

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. Mira - Béjaïa

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des sciences alimentaires

**Spécialité : Qualité des produits et Sécurité
Alimentaire**



Réf.....

Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention de diplôme

Master II

Thème

**Fabrication des équivalents du soja et palme
hydrogénés par procédé enzymatique**

Présenté par :

M^r. BENABDALLAH Mohamed

Soutenu le 26 juin 2019.

Devant le jury composé de :

Grade

M. BACHIR BEY Mostapha

MCA

Président

M. NABET Nassim

MCA

Encadreur

Mme. BOUBCHIR Kahina

MCA

Examinatrice

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicaces

A mes chers parents

A mes chers frères & sœurs

A ma femme et mes deux merveilleux garçons

A tous mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire des huiles, ainsi dans le laboratoire de margarinerie et l'unité interstirification de la société Cevital Spa. A cet effet je remercie toutes les personnes qui ont participé à la réalisation des différents essais.

Comme je remercie M. MAUCHE AZZEDINE chef de département des laboratoires corps gras et M.SLIMANI DJAMEL directeur de l'unité inter-estérification qui m'a facilité le travail sur les différentes formulations d'huiles.

Je tiens à remercier également M. BACHIR BEY Mostapha, en tant que président de jury, aussi j'adresse mes vifs remerciements à M. NABET NACIM d'avoir accepté d'être mon encadreur, pour son soutien et sa patience. Sans oublier de remercier Mme. BOUBCHIR Kahina, pour avoir mobilisé de son temps pour examiner et juger ce travail, en tant qu'examineurs.

Enfin, J'en viens à remercier les personnes qui se tenaient à côté de moi : ma mère, mon père, mes frères et sœur, ma tendre épouse Nabila et mes adorables garçons : Wassim et Aris, mes amis et collègues du travail.

Je leur dédie ce travail et les remercie sincèrement pour le soutien sans faille et l'affection qu'ils m'ont accordés durant cette période

Tables des matières

-Liste des figures.....	I
-Liste des tableaux.....	II
-Liste des abréviations.....	III

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

Synthèses bibliographique

Chapitre I : Les corps gras

1-Généralités.....	3
2-Définition des corps gras.....	3
3-Classification des corps gras.....	4
4-Composition des corps gras.....	4
4-1-Constituants majeurs.....	4
4-2-Constituants mineurs.....	6
4-2-1- Phospholipides.....	6
4-2-2-Insaponifiables.....	7
4-2-3-Autres constituants.....	7
5-Propriétés des corps gras.....	7
6-Rôles des corps gras.....	8

Chapitre II : Traitements de transformation des huiles

1-Introduction.....	10
2- Fractionnement.....	10
3-Hydrogenation.....	11

3-1-Inconvinients de l'hydrogénation.....	13
4-Interestérisation.....	14
4-1- Interestérisation chimique.....	15
4-2-Interestérisation enzymatique.....	16
5- Procédé de fabrication des huiles interestérisées.....	16
5-1-Enzyme : lipase LTIM.....	17
5-2-Caractéristiques de l'enzyme.....	17
5-3- Mécanisme d'action de l'enzyme.....	18
5-4-Procès de fabrication.....	19
5-4-1-Préparation du blend.....	19
5-4-2-Séchage de l'huile	19
5-4-3- Refroidissement de l'huile.....	19
5-4-4- Filtration de l'huile.....	20
5-4-5-Inter-érisation de l'huile dans les réacteurs.....	20
5-4-6-Filtration de l'huile.....	20
5-4-7- Tamponnage de l'huile.....	20

Partie expérimentale

CHAPITRE III : Matériel et méthodes

1-Analyses physico-chimiques effectuées pour les huiles inter estérifiées.....	21
1-1-Détermination de l'humidité	21
1-2-Détermination de l'acidité.....	22
1-3-Détermination de la couleur.....	23
1-4- Détermination du point de fusion.....	23
1-5-Détermination du taux de solide.....	24

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

1-Analyses physico-chimiques effectuées pour les huiles inter estérifiées.....	27
1-1-Humidité.....	27
1-2-Acidité.....	28
1-3-Couleur.....	29
1-4-Point de fusion.....	31
1-5- Taux de solide.....	33
2-Essai de formulation d'huiles inter estérifié.....	35
2-1- Fabrication de l'équivalent soja hydrogéné.....	35
2-2- Fabrication de l'équivalent palme hydrogéné.....	38
Conclusion.....	41

Références bibliographiques

Annexes

I-Listes des figures

Figure 1 : Les différentes glycérides	5
Figure 2 : Structure des glycophospholipides.....	6
Figure 3 : Représentation de la forme Cis et Trans d'un acide gras.....	8
Figure 4 : Schéma général des différents traitements de transformation des huiles.....	10
Figure 5 : Schéma du fractionnement des huiles.....	11
Figure 6 : Schéma du procès d'hydrogénation des huiles.....	12
Figure 7 : Graphe de l'inter estérification chimique et enzymatique.....	14
Figure 8 : Procès de fabrication des huiles inter-estérifié.....	15
Figure 9 : Photo de la lipase LTIM fraiche et sous microscope.....	16
Figure 10 : Photo d'un triglycéride.....	17
Figure 11 : Distribution des acides gras sur les glycerole.....	17
Figure 12 : Site d'action de la lipase.....	17
Figure 13 : Type de conditionnement d'enzyme.....	18
Figure 14 : Schéma des étapes de réaction inter-estérification.....	20
Figure 15: Colorimètre lovibond.....	23
Figure 16 : Bain marrie et dispositif pour points de fusion.....	24
Figure 17 : Photo microscopique d'une huile.....	25
Figure 18 : Photo d'un spectrophotomètre à résonance magnétique(RMN).....	25
Figure 19 : Logiciel de calcules de SFC.....	26
Figure 20 : Résultats SFC du mélange M1	36
Figure 21 :Résultats SFC du mélange M2	37
Figure 22 :Résultats SFC du mélange M3.....	37

Figure 23 : Résultats SFC du mélange E1	38
Figure 24 : Résultats SFC du mélange E2.....	39
Figure 25 : Résultats SFC du mélange E3.....	40

Liste des figures en l'annexe

Figure 26 : Photo de l'enzyme usée

Figure 27 : Photo de l'enzyme fraîche (lipase)

Figure 28 : Photo du chapeau chinois d'un réacteur

Figure 29 : Photo d'un réacteur

II-Liste des tableaux

Tableau 1 : Rôle nutritionnel, sensoriel et technologique des lipides.....	9
Tableau 2 : Différentes analyses du procès IEE.....	21
Tableau 3 : Résultat de la teneur en acidité du l'équivalent soja hydrogéné.....	27
Tableau 4 : Résultat de la teneur en acidité du l'équivalent palme hydrogéné.....	28
Tableau 5 : Résultat de la teneur en humidité du l'équivalent soja hydrogéné.....	28
Tableau 6 : Résultat de la teneur en humidité du l'équivalent soja hydrogéné.....	29
Tableau 7 : Résultats de la couleur du l'équivalent soja hydrogéné.....	30
Tableau 8 : Résultats de la couleur du l'équivalent palme hydrogéné.....	31
Tableau 9 : Les normes des points de fusion des huiles utilisés.....	31
Tableau 10 : Le point de fusion du l'équivalent soja hydrogéné.....	32
Tableau 11 : Le point de fusion du l'équivalent palme hydrogéné.....	32
Tableau 12 : Les normes SFC des huiles utilisées.....	33
Tableau 13 : Résultats SFC des huiles utilisées.....	34
Tableau 14 : Résultats des différentes analyses des formulations équivalents soja hydrogéné	36
Tableau 15 : Résultats des différentes analyses des formulations équivalents palm hydrogéné	36
Tableau 16 : Résultats SFC des mélanges équivalents soja hydrogéné.....	38
Tableau 17 : Résultats SFC des mélanges équivalents palme hydrogéné.....	38

Liste des tableaux en annexes

Tableau 18 : Cours des prix des huiles dans les marchés internationale	
Tableau 19 : Avantage et inconvénient lié au procédé chimique et enzymatique	



Introduction

Introduction

Introduction

Les huiles et les graisses végétales jouent un rôle majeur dans notre alimentation. Nous les consommons directement sous forme d'huile raffinée ou vierge, ou bien indirectement via de nombreux produits de l'industrie agroalimentaire. Le consommateur se montre de plus en plus exigeant en termes de qualité. La sécurité alimentaire et les aspects nutritionnels sont au centre des préoccupations sociétales actuelles. En parallèle, l'utilisation des huiles végétales se développent dans le secteur non alimentaire et cela est dû à leurs caractéristiques, leur origine renouvelable et leur caractère biodégradable. Le développement des biocarburants (esters d'huiles végétales) en est un exemple. Les technologies d'obtention et de transformation des huiles doivent garantir parfaitement la qualité du produit et de fournir en final un produit répondant à des spécifications très complètes ; ces technologies ont su évoluer pour répondre à cette problématique et intégrer les contraintes actuelles de l'industrie de rentabilité et de respect de l'environnement (**Xavier, 2012**).

