rondeur » de la particule. Pour une particule sphérique, le facteur de forme est égal à 1, et pour les autres particules on considère une valeur inférieure à 1. Une valeur de 0,9 est généralement utilisée pour des cristallites de formes inconnues (9). Nous avons utilisé cette valeur dans ces travaux. La mesure de FWHM a été effectuée avec le logiciel FullProf.

Différents types d'échantillons ont été analysés nécessitant une adaptation de la mise en forme pour chacun d'entre eux. Dans le cas des échantillons sous forme de pâte ou très visqueux, une fraction de l'échantillon à analyser a été introduit à température ambiante au centre d'une rondelle de métal fixée sur une plaque à l'aide de film Kapton adhésif (Figure II-4). Les échantillons de matière grasse analysés en température ont été portés au-dessus de leur température de fusion de manière à pouvoir être pipetés dans un capillaire en verre (\varnothing 2mm). Avant d'entamer une série de mesures, une mesure à vide a été effectuée avec le système d'échantillonnage considéré (capillaire vide ou pastille vide avec Kapton) afin de soustraire leur contribution au signal de l'échantillon.

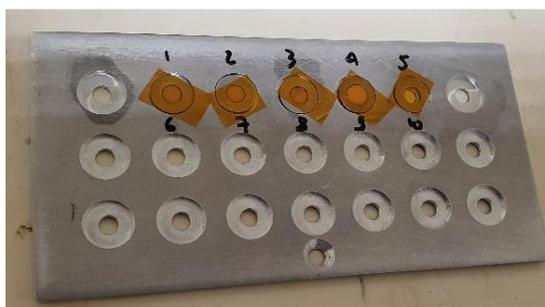


Figure II-4. Echantillonnage des produits pâte ou visqueux sous forme de pastilles.

La régulation en température d'un système d'échantillon en capillaire a été assurée par un système Linkam alimenté en azote liquide. Selon le type d'échantillon, le parcours de refroidissement considéré ou la disponibilité de l'appareil, le temps de comptage du détecteur peut varier (cf. Tableau II-5).

Tableau II-5. Temps de comptage du détecteur pour chaque condition de mesure en SAXS et WAXS.

Conditions	Temps de comptage (sec)
Parcours refroidissement lent (Chapitre IV)	120 sec
Parcours refroidissement intermédiaire (Chapitre IV)	600 sec
Parcours refroidissement rapide (Chapitre IV)	60 sec
Echantillons vieillissement Plumpy'Nut (T_{amb}) (Chapitre V)	7200 sec
Echantillons mélanges de MP (T_{amb}) (Chapitre III)	3600 sec

La distance détecteur-échantillon en SAXS était de 114 cm et de 30 cm pour les mesures WAXS.

Les trois profils de refroidissement considérés dans ce manuscrit sont détaillés dans le tableau II-6.

Tableau II-6. Détail des rampes en température considérées.

Rampe	1 ^{er} temps	2 nd temps	Durée et fréquence des paliers
Rapide	80°C → 40°C sans paliers (5°C/min)	40°C → -15°C avec paliers	2 min tous les 1°C
Intermédiaire	80 → -15°C avec paliers (5°C/min entre les paliers)		12 min tous les 5°C
Lente	80°C → 40°C sans paliers (5°C/min)	40°C → -15°C avec paliers	12 min tous les 1°C

Les paliers ont été introduit pour des besoins expérimentaux lors de l'analyse par méthode SAXS/WAXS. Il s'agissait de stabiliser la température avant et pendant la mesure. À vitesse rapide, nous avons considéré 1 min de stabilisation en température suivi d'un temps d'acquisition de 1 min. À vitesse intermédiaire et lente, chaque palier consiste à 10 min de stabilisation en température et un temps d'acquisition de 2 min. Aucun palier n'a été introduit entre 80°C et 40°C au cours des rampes lente et rapide afin d'optimiser la quantité d'azote liquide disponible au refroidissement.

Un retour à 30°C après la cristallisation des échantillons suivant un parcours de refroidissement « lent » a été effectué. Ainsi, après refroidissement, une analyse SAXS a été effectuée tous les 5°C (paliers de 12min), de -15°C à +30°C (vitesse moyenne de 0,3°C/min). Le choix de la température de

30°C a été fait au regard de la température maximale relevée dans la zone de stockage en sortie de production sur le site de Malaunay (cf. Figure III-11, Chapitre III).

C. Microscopie optique

Les clichés de microscopie optique des cristaux de matière grasse ont été obtenus avec le microscope optique Nikon Eclipse LV100 équipé de filtres polarisants réglés en position croisée à 90°. Une platine régulée en température par un système Linkam alimenté en azote permet l'observation de la formation de cristaux au cours d'un refroidissement. Une petite quantité d'échantillon de matière grasse est alors déposée à température ambiante au sein d'un creuset en verre et recouvert d'une fine lamelle de verre circulaire de 6 mm de diamètre. Les clichés sont mis en forme avec le logiciel associé au microscope NIS Elements. En complément, un logiciel de traitement d'images ImageJ a pu être utilisé pour le calcul de rayons des cristaux ou comptage de cristaux par unité de surface. Les profils de refroidissements suivis sont identiques à ceux appliqués lors des analyses de diffusion des rayons X (cf. détail des rampes dans le tableau II-6). Les mesures ont été répétées deux fois pour vérification.

D. Granulométrie laser

Les analyses de granulométrie laser ont été effectuées par le laboratoire SD Tech (Alès) à l'aide de l'appareil Mastersizer 3000 du fournisseur Malvern. Le module HydroMV2000 (fusée) a été utilisé pour la dispersion de l'échantillon. L'analyse granulométrique par diffraction laser permet d'accéder à la distribution des tailles de particules présentes dans un échantillon composé de poudres. Cette technique enregistre la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse l'échantillon. Les propriétés optiques des échantillons ont été déterminées par le logiciel de l'appareil qui s'appuie sur la théorie de Mie⁶. Ainsi l'indice de réfraction des échantillons est de 1,52 et l'indice d'absorption de 0,1. La configuration de l'appareil utilisé pour ces mesures permet d'accéder à une large gamme de tailles de particules allant de 20 nm à 3000 µm.

Avant analyse, l'échantillon en sachet a été malaxé puis un prélèvement a été dispersé dans de l'huile de tournesol à 60°C suivant une vitesse d'agitation de 2000 rpm. Pour une même référence, la mesure a été effectuée deux fois (1 mesure = 1 sachet).

IV. Analyses des propriétés mécaniques

A. Analyse rhéologique : Evaluation des modules G' , G'' et de la viscosité η^*

Le rhéomètre utilisé pour les analyses rhéologiques est le modèle Haake Mars 40 du fournisseur Thermo Scientific. L'appareil est piloté par le logiciel Rheowin Job et les résultats traités avec le logiciel de traitement de données Rheowin Data. La géométrie utilisée est de type plateau parallèle plan-plan striée (modèle P35/Ti/SE) de diamètre 35 mm. Ce type de géométrie convient pour la gamme d'échantillons analysés pouvant contenir des particules solides. D'autre part, certaines analyses étant effectuées en température, ce type de géométrie striée permet d'éviter le glissement de l'échantillon à la surface lorsque ce dernier cristallise et se durcit. Un entrefer de 1 mm est adapté dans le cadre des analyses présentées dans ce manuscrit. La régulation en température est opérée grâce à un

⁶ La théorie de Mie considère concerne la diffusion d'une onde électromagnétique par une particule de forme sphérique homogène dont le rayon est du même ordre de grandeur que l'onde incidente.

système Pelletier (modèle TM-PE-P HAAKE HX1A) avec de l'eau distillée comme liquide de refroidissement. La gamme de températures pouvant être balayée est comprise entre +5°C et +80°C. Seule la partie inférieure et fixe de la géométrie est réglée en température. Une étape isotherme de 300 sec a été considérée avant mesure, afin de permettre à l'échantillon de s'équilibrer en température.

Dans le cadre de ces travaux, les mesures rhéologiques ont été effectuées en oscillation. Nous rappelons ici quelques notions de base. Un échantillon subit des oscillations à contrainte ou déformation imposée (i.e. contrainte ou déformation maximum) à fréquence donnée (Figure II-5).

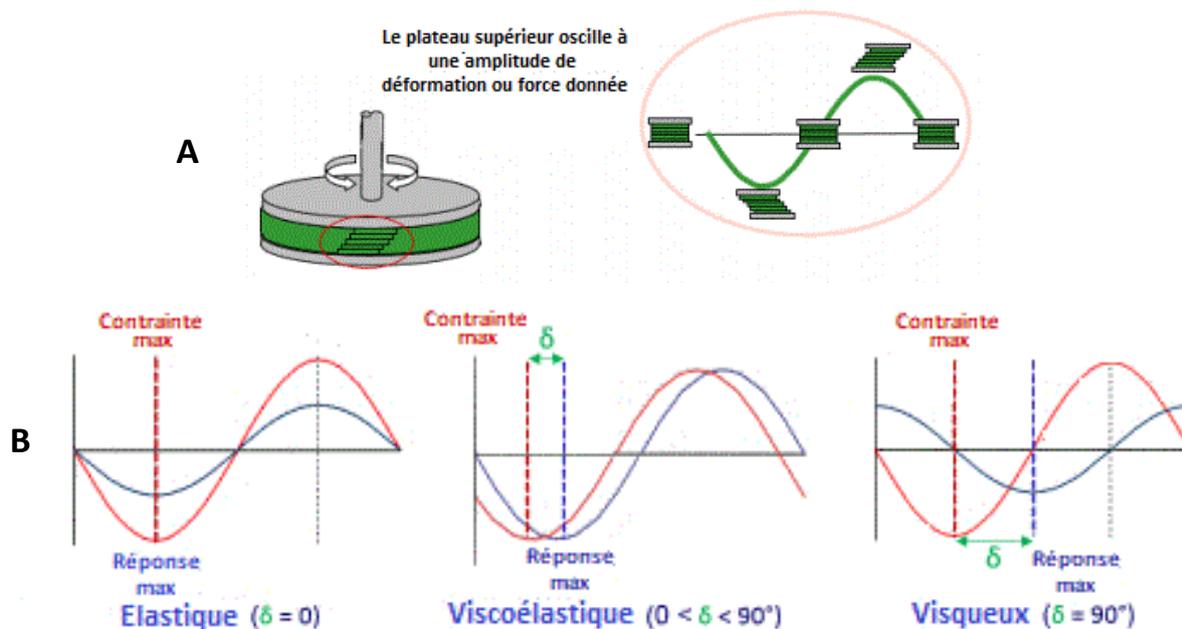


Figure II-5. (A) Illustration d'un échantillon chargé entre les plaques parallèles de la géométrie de mesure subissant un mouvement d'oscillations de petites amplitudes (contrainte sinusoïdale) ; (B) Relations entre la sollicitation (courbe rouge) et la réponse (courbe bleue) pour un matériau purement élastique (solide idéal), purement visqueux (liquide idéal) et viscoélastique ⁷

La résistance du matériau subissant cette sollicitation donne une indication sur sa capacité à emmagasiner l'énergie. Cela permet d'accéder à ses propriétés mécaniques et ainsi au type de structure en présence. On définit la contribution élastique par le module G' (aussi appelé module de conservation) et la contribution visqueuse par le module G'' (également appelé module de perte). Ces deux termes sont reliés par la relation suivante :

$$G^* = G' + iG'' \quad [II.5]$$

Avec : G^* le module de rigidité du matériau [Pa] ; G' le module élastique [Pa] ; G'' le module visqueux [Pa].

On définit alors la viscosité η^* du matériau :

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad [II.6]$$

Avec : η^* la viscosité complexe [Pa.s] ; ω la fréquence angulaire [rad]

⁷ Source : <https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/WP160620BasicIntroRheology.pdf>

Le protocole utilisé pour les analyses rhéologiques présentées dans ce manuscrit consiste en un balayage en température de 80°C à 5°C, à taux de déformation $\dot{\gamma}$ fixé à 0,003% et fréquence de 1 Hz. Une analyse préalable a permis de déterminer la zone de linéarité des propriétés viscoélastique (LVR pour Linear Viscoelastic Region)⁸. Un balayage en températures a été effectué en considérant les parcours de refroidissement présentés dans le tableau II-6. L'évolution des modules G' , G'' (Pa) et la viscosité η (Pa.s) a été exploitée dans la gamme de températures étudiée. Un point de mesure a été enregistré à la fin de chaque palier isotherme. Les résultats rhéologiques présentés dans ce manuscrit sont le résultat de 3 répétitions (minimum).

B. Test d'indentation : Evaluation de la fermeté

Un test d'indentation est utilisé pour déterminer les paramètres relatifs à la texture des produits. Le type de sonde utilisé doit être adapté aux propriétés que l'utilisateur cherche à évaluer. Dans le cas de ces travaux le matériel utilisé est l'analyseur de texture TA.XT *Plus* de la marque Stable Micro System. La sonde utilisée (module HDP/SR) est de forme conique (cf. Figure II-6-B) et permet d'évaluer la « tartinabilité » ou « étalabilité » des produits (traduction de « spreadability »). Le capteur de force utilisé est limité à 50 N. Avant utilisation, l'appareil est calibré en force à l'aide d'un poids de 1 Kg.

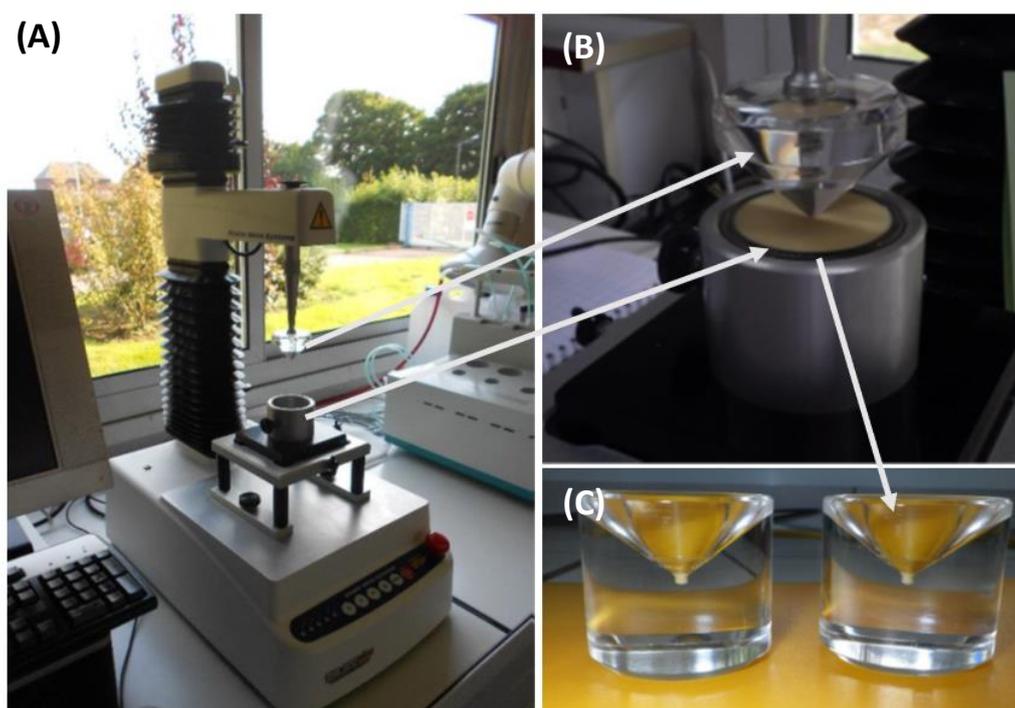


Figure II-6. (A) Analyseur de texture TA.XT *Plus*, (B) Sonde conique en *Perspex*® avec un angle d'inclinaison de 45° et (C) moules coniques en *Perspex*® d'angle d'inclinaison égal à 45°, contenant un échantillon de produit Plumpy'Nut®.

Dans le cadre de cette étude, les échantillons se trouvent conditionnés en sachets. Les sachets sont déposés environ 24h avant mesure dans la salle d'analyse, contrôlée en température à 20°C ± 1°C. Ce dernier point est important car il permet d'assurer une homogénéité de la température des échantillons.

⁸ Dans la zone LVR, les contraintes appliquées sont insuffisantes pour provoquer une rupture structurelle (élasticité) et permet alors d'investiguer les propriétés microstructurales du matériau.

Avant analyse, les échantillons doivent être mis en forme. Une première étape consiste à les malaxer 40 secondes à la main et cela pour deux raisons. Il s'agit tout d'abord d'homogénéiser le produit pouvant avoir subi un déphasage d'huile au cours du stockage. Puis, de se mettre en conditions de consommation où le produit doit être malaxé avant usage. Lors d'une seconde étape, le produit est introduit dans des moules à l'aide d'une spatule, en évitant les bulles d'air, puis lissé en surface de manière à obtenir une surface plane et de hauteur relativement identique entre les échantillons. Le contenu d'un sachet permet de remplir 5 moules. Pour une référence d'échantillon, 15 mesures sont réalisées afin d'évaluer la répétabilité de la mesure. Trois sachets sont alors nécessaires.

La mesure consiste en un aller-retour de la sonde dans le produit à analyser. La contrainte appliquée sur la sonde lorsque cette dernière est au contact du produit est enregistrée. Sa variation peut être représentée selon le temps de la mesure ou selon la distance de pénétration. L'allure de la courbe obtenue dépend alors de plusieurs facteurs : la nature de l'échantillon, la vitesse de pénétration de la sonde et la distance de pénétration dans le produit. Les paramètres de mesure utilisés pour ces travaux sont présentés dans le tableau II-7.

Tableau II-7. Paramètres du protocole de mesure d'indentation ou de « tartinabilité »

Paramètre	Valeur
Distance ou hauteur de la sonde avant mesure	14 mm
Vitesse aller	2 mm.s ⁻¹
Distance de pénétration dans l'échantillon	7 mm
Vitesse retour	2 mm.s ⁻¹

Le type de courbe obtenue après une mesure est présentée sur la figure II-7. De cette courbe, quatre paramètres peuvent être déduits : Fermeté (N), Consistance (N.s), Collant (N) et Adhésion (N.s). La réalisation des mesures et l'exploitation des résultats ont été effectuées via le logiciel Exponent (V. TE32Lite 5.1.1.0).

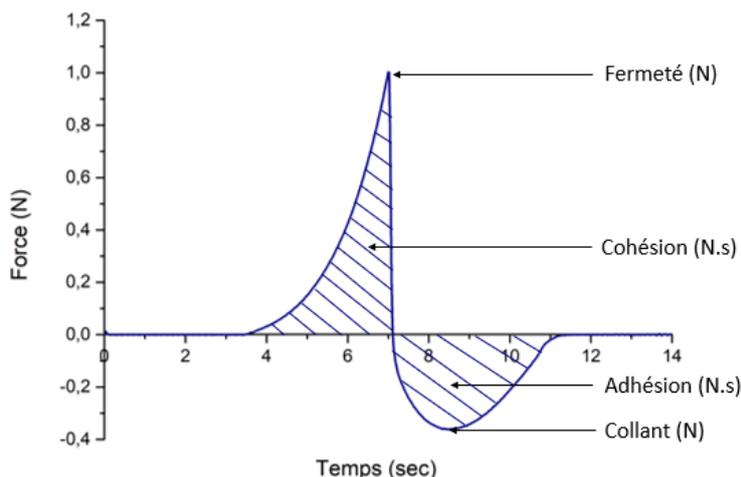


Figure II-7. Courbe obtenue lors d'une mesure d'indentation avec un module conique.

Pour ces travaux, nous avons choisi de limiter l'exploitation de ces analyses aux valeurs de Fermeté.

V. Analyses physico-chimiques

A. Evaluation des propriétés sensorielles : Analyse sensorielle

L'objectif de ce type d'analyse est d'évaluer les propriétés sensorielles d'un produit, à la fois visuelles, gustatives et olfactives. Les critères visuels évalués correspondent principalement au changement de couleur du produit et à la migration d'huile en surface afin de vérifier si le produit subit ou non un déphasage au cours du stockage. Les critères gustatifs font états notamment de la sensation de rance du produit, en lien avec l'oxydation de la matière grasse contenue dans le produit. Enfin, les critères olfactifs évaluent un changement d'odeur lié au vieillissement de la matrice (e.g. odeur de rance). Pour des contrôles de routine tels que dans le cadre d'une étude de stabilité, le nombre de dégustateur est limité à trois personnes (les mêmes pendant toute la durée de l'étude). Afin d'éviter un biais dans les résultats, il est demandé aux juges de ne pas consommer de boissons autres que de l'eau, de ne pas manger ni fumer au moins 1h avant le début de l'analyse. Cette dernière consiste à disposer les échantillons à analyser sur une table recouverte d'un fond uniforme en papier aluminium, juste en sortie de stockage (i.e. étuves réglées à 30 et 40°C ou enceinte climatique régulée à 5°C). Une fois les sachets ouverts à l'aide d'un cutter, une photo est réalisée pour chaque échantillon. Les juges évaluent en premier lieu l'odeur, en second lieu le visuel puis terminent par l'évaluation du goût. La note finale résulte de la moyenne des notes données par les trois juges. Les échantillons ont été analysés dans le même ordre pendant toute la durée de l'étude.

B. Analyse de couleur

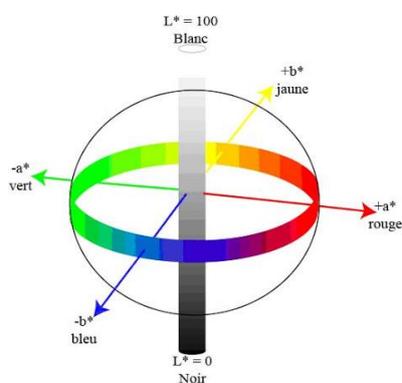


Figure II-8. Espace chromatique L*a*b*

La couleur des échantillons a été évaluée grâce au colorimètre CR-410 du fournisseur Konica Minolta. Les résultats obtenus sont exprimés dans l'espace chromatique L*a*b, représenté sur la figure II-8. L'axe vertical L correspond à la luminance, exprimée en pourcentage (0 pour le noir à 100 pour le blanc). Les axes « a » et « b » représentent deux gammes de couleurs allant respectivement du vert au rouge et du bleu au jaune, axes bornés par des valeurs allant de -120 à +120.

Avant mesure, l'échantillon contenu dans le sachet est malaxé pendant environ 20 sec afin de rendre le produit uniforme. Le sachet est ensuite incisé dans sa longueur afin d'accéder à une large surface d'échantillon et placer ainsi le capteur du colorimètre à son contact. Les résultats de colorimétrie sont exprimés selon les 3 paramètres notés L, a et b. La mesure a été répétée 2 fois pour un même échantillon (1 mesure = 1 sachet de produit).

C. Analyse de l'activité de l'eau a_w

L'activité de l'eau est égale à la pression partielle de vapeur d'eau P d'un produit humide divisée par la pression de vapeur saturante de l'eau pure P_0 à la même température :

$$A_w = \frac{P}{P_0}$$

Pour analyser l'activité de l'eau, le matériel utilisé est un Aw mètre HygroLab C1 du fournisseur Rotronic muni de deux enceintes de mesures. L'appareil est calibré à l'aide de standards aux valeurs d' a_w connues. La mise en forme des échantillons avant analyse consiste en un malaxage des sachets pendant environ 20 sec. Une noisette de produit est ensuite déposée dans des coupelles en aluminium. Le produit est lissé à l'aide d'une spatule afin de recouvrir la totalité de la surface du fond de la coupelle. Ces dernières sont déposées dans les deux enceintes fermées par les capteurs de mesure constitués de sondes thermo- (Pt 100 1/3 DIN) et hygrométriques (ROTRONIC HYGROMER® WA-1). Le logiciel HW4 associé à l'appareil de mesure effectue le calcul d' a_w selon la méthode de point de rosée (ou Dew point). Pour chaque analyse, la valeur d' a_w obtenue est donnée avec la température enregistrée dans les enceintes de mesure (l'activité de l'eau dépend de la température). La mesure a été répétée 2 fois pour un même échantillon (1 mesure = 1 sachet de produit).

D. Analyse de la quantité de furosine

L'analyse de la quantité de furosine (ϵ -N-2-furoylmethyl-L-lysine) dans nos échantillons a été sous-traitée par le laboratoire UpSciences (Saint Nolff). Les données expérimentales utilisées par ce laboratoire sont confidentielles. Les informations transmises sur la méthode utilisée sont par conséquent très limitées. La méthode interne utilisée a pour référence FURO 17. Cette méthode est issue de la norme ISO 18329:2004 Lait et produits laitiers - Détermination de la teneur en furosine - Méthode par chromatographie liquide à haute performance en phase inverse par paire d'ions (10). Le principe de la méthode interne est : hydrolyse d'une prise d'essai dans l'acide chlorhydrique à chaud pendant 20h, filtration, dilution, et évaporation d'une partie aliquote de l'hydrolysate ; récupération par un tampon de dilution, et dosage par chromatographie liquide sur résine échangeuse d'ions ; détection à 570 nm du complexe coloré formé par réaction avec la ninhydrine. Le résultat est donné en mg de furosine par kg de protéines. La mesure a été effectuée une fois et l'écart-type associé est donné par le laboratoire.

E. Evaluation de l'état d'oxydation de la matière grasse du produit : détermination du taux d'anisidine et de peroxyde

Les analyses permettant la détermination des taux de **p-anisidine** (4-Methoxyaniline) et de **peroxyde** dans nos échantillons ont été sous-traitées par le laboratoire externe (Alpa Chimie). La détermination de l'indice de peroxyde a été effectuée selon la norme ISO 3960 (11) et consiste à mesurer la quantité d'oxygène chimiquement lié à une huile ou un corps gras sous forme de peroxydes, en particulier d'hydroperoxydes. La détermination de l'indice d'anisidine a été effectuée selon la norme NF EN ISO 6885 (12) et consiste en une quantification des composés aldéhydiques présents dans le corps gras analysé. Avant analyse, une extraction de la matière grasse à froid à l'hexane ou éther de pétrole est appliquée directement sur les produits reçus. Les mesures ont été effectuées une fois et les écarts-type associés sont donnés par le laboratoire.

VI. Références

1. Vuillequez A. Stabilité physique de mélanges complexes à caractère cristallin et amorphe : application à l'huile de palme et à la poudre de lait [Thèse de doctorat en Physique]. Université de Rouen; 2010.
2. Márquez AL, Pérez MP, Wagner JR. Solid Fat Content Estimation by Differential Scanning Calorimetry: Prior Treatment and Proposed Correction. *J Am Oil Chem Soc.* 2013;90(4):467-73.
3. Santana A, Fernández X, Larrayoz MA, Recasens F. Vegetable fat hydrogenation in supercritical-fluid solvents: Melting behavior analysis by DSC and NMR. *J Supercrit Fluids.* 2008;46(3):322-8.
4. Lafontaine A. Développement et validation d'un prototype de diffractomètre à Rayons X in situ sur poudre. [These de doctorat en Chimie des Matériaux]. Université de Rouen; 2009.
5. Castellani R. Caractérisation rhéologique et structurale de gels colloïdaux utilisés pour la décontamination nucléaire [Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et des Produits]. Université de Lorraine; 2013.
6. Taché O, Rouzière S, Joly P, Amara M, Fleury B, Thill A, et al. MOMAC: a SAXS/WAXS laboratory instrument dedicated to nanomaterials. *J Appl Crystallogr.* 2016;49(5):1624-31.
7. Zemb T, Taché O, Né F, Spalla O. Improving sensitivity of a small angle x-ray scattering camera with pinhole collimation using separated optical elements. *Rev Sci Instrum.* 2003;74(4):2456
8. Lindner P, Zemb T. Neutrons, X-rays, and light: scattering methods applied to soft condensed matter. First edition. Amsterdam; Boston: Elsevier; 2002.
9. Acevedo NC, Marangoni AG. Characterization of the nanoscale in triacylglycerol crystal networks. *Cryst Growth Des.* 2010;10(8):3327-33.
10. ISO 18329:2004, Milk and milk products — Determination of furosine content — Ion-pair reverse-phase high-performance liquid chromatography method [Internet]. 2004. Disponible sur: <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:18329:ed-1:v1:en>
11. ISO 3960:2017, Corps gras d'origines animale et végétale — Détermination de l'indice de peroxyde — Détermination avec point d'arrêt iodométrique [Internet]. 2017. Disponible sur: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:3960:ed-5:v1:fr>
12. ISO 6885:2016, Corps gras d'origines animale et végétale — Détermination de l'indice d'anisidine [Internet]. 2006. Disponible sur: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:6885:ed-4:v1:fr>

CHAPITRE III

ETUDE PRELIMINAIRE : CARACTERISATION DU PRODUIT PLUMPY'NUT®

I.	Caractérisation du produit Plumpy'Nut® : impact de la composition sur la structure et le comportement en température du produit	56
A.	Caractérisation de la fraction lipidique	56
B.	Caractérisation des éléments solides ajoutés dans la composition (poudres)	59
C.	Utilisation de la diffusion de rayons X pour caractériser la structure du produit Plumpy'Nut®	62
1.	Détermination du rôle des composants de la fraction lipidique dans la signature SAXS du produit Plumpy'Nut®	64
2.	Détermination du rôle des différentes poudres dans la signature SAXS du produit Plumpy'Nut®	65
II.	Conditions de mise en œuvre et de stockage	66
A.	Procédé de fabrication	66
B.	Conditions de stockage	67
C.	Plan d'échantillonnage et nomenclature	68
III.	Conclusion.....	71
IV.	Références	72

I. Caractérisation du produit Plumpy'Nut® : impact de la composition sur la structure et le comportement en température du produit

La composition de référence considérée dans cette étude correspond à la recette en vigueur au démarrage de l'étude en 2018. La composition de Plumpy'Nut® est détaillée dans la partie I du chapitre « Techniques expérimentales » de ce manuscrit.

A. Caractérisation de la fraction lipidique

La figure III-1 présente les courbes calorimétriques⁹ obtenues pour les différents éléments de la fraction lipidique : huile de colza, pâte d'arachide, huile de palme et le « stabilisant ». La figure III-1-A correspond au refroidissement à 5°C/min depuis l'état fondu des composants. La figure III-1-B correspond au chauffage à 5°C/min effectué juste après le refroidissement.

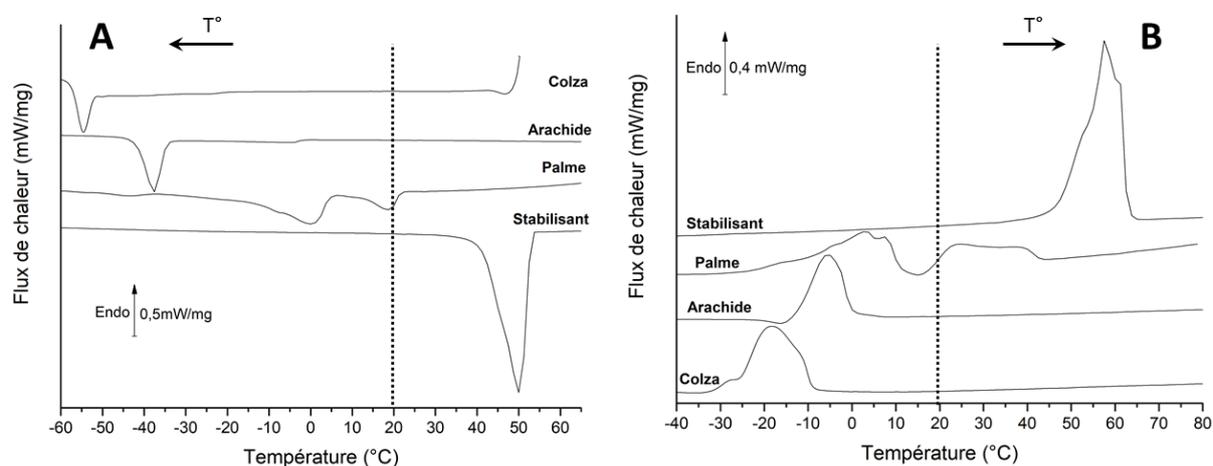


Figure III-1. Comportement en température des constituants de la fraction lipidique du produit Plumpy'Nut® après suppression de l'histoire thermique (A) à la cristallisation pour une vitesse de refroidissement de 5°C/min et, (B) à la fusion pour une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les lignes en pointillées sont utilisés comme guides de lecture.

Lors du refroidissement, l'ensemble des composants montre des pics exothermiques traduisant un phénomène de cristallisation. Pour le stabilisant, l'arachide et le colza, un seul pic est observé. Pour l'huile de palme, au moins deux transitions sont visibles. Dans ces conditions de refroidissement, le stabilisant cristallise donc autour de 50°C, l'huile de palme autour de 20°C, l'arachide à plus basse température soit -40°C et l'huile de colza autour de -55°C.

Lors du chauffage, l'huile de colza, l'arachide, l'huile de palme et le stabilisant présentent des pics endothermiques de fusion. L'huile de palme présente un signal complexe, qui sera analysé plus en détail par la suite. Pour l'arachide, un seul évènement est observé autour de -10°C. L'huile de colza présente un pic principal autour de -20°C et deux épaulements : un premier à -28°C et un second autour de -12°C. Le stabilisant quant à lui présente un pic de fusion entre 50 et 65°C et présente

⁹ L'analyse calorimétrique différentielle (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer les échanges de chaleurs entre un échantillon et une référence lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température. Cette technique est présentée plus en détail dans le chapitre II. Les conditions expérimentales mises en œuvre y seront également présentées.

également deux épaulements situés respectivement autour de 52°C et 60°C. Aucun de ces produits excepté l'arachide, ne présente une fusion simple, montrant l'existence de phases cristallines hétérogène.

Ces observations ne sont pas surprenantes compte tenu des compositions en acides gras des ingrédients testés (tableau II-2, Chapitre II).

La figure III-2 donne la signature calorimétrique obtenue pour le produit Plumpy'Nut®.

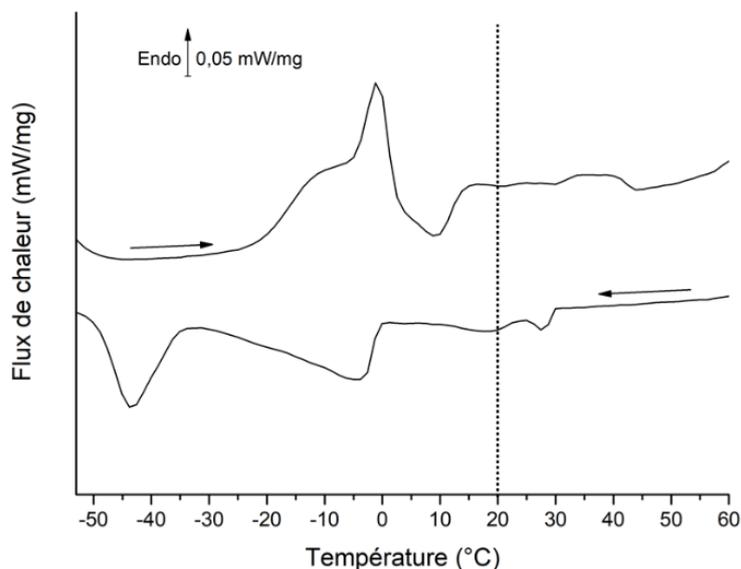


Figure III-2. Profil thermique du produit Plumpy'Nut® au chauffage et au refroidissement à vitesse de 5°C/min, après suppression de l'histoire thermique. La ligne en pointillée est utilisée comme guide de lecture.

Les signaux obtenus que ce soit lors du refroidissement ou du chauffage sont excessivement compliqués. Ils montrent des successions de phénomènes endothermiques, peut être couplés à des phénomènes exothermiques, sur un large domaine de température. Néanmoins, le signal se rapproche de la signature de l'huile de palme. Sur cette figure, une ligne pointillée a été ajoutée comme repère donnant une température dite d'usage $T_u=20^\circ\text{C}$. Compte tenu des résultats présentés sur la figure III-1, à cette température, l'huile de colza et l'huile d'arachides sont liquides, le stabilisant est encore en phase solide et l'huile de palme, quant à elle, est constituée d'une partie liquide et d'une partie encore solide.

Afin de tenter d'identifier la contribution de chacun des éléments constituant Plumpy'Nut®, nous avons reconstruit les signaux en partant de l'huile de palme et en ajoutant dans les proportions du produit, les éléments les uns après les autres. Ainsi, la figure III-3 montre le signal calorimétrique pour l'huile de palme, le mélange huile de palme-huile de colza, le mélange huile de palme-stabilisant, le mélange huile de palme-huile de colza-stabilisant (MG), et enfin, le mélange huile de palme-huile de colza-stabilisant-arachides (MG-A) qui correspond donc à la composition de la fraction lipidique.

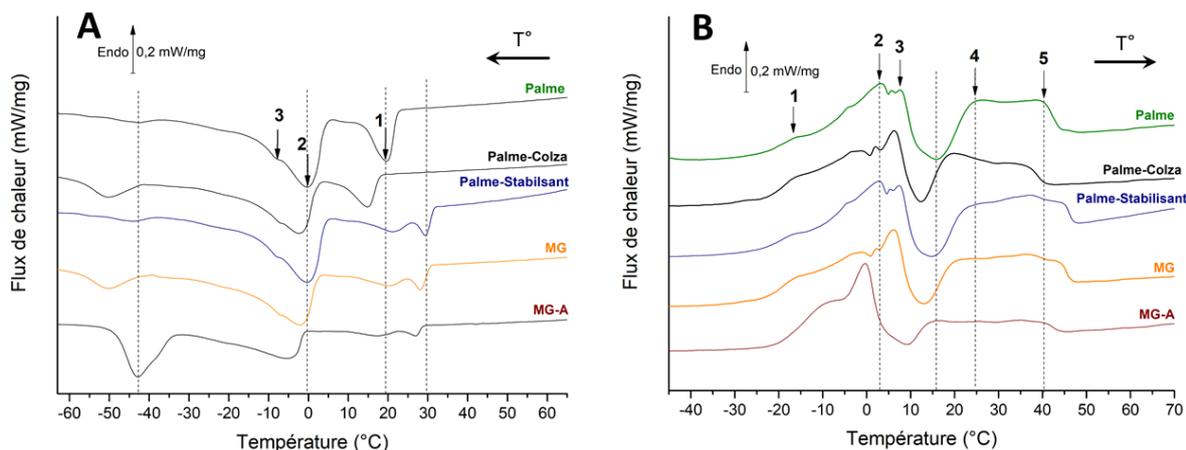


Figure III-3. Comportement en température de la fraction lipidique après suppression de l'histoire thermique (A) à la cristallisation pour une vitesse de refroidissement de 5°C/min et (B) à la fusion pour une vitesse de chauffe de 5°C/min. Le terme « MG » correspond au mélange Palme-Colza-Stabilisant. Le terme MG-A correspond au mélange MG-Arachide. Les lignes en pointillées sont utilisés comme guides de lecture.

L'**huile de palme** présente comme caractéristique de fondre sur une large plage de température. Sur cette plage, deux zones sont distinguables : une première zone de -30°C à 15°C et une seconde de 15°C à 45°C. Les signatures thermiques de l'huile de palme et de ses deux fractions ont été largement étudiées dans les travaux d'Anaïs Vuillequez (1). La fraction à basse température est composée majoritairement d'acide gras insaturés (appelée fraction oléine), tandis que la fraction à haute température est constituée principalement d'acides gras saturés (appelée fraction stéarine). À la fonte de cette huile, trois événements s'enchaînent : fusion de la fraction oléine (de -30°C à 10°C), précipitation d'une phase métastable (de 10°C à 20°C) puis, fusion de la fraction stéarine et de cette phase précipitée (de 20°C à 45°C). Ce comportement est très dépendant de la vitesse de refroidissement. Pour des vitesses de refroidissement inférieures à 3°C/min, l'exotherme lié à cette précipitation n'est plus observé (1). Le profil thermique de l'huile de palme a également été étudié par Che Man et al. (2). Ils y associent les événements à la fusion (5°C/min) et à la cristallisation (5°C/min) aux différentes formes polymorphiques (signifiés par des flèches numérotées sur la figure III-3). Ainsi, fondent en premier lieu les formes β_2' et α (flèches 2 et 3) puis les formes β_2' et β_1 (flèches 4 et 5). Au refroidissement, les formes β_1' (flèche 1) puis α (flèche 2) cristallisent avant la forme β_2' (flèche 3). D'autre part, l'impact de la composition en triglycérides de l'huile de palme sur sa signature thermique a été approfondi par Braipson-Danthine et Gibon (3). Les « pics » endothermiques seraient liés aux triglycérides de type SUU pour 1 et 2, SUS pour 3, SUU pour 4 et SSS pour 5.

L'ajout de **l'huile de colza** a pour effet de décaler vers les basses températures la seconde zone de fusion et les températures de cristallisation (figure III-3 B). Cela s'explique par la composition de l'huile de colza majoritairement composée d'acides gras insaturés (>90%) dont la température de fusion est inférieure à la fusion d'acides gras saturés.

Le **stabilisant** étant présent en très faible proportions, le pic de fusion qui lui est associé n'est pas détecté. Cependant, son action est bien visible. Il se manifeste par une modification du profil de fusion de l'huile de palme (augmentation de 10°C), sans impacter de façon notable la première zone à basse température. D'autre part, un des effets majeurs de cet élément est de modifier le comportement à la cristallisation de l'huile de palme en décalant le premier événement de 10°C (30°C au lieu de 20°C). La composition en acides gras de ce constituant est confidentielle, cependant nous pouvons rappeler que

cet ingrédient est composé majoritairement de matières grasses totalement hydrogénées. Ces dernières ont pour intérêt d'être saturées en hydrogène et de présenter des températures de fusion plus élevées que ces mêmes matières grasses non-hydrogénées, en plus de cristalliser facilement. Cette dernière propriété lui confère le rôle de promoteur de la cristallisation.

On retrouve les effets combinés de ces trois éléments pour la composition Palme-Colza-Stabilisant (MG).

Enfin, l'ajout de la **pâte d'arachide**, majoritairement composée d'acides gras insaturés modifie le comportement à très basse température du mélange Palme-Colza-Stabilisant. À la fusion, l'impact principal de son ajout consiste à modifier le profil de fusion de la première fraction ($T_f < 10^\circ\text{C}$) et de décaler l'ensemble des événements thermiques enregistrés au chauffage de $\approx 5^\circ\text{C}$ vers les basses températures. À la cristallisation, un événement à -35°C est accentué et correspond à la cristallisation de la pâte d'arachide comme constaté sur la figure III-1.

B. Caractérisation des éléments solides ajoutés dans la composition (poudres)

L'analyse calorimétrique des poudres laitières est présentée sur la figure III-4.

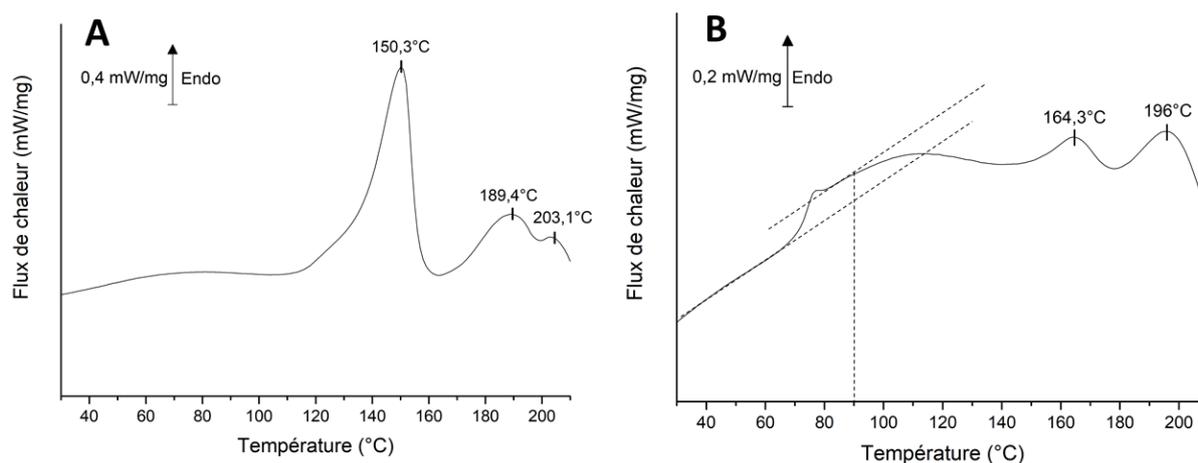


Figure III-4. Analyse thermique des poudres laitières dans la gamme de température d'utilisation et au-delà, à la vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$: (A) Lactosérum et (B) Poudre de lait écrémé. Les droites parallèles en pointillées mettent en évidence le saut endothermique visible autour de 70°C . La droite verticale pointillée indique la température de début du décrochement de la ligne de base.

Dans le cas de la **poudre de lait écrémé**, un saut endothermique est visible autour de 70°C . Il s'agit de la transition vitreuse (T_g pour « glass transition ») du lactose. Sa température est très dépendante de l'humidité contenue dans l'échantillon (4)(5). Le lactose est donc, à température ambiante, dans un état vitreux qui se caractérise par une absence d'ordre cristallin, un excès d'énergie configurationnelle et donc un état hors équilibre thermodynamique. Une conséquence importante de cet état est qu'il va au cours du temps vouloir atteindre un état d'énergie minimum. Il sera donc sujet au vieillissement physique (6). Plus la température de stockage se rapprochera de la température de T_g , plus le vieillissement sera accéléré. La conséquence du vieillissement sera une diminution du volume libre et donc une densification progressive du réseau vitreux. Notons que pour le lactosérum, celui-ci étant complètement cristallin, il n'y a pas de transition vitreuse et le vieillissement physique n'est pas un

phénomène à prendre en compte. La structure cristalline alors adoptée par le lactose est détaillée dans la discussion associée à la figure III-5. A plus haute température, vers 90-100°C, un décrochement de la ligne de base est observé. Il peut être associé à une perte de masse liée à l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon et à la dégradation du matériau. En effet, les protéines sériques (les caséines étant non structurées) contenues dans la poudre de lait subissent sous l'effet de la chaleur une dénaturation (perte de la conformation tridimensionnelle de la protéine par dépliement partiel ou totale de la chaîne polypeptidique) (7). Les pics endothermiques détectés à partir de $\approx 120^\circ\text{C}$ correspondent à une agrégation des protéines entraînée par une dénaturation irréversible de ces dernières (8) dans un milieu à très faible teneur en eau. L'eau joue un rôle important sur la conformation des protéines et sur leurs propriétés physico-chimique (9). La température de dénaturation varie selon la quantité d'eau disponible dans le milieu. Ainsi, une augmentation de la quantité d'eau disponible entraîne une diminution de la température de dénaturation des protéines (10).

Le **sucre** ne se dégrade qu'à partir de 180°C dans un environnement sec. Le **complexe de vitamines et de minéraux** se dégrade avec la température. Les vitamines étant les plus sensibles à la chaleur.

La figure III-5, présente les spectres obtenus par diffraction de rayons X (DRX)¹⁰ sur les différentes poudres.

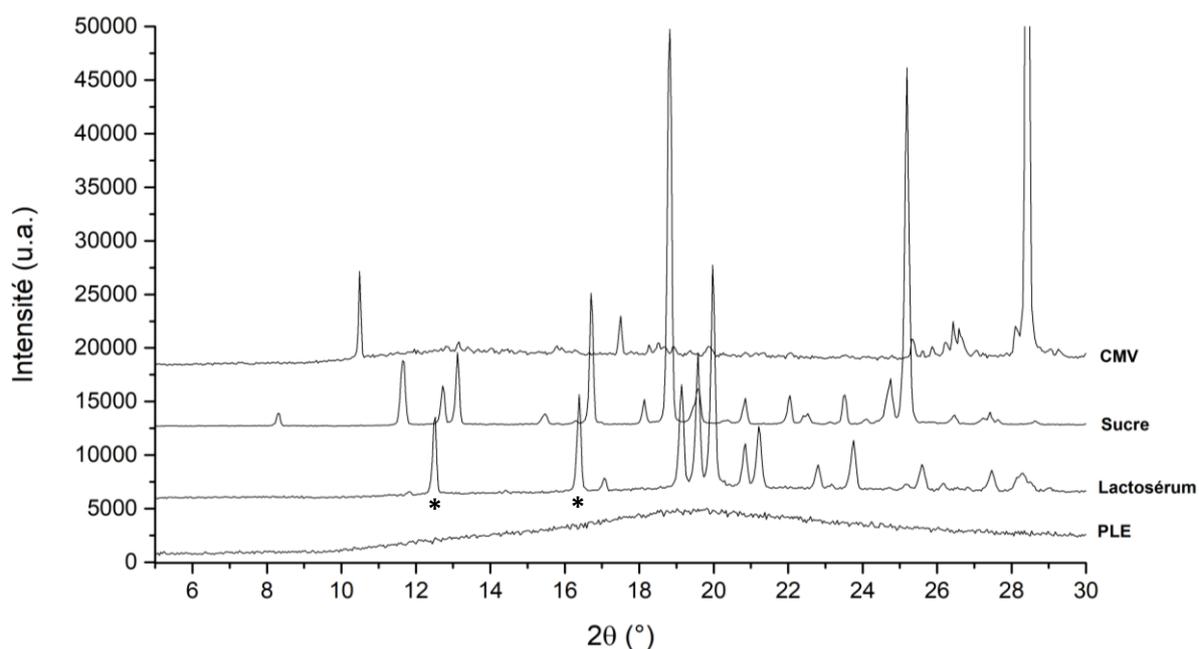


Figure III-5. Analyse DRX des poudres contenues dans le produit Plumpy'Nut®

Le **CMV** présente un caractère cristallin du fait de la présence de cristaux de sels minéraux dans sa composition.

¹⁰ La diffraction de rayons X (ou DRX) sur poudre permet de déterminer les positions des plans cristallins par une série de pics caractéristiques. Pour les matériaux amorphes ou semi-cristallin, un halo de diffusion est observé. Les spectres représentent une intensité de signal en fonction de la position 2θ exprimée en degré et correspond à l'angle d'incidence du rayon X envoyé sur l'échantillon. La technique expérimentale et le protocole utilisé pour obtenir ces spectres sont détaillés dans le chapitre II.

Le lactose présent dans le **lactosérum** est de nature cristalline (présente de nombreux pics de diffraction), à contrario de la poudre de lait comme abordé précédemment (seul un halo de diffusion est observé). Cette différence vient du type de traitement utilisé pour la mise en œuvre de ces poudres laitières : combinaison de la température appliquée et de l'activité de l'eau a_w de la poudre (11). Il existe quatre formes cristallines du lactose : α -lactose monohydraté ($L\alpha.H_2O$), β -lactose anhydre ($L\beta$), α -lactose anhydre stable et α -lactose anhydre hygroscopique instable (12). Dans un même lot, il est possible que deux formes coexistent. La forme $L\alpha.H_2O$ se traduit par la présence de pics de diffraction aux angles $2\theta=16,4^\circ$ et $2\theta=12,5^\circ$ tandis que la forme $L\beta$ est identifiable par un pic $2\theta=10,4$ et $2\theta=23^\circ$. Pour un mélange, les trois pics de diffraction sont détectables (13). Ainsi, la poudre analysée en figure III-5 se trouve sous la forme $L\alpha.H_2O$ (astérisques aux positions $2\theta=16,4^\circ$ et $2\theta=12,5^\circ$).

Enfin, le **sucre** (saccharose) cristallise dans le système cristallin monoclinique selon le groupe d'espace $P2_1$ avec les paramètres cristallins $a = 1,086$ nm, $b = 0,870$ nm, $c = 0,776$ nm et $\beta = 102,94^\circ$ (14).

Ainsi, les poudres sont pour la plupart de nature cristalline, seule la poudre de lait écrémé présente un caractère amorphe (Figure III-5).

Pour résumer, à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$), le produit Plumpy'Nut® est composé de 3 phases (Figure III-6).

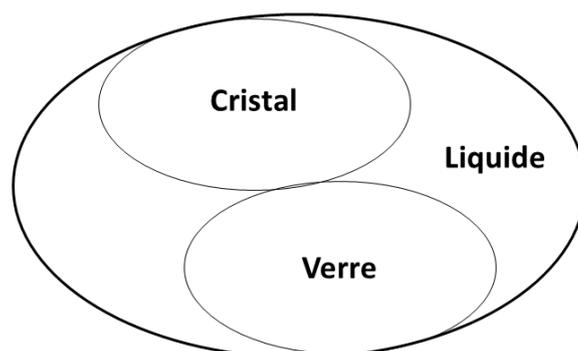


Figure III-6. Représentation simplificatrice du produit Plumpy'Nut® composé de 3 phases à T_{amb} : liquide, cristalline et vitreuse.

Si nous reprenons les signaux caractéristiques du produit Plumpy'Nut® auxquelles nous comparons la signature thermique de la fraction lipidique seule (Figure III-7), nous pouvons conclure que l'ajout des poudres n'engendre pas de modification des signaux au cours du chauffage ou du refroidissement.

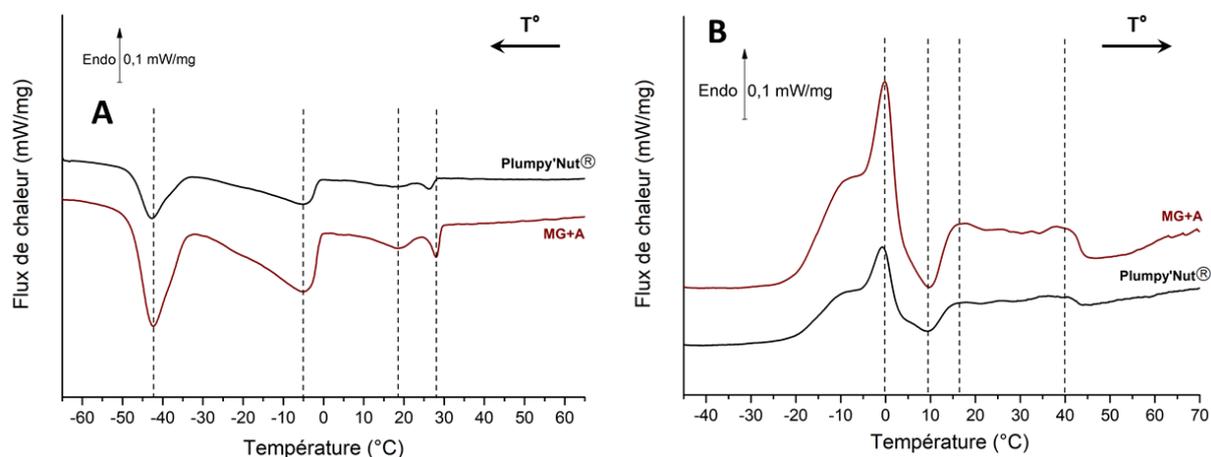


Figure III-7. Comportement en température de la fraction lipidique vs. du produit Plumpy'Nut® après suppression de l'histoire thermique (A) à la cristallisation pour une vitesse de refroidissement de 5°C/min et (B) à la fusion pour une vitesse de chauffe de 5°C/min. Le terme « MG-A » correspond au mélange MG-Arachide, soit à la fraction lipidique. Les lignes en pointillées sont utilisées comme guides de lecture.

Ainsi, la signature thermique du produit Plumpy'Nut® équivaut à la signature thermique de la fraction lipidique.

C. Utilisation de la diffusion de rayons X pour caractériser la structure du produit Plumpy'Nut®

Du fait de la présence de certaines poudres dans le produit fini répondant fortement en DRX, il n'est pas possible d'utiliser simplement la diffraction des rayons X pour étudier l'hypothèse d'un réseau formé par la fraction lipidique. La réponse de cette dernière sera masquée par celle du sucre et du lactosérum. Ce problème est également rencontré en diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS pour Wide-Angle X-Ray Scattering). C'est pour palier à ce problème que nous utiliserons par la suite la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, pour Small-Angle X-Ray Scattering) ¹¹

¹¹ La diffusion de rayons X aux petits angles (ou SAXS pour Small Angle X-Ray Scattering) est une technique permettant d'investiguer la structure d'un matériau multi-phasé, qu'il soit sous forme solide, liquide ou de gel. Cette technique permet d'accéder à des distances allant de 1 à 100 nm. Les spectres obtenus représentent l'intensité du signal en fonction du vecteur de diffusion q (\AA^{-1}). La technique expérimentale et le protocole utilisé pour obtenir ces spectres sont détaillés dans le chapitre II.

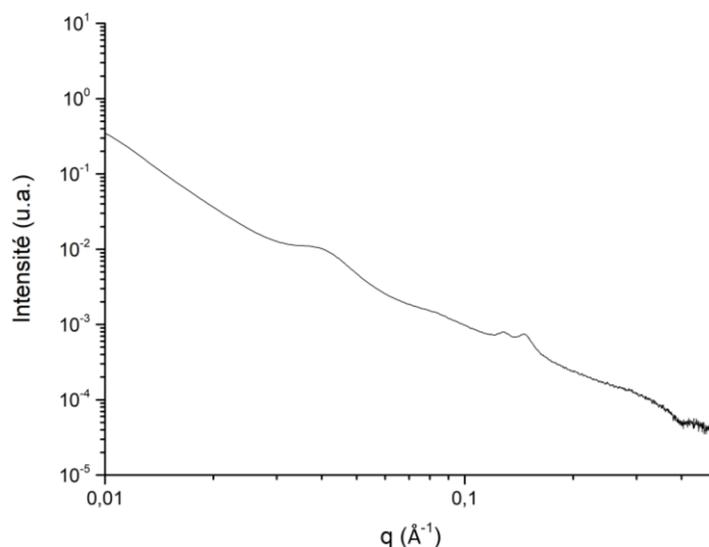


Figure III-8. Analyse SAXS du produit Plumpy'Nut® stocké à température ambiante, 5 jours après fabrication en laboratoire.

La figure III-8 présente le spectre obtenu par analyse SAXS d'un échantillon de produit Plumpy'Nut®. Des signaux de faibles intensités sont visibles autour de $q=0,04\text{Å}^{-1}$ et $q=0,15\text{Å}^{-1}$ avec un double épaulement.

Comme précédemment, afin de comprendre l'origine du signal propre au produit Plumpy'Nut® (Figure III-8), nous avons cherché à le reconstruire en analysant des mélanges simplifiés des composants de la fraction lipidique (Figure III-9) puis en ajoutant les différentes poudres (Figure III-10). Il a été choisi de réaliser ces mélanges en respectant les proportions réelles du produit fini (Tableau III-1). Le détail des positions de pics relevés à la lecture des résultats montrés sur les figures III-9 et II-10, est reporté dans le tableau III-2.

Tableau III-1. Composition des mélanges analysés en SAXS.

Mélanges		n°	Ingédient (%)							
			Palme	Colza	Pâte d'arachide*	Stabilisant	Sucre	CMV	Lacto	PLE
Fraction lipidique	Palme	1	100	--	--	--	--	--	--	--
	Palme-Colza	2	84	16	--	--	--	--	--	--
	Palme-Stabilisant	3	94	--	--	6	--	--	--	--
	MG	4	80	15	--	5	--	--	--	--
	MG-A*	5	39	7	51	2	--	--	--	--
Fraction lipidique + poudres	MG-A-Sucre	6	25	5	34	2	35	--	--	--
	MG-A-CMV	7	25	5	33	2	34	2	--	--
	MG-A-S-Lacto	8	21	4	28	1	29	--	17	--
	MG-A-S-PLE	9	20	4	27	1	27	--	--	21
	Plumpy'Nut	10	17	3	22	1	23	2	14	18

* Pour rappel, la pâte d'arachide est constituée de moitié en masse par une fraction de nature lipidique.

1. Détermination du rôle des composants de la fraction lipidique dans la signature SAXS du produit Plumpy'Nut®

De la même manière que pour l'étude du comportement en température de la fraction lipidique du produit, les mélanges ont été réalisés en considérant l'huile de palme comme l'élément commun à toutes les compositions.

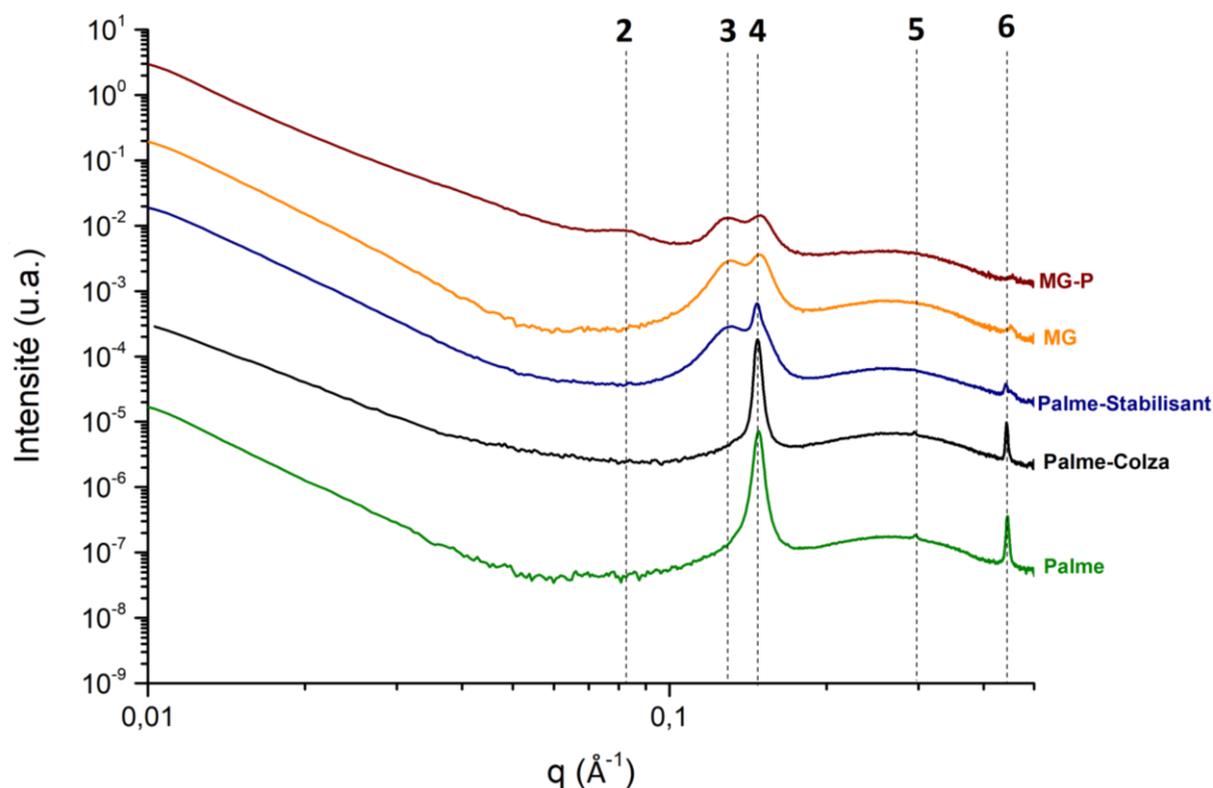


Figure III-9. Analyse SAXS des mélanges de composants de la fraction lipidique, à température ambiante.

A température ambiante, trois pics sont identifiables pour **l'huile de palme** dans le domaine de q étudié. Ces derniers, positionnés à $q=0,15 \text{ \AA}^{-1}$ [$d=42 \text{ \AA}$], $q=0,30 \text{ \AA}^{-1}$ [$d=21 \text{ \AA}$] et $q=0,44 \text{ \AA}^{-1}$ [$d=14 \text{ \AA}$], sont attribuables aux trois premiers ordres de diffraction d'une structure lamellaire en double longueur de chaîne (15). À cette température, seuls les triglycérides majoritairement saturés tels que les triglycérides PPP cristallisent. Or, du fait de leurs régularités structurales, ces derniers adoptent une structure en 2L (cf. Chapitre I, partie II-B). L'ajout de **colza** (liquide à température ambiante) n'impacte pas la structure adoptée par l'huile de palme. L'ordre introduit par le palme se voit partiellement perdu au fur et à mesure de l'ajout des ingrédients de la fraction lipidique jusqu'à l'ajout des poudres. Le pic n°5 $q=0,30 \text{ \AA}^{-1}$ [$d=21 \text{ \AA}$] disparaît dès l'ajout du stabilisant.

L'introduction du **stabilisant** aux autres composants de la fraction lipidique se caractérise par un pic à $q=0,13 \text{ \AA}^{-1}$. Cela traduit la formation d'une nouvelle structure dont la distance caractéristique est de 48 \AA . La teneur de ce composant étant de quelques % seulement, nous pouvons dire que ce composant engendre la formation d'une nouvelle phase par germination hétérogène.

A l'introduction de la **pâte d'arachide** dans le mélange (n°5), un épaulement à $q=0,08 \text{ \AA}^{-1}$ [$d=76 \text{ \AA}$] apparaît. Aucune information n'a été trouvée dans la bibliographie pouvant expliquer l'origine de cet épaulement. Une des hypothèses serait que cet épaulement soit lié à la structure d'un des composants

de cette pâte d'arachide : protéines, ou glucides type amidon. La structure alors constatée pour le mélange « MG » (n°4) reste inchangée malgré l'introduction d'un nouvel élément. La matière grasse de l'arachide est sous forme liquide à température ambiante (Figure III-1-B). Elle n'est donc pas impliquée dans le réseau cristallin existant à cette température.

2. Détermination du rôle des différentes poudres dans la signature SAXS du produit Plumpy'Nut®

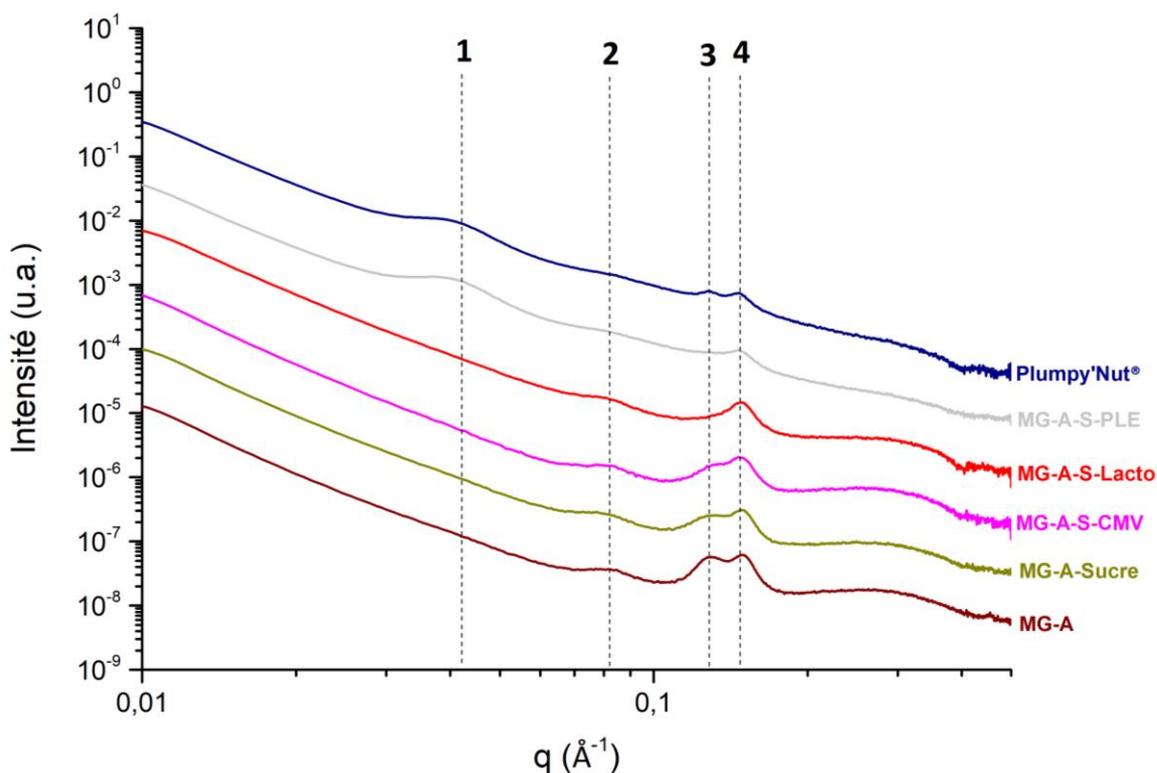


Figure III-10. Analyse SAXS de la fraction lipidique avec ajout de poudres, à température ambiante.

L'épaule observée à $q=0,04 \text{ \AA}^{-1}$ [$d = 155 \text{ \AA}$] est caractéristique de la structure supramoléculaire des caséines contenues dans la **poudre de lait** (16), qui se présentent comme étant des agrégats sphériques de diamètres compris entre 50 et 500 nm.

L'ajout des poudres de lactosérum et de PLE (mélanges 8 et 9) entraîne une atténuation voire la disparition du pic présent à $q=0,13 \text{ \AA}^{-1}$ ($d=48 \text{ \AA}$) engendré par l'ajout du stabilisant. Il apparaît donc que les poudres de lactosérum et de PLE semblent empêcher la formation d'une structure due à l'action du stabilisant. Cependant, lorsque nous analysons le signal obtenu pour Plumpy'Nut®, l'effet du stabilisant est retrouvé. Ceci montre les limites de notre méthode de reconstruction qui ne prend pas en compte toutes les synergies et antagonismes qui peuvent être engendrées lorsque le nombre d'éléments entrant dans la constitution d'un mélange devient très important.

Tableau III-2. Relevé des positions q en \AA^{-1} et des distances en \AA relatifs aux pics relevés sur les graphiques SAXS présentés en Figures III-9 et III-10.

Mélanges		n°	q (\AA^{-1}) [d (\AA)]						
			1	2	3	4	5	5	6
Fraction lipidique	Palme	1	--	--	--	0,15 [42]	0,30 [21]	--	0,44 [14]
	Palme-Colza	2	--	--	--	0,15 [42]	0,30 [21]	--	0,44 [14]
	Palme-Stabilisant	3	--	--	0,13 [48]	0,15 [43]	--	--	0,44 [14]
	MG	4	--	--	0,13 [48]	0,15 [42]	--	--	0,45 [14]
	MG-A	5	--	0,08 [76]	0,13 [49]	0,15 [42]	--	--	0,46 [14]
Fraction lipidique + poudres	MG-A-Sucre	6	--	0,08 [78]	0,13 [49]	0,15 [42]	--	--	--
	MG-A-CMV	7	--	0,08 [77]	0,13 [48]	0,15 [42]	--	--	--
	MG-A-S-Lacto	8	--	0,08 [78]	--	0,15 [42]	--	--	--
	MG-A-S-PLV	9	0,04 [156]	0,08 [75]	--	0,15 [43]	--	--	--
	Plumpy'Nut	10	0,04 [154]	0,08 [74]	0,13 [49]	0,15 [42]	--	--	--

La réponse du produit Plumpy'Nut® en SAXS (Figure III-8) est donc déterminée principalement par la réponse de l'huile de palme, du stabilisant, de la pâte d'arachide et de la poudre de lait.

II. Conditions de mise en œuvre et de stockage

Dans cette partie, est détaillé le procédé de fabrication et les conditions de stockage du produit Plumpy'Nut® ainsi que les paramètres pouvant avoir un impact sur la texture du produit. Le plan d'action établi pour la mise en place d'une étude de stabilité est présenté.

A. Procédé de fabrication

En début de process, le stabilisant et les huiles sont fondus séparément. Ces composants sont ensuite ajoutés aux arachides et au sucre avant de passer par une première étape de broyage. S'en suit une série de passage dans des cuves tampon, pompes et mélangeurs (Figure III-11). La température moyenne au cours du procédé de fabrication oscille autour de 60-70°C, exception faite au niveau de l'échangeur à plaque au sein duquel le produit subit une montée en température (>100°C). L'objectif de cette étape étant de maîtriser le risque microbiologique dans le produit notamment lié à la présence de matières premières végétales.

Avant d'être conditionné dans des sachets sous azote, le produit subit beaucoup d'étapes pouvant avoir un impact sur ses propriétés finales.

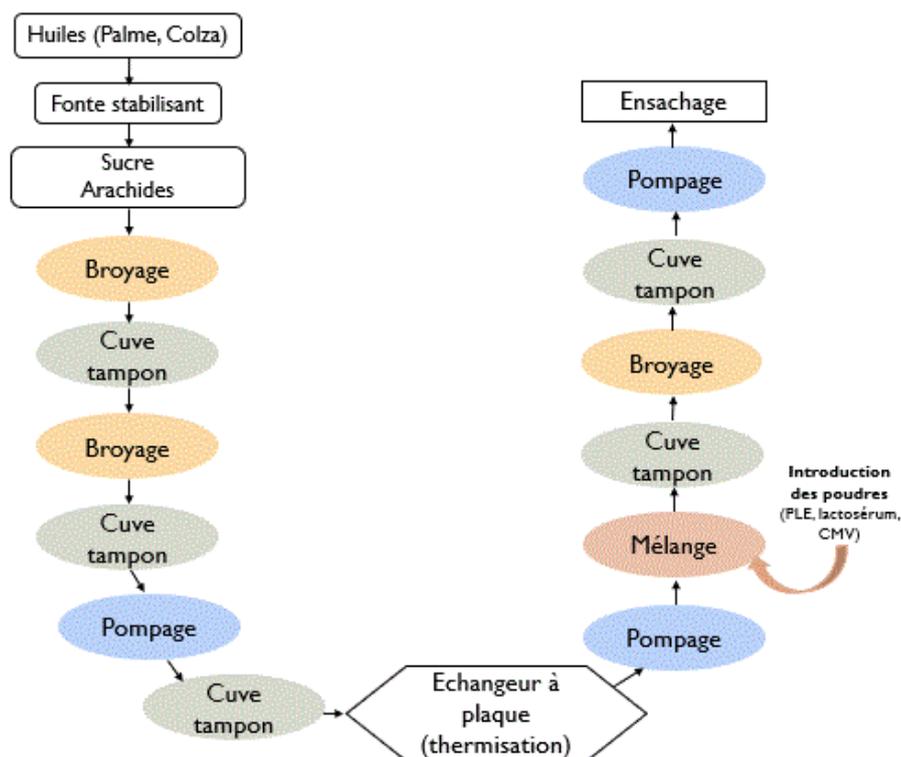


Figure III-11. Procédé usine pour la fabrication du produit Plumpy'Nut®.

Les étapes de pompage et de mélange sont des sources de cisaillement. Il a été vu dans le Chapitre I que le cisaillement jouait un rôle sur la cristallisation de la fraction lipidique. Cela est valable lorsque cette contrainte est appliquée au cours d'un refroidissement. Ici, elle intervient dans une gamme de température supérieure aux températures de fusion des éléments de cette fraction. Nous avons donc considéré que le cisaillement devrait peu impacter la structure de la fraction lipidique.

Les étapes de broyage déterminent la granulométrie du produit fini. Il réduit la granulométrie des poudres et augmente la surface des grains pouvant interagir entre eux et avec l'huile. D'après Afoakwa et al. (17), une granulométrie fine diminuerait les effets de séparation de phases au cours du stockage dans un produit à haute teneur en lipides.

Les temps de résidence en cuve tampon et les temps de mélanges ne sont pas comptés car la production se fait en continu. Par conséquent, le produit ne séjourne en théorie que quelques minutes voire quelques secondes dans ces cuves avant d'être pompé et être acheminé vers l'étape suivante.

B. Conditions de stockage

Une fois le produit conditionné à chaud ($\approx 60^{\circ}\text{C}$) dans des sachets de 92g sous azote, ces derniers sont stockés dans des cartons pouvant contenir 150 sachets. Une fois scellés, les cartons sont entreposés sur palette (48 cartons par palette). Au sein d'une même palette, des différences de vitesses de refroidissement du produit existent. En effet, que le carton soit à l'intérieur ou à l'extérieur de la palette, le gradient de vitesse de refroidissement sera différent : plus rapide à l'extérieur de la palette et plus lent à l'intérieur. Ces palettes sont stockées dans un premier temps dans un hall de stockage à température ambiante (pas de régulation de température) avant d'être chargés dans les camions de transport. La température est donc différente selon la saison ou l'heure de la journée à laquelle les

palettes sont entreposées. Un exemple de variation de température est présenté sur figure III-12. Entre le mois de janvier et le mois de juillet, les températures de stockage peuvent varier entre 6 et 31°C.

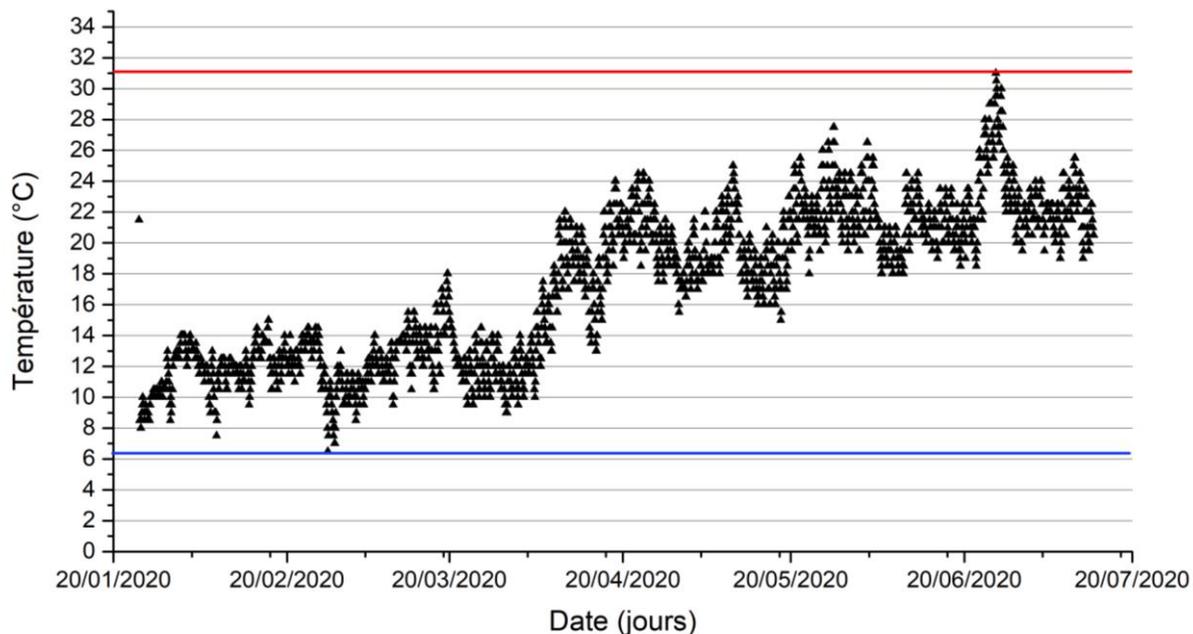


Figure III-12. Variation de température dans le hall de stockage des produits finis en sortie de production à Nutriset.

Les palettes arriveront sur le lieu de consommation plusieurs mois plus tard. Ces différences de paramètres de stockage entraînent inévitablement des variations de structures pour le produit Plumpy'Nut®. La fréquence des différentes contraintes (fluctuations thermiques, mécaniques, etc) subit pendant le stockage et le transport impact dans une certaine mesure la qualité des produits.

C. Plan d'échantillonnage et nomenclature

La problématique de départ de ces travaux étant d'identifier les paramètres responsables des changements de texture des produits au cours de leur stockage, un plan d'action a été établi au regard des paramètres de mise en œuvre et de stockage. Des échantillons ont été générés à l'échelle pilote et des prélèvements ont été effectués à l'échelle industrielle. Les prélèvements ont été organisés de manière à avoir les mêmes lots de matières premières pour tous les échantillons, à l'exception des huiles. Les variations des profils en acides gras des lots d'huile de palme et de colza utilisés à l'échelle pilote et à l'échelle industrielle sont considérées comme négligeables.

Il nous a semblé crucial pour la suite de la discussion d'évaluer l'impact que peut avoir le parcours de refroidissement sur la structure de la fraction lipidique du produit et ce que cela implique en termes de modifications de propriétés rhéologiques. Pour ce faire, les échantillons ont été entreposés directement après conditionnement à différentes températures. Ainsi, nous avons considéré trois vitesses de refroidissement : V1 = vitesse rapide soit un stockage à 5°C ; V2 = vitesse moyenne soit un stockage à 30°C ; V3 = vitesse lente soit un stockage à 40°C. Après une semaine, les cartons ont ensuite été répartis aux différentes températures de stockage. Des thermos traceurs ont été placés au centre des cartons afin d'enregistrer ces vitesses de refroidissement et de chauffage présentées dans le tableau III-5.

Tableau III-3. Vitesses de refroidissement (-) et de chauffage (+) après conditionnement (1^{ère} étape) et après répartition des cartons aux différentes températures de stockage (2^{ème} étape).

1 ^{ère} étape		2 ^{ème} étape	
V1 (5°C)	- 1,7 ± 0,1°C/h	T1 (5°C)	---
		T2 (30°C)	+ 0,9°C/h
		T3 (40°C)	+ 1°C/h
V2 (30°C)	- 0,7 ± 0,1°C/h	T1 (5°C)	- 0,9°C/h
		T2 (30°C)	---
		T3 (40°C)	+ 0,4°C/h
V3 (40°)	- 0,4°C/h	T1 (5°C)	- 1,3°C/h
		T2 (30°C)	- 0,4°C/h
		T3 (40°C)	---

Le faible delta entre V1, V2 et V3 amène à penser que les différences de structure de la fraction lipidique liées aux vitesses de refroidissement (ou de chauffage) seront très faibles voire inexistantes. Les différences de structure entre les différents échantillons seront davantage à relier à l’enchaînement des différentes étapes de stockage (étapes 1 et 2).

Les échantillons présentent une Date de Durabilité Minimale de 24 mois afin de garantir au consommateur une quantité minimale de micronutriments nécessaire au traitement. Ce délai est fixé à la suite d’études de stabilité réalisées en interne. Ces dernières consistent à stocker le produit aux températures de 30 et 40°C pendant minimum 24 mois et évaluer différents paramètres tels que les teneurs en micronutriments ou le profil en acides gras, à échéances régulières. Depuis 2014, la texture des échantillons est également contrôlée par l’utilisation d’un texturomètre équipé de la géométrie permettant d’évaluer la « tartinabilité » d’un produit de type pâte (cf. détail dans le Chapitre II « Techniques expérimentales »). Il a été constaté au fil des années que la fermeté des produits au cours du stockage avait tendance à augmenter sans que cela ne soit explicable au regard des données disponibles au moment des analyses. Dans ces conditions, il a été choisi d’évaluer l’impact de ces deux températures de stockage sur les propriétés texturales du produit en renforçant le plan de contrôle avec des analyses supplémentaires. En complément de ces deux températures de stockage, il a été décidé de stocker une partie des échantillons à basse température (5°C). Cette température a été choisie afin de déterminer si cette évolution de texture est à relier à une dégradation d’ordre chimique (e.g. dégradation vitaminique, réaction de Maillard, etc.). À cette température, ces réactions de dégradations seront ralenties voire inhibées.

Deux échelles de production ont été testées : échelle pilote et échelle industrielle. Nous considérons que les produits ont subi des intensités de cisaillement et de pression différentes ; à l’échelle industrielle, le produit passe par des longueurs de tuyaux bien plus importantes. Les broyeurs utilisés à l’échelle industrielle présentent une capacité plus importante en termes de contenance. Les pompes sont identiques pour les deux échelles de production. Cette comparaison d’échelles de production présente un intérêt pour l’entreprise. En effet, lors du développement de nouveaux produits (nouvelles formules), un passage au hall pilote est nécessaire afin d’évaluer le comportement du produit dans le procédé de fabrication avant d’engager une production à l’échelle industrielle (implique utilisation d’une quantité de matière première plus importante et ainsi des coûts supplémentaires). Des études de stabilité sont alors régulièrement mises en place pour les produits mis en œuvre à l’échelle pilote afin d’avoir un aperçu de leurs comportements au cours du stockage.

Connaître la différence de comportement entre ces deux échelles au stockage pourra être utile afin d'anticiper un maximum le comportement du produit lors d'une production à l'échelle industrielle.

Le plan d'échantillonnage considéré pour cette étude est présenté sur la figure III-13.

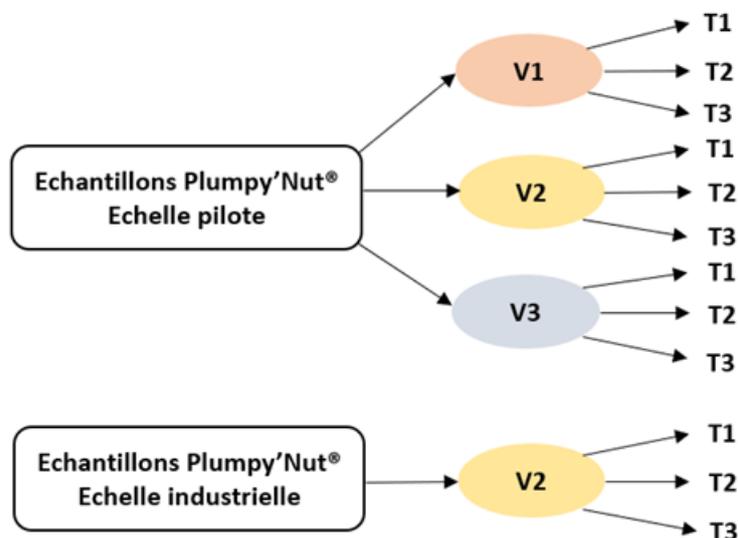


Figure III-13. Plan d'échantillonnage établi permettant d'évaluer l'impact de l'échelle de production, la vitesse de refroidissement et la température de stockage.

Les différences d'échelles de fabrication impliquent une différence de distribution de taille de particule entre un échantillon produit à l'échelle pilote et un échantillon fabriqué à l'échelle industrielle. La distribution de taille de particules a été déterminée par analyse de granulométrie laser. Les résultats sont présentés sur la figure III-14 et le tableau III-4.

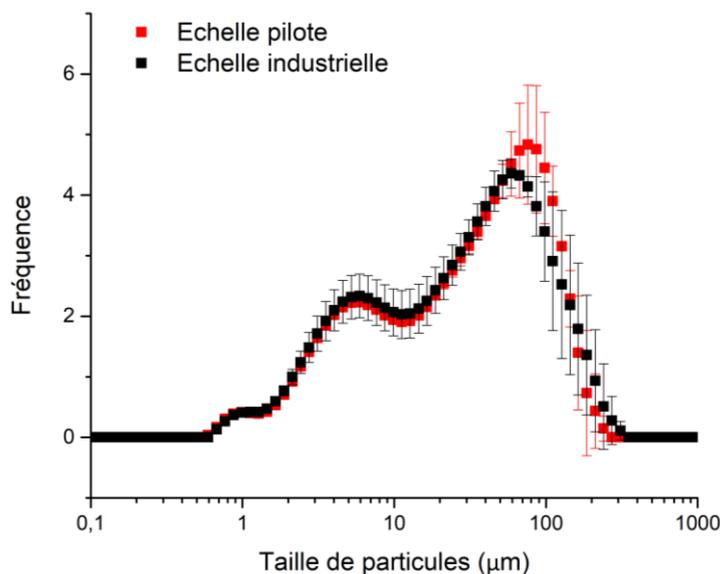


Figure III-14. Profil de tailles de particules contenues dans des échantillons produits à l'échelle pilote et à l'échelle industrielle, déterminé par analyse de granulométrie laser.

Tableau III-4. Diamètre en volume (Dv) des particules contenues dans des échantillons produits à l'échelle pilote et à l'échelle industrielle, par pourcentage de volume de particules. On note Dv(10), Dv(50) et Dv(90), les diamètres en dessous desquels se situe respectivement, 10, 50 et 90% du volume des particules.

Echelle	Dv (5)	Dv (10)	Dv (50)	Dv (75)	Dv (90)	Dv (95)
Pilote	2,6±0,1µm	4,0±0,0µm	39,4±1,9µm	84,0±7,9µm	131,0±26,9µm	160,5±41,7µm
Industrielle	2,4±0,0µm	3,6±0,1µm	30,7±5,1µm	69,6±11,9µm	113,5±21,9µm	144,0±24,0µm

En moyenne, le produit fini ayant été produit à l'échelle industrielle présente une granulosité très légèrement plus fine qu'un produit fabriqué à l'échelle pilote. La différence se fait pour les particules dont le diamètre est supérieur à 60 µm. En dessous, la distribution en taille n'est pas très différente entre les deux échantillons. En dessous de ± 60 µm, les particules présentes sont probablement liées aux poudres laitières et au complexe de vitamines et minéraux tandis qu'au-dessus de ± 60 µm, il s'agirait davantage du sucre cristal et des particules solides d'arachide broyées. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, un produit mis en œuvre à l'échelle industrielle subit un cisaillement plus important qu'à l'échelle pilote, impactant ainsi la taille des particules contenues dans le produit.

Les échantillons mis en œuvre selon le plan d'échantillonnage ci-dessus ont été analysés selon un plan de contrôle présenté en Annexe B.

III. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les rôles cruciaux de l'huile de palme et du stabilisant pour la structure adoptée par la fraction lipidique du produit Plumpy'Nut®. En effet, par sa composition en acides gras, l'huile de palme présente la particularité d'être composée d'une fraction solide et d'une fraction liquide à température ambiante. Le stabilisant quant à lui joue le rôle de promoteur de la cristallisation. Les premiers événements de cristallisation de la fraction lipidique sont déterminés par ces deux ingrédients. A composition fixe, ce sont donc ces composants qui dirigent principalement les modifications de texture du produit.

Le procédé de fabrication du produit Plumpy'Nut® a également été présenté. Ce dernier consiste en une succession d'opération unitaire telles que broyage, mélange, pompage et traitement thermique. La température au sein du circuit de fabrication étant supérieure aux températures de fusion des composants de la fraction lipidique, nous avons choisi de considérer l'impact du cisaillement (appliqué lors des opérations de mélange et de broyage) comme négligeable sur la structure de cette fraction. Les temps de résidence du produit au sein des différentes cuves étant difficilement maîtrisable dans un procédé de fabrication en continu, ce paramètre n'a pas été retenu pour investigation. Pour cette étude, nous avons choisi de limiter notre comparaison à la différence d'échelle de production : échelle pilote ou échelle industrielle, et d'accentuer les recherches sur l'impact des conditions de stockage sur les propriétés des produits.

IV. Références

1. Vuillequez A, Koza L, Youssef B, Bridier M, Saiter JM. Thermal and Structural Behavior of Palm Oil. Influence of Cooling Rate on Fat Crystallization. *Macromol Symp.* 2010;290(1):137-45.
2. Che Man YB, Haryati T, Ghazali HM, Asbi BA. Composition and Thermal Profile of Crude Palm Oil and Its Products. *J Am Oil Chem Soc.* 1999;76(2):237-42.
3. Braipson-Danthine S, Gibon V. Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2007;109(4):359-72.
4. Jouppila K., Kansikas J., Roos Y. H. Glass Transition, Water Plasticization, and Lactose Crystallization in Skim Milk Powder. *J Dairy Sci.* 1994;80:3152–3160.
5. Pugliese A, Paciulli M, Chiavaro E, Mucchetti G. Characterization of commercial dried milk and some of its derivatives by differential scanning calorimetry. *J Therm Anal Calorim.* 2016;123(2).
6. Vuillequez A. Stabilité physique de mélanges complexes à caractère cristallin et amorphe : application à l'huile de palme et à la poudre de lait [Thèse de doctorat en Physique]. Université de Rouen; 2010.
7. Bouquelet S. Protéines alimentaires - Dénaturation des protéines [Internet]. Université des Sciences et Technologies de Lille. 2016. Disponible sur: https://biochim-agro.univ-lille.fr/proteines/co/ch1_II_a.html
8. Tolkach A, Kulozik U. Reaction kinetic pathway of reversible and irreversible thermal denaturation of β -lactoglobulin. *Lait.* 2007;87(4-5):301-15.
9. Haque E, Bhandari BR, Gidley MJ, Deeth HC, Whittaker AK. Ageing-induced solubility loss in milk protein concentrate powder: effect of protein conformational modifications and interactions with water. *J Sci Food Agric.* 2011;91:2576–2581.
10. Zhou P, Labuza TP. Effect of Water Content on Glass Transition and Protein Aggregation of Whey Protein Powders During Short-Term Storage. *Food Biophys.* 2007;2:108–116.
11. Haque MDK, Roos YH. Crystallization and X-ray Diffraction of Crystals Formed in Water-Plasticized Amorphous Spray-dried and Freeze-dried Lactose/Protein Mixtures. *J Food Sci.* 2005;70(5):359-66.
12. Kirk JH, Dann SE, Blatchford CG. Lactose: A definitive guide to polymorph determination. *Int J Pharm.* 2007;334(1):103-14.
13. Drapier-Beche N, Fanni J, Parmentier M, Vilasi M. Evaluation of Lactose Crystalline Forms by Nondestructive Analysis. *J Dairy Sci.* 1997;80(3):457-63.
14. Hynes RC, Le Page Y. Sucrose, a convenient test crystal for absolute structures. *J Appl Cryst.* 1991;24(4):352-4.
15. Shukat R, Bourgaux C, Relkin P. Crystallisation behaviour of palm oil nanoemulsions carrying vitamin E: DSC and synchrotron X-ray scattering studies. *J Therm Anal Calorim.* 2012;108(1):153-61.

16. Reinke SK, Roth SV, Santoro G, Vieira J, Heinrich S, Palzer S. Tracking Structural Changes in Lipid-based Multicomponent Food Materials due to Oil Migration by Microfocus Small-Angle X-ray Scattering. *Appl Mater Interfaces*. 2015;7:9929–9936.
17. Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Vieira J. Fat bloom development and structure-appearance relationships during storage of under-tempered dark chocolates. *J Food Eng*. 2009;91(4):571-81.

CHAPITRE IV

ROLES DES CONSTITUANTS ET DU PROFIL DE REFROIDISSEMENT SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET RHEOLOGIQUES DU PRODUIT PLUMPY'NUT®

I.	Impact du profil de refroidissement sur la cristallisation de la fraction lipidique	75
A.	Comportement de l'huile de palme seule	76
1.	Cristallisation suivant trois profils de refroidissement.....	76
1.	Discussion	89
B.	Comportement de l'huile de palme en présence du « stabilisant »	92
1.	Cristallisation selon deux profils de refroidissement	92
1.	Discussion	102
II.	Impact de la structure résultante sur les propriétés rhéologiques du produit fini Plumpy'Nut® .	107
A.	Cristallisation selon deux profils de refroidissement	107
B.	Retour à 30°C après cristallisation suivant deux profils de refroidissement	110
III.	Discussion générale	111
IV.	Conclusion.....	114
V.	Références	115

I. Impact du profil de refroidissement sur la cristallisation de la fraction lipidique

Le rôle joué par la fraction lipidique dans la texture du produit Plumpy'Nut® est déterminé à la fois par la proportion liquide/solide dont elle est composée à une température donnée, mais également par la structure adoptée par la fraction de matière grasse à l'état solide lors d'une étape de refroidissement. Il est important d'analyser plus particulièrement les processus de cristallisation aux températures de fabrication et d'utilisation du produit Plumpy'Nut®. Deux ingrédients sont déterminants pour le processus de cristallisation de la fraction lipidique : l'huile de palme et le « stabilisant ». Afin d'éclaircir le rôle de ces constituants, leurs processus de cristallisation ont été étudiés sous différentes conditions de refroidissement. Nous avons considéré trois programmes de refroidissement depuis l'état fondu. Celles-ci sont présentées sur la Figure IV-1. Pour se rapprocher de ce qui pourrait se passer au cours du stockage de Plumpy'Nut®, nous avons considéré trois profils de refroidissement que nous appellerons : « rapide », « intermédiaire » et « lent »¹².

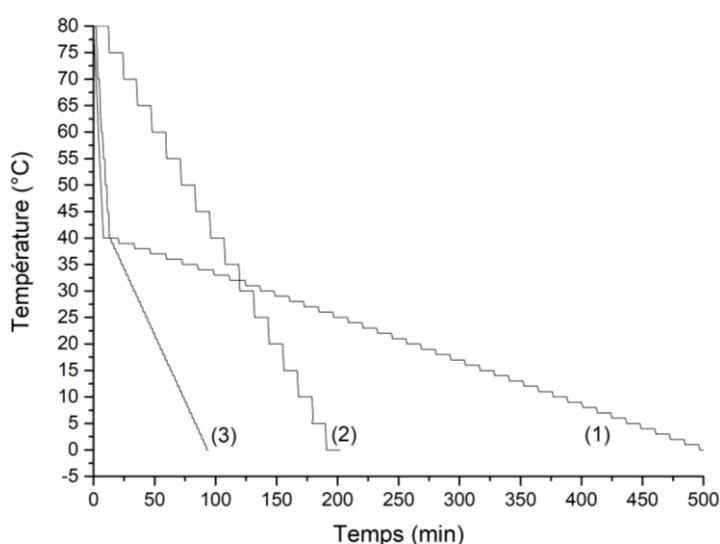


Figure IV-1. Allure des rampes en température appliquées pour l'analyse SAXS et l'analyse de microscopie optique : (1) « lent », (2) « intermédiaire » et (3) « rapide »

La différence entre le parcours « lent » et le parcours « rapide » provient de la durée des paliers isothermes qui sont respectivement égales à 12min et 2min. Les paliers sont séparés d'une marche d'un degré, de pente égale à 5°C/min. Le cas du parcours « intermédiaire » consiste en une série de paliers isothermes d'une durée de 12min séparés d'une marche de 5°C, de pente égale à 5°C/min. Il est important de garder ces éléments en tête pour la lecture des résultats. La durée des paliers et la hauteur des marches sont des paramètres déterminants pour les phénomènes observés dans ce chapitre.

¹² Le détail des rampes en température est donné dans le Chapitre II « Techniques expérimentales ».

A. Comportement de l'huile de palme seule¹³

1. Cristallisation suivant trois profils de refroidissement

Un échantillon d'huile de palme a été refroidi suivant trois profils de refroidissement. Les modifications de structures ont été analysées par des méthodes de diffusion de rayons X et par microscopie optique tout au long du traitement thermique. Les clichés obtenus sont présentés en Figure IV-2.

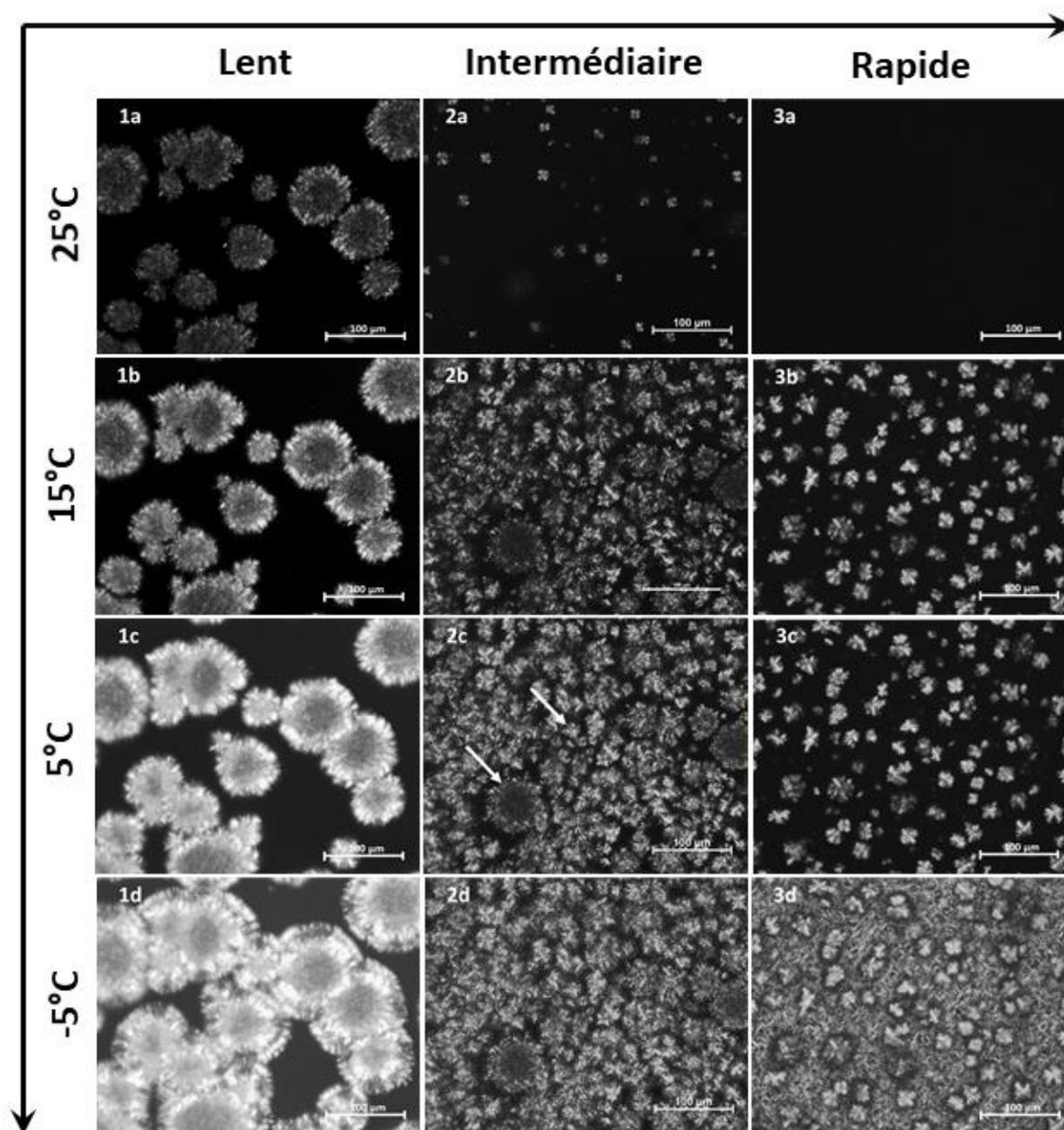


Figure IV-2. Clichés microscopiques en lumière polarisée de la cristallisation de l'huile de palme pour les 3 profils de refroidissement (1) « lent », (2) « intermédiaire » et (3) « rapide », pour différentes températures (de +25 à -5°C tous les 5°C). Echelle de 100 μm. Les flèches blanches sur le cliché 2c désignent les deux types de structures : petite sphérulite et agrégat cristallin de forme discoïdale.

¹³ Une partie des résultats présentés dans cette section ont fait l'objet de valorisation par le biais de poster et de l'écriture d'une publication pour une revue à comité de lecture (cf. Annexe F – Valorisations scientifiques).

Si l'on considère le profil de température « lent », nous observons que le palier isotherme effectué à 25°C autorise une croissance cristalline (les cristaux apparaissent dès 30°C). Diminuer la température conduit alors à faire croître davantage les cristaux déjà formés sans en faire apparaître de nouveaux. Les cristaux obtenus ont un diamètre moyen égal à $55 \pm 18 \mu\text{m}$ à 25°C. Ce type de structure a déjà été observé par Harrison et al. (2016) (1) et Chen et al. (2) lors de la cristallisation isotherme de l'huile de palme à des températures comprises entre 26°C et 35°C. Harrison et al. (1) relie ce type de morphologie à la composition de l'huile de palme, de moitié composée de TAGs insaturés, incapable de cristalliser à ces températures. Cette fraction insaturée étant liquide autour de 30°C, elle ne diffuse pas assez vite et se retrouve piégée par la croissance des cristaux autour d'elle, donnant lieu à ce type de structure non uniforme et composée d'aiguilles. Si nous considérons le deuxième cas extrême dit rapide, aucun cristaux ne sont observés à 25°C. Les premiers cristaux de type sphérulitiques sont visibles autour de 21°C. Au cours du refroidissement, seuls de petits cristaux apparaissent. Ces derniers ont une croissance limitée et occupent la quasi-totalité du volume libre et une faible croissance est observée. L'étape dite intermédiaire donne un résultat hybride comparé aux deux précédents : des petits cristaux apparaissent à 25°C, une possibilité de croissance selon deux structures remarquées par les flèches sur la figure IV-2-2c est observée avec la formation d'une multitude de petits cristaux au cours du refroidissement. À partir de ces simples mesures, il est clair que la vitesse de refroidissement conditionne largement la structure cristalline de l'huile de palme. Les diamètres moyens des structures cristallines mesurés à partir de ces clichés sont présentés sur le tableau IV-2.

Tableau IV-1. Diamètre moyen des cristaux/agrégats cristallins en fonction du profil de refroidissement et de la température.

Profil de refroidissement	Diamètre moyen des structures cristallines (μm)			
	Moyenne \pm Ecart-type			
	25°C	15°C	5°C	-5°C
Lent	55 ± 18	63 ± 23	75 ± 22	101 ± 26
Intermédiaire	12 ± 3	26 ± 11	29 ± 12	29 ± 12
Rapide	n/a	21 ± 5	23 ± 5	25 ± 6

Lors d'un refroidissement « lent », les agrégats cristallins de forme discoïdale atteignent $101 \mu\text{m}$ de diamètre en moyenne à -5°C. A cette même température, lors d'un refroidissement « rapide », le diamètre moyen des structures cristallines formées est de l'ordre de $25 \mu\text{m}$. Ainsi, lors d'un refroidissement « lent », le diamètre moyen des structures cristallines est presque 4 fois supérieur au diamètre des sphérulites formées au cours d'un refroidissement « rapide » (Tableau IV-1). Lors d'un refroidissement « intermédiaire », le diamètre des cristaux à -5°C atteint $29 \mu\text{m}$ de diamètre en moyenne. Le rapport moyenne/écart-type est supérieur pour ce profil que pour les deux autres, cela est lié à l'hétérogénéité de la taille des particules.

Une analyse simple conduit à représenter l'évolution des tailles moyennes en fonction de la température. Nous avons choisi de représenter ces données selon $\ln(\phi_{\text{moy}}) = f(1/T)$ afin d'évaluer dans quelles conditions ces cinétiques de cristallisation obéissent à la loi d'Arrhenius¹⁴. Celles-ci sont reportées sur la figure IV-3. Dans le cas d'une réaction non dépendante de la température, l'évolution

¹⁴ En supposant que l'énergie d'activation de la réaction ne dépende pas de la température, la loi d'Arrhenius s'exprime comme suit: $\ln K = \ln A \times \frac{-E_a}{RT}$; avec K le coefficient de vitesse (ou constante de vitesse) ; T la température [K] ; A le facteur pré-exponentiel ; R la constante universelle des gaz parfaits [J/mol.K] ; E_a l'énergie d'activation d'Arrhenius [J/mol].

de la quantité mesurée en fonction de $1/T$ suit une droite de coefficient directeur égal à $\frac{E_A}{R}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln A$.