Beaucoup de matières grasses polyinsaturées sont à l'état liquide à température ambiante. Elles sont sensibles à l'oxydation, à la chaleur et à la lumière. Face à ces problèmes, les industriels ont développé des technologies qui permettent de conserver les huiles plus longtemps. De plus, les industriels transforment les matières grasses liquides pour les rendre solides à température ambiante par hydrogénation, processus qui consiste à rajouter des atomes d'hydrogène (H) aux insaturations des acides gras polyinsaturés. Cette modification fait d'une huile polyinsaturée une huile plus saturée, huile qui a donc un point de fusion plus élevée. Les acides gras ayant subi une hydrogénation sont définis comme étant des acides gras trans (**Wang et al., 2006**).

Des études ont montré le caractère nocif des acides gras trans, dont la consommation augmente. Ces derniers agissent de la même manière que les acides gras saturés sur le mécanisme du développement des maladies dites lipidiques pouvant mener à des maladies cardiovasculaires. Ils se retrouvent dans plusieurs produits alimentaires tels que les plats préparés, les biscuits, les confiseries, les viennoiseries, les pâtes à tarte, les pâtes à tartiner, les chocolats, les céréales, le beurre d'arachide, et margarine. Une directive européenne oblige de préciser si les huiles ont subi une hydrogénation. Mais, les industriels ne sont pas tenus de préciser le taux d'acides gras trans, ni de citer le terme d'acides gras trans dans la composition des produits (**Akimoto, 2004**).

Introduction

Le développement de ces nouvelles biotechnologies, ces bio-industries, ces bio-raffineries est un défi majeur pour l'avenir. Mais ces développements nécessitent la mise au point de biocatalyseurs (que ce soient des microorganismes ou des enzymes) de plus en plus performants mais aussi adaptés à une mise en œuvre dans des conditions industrielles. L'industriel s'intéresse plus particulièrement à une lipase utilisable dans la transformation et le bio-façonnement des matières grasses ou lipides (**Aloue, 2008**).

L'application de la catalyse enzymatique aux réactions chimiques diminue l'utilisation de produits nocifs pour l'homme et pour l'environnement. Les enzymes offrent de nombreux avantages dus à leur spécificité, leur biodégradabilité et la limitation de la formation de sous-produits lors des réactions. L'inter-estérification enzymatique réalisée en absence de solvants organiques, permet d'aboutir à des produits aux propriétés modifiées. La lipase TLIM de Novozyme est une lipase immobilisée, elle est utilisée pour la production des triacylglycerols modifiés en milieux micro aqueux et sans solvants (**Alloue, 2008**).

Des recherches fondamentales s'orientent vers l'obtention par inter-estérification à l'aide de lipases immobilisées de triglycérides renfermant des acides gras polyinsaturés (oméga 6 et oméga 9), réputés anti-inflammatoires, anti-thrombiques et réducteurs de la pression sanguine (**Gérard, 2009**).

Notre travail consiste à la fabrication de deux huiles végétales à savoir l'équivalent de soja hydrogéné et l'équivalent de palme hydrogéné avec l'utilisation d'un procédé enzymatique, faisant intervenir la lipase (Lipozyme TLIM) dans le processus d'inter-estérification. Ainsi nous avons préparé trois mélanges pour chaque huile équivalente à l'aide des huiles végétales la soft stéarine, la hard stéarine et le coprah. De plus, une optimisation des quantités de l'huile de coprah (huile très chère) qui entre dans la formulation de ces huiles a été faite. Par ailleurs, la qualité des mélanges préparés a été déterminée par des analyses physico-chimiques telles que la couleur, l'acidité, le point de fusion et le taux de solide.

Partie Théorique

Chapitre I

Les Corps Gras

Chapitre I : Les corps gras

1-Généralité

Même si les propriétés des corps gras étaient connues depuis très longtemps, il fallut attendre 1815 pour que Michel Eugène Chevreul (1786- 1889) montre la nature chimique exacte d'un corps gras. Au cours des 40 dernières années, les connaissances physiques, chimiques, et biochimiques des corps gras ont fait un prodigieux bond en avant qui a permis :

- D'analyser la composition des corps gras ;
- D'établir des normes pour chaque type de produit ;
- D'améliorer la qualité, la pureté, la conservation et la stabilité des produits ;
- D'adapter leur mode de stockage et de préserver leurs qualités nutritionnelles.

Les corps gras sont un des constituants de notre ration alimentaire quotidienne (**Cossut et al., 2002**).

2-Définition des corps gras

Les graisses et les huiles sont constituées en majorité de triglycérides résultants de la combinaison d'une unité de glycérol et de trois unités d'acides gras. Elles sont insolubles dans l'eau mais solubles dans la plupart des solvants organiques. Elles ont une densité plus faible que celle de l'eau. Ils appartiennent à un ensemble de complexe de composés organiques naturels : « les lipides » (**Cheftel et al., 1986. ; Karlskind et al., 1992**).

Les huiles sont des corps gras liquides à 15°C ; tandis que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (**Tremolieres et al., 1980**).

3-Classification des corps gras

Les corps gras sont différents selon leur origine, leur consistance, leur composition, leur présentation et leur rôle dans l'organisme, les corps gras peuvent avoir deux origines bien distinctes (**Roger, 1974**).

Les corps gras peuvent être classés d'après leur origine :

a- Les corps gras d'origine végétale

Les huiles et les graisses végétales sont le plus souvent extraites des grains végétaux (arachide, tournesol, colza, soja). L'extraction de la pulpe des fruits est plus limitée (olive, palme) (Scriban, 1988).

b- Les corps gras d'origine animale :

Les corps gras d'origine animale sont extraits principalement des tissus adipeux de réserve (Cheftel *et al.*, 1977).

Parmi les principaux corps gras d'origine animale on trouve :

- - **Les huiles** : de bœuf, de mouton, de cheval ;
- - **Les suifs** : de pieds de bœuf, de mouton, de chèvre ;
- - **Le beurre** : des ruminants ;
- - **Les graisses** : de cheval, saindoux ;
- - **Les huiles de poisson** : poisson entiers, foie de poisson, les déchets divers ;
- - **Les huiles de vertèbres aquatiques** : (huile de baleine) (François, 1974).

On peut aussi les classer d'après leur consistance :

- L'état fluide : l'huile ;
- L'état solide : graisses ;
- L'état cireux : cires (Karlskind *et al.*, 1992).

4-Composition des corps gras**4-1-Constituants majeurs****Acides gras (AG)**

Les AG sont des mono carboxyliques, généralement à chaîne linéaire et à nombre pair d'atome de carbone. Ils peuvent être saturés ou insaturés :

-Acides gras saturés (AGS) : Ce sont des AG ayant des atomes de carbones totalement saturés en hydrogène.

-Acides gras insaturés (AGIS) : Ils peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons, ils sont mono insaturés ou poly insaturés.

-Acides gras essentiels (AGE) : Lorsque notre organisme ne peut pas les synthétiser selon ses besoins il faut donc obligatoirement qu'ils soient présents dans l'alimentation (Mohtadji, 1989).

Glycérides

Les corps gras ne sont pas constitués uniquement d'AG mais aussi de mélange de triesters de glycérol (**Figure1**), et c'est la structure glycérique qui donne les propriétés physiques, chimiques et physiologiques aux corps gras Les triglycérides représentent 90 à 99% de lipides simples apolaires, ce sont des triples esters d'acide gras (AG) et de glycérol (**Karlskindetal.,1992**).

Les esters du glycérol et d'acides gras sont appelés acylglycérols ou glycérides. L'estérification des trois groupements hydroxyles du glycérol avec les acides gras conduit aux triacylglycérols (triglycérides), on rencontre également des diacylglycérols (diglycérides) et des monoacylglycérols (monoglycérides) (**Figure1**).

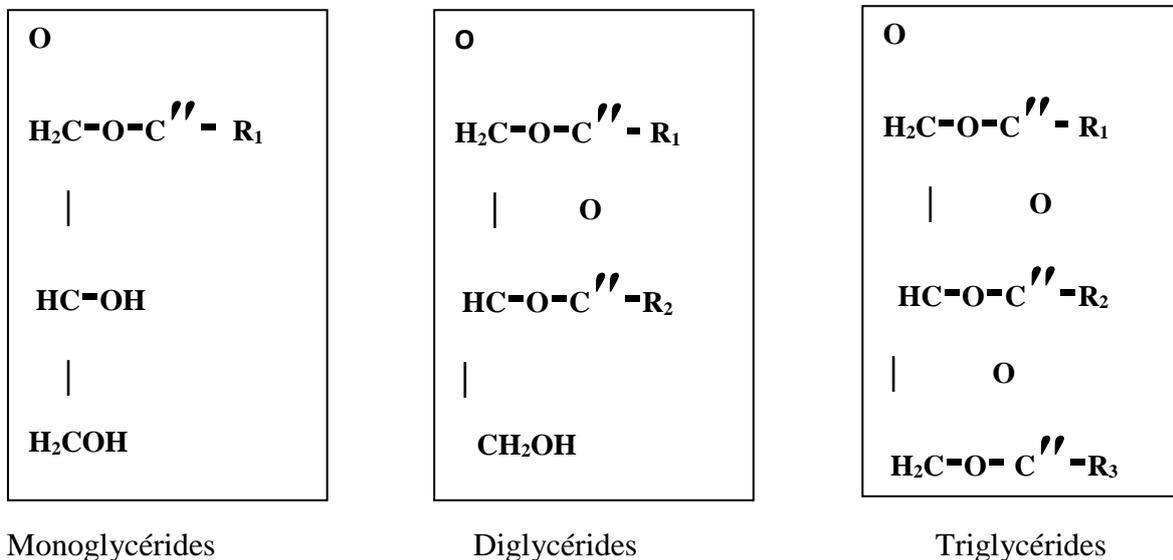


Figure 1: Différents glycérides(**Hebert, 1982**)

On distingue les triglycérides homogènes ou mixtes ; le triglycéride dit homogène lorsqu'il est formé d'une molécule de glycérol liée à trois molécules d'un même AG ($R_1=R_2=R_3$). Dans le cas contraire, le glycéride est dit mixte (**Alais et Linden, 2003**).

4-2-Constituants mineurs

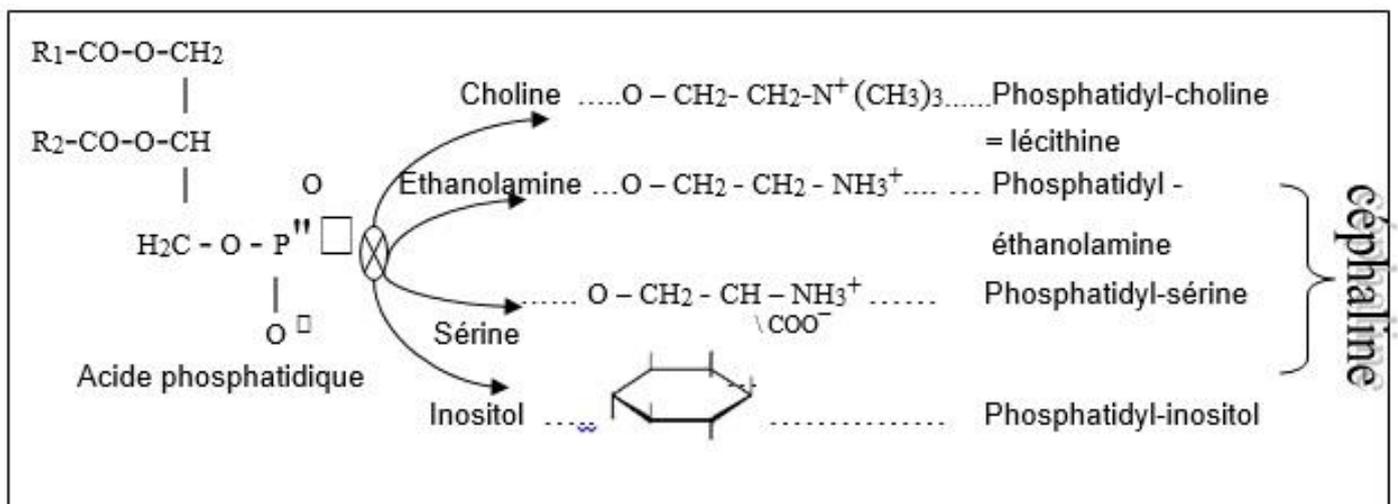
Les huiles brutes renferment à côté des triglycérides qui sont des constituantslargement majoritaires, des quantités parfois importantes de différents composés. Parmi les produits mineurs, il est possible de distinguer les grandes familles suivantes :

4-2-1-Phosphatides

Les phospholipides ou phosphatides sont des composés minoritaires que l'on trouve dans certaines huiles brutes. il s'agit de composés constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en position 1 et 2 par des acides gras et en position 3 par un phosphate qui peut être lui-même estérifié soit par un amino alcool soit par un polyol(**Rodriguez Garrido, 1999**).

Le groupement hydroxyle (OH) de l'acide phosphorique peut être substitué par un groupement hydroxy aminoacide (sérine) pour former la phosphatidyl- sérine, par une amine hydroxylée (choline, éthanolamine) pour former respectivement la phosphatidyl-choline et phosphatidyl-éthanolamine ou par un polyol (inositol) pour former le phosphatidyl-inositol(**Figure2**) (**Masson, 2002, Charles A et al., 2003 ; Gilles ,2005**).

Figure 2 : Structure des glycérophospholipides (**Marlène et Vierlin,2001**).



4-2-2- Insaponifiables :

Ce sont des composés qui ne participent pas à la réaction de saponification, la teneur des corps gras en ces produits est très faible, elle est inférieure à 1%. Ils contiennent généralement : les cires, les vitamines liposolubles (A, D, K, et E), Les pigments et les carbures d'hydrogènes

4-2-3- Autres constituants

En plus de sa composition en glycérides, phospholipides et insaponifiable, le corps gras brute contient d'autres constituants tels que l'eau, les métaux et les composés responsables des mauvaises odeurs et de goût (aldéhyde et cétone) (Karlskind *et al.*, 1992).

5- Propriétés des corps gras

La qualité de corps gras se contrôle par l'étude de ces propriétés physico-chimiques et biologique.

a) Viscosité : elle est proportionnelle au degré de saturation et longueur de la chaîne de corps gras. Pour tous les corps gras la viscosité décroît avec l'augmentation de la température. Elle augmente avec le poids moléculaire et diminue avec l'insaturation (Cheftel *et Cheftel*, 1986).

b) point de fusion : c'est approximativement le même pour les acides gras et les triglycérides homogène saturés. Il est relativement bas dans nombreux cas, entraîne leur amollissement ou leur liquéfaction lors d'un chauffage modéré (Cheftel *et Cheftel*, 1977).

Trois paramètres font varier le point de fusion :

-Longueur de chaîne : Plus le nombre d'atome de carbone est grand, plus le point de fusion est élevé.

-Isomérisation cis-trans: La présence d'une double liaison introduit une structure rigide dans les chaînes insaturées et provoque l'existence de deux isomères de configuration cis et trans. Plus la quantité d'isomère trans est élevée, plus le point de fusion augmente.

La présence de double liaison cis abaisse le point de fusion car la rotation autour des carbones est très limitée (Hennen, 2001).

Tableau1:Rôle nutritionnel, sensoriel et technologique des lipides(Dieffenbacher *etal.*,2000).

Nutritionnel	Fournisseur de calories (37-38kj /g)
	Véhicule pour vitamines liposolubles, comme les vitamines : A, E, D et K.
	Source d'acides gras essentiels.
Sensoriel	Véhicule pour arômes liposolubles.
	Texture en bouche (mouth feel)
	Tendreté
	Lubrifiant
	Abriant
Technologique	Moyen de transfert de la chaleur pendant la friture.
	Modification et contrôle de viscosité.
	Barrière contre l'humidité, l'oxygène et microbes.
	Lubrification
	Agent structurant des aliments riches en graisses, comme la mayonnaise et le beurre.