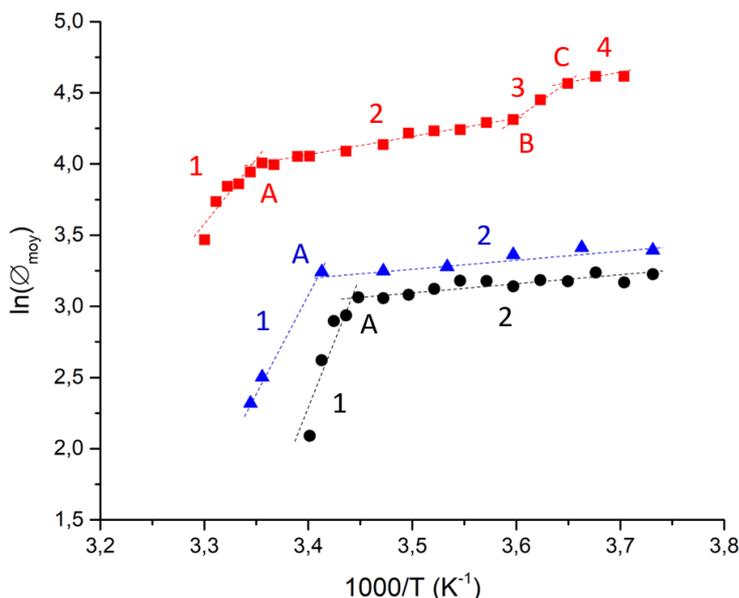


Figure IV-3. Evolution de $\ln(\varnothing_{\text{moy}})$ (\varnothing_{moy} pour diamètre moyen des cristaux) en fonction de $1000/T$, pour les trois profils de refroidissement : (■) « lent », (▲) « intermédiaire » et (●) « rapide ». Les courbes associées aux profils « rapide » et « intermédiaire » peuvent être délimitées en 2 périodes tandis que la courbe associée au refroidissement « lent » est composée de 4 périodes, chaque période étant modélisée par une droite. Les points à l'intersection de deux droites sont notés A, B et C.

Les courbes représentées sur la figure IV-3 ne suivent pas une simple tendance linéaire dans la gamme de température considérée. Les courbes associées aux profils de refroidissement « rapide » et « intermédiaire » peuvent être délimitées en deux périodes, repérées par les chiffres 1 et 2 sur la figure IV-3. La courbe associée au profil « lent » a été découpée en quatre périodes. Par analogie avec les autres courbes, une période relativement linéaire est définie jusqu'au point B. Après ce point, un comportement différent des deux autres courbes est observé. Nous avons choisi de le découper selon 2 périodes, en émettant une réserve quant à la quatrième période, qui apparaît moins nette que les autres.

Chaque période peut être assimilée à un segment de droite dont le coefficient directeur permet de calculer l'énergie d'activation apparente E_a pour la période considérée (en supposant un processus Arrhénien). Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau IV-3. Ces comportements traduisent clairement l'existence de processus de cristallisation en plusieurs étapes.

Tableau IV-3. Valeurs des énergies d'activation apparentes déduites des valeurs de coefficient directeur des droites assimilés aux quatre périodes des courbes $\ln(\varnothing_{\text{moy}})=1000/T$ associées aux trois profils de refroidissement.

Profil de refroidissement	E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)	E_{a3} (kJ/mol)	E_{a4} (kJ/mol)
Lent	72	11	40	8
Intermédiaire	111	5	n/a	n/a
Rapide	160	5	n/a	n/a

Les valeurs des températures aux intersections sont : $A=17^{\circ}\text{C}$ pour le profil « rapide », $A=20^{\circ}\text{C}$ pour le profil « intermédiaire » et, pour le profil « lent », $A=25^{\circ}\text{C}$, $B=5^{\circ}\text{C}$ et $C=1^{\circ}\text{C}$.

Les valeurs d'énergie d'activation apparente pour la première période E_{a1} sont de 160 kJ/mol lors d'un refroidissement « rapide », 111 kJ/mol lors d'un refroidissement « intermédiaire » et 72 kJ/mol pour un refroidissement « lent ». Une augmentation de la vitesse de refroidissement moyenne engendre une augmentation de l'énergie d'activation apparente nécessaire pour amorcer le processus de cristallisation. Ces observations sont en accord avec les résultats de Bouzzidi et Narine (3), obtenus sur la cristallisation non-isotherme du beurre de cacao selon plusieurs vitesses de refroidissement. Ils avancent qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement diminue la mobilité des triglycérides, gênés dans leurs déplacements par une augmentation rapide de la viscosité du système. Les premières périodes sont comprises respectivement entre $[30^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}]$, $[26-20^{\circ}\text{C}]$ et $[21^{\circ}\text{C}-17^{\circ}\text{C}]$ pour les profils « lent », « intermédiaire » et « rapide », soit une période de 5°C environ, et correspondent toutes trois à l'apparition des premières structures cristallines. Cette étape fait intervenir les processus de nucléation-croissance.

Les valeurs d'énergie d'activation apparente pour la seconde période E_{a2} sont largement inférieures aux valeurs E_{a1} . Le rapport E_{a1}/E_{a2} est supérieur dans le cas d'un refroidissement « rapide » à celui obtenu dans le cas d'un refroidissement « lent ». Cela signifie, d'une part, que le processus de cristallisation atteint un régime quasi stationnaire et d'autre part, que la transition entre les deux étapes dans le cas d'un refroidissement « rapide » est plus « abrupte » que lors d'un refroidissement « lent ». Cette deuxième période correspond à une étape de croissance.

Enfin, dans le cas d'un refroidissement « lent », la troisième période, comprise entre les températures de 5°C et 1°C , présente une énergie d'activation apparente de 40 kJ/mol. C'est dans cette gamme de température qu'apparaît la « couronne » autour des cristaux déjà formés. Une quatrième période quasi stationnaire a été identifiée dont l'énergie d'activation apparente associée est de $E_{a4}=8\text{kJ/mol}$. Elle correspond à une étape de croissance de la « couronne » formée au cours de la période précédente.

Notons qu'autour de 0°C , une seconde étape de cristallisation a lieu. Elle se traduit, en microscopie optique, par la cristallisation du fond continu dans le cas d'un refroidissement « rapide », de la densification du réseau cristallin dans le cas d'un refroidissement « intermédiaire » et d'une étape de croissance supplémentaire dans le cas d'un refroidissement « lent ». Ces événements concordent avec les résultats DSC qui mettent en évidence deux événements exothermiques associés à des cristallisations (Fig. IV-4).

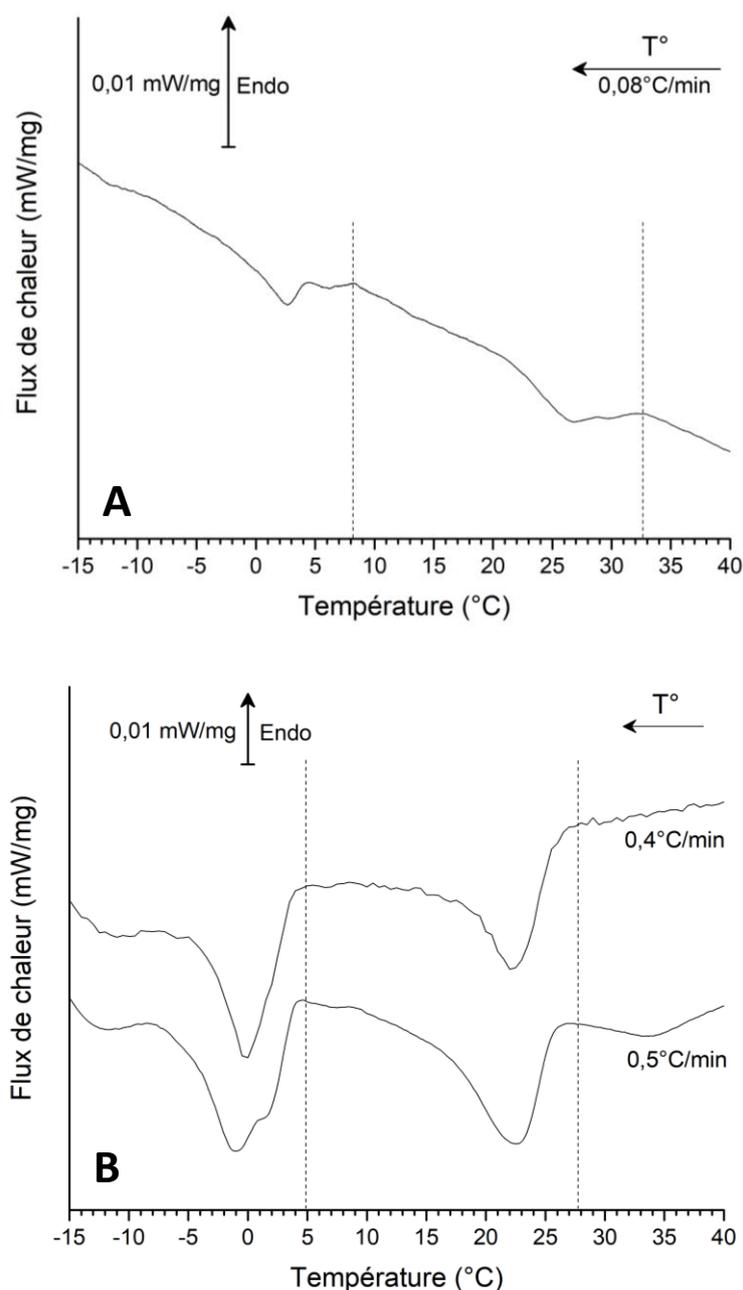


Figure IV-4. Analyse par DSC de la cristallisation de l'huile de palme raffinée à la vitesse de (A) 0,08°C, (B) 0,4°C/min et 0,05°C/min (correspondant respectivement aux vitesses moyenne des profil « lent », « intermédiaire » et « rapide »). La courbe (lissée) correspondant à la cinétique de refroidissement de 0,08°C a été représentée séparément pour des raisons de clarté. Les traits pointillés servent de guides de lecture et mettent en évidence la température de début de chaque évènement exothermique majoritaires.

L'analyse DSC est une technique dynamique. En conséquence, les températures et mécanismes de cristallisation diffèrent forcément des résultats obtenus par microscopie optique ou diffusion de rayons X dû à l'absence des plateaux isothermes. L'objectif ici est de mettre en évidence la tendance de l'huile de palme à cristalliser en deux étapes principales. Pour une vitesse de refroidissement de 0,08°C/min, la première étape a lieu à « hautes températures » ($T_{\text{onset } 1} \approx 33^\circ\text{C}$) et concerne majoritairement les triglycérides saturés, tandis que la seconde étape ($T_{\text{onset } 2} \approx 8^\circ\text{C}$) est liée à la cristallisation des triglycérides insaturés (4). Ces températures se voient décalées vers les basses températures pour les vitesses de 0,4°C/min et 0,5°C/min : $T_{\text{onset } 1} \approx 27^\circ\text{C}$ et $T_{\text{onset } 2} \approx 5^\circ\text{C}$.

La seconde étape de cristallisation pour les profils de refroidissement « intermédiaire » et « rapide » n'est pas visible sur les courbes représentées sur la figure IV-3. Cela traduit une limite de la méthode due à l'impossibilité d'effectuer une mesure de la taille des nouveaux cristaux formés à basse température, à partir des clichés de microscopie optique. Cependant, cela met en évidence que lors de la seconde étape en cristallisation, les cristaux formés au début du processus de cristallisation ne croissent pas davantage, de nouveaux cristaux se forment. Ce qui n'est pas le cas pour un refroidissement « lent ». En effet, dans ce cas, une augmentation de l'énergie d'activation apparente entre 5°C et 1°C, est associée à une étape de croissance des larges cristaux observée en microscopie optique. Ce processus est lié à la cristallisation de la fraction de TAGs insaturés. L'énergie d'activation apparente calculée pour cette seconde étape de cristallisation (40kJ/mol) est inférieure à la valeur d'énergie d'activation apparente calculée pour la première étape de cristallisation (72kJ/mol). Lors de la seconde étape de cristallisation, les cristaux déjà existants croissent tandis que lors de la première étape de cristallisation, les cristaux se forment depuis l'état fondu, ce qui nécessite davantage d'énergie que lorsqu'une surface cristalline support existe (principe d'hétéro-germination). Ce résultat concorde avec les résultats obtenus par Chen et al. (2002) (2) dans leurs travaux sur les cinétiques de cristallisation isotherme de l'huile de palme raffinée. Une cristallisation à la température de 15°C implique la formation de cristaux en premier lieu sous une forme α , qui se transforment lors d'une seconde étape en une forme β' . L'énergie d'activation calculée lors de la cristallisation de la forme β' donne une valeur égale à $4,0 \pm 0,3$ kJ/mol. L'énergie d'activation de la forme α était alors de $7,5 \pm 1,1$ kJ/mol. Chen et al. expliquent cette différence par deux phénomènes : (i) la surface du cristal α initialement cristallisé est un site favorable pour la nucléation des cristaux β' , et donc moins d'énergie est nécessaire ; (ii) les TAGs mixtes cristallisant dans ces conditions ont une préférence pour la forme β' avec une énergie libre d'activation inférieure pour la nucléation.

La figure IV-5 présente les résultats obtenus en SAXS lors de la cristallisation de l'huile de palme suivant un profil de refroidissement « lent ».

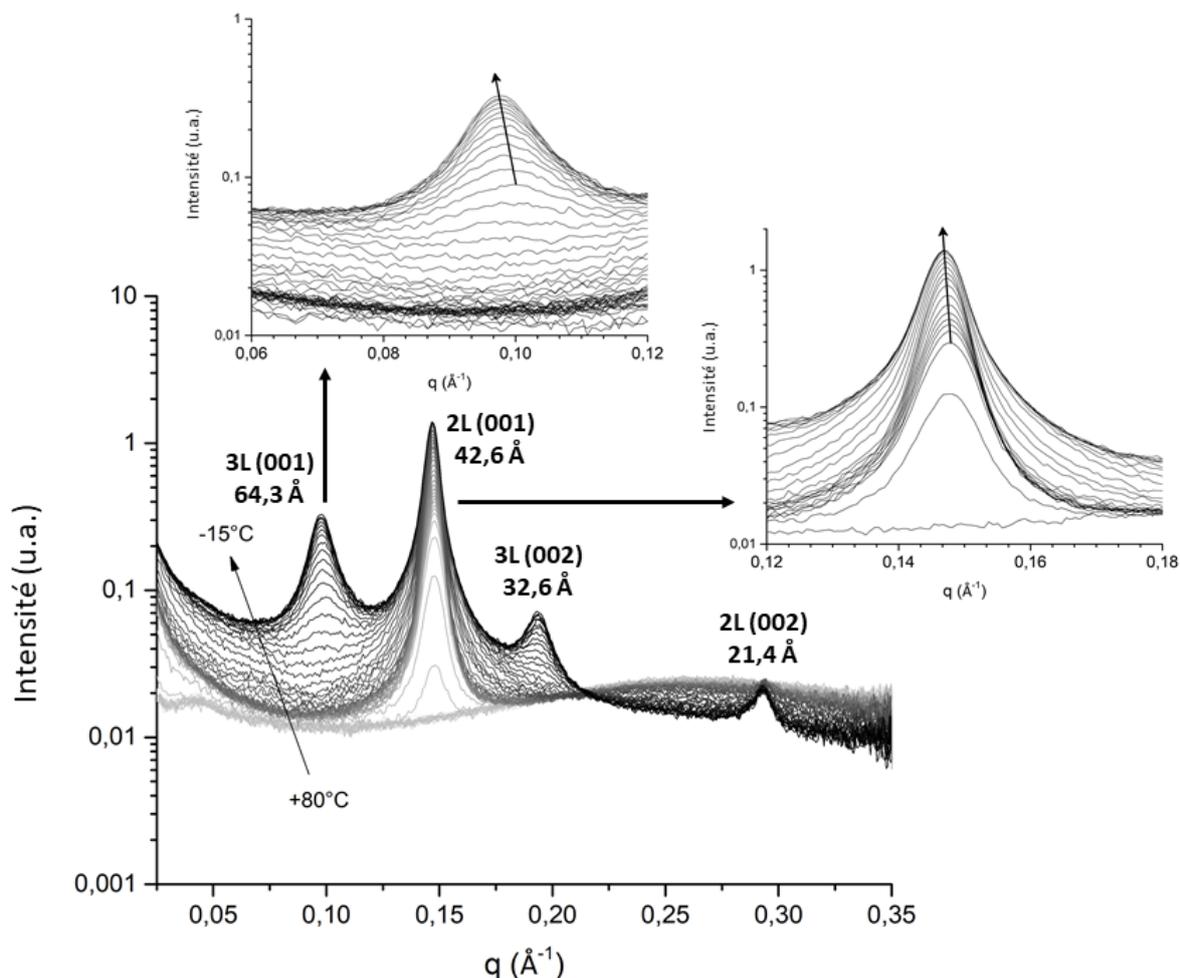


Figure IV-5. Résultats de l'analyse SAXS d'un échantillon d'huile de palme refroidi selon un profil de refroidissement « lent » de 80°C à -15°C (du gris vers le noir). Les deux inserts correspondent à des zooms sur les pics situés à $q=0,098\text{Å}^{-1}$ et $q=0,147\text{Å}^{-1}$. Les flèches montrent la tendance du maximum de ces pics à se décaler vers de plus basses valeurs de q pendant le refroidissement. Les annotations sur la figure donnent les distances d calculées à partir de la position q des pics à -15°C et les types d'empilements lamellaires associés.

Les deux premiers pics à se former en SAXS apparaissent à $q=0,147\text{Å}^{-1}$ [42,6 Å] (à 30°C) et à $q=0,293\text{Å}^{-1}$ [21,4 Å] (à 8°C), relatifs à une structure en deux longueurs de chaîne (2L). À partir de -2°C, deux autres pics apparaissent aux positions $q=0,098\text{Å}^{-1}$ [64,3 Å] et $q=0,193\text{Å}^{-1}$ [32,6Å] et correspondent à une structure en trois longueurs de chaîne (3L). Ces résultats sont conformes à ceux de Chong et al. (2007) (5). En se basant sur la bibliographie où une analyse WAXS est disponible, il est possible d'associer les structures en 2L et 3L à une forme polymorphique β' . Les cinétiques d'apparition des pics observés en SAXS associés aux structures cristallines correspondantes sont représentées sur la figure IV-6.

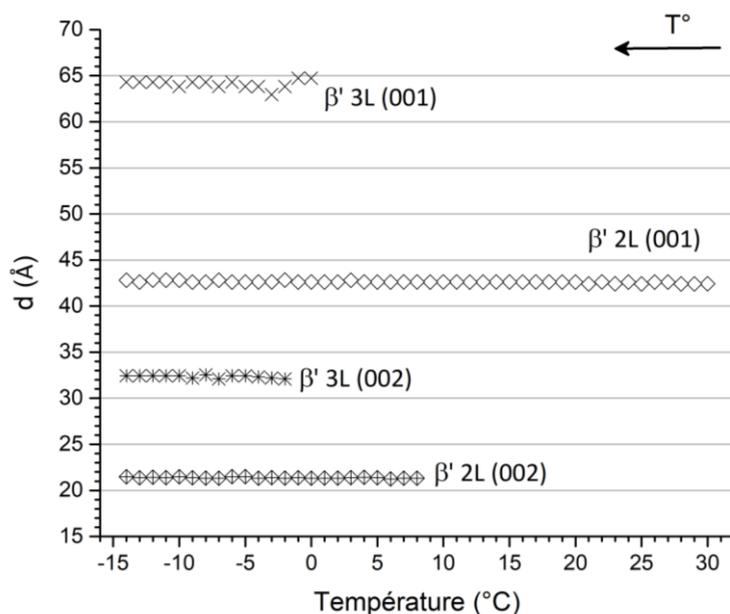


Figure IV-6. Distances d (Å) associées aux pics formés pendant le refroidissement d'un échantillon d'huile de palme selon un profil « lent ».

À basse température, les triglycérides adoptent une structure lamellaire avec à la fois une configuration en double longueur de chaîne (2L) et triple longueur de chaîne (3L). Notons qu'un léger décalage vers les basses valeurs de q (i.e. plus hautes distances inter-planaire) est visible au cours du refroidissement pour les pics (001) relatifs aux structures $2L\beta'$ et $3L\beta'$ (plus évident pour ce dernier). Ces observations sont mises en évidence dans les inserts sur la figure IV-5 et les décalages sont représentés par des flèches. Notons que ces derniers (de l'ordre de 0,5 Å) ne sont pas ou peu visibles sur la figure IV-6 du fait de l'échelle considérée pour l'axe vertical. Cela traduit une modification de la composition, probablement liée à l'intégration de TAGs insaturés dans la structure cristalline. Pour que cet effet soit observé, il faut que le système surcompense la contraction lié au refroidissement.

Pour rappel, l'huile de palme est composée de moitié par des acides gras insaturés. Les triglycérides les plus abondants sont POO et PLO (pour les monosaturés), PPO et PPL (pour les disaturés), et PPP (pour les trisaturés). Une insaturation implique une courbure de la chaîne aliphatique d'un acide gras. Ainsi, plus les triglycérides contiennent d'insaturations, plus ils leur est difficile de s'arranger selon une structure lamellaire. Les PPP sont trisaturés et homogènes. Ces TAGs vont adopter une configuration 2L (6,7). Grâce à leur structure régulière et leur compacité, il leur est plus facile de cristalliser à haute température. A l'inverse, des TAGs polyinsaturés cristallisent à plus basse température et adoptent pour la plupart d'entre eux une configuration 3L. Pour ces raisons, à cette composition et à refroidissement « lent », la configuration 2L apparaîtrait avant une configuration 3L.

Une évaluation DSC de cette cinétique (cf. Fig. IV-4-A) est cohérente avec les résultats obtenus par Chong et al. (2007) (5). Les températures caractéristiques de début de cristallisation ne sont pas identiques entre nos travaux et les leurs. Cela provient de la différence entre les vitesses de refroidissement considérées : $0,08^\circ\text{C}/\text{min}$ contre $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$. Le premier exotherme à 33°C peut être attribué à la formation d'une structure $2L\beta'$. Ce dernier est suivi d'un léger exotherme compris entre 20°C et 8°C correspondant à la cristallisation d'une structure cristalline d'une autre structure de type $2L\beta'$, légèrement différente de la précédente (5). Le faible exotherme visible entre 8°C et 4°C est attribuable à la formation de cristaux de même forme que ceux formés au début de la cristallisation,

soit $2L\beta'$. Cela se traduit en SAXS par l'apparition des pics relatifs aux plans 002. Les exothermes suivants (à partir de 4°C) traduisent la formation de structures cristallines sous la forme $3L\beta'$.

Après une étape de cristallisation selon un profil de refroidissement « lent », l'échantillon d'huile de palme a été soumis à une montée en température allant de -15°C à 30°C par paliers de 12 min tous les 5°C . Le résultat obtenu en SAXS est présenté sur la figure IV-7.

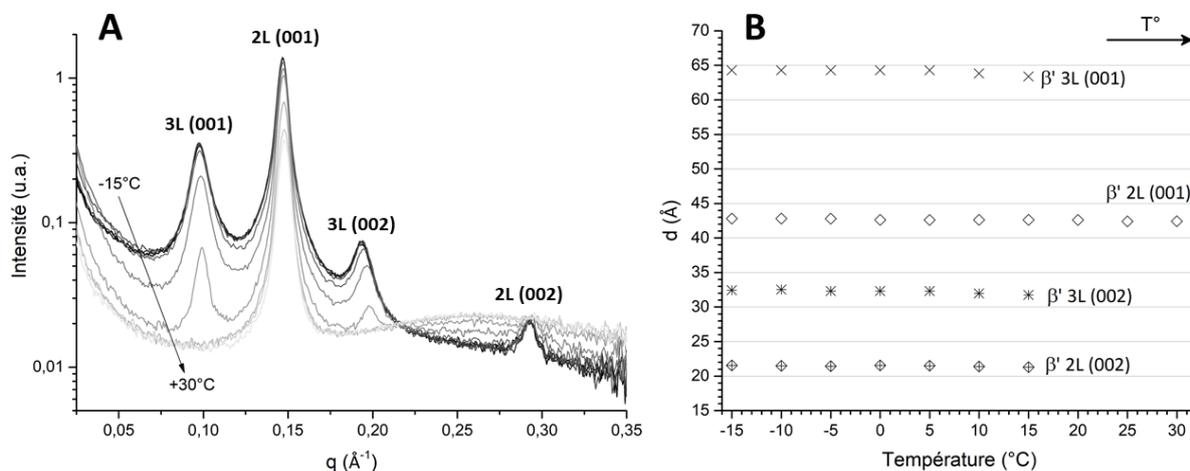


Figure IV-7. (A) Analyse SAXS d'un échantillon d'huile de palme lors d'une étape de chauffage allant de -15°C à 30°C (du noir au gris) après avoir suivi un refroidissement « lent » ; (B) Distances $d(\text{\AA})$ associées.

Notons qu'un décalage vers les plus hautes valeurs de q (petites distances) au cours de la fonte s'opère. Le phénomène inverse observé au cours du refroidissement est donc réversible. La solution solide adapte sa composition à la température. Cette observation rejoint celle faite par Chong et al. (2007) (5). Les pics situés à $0,099 \text{ \AA}^{-1}$ [63 \AA], $0,196 \text{ \AA}^{-1}$ [32 \AA] et $0,295 \text{ \AA}^{-1}$ [21 \AA] disparaissent à partir de 15°C . À 30°C , seul le pic relatif à la structure $2L\beta'(001)$ ($0,148 \text{ \AA}^{-1}$ [43 \AA]) subsiste. Il s'agit donc de la structure la plus stable en température.

Les résultats obtenus en SAXS et WAXS pour un refroidissement « intermédiaire » sont présentés en figures IV-8 et IV-9.

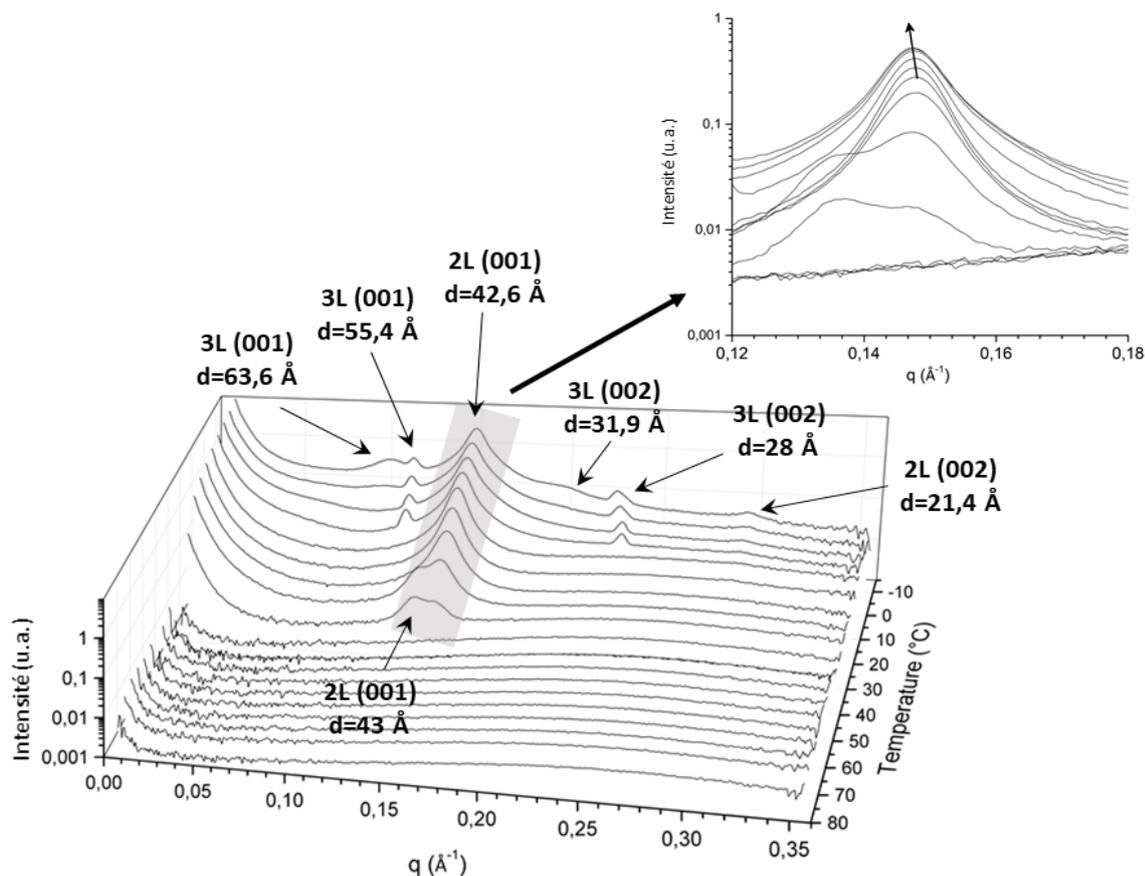


Figure IV-8. Résultat de l'analyse SAXS d'un échantillon d'huile de palme refroidi selon un profil de refroidissement « intermédiaire » de 80°C à -15°C. L'insert correspond à un zoom du pic situé à $q=0,147\text{Å}^{-1}$. La flèche montre la tendance du maximum du pic à se décaler vers de plus basses valeurs de q pendant le refroidissement. Les annotations sur la figure donnent les distances d calculées à partir de la position q des pics à -15°C et les types d'empilements lamellaires associés.

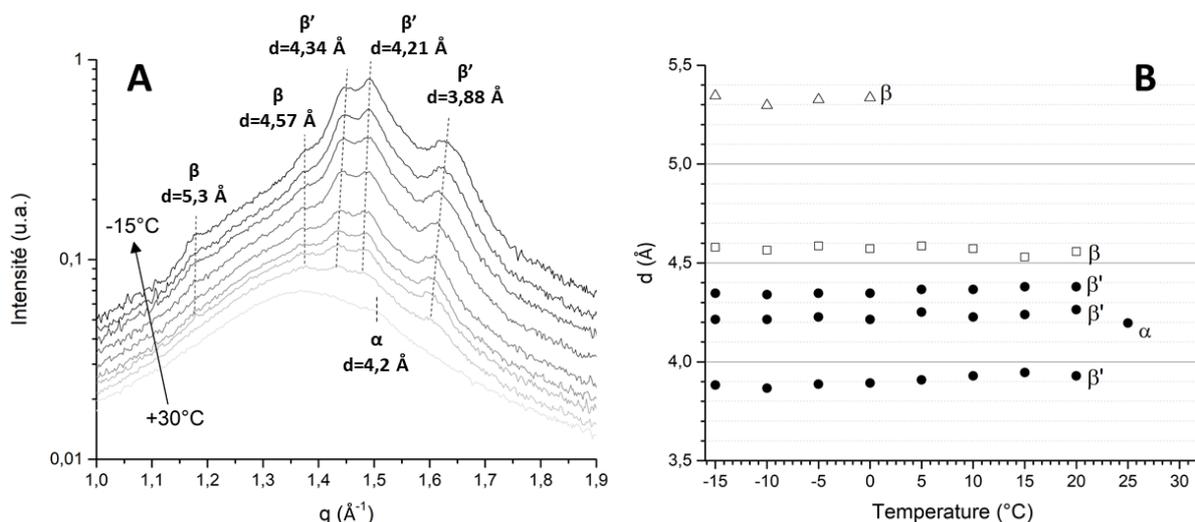


Figure IV-9. Analyse WAXS d'un échantillon d'huile de palme refroidi selon un profil de refroidissement « intermédiaire » de 80°C à -15°C : (A) Les courbes ont été manuellement décalées les unes par rapport aux autres pour plus de clarté. Les lignes pointillées ont été ajoutées pour souligner le décalage des pics relatifs à la forme β' vers les plus haut q . Les annotations sur la figure donnent les distances d calculées à partir de la position q des pics à -15°C et les formes polymorphiques associées ; (B) Distances d (Å) associées aux différentes formes polymorphiques en fonction de la température.

Lors d'un refroidissement « intermédiaire », un premier pic ($q=0,146\text{\AA}^{-1}$) avec un épaulement ($q=0,137\text{\AA}^{-1}$) apparaît (Fig. IV-8) en SAXS. Ce dernier évolue vers un seul pic centré vers $q=0,148\text{\AA}^{-1}$ [$d=42,6\text{\AA}$], caractéristique d'une structure en 2L. Les résultats obtenus en WAXS (Fig. IV-9) montrent un premier pic apparaissant à 25°C à $q=1,50\text{\AA}^{-1}$ [$4,2\text{\AA}$] relatif à la forme polymorphique α . Les données SAXS et WAXS couplées à la bibliographie (8) permettent d'attribuer cette évolution à une transition polymorphique d'une forme α vers une forme β' , soit d'une structure $2L\alpha$ vers une structure $2L\beta'$. En effet, les résultats WAXS présentés sur la figure IV-9-A montrent qu'à partir de 20°C , deux pics relatifs à des formes β' (5,9) sont visibles à $q=1,43\text{\AA}^{-1}$ [$4,37\text{\AA}$] (évolue légèrement vers $q=1,45\text{\AA}^{-1}$ [$4,34\text{\AA}$]) et $q=1,60\text{\AA}^{-1}$ [$3,93\text{\AA}$] (évolue légèrement vers $q=1,62\text{\AA}^{-1}$ [$3,88\text{\AA}$]). A cette même température de 20°C , un pic à $q=1,38\text{\AA}^{-1}$ [$4,57\text{\AA}$] apparaît et correspond à une forme β (10,11). À refroidissement lent (i.e. $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$), Chong et al. (2007) (5) avaient observé la formation d'une petite proportion de cristaux β en plus des cristaux de type β' . Ils avaient alors conclu que le décalage observé au cours du refroidissement sur les pics correspondant à la forme β' était lié à la formation progressive d'une phase β . Les TAGs déjà cristallisés selon une structure β' voyaient leur arrangement modifié vers une structure β .

À partir de 0°C , deux autres pics apparaissent en SAXS aux positions $q=0,117\text{\AA}^{-1}$ [$53,7\text{\AA}$] (évolue progressivement vers $q=0,113\text{\AA}^{-1}$ [$55,4\text{\AA}$]) et $q=0,234\text{\AA}^{-1}$ [$26,8\text{\AA}$] (évolue progressivement vers $q=0,224\text{\AA}^{-1}$ [28\AA]). Ceux-ci semblent appartenir à la même phase avec les réflexions des plans 001 et 002. En effet, ils apparaissent tous deux en même temps, évoluent de la même manière vers les basses valeurs de q au cours du refroidissement et l'un est le multiple de l'autre. Cette observation est contre intuitive. Cela signifie que l'épaisseur des lamelles de TAGs augmente avec une diminution de la température, comme une dilatation du réseau cristallin. Il y a ainsi une surcompensation de la contraction due au refroidissement. Cette phase originale apparaît uniquement pour le profil de refroidissement « intermédiaire ». Aucune référence dans la littérature n'a été trouvée mentionnant ces distances inter-planaires. Nous pouvons remarquer les points suivants :

- La température à laquelle cette phase apparaît (i.e. autour de 0°C) correspond à la cristallisation de la fraction de TAGs insaturés (i.e. fraction oléine) (cf. Fig. IV-4).
- La valeur de d_{001} est comprise entre 55 et 70\AA (6). Nous pouvons donc supposer que la structure formée adopte une configuration de type 3L.
- L'évolution forte des valeurs de distance « long-spacing » n'est pas corrélée avec une modification des distances « short-spacing » durant le refroidissement. Notons cependant qu'à partir de 0°C , un pic de faible intensité apparaît en WAXS à $q=1,18\text{\AA}^{-1}$ [$5,3\text{\AA}$]. Rousseau et al. (12) et Lutton et al. (13) associent cette distance à la forme polymorphique la plus stable β . Ce pic est également visible (mais non commenté) sur les résultats WAXS obtenus par Chong et al. (5) lors d'un refroidissement à $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ (i.e. refroidissement lent, où le système est très proche de l'équilibre). Nous avons donc déduit que malgré la concordance des températures d'apparition de ces pics en SAXS et WAXS, la phase associée aux pics aux positions évolutives $q=0,117\text{\AA}^{-1}$ [$53,7\text{\AA}$] et $q=0,234\text{\AA}^{-1}$ [$26,8\text{\AA}$] ne pouvait pas correspondre à une forme polymorphique β .
- La faible intensité des pics associés à la phase φ comparée à l'intensité des pics associés à la phase $2L\beta'$ indique qu'elle est présente en faible proportion.

Ces observations nous permettent de formuler une hypothèse : la phase φ est une phase désordonnée. Cette caractéristique lui permet d'inclure plus facilement dans sa structure des TAGs insaturés. La réponse qu'il lui est associée en WAXS est noyée sous le halo amorphe. Nous la noterons 3L φ .

A partir de 0°C, apparaissent les mêmes pics formés à vitesse lente : $q=0,293 \text{ \AA}^{-1}$ [21,4Å] pour les plans 002 de la configuration 2L puis $q=0,099 \text{ \AA}^{-1}$ [63,6Å] et $0,197 \text{ \AA}^{-1}$ [31,9Å] pour une configuration 3L (001 et 002 respectivement).

Une synthèse des résultats obtenus par analyse SAXS et WAXS est présentée sur la figure IV-10, donnant le type de structure cristalline formée en fonction de la température.

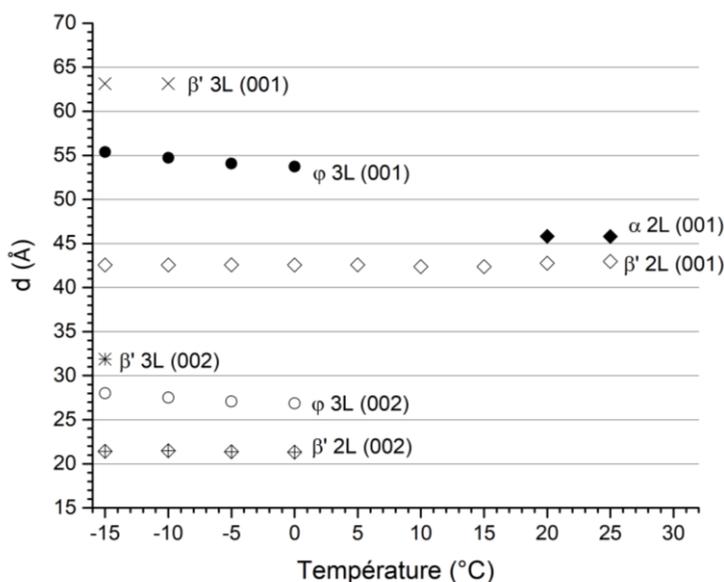


Figure IV-10. Distances d (Å) associées aux pics formés pendant le refroidissement d'un échantillon d'huile de palme selon un profil « intermédiaire ».

Ces résultats signifient qu'en plus des configurations 2Lβ' et 3Lβ', une configuration supplémentaire est présente. Un comportement quasi similaire a déjà été observé par Chong et al. (2007) (5) mais n'a jamais été commenté en détail. Les configurations 2L et 3L se forment à plus basses températures comparé au refroidissement « lent » : les pics relatifs aux plans (001) et (002) de la structure 2L apparaissent à 0°C pour un refroidissement « intermédiaire » tandis qu'ils apparaissent dès 8°C à refroidissement « lent » ; les pics relatifs aux plans (001) et (002) de la structure 3L sont détectables à partir de -15°C pour un refroidissement « intermédiaire » tandis qu'ils apparaissent dès -2°C à refroidissement « lent » (cf. Fig. IV-6). La forme φ est formée avant la forme 3Lβ'. D'autre part, de la même manière que lors du refroidissement « lent », un léger décalage vers les basses valeurs de q est observé pour le pic correspondant à la phase 2Lβ' (plan 001) lorsque la température diminue. Le décalage observé pour les pics associés à la phase φ est beaucoup plus fort que les autres. Cela traduit une évolution de composition drastique de cette phase au cours du refroidissement.

Les résultats obtenus en SAXS à refroidissement « rapide » sont présentés sur les figures IV-11 et IV-12.

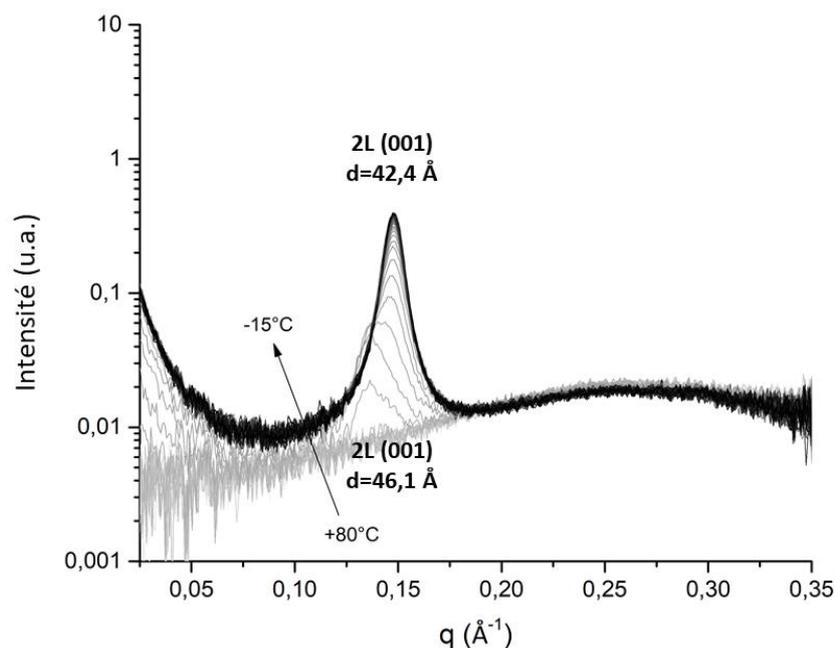


Figure IV-11. Résultat de l'analyse SAXS d'un échantillon d'huile de palme refroidi selon un profil de refroidissement « rapide » de 80°C à -15°C (du gris au noir). Les annotations sur la figure donnent les distances d calculées à partir de la position q des pics et les types d'empilements lamellaires associés.

Dans le cas d'un refroidissement suivant un profil « rapide », au début de la cristallisation à 25°C, un seul pic est visible en SAXS et est centrée autour de $q=0,136 \text{ \AA}^{-1}$ [46,1 Å] attribuable à une configuration 2L. Au cours de la cristallisation, ce dernier se décale vers les plus hautes valeurs de q jusqu'à $q=0,148 \text{ \AA}^{-1}$ [42,4 Å], également attribuable à une configuration 2L. D'après Sonoda et al. (2004) (14), ce décalage correspond à la transition polymorphique α vers la forme β' . Il s'agit de l'unique pic commun à toutes les images du réseau réciproque obtenues selon les trois profils de refroidissement. Les autres phases citées ci-dessus semblent inexistantes.

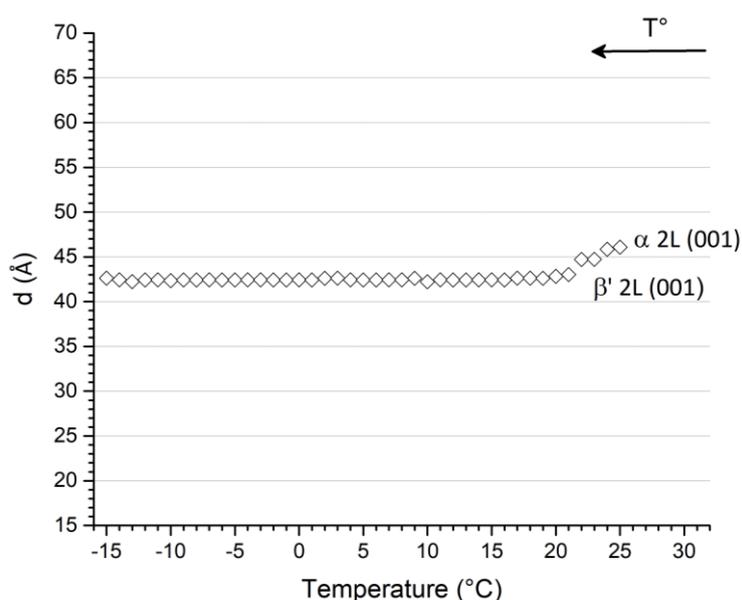


Figure IV-12. Distances d (Å) associées aux pics formés pendant le refroidissement d'un échantillon d'huile de palme selon un profil « rapide ».

Le profil DSC de l'huile de palme refroidit « rapidement » (0,5°C/min) (cf. Fig. IV-4-B) montre que la cristallisation d'une fraction riche en acides gras insaturés s'opère à partir de $\approx 4^\circ\text{C}$. Cette seconde étape n'est pas traduite par l'apparition d'une structure en 3L en SAXS comme cela peut-être observé lors d'un refroidissement « lent ». Ce résultat est intéressant. En effet, cela signifierait que la cinétique de refroidissement est trop rapide pour que les triglycérides poly-insaturés aient la possibilité de s'organiser selon une structure ordonnée de type 3L et tendraient donc à former une structure désordonnée non identifiable en SAXS.

1. Discussion

Une variation du profil de refroidissement induit des mécanismes de cristallisation très différents. Il est important de garder à l'esprit que les profils de refroidissement considérés dans ces travaux consistent en une succession de plateaux isothermes. Deux comparaisons sont alors possibles. La première est la durée du plateau isotherme entre les profils de refroidissement « lent » et « rapide ». Les deux sont composés d'étapes isothermes tous les degrés mais de durées différentes (respectivement 60 et 600 sec). La seconde comparaison consiste à considérer la « hauteur des marches » entre les profils « lent » et « intermédiaire ». Les deux sont composés de plateaux isothermes d'une durée de 600 sec mais chacun séparés respectivement de 5 et 1°C degrés.

Selon le profil de refroidissement considéré, les mécanismes au début de la cristallisation sont différents. Il est bien connu qu'un refroidissement « rapide » promeut la formation de la forme polymorphique α , en conformité avec la règle des étapes d'Ostwald. À refroidissement « lent », la forme β' peut être formée directement depuis le fondu. En effet, au regard des résultats SAXS, la transition α vers β' ne semble pas avoir lieu (ou n'est pas visible dans ces conditions d'acquisition). À l'inverse, dans le cas d'un refroidissement « rapide », le système cristallise dans un premier temps sous une forme α avant de se transformer en une forme β' . À refroidissement « intermédiaire », le premier pic visible traduit une coexistence des formes α et β' comme mentionné précédemment. Les spectres ont été enregistrés tous les 5°C . Pour cette raison, il est probable que la forme α se soit formée légèrement avant 25°C (avec ou sans la forme β').

Il est également bien connu que plus la vitesse d'avancement d'une surface cristalline est lente, plus la probabilité que le cristal ait une grande surface à la fin du processus de cristallisation sera élevée (15). Cela explique la différence de diamètres observée entre les structures cristallines formées après un refroidissement « lent » et « rapide ». Un point intéressant visible en microscopie optique est la formation de deux microstructures différentes dans le cas d'un profil de refroidissement « intermédiaire ». Ce résultat met en évidence l'impact de la « hauteur des marches » entre deux plateaux isothermes. Une hypothèse peut être formulée : la présence d'étapes isothermes d'une durée de 600 sec promeut la formation de larges structures de forme discoïdale tandis que les étapes de refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ entre deux étapes isothermes induit la formation de petits cristaux sphérulitiques. Nous pouvons supposer que les larges structures sont principalement composées de TAGs aux plus hautes températures de cristallisation tels que les TAGs PPP. Au cours du plateau isotherme à 30°C , les triglycérides trisaturés ont assez de temps pour commencer à former de larges microstructures discoïdales de forme polymorphique β' . À la fin du plateau isotherme, la limite métastable d'Ostwald est dépassée rapidement pour les autres espèces de TAGs (majoritairement insaturées), amenant ces dernières à former de plus petits cristaux.

Une tentative d'analyse est présentée en Annexe C, dont l'objectif est de comparer les cinétiques de cristallisation associées aux trois profils de refroidissement. Pour cela nous avons choisi de comparer l'évolution de l'unique pic commun à toutes les images des réseaux réciproques présentées précédemment, i.e. le pic situé à $q=0,148\text{\AA}^{-1}$ (phase $2L\beta'$). C'est également le premier pic qui apparaît au début de la cristallisation.

Une comparaison des images du réseau réciproque obtenues à -15°C après un refroidissement « lent », « intermédiaire » et « rapide » est présentée sur la figure IV-13, avec un agrandissement du pic situé à $q=0,148\text{\AA}^{-1}$ dans un insert en haut à droite de la figure.

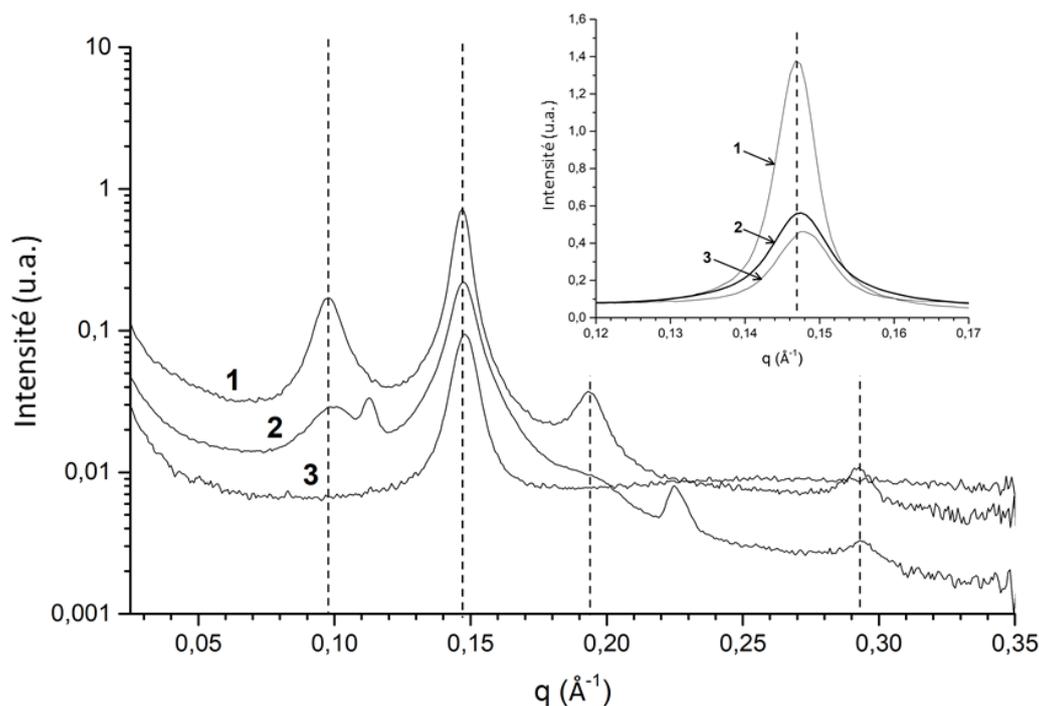


Figure IV-13. Images du réseau réciproque obtenu à -15°C après un refroidissement (1) « lent », (2) « intermédiaire » et (3) « rapide ». Un zoom du pic centré autour de $q=0,148\text{\AA}^{-1}$ est présenté en haut à droite de la figure.

L'insert de la figure IV-13 met en évidence une différence de largeur à mi-hauteur entre les trois pics centrés autour de $q=0,148\text{\AA}^{-1}$. En effet, le pic associé à un refroidissement « lent » apparaît plus fin. L'application de la formule de Scherrer donne les résultats présentés dans le tableau IV-4 (N.B. Cette comparaison ne concerne que les cristaux de type $2L\beta'$).

Tableau IV-4. Valeurs mesurées de FWHM (pic à $q=0,148\text{\AA}^{-1}$) et taille de domaine cristallin calculée en fonction du profil de refroidissement.

Profil de refroidissement	FWHM	Taille de domaine cristallin (Å)
Rapide	0,008795	158
Intermédiaire	0,009886	140
Lent	0,006418	216

Les tailles des domaines cristallins sont respectivement de 158\AA , 140\AA et 216\AA pour les profils de refroidissement « rapide », « intermédiaire » et « lent ». La taille des domaines cristallins est plus large dans le cas d'un refroidissement « lent ». Il n'y a pas trop de différence entre les valeurs obtenues pour un refroidissement « rapide » et un refroidissement « intermédiaire ». Les valeurs de taille de domaine

sont dans le même ordre de grandeur que les résultats obtenus par Meng et al. (2020) (16) lors de la cristallisation isotherme d'échantillons d'huile de palme brute à 20°C. L'élargissement d'un pic peut être lié à la formation de cristaux plus petits et/ou à un désordre à longue distance de l'organisation longitudinale des molécules de TAG dans ces structures lamellaires, les deux effets étant induits par un refroidissement rapide. Rappelons que la formation de plus petites structures a été observée par microscopie optique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Acevedo et Marangoni (2010) (17) pour des vitesses de refroidissement lent (1°C/min) et rapide (10°C/min) sur un mélange d'huile de canola entièrement hydrogénée et d'huile de tournesol à haute teneur en acide oléique. Un refroidissement rapide induit une réduction des dimensions des nanoplaquettes (i.e. longueur, épaisseur et largeur). L'une des origines possibles de l'élargissement d'un pic est l'accumulation de défauts structurels (18). La taille des nanoplaquettes de TAGs est un paramètre très important à considérer puisque qu'il conditionne les propriétés rhéologiques de la matière grasse. Plus les nanoplaquettes sont de petites tailles, plus le réseau formé est rigide (19).