Chapitre II

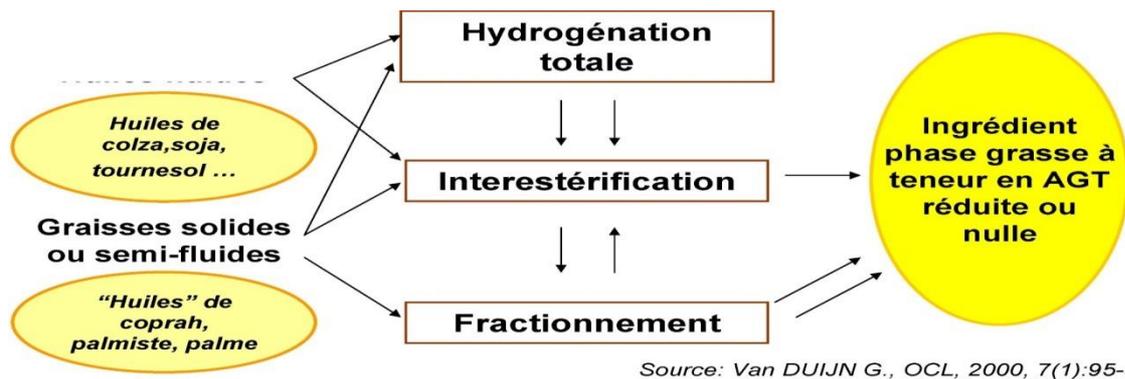
Les Transformation des Huiles

Chapitre II : Traitements de transformations des huiles

1-Introduction

Du fait de leur structure glycéridique, les huiles et les graisses présentent des caractéristiques de fusion spécifiques. Certaines huiles sont naturellement liquides à température ambiante telles que les huiles de tournesol, de colza, de soja...et d'autres elles sont semi-solides comme l'huile de palme, et d'autres enfin, sont totalement solides comme la stéarine.

Leur utilisation dans des produits alimentaires (margarines, pâtes à tartiner, plats cuisinés, produits divers), peut nécessiter une « adaptation » de ces caractéristiques rhéologiques. Trois opérations réglementairement autorisées dans le domaine alimentaire permettent à l'industriel de confectionner par transformation des matières grasses définies pouvant entrer dans la formulation de ces produits. Ces transformations sont l'hydrogénation, le fractionnement et l'inter estérification. ...) (Figure 4) (Sifi et al., 2005).



Source: Van DUIJN G., OCL, 2000, 7(1):95-98



Figure 4 : Schéma des différents traitements de transformation des huiles (Sifi et al., 2005).

2-Le fractionnement

Le fractionnement des corps gras permet leur séparation en plusieurs composantes avec différentes plages de température de fusion. Les corps gras en fusion sont refroidis très lentement et les fractions solides et liquides du mélange ainsi obtenues sont séparées les unes des autres par un filtre à bande. C'est une transformation physique : cristallisation des triglycérides « solides » (saturés) d'un corps gras et séparation des fractions solides (stéarine) et liquides (oléine) Cristallisation par un procédé de refroidissement contrôlé (Danthine, 2007).

Cette technique consiste à refroidir l'huile suivant un barème établi afin de permettre la cristallisation d'une partie solide (concret ou stéarine) constituée des triglycérides les plus saturés. Après maturation des cristaux formés, cette partie solide est séparée par filtration de la partie fluide (fluide ou oléine). Ce procédé est notamment appliqué à l'huile de palme qui présente naturellement un état semi-solide. Par simple fractionnement de celle-ci et séparation par filtration à 18 °C, il est possible d'obtenir 70 % d'une fraction fluide (oléine de palme à un indice d'iode de 58) commercialisée en tant qu'huile de table dans les pays tropicaux et 30 % d'une fraction solide (concret de palme ou stéarine à un indice d'iode de 40) servant principalement en savonnerie et margarinerie. Ces fractions peuvent être refractionnées à leur tour (seules ou en mélange) d'obtenir des fractions plus typées (Figure 5) (Xavier,2012).

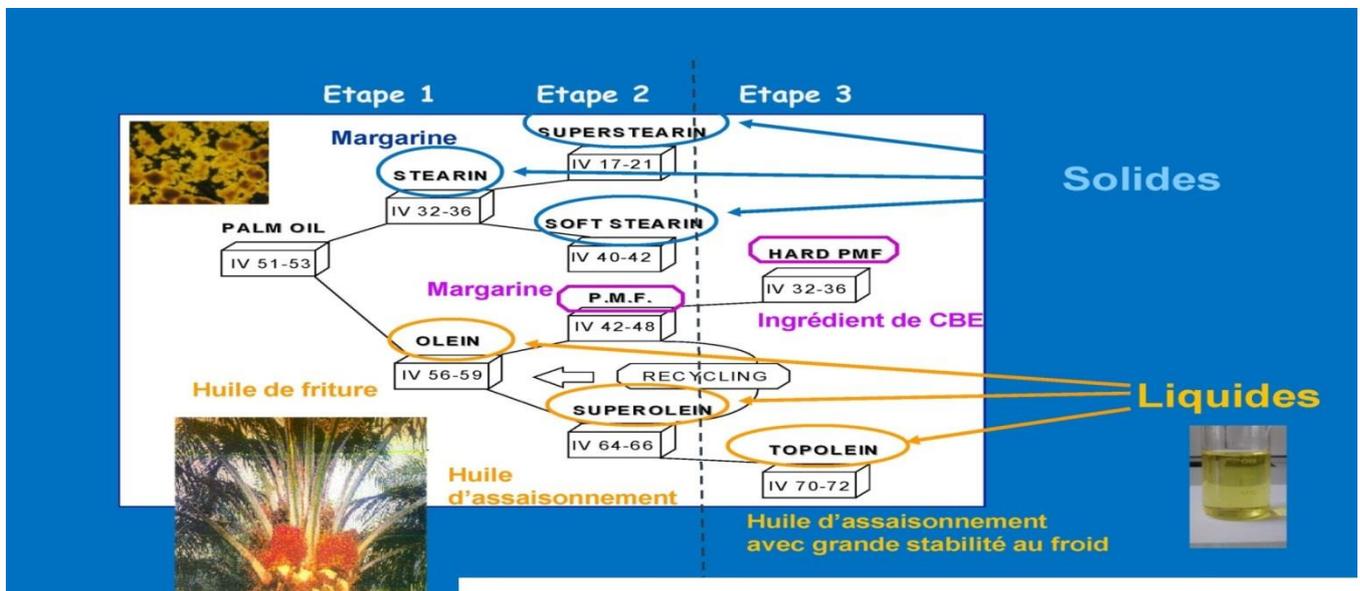


Figure 5 : Schéma du fractionnement des huiles (Danthine, 2007).

3-Hydrogénation

L'hydrogénation consiste à fixer l'hydrogène par simple addition sur les molécules dont les éléments sont insaturés ou dont les fonctions peuvent en recevoir pour se modifier. L'hydrogénation est utilisée pour durcir chimiquement des huiles par la fixation de proton (H) sur les doubles liaisons.



La technique de l'hydrogénation permet de transformer une huile liquide en graisse solide ou semi-solide avec un point de fusion plus élevé. A l'aide d'un catalyseur, des atomes d'hydrogène sont fixés sur les doubles liaisons des acides gras insaturés, ce qui provoque la saturation et la

rigidification de ces dernières. Les graisses hydrogénées ont une meilleure fonctionnalité, stabilité et capacité de conservation. Alors que les graisses partiellement hydrogénées peuvent contenir des acides gras trans, les graisses totalement hydrogénées en sont pratiquement exemptes car tous leurs acides gras sont saturés (Cossut et al., 2002).

L'huile est introduite dans l'hydrogénateur puis portée à une température de 180°C, sous vide avec une bonne agitation. Une fois la température atteinte, le chauffage est arrêté, le vide est coupé, puis l'hydrogène est injecté sous une pression de 3 à 5 bars tout en maintenant une forte agitation. La réaction étant exothermique, la température est réglé en refroidissant au moyen de circulation d'eau dans un serpentin placé dans l'appareil (Karlskind et al., 1992)..

Une fois la réaction est terminée, la pression atmosphérique est rétablie par évacuation de l'hydrogène en excès et on refroidi sous vide, de sorte que l'hydrogène contenu dans la masse ne peut plus s'y combiner et que la présence d'air susceptible d'altérer l'huile chaude soit exclue .Par la suite l'huile est filtrée avec un filtre à poche pour éliminer les traces de catalyseur à 95%, puis avec un filtre de sécurité (cricket).Ensuite on passe à la décoloration par un filtre Niagara avant de passer par un échangeur de chaleur qui maintiendra l'huile hydrogénée à 70°C avant d'être envoyée vers les bacs de stockages (Sifi et al.,2005).

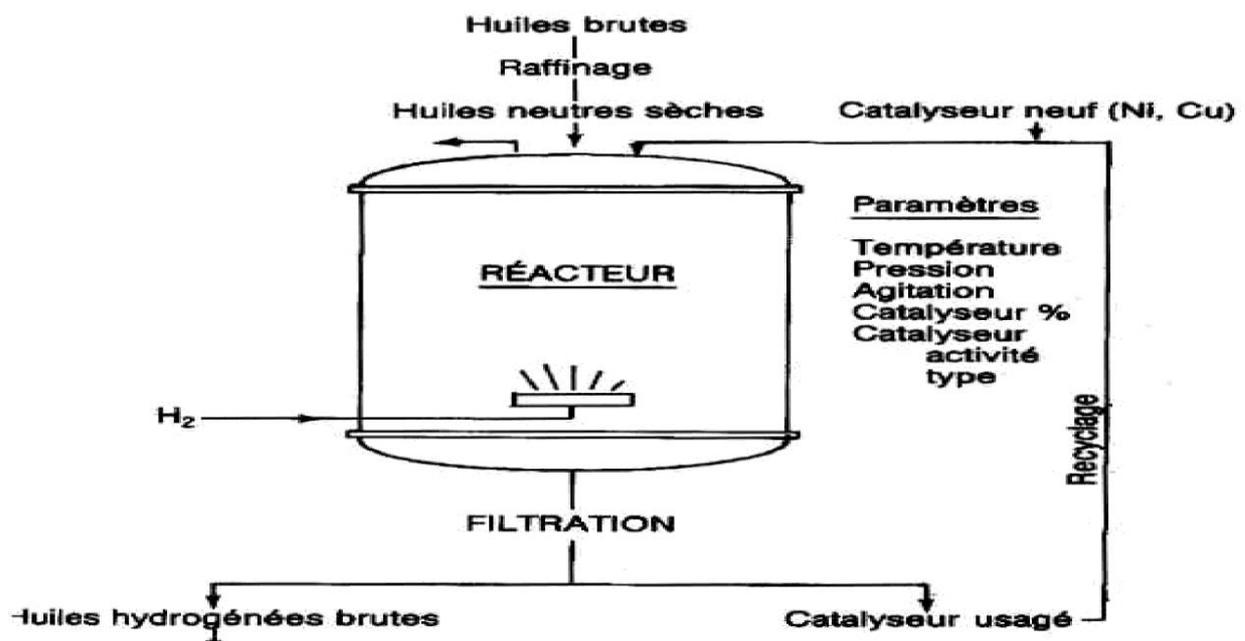


Figure 6 : Schéma du procès de l'hydrogénation (Cossut et al., 2002)

3-1-Inconvénients de l'hydrogénation :

Ce procédé présente un problème nutritionnel majeur : l'apparition d'acides gras trans et de composés intermédiaires. Ainsi à la fin de l'étape d'hydrogénation, certains acides gras ne sont que partiellement hydrogénés se sont les acides gras trans. Ces acides gras sont déconseillés pour la santé (responsable de maladie cardiovasculaire et certain cancer), c'est pourquoi les industriels se tournent de plus en plus vers des procédés plus coûteux mais empêchant la formation de tels composés (Cossut et al.,2002)

Alternatives à l'hydrogénation partielle, l'hydrogénation totale dont il ne résulte aucun AGT puisque tous les acides gras sont alors saturés (Morin , 2007)

Le contenu en AGT et AGS dans les margarines tend à être abaissé grâce à de nouvelles alternatives à l'hydrogénation des huiles (Idris et Dian, 2005).

Des procédés permettant cette réduction ont ainsi été mis en œuvre dès 1995 par l'industrie des corps gras (interestérisation). Des modifications des recettes de certains produits alimentaires ont également été réalisées par les entreprises (AFSSA, 2005).

4-Inter estérisation

On appelle interestérisation toute réaction d'une matière grasse avec des acides gras, par conséquent échange des groupes d'acides gras pour produire un nouvel ester. La redistribution des acides gras sur le noyau glycérol par action catalytique est le principe de base de l'inter estérisation.

Dans le domaine des huiles l'interestérisation désigne la réaction entre différent triglycérides avec redistribution des groupes à l'intérieur et entre les différents triglycérides.

Le procédé d'interéstirification est utilisé généralement pour

- Modifier les propriétés physiques des matières grasses ;
- Modifier la courbe générale de fusion et cela pour réduire la teneur en graisse solide ou pour réduire le point de fusion,
- Améliorer la compatibilité des différents triglycérides à l'état solide,
- Améliorer la plasticité d'un produit en modifiant les propriétés de cristallisation,
- Combiner les propriétés de mélanges d'huiles et de graisses (Scrimgeour, 2005).

Le procédé peut être mené en catalyse chimique (interestérisation aléatoire et inter estérisation dirigée) ou en catalyse enzymatique.

Il y a 2 types de procédés chimique et enzymatique (Figure 7)

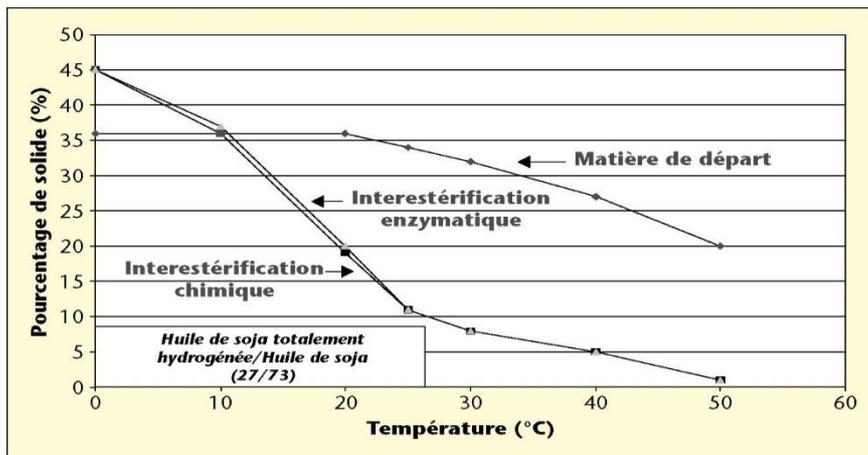


Figure 7 : Interestérification chimique et enzymatique:(Dekock et al.,2008).

4-1-Interestérification chimique

L'interestérification chimique aléatoire a lieu à une température fixe entre (70-140 °C), avec un temps de réaction court (30 min) et une consommation faible en catalyseur (0,05-0,1 % de méthoxyde de sodium). C'est un procédé non sélectif qui agit suivant les lois de la probabilité.

L'interestérification chimique dirigée est soumise à un contrôle de température en cours de procédé dans une échelle beaucoup plus basse (20-60 °C). En conséquence, le temps de réaction est plus long et la consommation en catalyseur accrue (Dekock et al., 2008).

4-2- Inter-estérification enzymatique:

Deux types d'enzymes sont utilisables : des enzymes 1-3 spécifiques qui permettent de fixer des acides gras spécifiquement sur les positions externes des triglycérides et des enzymes non régio-spécifiques. Les conditions opératoires sont en général plus douces que celles de l'interestérification chimique, ce qui permet d'obtenir des produits non colorés (Xavier ,2012).

5-Procédé de fabrication des huiles interestérifiées :

Les caractéristiques physico-chimiques des matières grasses, simples ou en mélanges, peuvent être modifiées par l'action de lipases. Il en résulte une restructuration des espèces triglycéridiques, qui peut aboutir à un produit aux propriétés exclusives de cette technique, dans le cas de l'utilisation d'une lipase spécifique de certaines positions du triglycéride.

Contrairement à l'interestérification chimique qui s'opère en batch, l'interestérification enzymatique peut se faire en opération continue via un ou plusieurs réacteurs, ce qui lui confère un caractère plus flexible (Annexe I1, Tableau 19). La réaction se fait grâce à une enzyme (Lipase TL IM) qui est une lipase issue de *Theromyces lanuginosus* ; il en résulte une modification des caractéristiques physico-chimiques de l'huile (Alloue, 2008).