Notons également un léger décalage des pics centrés autour de $q=0,148\text{\AA}^{-1}$ associés aux trois profils de refroidissement. La composition de la solution solide est différente pour un système refroidi lentement. La structure $2L\beta'$ formée présente des distances inter-planaires légèrement plus élevées (car décalage du centre du pic vers de plus basses valeurs de q).

B. Comportement de l'huile de palme en présence du « stabilisant »

1. Cristallisation selon deux profils de refroidissement

Un échantillon de mélange Huile de palme-Stabilisant (cf. composition présentée dans le Tableau III-1, Chapitre III) a été refroidi suivant les deux mêmes profils de refroidissement que ceux utilisés pour l'huile de palme seule : profil « lent » et « rapide ». Les modifications de structures ont été analysées par des méthodes de diffusion de rayons X et par microscopie optique tout au long du traitement thermique. Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure IV-14.

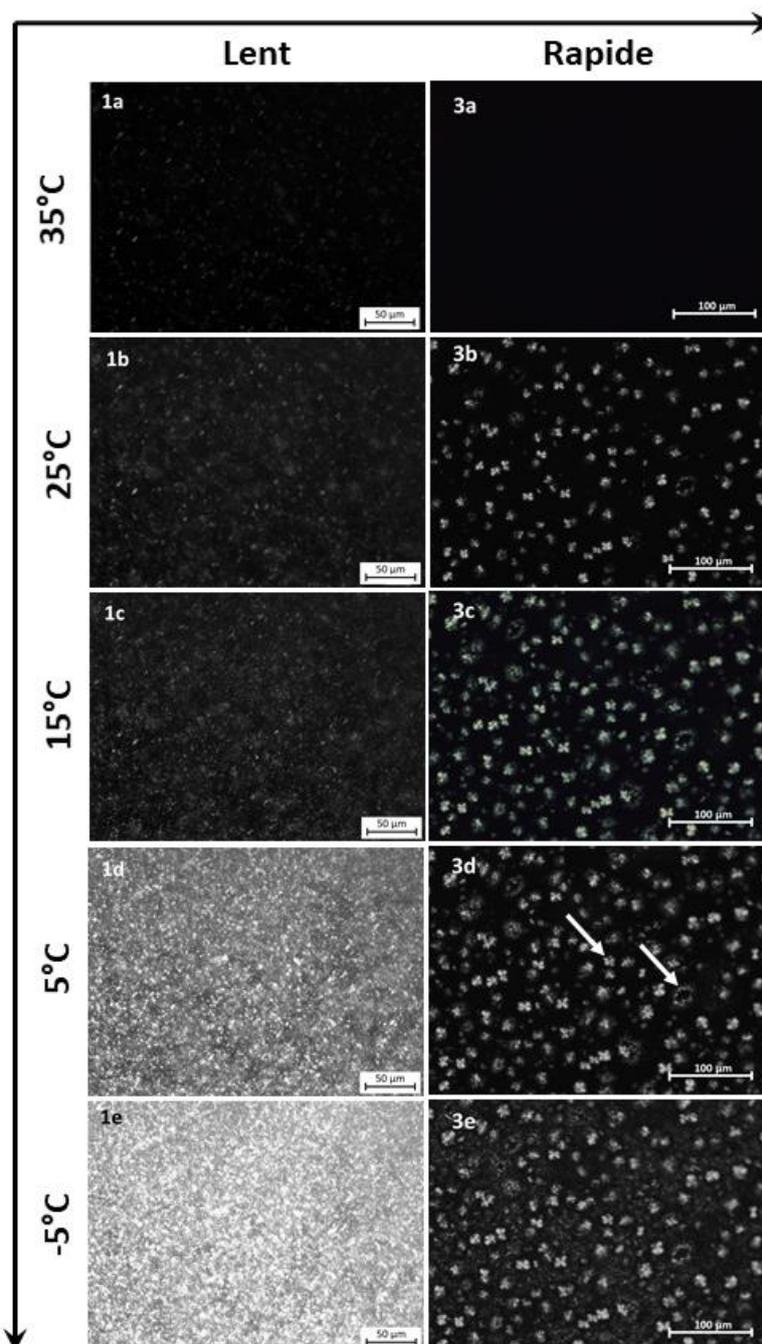


Figure IV-14. Clichés microscopiques en lumière polarisée de la cristallisation d'un mélange Huile de palme-Stabilisant pour les 2 profils de refroidissement (1) « lent », (3) « rapide », pour différentes températures (de +35 à -5°C tous les 5°C). Echelle de 50μm pour les clichés de droite et 100 μm pour les clichés de gauche. Les flèches blanches sur le cliché 3d désignent les deux types de structures : petite sphérulite bien définie et structure cristalline mal définie.

Les clichés obtenus en microscopie optique diffèrent des clichés obtenus lors de la cristallisation de l'huile de palme seule. Les premiers cristaux sont visibles dès 38°C pour le profil « lent », et 32°C dans le cas d'un refroidissement « rapide », soit environ 10°C plus tôt que dans le cas du palme seul (ce qui est en accord avec les résultats obtenus en DSC, présentés dans le Chapitre III, Figure III-3-A). Un refroidissement « lent » (i.e. paliers isothermes de 12min) mène à la formation d'un réseau de cristaux dense et qui semblent mal défini. À refroidissement « rapide » (i.e. paliers isothermes de 2 min), le réseau apparait moins dense et de petites sphérulites relativement bien formées sont visibles parmi d'autres structures cristallines mal définies (cf. flèches Fig. IV-14-3d). Dans les deux cas, une fois les premières structures cristallines formées, ces dernières ne subissent que très peu de croissance. Il s'agit davantage de phénomènes de nucléation avec le développement de nombreux cristaux au cours du refroidissement.

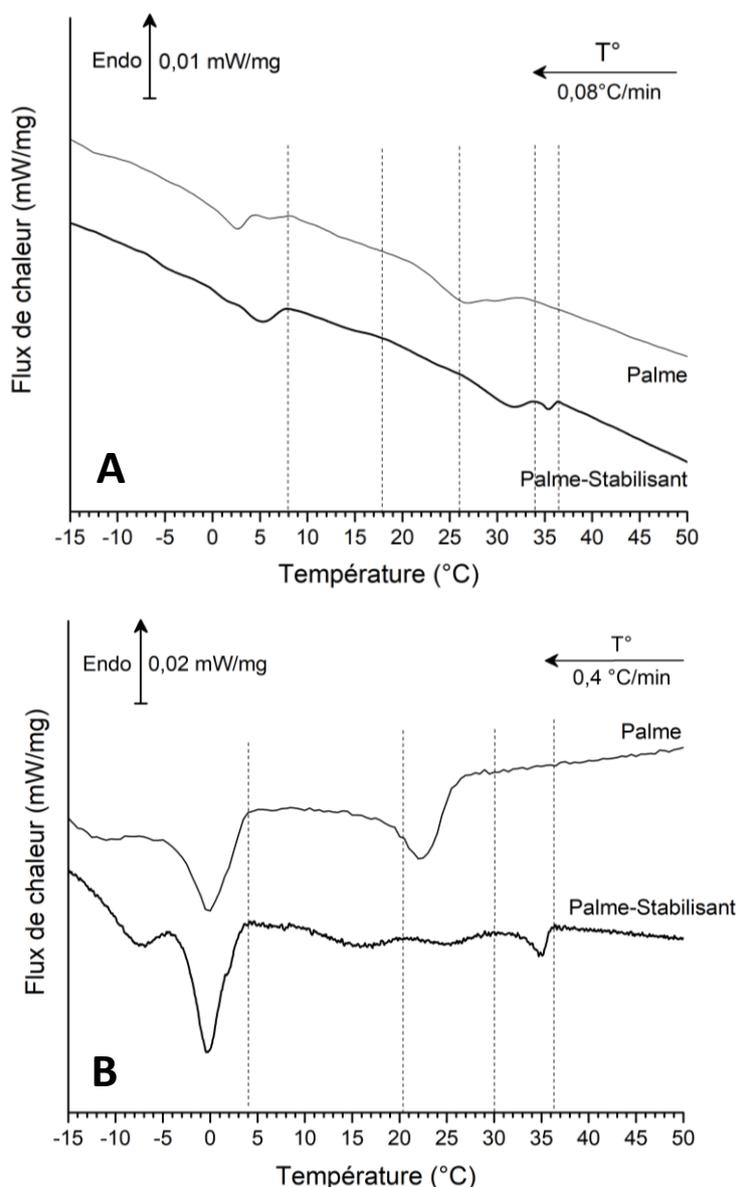


Figure IV-15. Analyse par DSC de la cristallisation du mélange Huile de palme-Stabilisant à la vitesse de (A) 0,08°C/min (courbes lissées) et (B) 0,4°C/min. Le signal obtenu pour l'huile de palme seule a été ajouté pour comparaison. Les traits pointillés sont des guides de lecture et mettent en évidence la température de début de chaque évènement exothermique (T_{onset}) pour le mélange Huile de palme-Stabilisant.

Les figures IV-15-A et IV-15-B présentent respectivement l'analyse DSC effectuée sur un échantillon de mélange Huile de palme-Stabilisant refroidi aux vitesses de 0,08°C/min et 0,4°C/min (NB. Données DSC non disponibles pour la vitesse de refroidissement de 0,5°C/min. Au regard des résultats présentés sur la figure IV-4-B pour l'huile de palme, très peu de différences sont attendues entre un échantillon refroidit à la vitesse de 0,5°C/min et de 0,4°C/min). Pour les deux cinétiques de refroidissement, une série d'évènements exothermiques est visible, relatifs à des phénomènes de cristallisation. Dans les deux cas, une première étape de cristallisation débute à $T_{\text{onset}} \approx 36^\circ\text{C}$. Dans le cas d'un refroidissement de 0,08°C/min, cette dernière de faible intensité est suivie dès 34°C d'un second évènement, tandis qu'un unique pic est visible pour une refroidissement de 0,4°C/min. S'en suit deux évènements de faible intensité aux températures de $T_{\text{onset}} \approx 26^\circ\text{C}$ pour une refroidissement à 0,08°C/min (contre $T_{\text{onset}} \approx 30^\circ\text{C}$ à la vitesse de 0,4°C) et $T_{\text{onset}} \approx 18^\circ\text{C}$ (contre 21°C à la vitesse de 0,4°C). Enfin, à $T_{\text{onset}} \approx 8^\circ\text{C}$ ($T_{\text{onset}} \approx 4^\circ\text{C}$ à la vitesse de 0,4°C), une cristallisation de forte intensité a lieu. En comparaison de l'huile de palme seule, les premiers évènements de cristallisation sont décalés de $\approx 10^\circ\text{C}$ vers les plus hautes températures à la vitesse de 0,4°C, contre 3°C à vitesse « lente ». De plus, au lieu d'avoir un seul évènement exothermique à $T_{\text{onset}} \approx 27^\circ\text{C}$ entre 40°C et 10°C, trois évènements sont visibles après un ajout de « stabilisant ». En dessous de 10°C, l'action du « stabilisant » sur les évènements de cristallisation est moins flagrante.

Les figures IV-16 et IV-17 présentent les résultats obtenus en SAXS et DRX lors de la cristallisation du mélange Huile de palme-Stabilisant suivant un profil de refroidissement « lent ».

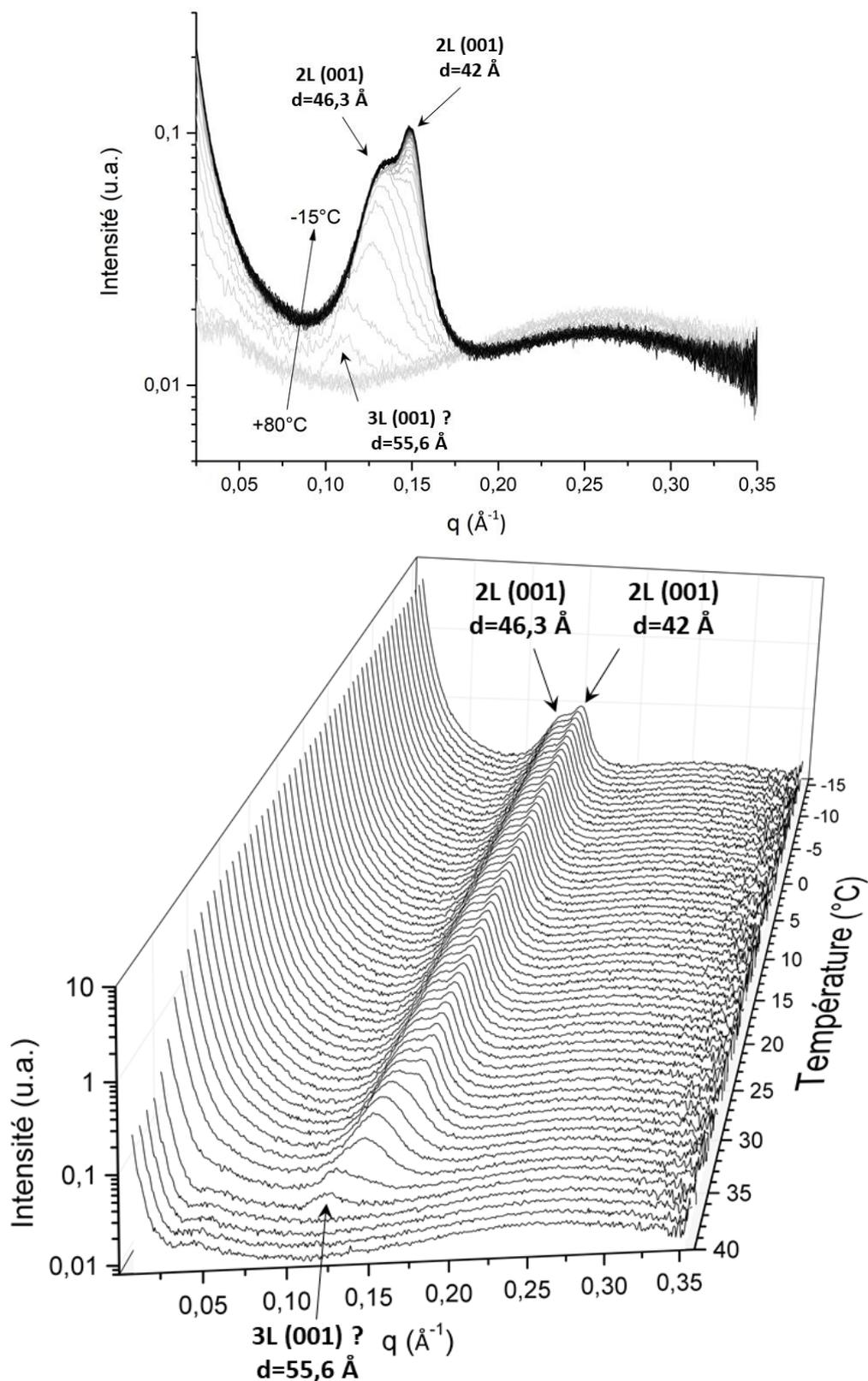


Figure IV-16. Résultat de l'analyse SAXS d'un mélange Huile de Palme-Stabilisant refroidi selon un profil de refroidissement « lent » de 80°C à -15°C (du gris vers le noir) : (figure du haut) représentés en projection. Les annotations sur la figure donnent les distances d calculées à partir de la position q des pics et les types d'empilements lamellaires associés ; (figure du bas) représentés en 3D.

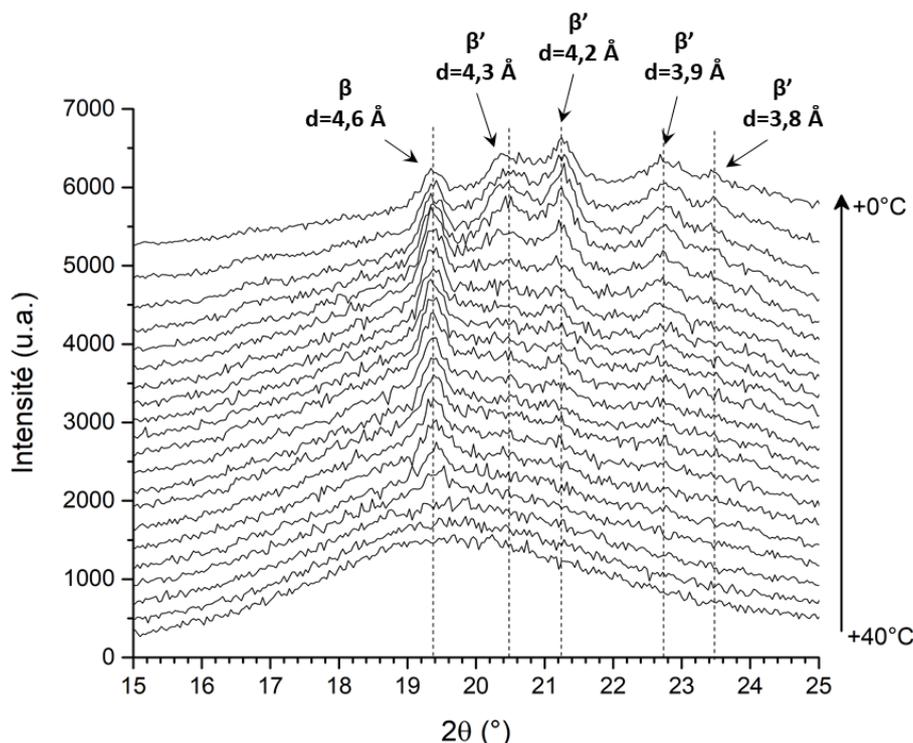


Figure IV-17. Analyse DRX (effectuée avec l'appareil In-SituX®) de la cristallisation d'un mélange Huile de palme-Stabilisant refroidi selon un profil de refroidissement « lent » de 50°C à 0°C (spectres représentés tous les 2°C). Les courbes ont été manuellement décalées les unes par rapport aux autres pour plus de clarté. Les lignes pointillées ont été ajoutées afin de signaler la position des pics visibles au cours du refroidissement.

Le premier pic visible en SAXS apparaît dès 35°C à $q=0,113\text{Å}^{-1}$ [55,6Å] avant de se décaler vers $q=0,136\text{Å}^{-1}$ [46,3Å]. L'hypothèse formulée ici est qu'il s'agit de la formation d'une structure en 3L se réorganisant progressivement en une structure 2L. En effet une valeur de « d » comprise entre 40 Å et 50 Å, correspond généralement à une configuration 2L (6). D'autre part, un pic centré autour de 55 Å a été attribué à une phase 3L β dans le paragraphe suivant sur la cristallisation du mélange Huile de palme-Stabilisant au cours d'un refroidissement « rapide ». Les résultats DRX montrent l'apparition d'un pic dès $\approx 34^\circ\text{C}$ à la position $2\theta=19,3^\circ$ [4,6Å], signe de la formation d'une structure de forme polymorphique β . Nous noterons cette phase 2L β .

Le pic $q=0,136\text{Å}^{-1}$ [46,3Å] observé en SAXS devient un épaulement d'un autre pic visible à partir de 30°C et centré autour de $q=0,150\text{Å}^{-1}$ [42Å], caractéristique d'une structure en 2L. À partir de $\approx 32^\circ\text{C}$, apparaissent simultanément en DRX deux épaulements de faible intensité aux positions $2\theta=20,5^\circ$ [4,3Å] et $2\theta=21,3^\circ$ [4,2Å], tous deux relatifs à une forme β' (5). Deux autres épaulements sont visibles à la même température de $\approx 26^\circ\text{C}$ aux positions $2\theta=22,8^\circ$ [3,9Å] et $2\theta=23,5^\circ$ [3,8Å] traduisant également la formation d'une forme β' . Il y a donc formation d'une structure de type 2L β' .

Une synthèse des résultats obtenus par analyse SAXS et DRX est présentée sur la figure IV-18, donnant le type de structure cristalline formée en fonction de la température.

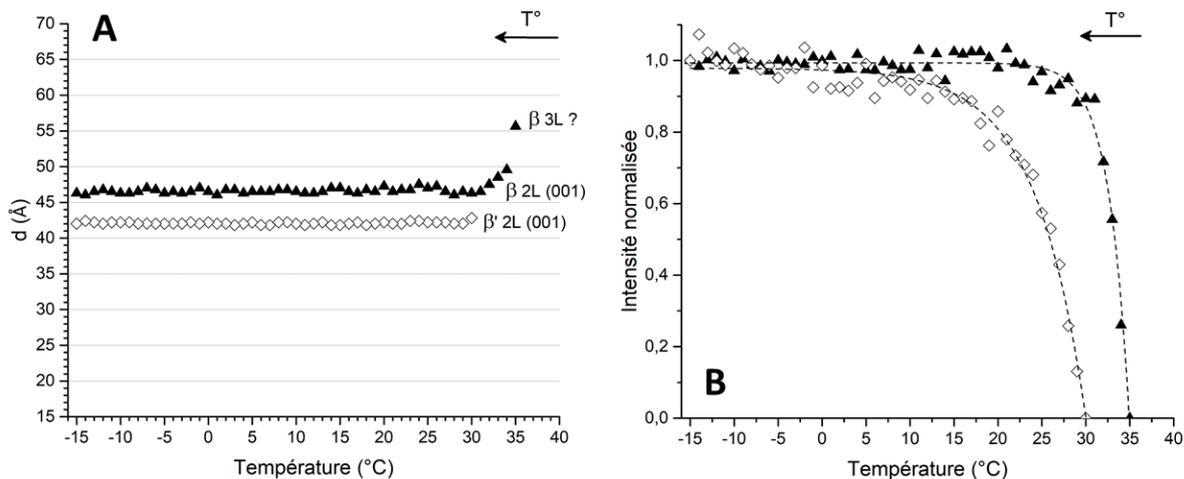


Figure IV-18. (A) Distances d (Å) associées aux pics formés pendant le refroidissement d'un mélange Huile de Palme-Stabilisant selon un profil « lent » ; (B) Evolution de l'intensité des pics normalisée à l'intensité maximum (enregistrée à -15°C).

La structure $2L\beta$ atteint un équilibre autour de 20°C. À cette température, l'intensité du pic relatif à cette structure atteint un plateau. Le système atteint un équilibre autour de 5°C lorsque l'intensité des deux pics n'évolue plus (Fig. IV-17-B). Aucune structure supplémentaire ne se forme dans ces conditions. Notons que dans ce cas, aucun shift des pics vers les plus hautes valeurs de q n'est observé au cours du refroidissement. Après 5°C, les phases $2L\beta'$ et $2L\beta$ ne semblent pas évoluer en composition.

Le profil DSC du mélange Huile de palme-Stabilisant refroidit à la vitesse de 0,08°C/min (cf. Fig. IV-15-A) montre la succession de deux évènements exothermique à $T_{\text{onset } 1}=36^\circ\text{C}$ et $T_{\text{onset } 2}=34^\circ\text{C}$. Ils peuvent être associés à la transition $3L\beta \rightarrow 2L\beta$, identifiée dans la description de la figure IV-16. Les évènements de cristallisation observés en DSC après 26°C lors d'un refroidissement « lent » ne sont pas reliés à la formation de phases identifiées en SAXS/WAXS. Ce résultat pourrait signifier que la fraction de triglycérides majoritairement composés d'acides gras insaturés ne cristalliseraient pas selon une structure ordonnée détectable en SAXS.

D'un point de vue thermodynamique et de manière générale, l'apparition d'une forme stable β avant une forme moins stable β' n'est pas évident à concevoir car elle n'obéit pas à la règle d'Ostwald. Ceci, si l'on considère un système homogène et simple, composé d'une seule espèce moléculaire. Notons que quelques rares cas dérogent à cette règle. Nous pouvons citer par exemple, les travaux de Dureisseix et al. (2009) (20) portant sur la cristallisation de la naftazone (i.e. 1,2-Naphthoquinone-2-semicarbazone). La naftazone a été dissoute à température ambiante dans du DMF (i.e. N,N-Diméthylformamide) à différentes concentrations, et les essais de cristallisation ont été effectués en ajoutant de l'eau (comme antisolvant) à différents débits à la solution de DMF. Il a été observé que le système cristallise selon la forme stable I dans des conditions expérimentales où le système est hors équilibre (ajout rapide d'antisolvant), tandis qu'il cristallise sous la forme métastable II dans des conditions expérimentales où le système est proche de l'équilibre (ajout lent d'antisolvant). Ces résultats sont donc en contradiction avec la règle d'Ostwald.

Dans le cas présent, le système étudié est hétérogène car composé d'un nombre important de molécules, différentes par leurs natures (tri-, di-, et monoglycérides) et par leurs conformations (positions des acides gras). L'apparition d'une phase stable β avant une phase moins stable β' paraît moins surprenante. Certains mélanges de molécules, de par leur compositions, auront tendance à

s'arranger selon une structure stable β tandis que d'autres mélanges adopteront une structure β' (e.g. les triglycérides à nombre impairs de carbones, contenant des acides gras insaturés, ou de structure hétérogène (15)).

Après une étape de cristallisation selon un profil de refroidissement « lent », l'échantillon du mélange Huile de palme-Stabilisant a été soumis à une montée en température allant de -15°C à 30°C par pas de 5°C . Le résultat est présenté sur la figure IV-19.

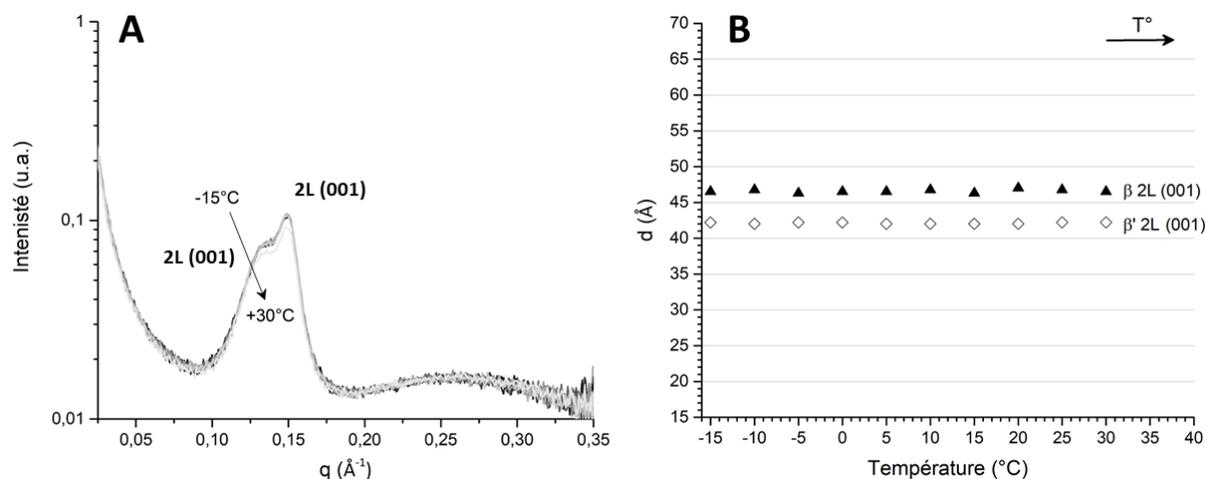


Figure IV-19. (A) Analyse SAXS d'un échantillon de mélange d'huile de palme et de « stabilisant » lors d'une étape de chauffage allant de -15°C à 30°C (du noir au gris) après avoir suivi un refroidissement « lent » ; (B) Distances d (Å) associées.

Une légère baisse d'intensité est détectée à partir de 30°C . Aucune variation des distances « long-spacings » liées aux phases $2L\beta$ et $2L\beta'$ et aucune autre phase se forme au chauffage. Les phases $2L\beta$ et $2L\beta'$ coexistent sans changement apparent de ratio. Cela signifie que le système est bien dans un état d'équilibre, au moins jusqu'à 30°C .

Les figures IV-20 et IV-21 présentent les résultats obtenus en SAXS et DRX lors de la cristallisation du mélange Huile de palme-Stabilisant suivant un profil de refroidissement « rapide ».

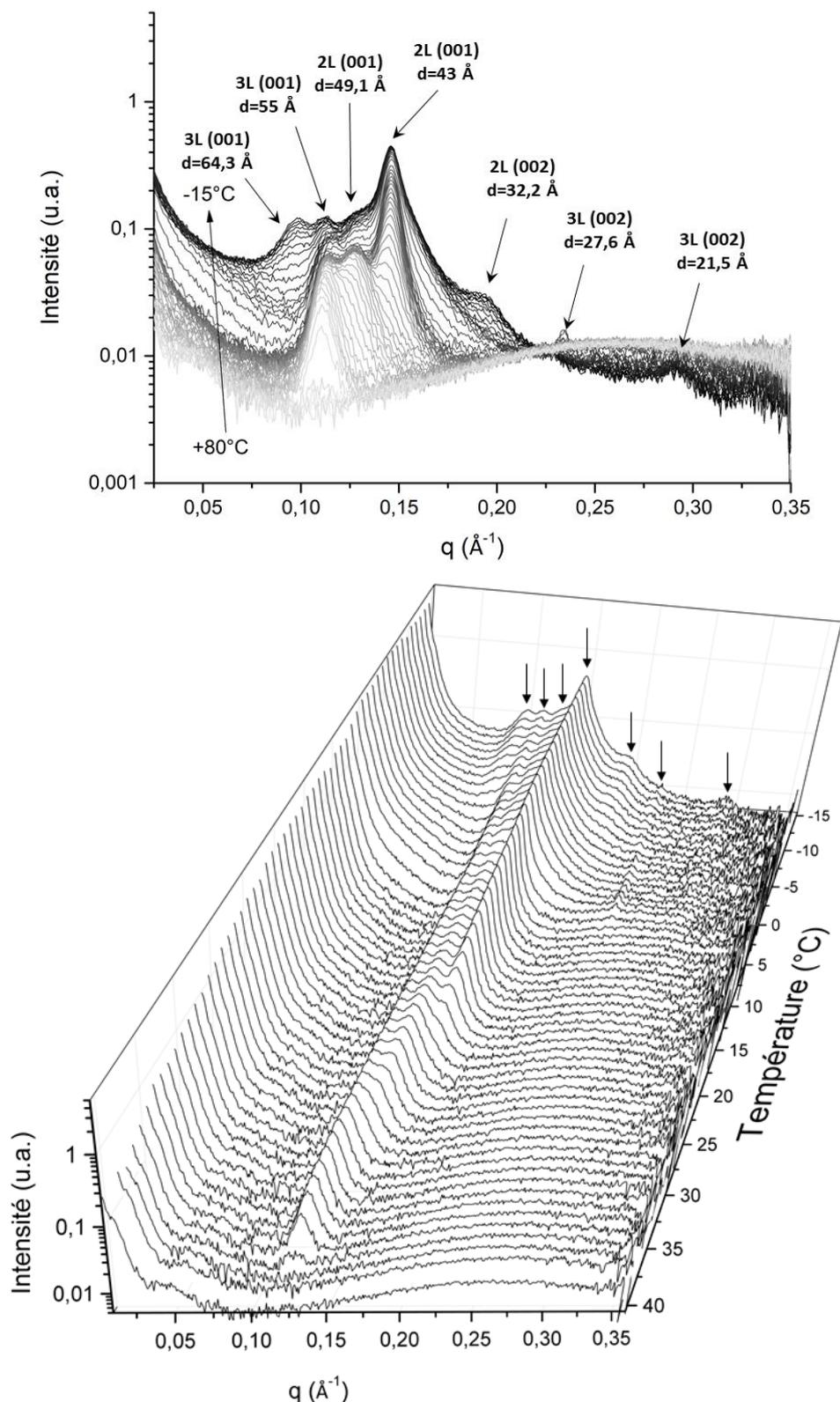


Figure IV-20. Résultat de l'analyse SAXS d'un mélange Huile de Palme-Stabilisant refroidi selon un profil de refroidissement « rapide » de 80°C à -15° : (figure du haut) représentés en projection. Les annotations sur la figure donnent les distances d calculées à partir de la position q des pics à -15°C et les types d'empilements lamellaires associés. ; (figure du bas) représentés en 3D. Des flèches ont été ajoutées sur le spectre à -15°C afin de mettre en évidence les positions des pics visibles à cette température.

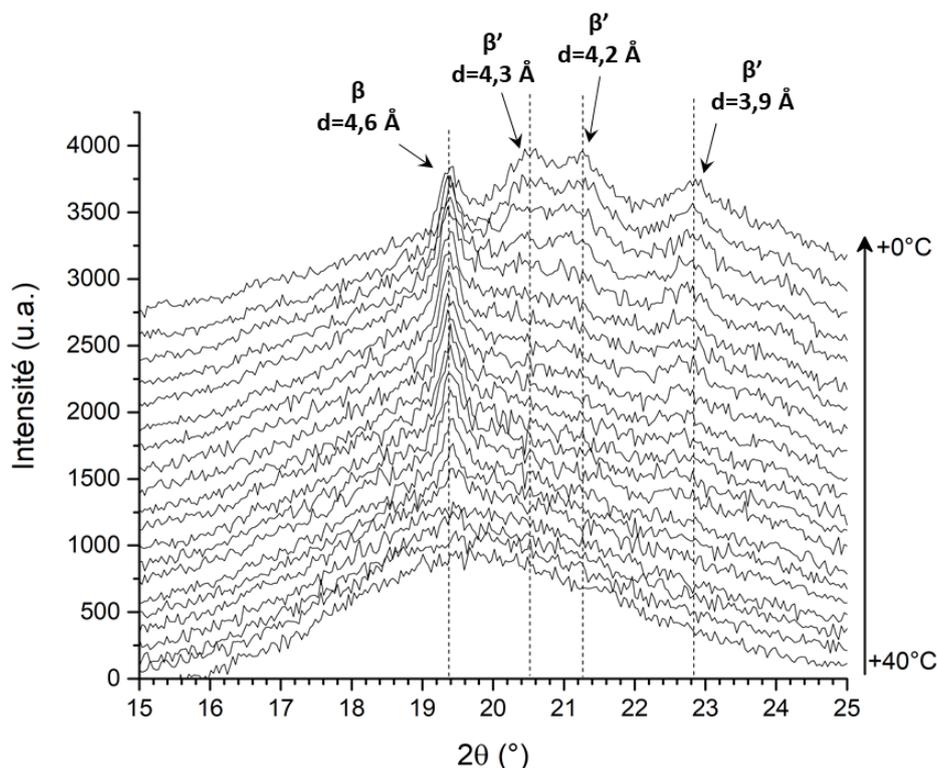


Figure IV-21. Analyse DRX (effectuée avec l'appareil In-SituX®) de la cristallisation d'un mélange Huile de palme-Stabilisant refroidi selon un profil de refroidissement « rapide » de 50°C à 0°C (spectres représentés tous les 2°C). Les courbes ont été manuellement décalées les unes par rapport aux autres pour plus de clarté. Les lignes pointillées ont été ajoutées afin de signaler la position des pics visibles au cours du refroidissement.

Un premier pic apparaît en SAXS dès 36°C, centré autour de $q=0,111\text{Å}^{-1}$ [56,8Å] avant d'évoluer vers $q=0,114\text{Å}^{-1}$ [55Å]. Une phase présentant des valeurs de « d » similaires avait été identifiée lors du refroidissement de l'huile de palme selon un parcours « intermédiaire ». Nous l'avions attribué à une phase désordonnée notée φ , de configuration 3L et ayant la particularité de pouvoir adapter sa composition au cours du refroidissement. Dans le cas présent, nous pouvons l'attribuer à une phase 3L β . En effet, un premier pic est visible en DRX à partir de $\approx 35^\circ$ à la position $2\theta=19,4^\circ$ [4,6Å] et correspond à la forme polymorphique β . Nous la noterons donc 3L β . À la température de $\approx 3^\circ\text{C}$, un pic correspondant au plan 002 de cette phase apparaît en SAXS. Il semble présenter le même comportement qu'observé pour la phase 3L φ : les valeurs de « d » augmentent légèrement avec la diminution de la température et passent de 26,7Å (3°C) à 27,6Å (-15°C). Il semblerait donc que la composition de cette phase évolue au cours du refroidissement. Cette évolution est moins intense que pour la phase φ lors du refroidissement « intermédiaire » de l'huile de palme.

À partir de 25°C, apparaît en SAXS une seconde phase centrée autour de $q=0,128\text{Å}^{-1}$ [49,1Å], associé à une structure en 2L. À partir de $\approx 28^\circ\text{C}$, un pic est visible en DRX à la position $2\theta=22,8^\circ$ [3,8Å], relatif à une forme β (21). À cette température se forme donc une phase de structure 2L β .

À partir de 18°C, un pic à $q=0,146\text{Å}^{-1}$ [d=43Å] apparaît en SAXS, associé à une structure lamellaire 2L. Autour de 16°C, deux épaulements de faibles intensités sont visibles en DRX aux positions $2\theta=20,5^\circ$ [4,3Å] et $2\theta=21,3^\circ$ [4,2Å]. Ils correspondent à une phase β' (5). Il s'agit donc d'une forme 2L β' . Le pic relatif au plan 002 de cette phase est visible à partir de -7°C pour une valeur de $q=0,292\text{Å}^{-1}$ [21,5Å].

Enfin, les pics liés à la formation d'une structure de type $3L\beta'$ sont détectés à partir de -6°C (plan 001, $q=0,098\text{\AA}^{-1}$, $d=64,3\text{\AA}$) et -8°C (plan 002, $q=0,026\text{\AA}^{-1}$, $d=32,2\text{\AA}$).

Une synthèse des résultats obtenus par analyse SAXS et DRX est présentée sur la figure IV-22, donnant le type de structure cristalline formée en fonction de la température.

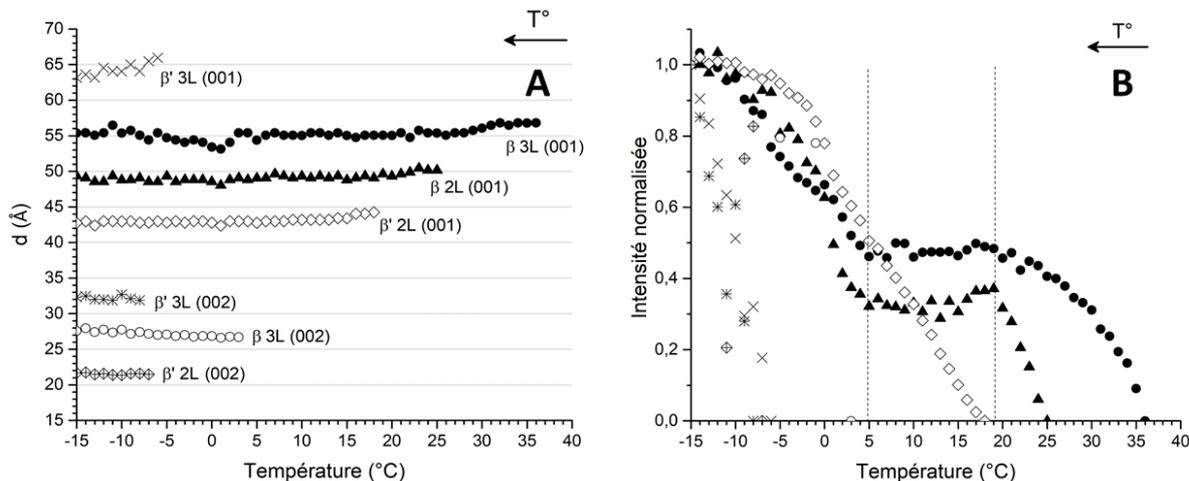


Figure IV-22. (A) Distances d (Å) associées aux pics formés pendant le refroidissement d'un mélange Huile de Palme-Stabilisant selon un profil « rapide ». (B) Evolution de l'intensité (normalisée à l'intensité maximum obtenue à -15°C) des pics associés. Les lignes verticales pointillées mettent en évidence trois périodes de croissance pour les pics associés aux phases (●) $\beta 3L$ (001) et (▲) $\beta 2L$ (001).

La figure IV-22-B présente l'évolution de l'intensité (normalisée à l'intensité maximum déterminée à -15°C) des pics associés aux différentes phases présentées sur la figure IV-22-A. L'intensité du pic associé à la phase $2L\beta'$ tend à atteindre un plateau, ce qui n'est pas le cas des autres pics. Ceci signifie que le système, à refroidissement « rapide », n'a pas atteint d'équilibre à -15°C à contrario du même système refroidi lentement. La durée des paliers étant 6 fois moins longue dans le cas d'un parcours « rapide » que dans le cas d'un parcours « lent », le système dispose de moins de temps pour s'organiser. Ce qui ne lui permet pas d'atteindre un équilibre à -15°C .

Il est intéressant de remarquer que les évènements observés en SAXS et DRX lors du refroidissement « rapide » d'un mélange Huile de palme-Stabilisant, correspondent aux évènements exothermiques observés en DSC, décrits sur la figure IV-15-B. Ainsi, cristallisent dans l'ordre :

- la phase $3L\beta$ à 36°C ,
- la phase $2L\beta$ à 30°C ,
- la phase $2L\beta'$ à 21°C ,
- une seconde étape de cristallisation sous une forme $3L\beta$ autour de 4°C (perfection des cristaux déjà formés),
- enfin cristallisent simultanément les formes $3L\beta'$ et $2L\beta$ (perfection des cristaux déjà formés) à partir de -4°C .

Les résultats présentés dans cette partie montrent que l'action du « stabilisant » est peu influencée par la vitesse de refroidissement appliquée au système. Il permet, pour les deux conditions de refroidissement (i.e. « lente » et « rapide ») la formation de structures majoritairement composées de la forme β . Ce résultat met en évidence l'impact de l'ajout du « stabilisant » sur la cristallisation de l'huile de palme. Sans ce composant, il a été vu que l'huile de palme avait tendance à cristalliser

majoritairement sous une forme β' . Un refroidissement « rapide » implique la formation de nombreuses structures, dans des configurations 2L et 3L. La première à se former est une forme 3L β . Un refroidissement « lent » permet au système de s'organiser selon une structure de forme β sous une configuration 2L.

1. Discussion

Rappelons que le constituant nommé « stabilisant » utilisé dans cette étude est composé de matière grasse totalement hydrogénée et d'un mélange de mono- et diglycérides d'acides gras. Dans l'industrie agroalimentaire, ces molécules sont utilisées comme additif afin de contrôler la cristallisation d'une fraction lipidique en jouant le rôle de promoteur de la cristallisation. Ces composés lipidiques interagissent avec les TAGs au cours de la phase de nucléation ou de croissance, affectant la vitesse de cristallisation, les propriétés polymorphiques et la microstructure des cristaux, positivement ou négativement (22). L'effet positif des additifs hydrophobes sur la cristallisation des lipides est principalement attribué au « templating effect ». Les molécules de l'additif permettent d'initier une germination secondaire hétérogène et le cristal en formation adopte la structure « imposée » par ces molécules. Les conditions pour obtenir cet effet sont que les éléments ajoutés au liquide à cristalliser doivent être présent en quantité supérieure à une concentration limite, doivent présenter des similarités en termes de structure (i.e. longueur de chaîne, forme polymorphique) et de composition chimique (i.e. composition en acides gras, niveau d'insaturation), ainsi que présenter une haute stabilité thermique, supérieure aux éléments à cristalliser (22–25). L'ajout de ce type de molécule implique une augmentation du taux de nucléation et une diminution du taux de croissance cristalline. Un mélange d'huile peut êtreensemencé par un ajout de matière grasse totalement hydrogénée. Les triglycérides contenus dans cette fraction agissent comme *nuclei* et permet d'initier une cristallisation à plus haute température. C'est le principe d'une germination hétérogène.

Les clichés de microscopie optique montrent que les cristaux formés pour un mélange Huile de palme-Stabilisant sont de plus petites tailles que dans le cas de l'huile de palme seule. Ce phénomène a été décrit dans les travaux de Chai et al. (2018) (26). L'impact des composés mineurs (mono-, diglycérides et acides gras libres) contenus dans une huile de noyau de palmier totalement hydrogénée et une huile de noix de coco totalement hydrogénée sur la cristallisation des triglycérides y est étudié par microscopie, analyse thermique et diffusion de rayon X. Le couplage des résultats obtenus par l'utilisation de ces techniques leur ont permis d'établir le schéma présenté sur la figure IV-23, donnant le mécanisme de cristallisation des triglycérides contenus dans une huile (A) avec et (B) sans présence de composés mineurs.

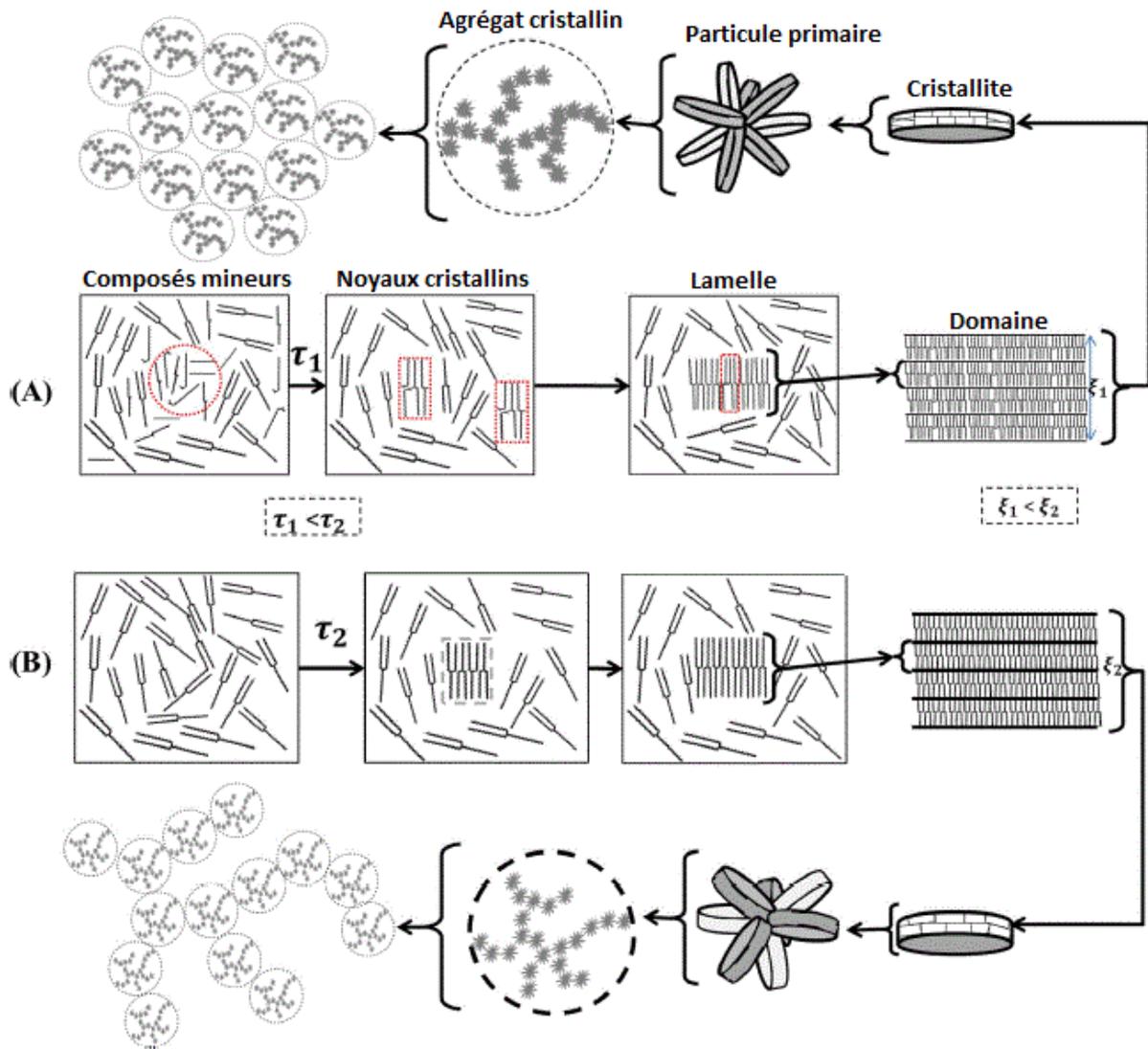


Figure IV-23. Représentation schématique de la cristallisation d'une huile composée majoritairement de triglycérides : (A) avec composés mineurs et (B) sans composés mineurs [Adaptée de Chai et al. (2018) (26)]

L'ajout de composés mineurs facilite la formation de *nuclei* et permet une cristallisation à plus haute température qu'en leur absence (ce qui se traduit sur la figure IV-23 par un temps d'induction de la cristallisation noté $\tau_1 < \tau_2$). Les triglycérides aux plus hauts points de fusion y sont adsorbés et viennent former des domaines cristallins d'épaisseur ξ_1 . En comparaison, un système composé uniquement de TAGs, implique la formation de domaines d'épaisseur ξ_2 plus grande. Smith et al. (22) ont rapporté que les composés mineurs pouvaient se placer sur les sites de croissance du cristal en formation si leur structure chimique était proche des éléments à cristalliser, empêchant les autres molécules de TAGs de venir s'y ajouter et entraînant ainsi une diminution de l'épaisseur des cristallites. De plus petits domaines cristallins mènent à la formation d'un réseau cristallin plus dense, traduit sur la figure IV-23 par des agrégats cristallins de plus gros diamètres, très peu espacés. Cette observation conduit à considérer la dimension de la structure du milieu comme non entière et à prendre en compte une

description fractale¹⁵. Dans le cas A, la dimension fractale est plus élevée que dans le cas B : à 20°C, $Df_A=1,97\pm 0,02$ et $Df_B=1,81\pm 0,02$.

Nous pouvons également citer les travaux de Basso et al. (2010) (28). Ces derniers traitent de la modification de structure d'une huile de palme raffinée après l'ajout de monoacylglycérols d'huile de palme totalement hydrogénée et de tripalmitine (PPP). La cristallisation de ces mélanges a été étudiée lors d'une cristallisation isotherme à 25°C. Les observations microscopiques montrent qu'un ajout de PPP tend à augmenter le nombre de cristaux formés sans nécessairement jouer sur leur taille, tandis que l'ajout de monoglycérides conduit à une double action : réduire la taille des cristaux et augmenter leur nombre. Ces deux molécules jouent le rôle d'agents nucléants. Les molécules de TAGs sont adsorbées à la surface de ces structures et ce qui permet au processus de cristallisation hétérogène de débiter. Une hausse de la concentration de ces éléments (monoglycérides et PPP) augmente le nombre de sites de nucléation et conduit à la formation de plus petits cristaux. En effet, dans ces conditions les triglycérides se voient distribués durant leur adsorption et cristallisation au niveau des différents sites de nucléations.

Un des effets majeurs de l'ajout d'un mélange de monoglycérides et de triglycérides totalement hydrogénés est d'induire la formation de la forme polymorphique la plus stable β . Cette phase a été identifiée dans le cas d'un refroidissement « lent » mais également lors d'un refroidissement « rapide ». Cet effet a également été rapporté par Basso et al. (2010) (28). Il s'explique par la régularité et la symétrie des molécules ajoutées qui permettent une cristallisation sous la structure la plus compacte et stable β . Sans cet ajout, l'huile de palme raffinée seule, cristallise majoritairement sous une forme β' , avec une faible proportion de β à refroidissement « lent » (d'après Chong et al. (5)). En présence du « stabilisant », la forme β se forme dès le début du processus de cristallisation à refroidissement « lent » et à refroidissement « rapide », autour de 35°C. La différence concerne le type de configuration adoptée : de type 2L pour un refroidissement « lent » et de type 3L pour un refroidissement « rapide ». Dans le cas d'un refroidissement « rapide », une forme β sous une configuration 2L apparaît un peu plus tard, à partir de 30°C. Cette différence de comportement provient probablement de la différence de durée des plateaux isothermes. Pour le parcours de refroidissement « rapide », les triglycérides disposent d'un temps réduit pour pouvoir s'arranger selon une structure compacte de type 2L β . Le système cristallise donc dans un premier temps selon une configuration 3L, moins compacte, avant de pouvoir s'organiser selon une structure 2L. Cette diminution de temps disponible engendre également une différence de l'ordre de 3Å entre les valeurs de « long-spacings » associées à la forme 2L β pour les deux vitesses de refroidissement. Une valeur supérieure est obtenue pour un refroidissement « rapide ».

En plus d'induire la formation d'une phase β , les molécules contenues dans le « stabilisant » décalent la température de début de cristallisation vers les plus hautes températures. Cette action avait déjà été mise en évidence par analyse DSC (vitesse de 5°C/min) lors de l'étude du comportement en température de différents mélanges dans le Chapitre III (partie I-A). À vitesse lente, un système composé uniquement d'huile de palme cristallise à 30°C tandis qu'il cristallise dès 35°C lors de l'ajout

¹⁵ La dimension fractale, Df, est une grandeur qui a vocation à traduire la façon qu'a un ensemble fractal de remplir l'espace, à toutes les échelles. Pour des mélanges de matières grasses, elle peut être déterminée à partir de calculs de SFC (Solid Fat Content), des paramètres viscoélastiques G' dans le domaine LVR ou de mesures par microscopie optique (27).

du « stabilisant ». À refroidissement « rapide », l'huile de palme seule cristallise à partir de 25°C contre 36°C après ajout du « stabilisant ».