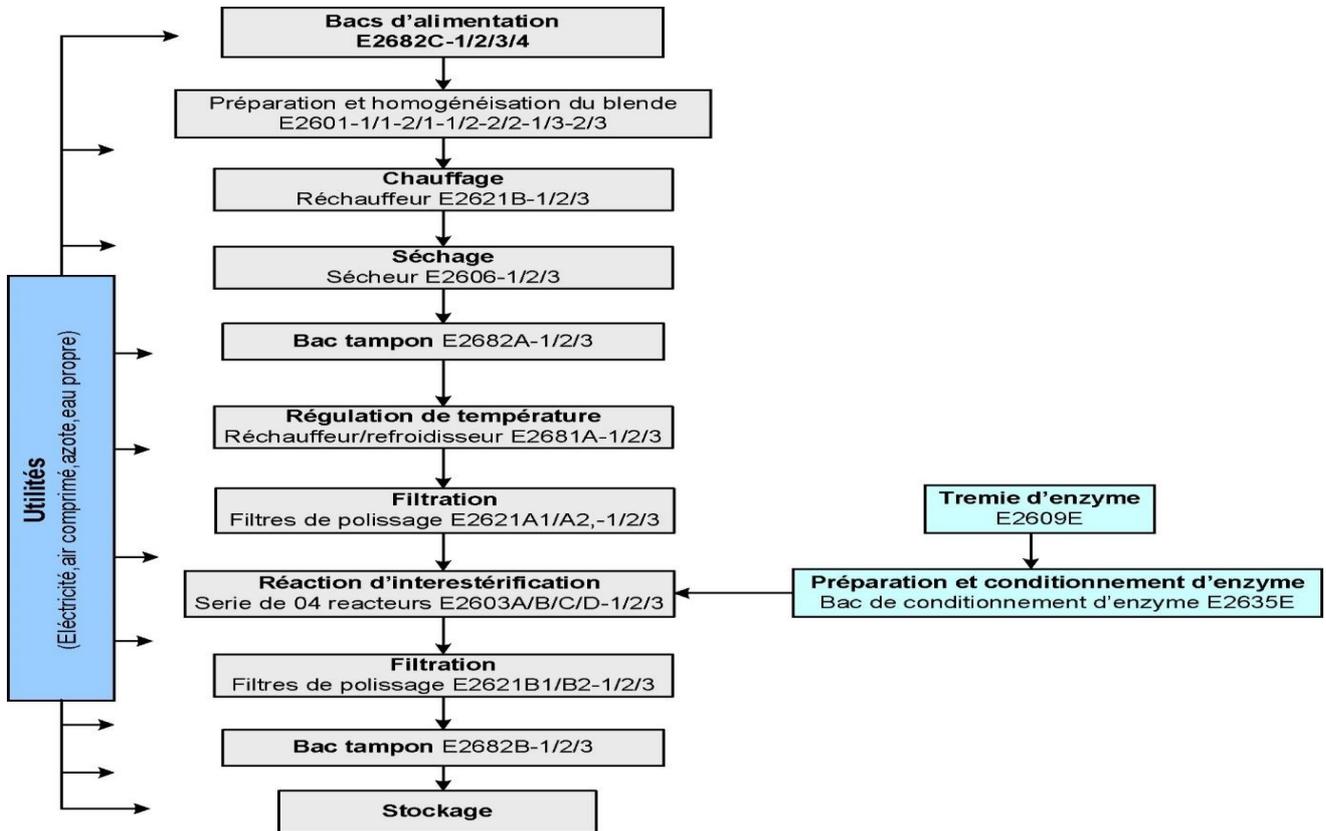


Figure 8 : Schéma du procédé (Desmet ballestrat, 2014).

5-1--Enzyme (lipase TL IM)

L'interestérification enzymatique est effectuée à l'aide d'enzymes, principalement la lipase TL IM immobilisée sur des granulats siliceux poreux. Le diamètre des granulés varie de 300 à 1000 µm. L'immobilisation de l'enzyme permet de:

- ✓ l'utiliser dans des procédés à lit fixe,
- ✓ la réutiliser pour réaliser de plus grandes économies sur les procédés,
- ✓ la stabiliser,
- ✓ Eviter qu'elle ne se retrouve dans le produit fini.

La stabilité physique des particules de lipase TLIM est très bonne. Les particules ne sont pas déformées pendant l'opération (Aguedo et Destainet *al.*, 2007).

Le système de l'interestérification enzymatique doit contenir une faible quantité d'eau. Cette eau est nécessaire pour le catalyseur d'enzyme afin de maintenir un état hydraté actif. La lipase TLIM contient jusqu'à 6% d'eau, ce qui est suffisant pour l'activité de la lipase, le produit peut être déshydraté jusqu'à des niveaux d'humidité très faibles. Les particules de lipase TLIM sont physiquement stables uniquement dans les systèmes non aqueux, c'est pourquoi la lipase TLIM sec ne doit en aucun cas entrer en contact avec de l'eau (Alloue, 2008).

5-2-Caractéristiques de l'enzyme (Lipase LT IM)

- Producteur : NOVOZYME,
- Site : Sn1, Sn3 Spécifique,
- Densité : 1,8 g/ml,
- Type : Lipase immobilisée sur la silice granulée et issue de *Theromyces Lanuginosus*,
- Température optimale : 70 °C,
- Productivité : 2500 Kg huile/Kg d'enzyme,
- Granulométrie : 300 - 1000 μm (Figure 9)

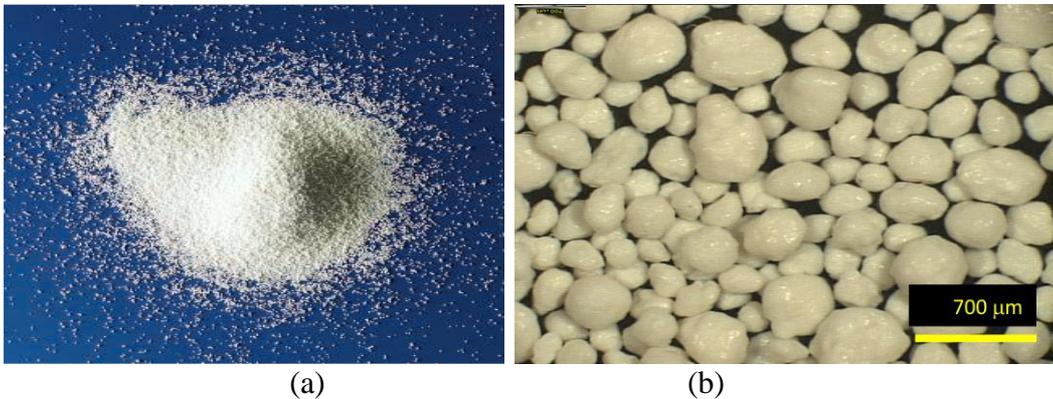


Figure 9 : Photos de la lipase LT IM fraîche (a), et sous microscope (b)

5-3-Mécanismes de la lipase

La lipase TLIM intervient spécifiquement dans les positions (Sn1 et Sn3) (Figure 10 et 11) du triglycéride et procède à une recombinaison des acides gras dans ces positions (figure 12) (Novozyme, 2008).

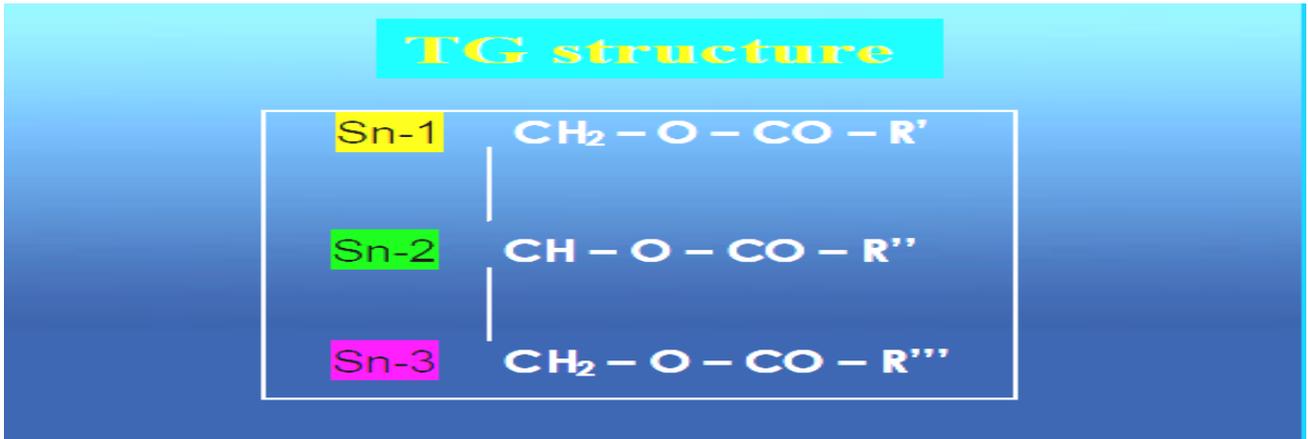


Figure 10 : Schéma des positions d'hydrolyse sur un triglycéride (Danthine, 2007).