Sato et al. (23) reportent que la vitesse de refroidissement considérée modifie l'action des composés mineurs ajoutés à une huile. Une vitesse de refroidissement trop rapide minimise l'action des additifs car une nucléation spontanée des triglycérides peu s'amorcer sans que celle-ci ne soit contrôlée par les composés mineurs. L'intérêt d'un ajout d'additif est de contrôler la forme polymorphique sous laquelle la matière grasse doit cristalliser, et d'augmenter la vitesse de nucléation. La vitesse de nucléation d'une forme polymorphique spécifique peut augmenter avec une concentration croissante de l'additif et une diminution de la vitesse de refroidissement. Notons que, dans notre cas, la vitesse considérée comme « rapide », permet tout de même au « stabilisant » d'agir et entraîner la formation de la structure β la plus stable thermodynamiquement.

Nous avons vu précédemment qu'un refroidissement « rapide » engendre le développement d'une structure plus complexe que lors d'un refroidissement « lent ». Cette complexité se traduit par : (i) un nombre de phases supérieur (4 types d'empilement longitudinale à refroidissement « rapide » contre 2 types à refroidissement « lent »), et (ii) une variation de l'intensité des pics en plusieurs périodes. Cette observation est intéressante car elle met en évidence la différence de comportement entre un échantillon d'huile de palme seule et d'un mélange d'huile de palme auquel est ajouté un « stabilisant » tel que considéré dans cette étude. Ainsi :

- À refroidissement « lent », un échantillon d'huile palme cristallise majoritairement selon une forme β' sous une configuration 2L et 3L. Seul le pic associé à la phase $2L\beta'$ (001) atteint un plateau à partir de -2°C. Dans le cas d'un échantillon de mélange Huile de palme-Stabilisant, la structure atteint un équilibre à partir de 5°C ; les pics associés aux phases $2L\beta$ et $2L\beta'$ n'augmentent plus d'intensité. Pour un parcours de refroidissement « lent », le « stabilisant » a pour effet de bloquer la structure adoptée par l'huile de palme sous les formes $2L\beta$ et $2L\beta'$ sans permettre la formation de structures en configuration 3L. La comparaison des spectres obtenus à -15°C est présentée sur la figure IV-24.

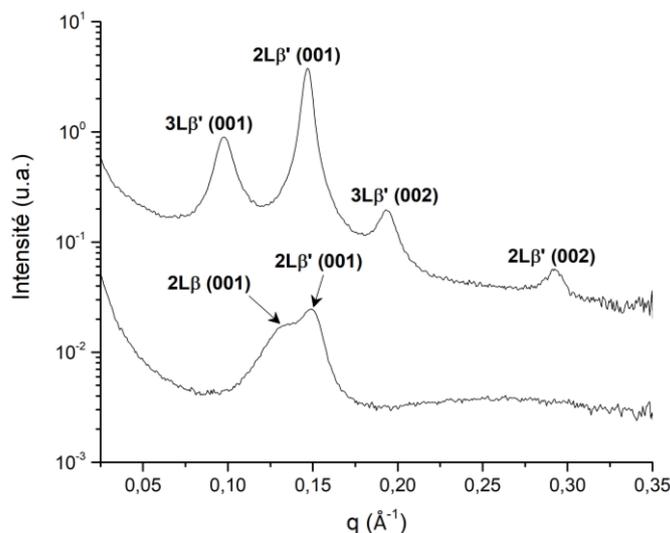


Figure IV-24. Comparaison des spectres SAXS obtenus à -15°C par refroidissement « lent » d'un échantillon d'huile de palme (haut) et d'un mélange Huile de palme-Stabilisant (bas).

- À refroidissement « rapide », un échantillon d'huile de palme cristallise sous une forme $2L\beta'$ uniquement. Les formes $3L\beta'$ n'apparaissent pas dans la gamme de températures considérée. Le système n'a pas encore atteint d'équilibre à -15°C ; l'intensité de l'unique pic observé n'atteint pas de plateau. Dans le cas d'un échantillon de mélange Huile de palme-Stabilisant, la forme $3L\beta'$ est présente en plus des formes $2L\beta'$, $2L\beta$ et $3L\beta$. Le système n'atteint pas non plus un équilibre à -15°C . La comparaison des spectres obtenus à cette température est présentée sur la figure IV-25.

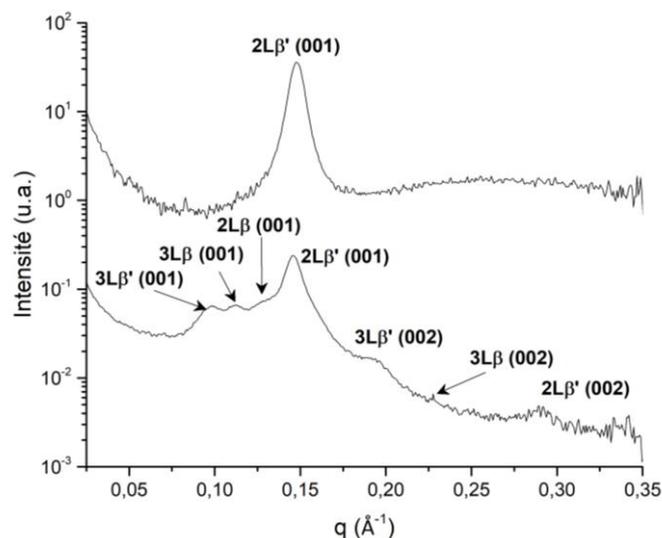


Figure IV-25. Comparaison des spectres SAXS obtenus à -15°C par refroidissement « rapide » d'un échantillon d'huile de palme (haut) et d'un mélange Huile de palme-Stabilisant (bas).

Les observations faites sur la cristallisation de l'huile de palme en présence du « stabilisant » peuvent être résumées comme suit :

- Une cristallisation à plus haute température,
- La formation d'une structure de type β ,
- La formation d'un réseau cristallin plus dense composé de structures cristallines de plus petites tailles que dans le cas de l'huile de palme seule.

Une diminution de la durée des paliers isothermes implique :

- Une augmentation du nombre de phases : 2 types d'empilements longitudinaux pour un refroidissement « lent » ($2L\beta$ et $2L\beta'$) contre 4 types d'empilements pour un refroidissement « rapide » ($3L\beta$, $2L\beta$, $3L\beta'$ et $2L\beta'$).
- La formation d'un système non à l'équilibre à -15°C . En effet, l'évolution de l'intensité des pics n'atteint pas de plateau signifiant que le système tend à évoluer davantage après cette température ou lors d'un isotherme prolongé à -15°C .

II. Impact de la structure résultante sur les propriétés rhéologiques du produit fini Plumpy'Nut®

A. Cristallisation selon deux profils de refroidissement

Afin de rendre compte de l'impact des cinétiques de refroidissement sur la texture du produit Plumpy'Nut®, la cristallisation de ce dernier suivant les profils de refroidissement « lent » et « rapide » a été suivie par analyse rhéologique (suivi des propriétés viscoélastiques à taux de déformation imposé). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-26. Il ne s'agit pas dans cette partie d'étudier les changements de phases/structures par des mesures rhéologiques mais d'analyser comment les propriétés d'usage du produit au travers de leurs propriétés rhéologiques sont influencées par une variation de la cinétique de refroidissement.

Pour chaque cinétique, les courbes représentent une moyenne de trois répétitions. La sollicitation d'oscillation en déformation a été appliquée dès 40°C de manière à suivre l'impact du début de la cristallisation des lipides sur les propriétés rhéologiques du produit. Pour des raisons techniques, il n'a pas été possible de descendre en dessous de 5°C (cf. Chapitre II « Techniques expérimentales »). Pour la description de cette courbe, nous considérerons trois sections.

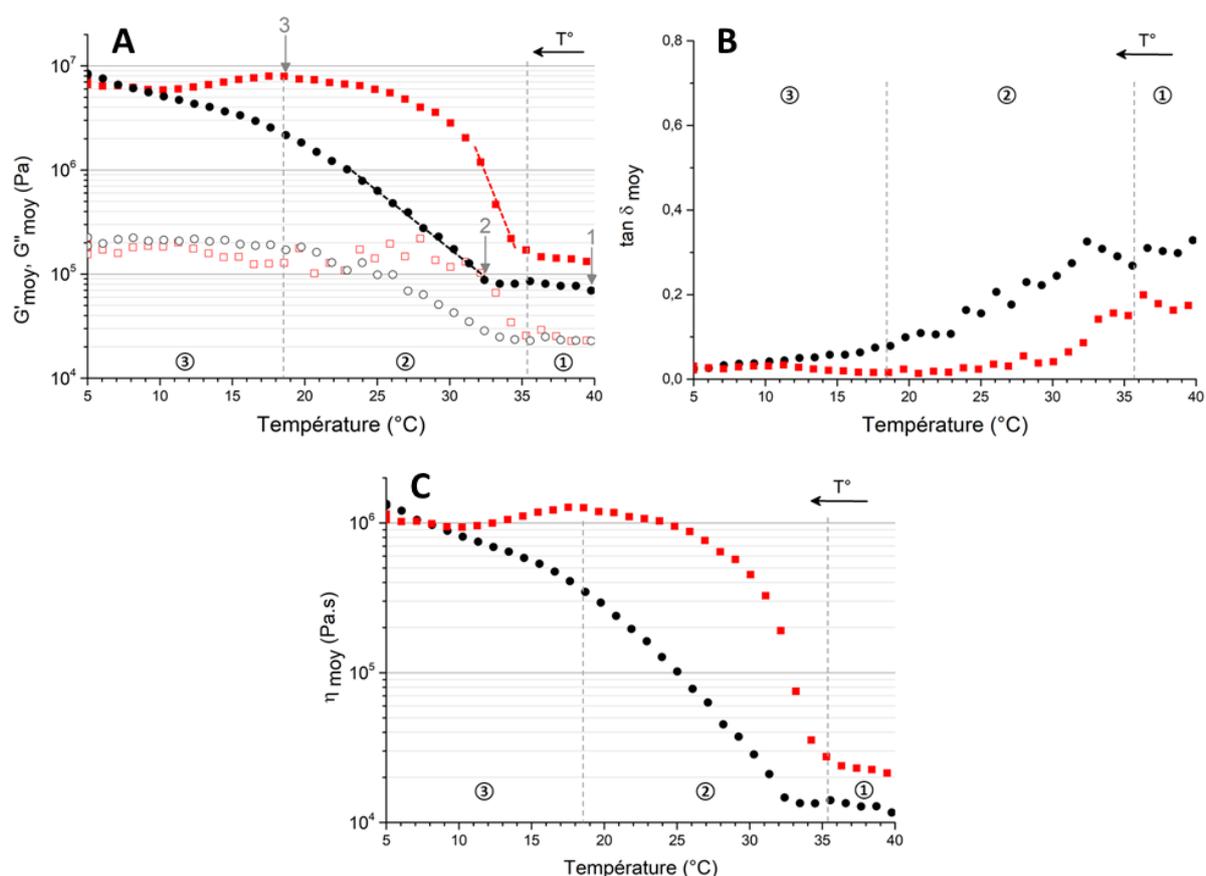


Figure IV-26. Suivi de la cristallisation du produit Plumpy'Nut® pour les profils de refroidissement « lent » (■) et « rapide » (●) : évaluation (A) des modules G' (■) et G'' (□). Les flèches grises 1 et 2 indiquent les points d'inflexion correspondants à la première section des courbes $G'_{rapide}=f(T)$. La même exploitation pour $G'_{lent}=f(T)$ n'est pas ajoutée sur le graphique pour raison de clarté. La flèche 3 correspond au second point d'inflexion pour la courbe associée au profil de refroidissement lent. La figure A est délimitée selon 3 sections correspondant au refroidissement lent ; (B) de $\tan \delta = G''/G'$; (C) de la viscosité η .

La **première section** correspond au tout début de la cristallisation de la fraction lipidique. Deux points peuvent être relevés. Le premier concerne la valeur de G' à $T=40^{\circ}\text{C}$. Le second correspond à la température à laquelle l'initiation de la cristallisation impact les propriétés rhéologiques du produit, soit le premier point d'inflexion de la courbe. Ces deux points sont respectivement repérés par des flèches annotées du numéro 1 et du numéro 2 en Figure III-27-A.

Concernant le premier point, notons que $G'_{40^{\circ}\text{C}} \text{ lent} > G'_{40^{\circ}\text{C}} \text{ rapide}$ et $G''_{40^{\circ}\text{C}} \text{ lent} = G''_{40^{\circ}\text{C}}$. Par conséquent, $\tan\delta_{\text{lent}} < \tan\delta_{\text{rapide}}$. Le réseau formé à 40°C dans le cas d'un refroidissement « lent » se rapproche donc plus du comportement d'un solide que celui formé selon le profil « rapide ». Une hypothèse pouvant expliquer ces différences consisterait à prendre en compte la durée des paliers de températures appliqués avant 40°C . Le temps passé au-dessus de cette température varie de 20 min pour le profil « lent » (refroidissement à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 80 à 40°C + palier de 12 min à 40°C) à 10 min (refroidissement à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 80 à 40°C + palier de 2 min à 40°C) pour le profil « rapide ». Ce paramètre a son importance étant donné la composition du produit riche en protéines. Ces dernières sont sensibles à la chaleur, une exposition prolongée à la température peut impacter leur structure et entraîner leur agrégation, impliquant ainsi une augmentation de la viscosité à des températures supérieures à 40°C (N.B. gamme de températures où la fraction lipidique n'a pas encore cristallisé).

Les premiers points d'inflexion varient peu selon le profil de température appliqué (flèches 1 et 2). Les températures correspondantes à ces points (déterminées par la méthode des tangentes) sont de 33°C pour un profil « rapide » et 35°C pour le profil « lent ». Ce résultat est en accord avec les observations faites en diffusion de rayons X et en microscopie optique.

La **seconde section** correspond à l'étape de croissance des cristaux de matière grasse. Elle est délimitée par les deux points d'inflexion de la courbe $G'=f(T)$. La courbe après le premier point d'inflexion peut être assimilée à une droite sur quelques points donnant une indication sur la cinétique de cristallisation (cf. Figure IV-26-A) (N.B. il est important de garder en tête que cette cinétique est discontinue, elle est constituée d'une succession de paliers isothermes). L'équation de la tangente à la courbe après le premier point d'inflexion est la suivante : $y = ae^{-bx}$. Les paramètres « a » et « b » de l'équation en fonction du profil de refroidissement sont présentés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5. Paramètres d'équations « a » et « b » de la tangente à la courbe $G'=f(T)$ après le point d'inflexion pour chaque profil de refroidissement (lent et rapide).

Profils de refroidissement	a	b
Rapide	$2 \cdot 10^8$	0,250
Lent	$2 \cdot 10^{17}$	0,811

Le paramètre « b » correspond à la pente de la tangente. Notons que $b_{\text{lent}} > b_{\text{rapide}}$. L'augmentation du module élastique est donc 3 fois plus rapide dans le cas d'un profil de refroidissement « lent ».

Le second point d'inflexion correspond au premier point de G'_{lent} à atteindre un maximum. Nous ne considérerons ici que la courbe associée au profil « lent » étant donné l'absence de plateau pour le profil « rapide ». Ainsi, le système atteint un équilibre autour de 19°C lors d'un refroidissement « lent » tandis qu'il ne l'atteint pas encore à 5°C dans le cas d'un refroidissement « rapide ».

Enfin la **troisième section**, correspond au stade où les premiers événements de cristallisation de la fraction lipidique sont presque achevés (cf. Figure III-3, Chapitre III, mélange MG-P). A 5°C , les

viscosités moyennes atteintes sont de $\eta_{\text{lent}}=1,13.10^6 \pm 5,73.10^5$ Pa.s et $\eta_{\text{rapide}}= 1,19.10^6 \pm 6,19.10^5$ Pa.s. Le facteur de perte $\tan \delta$, lorsque la température atteint 5°C, tend vers 0. Le matériau se rapproche du comportement d'un solide pur. Notons cependant qu'une fraction de la matière contenue dans le produit n'est, à cette température, pas encore cristallisée. S'il avait été possible d'abaisser la température en dessous de 5°C, nous nous serions attendus à une double sigmoïde pour les courbes $G'=f(T)$ et $\eta=f(T)$. Une légère diminution des valeurs de G' et de η est observée après avoir atteint un maximum à la température de 19°C. Une légère diminution de la force normale τ tendrait à expliquer cette observation par une perte d'adhérence de l'échantillon sur la géométrie due probablement à une contraction de ce dernier au cours du refroidissement.

À 5°C, le produit Plumpy'Nut®, qu'il soit refroidi selon un profil « lent » ou « rapide », présente les mêmes propriétés rhéologiques. Entre 35°C et 5°C, ses propriétés sont cependant bien différentes. Sur la figure IV-27 est présenté l'évolution de l'écart de viscosité entre un produit refroidi lentement et un produit refroidi rapidement, noté $\Delta\eta_{\text{lent-rapide}}$.

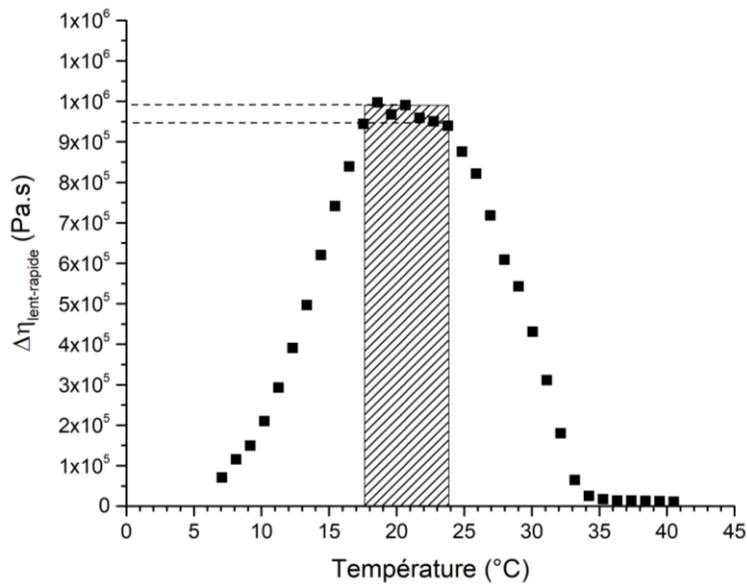


Figure IV-27. Ecart de viscosité $\Delta\eta_{\text{lent-rapide}}$ entre les produits Plumpy'Nut® refroidis selon un profil « lent » et « rapide », en fonction de la température. La zone hachurée met en évidence la zone de température où la différence de viscosité entre les produits Plumpy'Nut® refroidis selon une profil « lent » et « rapide » est maximum.

Les valeurs de $\Delta\eta_{\text{lent-rapide}}$ suivent une statistique de type gaussienne. L'écart est maximum dans l'intervalle de température [18°C-24°C]. L'écart entre la viscosité obtenue à refroidissement « lent » et à refroidissement « rapide » est alors de $\approx 1.10^6$ Pa.s.

B. Retour à 30°C après cristallisation suivant deux profils de refroidissement

Après chaque profil de refroidissement, une étape de remontée en température à 30°C a été appliquée. L'objectif est d'évaluer l'impact du profil de refroidissement considéré sur le comportement du produit lors d'une étape de remontée en température. Les résultats sont présentés sur la figure IV-28.

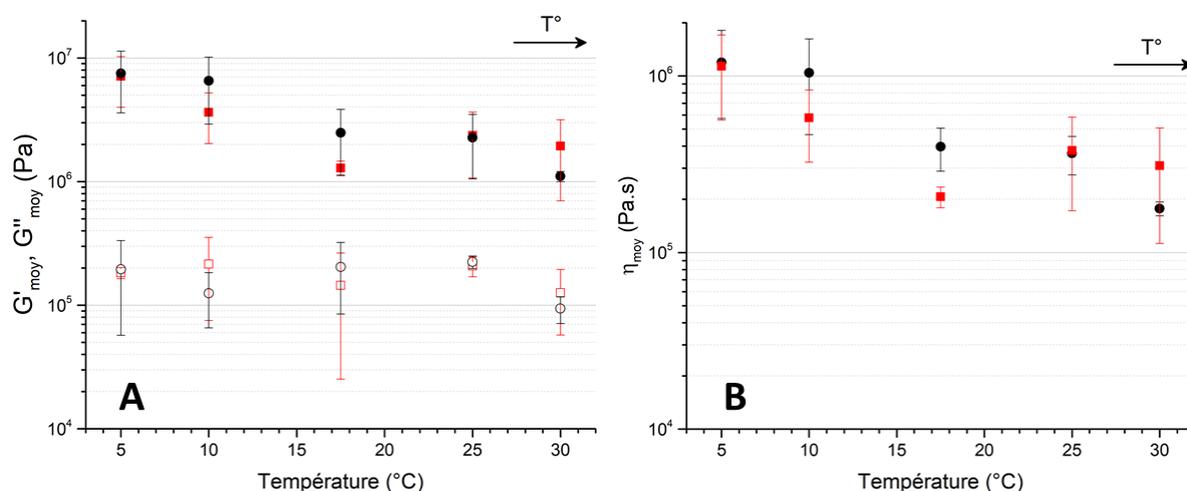


Figure IV-28. Retour à 30°C du produit Plumpy'Nut® après une cristallisation suivant les profils de refroidissement « lent » (■) et « rapide » (●) : évaluation (A) des modules G' (■●) et G'' (□○) ; (B) de la viscosité η (■●).

Entre 5 et 30°C, une perte de viscosité de l'ordre d'une décade est observée dans les deux cas. Après 12 min de stabilisation à 30°C, les moyennes de viscosités obtenues sont $\eta_{\text{rapide}} = 1,77 \cdot 10^5 \pm 1,58 \cdot 10^4$ Pa.s et $\eta_{\text{lent}} = 3,10 \cdot 10^5 \pm 1,97 \cdot 10^5$ Pa.s. En considérant l'écart-type, nous ne pouvons pas conclure sur une tendance particulière. Les résultats ne montrent pas de dépendance du profil de refroidissement appliqué sur le comportement du produit lors d'une remontée en température. Cela signifierait qu'en refroidissant le produit jusqu'à 5°C, les propriétés viscoélastiques évolueront de la même manière malgré la formation de réseaux cristallins différents (en termes de phases polymorphiques et de morphologie de cristaux).

III. Discussion générale

La structure adoptée par la fraction lipidique du produit Plumpy'Nut® est contrôlée par l'huile de palme et le « stabilisant » et dépend du profil de refroidissement suivi. Pour le mélange Huile de palme-Stabilisant, un refroidissement « lent » engendre la formation d'une structure cristalline $2L\beta+2L\beta'$, atteignant un équilibre dès 5°C. Un refroidissement « rapide » promeut la formation d'une structure cristalline plus hétérogène. À 5°C, trois phases existent : $3L\beta+2L\beta'+2L\beta$. Le système n'est pas dans un état d'équilibre à cette température. Cela signifie qu'il serait susceptible de voir sa structure évoluer au cours du stockage afin d'atteindre un état plus stable d'un point de vue thermodynamique

La figure IV-29 reprend les valeurs de viscosité obtenues au cours d'un refroidissement « lent » et « rapide », suivi d'une étape de remontée en température jusqu'à 30°C.

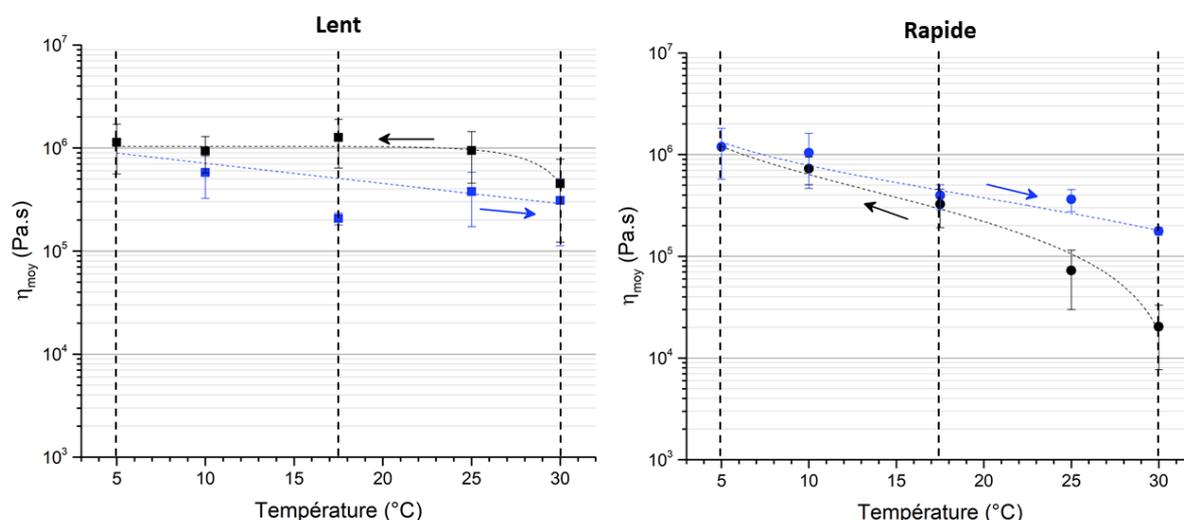


Figure IV-29. Suivi de la viscosité (Pa.s) du produit Plumpy'Nut® au cours du refroidissement (●■), et au cours du chauffage (●■) pour un profil « lent » (gauche) et un profil « rapide » (droite). Les droites pointillées mettent en évidence les températures de stockage clés : 5°C (température minimum), 17,5°C (température médiane) et 30°C (température maximum).

La figure IV-29-A présente l'évolution de la viscosité du produit Plumpy'Nut® soumis à un refroidissement « lent » de 30°C à 5°C, suivi d'une étape de chauffage jusqu'à 30°C. La figure IV-29-B présente l'évolution de la viscosité du produit Plumpy'Nut® soumis à un refroidissement « rapide » de 30°C à 5°C, suivie d'une étape de chauffage jusqu'à 30°C. Dans le cas d'un refroidissement « lent », la viscosité du produit augmente rapidement et atteint un plateau dès 25°C. Dans le cas d'un refroidissement « rapide », la viscosité augmente progressivement jusqu'à atteindre à 5°C une valeur de viscosité quasi-identique à celle obtenue à refroidissement « lent », soit égale à $\approx 1.10^6$ Pa.s.

L'évolution de la viscosité η semble suivre la même dynamique que celle observée pour l'évolution de l'intensité des pics obtenus en diffusion de rayons X (cf. figure IV-18-B) : atteinte d'un équilibre à plus haute température lors d'un refroidissement « lent » et évolution progressive lors d'un refroidissement « rapide ». Cette observation est intéressante car elle met en évidence le fort impact de l'additif même à faibles proportions, sur les propriétés rhéologiques du produit Plumpy'Nut®. Dans le produit, ce dernier est présent à hauteur de 1% en masse.

Notons également que nous observons ici le comportement rhéologique du produit Plumpy'Nut® et non de la fraction lipidique seule. Il faut donc prendre en compte les autres composants. En effet, un ajout de particules solides telles que le sucre ou les poudres laitières augmente la viscosité d'un fluide. Cette augmentation dépend de la fraction volumique des particules ϕ_m . Nous ne considérons donc pas ici les mécanismes physico-chimiques et interactions pouvant avoir lieu et influencer les propriétés rhéologiques évaluées dans cette gamme de températures.

Sans l'ajout d'additifs tels que considérés dans cette étude, un résultat inverse aurait été attendu. En effet, une augmentation de la vitesse de refroidissement d'une huile implique une réduction de la taille des nanoplaquettes de TAGs. Or, une réduction de la taille de ces nanoplaquettes et la formation de plus petits cristaux impliquent une augmentation de la surface de contact et par conséquent une augmentation du nombre d'interactions entre cristaux. Cela mène ainsi à un réseau cristallin plus compact (19).

Concernant l'impact d'un ajout de matière grasse totalement hydrogénée sur les propriétés rhéologiques d'un mélange d'huile, nous pouvons citer les travaux de Maleky et al. (29). Ces derniers portent sur l'étude des propriétés rhéologiques de mélanges d'huile de canola entièrement hydrogénée (FHCO) et d'huile de canola (par incréments de 10% de 50% à 100% (en masse) d'huile totalement hydrogénée) pour des cristallisations suivant des vitesses de refroidissement égales à 0,1°C/min, 0,7°C/min et 10°C/min. Quelle que soit la proportion de FHCO (50% à 90%) dans l'huile de canola, le système à 20°C se structure selon un réseau β pour les vitesses de 0,7°C/min et 10°C/min. À cette même température et à taux de matière grasse solide équivalent, le module de cisaillement G' est légèrement supérieur (+2 MPa) dans le cas d'un refroidissement à 10°C/min que lors d'un refroidissement à 0,7°C/min. D'autre part, les mélanges cristallisés dans des conditions de refroidissement rapide ont montré des cristaux de diamètres plus petits que ceux formés dans des conditions de refroidissement « lent ». L'écart diminue en diminuant la quantité de FHCO.

Dibildox-Alvarado et al. (2004) (30) ont étudié la cristallisation d'un mélange d'huile d'arachide et d'huile de palme interestérifiée chimiquement et hydrogénée (IHPO) (60:40 (w/w)) en fonction de la vitesse de refroidissement (0,4, 1,2 et 6,0 °C/min). À refroidissement rapide (6°C/min) et après un stockage à 20°C pendant 3 jours, les paramètres viscoélastiques G' et G'' sont supérieurs aux valeurs obtenues à refroidissement lent : une différence de l'ordre de $\Delta G' = 9 \cdot 10^6$ Pa entre les vitesses minimale et maximale. Les diamètres des cristaux formés à 6,0°C/min sont en moyenne 3 fois plus petits que ceux des cristaux formés à 0,4°C/min (8,2 μ m contre 3,9 μ m).

Dans la majorité des cas, les résultats de la littérature montrent que lors d'un ajout de matière grasse totalement hydrogénée, le réseau cristallin formé présente une valeur de G' supérieure, lors d'un refroidissement rapide, à celle obtenue lors d'un refroidissement lent. Les ordres de grandeurs sont cependant très dépendants de la composition de l'huile à cristalliser, de son interaction avec l'additif ajouté et de la concentration de ce dernier. Dans notre cas, l'additif utilisé (nommé « stabilisant ») est un mélange de matière grasse totalement hydrogénée et de mono- et diglycérides d'acides gras. Les observations faites jusqu'ici sont donc les résultats de ces trois composés combinés. Cela complexifie inévitablement les mécanismes de cristallisation et l'interprétation qui en découle. Il paraît donc compliqué de comparer simplement les données obtenues dans notre cas à celles disponibles dans la littérature. Pour aller plus loin, une étude de chaque composant séparé permettrait d'éclaircir davantage les comportements observés et la relation avec les propriétés rhéologiques qui en découle.

Nous pouvons cependant relever une différence importante : la quantité d'additif ajouté. À la concentration considérée dans le produit fini, les mouvements de diffusion des triglycérides se voient ralentis par la présence des autres composants (à près de 70% en masse, d'origine non lipidique). De ce fait, ils leur faut davantage de temps pour s'organiser en une structure cristalline. Cela expliquerait l'augmentation plus rapide de la viscosité du produit à vitesse de refroidissement lente qu'à vitesse de refroidissement rapide.

Il a été vu qu'en sortie de production, les échantillons sont placés directement dans un hall de stockage dont la température peut varier entre ≈ 5 et 30°C (cf. Figure III-11, Chapitre III). La figure IV-27 montre que la différence de viscosité est maximale dans la gamme de température $18-24^{\circ}\text{C}$. Par conséquent, si une variation de vitesse de refroidissement existe entre des échantillons, à 5°C la différence de viscosité sera minime voire inexistante, tandis qu'elle sera non négligeable à 20°C . Ces résultats mettent en évidence qu'une étape supplémentaire dans le processus de fabrication de ce type de produit permettrait d'unifier les propriétés rhéologiques des produits.

IV. Conclusion

Une variation du profil de refroidissement lors de la cristallisation d'une huile de palme raffinée modifie largement la microstructure observée en microscopie optique. Un refroidissement « rapide » (0,5°C/min en moyenne) implique la formation de cristaux 4 fois plus petits que les cristaux formés lors d'un refroidissement « lent » (0,08°C/min en moyenne), en plus d'engendrer une microstructure différente : sphérulites à vitesse « rapide » et larges cristaux discoïdaux à vitesse lente. Une vitesse dite intermédiaire engendre la formation de ces deux structures. Une réduction de la taille de ces microstructures est engendrée par une réduction de l'épaisseur des nanoplaquettes de TAGs : de l'ordre de 200Å pour un système refroidi lentement contre 150Å pour un système refroidi rapidement. Pour former ces nanoplaquettes, les TAGs adoptent une organisation lamellaire. Cette organisation varie avec le profil de refroidissement considéré. Un refroidissement « lent » permet au système de s'équilibrer sous une structure en $2L\beta' + 3L\beta'$ plus une fraction minoritaire de $2L\beta$, d'après Chong et al. (5). Un refroidissement « rapide » engendre la formation d'une structure $2L\beta'$ sans autres configurations possibles dans le domaine de température considéré. Dans le cas d'un refroidissement « intermédiaire », le système cristallise sous une structure composée des configurations $2L\beta'$ et $3L\beta'$ mais également selon une structure originale désordonnée notée $3L\phi$. Dans tous les cas, la forme polymorphique majoritaire est de type β' .

Dans le cas du mélange Huile de palme-Stabilisant, la microstructure du réseau cristallin formé dépend moins du profil de refroidissement considéré. À vitesse lente, le réseau est très dense et les cristaux formés de petites tailles et mal définis. À vitesse « rapide », de petites sphérulites sont visibles en plus de structures cristallines de petites tailles mal définies. Dans les deux cas, la cristallisation est permise 10°C plus tôt que lors de la cristallisation de l'huile de palme seule. Lors d'un refroidissement « lent », la nanostructure du système atteint un équilibre dès 5°C sous les formes $2L\beta + 2L\beta'$. Un refroidissement « rapide » ne permet pas au système d'atteindre un équilibre à -15°C. La structure alors formée est composée des configurations $3L\beta + 2L\beta + 2L\beta' + 3L\beta'$. L'ajout de matière grasse totalement hydrogénée, mono- et diglycérides permet au système, quel que soit la vitesse de refroidissement appliquée, de cristalliser partiellement sous une forme β .

L'action du « stabilisant » est visible sur l'évolution des propriétés rhéologiques du produit Plumpy'Nut® au cours d'un refroidissement. Au cours d'un refroidissement « lent », la viscosité atteint un maximum ($\eta_{\text{lent}} = 1,13 \cdot 10^6 \pm 5,73 \cdot 10^5$ Pa.s) et se stabilise dès 19°C. Lors d'un refroidissement « rapide », le processus est plus lent et la viscosité atteint un maximum à 5°C, quasi-identique à celle obtenue à refroidissement « lent » à la même température. À 5°C, les propriétés du produit Plumpy'Nut® sont quasi-identiques quel que soit le profil de refroidissement considéré. La différence de viscosité est maximale dans la gamme de température comprise entre 18°C et 24°C. Un retour à 30°C ne montre pas de différence de comportement entre un produit refroidi lentement et un produit refroidi rapidement. Ce résultat met en évidence qu'une étape supplémentaire de stockage à 5°C en sortie de production pourrait permettre d'unifier les propriétés rhéologiques des produits. Cette étape pourrait consister en un stockage en chambre froide des cartons jusqu'à une stabilisation de la température des produits au cœur du carton, avant mise sur palette et transport en camion.

V. Références

1. Harrison PD, Smith KW, Bhaggan K, Stapley AGF. Image analysis of palm oil crystallisation as observed by hot stage microscopy. *J Cryst Growth*. 2016;444:28-38.
2. Chen CW, Lai OM, Ghazali HM, Chong CL. Isothermal crystallization kinetics of refined palm oil. *J Amer Oil Chem Soc*. 2002;79(4):403-10.
3. Bouzidi L, Narine SS. Evidence of Critical Cooling Rates in the Nonisothermal Crystallization of Triacylglycerols: A Case for the Existence and Selection of Growth Modes of a Lipid Crystal Network. *Langmuir*. 2010;26(6):4311-9.
4. Che Man YB, Swe PZ. Thermal analysis of failed-batch palm oil by differential scanning calorimetry. *J Am Oil Chem Soc*. 1995;72(12):1529-32.
5. Chong CL, Kamarudin Z, Lesieur P, Marangoni A, Bourgaux C, Ollivon M. Thermal and structural behaviour of crude palm oil: Crystallisation at very slow cooling rate. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2007;109:410-21.
6. Kalnin DJE. Characterization of Lipid Nanostructures using DSC coupled to SAXS and WAXS. In *EDP Sciences*; 2009. p. 1-5.
7. Lopez C, Bourgaux C, Lesieur P, Ollivon M. Coupling of time-resolved synchrotron X-ray diffraction and DSC to elucidate the crystallisation properties and polymorphism of triglycerides in milk fat globules. *Lait*. 2007;87(4-5):459-80.
8. Hondoh H, Ueno S, Sato K. Chapter 4: Fundamental Aspects of Crystallization of Lipids. In: Sato K, éditeur. *Crystallization of Lipids*. First edition. John Wiley & Sons, Ltd; 2018. p. 105-41.
9. Craven RJ, Lencki RW. Polymorphism of Acylglycerols: A Stereochemical Perspective. *Chem Rev*. 2013;113(10):7402-20.
10. Oliveira GM de, Ribeiro APB, Santos AO dos, Cardoso LP, Kieckbusch TG. Hard fats as additives in palm oil and its relationships to crystallization process and polymorphism. *LWT-Food Sci Technol*. 2015;63:1163-70.
11. Shukat R, Bourgaux C, Relkin P. Crystallisation behaviour of palm oil nanoemulsions carrying vitamin E: DSC and synchrotron X-ray scattering studies. *J Therm Anal Calorim*. 2012;108(1):153-61.
12. Rousseau D, Hodge SM, Nickerson MT, Paulson AT. Regulating the $\beta' \rightarrow \beta$ polymorphic transition in food fats. *J Am Oil Chem Soc*. 2005;82(1):7-12.
13. Lutton ES, Jackson FL, Quimby OT. The Polymorphism of the Mixed Triglycerides of Palmitic and Stearic Acids. *J Am Chem Soc*. 1948;70(7):2441-5.
14. T. Sonoda, Y. Takata, S. Ueno, K. Sato. DSC and Synchrotron-Radiation X-ray Diffraction Studies on Crystallization and Polymorphic Behavior of Palm Stearin in Bulk and Oil-in-Water Emulsion States. *J Am Oil Chem Soc*. 2004;81(4):365-73.
15. Himawan C, Starov VM, Stapley AGF. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Adv Colloid Interface Sci*. 2006;122(1):3-33.

16. Meng X, Liu C, Cao C, Zheng Z, Su Q, Liu Y. L-ascorbyl palmitate modify the crystallization behavior of palm oil: Mechanism and application. *LWT-Food Sci Technol.* 2020;122:108999.
17. Acevedo NC, Marangoni AG. Characterization of the nanoscale in triacylglycerol crystal networks. *Cryst Growth Des.* 2010;10(8):3327-33.
18. Lopez C, Lesieur P, Bourgaux C, Ollivon M. Thermal and Structural Behavior of Anhydrous Milk Fat. 3. Influence of Cooling Rate. *J Dairy Sci.* 2005;88(2):511-26.
19. Ramel PR, Co ED, Acevedo NC, Marangoni AG. Structure and functionality of nanostructured triacylglycerol crystal networks. *Prog Lipid Res.* 2016;64:231-42.
20. Dureisseix V, Sanselme M, Robin Y, Coquerel G. Two Concomitant Polymorphs of 1,2-Naphthoquinone-2-semicarbazone. *Cryst Growth Des.* 2009;9(8):3438-43.
21. Vereecken J, Meeussen W, Foubert I, Lesaffer A, Wouters J, Dewettinck K. Comparing the crystallization and polymorphic behaviour of saturated and unsaturated monoglycerides. *Food Res Int.* 2009;42:1415-25.
22. Smith KW, Bhaggan K, Talbot G, van Malssen KF. Crystallization of Fats: Influence of Minor Components and Additives. *J Am Oil Chem Soc.* 2011;88(8):1085-101.
23. Sato K, Bayés-García L, Calvet T, Cuevas-Diarte MÀ, Ueno S. External factors affecting polymorphic crystallization of lipids. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2013;115(11):1224-38.
24. Bayés-García L, Patel AR, Dewettinck K, Rousseau D, Sato K, Ueno S. Lipid crystallization kinetics — roles of external factors influencing functionality of end products. *Curr Opin Food Sci.* 2015;4:32-8.
25. Patel AR, Dewettinck K. Current update on the influence of minor lipid components, shear and presence of interfaces on fat crystallization. *Curr Opin Food Sci.* 2015;3:65-70.
26. Chai X, Meng Z, Cao P, Liang X, Piatko M, Campbell S, et al. Influence of indigenous minor components on fat crystal network of fully hydrogenated palm kernel oil and fully hydrogenated coconut oil. *Food Chem.* 2018;255:49-57.
27. Joshi B, Beccard S, Vilgis TA. Fractals in crystallizing food systems. *Curr Opin Food Sci.* 2018;21:39-45.
28. Basso RC, Ribeiro APB, Masuchi MH, Gioielli LA, Gonçalves LAG, Santos AO dos, et al. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. *Food Chem.* 2010;122(4):1185-92.
29. Maleky F, Acevedo NC, Marangoni AG. Cooling rate and dilution affect the nanostructure and microstructure differently in model fats. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2012;114(7):748-59.
30. Dibildox-Alvarado E, Ract J, Gioielli L, Gioielli J, Toro-Vazquez J, Marangoni A. Effects of Crystalline Microstructure on Oil Migration in a Semisolid Fat Matrix. *Cryst Growth Des.* 2004;4(4):731-6.

CHAPITRE V

CARACTERISATION DU VIEILLISSEMENT DU PRODUIT PLUMPY'NUT[®] ET IMPACT DU VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES TEXTURALES

I.	Caractérisation du vieillissement du produit Plumpy'Nut [®] : d'un point de vue « macroscopique »	118
A.	Modifications visuelles du produit.....	118
1.	Changement de couleur du produit au cours du stockage.....	118
2.	Migration de la matière grasse au cours du stockage.....	120
B.	Modifications des propriétés texturales.....	128
II.	Caractérisation du vieillissement du produit Plumpy'Nut [®] : d'un point de vue « micro et nanoscopique ».....	130
A.	Evolution des propriétés physico-chimiques du produit au cours du stockage.....	130
1.	Evaluation de l'oxydation des lipides.....	130
2.	Evaluation de la réaction de Maillard.....	133
B.	Evaluation des modifications de structure de la phase lipidique au cours du stockage.....	136
III.	Discussion générale.....	143
IV.	Conclusion.....	147
V.	Références.....	149

I. Caractérisation du vieillissement du produit Plumpy'Nut® : d'un point de vue « macroscopique »

Dans cette partie, les paramètres étudiés font l'objet d'une comparaison systématique en trois points. Ainsi, nous avons cherché à comparer :

- l'impact du parcours de refroidissement appliqué sur l'évolution du paramètre étudié au cours du temps, pour une même température.
- l'impact de la température de stockage sur l'évolution du paramètre étudié au cours du temps, pour un même parcours de refroidissement.
- l'impact de l'échelle de production (production au pilote et production industrielle) sur l'évolution du paramètre étudié au cours du temps, pour un même parcours de refroidissement « V2 » et pour un stockage aux trois températures

A. Modifications visuelles du produit

1. Changement de couleur du produit au cours du stockage

En fonction des paramètres de mise en œuvre et des conditions de stockage, des changements de couleur sont observés sur le produit Plumpy'Nut®. Les évolutions de la couleur ont donc été évaluées tout au long du stockage des produits conservés à trois températures : 5°C, 30°C et 40°C. Les valeurs sont exprimées selon l'espace chromatique CIE Lab¹⁶. Différents échantillons issus de la production industrielle et d'autres issus de la production en hall pilote ont été sélectionnés. Ces derniers, avant d'être stockés aux températures de 5°C, 30°C et 40°C pendant 26 mois, ont suivi différents parcours de refroidissement notés « V1 », « V2 » et « V3 ». Le parcours « V1 » correspond à un stockage en sortie de production à la température de 5°C pendant 7 jours (temps nécessaire pour que la température des produits contenus au centre d'un carton atteigne 5°C). Le parcours « V2 » concerne un stockage pendant 7 jours à 30°C, et le parcours « V3 » à 40°C.

➤ Impact du parcours de refroidissement

L'échéance 0 mois correspond à 1 semaine après production. Les échantillons « V1 » ont donc été stockés pendant 7 jours à 5°C, les échantillons « V2 » à 30°C et les échantillons « V3 » à 40°C. Les valeurs mesurées à t_0 sont présentées dans le tableau V-1.

Tableau V-1. Valeurs des paramètres L*, a* et b* après 7 jours de stockage à 5°C, 30°C et 40°C.

	L*	a*	b*
V1 (5°C)	75,7±0,5	3,9±0,1	30,2±0,3
V2 (30°C)	75,5±0,1	4,5±0,1	30,1±0,3
V3 (40°C)	74,2±0,5	5,4±0,2	30,5±0,8

¹⁶ La méthode de détermination des paramètres colorimétriques selon l'espace CIE Lab est détaillée dans le chapitre II « Techniques expérimentales ».

En considérant l'incertitude exprimée sur ces mesures, nous ne pouvons conclure à l'existence d'un réel impact de l'étape de refroidissement considérée sur les valeurs L^* et b^* . À noter, une possible évolution de la valeur du paramètre a^* (augmentation d'une dominante rouge).

➤ **Impact de la température de stockage**

Les écarts des valeurs obtenues pour les paramètres L^* , a^* et b^* entre 0 et 6 mois et entre 0 et 26 mois de stockage, pour les trois températures de stockage (5°C, 30°C et 40°C) sont présentés dans le tableau V-2. Il est obtenu qu'une augmentation de la température accentue l'écart entre les valeurs obtenues à t_0 et après 26 mois de stockage. Les résultats obtenus à 40°C sont alors :

- une diminution du paramètre L^* égale à $6,7 \pm 0,5$,
- une augmentation du paramètre a^* égale à $3,7 \pm 0,8$
- une augmentation de $1,7 \pm 0,6$ pour le paramètre b^* .

Les produits s'assombrissent (i.e. le paramètre L^* diminue) et tendent vers la composante de couleur rouge (i.e. le paramètre a^* augmente). Plus la température de stockage augmente, plus l'écart $\Delta t_{0 \rightarrow 26}$ est important. Les changements liés au paramètre b^* (i.e. composante de couleur jaune-vert) sont moins nets : un stockage à 40°C implique une légère évolution de ce paramètre vers les valeurs hautes positives (i.e. tend vers la composante de couleur jaune). Aux températures inférieures (i.e. 30°C et 5°C), il paraît difficile de pouvoir conclure sur une quelconque tendance. La composante b^* est moins sensible aux changements liés à la température de stockage. De manière générale, les produits s'assombrissent au cours du temps lorsque les températures de stockages sont voisines de 40°C. Les modifications de couleurs sont relativement faibles mais significatives aux températures de 30°C et 40°C.

Tableau V-2. Ecart des valeurs obtenues pour les paramètres L^* , a^* et b^* entre 0 et 6 mois et entre 0 et 26 mois de stockage, pour trois températures de stockage (5°C, 30°C et 40°C)

Température	Ecart entre 0 et 6 mois			Ecart entre 0 et 26 mois		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
5°C	$-0,4 \pm 0,9$	$+0,6 \pm 0,5$	$-0,1 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,3$	$+0,3 \pm 0,3$	$-0,2 \pm 0,2$
30°C	$-2,2 \pm 0,5$	$+2,2 \pm 0,7$	$-0,7 \pm 0,1$	$-3,7 \pm 0,5$	$+2,7 \pm 0,8$	$+0,5 \pm 0,5$
40°C	$-3,7 \pm 0,7$	$+2,5 \pm 0,8$	$+0,7 \pm 0,4$	$-6,7 \pm 0,5$	$+3,7 \pm 0,8$	$+1,7 \pm 0,6$

Si l'on considère que l'écart est maximum après 26 mois de stockage, nous pouvons exprimer qu'après 6 mois de stockage les paramètres L^* , a^* et b^* ont atteint respectivement 55%, 68% et 41% de la valeur finale à 40°C. À 30°C, les taux d'avancement pour les paramètres L^* et a^* sont respectivement de 60% et 82%. Ce même raisonnement n'est pas appliqué pour un stockage à 5°C ainsi que la valeur de b^* à 30°C étant donné l'incertitude exprimée sur les valeurs obtenues, l'évolution est considérée comme inexistante. Les modifications de couleur s'opèrent donc majoritairement pendant les premiers mois de stockage.

➤ Impact de l'échelle de production

Les écarts des valeurs obtenues pour les paramètres L^* , a^* et b^* entre 0 et 26 mois de stockage, pour les deux échelles de mise en œuvre (industrielle et pilote) et en fonction des trois températures de stockage (5°C, 30°C et 40°C) sont présentés dans le tableau V-3.

Tableau V-3. Ecart des valeurs obtenues pour les paramètres L^* , a^* et b^* entre 0 et 26 mois de stockage, pour les deux échelles de mise en œuvre et en fonction des trois températures de stockage (5°C, 30°C et 40°C)

Température	ΔL^*		Δa^*		Δb^*	
	Pilote	Industrielle	Pilote	Industrielle	Pilote	Industrielle
5°C	-0,8	-0,4	+0,5	+0,2	-0,5	-0,2
30°C	-4,1	-3,2	+3,5	+1,7	-0,1	+1,1
40°C	-7,2	-6,6	+4,3	+2,9	+1,3	+2,4

Les écarts $\Delta t_{0 \rightarrow t_{26}}$ calculés pour les paramètres L^* et a^* sont légèrement plus importants pour les échantillons issus du pilote. Ces derniers sont en moyenne légèrement plus sombres (i.e. le paramètre L^* diminue) et tendent davantage vers le rouge (i.e. le paramètre a^* augmente).

Après 7 jours en sortie de production, la température considérée pour les 26 mois de stockage est le paramètre le plus déterminant sur l'évolution de la couleur. Le développement de la couleur dans les aliments est le résultat de nombreuses réactions complexes pouvant être des réactions de Maillard et/ou de caramélisation (1). Cependant, la réaction de caramélisation est un procédé de déshydratation d'un saccharide comme le saccharose ou le glucose suivi par des étapes d'isomérisation et de polymérisation (2) et se produit à des températures supérieures à 100°C, donc à des températures bien plus élevées que celles considérées dans notre étude. Cette hypothèse ne sera donc pas retenue.

2. Migration de la matière grasse au cours du stockage
 - a) Remontée d'huile ou ressuaage statique d'huile

Les produits étudiés étant particulièrement riches en matière grasse, des gouttelettes d'huile en surface en plus ou moins grandes quantités peuvent être observées sur des produits plus ou moins âgés. Ce phénomène est un problème pour plusieurs raisons :

- 1) Sensorielles ; cela engendre un aspect dégradé du produit, une perte d'huile à l'ouverture du sachet et une augmentation de la sensation grasse en bouche.
- 2) Nutritionnelles ; une fraction des micronutriments liposolubles et une petite proportion d'énergie apportée par les lipides seraient susceptible de ne pas être ingérées, modifiant ainsi les apports nutritionnels du produit.
- 3) Stabilité ; l'huile devient plus exposée pour une potentielle oxydation.

Pour ces raisons, une instruction sur l'emballage du produit indique de malaxer le produit avant consommation. Un des objectifs de cette opération étant de réhomogénéiser le produit dans le cas d'une remontée d'huile.

Aussi, l'intensité du ressuaage d'huile a été contrôlée tout au long du vieillissement d'échantillons de produits avec la mise en place d'une analyse sensorielle. Une photo des échantillons a été prise à

échéance régulière afin de contrôler les modifications d'aspect au cours du temps. Le tableau D-1 en Annexe D donne un exemple de ce qui est obtenu pour des échantillons stockés aux températures de 5°C, 30°C et 40°C pendant 26 mois. Les résultats de l'analyse sensorielle pour les conditions de vieillissement testées sont reportés sur les figures V-2 A à D.

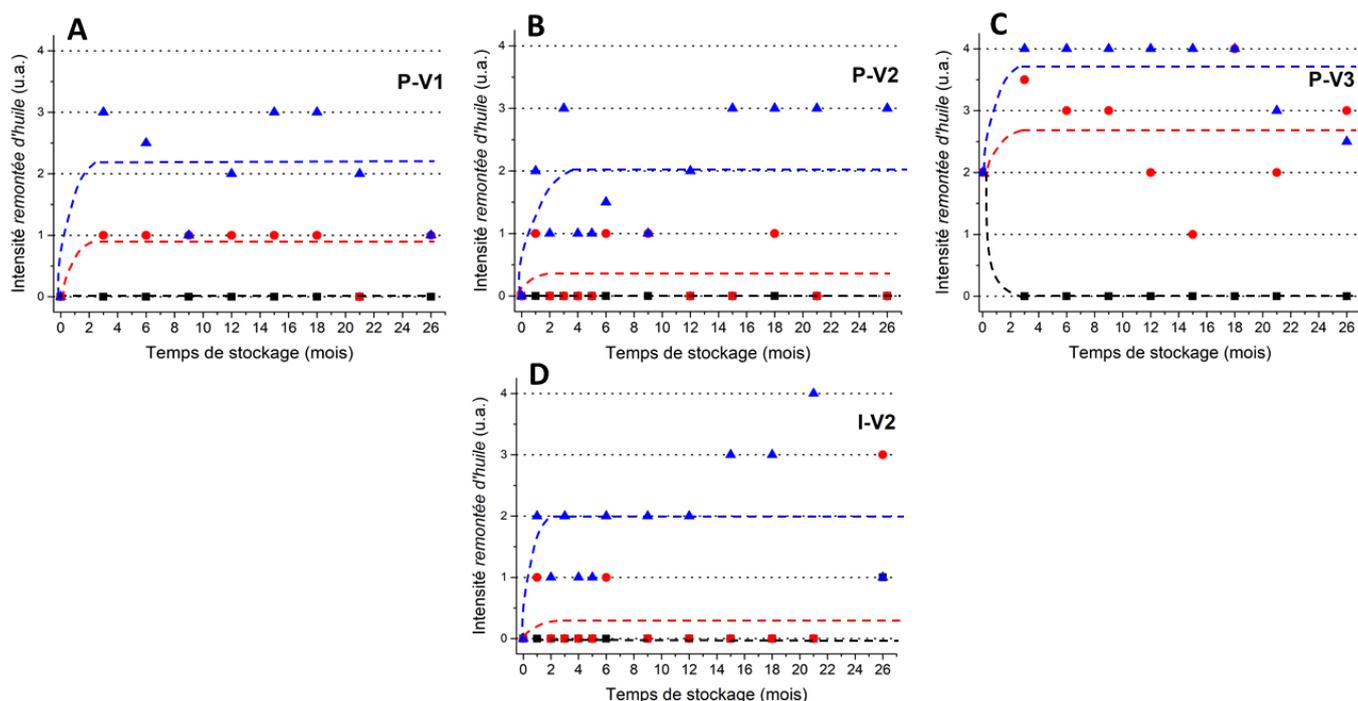


Figure V-2. Résultats de l'analyse sensorielle : évaluation visuelle de la remontée d'huile en surface du produit aux températures de (■) 5°C, (●) 30°C et (▲) 40°C, sur une échelle de 0 (produit mat, absence de remontée de MG) à 4 (le produit est entouré d'huile). La lecture des graphiques se fait comme suit : (de gauche à droite) parcours de refroidissement suivi (A) V1, (B) V2 et (D) V3 ; (de haut en bas) (B) échelle de fabrication avec « P » pour échelle Pilote et (D) « I » pour échelle Industrielle. Des tendances en lignes pointillées ont été ajoutées comme guide de lecture.

L'analyse sensorielle est une technique d'analyse faisant intervenir de nombreuses variabilités (e.g. variabilités inter et intra juges, variabilités inter et intra produits). Pour cette raison, les résultats obtenus sont généralement traités avec des méthodes d'analyse statistique (3). Ce type d'analyse est utilisé pour différencier une grande quantité de données selon plusieurs groupes et identifier des tendances. Nous n'avons pu obtenir assez de résultats (nombre de jurés trop limité et un seul paramètre testé) pour qu'un traitement statistique des données soit correctement envisageable. Pour cette raison, notre choix a été de considérer le comportement « moyen » observé en fonction des conditions de stockage appliquées et seules des tendances de comportements pourront être proposées. Une tendance linéaire est proposée afin d'harmoniser le traitement pour chaque type d'échantillon et éviter de fausses interprétations concernant l'évolution de l'intensité de remontée d'huile en fonction du temps de stockage. Ce traitement n'est cependant pas optimal car très simplificateur. Une analyse plus fine grâce à la répétition de ce type de mesure serait intéressante à effectuer. Elle pourrait permettre de mettre en évidence d'autres tendances potentiellement non linéaires.

➤ Impact du parcours de refroidissement

La comparaison des figures A, B et C, permet d'évaluer l'impact du parcours de refroidissement sur l'intensité de la remontée d'huile au cours du stockage. Une première lecture nous indique des

comportements différents selon le parcours de refroidissement considéré. Pour rappel, le parcours « V1 » consiste à un stockage des cartons d'échantillons en sortie de production pendant 7 jours à la température de 5°C, le parcours « V2 », à la température de 30°C et le parcours « V3 », à la température de 40°C. À l'échéance 0 mois (après les 7 premiers jours de stockage), l'intensité du ressuage d'huile est nulle pour les parcours V1 et V2, et égale à 2 pour le parcours V3 (signifie que le produit est totalement luisant/brillant). La différenciation entre les échantillons stockés aux trois températures lors de la seconde étape de stockage se fait dès 1 mois. L'intensité moyenne de la remontée d'huile est notée d'intensité 4 (le produit est entouré d'huile) dès les premiers mois de stockage à 40°C pour les échantillons ayant subi un parcours de refroidissement « V3 ». Pour les parcours de refroidissement notés « V1 » et « V2 », les comportements observés à 40°C sont similaires : l'intensité moyenne de la remontée d'huile est notée à 2 sur 4, le produit est donc totalement brillant/luisant. Une différence de comportement est observée pour les échantillons stockés à 30°C. Pour un parcours « V1 », l'intensité moyenne de la remontée d'huile a été notée comme égale à 1 (une ou plusieurs zones brillantes ont été identifiées) tandis que pour un parcours « V2 », l'intensité de la remontée d'huile est égale en moyenne à 0,4 sur 4. À cette température, un produit n'ayant pas subi de changement de température de stockage (V2 et 30°C) serait plus stable dans le temps (pour le critère « remontée d'huile ») qu'un échantillon ayant subi une première étape de stockage à 5°C.

➤ **Impact de la température de stockage**

Une différence nette est observée entre les échantillons stockés à 5°C, 30°C et 40°C, indépendamment de l'échelle de production et du parcours de refroidissement considéré. Pour un stockage à 5°C, l'intensité de la remontée d'huile a été notée comme égale à 0 : aucune remontée d'huile n'est constatée. Pour un stockage à 30°C la remontée d'huile est constatée pour tous les échantillons, en proportions inférieures à celles observées dans les échantillons stockés à 40°C.

➤ **Impact de l'échelle de production**

Une comparaison des figures B et D ne permet pas de relever des différences de comportement entre les produits mis en œuvre à l'échelle industrielle et à l'échelle pilote. Les tendances observées sont similaires. Aucune remontée d'huile n'est observée lors d'un stockage à 5°C. L'intensité moyenne de remontée d'huile pour un stockage à 30°C a été notée en moyenne à 0,4 sur 4, soit une présence limitée de gouttelettes d'huile en surface du produit. Un stockage à 40°C implique un produit totalement luisant/brillant (note moyenne de 2 sur 4). Nous pouvons conclure que l'échelle de production n'a pas d'impact sur le paramètre étudié.

Les comportements décrits ci-dessus sont directement liés aux mécanismes de cristallisation de la fraction lipidique du produit Plumpy'Nut®, décrits dans le Chapitre IV. Les vitesses de refroidissement des produits enregistrées (cf. Chapitre III, Tableau III-5) étant inférieures à 0,08°C/min, nous pouvons prendre comme modèle les mécanismes obtenus pour le profil de refroidissement « lent » comme considéré dans le Chapitre IV, pour le mélange Huile de palme-Stabilisant.

Revenons sur l'impact du parcours de refroidissement suivi. À 40°C, les lipides contenus dans le produit Plumpy'Nut® sont en phase liquide. La cristallisation n'a pas pu être initiée. Cela explique l'observation faite à 0 mois de stockage pour un parcours de refroidissement « V3 » : le produit est totalement luisant. À 30°C, une cristallisation peut être initiée pour une fraction des lipides sous une forme

polymorphique β . Cela semble suffisant pour que l'huile non cristallisée ne soit pas visible en surface du produit, après 7 jours de stockage, dans le cas d'un parcours de refroidissement « V2 ». Enfin, une cristallisation à 5°C permet aux lipides de former un réseau cristallin composé des formes polymorphiques β et β' . Ainsi, pour un parcours de refroidissement « V1 », aucune remontée d'huile n'est visible.

Ensuite, selon la structure cristalline formée au cours des 7 premiers jours de stockage du produit, un stockage prolongé à des températures inférieures ou supérieures détermine l'intensité de la remontée d'huile en surface. Une température supérieure ou égale à 30°C implique qu'une fraction des lipides n'est pas ou plus sous forme solide. Cette fraction liquide augmente en proportion lorsque la température est supérieure à 40°C. Ceci a été démontré en analysant l'intensité du signal SAXS obtenu lors d'un retour à 30°C (cf. Chapitre IV, figure IV-25). A cette échelle d'observation, il n'est pas possible d'identifier une évolution progressive de la remontée d'huile au cours du temps (s'il elle existe) entre les premiers mois (1-2 mois) et 26 mois de stockage. Pour cette raison, les tendances ajoutées sur les graphiques ont été choisies comme linéaires dans cette période.

Le mécanisme exact expliquant les mouvements de l'huile à travers une matrice cristalline lipidique n'est pas encore entièrement compris. Maleky et al. (2018) (4) ont résumé les différents mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer ce phénomène. Il peut s'agir de la combinaison de plusieurs processus dont les trois principaux sont la diffusion, les forces capillaires associées aux pores dans un matériau poreux et les mécanismes de sédimentation liés à la gravité. Dans le cas d'un système multi composants comme le chocolat ou le produit Plumpy'Nut® (i.e. dispersions de particules solides dans une fraction lipidique), la migration d'huile pourrait être une combinaison de plusieurs mécanismes. Une représentation schématique d'un modèle de chocolat est présentée sur la figure V-3.

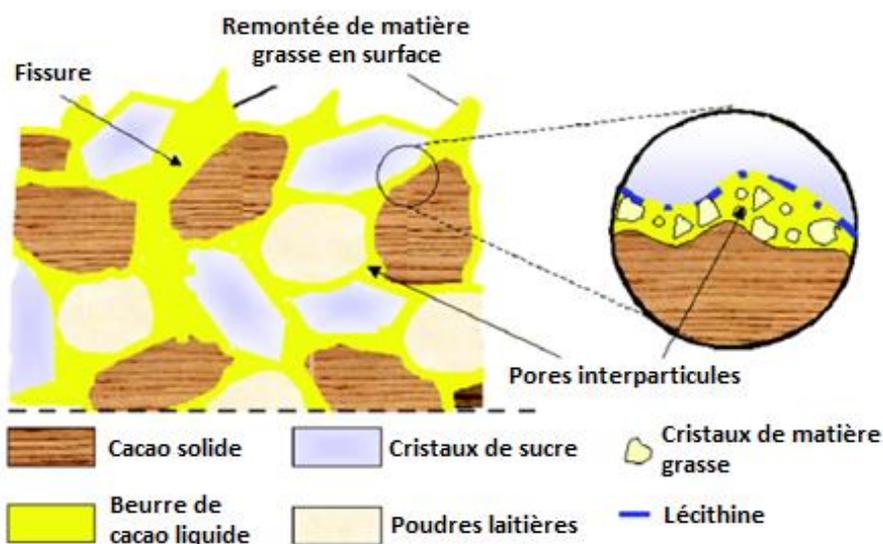


Figure V-3. Représentation schématique (non à l'échelle) d'un modèle de chocolat comme système particulaire. Le beurre de cacao est constitué à la fois de cristaux de matière grasse et d'huile liquide [Extraite et adaptée de Aguilera et al. (2004) (5)].

La migration de l'huile peut s'opérer par diffusion au sein de la matrice lipidique ou par capillarité à l'interface avec les particules solides. D'après Reinke et al. (6) et Aguilera et al. (5) ce dernier mécanisme semblerait être à privilégier. La forme des cristaux de matière grasse (qui dépendent des conditions de cristallisation), leurs interactions (formation de réseaux), ainsi que la composition de la phase liquide sont des facteurs critiques pour le comportement du produit au stockage et la capacité

de l'huile liquide à migrer vers la surface. Un des leviers permettant de limiter la migration d'huile dans des produits à base lipidique consiste à concevoir une structure cristalline dans le but est d'augmenter la tortuosité¹⁷ des voies de diffusion de l'huile. Ce paramètre est fonction du nombre de cristaux de matière grasse solide, de la distribution des particules et de l'aspect et arrangement des nanoplaquettes. Il peut être contrôlé notamment par l'application d'une contrainte de cisaillement lors de l'étape de cristallisation.

Il est important de noter que l'existence d'une migration des lipides et de leur accumulation à la surface d'un volume modifie de fait, et dans le même temps, la composition et la microstructure au cœur du produit.

b) Formation de cristaux granulaires

La formation de cristaux granulaires a été uniquement observée pour les échantillons stockés à la température de T1=5°C. Quelques clichés de ces échantillons sont présentés sur la Figure V-4.

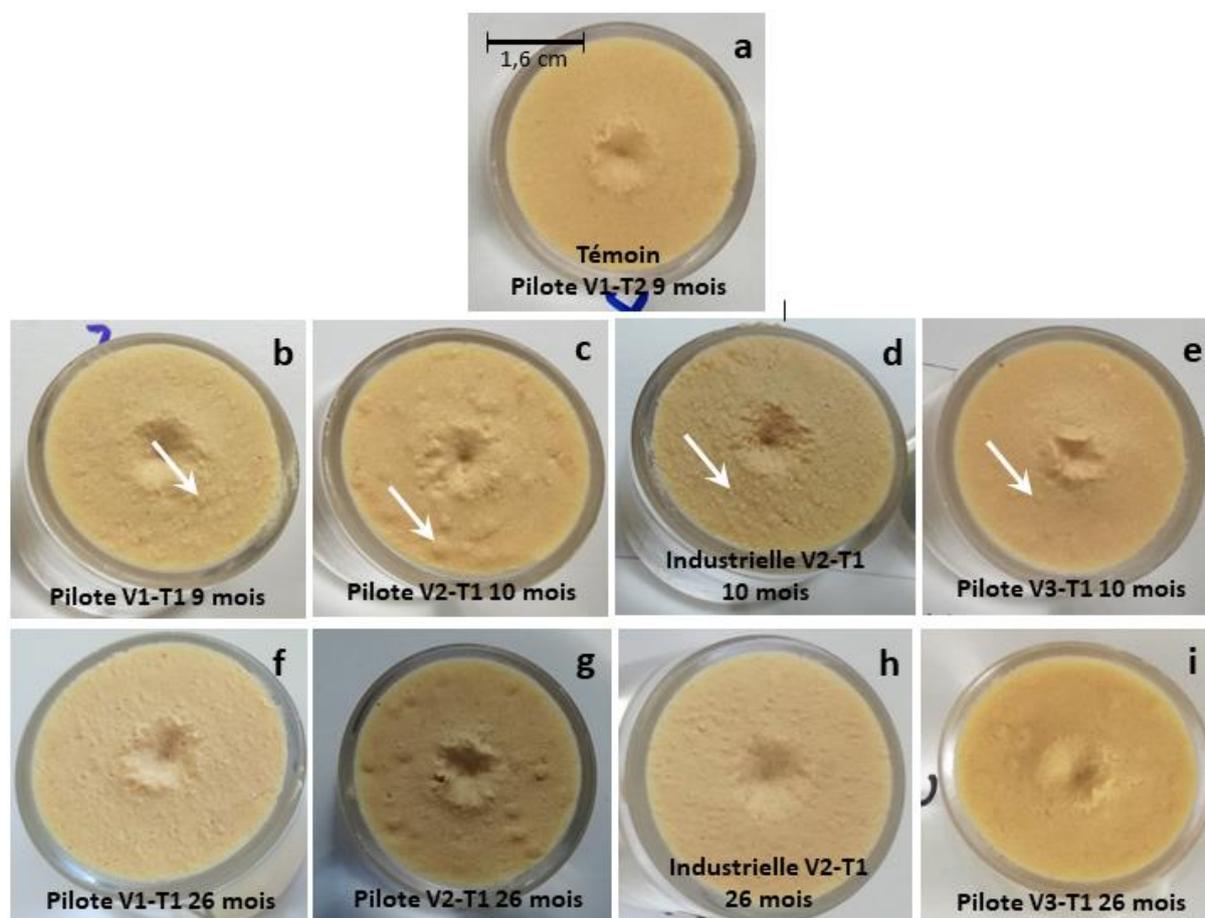


Figure V-4. Exemples d'échantillons dans lesquels la formation de cristaux granulaires a été observée. Les clichés ont été pris après une analyse de texture des échantillons. Un échantillon témoin (sans présence de cristaux granulaires) est présenté pour comparaison. Barre d'échelle de 1,6 cm. La légende de chaque image décrit l'échelle de production considérée (échelle pilote ou échelle industrielle), le parcours de refroidissement suivi (V1, V2 ou V3) et l'âge de l'échantillon. Des flèches blanches ont été ajoutées sur les clichés de la 2^{ème} ligne afin de mettre en évidence les cristaux granulaires observés.

¹⁷ Le facteur de tortuosité τ correspond au rapport entre la distance réelle parcourue par un fluide et la longueur de droite équivalente.

Un échantillon témoin ne présentant pas de cristaux granulaires est présenté sur la figure V-4, cliché a. La seconde ligne présente les clichés obtenus pour des échantillons de produit mis en œuvre à l'échelle pilote (b, c, e) et industrielle (d), stockés pendant 9-10 mois à 5°C, ayant suivi les parcours de refroidissement « V1 » (7 jours à 5°C en sortie de production), « V2 » (7 jours à 30°C) et « V3 » (7 jours à 40°C). Des flèches blanches ont été ajoutées afin de mettre en évidence les cristaux granulaires observés. Les clichés de la troisième ligne correspondent à des échantillons de produits stockés pendant 26 mois ayant subi les 3 parcours de refroidissement et mis en œuvre à l'échelle pilote (f, g, i) et industrielle (h).

Les premiers cristaux granulaires sont visibles à l'œil nu à partir de 8 mois de stockage. Leur apparition ne dépend pas de la première étape de stockage (« V1 », « V2 » ou « V3 »). Leur taille semble cependant dépendre du parcours de refroidissement et de l'échelle de production considérée. Un parcours V1-T1 et une échelle de production industrielle engendre la formation de cristaux granulaires de plus petits diamètres.

Les cristaux granulaires ont été extraits des échantillons stockés à 5°C puis analysés en DSC après un temps de transport à température ambiante, en appliquant le programme n°1 (cf. Chapitre « techniques expérimentales »). Les résultats sont présentés sur la figure V-5.

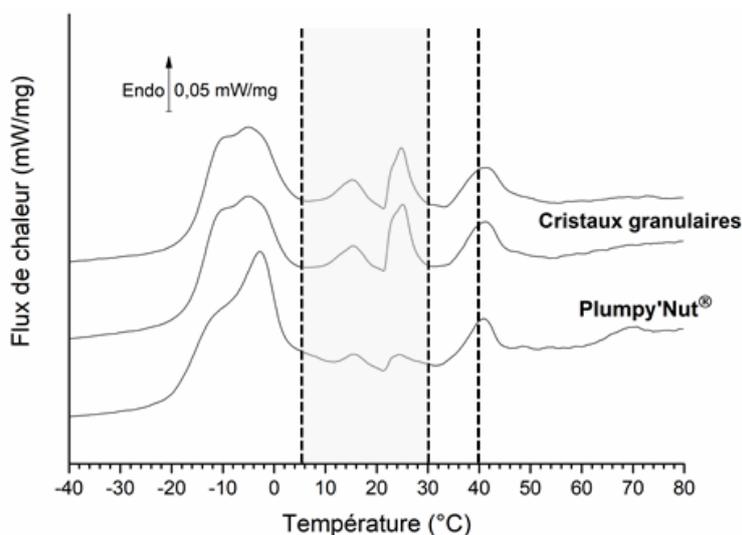


Figure V-5. Comparaison des signaux DSC des cristaux granulaires et d'un échantillon de produit Plumpy'Nut® (sans suppression de l'historique thermique) stocké à 30°C. Les lignes en pointillées servent ici de repères visuels, placées aux températures de stockage considérées dans cette étude. La zone grisée met en évidence les différences de comportement entre les deux types d'échantillons associés à la présence de cristaux granulaires, observées lors d'un stockage à 5°C et absentes lors d'un stockage à 30°C.

Une comparaison des signaux obtenus pour les cristaux granulaires et le produit Plumpy'Nut® diffèrent dans la gamme de températures comprise entre -10°C et 30°C. Une des différences principales réside dans l'endotherme présent entre 20°C et 30°C, plus intense dans le cas des cristaux granulaires. Cela signifie que la structure cristalline associée à cet endotherme est présente en proportion supérieure dans les échantillons de cristaux granulaires.

En lien avec les phénomènes d'agrégation des triglycérides exposés dans le Chapitre I, ces cristaux granulaires s'apparentent aux structures nommées « granular crystals » identifiées dans des échantillons à base d'huile de palme. Ces structures sont enrichies en triglycérides POO et POP. Une fluctuation de la température entre 5 et 20°C accélère la formation des « granular crystals ». A 20°C,

les cristaux formés de TAGs aux plus bas points de fusion fondent tandis que les cristaux formés de TAGs à plus haut point de fusion peuvent continuer à se développer grâce à la diffusion des triglycérides en solution aux surfaces. Cette tendance conduit à l'agglomération des cristaux les plus stables en température et à la formation des « granular crystals » (7).

Dans le cas présent, les échantillons n'ont pas subi de cycles en température. Cela signifie que même à 5°C et sans variation de température, des phénomènes de diffusion et d'agrégation des triglycérides ont lieu. Une étape à 5°C avant un stockage à 30°C et 40°C n'engendre pas la formation de cristaux granulaires, visibles à l'œil. Ces structures ne sont détectées que dans le cas d'un stockage prolongé à 5°C et ce, sans dépendance avec la première étape de stockage (« V1 », « V2 » ou « V3 ») considérée. Nous pouvons donc en déduire que ces structures ne peuvent se former qu'à des températures de l'ordre de 5°C ou moins, et qu'elles ne subsistent pas à des températures supérieures (i.e. 30 et 40°C). Cela concorde avec les résultats obtenus en calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Au-delà de 30°C, les courbes DSC présentées sur la figure V-5 sont équivalentes. La structure des cristaux granulaires n'est plus présente.

En reprenant la représentation utilisée par Meng et al. (8) (cf. Chapitre I, figure I-22), le processus hypothétique de formation de ces cristaux granulaires en fonction du parcours de refroidissement suivi est schématisé sur la figure V-6.

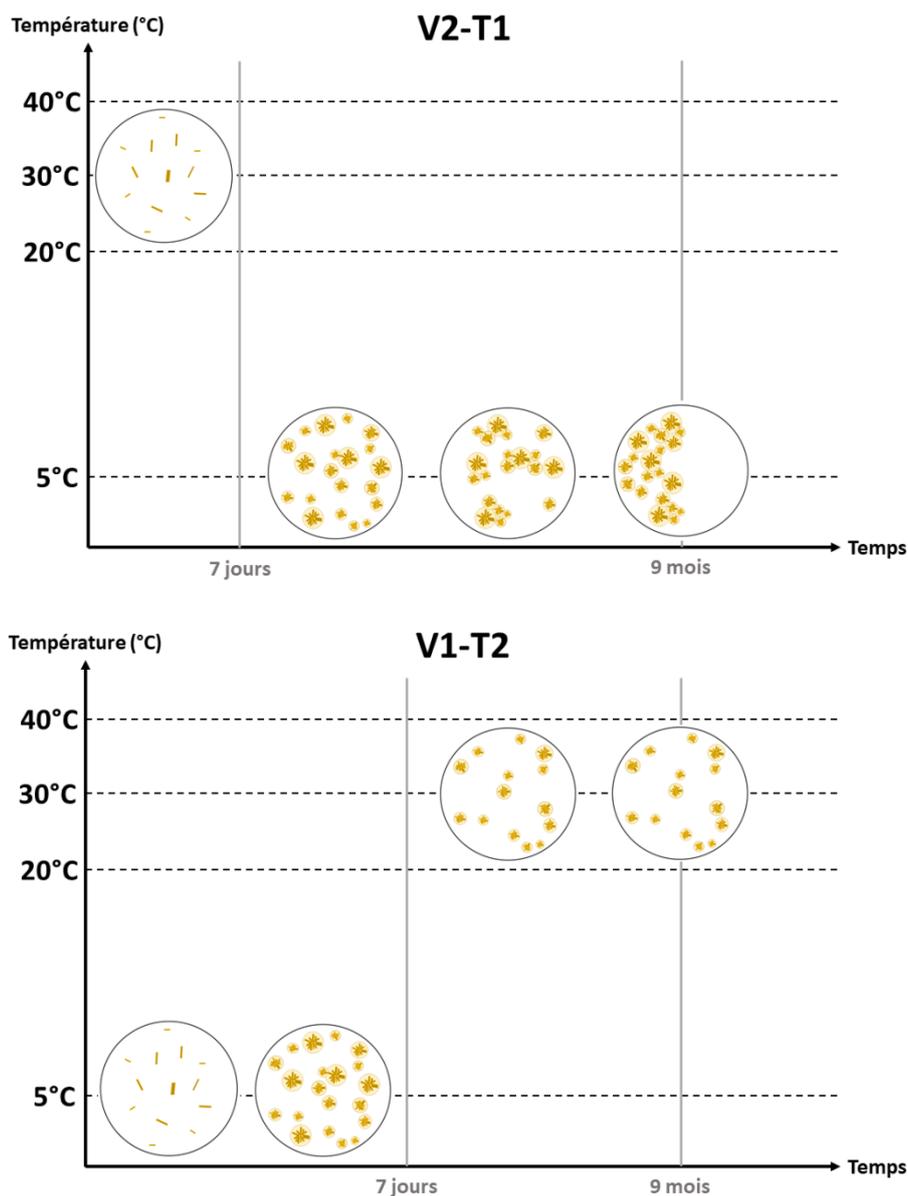


Figure V-6. Processus hypothétique de formation des cristaux granulaires observés après 9 mois de stockage à 5°C dans des échantillons de Plumpy'Nut®. Comportement des triglycérides en fonction de la température de stockage et du temps (non à l'échelle). Deux parcours de refroidissement sont représentés : V2-T1 (i.e. 30°C pendant 7j puis stockage à 5°C) et V1-T2 (i.e. 5°C pendant 7j puis stockage à 30°C).

Si l'on considère un parcours V2-T1, une cristallisation des TAGs les plus stables est permise à 30°C. Après 7 jours de stockage à cette température, les échantillons sont amenés à la température de 5°C. Des TAGs à plus bas points de fusion peuvent alors cristalliser en plus des TAGs trisaturés à plus hauts points de fusion (e.g. PPP). Au cours du temps, les cristaux formés peuvent croître, s'agréger et migrer pour former les cristaux granulaires.

Dans le cas d'un parcours V1-T2, une structure cristalline est formée à 5°C composée d'une variété de TAGs de stabilités variables. Lorsque le système est porté à la température de 30°C, les cristaux formés de TAGs aux plus bas points de fusion fondent. Une partie des cristaux formés subsiste mais n'est cependant pas suffisante pour permettre la formation des cristaux granulaires (tout du moins visibles à l'œil nu).

Ces structures auraient pu faire l'objet d'une analyse plus approfondie (composition par analyse chromatographique, structurale par analyse de diffusion de rayons X, morphologie par analyse microscopique). Pour des raisons de priorisation des tâches, le choix fait dans ces travaux a été de limiter l'étude des cristaux granulaires aux données présentées dans cette partie. En effet, ce phénomène est minoritaire dans la matrice Plumpy'Nut® car un stockage prolongé à une température de 5°C reste très peu fréquent.

B. Modifications des propriétés texturales

Une analyse d'indentation a été effectuée à échéances régulières, au cours du vieillissement d'échantillons de produit Plumpy'Nut®. Le paramètre retenu pour discussion est la fermeté¹⁸ des produits. Une première analyse simple consiste à représenter les données de fermeté obtenues au cours du temps de stockage, comme présenté sur la figure V-7

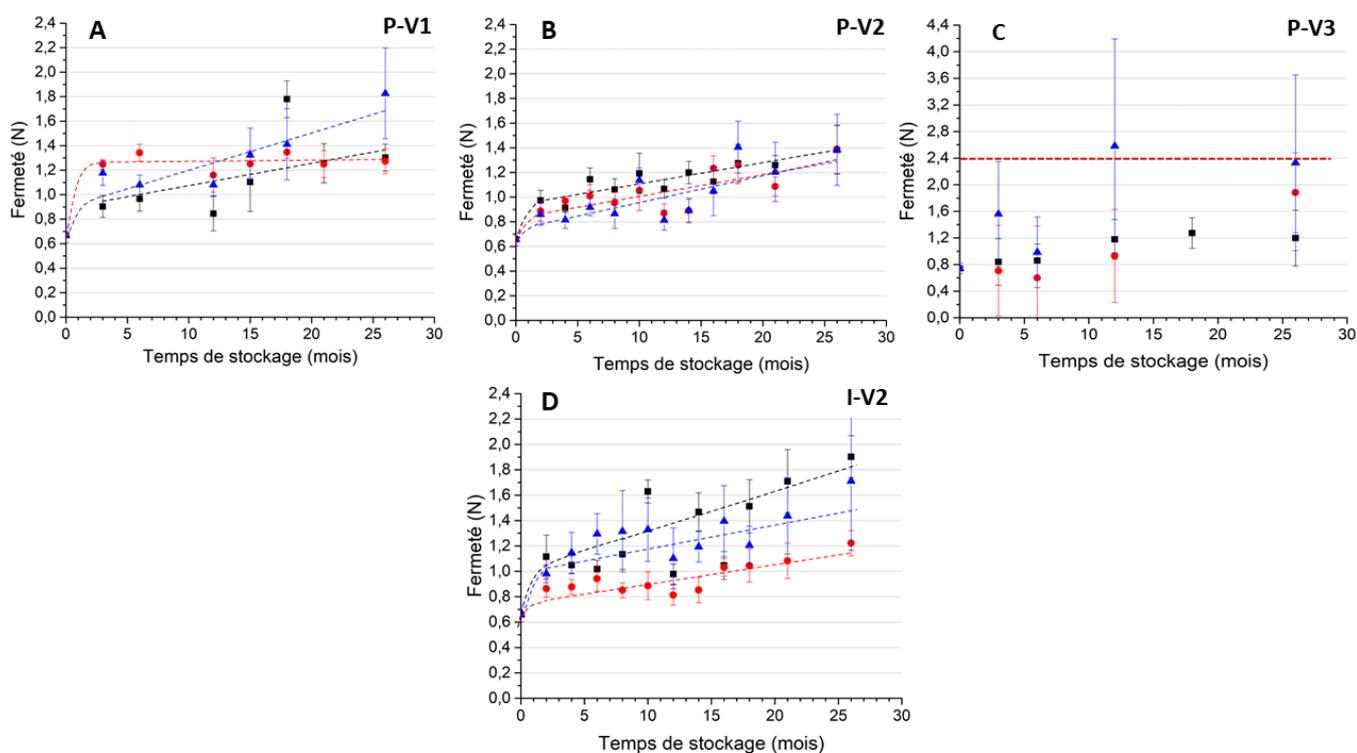


Figure V-7. Représentation des valeurs de fermeté obtenues au cours du temps pour les produits stockés aux températures de (■) 5°C, (●) 30°C et (▲) 40°C. Chaque point correspond à la moyenne de notes données par 15 mesures (5 mesures X 3 sachets). La lecture des graphiques se fait comme suit : (de gauche à droite) parcours de refroidissement suivi (A) V1, (B) V2 et (D) V3 ; (de haut en bas) (B) échelle de fabrication avec « P » pour échelle Pilote et (D) « I » pour échelle Industrielle. Des tendances en lignes pointillées ont été ajoutées comme guide de lecture. Une barre horizontale en pointillées rouges sur le graphique C située à F=2,4N met en évidence une modification de l'axe des ordonnées afin d'avoir une entière visibilité des données.

Les figures V-7-A à C présentent les résultats obtenus pour des échantillons de produits mis en œuvre à l'échelle pilote, stockés aux températures de (■) 5°C, (●) 30°C et (▲) 40°C, pour les parcours de

¹⁸ La mesure du paramètre « fermeté » consiste en une mesure de la force (en newton) nécessaire à appliquer sur une sonde conique pour que celle-ci pénètre dans l'échantillon à une distance définie et selon une vitesse fixée. La technique d'indentation (ou analyse de texture) est décrite dans le chapitre II « Techniques expérimentales ».

refroidissement (A) « V1 » (7 jours à 5°C en sortie de production), (B) « V2 » (7 jours à 30°C en sortie de production) et (C) « V3 » (7 jours à 40°C en sortie de production). La figure V-D présente les résultats obtenus pour des échantillons produits à l'échelle industrielle stockés aux températures de 5°C, 30°C et 40°C, et pour les parcours de refroidissement « V2 ».

Rappelons avant tout que l'analyse d'indentation comme considérée dans cette étude nécessite de ramener les échantillons à la température de 20°C avant analyse et qu'une action de malaxage est effectuée, de manière équivalente sur tous les échantillons.

➤ **Impact du parcours de refroidissement**

Une comparaison des graphiques A, B et C indique des comportements différents, notamment en termes de dispersion des données. Pour un parcours « V1 », les valeurs moyennes (écart-type inclus) sont comprises entre 0,8 et 2,2 N. Dans le cas d'un parcours de refroidissement « V2 », les tendances d'évolution de la fermeté en fonction du temps sont similaires pour les trois températures de 5°C, 30°C et 40°C. Les valeurs mesurées sont alors comprises entre 0,6N et 1,6N. Pour un parcours de refroidissement « V3 », aucune tendance ne peut être observée étant donné la grande dispersion des valeurs. Ce résultat est une conséquence directe du constat fait concernant le ressuage d'huile des échantillons ayant suivi un parcours de refroidissement noté « V3 ». Après 7 jours de stockage à 40°C en sortie de production, le produit est totalement luisant/brillant. La fraction d'huile en surface du produit, une fois ce dernier ramené à la température de 20°C pour analyse, cristallise. Lorsque le produit est malaxé, cette fraction cristallisée ne peut pas être correctement réintégrée au produit. Cela implique qu'il n'est pas homogène et l'écart-type résultant est très grand.

➤ **Impact de la température de stockage**

Pour chaque série de données associée à une température de stockage, la tendance suivie par les points entre 3 mois et 26 mois a été assimilée à une droite. Les coefficients directeurs de ces droites sont répertoriés dans le tableau V-4. Lorsque les produits sont stockés à 5°C, une augmentation progressive de la fermeté au cours du temps est observée. Il en est de même pour un stockage à la température de 40°C. Un stockage à 30°C semble limiter l'augmentation de la fermeté au cours du temps. Les valeurs de coefficients directeurs sont les plus faibles. Les échantillons ayant suivi un parcours de refroidissement « V1 » puis un stockage à 30°C n'augmentent pas de fermeté (coefficient directeur proche de 0).

Tableau V-4. Coefficients directeurs de droites modélisant les courbes Fermeté=f(temps) entre 3 mois et 26 mois. Les couleurs ont été ajoutées comme guides visuels avec ■ valeur minimale ■ valeur intermédiaire et ■ valeur maximale.

Echantillons	T1=5°C	T2=30°C	T3=40°C
P-V1	0,0246	0,0003	0,0300
P-V2	0,0163	0,0175	0,0238
I-V2	0,0329	0,0140	0,0199
P-V3	0,0185	--	--

Notons que l'impact de la température de stockage (5°C, 30°C, 40°C) semble être lié au parcours de refroidissement considéré lors des 7 premiers jours de stockage du produit (« V1 » ou « V2 »). Des tendances inverses sont observées pour les échantillons P-V1 et I-V2.

➤ Impact de l'échelle de production

Dans le cas d'un parcours de refroidissement « V2 », les échantillons produits au pilote semblent augmenter légèrement de fermeté, quelle que soit la température de stockage considérée tandis que pour les échantillons produits à l'échelle industrielle, l'évolution de la fermeté semble dépendre bien plus de la température de stockage.

Cette première analyse ne prend pas en compte la forme de la courbe d'indentation. Elle se limite à exploiter la valeur de force maximale mesurée lorsque la sonde atteint la distance de pénétration maximale. Or, l'analyse de la courbe au global peut permettre d'accéder à des informations supplémentaires sur le comportement des échantillons analysés. Ainsi, une seconde analyse plus fine consiste à modéliser la courbe obtenue (Force en fonction du temps ou de la distance de pénétration) à l'aide d'équations mathématiques caractéristiques d'un comportement mécanique idéalisé. Une seconde analyse, qui est une tentative de modélisation de ces courbes, est présentée en Annexe F.

II. Caractérisation du vieillissement du produit Plumpy'Nut® : d'un point de vue « micro et nanoscopique »

A. Evolution des propriétés physico-chimiques du produit au cours du stockage

1. Evaluation de l'oxydation des lipides

Les produits étudiés dans ces travaux sont conditionnés dans des sachets opaques, multicouches (plastique et métal) scellés hermétiquement, avec une atmosphère enrichie en azote et une quantité d'eau disponible relativement faible ($a_w \approx 0,3$). Ces conditions permettent de limiter grandement les possibilités d'oxydation de la matière grasse. Cependant, les possibilités n'étant pas nulles, nous avons souhaité évaluer ce critère. Deux types d'évaluations ont été effectuées dans le cadre de ces travaux. La première consiste à déterminer l'indice ToTox, la seconde consiste à évaluer la sensation de rance du produit au goût et à l'odeur. Les indices de peroxyde IP et de *para*-anisidine IPA¹⁹ ont été évalués pour les échantillons de Plumpy'Nut® juste après production (t_0) et après 26 mois de stockage (soit environ 790j). Les résultats sont présentés sur la figure V-8.

¹⁹ Le détail des analyses d'indices de peroxyde IP et de *para*-anisidine IPA est présenté dans le chapitre II « Techniques expérimentales ».

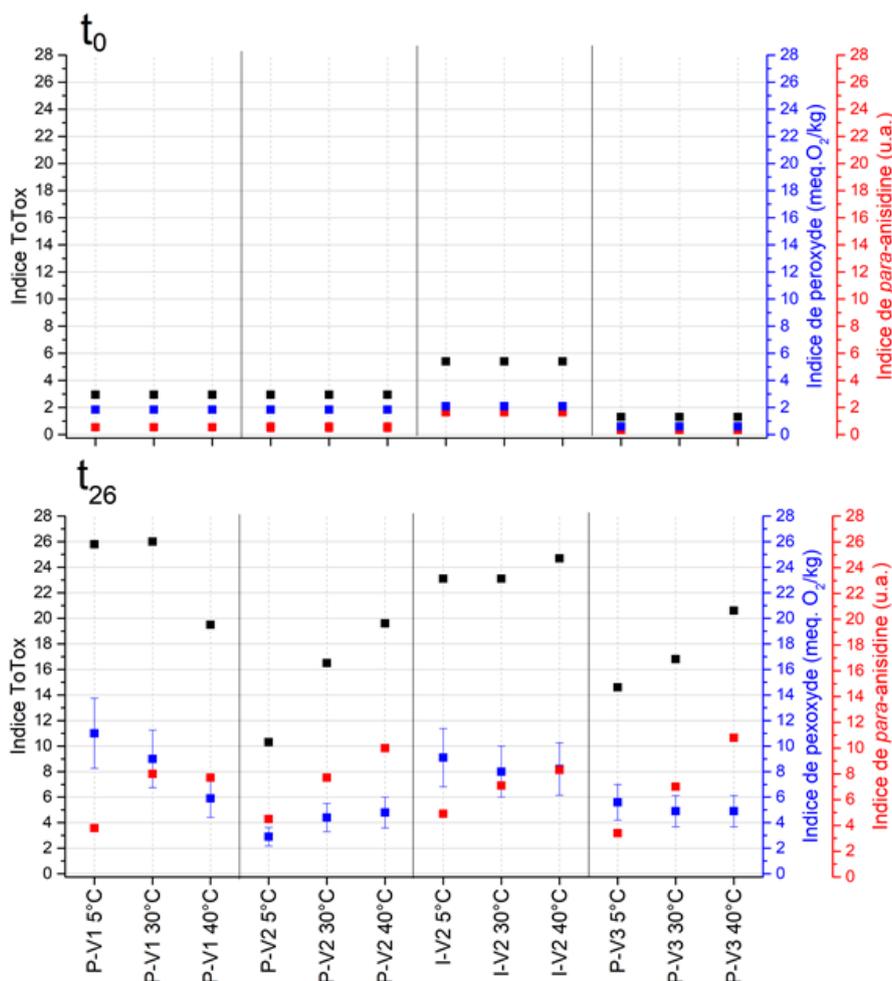


Figure V-8. Indice de peroxyde (■), indice de para-anisidine (■) et de l'indice d'oxydation totale ToTox (■) après fabrication et après 26 mois de stockage aux températures de 5, 30 et 40°C. Les lignes verticales délimitent les groupes d'échantillons présentés selon le parcours de refroidissement (V1, V2 ou V3). Pour chaque groupe, les résultats sont présentés de la température de stockage la plus basse (5°C) à la température la plus haute (40°C).

La figure V-8 est composée de deux graphiques faisant état des indices de peroxydes, des indices de para-anisidine et de l'indice ToTox mesurés dans des échantillons, après production (t_0) et après 26 mois de stockage (t_{26}). Les échantillons ont été répartis en quatre groupes séparés par des lignes grises verticales. Chaque groupe est composé d'un type d'échantillon stocké à trois températures (5°C, 30°C et 40°C). Les groupes concernent, de gauche à droite : les échantillons produits à l'échelle pilote et ayant subi un parcours de refroidissement « V1 » (i.e. 7 jours en sortie de production à la température de 5°C), les échantillons produits à l'échelle pilote et ayant subi un parcours de refroidissement « V2 » (i.e. 7 jours en sortie de production à la température de 30°C), les échantillons produits à l'échelle industrielle et ayant subi un parcours de refroidissement « V2 » puis, les échantillons produits à l'échelle pilote et ayant subi un parcours de refroidissement « V1 » (i.e. 7 jours en sortie de production à la température de 40°C).

Pour rendre compte de l'état d'oxydation d'une matière grasse, il est toujours préférable d'effectuer une analyse des différents paramètres en cinétique. En effet, une valeur de peroxyde faible peut traduire aussi bien un état d'oxydation faible qu'un état d'oxydation très avancé (cf. partie IV-D du Chapitre I). À défaut de pouvoir effectuer ces mesures à échéances rapprochées, nous avons choisi

d'analyser les résultats obtenus en les comparant avec ceux disponibles dans la littérature sur des systèmes de matières grasses équivalentes.

A t_0 , les valeurs d'indices de peroxyde sont comprises entre 0 et 2 u.a.. Les valeurs d'indices de *para*-anisidine sont comprises entre 0 et 2 meq.O₂/kg. L'indice ToTox résultant est inférieur à 6 pour tous les échantillons. Crapiste et al. (9) obtiennent des résultats similaires pour une huile de colza brute (extraite par pression) : à t_0 , les valeurs obtenues sont de 0,96 u.a. pour l'indice de *para*-anisidine, 2,4 meq.O₂/kg pour l'indice de peroxyde et une valeur d'indice Totox égale à 5,76.

Notons que la quantité d'oxygène intégrée dans le produit au conditionnement n'est pas nulle. Cela explique que nous observons tout de même une évolution des paramètres de suivi d'oxydation après 26 mois de stockage, comme présentée sur la figure V-8 t_{26} . Les valeurs d'IPA sont en moyenne égales à 4 u.a. pour une température de stockage de 5°C, à 7 u.a. pour un stockage à 30°C et en moyenne égale à 9 u.a. pour un stockage à 40°C. Les valeurs d'IP sont comprises entre 3 et 11 meq.O₂/kg pour les quatre types d'échantillons. Compte-tenu de l'incertitude de mesure, nous ne pouvons pas conclure quant à une dépendance de l'indice de peroxyde vis à vis de la température de stockage. Les valeurs de l'indice ToTox sont comprises entre 10 et 26. Une tendance générale donne des valeurs croissantes d'indice ToTox avec une augmentation de la température de stockage.

Après 101 jours de stockage à 47°C sous N₂ de l'huile de colza brute, Crapiste et al. (9) ont obtenu des valeurs d'IPA, IP et d'indice ToTox respectivement égales à 6,2 meq.O₂/kg, 14,5 u.a. et 35,2. Pour un temps de stockage 7 fois moins long, les valeurs de ToTox sont supérieures à celle obtenues sur nos échantillons. Sans atmosphère protectrice (à l'air libre), Crapiste et al. (9) obtiennent un indice ToTox égal à 716 (IPA = 82,5 u.a. et IP=317 meq.O₂/kg). Ces résultats démontrent l'impact de la présence d'oxygène sur l'oxydation d'une huile composée à près de 90% en masse d'acides gras insaturés. Almeida et al. (10) se sont intéressés à l'oxydation d'une huile de palme raffinée. Rappelons que l'huile de palme est moins riche en acides gras insaturés que l'huile de colza : 50% en masse contre 90% pour l'huile de colza. Elle est donc moins sensible à l'oxydation. Ils obtiennent, après 12 mois de stockage à la température de 20-25°C, dans l'obscurité et à l'air libre, un indice de peroxyde égal à 58,36 meq.O₂/kg. Mohd Rozzali et al. (11) obtiennent une valeur d'indice de peroxyde de 75 meq.O₂/kg pour un échantillon de pâte d'arachide conditionnée dans des boîtes de Petri fermées et scellées avec film plastique à 35°C dans l'obscurité pendant 112 jours. D'après Warner et Nelsen (12), une huile présentant une valeur de peroxyde comprise entre 3 et 5 meq.O₂/kg peut être considérée comme peu oxydée, une huile avec un indice de peroxyde compris entre 10 et 12 meq.O₂/kg présente une oxydation modérée, et un indice de peroxyde compris entre 16 et 18 meq.O₂/kg traduit un haut niveau d'oxydation. De plus, le Codex Alimentarius fixe pour les huiles végétales (1999 révisée en 2019) (14) une valeur de peroxyde inférieure à 10 meq.O₂/kg pour les huiles et graisses raffinées de qualité. En tenant compte de ces intervalles de valeur d'indice de peroxyde et des résultats obtenus par Crapiste et al. (9), Almeida (10), Mohd Rozzali (11), nous pouvons conclure que le produit Plumpy'Nut® n'est que peu (voire, très peu) oxydé après 26 mois de stockage.

Nous ne pouvons pas conclure sur une quelconque tendance vis-à-vis de l'**échelle de fabrication** ou du **parcours de refroidissement** considéré. L'impact de la **température de stockage** est quant à lui évident. L'indice de *para*-anisidine augmente avec la température de stockage amenant à une augmentation de l'indice ToTox. Cela pourrait expliquer en partie les différences d'odeur et de goût détectées entre les échantillons stockés à des températures différentes. A 40°C, un goût et une odeur

de produit altéré (que l'on ne peut pas encore qualifier de rance) sont systématiquement détectés à partir de 3-6 mois de stockage. A 30°C, une légère évolution du goût et de l'odeur est identifiable. À 5°C, le produit conserve son goût et son odeur caractéristique d'arachide et de lait. Cette dépendance vis-à-vis de la température de stockage provient du fait que l'oxydation des lipides est favorisée en phase liquide par rapport à des lipides en phase cristalline. Or, une augmentation de la température implique une augmentation de la proportion de matière grasse en phase liquide. De plus, cette phase liquide contient majoritairement des TAG composés d'acides gras insaturés (i.e. à plus bas point de fusion), plus sensibles à l'oxydation que les TAG à acides gras saturés.

2. Evaluation de la réaction de Maillard

La réaction de Maillard, ou autrement appelée « réaction de brunissement non-enzymatique », est une réaction complexe et toujours à l'étude. Un schéma général présentant les étapes impliquées dans cette réaction est présenté sur la figure V-9. Elle peut être décrite en trois étapes principales. Une première étape consiste à la condensation entre un sucre réducteur (i.e. glucide avec un groupe aldéhyde libre ou potentiellement libre) et le groupe amine d'un acide aminé. La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns. Elle conduit, notamment, à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. Dans les aliments, cette étape est responsable de la formation de nombreux composés. Certains deviennent des molécules aromatiques et d'autres sont potentiellement toxiques. Enfin, l'étape finale conduit à la polymérisation en mélanoïdines (13,14)

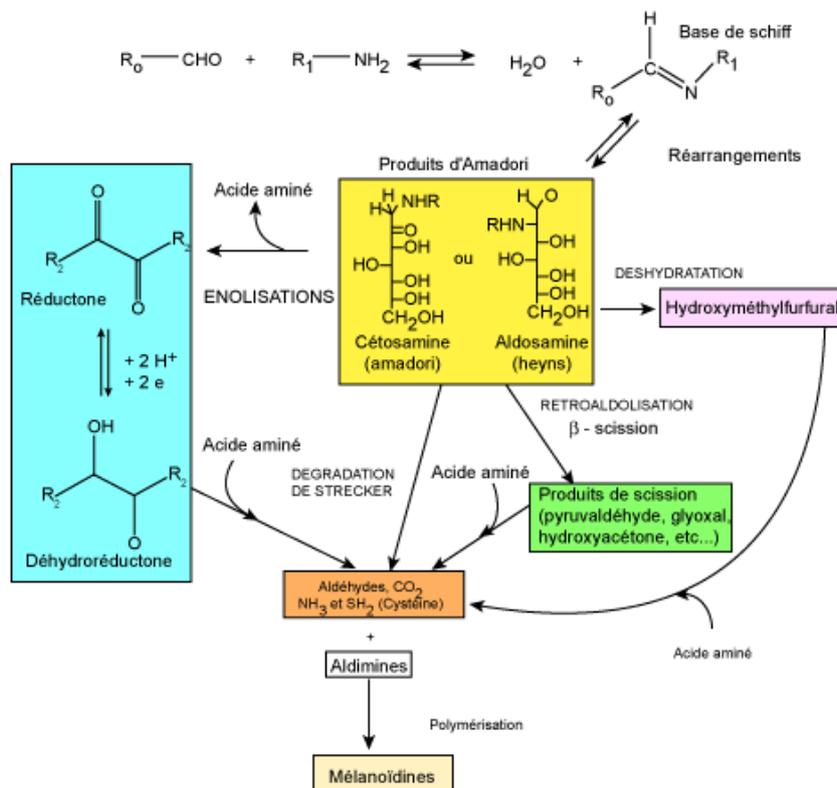


Figure V-9. Schéma général des réactions impliquées dans le brunissement non enzymatique [Extrait de Bouquelet (2016) (15)].

Pour suivre l'avancée de cette réaction, on retrouve l'utilisation d'une grande diversité de marqueurs. L'établissement d'un profil en acides aminés est régulièrement associé aux mesures de la quantité de

marqueurs de la réaction de Maillard. Dans le cas de produits à base d'arachide ou de produits laitiers, on retrouve les marqueurs tels que la furosine, la pyrroline ou l'hydroxyméthyl furfural (HMF). La lysine apparaît comme étant l'un des acides aminés essentiels les plus réactifs dans la réaction de Maillard. La furosine est un marqueur représentatif des produits Amadori dès le stade précoce de la réaction de Maillard (16–18). En plus d'impliquer une modification de goût et de qualité nutritionnelle, la réaction de Maillard génère, comme son nom l'indique un brunissement du produit du fait de la formation de pigments bruns, appelés mélanoidines. C'est pourquoi, elle peut également être suivie par une analyse de couleur.

L'évolution de la réaction Maillard dépend beaucoup de l'activité de l'eau de l'échantillon. L'eau est un solvant nécessaire. La réaction de brunissement non enzymatique se développe de façon intense lorsque la teneur en eau est faible avec un maximum pour des activités de l'eau comprises entre 0,55 et 0,75. En effet, aux fortes teneurs en eau, les réactions de déshydratation sont impossibles car la dilution des réactants est trop importante. Aux faibles teneurs en eau, les milieux réactionnels sont pâteux et la solubilité des réactants est réduite (19,20).

Les sucres réducteurs ne sont pas les seuls composés à pouvoir réagir avec les acides aminés libres ou au sein de protéines ; la vitamine C et les lipides sont des substrats encore plus réactifs à partir du moment où ils ont subi une première étape d'oxydation (21). Les produits d'oxydation lipidique influencent la réaction de Maillard et inversement. Il existe des produits intermédiaires et des mécanismes de polymérisation communs entre les deux réactions (22).

Dans notre cas, l'état d'avancement de la réaction a été suivi en analysant la quantité de furosine à échéances régulières pour les échantillons ayant suivi le parcours de refroidissement « V2 » (i.e. 7 jours de stockage à 30°C en sortie de production). Les résultats sont présentés sur figure V-10.