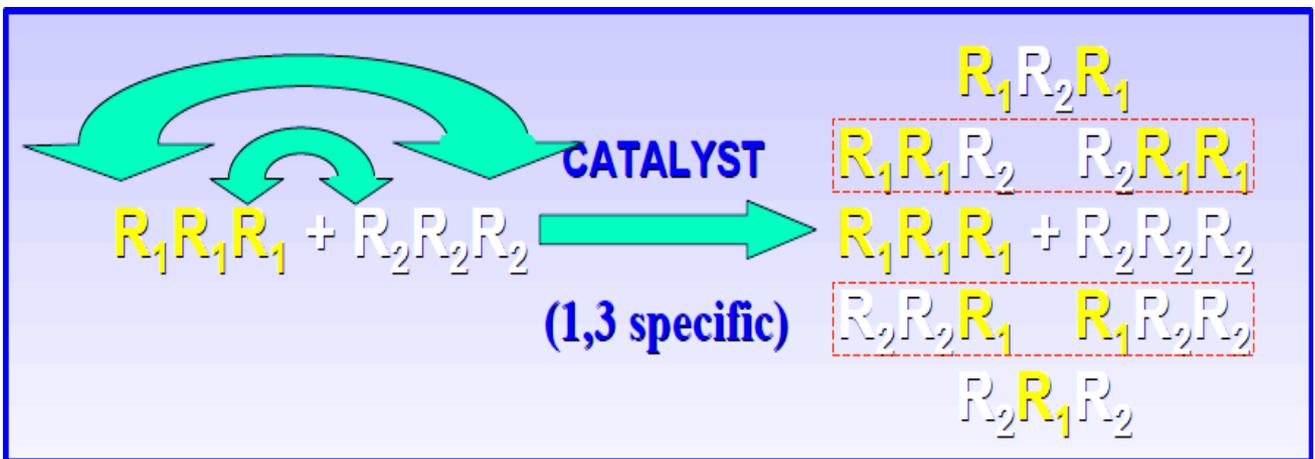


Figure 11 : Sites d'action de la lipase LT IM (Sifi et al., 2005).

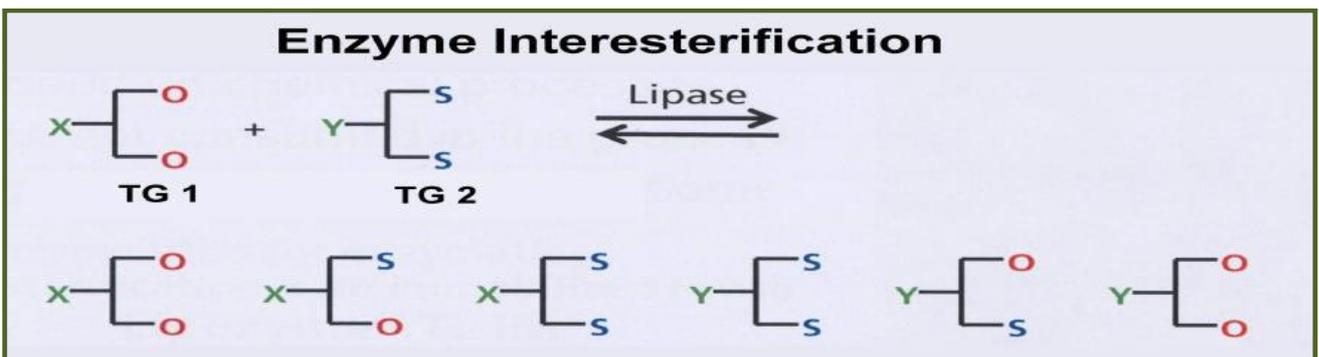


Figure 12 : Mécanismes d'action de la lipase LT IM (Danthine, 2007).

L'enzyme est emballée soit : (Figure13)

- * Les récipients de 20 kg sont délivrés dans les centenaires en PVC
- *Les Big Bag en polypropylène 250kg et 300kg
- *récipients de 0,1kg



Figure13 : types de conditionnement d'enzymes (Novozyme, 2008)

5-4--Procès de fabrication d'une huile interestérifiée

L'interestérisation enzymatique peut être effectuée soit en procédé discontinu (par lot) ou en continu.

Dans un procédé par lot, l'enzyme est mélangée à l'huile et conservée dans une cuve pendant une période suffisamment longue pour obtenir le degré de conversion souhaité. L'enzyme est séparée de l'huile par une sédimentation ou une filtration (pelletier et lortie, 2008).

Dans un procédé continu, l'enzyme est retenue dans une colonne à garnissage et l'huile passe à travers celle-ci à un débit contrôlé, le temps de séjour est utilisé pour contrôler le degré de conversion. La stratégie de fonctionnement courante consiste à maintenir un degré d'interestérisation constant (Nuzul et al., 2007).

Le procédé continu d'interestérisation enzymatique inclut les étapes suivantes :

5-4-1-Préparation du blend

* Un mélange (Soft stéarine et coprah) pour l'équivalent soja hydrogéné

*Un mélange (Hard stéarine et coprah) pour l'équivalent palme hydrogéné.

L'huile est amenée depuis les cuves de stockage d'huile dans le bac de préparation (Novozyme, 2014)

5-4-2-Séchage de l'huile

L'huile est préchauffée avant d'atteindre le sécheur, l'huiles (blend) de 50°C est chauffé à environ 89°C dans le réchauffeur d'huile/huile (l'huile chauffé a la sortie du sécheur entre en contact via l'économiseur avec le blend qui se dirige vers le sécheur l'un gaine en température tandis que l'autre perd un peu de sa chaleur).Elle est ensuite à nouveau chauffée jusqu'à la température de déshydratation de 110°C dans le réchauffeur d'huile avec de la vapeur. Sous l'action de la dépression et de la température élevée de l'huile (110°C), l'humidité s'évapore de l'huile. Avant d'entrer dans les réacteurs, l'huile déshydratée est envoyée dans la cuve tampon d'huile déshydratée (Desmet ballestrat, 2014)

5-4-3-Refroidissement de l'huile dans le refroidisseur/réchauffeur d'huile de sécurité

Lors que la cuve tampon d'huile déshydratée contient suffisamment d'huile selon le niveau mesuré, la vanne de drainage s'ouvre et la pompe d'alimentation en huile du réacteur démarre. Pendant le pompage de l'huile, la vanne d'eau chaude ou la vanne d'eau froide de l'échangeur sont ouvertes en fonction de la température d'huile à la sortie de l'échangeur, Cela permet d'atteindre la température souhaitée de l'huile (environ 70°C) qui est pompée vers les réacteurs (**Desmet ballestrat, 2014**)

5-4-4-Filtration de l'huile entrante dans le filtre à sac de sécurité

Avant d'entrer dans les réacteurs d'inter estérification, l'huile est filtrée dans le filtre à sac de sécurité dans lequel sont emprisonnées les éventuelles impuretés présentes dans l'huile entrante (**Desmet ballestrat, 2014**)

5-4-5-Interesterification enzymatique de l'huile dans les réacteurs

La section d'interestérification enzymatique continue est composée de 4 réacteurs, la température de l'huile dans les réacteurs est maintenue à 70°C environ par l'eau de recirculation contenue dans les doubles enveloppes et par l'ajustement permanent de la température de l'eau. Cette température est mesurée par une sonde de température qui est installée dans le circuit d'eau des réacteurs. Les réacteurs sont conçus pour un fonctionnement à flux vertical. L'huile pompée est répartie également sur le lit d'enzyme via un chapeau chinois (**Annexe I, Figure 28**). L'huile interestérifiée sort du réacteur par la partie inférieure. Un regard de contrôle, un contacteur de niveau et une vanne d'échantillonnage sont installés à la sortie de chaque réacteur. Les 4 réacteurs fonctionnent en série et l'enzyme se trouvant dans les réacteurs au âge différent, l'enzyme la plus ancienne, avec l'activité la plus faible, se trouve dans le premier réacteur et entre en contact avec l'huile en premier, l'enzyme fraîche, avec l'activité la plus élevée, se trouve dans le dernier réacteur et entre en contact avec l'huile en dernier. La température du lit d'enzyme ne doit pas être inférieure à la température de l'huile constituant le blend pour éviter une solidification non souhaitée de l'huile dans le réacteur. Les changements brutaux de débit peuvent avoir une incidence négative sur le lit garni d'enzyme. Par conséquent, le débit doit être augmenté progressivement jusqu'au débit souhaité. (**Desmet ballestrat, 2014**)

Le prélèvement d'échantillons à intervalles réguliers, afin de connaître la conversion obtenue, est une méthode courante pour régler le débit. Une fois la conversion connue, le débit peut être ajusté en fonction des connaissances antérieures sur la réaction cinétique et du degré de conversion observé. Pour cette approche, il est crucial de connaître un paramètre de bonne qualité qui puisse être

mesuré en vue de quantifier le degré d'interestérification (**Novozyme,2014**)

La teneur en matières grasses solides et le point de fusion sont généralement utilisés. Il suffit normalement de mesurer la conversion et de régler le débit une fois par jour. Le degré d'interestérification (DI) à la sortie du dernier réacteur doit être de 100% (interestérification complète). Si le DI après le dernier réacteur est <100%, le débit d'huile doit être réduit. Si le DI à la sortie du 3^{ème} réacteur sur la série de 4 réacteurs est de 100%, le débit d'huile doit être augmenté afin d'obtenir une interestérification à 100% à la sortie du 4^{ème} réacteur. Si, à la sortie du 1^{er} réacteur de la série, la conversion est à 0%, cela implique que l'enzyme est épuisée (**Desmet ballestrat, 2014**)

L'enzyme usagée qui se trouve dans le premier réacteur (l'enzyme la plus ancienne) est déchargée. Le réacteur est rechargé avec de l'enzyme fraîche et ajouté à la série de réacteurs en dernière position. Ainsi, la position de tous les réacteurs restants est avancée d'un rang(**Kock et al., 2008**).