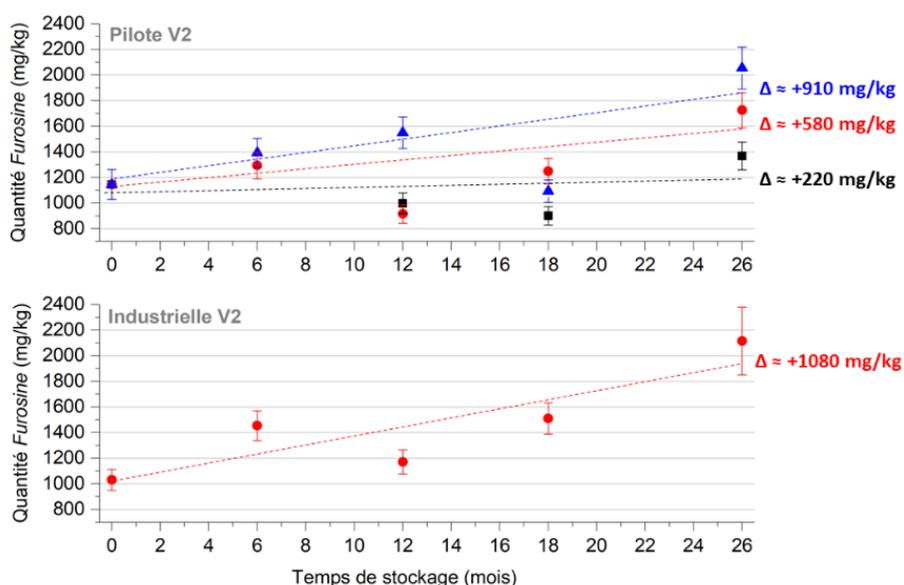


Figure V-10. Evolution de la quantité de furosine (mg/kg) au cours du stockage des produits ayant suivi un parcours de refroidissement « V2 », en fonction de la température de stockage : (■) 5°C, (●) 30°C et (▲) 40°C ; et de l'échelle de fabrication (haut) échelle pilote et (bas) échelle industrielle. Des tendances linéaires en lignes pointillées ont été ajoutées comme guides de lecture.

Le graphique du haut sur la figure V-10 présente la quantité de furosine mesurée dans des échantillons mis en œuvre à l'échelle pilote, ayant suivi un parcours de refroidissement « V2 », stockés aux

températures de 5°C, 30°C et 40°C, au cours des mois de stockage. Le graphique du bas présente la quantité de furosine mesurée dans des échantillons mis en œuvre à l'échelle industrielle, ayant subi un parcours de refroidissement « V2 » et stockés à la température de 30°C. Pour chaque type d'échantillon est indiquée la différence « Δ » de quantité de furosine entre 0 mois et 26 mois de stockage des produits.

La quantité mesurée à t_0 n'est pas nulle. La quantité de furosine mesurée est de ≈ 1100 mg/kg. Cela s'explique par trois points :

- 1) Le processus de fabrication utilisée pour la production des poudres laitières peut générer la formation de furosine.
- 2) Les poudres laitières ajoutées dans le produit présentent un historique de stockage de quelques semaines, la réaction de Maillard a pu s'initier pendant cette période.
- 3) Les poudres sont ajoutées au cours de la dernière étape de fabrication du produit à une température de l'ordre de 60°C.

Ces trois étapes conduisent automatiquement à la formation de produits de la réaction de Maillard.

La quantité de furosine mesurée au cours du temps semble augmenter progressivement. Cette évolution n'est pas franche étant donné la dispersion des données. Comme la reproductibilité n'a pu être effectuée, seules des tendances peuvent être proposées. Dans notre cas, nous avons opté pour des comportements linéaires.

Après 26 mois, les échantillons produits à l'échelle pilote contiennent une quantité de furosine égale à :

- 2054 ± 164 mg/kg lors d'un stockage à 40°C, soit une augmentation de ≈ 910 mg/kg.
- 1725 ± 138 mg/kg lors d'un stockage à 30°C, soit une augmentation de ≈ 580 mg/kg.
- 1368 ± 109 mg/kg lors d'un stockage à 5°C, soit une augmentation de ≈ 220 mg/kg voire quasi nulle en considérant les écarts-types.

Les échantillons stockés à 30°C et mis en œuvre à l'échelle industrielle présentent, après 26 mois de stockage, une quantité de furosine égale à 2115 ± 264 mg/kg, soit une augmentation de ≈ 1080 mg/kg. Pour les mêmes conditions de stockage, un échantillon produit à l'échelle pilote présente des valeurs inférieures.

Le taux d'avancement de la réaction de Maillard au cours des 26 mois de stockage dans les produits Plumpy'Nut® est relativement limité mais non nul aux températures de 30°C et 40°C. Dans le cas d'un stockage à 5°C, la quantité de furosine mesurée n'évolue pas au cours du stockage. La température est trop basse pour permettre d'initier la réaction. Les valeurs d' a_w des échantillons limitent le développement de la réaction de brunissement non enzymatique. Une mesure de ce paramètre donne des valeurs égales à :

- $a_w(5^\circ\text{C}) = 0,30 \pm 0,06$ pour les échantillons stockés à 5°C.
- $a_w(30^\circ\text{C}) = 0,28 \pm 0,05$ pour les échantillons stockés à 30°C.
- $a_w(40^\circ\text{C}) = 0,27 \pm 0,04$ pour les échantillons stockés à 40°C.

Tous les échantillons présentent des valeurs d' a_w similaires comprises entre 0,30 et 0,27. Nous nous situons donc en dessous de la gamme d' a_w où la réaction est supposée être maximale.

Les valeurs de furosine obtenues dans ces travaux concordent avec les résultats de Ferrer et al. (23). Deux formules de laits infantiles γ sont étudiées, dont une formule dite « adaptée » (11,6% protéines (caséines/protéines de sérum 40/60), 55% glucides (lactose), 28% lipides, 6 mg de fer et 450 μg de vitamine A. Les échantillons sont stockés à 20°C et 37°C sous une humidité relative inférieure à 10%. À t_0 , les échantillons présentent une quantité de furosine égale à $187,3 \pm 16,7$ mg/kg. Après 24 mois de stockage à 20°C et 37°C, les quantités de furosine sont respectivement égales à $750,4 \pm 132,3$ mg/kg (soit une augmentation de ≈ 523 mg/kg) et $1000,8 \pm 61,3$ mg/kg (soit une augmentation de ≈ 813 mg/kg).

Une augmentation de la **température de stockage** favorise la réaction de Maillard et implique une augmentation de la quantité de furosine (ce qui implique notamment une perte en lysine). Cela explique l'évolution de couleur des échantillons au cours du stockage : assombrissement des échantillons à 30°C et 40°C, aucune évolution de couleur à 5°C (résultats présentés dans la partie I-A-1 de ce chapitre)

En ce qui concerne l'impact de **l'échelle de fabrication**, les résultats obtenus semblent indiquer qu'à température de stockage équivalente (30°C), la réaction de Maillard est favorisée dans les échantillons mis en œuvre à l'échelle industrielle. L'augmentation de furosine après 26 mois de stockage est de $\approx +1080$ mg/kg contre $\approx +580$ mg/kg pour un échantillon mis en œuvre à l'échelle pilote. Les lots de matières premières entre les deux types d'échantillons sont identiques (hormis les huiles), les conditions de stockage sont les mêmes, et les valeurs de furosine mesurées à t_0 également. Nous n'avons à ce stade, pas d'explications pouvant justifier cette tendance.

B. Evaluation des modifications de structure de la phase lipidique au cours du stockage

L'analyse de la structure de la fraction lipidique dans le produit fini ne pouvant pas se faire par diffraction de rayon X ou diffusion de rayons X aux grands angles, les échantillons ont été analysés par méthode de diffusion de rayons X aux petits angles. Afin d'évaluer l'impact du temps et des conditions de stockage sur la structure de la fraction lipidique, une série d'échantillons a été sélectionnée. L'âge et l'historique de stockage de ces échantillons sont détaillés dans le tableau V-5 ci-après. Les échantillons de Plumpy'Nut® ont été produits sur le site de production de Nutriset à Malaunay mais ne proviennent pas du même lot. Certains d'entre eux ont cependant pu être analysés à plusieurs reprises pendant ces travaux de thèse (notés 4a, 6a et 8a). L'ensemble des spectres obtenus pour ces échantillons est présenté sur la figure V-11.

Tableau V-5. Echantillons analysés en SAXS dans le but d'identifier les changements de structure de la fraction lipidique au cours du temps et selon différentes conditions de stockage. Sont détaillés : l'âge de l'échantillon lors de la première analyse, l'âge des échantillons lors de la seconde analyse pour les échantillons ayant été analysés à 2 reprises, et la température de stockage (T_{amb} = 15-25°C, 30°C ou 40°C).

Echantillon	Age échantillon à la première analyse	Echantillon	Age échantillon à la seconde analyse	Température de stockage
1	5 jours		--	T_{amb}
2	15 jours		--	T_{amb}
3	21 jours		--	T_{amb}
4	5 mois	4a	27 mois	T_{amb}
5	7 mois		--	T_{amb}
6	19 mois	6a	27 mois	40°C
7	27 mois		--	30°C
8	28 mois	8a	53 mois	40°C pendant 25 mois puis T_{amb}
9	33 mois		--	T_{amb}
10	61 mois		--	30°C pendant 25 mois puis T_{amb}
11	61 mois		--	40°C pendant 25 mois puis T_{amb}

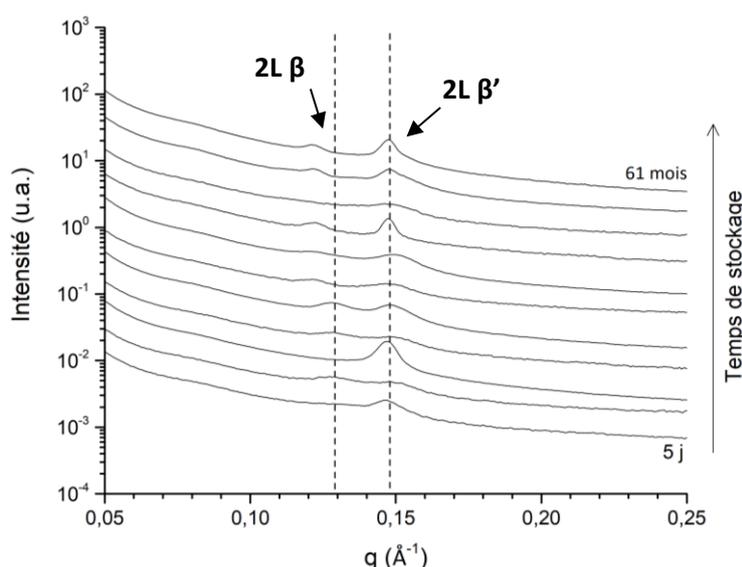


Figure V-11. Signaux obtenus par analyse SAXS des 11 échantillons de Plumpy'Nut® à la première analyse. Deux pics sont visibles, attribués tous deux à des configurations lamellaires 2L sous les formes polymorphiques β et β' . Les traits en pointillés ont été ajoutés comme aide à la lecture.

Nous pouvons observer la présence de deux pics : le premier autour de $q=0,13 \text{ \AA}^{-1}$ et le second autour de $q=0,15 \text{ \AA}^{-1}$, qui, comme vu dans le chapitre IV, correspondent respectivement à une organisation lamellaire de type 2L sous une forme polymorphique β , introduite par l'ajout du stabilisant, et une organisation lamellaire également de type 2L mais sous une forme polymorphique β' liée à la présence de l'huile de palme.

Les spectres présentés à partir de maintenant seront zoomés entre $q=0,10 \text{ \AA}^{-1}$ et $q=0,20 \text{ \AA}^{-1}$ étant donné l'absence de signaux intéressants en dehors de ces bornes.

Dans un premier temps, nous considérerons les courbes 4 et 4a, qui correspondent respectivement à un vieillissement de 5 et 27 mois à T_{amb} sur des échantillons provenant du même lot. La figure V-12 reprend ces spectres.

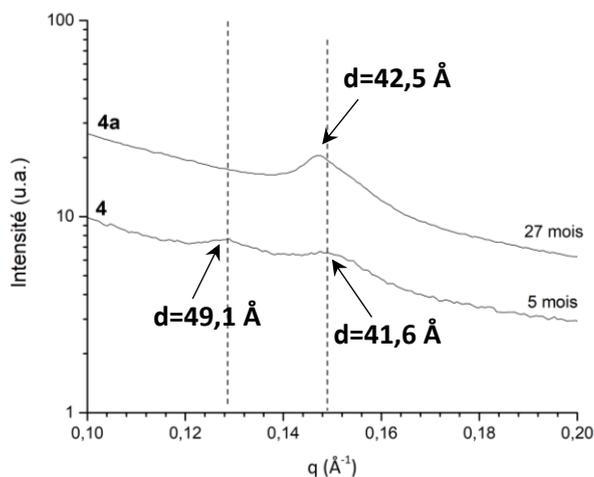


Figure V-12. Spectres SAXS zoomés entre 0,10 et 0,20 \AA^{-1} , relatifs aux échantillons 4 et 4a (même lot) stockés à T_{amb} pendant respectivement 5 et 27 mois.

Une analyse sommaire tend à nous montrer que la transition β n'apparaît plus sur le signal du matériau vieilli à 27 mois. Ce qui, d'un point de vue thermodynamique, n'est pas attendu car cela signifierait que cette phase, qui est la plus stable d'un point de vue thermodynamique, tendrait à diminuer en proportion avec le temps. La phase β' quant à elle, semble augmenter d'intensité après ce vieillissement.

Si nous analysons maintenant les échantillons 6 et 6a qui correspondent respectivement à un vieillissement de 19 et 27 mois à 40°C sur des échantillons provenant du même lot. La figure V-13 reprend les spectres obtenus.

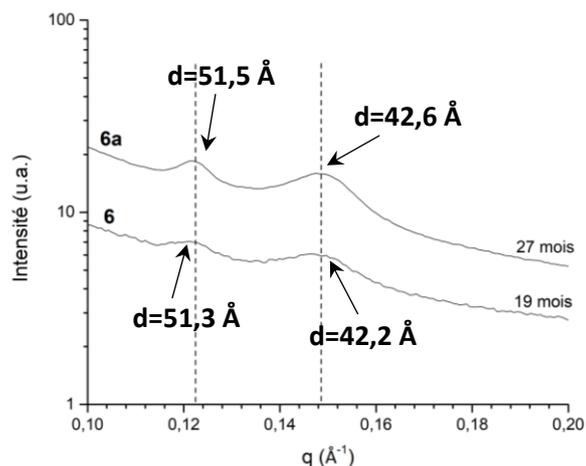


Figure V-13. Spectres SAXS zoomés entre 0,10 et 0,20 \AA^{-1} , relatifs aux échantillons 6 et 6a (même lot) stockés à 40°C pendant respectivement 19 et 27 mois.

Cette fois-ci, les phases observées ne semblent pas évoluer de façon significative. À ce stade de la présentation des données, il faut garder en mémoire que lorsque le vieillissement est effectué à 40°C , la fraction lipidique du produit est quasiment en phase liquide et l'analyse se fait à T_{amb} après refroidissement ; tandis que pour les échantillons 4 et 4a, le vieillissement se fait en phase visqueuse. Des phénomènes de post-cristallisation s'opèrent très probablement. Les résultats 6 et 6a montrent que les structures cristallines obtenues après refroidissement ne sont pas affectées par ce vieillissement. Aussi, si un vieillissement chimique s'opère en phase liquide, il n'interfère pas sur la partie cristallisée et/ou cristallisable.

Considérons maintenant les échantillons 8 et 8a dont les spectres sont reportés sur la figure V-14.

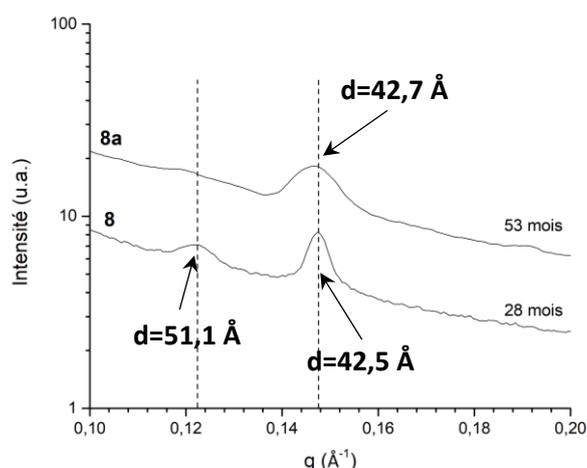


Figure V-14. Spectres SAXS zoomés entre 0,10 et 0,20 \AA^{-1} , relatifs aux échantillons 8 et 8a (même lot) stockés à 40°C pendant 25 mois puis à T_{amb} jusqu'à 28 mois et 53 mois.

Rappelons que ce vieillissement consiste à un stockage à 40°C pendant 25 mois suivi d'un vieillissement à T_{amb} . En comparant ces spectres aux spectres 4 et 4a, nous pouvons constater que le spectre 8 obtenu à 28 mois de vieillissement correspond davantage au spectre 6a tandis que spectre 8a obtenu à 53 mois de vieillissement ressemble bien au spectre 4a. Ce qui est cohérent avec le fait que le vieillissement à 40°C ne modifie en rien la cristallinité du matériau.

Si nous analysons maintenant les échantillons 4a, 7 et 6a, nous pouvons, pour une durée de vieillissement identique égale à 27 mois, voir plus en détail l'influence des températures de vieillissement, qui sont respectivement de T_{amb} , 30°C et 40°C. Les spectres associés sont présentés sur la figure V-15.

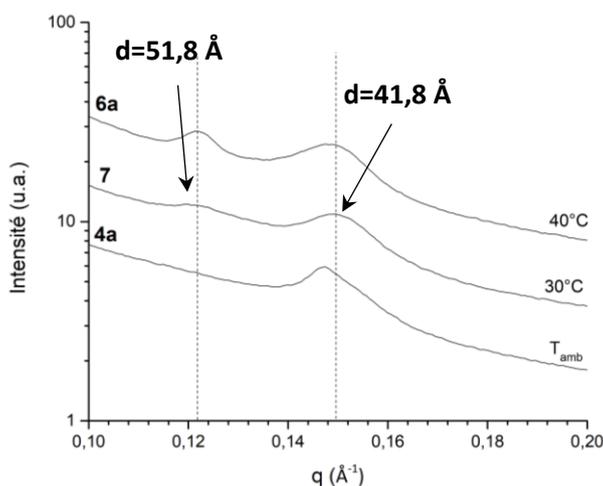


Figure V-15. Spectres SAXS zoomés entre 0,10 et 0,20 \AA^{-1} , relatifs aux échantillons 4a, 7 et 6a (même temps de vieillissement de 27 mois) stockés respectivement à T_{amb} , 30°C et 40°C.

Il apparaît que le résultat obtenu pour un échantillon stocké à 30°C est comparable à celui obtenu à 40°C. Cela semble nous montrer que la température de stockage à une température supérieure à la température ambiante permet de retrouver un état identique en termes de structure cristalline après refroidissement.

Ainsi, il nous apparaît maintenant intéressant de comparer les échantillons 1, 2, 3, 4, 5 et 9, tous stockés à T_{amb} , et qui permettent de suivre l'évolution des signaux dans le temps. Les échantillons 8 et 11 annotés d'une astérisque ont été ajoutés en considérant uniquement le temps de stockage à T_{amb} . La figure V-16 présente les résultats obtenus. Nous ne discuterons pas de l'amplitude mais de la position (détaillé dans le tableau V-6) et de l'existence des pics.

Tableau V-6. Positions des pics relevées sur les graphiques relatifs aux analyses SAXS effectuées sur les échantillons de produits Plumpy'Nut® stockés à T_{amb} pendant 5j à 36 mois (*Les échantillons 8 et 11 notés avec une étoile correspondent à des échantillons stockés pendant 25 mois à 40°C, puis respectivement, pendant 28 et 36 mois à T_{amb}).

Echantillon	Age échantillon à la première analyse	1 ^{er} pic q (\AA^{-1}) [d (\AA)]	2 nd pic q (\AA^{-1}) [d (\AA)]
1	5 jours	--	0,15 [43,0]
2	15 jours	0,13 [49,3]	0,15 [41,4]
3	21 jours	--	0,15 [42,8]
4	5 mois (153 jours)	0,13 [49,1]	0,15 [41,6]
5	7 mois (214 jours)	0,13 [49,0]	0,15 [42,4]
8*	28 mois (854 jours)	0,12 [51,1]	0,15 [42,5]
9	33 mois (1007 jours)	--	0,15 [42,2]
11*	36 mois (1098 jours)	0,12 [51,8]	0,15 [42,6]

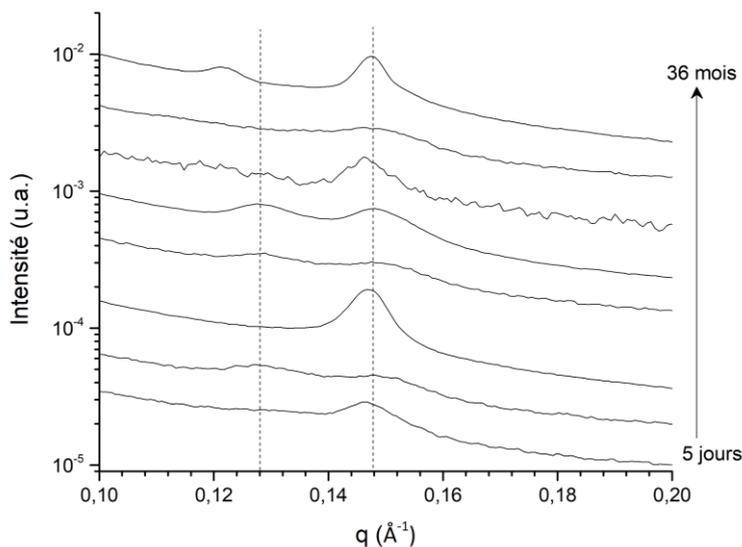


Figure V-16. Spectres SAXS zoomés entre 0,10 et 0,20 \AA^{-1} , relatifs aux échantillons stockés à T_{amb} pendant 5j à 36 mois.

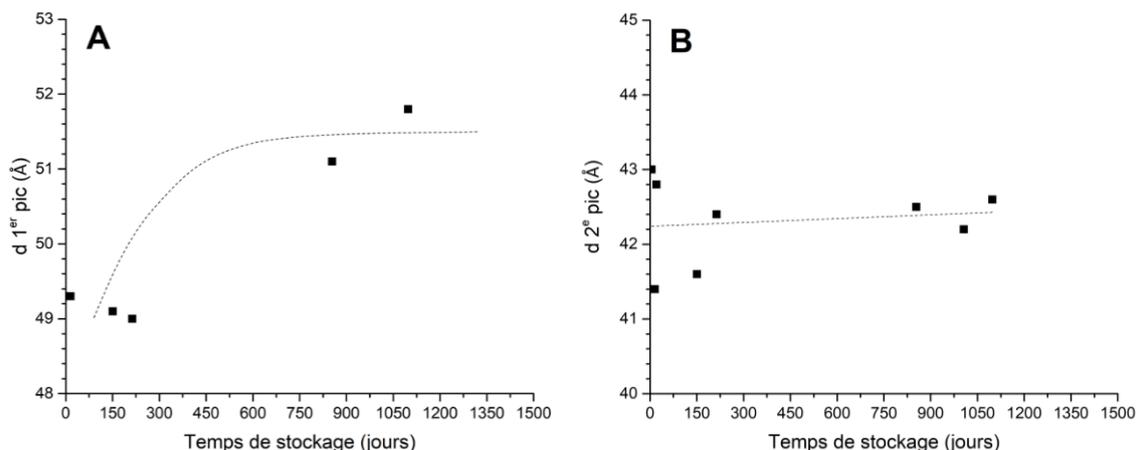


Figure V-17. Evolution de la position des pics (A) 1 et (B) 2 en fonction du temps de stockage (toutes conditions de stockage confondues). L'évolution de la position du pic 1 semble suivre une tendance d'équation $y = y_0 + y_m(1 - e^{-bt})$. L'évolution de la position du pic 2 suit une tendance linéaire.

Pour ce qui est des positions, la figure V-17 montre que le maximum du premier pic varie de $d=49 \text{ \AA}$ à $d=51,8 \text{ \AA}$, tandis que le 2nd reste pratiquement à sa valeur moyenne de $d=42,3 \text{ \AA}$.

Deux hypothèses peuvent être formulées pouvant expliquer cette tendance :

- 1^{ère} hypothèse : Une évolution de l'organisation longitudinale des triglycérides s'opère au cours du temps, menant à une sorte de « dilatation » du réseau cristallin comme la distance inter-planaire augmente. L'évolution de la position du pic 1, présentée sur la figure V-17-A semble pouvoir se lier à partir d'une fonction de type $y = y_0 + y_m(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ où y_0 représenterait la distance « d » à t_0 et serait égale à 49 \AA , et y_m la distance maximum égale à $51,8 \text{ \AA}$. Cette hypothèse est tout de même peu probable car le pic n°1 est lié à une structure de forme β qui est la plus stable d'un point de vue thermodynamique. Cette structure ne devrait, en théorie, pas évoluer.
- 2^{ème} hypothèse : L'évolution des distances inter-planaires associées au premier pic est liée à une évolution de composition des matières premières d'origine lipidiques (proportions acides saturés et insaturés) utilisées pour la fabrication des produits analysés ici, dont les lots sont différents. Comme nous avons pu l'aborder dans le chapitre IV, la position des pics observés en SAXS traduit des changements de composition du système. Les résultats obtenus par Alfutimie et al. (2016)(24) appuie cette constatation. L'effet de monoglycérides insaturés (monooléate de glycérol (GMO)) et saturés (monostéarate de glycérol (GMS)) sur la cristallisation de l'huile de palme y est étudié. Notons que la composition en acides gras de l'huile de palme utilisée est : C14=1%, C16=44%, C18:0=39%, C18:1=10%, C18:2=6%. Par rapport à l'huile de palme utilisée dans nos travaux, les proportions en C18:0 et C18:1 sont inversées (en moyenne, nous avons C18:0=4,4% et C18:1= 41%). Les mélanges considérés sont : 50% GMS + 50% Huile de palme et 50% GMO + 50% Huile de palme. La différence de comportements entre les échantillons provient alors de la présence ou non d'insaturations dans les monoglycérides ajoutés. L'analyse de structure de ces systèmes en SAXS, à 20°C , est présentée sur la figure V-18.

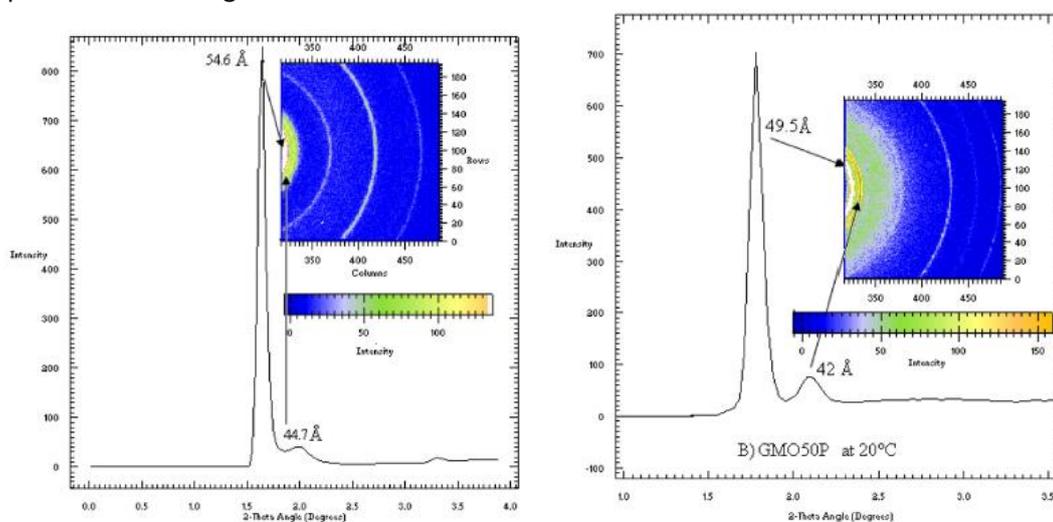


Figure V-18. Profils de diffusion obtenus en SAXS pour des échantillons composés de : (gauche) 50% GMS + 50% Huile de palme et (droite) 50% GMO + 50% Huile de palme, à 20°C [Extraits des travaux de Alfutimie et al. (2016)(24)].

Pour un mélange contenant des monoglycérides saturés, deux pics sont identifiés aux distances $d_1=54,6 \text{ \AA}$ et $d_2=44,7 \text{ \AA}$. Pour un mélange contenant des monoglycérides insaturés, ces deux pics sont identifiés aux distances $d_1=49,5 \text{ \AA}$ et $d_2=42 \text{ \AA}$. Les distances d_1 sont associées à une structure de forme polymorphique β tandis que les distances d_2 sont relatives à une structure de type β' (en accord avec Fredrick et al. (2008) (25)). Les auteurs concluent alors que les différences observées peuvent être attribuées à la longueur accrue des chaînes alkyles saturées par rapport aux chaînes alkyles insaturées correspondantes.

En ce qui concerne l'allure des pics, les différences de largeur à mi-hauteur traduisent une variation du niveau de désordre et/ou de taille de domaine entre les échantillons.

Dans ce cas de figure, ce type de mesure appliquée au produit Plumpy'Nut® ne permet pas d'évaluer l'effet du temps sur la structure de la fraction lipidique mais l'effet des conditions de fabrication (composition et cinétiques de refroidissement) sur les phases cristallines.

III. Discussion générale

Les résultats des différentes analyses physico-chimiques présentés dans ce chapitre sont résumés dans les tableaux V-7 et V-8. L'intensité **relative** (comparaison entre échantillons) de chaque paramètre est représentée sur une échelle de 3 (nombre de carrés pleins par rapport au nombre total de carrés vides). Nous nous intéresserons en premier lieu à l'impact des conditions de stockage (parcours de refroidissement « V1 », « V2 » et « V3 » et température de stockage T1=5°C, T2=30°C et T3=40°C) sur la stabilité du produit, notamment sur l'évolution des propriétés texturales. Les paramètres évalués sont présentés dans le tableau V-7. Ils concernent des échantillons fabriqués à l'échelle pilote.

Tableau V-7. Synthèse des paramètres mesurés et de l'intensité relative associée en fonction des conditions de stockage (parcours de refroidissement « V1 », « V2 » ou « V3 » et de la température de stockage T1, T2 ou T3) considérées pour les échantillons produits à l'échelle pilote. L'intensité relative (comparaison entre échantillons) de chaque paramètre est représentée sur une échelle de 3 (nombre de carrés pleins par rapport au nombre total de carrés vides). (* : signifie que les cristaux granulaires formés sont de plus petits diamètres pour un parcours de refroidissement « V1 »).

	T1 = 5°C	T2 = 30°C	T3 = 40°C
« V1 »	Changement de couleur □□□ Ressuage d'huile □□□ Cristaux granulaires ■■■* Fermeté ■□□ Oxydation des lipides ■□□	Changement de couleur ■□□ Ressuage d'huile ■□□ Cristaux granulaires □□□ Fermeté □□□ Oxydation des lipides ■□□	Changement de couleur ■■■ Ressuage d'huile ■■□ Cristaux granulaires □□□ Fermeté ■■□ Oxydation des lipides ■■■
« V2 »	Changement de couleur □□□ Ressuage d'huile □□□ Cristaux granulaires ■■■ Fermeté ■□□ Réaction de Maillard □□□ Oxydation des lipides ■□□	Changement de couleur ■□□ Ressuage d'huile ■□□ Cristaux granulaires □□□ Fermeté ■□□ Réaction de Maillard ■□□ Oxydation des lipides ■■□	Changement de couleur ■■■ Ressuage d'huile ■■□ Cristaux granulaires □□□ Fermeté ■□□ Réaction de Maillard ■■■ Oxydation des lipides ■■■
« V3 »	Changement de couleur □□□ Ressuage d'huile □□□ Cristaux granulaires ■■■ Oxydation des lipides ■□□	Changement de couleur ■□□ Ressuage d'huile ■■□ Cristaux granulaires □□□ Oxydation des lipides ■■□	Changement de couleur ■■■ Ressuage d'huile ■■■ Cristaux granulaires □□□ Oxydation des lipides ■■■

Le critère « Réaction de Maillard » n'a pas été évalué pour les échantillons ayant suivi les parcours de refroidissement « V1 » et « V3 », il n'est par conséquent pas inscrit dans le tableau V-7 dans les lignes correspondantes. Le critère « fermeté » n'est pas inscrit dans la ligne associée au parcours de refroidissement « V3 » car la dispersion des résultats ne permet pas d'en faire ressortir une tendance. Nous retiendrons que les produits présentent une structure hétérogène dans ces conditions.

Une augmentation de fermeté est constatée aussi bien pour des échantillons stockés à 5°C que pour des échantillons stockés à 40°C. À basse température, le produit est stable d'un point de vue physico-chimique pour les critères évalués : oxydation des lipides, changement de couleur et réaction de Maillard. À plus haute température, l'évolution de ces critères n'est pas nulle et est facilement détectable lors d'une analyse sensorielle. D'un point de vue structurale, à 5°C, la structure cristalline

des lipides évolue et mène à la formation de cristaux granulaires. Ce phénomène n'est pas observé à 40°C. À cette température, il s'agit de phénomène de ressuage d'huile. Ces observations nous amènent à penser que l'augmentation de fermeté des produits Plumpy'Nut® provient d'une combinaison de plusieurs phénomènes : modifications structurales et modifications physico-chimiques. L'un ou l'autre domine selon la température de stockage considérée.

Lors d'un stockage à 40°C, deux phénomènes combinés mènent à une augmentation de la fermeté :

- Le phénomène de ressuage d'huile : l'huile qui agit comme un lubrifiant se sépare du système, menant à un durcissement de la couche composée majoritairement d'ingrédients d'origine non-lipidique. Mohd Rozalli et al. (11) font le même constat pour des échantillons de pâte d'arachide stockés aux températures de 25°C et 35°C pendant 16 semaines. Une séparation d'huile progressive est corrélée à une augmentation progressive de la fermeté.
- Les modifications physico-chimiques peuvent entraîner une modification des propriétés texturales. C'est le cas notamment de la réaction de Maillard qui peut induire une agrégation des protéines (26). Ce type d'interaction n'est pas encore très bien décrit dans la littérature. L'impact de la réaction de Maillard sur la texture a principalement été étudié dans le cas de la cuisson des produits carnés. On retrouve cependant des études sur le durcissement de barre protéinées. Zhou et al. (27) considèrent des systèmes modèles composés d'isolat de protéines de lactosérum (45%), de fructose (25%), de glycérol (17.5%) et d'eau (12.5%), avec une valeur d' a_w égale à $0,598 \pm 0,003$. Pour une température de stockage $\geq 35^\circ\text{C}$, une augmentation progressive de la dureté des barres à partir de quelques jours de stockage a été observée. Les auteurs trouvent une relation quasi-linéaire entre la progression de la réaction de Maillard via le brunissement et le durcissement du produit. Ils en concluent alors que la réaction de Maillard peut être un des mécanismes entraînant le durcissement de ces barres. Le mécanisme proposé consiste en des phénomènes de glycation²⁰ et d'agrégation des protéines, et une diminution de la quantité de fructose disponible comme plastifiant. Notons que ces systèmes (barres protéinées et produits carnés) sont bien différents, par leur composition, de ceux étudiés dans ces travaux de thèse. Cependant, cet aspect ne peut être ignoré et mériterait d'être analysé plus en détail par la suite.

Ces deux phénomènes sont illustrés sur la figure V-19. La fraction d'huile en surface de l'échantillon, recristallisée à 20°C avant analyse d'indentation (cf. protocole appliqué pour les analyses d'indentation, présenté dans le chapitre II), est répartie dans la matrice après une étape de malaxage. Notons qu'un phénomène de post-cristallisation de la matière grasse n'est pas à exclure à la température de 40°C, en particulier pour les échantillons ayant subi les parcours de refroidissement « V1 » et « V2 » dont les étapes à 5°C et 30°C respectivement ont permis la formation d'un réseau cristallin. La fraction solide restante à 40°C étant relativement faible laisse à penser que ce phénomène intervient dans une trop faible mesure pour affecter les propriétés texturales du produit.

²⁰ La glycation est une réaction chimique résultant de la fixation des sucres sur les protéines.

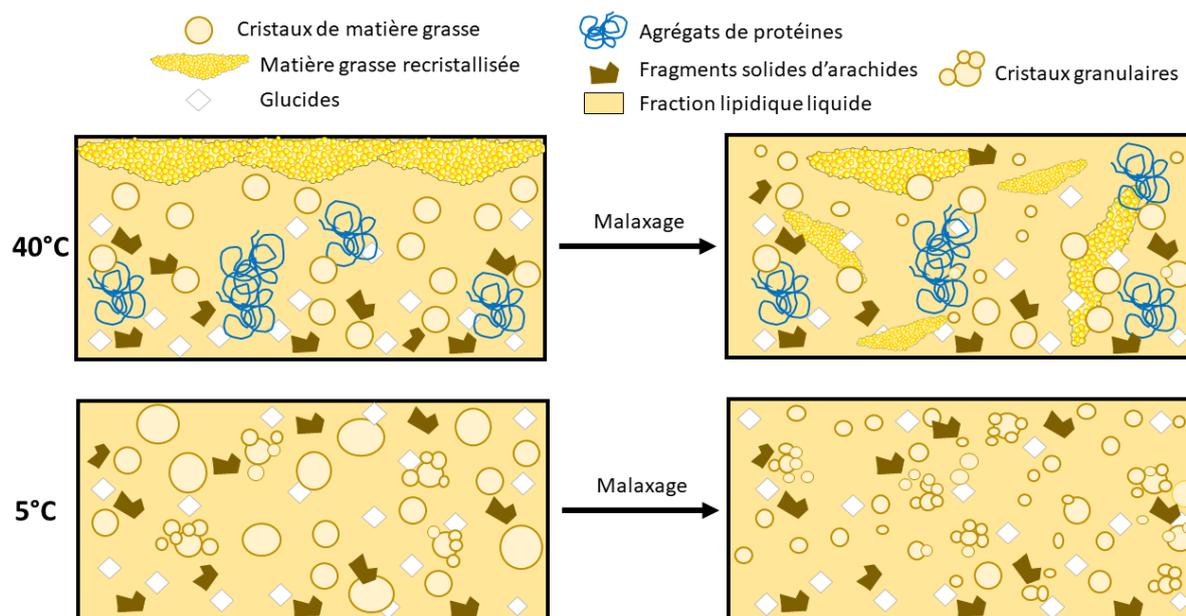


Figure V-19. Représentation schématique du produit Plumpy'Nut® stocké aux températures de 40°C et 5°C avant une mesure d'indentation : avant et après malaxage du produit. Les proportions des différentes phases/constituants ne sont pas représentatives de la réalité. Les protéines ne sont représentées que sous la forme d'agrégat protéiques formés dans le cadre de la réaction de Maillard.

Lors d'un stockage à 5°C, l'augmentation de fermeté des produits est quasi exclusivement liée à des phénomènes de post-cristallisation de la matière grasse, avec notamment la formation de cristaux granulaires. Une étape de malaxage du sachet de Plumpy'Nut® avant une mesure d'indentation entraîne une altération de la phase cristalline lipidique (traduit sur la figure V-19 par une diminution de la taille des cristaux de matière grasse).

Lors d'un stockage à 30°C, l'évolution de fermeté des produits est la plus faible. La formation de cristaux granulaires n'est pas observée, ce qui n'empêche pas une post cristallisation d'avoir lieu, comme expliqué précédemment. Ces phénomènes sont cependant moins présents que lors d'un stockage à 5°C. Le ressuage d'huile observé est relativement faible et inférieur à celui observé lors d'un stockage à 40°C. La réaction de Maillard a lieu mais selon un état d'avancement plus faible que lors d'un stockage à 40°C. La combinaison de ces événements conduit à une augmentation de fermeté plus faible que pour des produits stockés aux température de 5°C et 40°C.

Si l'on considère qu'une évolution de l'organisation longitudinale des triglycérides s'opère au cours du temps (hypothèse n°1 de la partie II-B de ce chapitre), menant à une sorte de « dilatation » du réseau, cela devrait avoir un impact sur les propriétés texturales des produits stockés aux températures de 5°C et 30°C. Les produits stockés à la température de 40°C ne sont pas concernés. Il paraît difficile d'expliquer comment et dans quelle mesure cette évolution impacterait la fermeté du produit. Ce type de comportement n'a, à notre connaissance, jamais été observé.

D'un point de vue physico-chimique et structural, les produits les plus stables dans le temps sont ceux ayant suivi des parcours de stockage V1-T2 et V2-T2. À l'inverse, si la cristallisation de la fraction lipidique n'est pas permise les premiers jours de stockage du produit (i.e. quand $T > 30^\circ\text{C}$), les propriétés de ces derniers ne sont pas optimales. C'est le cas des produits ayant suivi les parcours de stockage V3-T2 et V3-T3.

Intéressons-nous, en second lieu, à l'impact de l'échelle de fabrication (pilote ou industrielle) sur la stabilité du produit Plumpy'Nut®, notamment sur l'évolution des propriétés texturales. Les paramètres évalués sont présentés dans le tableau V-8. Ce type de comparaison est d'un intérêt limité d'un point de vue scientifique mais est intéressante d'un point de vue industriel. En effet, elle présente l'avantage de montrer que le facteur d'échelle existe.

Tableau V-8. Synthèse des paramètres mesurés et de l'intensité relative associée en fonction de la température de stockage T1, T2 ou T3 considérée pour les échantillons produits à l'échelle pilote et à l'échelle industrielle, ayant suivi un parcours de refroidissement « V2 » (* signifie que les cristaux granulaires formés sont de plus petit diamètre pour une échelle de production industrielle).

	T1 = 5°C	T2 = 30°C	T3 = 40°C
Pilote	Changement de couleur □□□ Ressuage d'huile □□□ Cristaux granulaires ■■■ Fermeté ■□□ Réaction de Maillard □□□ Oxydation des lipides ■□□	Changement de couleur ■□□ Ressuage d'huile □□□ Cristaux granulaires □□□ Fermeté ■□□ Réaction de Maillard ■□□ Oxydation des lipides ■■□	Changement de couleur ■■■ Ressuage d'huile ■■□ Cristaux granulaires □□□ Fermeté ■□□ Réaction de Maillard ■■■ Oxydation des lipides ■■■
Industrielle	Changement de couleur □□□ Ressuage d'huile □□□ Cristaux granulaires ■■■* Fermeté ■■■ Oxydation des lipides ■□□	Changement de couleur ■□□ Ressuage d'huile □□□ Cristaux granulaires □□□ Réaction de Maillard ■■□ Fermeté ■□□ Oxydation des lipides ■■□	Changement de couleur ■■■ Ressuage d'huile ■■□ Cristaux granulaires □□□ Fermeté ■□□ Oxydation des lipides ■■□

Les différences identifiées entre les paramètres testés concernent principalement l'évolution de la réaction de Maillard et l'évolution de la fermeté :

- La quantité de furosine mesurée est supérieure pour les échantillons produits à l'échelle industrielle.
- Les cristaux granulaires formés à basse température, sont en moyenne de plus petits diamètres et plus nombreux.
- L'évolution de fermeté des produits, pour un parcours de refroidissement identique « V2 », se différencie davantage avec la température de stockage pour des produits stockés à l'échelle industrielle que pour des produits fabriqués à l'échelle pilote.

Une comparaison entre les deux échelles implique une différence de temps de séjour du produit dans le système de fabrication : plus long dans le cas d'une fabrication à l'échelle industrielle. Cela implique par exemple, une exposition à l'oxygène possible plus longue à certaines étapes du process avant conditionnement sous azote ou des temps de cisaillement plus longs. Nous pensons donc que ces différences de comportement résultent de synergies (ou interactions) entre les différents ingrédients plus importantes/nombreuses à l'échelle industrielle. Ces dernières pourraient être de type protéines-lipides (ces macronutriments étant majoritaires, ce type d'interactions pourrait être à privilégier, d'autant plus qu'elles peuvent avoir une influence sur les propriétés fonctionnelles des aliments,

comme détaillé par A. A. Alzagat et I. Alli (28)), protéines-minéraux, protéines-polysaccharides, etc. Une étude plus approfondie de l'impact des différentes étapes du procédé de fabrication sur les propriétés physico-chimiques du produit permettrait de formuler des hypothèses plus précises.

IV. Conclusion

Afin d'évaluer le comportement au stockage du produit Plumpy'Nut®, au regard des conditions de stockage et de mise en œuvre, plusieurs paramètres physico-chimiques ont été suivis. Le vieillissement des échantillons a été étudié à trois niveaux d'échelle.

D'un point de vue macroscopique :

- Une évolution progressive de la couleur des produits au cours du stockage a été détectée. Elle se traduit par un assombrissement (diminution du paramètre de clarté L^*) des produits et une tendance à évoluer vers la composante de couleur rouge (augmentation du paramètre a^*). L'amplitude de ces changements dépend beaucoup de la température de stockage avec un maximum de changement à 40°C ($\Delta L = -7$) et un minimum (voire une inhibition) pour un stockage à 5°C.
- Un ressuage d'huile en surface du produit est visible dans des proportions très dépendantes de la température de stockage mais également du parcours de refroidissement considéré. Pour un stockage à 5°C, une part importante de la fraction lipidique est cristallisée et aucune gouttelette d'huile n'est détectée. L'intensité de la remontée d'huile en surface lors d'un stockage à 30°C et 40°C est liée à la présence et qualité du réseau cristallin formé les 7 premiers jours de stockage. Un stockage isotherme à 30°C limite la remontée d'huile car la cristallisation de la fraction lipidique est permise grâce à l'action du « stabilisant ».
- Un phénomène de post-cristallisation s'opère lors d'un stockage à basse température (5°C) et mène à la formation de cristaux granulaires, visibles dès 9 mois de stockage. Ce type de structure résulte d'une combinaison de plusieurs processus : murissement d'Ostwald, migration et agrégation des cristaux de matière grasse. À cette température, des TAGs trisaturés à hauts points de fusion (e.g. PPP) et des TAGs à plus bas points de fusion (e.g. POO et POP) est permise. Aux températures de 30°C et 40°C, seuls les cristaux formés des triglycérides les plus stables subsistent, ce qui ne permet pas d'observer la formation de cristaux granulaires. Une analyse DSC montre qu'à partir de 30°C, ces structures cristallines ont passé leur point de fusion.

D'un point de vue micro- et nanoscopique :

- Une légère oxydation des lipides est détectée aux températures de stockages égales à 30°C et 40°C. Les valeurs de l'indice ToTox après 26 mois de vieillissement sont comprises entre 10 et 26. Une augmentation du taux de *para*-anisidine avec un accroissement de la température de stockage pourrait expliquer l'altération de l'odeur des produits, détectée principalement à 40°C.
- La quantité de furosine, marqueur de la réaction de Maillard, tend à augmenter au cours du stockage : $\approx + 910$ mg/kg à 40°C et $\approx + 580$ mg/kg à 30°C. Les valeurs d' a_w des échantillons (comprises entre 0,30 et 0,27) limitent le développement de la réaction de brunissement non

enzymatique. Cette dernière semble être favorisée dans les échantillons mis en œuvre à l'échelle industrielle. L'évolution de la réaction de Maillard est directement corrélée avec les changements de couleur observés au cours du stockage. Ces modifications sont générées par la formation de pigments bruns, appelés mélanoidines.

- Une modification de structure de fraction lipidique semble s'opérer au cours du temps. Deux hypothèses ont été avancées : (i) un réarrangement de l'organisation longitudinale des triglycérides s'opère, menant à une augmentation des distances inter planaires (49Å à 51,8Å) associées à la phase β . Cette situation est tout de même peu probable. (ii) une variation de la composition en acides gras des matières premières utilisées pour la production du produit Plumpy'Nut® au cours du temps entraîne une évolution des distances inter planaires.

Une analyse de texture des produits pendant 26 mois, montre qu'une augmentation progressive de la fermeté est détectée au cours du temps, principalement aux températures de stockage de 5°C et 40°C. À basse température (5°C), le phénomène prépondérant menant à ce durcissement est la post-cristallisation des lipides, avec notamment la formation de cristaux granulaires. À plus haute température (40°C), nous supposons que les phénomènes de post-cristallisation sont quasi inexistant et que l'augmentation de fermeté résulte d'une combinaison de plusieurs phénomènes dont : le ressuage d'huile et des modifications physico-chimiques telles que la réaction de Maillard. Cette dernière peut, dans certains cas, entraîner l'agrégation des protéines.

Une fabrication des produits à l'échelle industrielle semble intensifier les évolutions observées (d'un point de vue physique et chimique) par rapport à des échantillons fabriqués à une échelle pilote. Le temps de séjour dans le système de fabrication industriel est plus long, ce qui implique des temps de passage, de cisaillement et d'exposition à l'oxygène ambiant prolongés. Cela mène à des synergies entre les ingrédients plus fortes et engendre ainsi de telles différences de comportements entre l'échelle pilote et industriel.

V. Références

1. Lamia AA. Evolution de la qualité nutritionnelle des protéines de biscuits modèles au cours de la cuisson au travers d'indicateurs de la réaction de Maillard: Intérêt de la fluorescence frontale. [Thèse de Doctorat en Chimie analytique]. [Paris – Grignon]: Institut National Agronomique; 2006.
2. Bouquelet S. Réactions de brunissement - Production de caramel aromatique [Internet]. Université des Sciences et Technologies de Lille. 2016. Disponible sur: https://biochim-agro.univ-lille.fr/brunissement/co/ch1_II_a.html
3. Pagès J. Le traitement statistique des données. In Centre polytechnique de Vannes; 1994. p. 20.
4. Maleky F. Chapter 8 - Oil Migration Through Fats—Quantification and Its Relationship to Structure. In: Marangoni AG, éditeur. Structure-Function Analysis of Edible Fats. Second edition. AOCS Press; 2018. p. 241-66.
5. Aguilera JM, Michel M, Mayor G. Fat Migration in Chocolate: Diffusion or Capillary Flow in a Particulate Solid?—A Hypothesis Paper. *J Food Sci.* 2004;69(7):167-74.
6. Reinke SK, Roth SV, Santoro G, Vieira J, Heinrich S, Palzer S. Tracking Structural Changes in Lipid-based Multicomponent Food Materials due to Oil Migration by Microfocus Small-Angle X-ray Scattering. *Appl Mater Interfaces.* 2015;7:9929–9936.
7. Miura S, Konishi H. Crystallization behavior of 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol and 1-palmitoyl-2,3-dioleoyl-glycerol. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2001;103(12):804-9.
8. Meng Z, Geng W, Wang X, Liu Y. Fat Crystal Migration and Aggregation and Polymorphism Evolution during the Formation of Granular Crystals in Beef Tallow and Palm Oil. *J Agric Food Chem.* 2013;61(51):12676-82.
9. Crapiste GH, Bredan MIV, Carelli AA. Oxidation of sunflower oil during storage. *J Am Oil Chem Soc.* 1999;76(12):1437.
10. Almeida DT de, Viana TV, Costa MM, Silva C de S, Feitosa S. Effects of different storage conditions on the oxidative stability of crude and refined palm oil, olein and stearin (*Elaeis guineensis*). *Food Sci Technol.* 2019;39(1):211-7.
11. Mohd Rozalli NH, Chin NL, Yusof YA, Mahyudin N. Quality changes of stabilizer-free natural peanut butter during storage. *J Food Sci Technol.* 2016;53(1):694-702.
12. Warner K, Nelsen T. AOCS collaborative study on sensory and volatile compound analyses of vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc.* 1996;73(2):157-66.
13. Bouquelet S. Réactions de brunissement [Internet]. Université des Sciences et Technologies de Lille. 2016. Disponible sur: https://biochim-agro.univ-lille.fr/brunissement/co/ch1_Introduction.html
14. Machiels D, Istasse L. La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments. *Ann Méd Vét.* 2002;146:347-52.

15. Bouquelet S. Réactions de brunissement - Réactions de brunissement non enzymatique [Internet]. Université des Sciences et Technologies de Lille. 2016. Disponible sur: https://biochim-agro.univ-lille.fr/brunissement/co/Module_brunissement.html
16. Wellner A, Nußpickel L, Henle T. Glycation compounds in peanuts. *Eur Food Res Technol*. 2012;234(3):423-9.
17. Erbersdobler HF, Somoza V. Forty years of furosine – Forty years of using Maillard reaction products as indicators of the nutritional quality of foods. *Mol Nutr Food Res*. 2007;51(4):423-30.
18. Nasirpour A, Scher J, Desobry S. Baby Foods: Formulations and Interactions (A Review). *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2006;46(8):665-81.
19. Labuza T. Effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technol*. 1980;34:36-59.
20. Cheriot S. Rôle des produits de la réaction de Maillard dans l'inhibition de l'oxydation enzymatique des phénols et des lipides [Thèse de doctorat en Sciences de l'aliment]. [Paris]: Agro Paris Tech; 2007.
21. Birlouez-Aragon I. Les 100 ans de la réaction de Maillard. *Corresp Metab, Horm, Diabetes Nutr*. 2012;16(5-6):145-9.
22. Zamora R, Hidalgo FJ. Coordinate Contribution of Lipid Oxidation and Maillard Reaction to the Nonenzymatic Food Browning. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2005;45(1):49-59.
23. Ferrer E, Alegría A, Farré R, Abellán P, Romero F, Clemente G. Evolution of available lysine and furosine contents in milk-based infant formulas throughout the shelf-life storage period. *J Sci Food Agric*. 2003;83(5):465-72.
24. Alfutimie A, Al-Janabi N, Curtis R, Tiddy GJT. The Effect of monoglycerides on the crystallisation of triglyceride. *Colloids Surf, A*. 2016;494:170-9.
25. Fredrick E, Foubert I, Van De Sype J, Dewettinck K. Influence of Monoglycerides on the Crystallization Behavior of Palm Oil. *Cryst Growth Des*. 2008;8(6):1833-9.
26. Starowicz M, Zieliński H. How Maillard Reaction Influences Sensorial Properties (Color, Flavor and Texture) of Food Products? *Food Rev Int*. 2019;35(8):707-25.
27. Zhou P, Guo M, Liu D, Liu X, Labuza TP. Maillard-Reaction-Induced Modification and Aggregation of Proteins and Hardening of Texture in Protein Bar Model Systems. *J Food Sci*. 2013;78(3):437-44.
28. Alzagtat AA, Alli I. Protein–lipid interactions in food systems: a review Ahmeda A. *Int J Food Sci Nutr*. 2002;53:249-60.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse ont concerné le produit Plumpy'Nut[®], produit phare de la société Nutriset. La complexité de ce type de matrice alimentaire réside dans le fait qu'elle soit multi-ingrédients, ce qui nécessite d'en connaître leur nature et les potentielles interactions pouvant s'établir entre eux, afin de mieux appréhender le comportement global du produit. Ces travaux de thèse ont porté sur :

- (i) la définition des éléments clefs qui contrôlent majoritairement la structure et les propriétés rhéologiques du produit Plumpy'Nut[®].
- (ii) l'évaluation des mécanismes responsables de l'augmentation progressive de la fermeté des produits observée au cours du temps.

Nous avons ainsi caractérisé un à un chaque ingrédient, puis des mélanges simplifiés à l'aide des techniques d'analyse thermique (DSC) et structurales (DRX et SAXS). Le procédé de fabrication et les conditions de stockage des produits sortant d'usine ont été pris en compte dans la mise en place des protocoles de simulation de vieillissement. Ainsi, nous avons déterminé que la structure et le comportement en température du produit Plumpy'Nut[®] sont contrôlés par la fraction lipidique qui le compose. La composition en acides gras de cette fraction confère au produit la particularité d'être constitué, à température ambiante, d'une portion à l'état solide et d'une portion à l'état liquide. La structure cristalline de la fraction lipidique solide est dirigée par deux constituants : l'huile de palme et le « stabilisant », composé de matière grasse totalement hydrogénée, de mono- et diglycérides d'acides gras. À composition fixe, nous avons démontré que les conditions de refroidissement des produits en sortie de production étaient déterminantes pour cette structure cristalline.

La structuration de l'huile de palme et du mélange Huile de palme-Stabilisant au regard des cinétiques de refroidissement considérées a également été étudié. Nous avons ainsi montré que :

- L'huile de palme cristallise majoritairement sous une forme polymorphique β' , sous les conformations dépendantes du profil de refroidissement appliqué. Lors d'un refroidissement lent, la structure cristalline est composée des phases $2L\beta' + 3L\beta' + 2L\beta$ à -15°C . Les cristaux observés sont larges ($\approx 100 \mu\text{m}$ de diamètre à -5°C) et de forme discoïdale. Lors d'un refroidissement intermédiaire, la formation d'une phase désordonnée notée $3L\phi$ dont la composition change avec la température est observée, en plus des phases $2L\beta' + 3L\beta'$. La structure associée, observée en microscopie optique, est mixte car composée de larges cristaux et de petites sphérulites. Lors d'un refroidissement rapide, seule la forme $2L\beta'$ a été observée, à -15°C . Les autres phases semblent être inhibées. Dans ce cas, les cristaux formés sont de petites tailles ($\approx 25\mu\text{m}$ de diamètre à -5°C) et présents en grand nombre.
- L'ajout du « stabilisant » permet à l'huile de palme de cristalliser partiellement sous la forme polymorphique la plus stable d'un point de vue thermodynamique β . Cela est permis par la nature des molécules ajoutées, proche de celles à cristalliser, et de leur régularité structurale. Elles agissent comme *nucleus*. En plus d'initier une cristallisation sous la forme β , le « stabilisant » amorce une cristallisation à plus haute température (10°C plus haut que l'huile de palme seule). Au cours d'un refroidissement lent, le système atteint un équilibre dès 5°C avec une structure cristalline composée des phases $2L\beta$ et $2L\beta'$. Lors d'un refroidissement rapide, le système cristallise sous les formes $3L\beta + 2L\beta + 2L\beta' + 3L\beta'$ et n'a pas encore atteint d'équilibre à -15°C . Dans les deux cas, le réseau cristallin formé est composé de nombreux

petits cristaux. L'effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des cristaux est moins flagrant que celui observé pour l'huile de palme seule.

- Nous avons également montré que la viscosité du produit Plumpy'Nut® semble directement liée aux cinétiques de cristallisation du mélange Huile de palme-Stabilisant. Pour un profil de refroidissement lent, la viscosité est stabilisée dès 25°C tandis qu'elle ne l'est pas encore à 5°C pour un refroidissement rapide. L'écart de viscosité entre les deux profils de refroidissement est maximum dans l'intervalle de température [18°C-24°C]. Les viscosités seront identiques à la température de 5°C. Ainsi, si une variation de vitesse de refroidissement existe entre des échantillons, à 5°C la différence de viscosité sera minime, voire inexistante, tandis qu'elle sera non négligeable à 20°C. Ces résultats montrent qu'une étape supplémentaire de refroidissement contrôlé en sortie de production pourrait permettre d'unifier les propriétés rhéologiques des produits.

Enfin, nous avons cherché à comprendre comment la structure adoptée par cette fraction lipidique impacte le comportement du produit pendant une période de stockage, à différentes températures (5°C, 30°C et 40°C). Des analyses structurales ont été couplées à des analyses physico-chimiques dans le but d'évaluer le vieillissement du produit à différentes échelles. Ainsi, nous avons montré que :

- A basse température (5°C), une part importante de la fraction lipidique est sous forme cristalline, ce qui permet de voir l'apparition de phénomènes de post-cristallisation au cours du stockage tels que la formation de cristaux granulaires. Les propriétés chimiques suivies montrent que le produit est très peu altéré à cette température, même après 26 mois. À plus haute température (40°C), les phénomènes de post-cristallisation, s'ils existent, sont très faibles. À cette température, le ressuage d'huile n'est pas négligeable. Ce phénomène, lié aux modifications chimiques telles que la réaction de Maillard sont dans ce cas, responsables de l'augmentation progressive de la fermeté des produits.

Ainsi, les propriétés texturales du produit Plumpy'Nut® pourraient être unifiées en sortie de production en contrôlant la vitesse de refroidissement. Au cours du stockage, l'augmentation progressive de la fermeté est inévitable mais peut-être limitée en portant une attention particulière aux premiers jours de vie du produit.

Enfin, pour compléter ces résultats, il pourrait être intéressant d'évaluer les autres leviers importants qui pourraient modifier la texture et la stabilité des produits Plumpy'Nut®.

- Nous avons, dans ces travaux, évalué l'impact de la structure cristalline de la fraction lipidique sur les propriétés texturales du produit Plumpy'Nut®. N'oublions pas qu'une part importante de ce produit est constituée de particules solides (des poudres laitières, du sucre cristal et un complexe de vitamines et de minéraux). Un travail de caractérisation de ces poudres pourrait être envisagé. Deux types de propriétés seraient intéressantes à considérer : la **fraction volumique des particules ϕ_m** liée à la variation de granulométrie entre les lots de matières premières, et la **capacité d'adsorption/d'absorption** de ces particules (et en particulier, des poudres laitières qui présentent une structure poreuse). Ces deux propriétés font intervenir des notions de propriétés interfaciales, qui peuvent s'avérer être importantes pour les propriétés rhéologiques du produit Plumpy'Nut®.

- Les propriétés rhéologiques du produit Plumpy'Nut® ont été investiguées en considérant le produit dans son entièreté (i.e. fraction lipidique + poudres). Afin de pouvoir faire un lien direct avec les mécanismes de cristallisation étudiés dans le chapitre IV pour l'huile de palme et le mélange Huile de palme-Stabilisant, il aurait été intéressant d'étudier les propriétés rhéologiques de ces huiles, et plus largement de la fraction lipidique, en fonction du profil de refroidissement considéré.
- Dans l'état actuel du processus de fabrication des produits Nutriset, ces derniers sont conditionnés à chaud, à une température supérieure à la température de fusion des éléments lipidiques. La structure cristalline de ces derniers n'est pas contrôlée. Une action de cisaillement au cours du refroidissement contrôlé du produit, avant l'étape de conditionnement, pourrait être un moyen supplémentaire pour améliorer l'homogénéité de la structure cristalline de la fraction lipidique. Une distribution homogène de petit cristaux orientés amènerait à la formation d'une structure plus compacte et d'un réseau plus solide, et permettrait ainsi de réduire la migration d'huile en surface. Cette action nécessiterait d'être adaptée afin de ne pas atteindre des valeurs de fermeté trop importantes, qui rendraient l'utilisation et la consommation du produit non optimale.
- Enfin, une étude similaire, en considérant des fluctuations de températures tout au long du stockage, reflèterait davantage les conditions réelles subies par les produits au cours du transport.

Annexe A - Complément à l'introduction générale

Figure A-1. Membres du réseau Plumpy'Field® en 2020

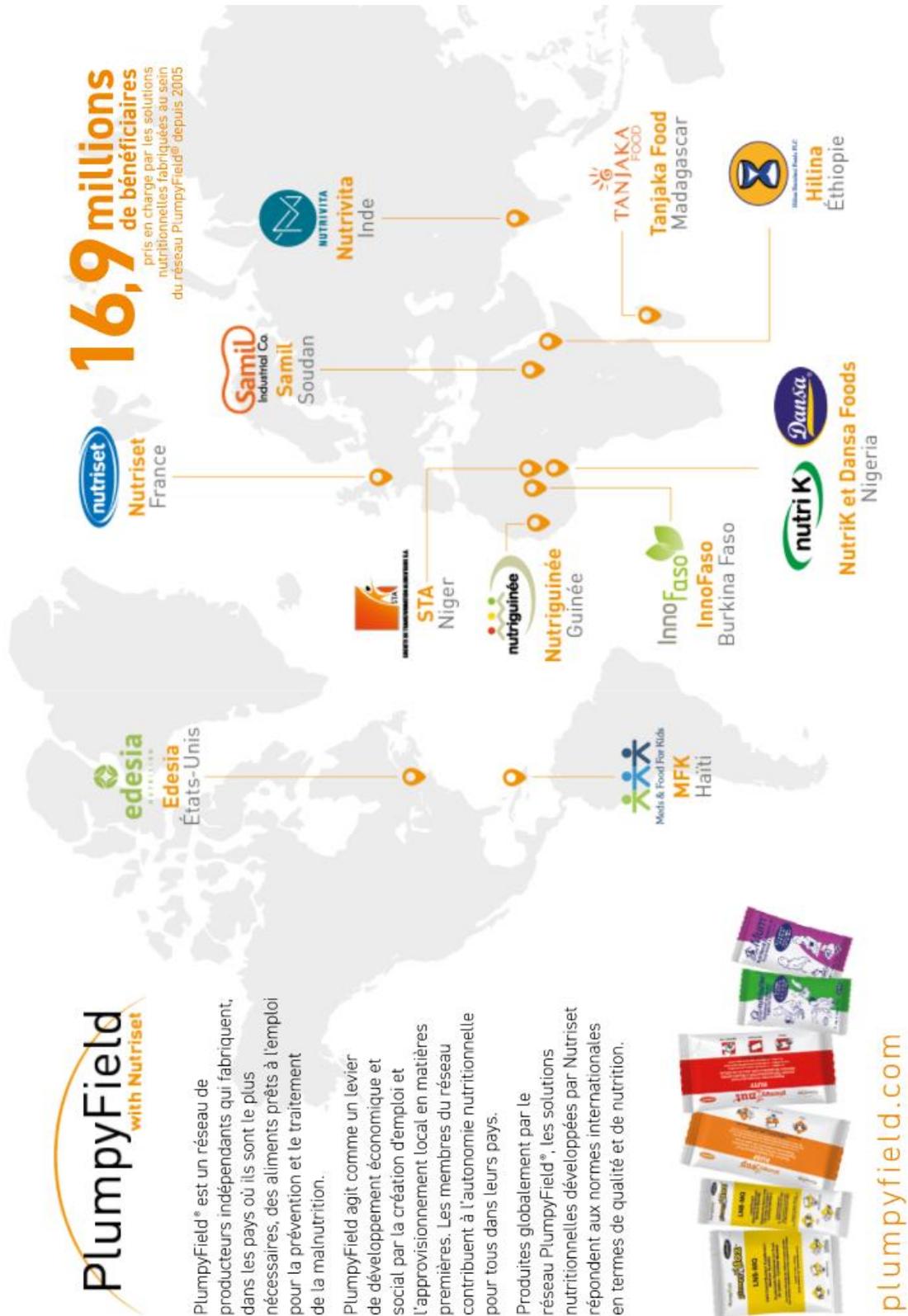


Figure A-2. Catalogue de produits du groupe Nutriset en 2020



Enov®, Plumpy®, PlumpyField®, Plumpy'Nut®, ZinCfant®, Enov'Nutrigrutter®, Enov'Nutrigrutter®+, et QBmix® sont des marques enregistrées de Nutriset. Plumpy'Doz™, Plumpy'UP™, Plumpy'Mum™, Enov'Mum™ et Enov'Nutrigrutter® sont des marques de produits Nutriset. Aquatabs® est une marque enregistrée de Kersia® Irlande.

Annexe B – Complément au Chapitre III : Plan d'échantillonnage et plan de contrôle

Tableau B-1. Plan d'échantillonnage pour l'étude de stabilité mise en place pour ces travaux de thèse.

Echantillons	Etude stabilité (Complète ou Partielle)	Commentaires
PF2 HMC V1 T1	P	Sans furosine
PF2 HMC V1 T2	P	Sans furosine
PF2 HMC V1 T3	P	Sans furosine
PF2 HMC V2 T1	C	
PF2 HMC V2 T2	C	
PF2 HMC V2 T3	C	
PF2 HMC V3 T1	P	Sans furosine
PF2 HMC V3 T2	P	Sans furosine
PF2 HMC V3 T3	P	Sans furosine
PF2 HMB V1 T1	P	Sans furosine
PF2 HMB V1 T2	P	Sans furosine
PF2 HMB V1 T3	P	Sans furosine
PF2 HMB V2 T1	C	Sans furosine
PF2 HMB V2 T2	C	
PF2 HMB V2 T3	C	Sans furosine
PF2 HMB V3 T1	P	Sans furosine
PF2 HMB V3 T2	P	Sans furosine
PF2 HMB V3 T3	P	Sans furosine
PF2 P V2 T1	C	Sans furosine
PF2 P V2 T2	C	
PF2 P V2 T3	C	Sans furosine

Le plan d'échantillonnage établi pour l'étude de stabilité mise en place pour ces travaux de thèse est détaillé dans le tableau B-1. Les échantillons ont été séparé en deux groupes : étude de stabilité partielle et étude de stabilité complète. La plupart des analyses physico-chimique étant réalisées dans des laboratoires externes et, compte tenu de la quantité d'échantillons initialement prévu, il a été décidé d'analyser plus finement certains d'entre eux afin d'optimiser les coûts et temps d'analyses.

L'étude de stabilité complète concerne les échantillons ayant subi le parcours de refroidissement « V2 » tandis que la partielle concerne les échantillons ayant suivi les parcours de refroidissement « V1 » et « V3 ». Un choix a été fait d'étudier en priorité l'impact de la température de stockage. L'hypothèse étant que ce paramètre est celui entraînant le plus de modifications au cours du temps au sein de la matrice, à la fois d'ordre chimique que d'ordre physique.

Tableau B-2. Plan d'analyse pour les échantillons de l'étude de stabilité complète. Détail du type d'analyse effectuée (ligne) selon l'échéance considérée ($t_0 = 0$ mois à $t_{26} = 26$ mois).

Protocole pour étude de stabilité totale		Nutriset																				
Analyses	Labo	t0	t1			t2			t3			t4			t5			t6				
		Vitesse V2	5°C	30°C	40°C																	
aw	Nutriset	1																				
couleur (L,a,b)	Nutriset																		1	1	1	
Analyse organoleptique	Nutriset	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
texture	Nutriset	3				3	3	3											3	3	3	
indice de peroxide (IP)	Alpa chimies	1																				
indice d'anisidine (IPA)	Alpa chimies																					
Humidité	Nutriset																					
Protéines	Alpa chimies	1																				
Lipides	Alpa chimies																					
vitamine C (ascorbic acid)	Alpa chimies	1							1	1	1								1	1	1	
furosine	IN VIVO	1																		1	1	1
vitamine A	SGS	1										1	1	1						1	1	1
DSC	SMS																					

t8	t8	t8	t9	t9	t9	t10	t10	t10	t12	t12	t12	t14	t14	t14	t15	t15	t15	t16	t16	t16	t18	t18	t18	t20	t20	t20	t21	t21	t21	t24	t24	t24		
5°C	30°C	40°C																																
									1	1	1																			1	1	1		
			1	1	1				1	1	1				1	1	1									1	1	1		1	1	1		
3	3	3				3	3	3	3	3	3	3	3	3				3	3	3	3	3	3				3	3	3		3	3	3	
			1	1	1				1	1	1																1	1	1		1	1	1	
									1	1	1																1	1	1		1	1	1	
			1	1	1				1	1	1																1	1	1		1	1	1	

ANNEXES

Tableau B-3. Plan d'analyse pour les échantillons de l'étude de stabilité partielle. Détail du type d'analyse effectuée (ligne) selon l'échéance considérée ($t_0 = 0$ mois à $t_{26} = 26$ mois).

Protocole pour étude de stabilité partielle				t0			t1	t1	t1	t2	t2	t2	t3	t3	t3	t4	t4	t4	t5	t5	t5	t6	t6	t6	
Analyses		Labo		Vitesses V1 et V3			5°C	30°C	40°C																
aw	Nutrisset	1	1	1																					
couleur (L,a,b)	Nutrisset																					1	1	1	
Analyse organoleptique	Nutrisset	1	1	1																			1	1	1
texture	Nutrisset	3	3	3								3	3	3									3	3	3
indice de peroxyde (IP)	Alpa chimies	1	1	1																					
indice d'anisidine (IPA)	Alpa chimies																								
Humidité	Nutrisset																								
Protéines	Alpa chimies	1	1	1																					
Lipides	Alpa chimies																								
vitamine C (ascorbic acid)	IN VIVO	1	1	1																					
furosine	SGS	1	1	1																					
vitamine A	Alpa chimies	1	1	1																					
DSC	SMS																								

t8	t8	t8	t9	t9	t9	t10	t10	t10	t12	t12	t12	t14	t14	t14	t15	t15	t15	t16	t16	t16	t18	t18	t18	t20	t20	t20	t21	t21	t21	t24	t24	t24	
5°C	30°C	40°C																															
									1	1	1																			1	1	1	
			1	1	1				1	1	1				1	1	1										1	1	1	1	1	1	1
			3	3	3				3	3	3				3	3	3										3	3	3	3	3	3	3
																														1	1	1	
									1	1	1																		1	1	1	1	1
									1	1	1																		1	1	1	1	1
									1	1	1																		1	1	1	1	1

Les plans d'analyses présentés dans les tableaux B-2 et B-3, ont été établis au regard des résultats des études de stabilité lancées ces dernières années sur les produits de la gamme. La plupart des traceurs sélectionnés sont ceux étant les plus susceptibles d'évoluer au cours du stockage : Vitamines A, Vitamine C, furosine, couleur.

Afin de contrôler l'impact de la structure de la fraction lipidique sur la texture des produits, le contrôle de la texture a été renforcé d'une part en ajoutant des échéances dans le plan de contrôle, et d'autre part en analysant les échantillons en DSC.

Les analyses de taux d'humidité, d'activité de l'eau a_w , d'indices de peroxyde (IP) et d'anisidine (IPA), de la quantité de lipides et de protéines ont quant à eux été sélectionnés davantage comme contrôle pur et simple des échantillons, pour s'assurer de la stabilité des échantillons au cours du stockage. Les taux d'humidité et les quantités de macronutriments ont été sélectionnés pour caractériser la matrice.

Les méthodes d'analyses pour ces paramètres sont détaillées dans le chapitre II « Techniques expérimentales ».

Annexe C – Complément d'analyse de la partie I-A-3 du Chapitre IV

Afin de comparer les cinétiques de cristallisation associées aux trois profils de refroidissement, nous avons choisi de comparer l'évolution de l'unique pic commun à toutes les images des réseaux réciproques présentées précédemment, i.e. le pic situé à $q=0,148\text{\AA}^{-1}$. C'est également le premier pic qui apparaît au début de la cristallisation.

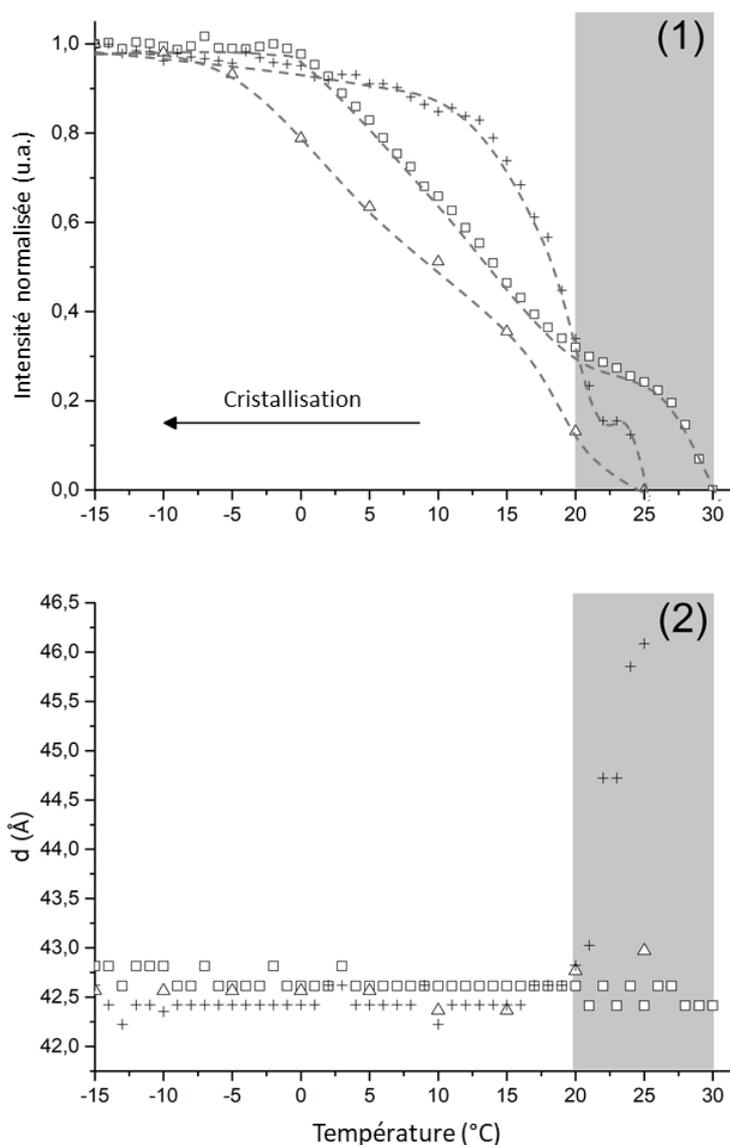


Figure C-1. (1) Evolution de l'intensité du pic situé à $q=0,147-148\text{\AA}^{-1}$ (normalisée à la valeur maximum de l'intensité enregistrée à -15°C) et (2) distance d (Å) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) ; refroidissements (\square) « lent », (Δ) « intermédiaire » et (+) « rapide ». Les zones grisées ont été ajoutées afin de mettre en évidence les deux parties intéressantes à comparer.

La figure C-1-1 présente l'évolution de l'intensité du pic situé à $q=0,147-148\text{\AA}^{-1}$ (normalisée à la valeur maximum de l'intensité enregistrée à -15°C), en fonction de la température, et pour les trois profils de refroidissement. La figure C-1-2 présente l'évolution des distances associées au pic situé à $q=0,147-148\text{\AA}^{-1}$ pour les trois profils de refroidissement. Des zones grisées ont été ajoutées afin de mettre en évidence les zones intéressantes à comparer.

Il existe une différence entre les températures de début de cristallisation (T_{onset}). Comme souligné par les images obtenues en microscopie optique, un refroidissement « rapide » retarde la formation des premiers cristaux. Un refroidissement « lent » implique une cristallisation pour des températures plus élevées. Ainsi, $T_{\text{onset}}(\text{lent}) > T_{\text{onset}}(\text{intermédiaire}) = T_{\text{onset}}(\text{rapide})$. Les cinétiques $I=f(T)$ sont clairement différentes pour les trois profils de refroidissement. Les courbes associées à un refroidissement « rapide » et « lent » indiquent un processus de cristallisation en trois étapes. La courbe obtenue dans le cas d'un refroidissement « intermédiaire » ne semble pas suivre cette tendance. À partir de 30°C et jusqu'à environ 20°C, les distances inter-planaires évoluent vers des valeurs plus faibles dans le cas d'un profil de refroidissement « rapide » et « intermédiaire » (Fig. C-1-2). Cela traduit la transition polymorphique d'une structure α vers une structure β' . Ce réarrangement induit une compaction du réseau cristallin et une inclinaison des chaînes des TAGs amenant à une réduction des valeurs de « long spacing ». L'épaule autour de 20°C-25°C (Fig. C-1-1) dans le cas d'un refroidissement « rapide » correspond à cette transformation. L'évolution de l'intensité dans le cas d'un refroidissement « lent » n'est pas aussi évidente. Entre 30°C et 17°C, les distances associées à ce pic n'évoluent pas car le premier spectre enregistré correspond d'ores et déjà à une forme β' . Une analyse plus fine de ce dernier cas est effectuée sur la figure C-2.

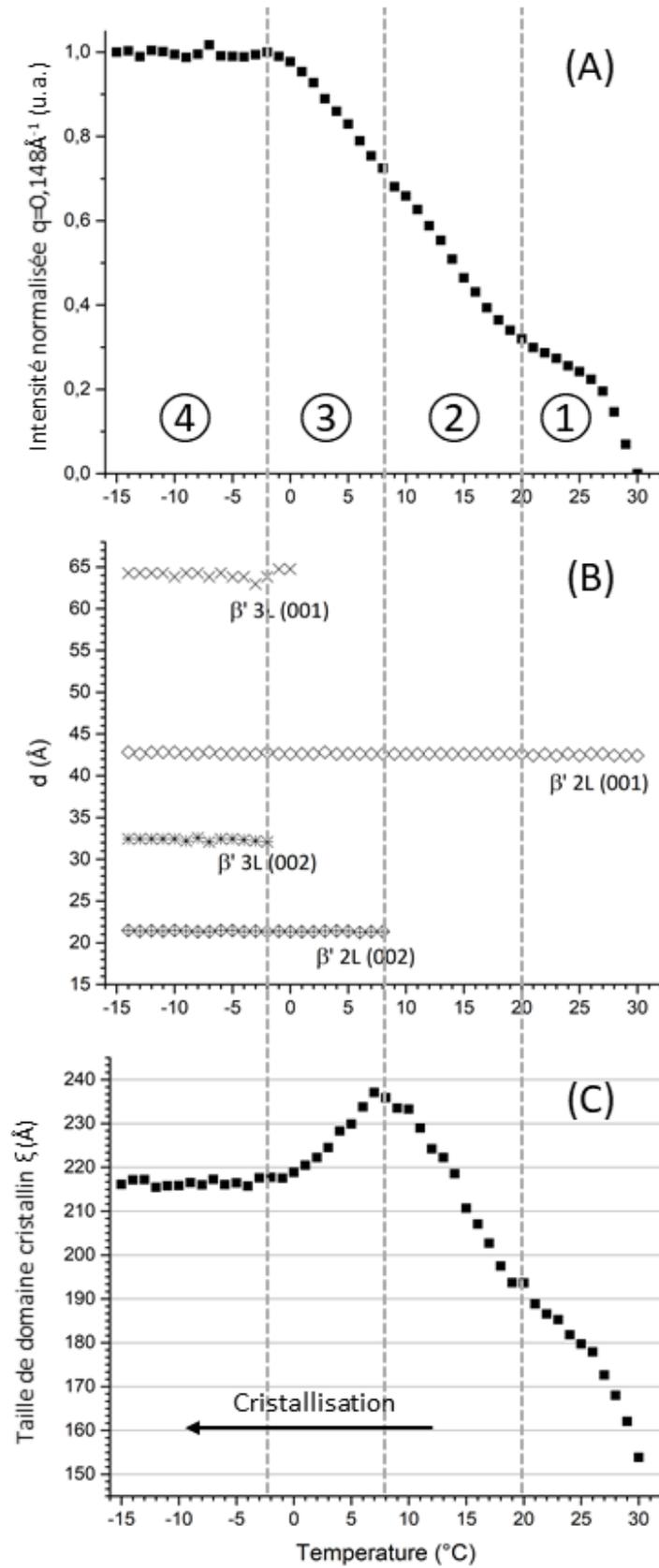


Figure C-2. Mise en parallèle de (A) l'intensité normalisée du pic situé à $q=0,148\text{\AA}^{-1}$ en fonction de la température, avec (B) les distances associées d (Å) aux pics formés lors du refroidissement « lent » de l'huile de palme, et (C) l'évolution de la taille du domaine cristallin en fonction de la température. Des lignes pointillées grises verticales ont été ajoutées afin de délimiter les quatre régions.

L'évolution de l'intensité en fonction de la température peut être décomposée en quatre zones (Fig. C-2-A). L'évolution de l'intensité du pic lié à la phase 2Lβ' (001) peut être élucidée en comparant à la fois l'apparition des pics formés lors du refroidissement « lent » de l'huile de palme (Fig. C-2-B) et l'évolution de la taille du domaine cristallin ζ (Fig. B-2-C). Une mesure de la largeur à mi-hauteur (ou FWHM pour Full Width at Half Maximum) a été effectuée à partir du pic à $q=0,148\text{\AA}^{-1}$ pour calculer la taille du domaine cristallin ζ en appliquant la formule de Scherrer²¹. Cette formule donne plus précisément une indication sur la taille du domaine de diffusion cohérente. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à la largeur d'un pic de diffraction en plus des effets instrumentaux et de la taille des cristallites. Les plus importantes sont généralement des déformations et imperfections du réseau cristallin. Dans le cas présent, l'application de cette formule au cours du refroidissement est à considérer avec prudence. En effet, le système étudié ici voit sa composition changer. Il a été mis en évidence plus tôt que la composition des phases 2Lβ' et 3Lβ' évolue au cours de la cristallisation. Les pics (001) correspondants à ces phases se décalent progressivement vers de plus basses valeurs de q (i.e. distances inter-planaires augmentent). Pour ces raisons, l'exploitation ci-dessous est une tentative d'explication.

Dans la *première zone* (30-20°C), l'intensité augmente graduellement. Cela correspond à la formation des premiers cristaux de type 2Lβ'. La *seconde zone*, comprise entre 20 et 8°C, correspond également à la formation de cristaux 2Lβ' mais selon un régime légèrement plus lent. Elle correspond par ailleurs à l'étape « plateau » comprise entre 20°C et 5°C détaillée dans sur la figure IV-3 du Chapitre IV, déduit de l'analyse des clichés de microscopie optique.

La *troisième zone* est intéressante à commenter. Deux évènements différents ont lieu, à savoir :

- L'apparition du pic relatif aux plans 002 des cristaux de type 2Lβ'
- La diminution de la taille du domaine cristallin calculé après avoir atteint un maximum autour de 7°C égal à $\approx 237\text{\AA}$

Nous pensons que la diminution observée de la taille des domaines cristallins (correspondant à une structure 2Lβ') résulte d'une combinaison de plusieurs phénomènes de transport, d'échanges et/ou d'incorporation de TAGs dans les structures cristallines. L'apparition du pic relatif aux plans 002 de la phase 2Lβ' signifient que cette dernière voit sa périodicité changer. Les cristaux 2Lβ' se perfectionnent. Ces deux évènements pourrait être liés. Une réorganisation des molécules de TAGs au sein de la structure de la phase 2Lβ' au cours du refroidissement amènerait cette dernière à diminuer sa périodicité. Cela au moyen de phénomènes d'incorporation/d'échanges entre les molécules de TAGs encore en solution et celles déjà incorporées dans la phase dont la mobilité est encore permise.

Les valeurs des épaisseurs de domaines cristallins calculés (associés à la phase 2Lβ') au cours d'un refroidissement « lent » jusqu'à -15°C et au cours d'une remontée en température jusqu'à 30°C, sont présentés sur la figure C-3.

²¹ Formule de Scherrer : $\xi = \frac{K\lambda}{FWHM \times \cos \theta}$, détaillée dans la partie expérimentale dans le chapitre II « Techniques expérimentales ».

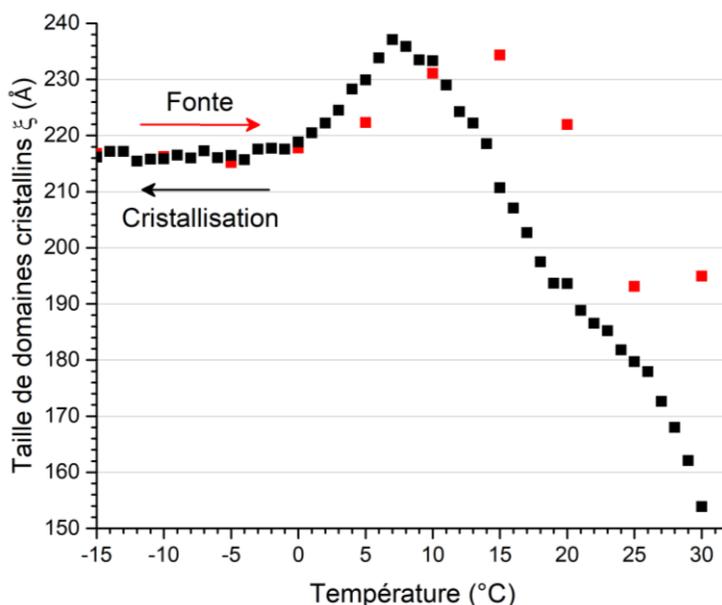


Figure C-3. Evolution de la taille des domaines cristallins calculée avec la formule de Scherrer à partir du pic situé à $q=0,148 \text{ \AA}^{-1}$, en fonction de la température, (■) au cours du processus de cristallisation « lent » et (■) au cours du chauffage.

De la même que lors du refroidissement, les valeurs de tailles de domaines au cours de l'étape de chauffage passent par un maximum avant de diminuer. Une certaine réversibilité du processus est observée. Le maximum atteint au cours du processus de chauffage (15°C) est décalé par rapport aux valeurs obtenues au cours du refroidissement (7°C).

Dans la *quatrième zone*, la phase $2L\beta'$ n'évolue plus. La taille des domaines cristallins ($\xi \approx 216 \text{ \AA}$) et l'intensité du pic à $q=0,148 \text{ \AA}^{-1}$ n'évoluent plus à partir de -2°C . Cela correspond approximativement à l'apparition des premiers cristaux de type $3L\beta'$. Le même comportement est observé dans le cas d'un refroidissement « intermédiaire ». Cela signifie que la phase $3L\beta'$ n'apparaît pas tant que la phase $2L\beta'$ n'a pas atteint un équilibre.

Annexe D - Complément au Chapitre IV – Partie I-A-2-a

Tableau D-1. Clichés des échantillons de produit Plumpy'Nut® stockés aux températures de 5°C, 30°C et 40°C pendant 26 mois.

Vitesse de refroidissement	Température de stockage			t0	6 mois			12 mois			18 mois			26 mois													
	5°C	30°C	40°C		5°C	30°C	40°C	5°C	30°C	40°C	5°C	30°C	40°C	5°C	30°C	40°C											
V1																											
	V2																										
		V3																									

Annexe E - Complément au Chapitre V – Partie I-B

Les mesures d'indentation sont très souvent lissées par une fonction polynômiale dont la puissance peut aller jusqu'à 4, soit une fonction du type $y = a + bx + cx^2 + dx^3 + fx^4$. Mathématiquement parlant, il sera toujours possible de trouver des valeurs de a, b, c, d, f qui permettront d'ajuster une courbe calculée avec des données expérimentales. Cependant, un tel modèle ne traduit rien de ce qui pourrait se passer dans le matériau, les paramètres d'ajustement (a, b, c, d et f) n'ont aucun sens physique. Si nous souhaitons avoir des informations concernant les comportements observés, il nous faut passer par la mise en place d'un modèle de machines mécaniques qui vont traduire les comportements observés. Ces comportements peuvent être définis comme visco-élastico-plastiques. Ce qui sous-entend que nous avons à prendre en compte des écoulements de matière avec un frottement (forces qui s'opposent donc à la vitesse de déformation), des effets élastiques (forces qui s'opposent à la déformation) et enfin un comportement irréversible plastique.

En début de déformation, et en première approximation nous pouvons supposer que les aspects élastiques et viscoélastiques sont prépondérants. Une équation du type $k_0 Y' + k_1 Y = cst$ devrait suffire. Une des solutions les plus simples à la résolution de cette équation différentielle pour nos mesures d'indentation peut alors s'écrire :

$$F = a(e^{bx} - 1) = a \left(e^{x/\lambda} - 1 \right) \quad [V.1]$$

Les limites de cette équation V.1 sont :

- $x = 0$ $F(0) = 0$
- $x \rightarrow +\infty$ $F(+\infty) = +\infty$
- $x = \lambda$ $F(\lambda) = a \times (e^1 - 1) = 1,72 \times a$

D'un point de vue physique, à une distance nulle, la force est bien égale à 0 car la sonde n'a pas encore pénétré dans le matériau. Pour une distance de pénétration infinie, la force mesurée est infinie. Ceci est possible si l'on considère un sonde conique de dimensions infinies. Pour une distance caractéristique $d = \lambda = 1/b$, la force est égale à $1,72 \times a$. C'est cette valeur, propre à chaque type d'échantillon, que nous cherchons à comparer. Pour déterminer la valeur du paramètre « a », les courbes expérimentales $F = f(d)$ (Force en fonction de la distance de pénétration dans l'échantillon) ont été modélisées selon un modèle dit « Box Lucas » décrit par l'équation $y = a(1 - e^{-bx})$. Un exemple de courbe est donnée sur la figure F-1.

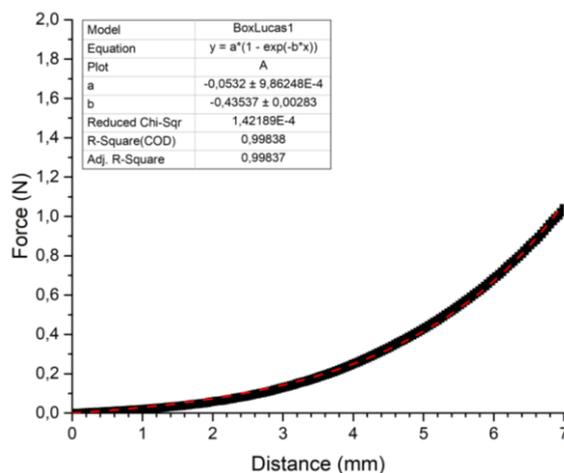


Figure F-1. Exemple de lissage d'une courbe expérimentale (courbe noire) d'indentation avec un modèle « Box Lucas » d'équation $y = a(1 - e^{-bx})$ (courbe en pointillés rouges).

Les valeurs des paramètres « a » et « b » obtenues avec ce modèle sont négatives. Ainsi, l'équation $y = a(1 - e^{-bx})$ revient à écrire l'équation V.1 définie par $F = a(e^{bx} - 1)$.

L'évolution de la force mesurée à cette distance de pénétration caractéristique λ en fonction de l'âge de l'échantillon est représentée sur la figure F-2. Les données associées aux échantillons P-V3 ne sont pas traitées avec cette méthode car les données sont trop dispersées pour pouvoir donner des tendances exploitables.

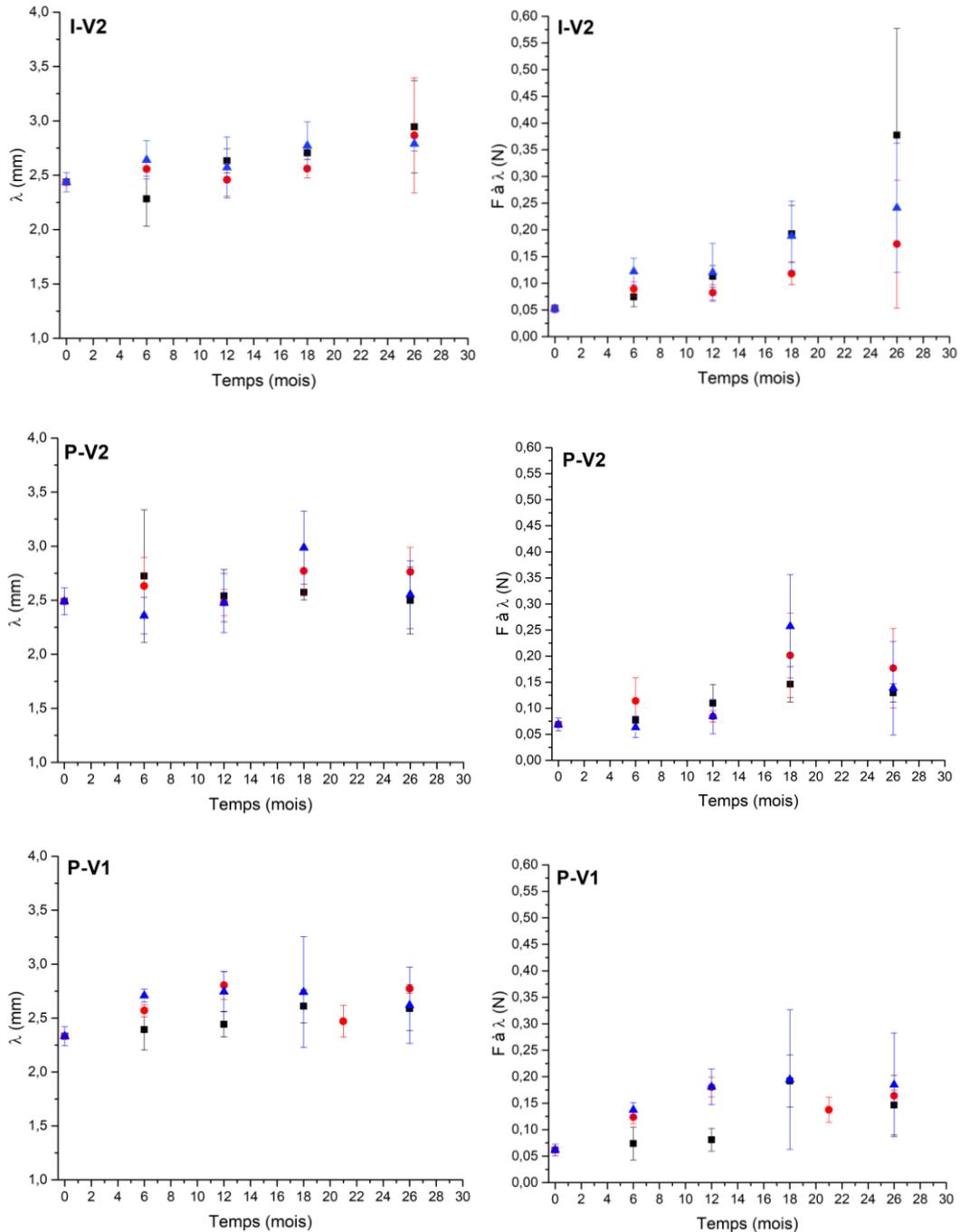


Figure F-2. Représentation des valeurs de λ et de $F(\lambda)$ déduit de la modélisation des courbes expérimentales d'indentation : I-V2 (échantillons produits à l'échelle industrielle-parcours de refroidissement « V2 »), P-V2 (échantillons produits à l'échelle pilote-parcours de refroidissement « V2 ») et P-V1 (échantillons produits à l'échelle pilote-parcours de refroidissement « V1 »), vieillis aux températures de (■) 5°C, (●) 30°C et (▲) 40°C.

Les valeurs obtenues pour $\lambda=f(t)$ et $F_\lambda=f(t)$ prennent en compte la forme de la courbe d'indentation. Ce qui n'est pas le cas des valeurs présentées sur la figure V-7 de la partie I-B. De plus, ces dernières considèrent la force déterminée pour une valeur de distance maximale de pénétration dans l'échantillon. Or les surfaces des échantillons ne sont jamais tout à fait identiques. Des variations de hauteur de l'ordre de 0,5 mm peuvent exister, impactant légèrement les valeurs de fermeté obtenues. En modélisant la courbe d'indentation, tous les échantillons testés sont comparés de manière équivalente.

Considérons les graphiques présentés dans la colonne de gauche de la figure F-2, associés aux valeurs de λ . Sans analyse approfondie des mathématiques appliquées ici, nous ne sommes pas en mesure d'associer ces valeurs caractéristiques λ , à un sens physique précis. Nous supposons ici qu'il s'agit d'une valeur de distance de pénétration à partir de laquelle les échantillons se différencient. Cette distance équivaut en moyenne à 2,6 mm. Dans le cas des échantillons produits à l'échelle pilote (P-V2 et P-V1), cette distance caractéristique λ n'évolue pas ou peu au cours du temps, et ne permet pas de différencier les échantillons stockés à 5°C, 30°C ou 40°C. Pour des échantillons mis en œuvre à l'échelle industrielle, la distance caractéristique λ augmente très légèrement avec le temps de vieillissement (compte tenu de l'incertitude sur les points), pour les trois températures de stockage. Les valeurs de λ moyennes sont égales à 2,6 mm. Ces résultats signifieraient que tous les échantillons répondent de manière équivalente ; car ils présentent des valeurs de distances caractéristiques λ similaires. Cela nous permet de dire que nous comparons bien les mêmes phénomènes.

Considérons à présent les graphiques dans la colonne de droite de la figure F-2, associés aux valeurs de $F_\lambda=f(t)$. Nous pouvons constater qu'en moyenne, une augmentation du temps de vieillissement implique une augmentation des valeurs d'écart-types. Cela traduit une diminution de l'homogénéité du produit au cours du temps. On retrouve dans une moindre mesure, les tendances observées lors de la première analyse détaillée dans la partie I-B de ce chapitre. Les valeurs de fermeté à cette valeur de distance caractéristique F_λ ne permet pas de conclure quant à des différences significatives entre les échantillons compte tenu du rapport moyenne/écart-type pour chaque point. Ainsi, cette valeur de F_λ présente un intérêt limité à être exploitée.

Ce type d'analyse permet d'accéder à des caractéristiques de l'échantillon accessibles par une modélisation de la courbe d'indentation. Dans notre cas, une modélisation avec la courbe d'équation V.1 nous a permis d'accéder à une valeur de distance de pénétration caractéristique λ , en moyenne égale pour tous les échantillons considérés. Une analyse plus complète pourrait être envisagée en complexifiant le modèle rhéologique considéré ou en effectuant des tests de fluage²². Cette mesure permet en effet d'accéder à des valeurs d'élasticité et de viscosité de matériaux. Pour ce faire, il aurait été nécessaire de considérer une contrainte constante et d'analyser la déformation qui en résulte. De Man (1983)²³ utilise cette technique afin d'évaluer les propriétés viscoélastiques de matières grasses telles que la margarine et le beurre en fonction de la température, en relation avec la structure des échantillons.

²² La déformation d'un matériau induite pendant le maintien constant de la température et de la contrainte est appelée fluage. Cette déformation est de nature viscoplastique et dépendante du temps de maintien.

²³ De Man J.M. Consistency of Fats: A Review, J. Am. Oil Chem. Soc. 1983; 60(1):82-7

Annexe F - Valorisations scientifiques

Présentation orale :

Sainlaud C, Saiter JM, Bohin M. C., Coquerel G, Textural properties of an oil-based food matrix – the role of ingredients and their interactions, *Kathmandu Symposium on Advanced Material*, (2018)

Présentations poster :

Sainlaud C, Saiter JM, Bohin M. C., Coquerel G, Characterization of fat crystal network by means of fractal dimension analysis, *Journées des Doctorants de l'Ecole Doctorale PSIME*, (2019)

Sainlaud C, Saiter JM, Bohin M. C., Coquerel G, Impact of cooling profile on refined palm oil crystallization: Microscopic and X-Ray Scattering investigations, *Journées Cristech*, (2020)

Publication dans des revues à comité de lecture :

Sainlaud C, Testard F, Taché O, Saiter JM, Bohin M. C., Coquerel G, Impact of cooling profile on refined palm oil crystallization: Microscopic and X-Ray Scattering investigations, *European Journal of Lipid Science and Technology*, (En cours - Soumis le 02/03/21)

Résumé

Ce travail a pour objectif d'expliquer les origines possibles des modifications de texture observées au cours du stockage d'un produit agroalimentaire, le produit Plumpy'Nut®. Il s'agit d'une matrice complexe constituée d'éléments cristallins, amorphes, liquides et vitreux. Sa composition lui confère la particularité d'être composée, à température ambiante, d'une fraction à l'état liquide et d'une fraction à l'état solide. Une première analyse globale a permis d'identifier les deux composants qui dirigent principalement la structure et le comportement en température du produit et, par extension, ses propriétés rhéologiques. Ces deux ingrédients sont l'huile de palme et un constituant désigné dans ce manuscrit par le terme « stabilisant » (mélange de matière grasse totalement hydrogénée, mono- et diglycérides d'acides gras).

Les mécanismes de cristallisation de ces deux éléments ont été étudiés par analyse de diffusion et diffraction de rayons X, en s'intéressant plus particulièrement aux rôles des cinétiques de refroidissement. Ainsi nous avons montré que l'huile de palme cristallise majoritairement sous une forme β' et que l'ajout du « stabilisant » induit une cristallisation partiellement sous la forme polymorphique β , la plus stable d'un point de thermodynamique, et ceci quel que soit le profil de refroidissement considéré. L'ajout du « stabilisant » permet d'initier une cristallisation à des températures supérieures que pour l'huile de palme seule (soit 35°C au lieu de 25°C). La configuration lamellaire adoptée par les triglycérides dépend du profil de refroidissement considéré. D'un point de vue rhéologique, l'évolution de la viscosité du produit Plumpy'Nut® en fonction de la température est bien corrélée aux dynamiques de cristallisation du mélange Huile de palme-Stabilisant.

Le vieillissement de produits Plumpy'Nut® aux historiques de stockage et de fabrication différents, a été suivi pendant 26 mois au moyen de plusieurs analyses physico-chimiques. L'origine de l'évolution progressive de la fermeté des produits aux cours du temps dépend principalement de la température de stockage considérée. Nous montrons qu'à basse température (5°C), les phénomènes de post-cristallisation des lipides dominent tandis qu'à plus haute température (40°C), c'est le vieillissement chimique couplé au ressuage d'huile qui prédominent.

Mots clés : Vieillessement, Cristallisation, Lipides, Propriétés rhéologiques, Texture, Stabilité

Abstract

The objective of this work was to determine the origin of textural modifications observed during the storage of a food product, the product Plumpy'Nut®. It is a complex matrix composed of crystalline, amorphous, liquid and vitreous constituents. Its composition gives it the particularity of containing at room temperature, a fraction in the liquid state and a fraction in the solid state. A first global analysis allowed to identify two ingredients which are driving mainly the structure and thermal behavior of the product and, by extension, its rheological properties. These two ingredients are palm oil and an element called "stabilizer" (blend of fully hydrogenated fat, mono- and diglycerides).

Crystallization mechanisms of these two constituents were studied by means of X-Ray scattering and diffraction analyses, with a particular interest in the roles of cooling kinetics. We showed that palm oil crystallizes mainly under polymorphic form β' and that adding the "stabilizer" induces a crystallization partially under the most stable polymorphic form β , no matter the cooling profile considered. The stabilizer initiates a crystallisation of palm oil at higher temperature compared to palm oil alone (around 35°C instead of 25°C). The lamellar configuration adopted by triglycerides depends on the cooling profile considered. From a rheological point of view, the viscosity evolution of the product Plumpy'Nut® versus temperature is well correlated with the crystallization dynamics of Palm oil-Stabilizer blend.

The aging of the product Plumpy'Nut® considering several storage and processing conditions, was studied during 26 months by means of several physical-chemical analyses. The origin of the gradual increase of the products firmness over time depends mainly on storage temperature. At low temperature (5°C), post-crystallization phenomenon of lipids dominates while at higher temperature (40°C), the chemical aging and oil rising predominate.

Key-words : Aging, Crystallization, Lipids, Rheological properties, Texture, Stability