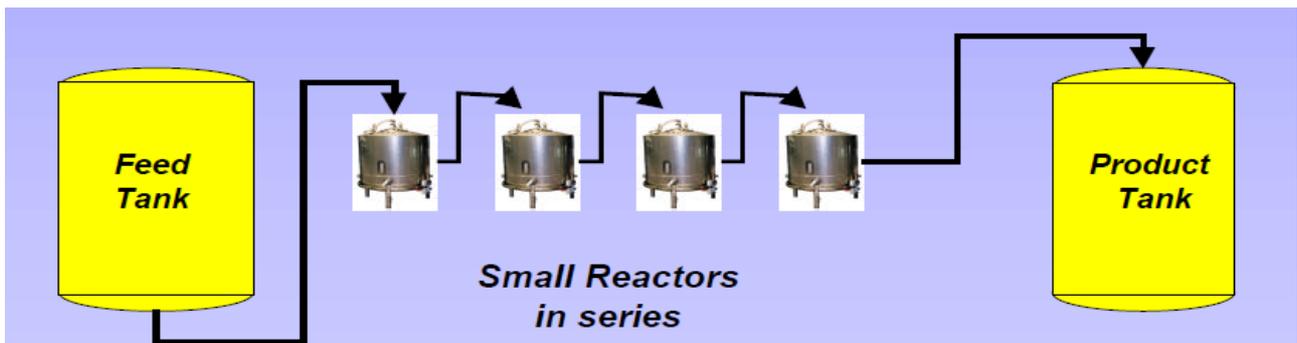


Figure14 : schéma de l'étape réaction

5-4-6-Filtration de l'huile inter-estérifiée dans le filtre de finissage à sac

Avant d'entrer dans la cuve d'huile inter-estérifiée, l'huile est filtrée à travers le filtre de finissage dans lequel sont emprisonnées les particules d'enzyme restantes:(**Novozyme, 2014**)

5-4-7-Tamponnage de l'huile inter-estérifiée

Avant d'entrer dans la cuve de stockage, l'huile interestérifiée peut être tamponnée pendant 1h environ (réalisation des analyses) avant d'être envoyée vers le stockage. :(**Novozyme, 2014**)

CHAPITRES II les traitements de transformation des huiles

Partie Expérimentale

Chapitre III

Matériel & Méthodes

Chapitre III : matériel et méthodes

Afin d'assurer un bon déroulement des étapes de fabrication de l'huile interésterifié et d'avoir une huile de bonne qualité répondant aux normes attendues par la margarinerie de Cevital pour la formulation de ces recettes, plusieurs analyses physico-chimiques ont été effectuées.

1-Analyses physico-chimiques effectuées pour les huiles interésterifiées

les différentes analyses physico-chimiques effectuées pour le contrôle de la qualité de l'huile interésterifiée sont regroupées dans le **Tableau 2**

Tableau 2: Analyses physico-chimiques effectuées à l'huile aux différentes étapes du processus

Les étapes	Types d'analyses
Blend (les mélanges d'huiles)	Acidité, humidité, couleur, points de fusion, taux de solide(SFC)
Huile séchée	Humidité.
Huile interésterifiée	Acidité, couleur, points de fusion, taux de solide(SFC)

2-Détermination de l'humidité

2-1-Definition

L'humidité est la perte en masse qu'un échantillon de l'huile subira après chauffage à $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ exprimée en pourcentage massique.

2-2-Principe

Le principe est basé sur la détermination de poids d'une prise d'essai avant et après séchage à l'étuve à une température de $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une durée de temps deux heures.

2-3-Mode opératoire

Peser environ 20g de l'échantillon d'huile dans une capsule préalablement séchée puis peser, chauffer la capsule contenant la prise d'essai dans l'étuve pendant deux heures à une température de $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ puis refroidir dans un dessiccateur et peser le poids d'huile.

2-4-Expression des résultats

La teneur en humidité de l'huile est calculée en pourcentage(%) à l'aide de la formule suivante en

$$\text{Humidité (\%)} = (\text{Pe} - \text{Pf} / \text{Pe} - \text{Po}) \times 100$$

Pe : Masse du cristalliseur et de la prise d'essai avant le chauffage (g) ;

Pf : Masse du cristalliseur et de la prise d'essai après le chauffage (g) ;

Po : Masse du cristalliseur vide (g) (ISO 662, 1998) .

3-Détermination de l'acidité

3-1-Definition

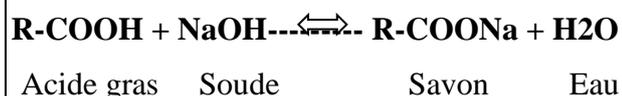
l'acidité est le pourcentage d'acide gras libres dans la matière grasse (huile), elle est exprimée en pourcentage d'acide oléique ou palmitique.

3-2-Mode opératoire

Dissolution de 10 g d'huile dans 75 ml d'alcool éthylique neutralisé en présence de phénolphthaléine (indicateur coloré) jusqu'à coloration rose, puis chauffer et agiter le mélange pendant quelques secondes.

3-3-Principe

Les acides gras sont titrés à l'aide d'une solution de soude (0,1 N) jusqu'à décoloration complète du mélange,est formation du savon et une molécule d'eau comme le montre la réaction suivante .



3-4-Expression des résultats

$$\text{Acidité \%} = M \times N \times V_{\text{NaOH}} / p \times 10.$$

M : Masse molaire d'acide oléique = 282g/mol

N : Normalité de NaOH à 0.1N

P : Poids de la prise d'essai.

V_{NaOH} : Volume de NaOH utilisé pour le titrage en mL.

Donc on aura :

$$\text{Acidité \%} = 0,282 \times V_{\text{NaOH}}$$

(ISO 660, 1996) .

4-Détermination de la couleur**4-1-Définition**

La couleur d'un aliment, une des propriétés organoleptiques de celui-ci, joue un rôle important dans l'évaluation de sa qualité. La couleur d'un aliment est souvent liée à sa maturité, à la mise en œuvre approprié ou défectueuse d'un traitement technologique, à de mauvaise condition d'entreposage ou à un début de détérioration.

Pour la détermination de la couleur un colorimètre électronique « Lovibond » à été utilisé. l'échantillon d'huile à analyser est versé dans une cellule en verre de cinq pouces et 1/4 (12.7Cm).

Expression des résultats:

La valeur de la couleur est lue directement sur un colorimètre Lovibond(PFX-i, Serie N° 103218, royaume unis) (**Figure 15**)

Les résultats sont exprimés en unités jaune (J) et rouge(R) (**ISO 15305 , 1998**).



Figureur 15 : Photo d'un colorimètre Lovibond (PFX-i, Serie N°103218, royaume unis)

5-Détermination de point de fusion**5-1-Définition**

Il représente la température à laquelle une matière grasse passe de l'état solide à l'état liquide sous l'effet de la chaleur (**Trémolières et al., 1980**).

5-2-Principe

Le point de fusion est la température à laquelle une matière grasse solidifiée dans un tube capillaire se ramollit jusqu'à tel point qu'elle remonte dans le tube(**Ribeiro et al ., 2009**).

5-3-Mode opératoire

Introduire dans trois tubes capillaires en verre de l'huile à une hauteur de 1 cm, puis les refroidir au réfrigérateur pendant une période de 8 à 10 min.Ensuite les trois tubes

capillaires ont été fixés avec une pince en bois, ces derniers ont été immergés dans un bécher contenant de l'eau osmosée, le milieu est chauffé lentement à raison de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans un bain marie ou plaque chauffante (**Figure 16**). Observer attentivement et noter la température à laquelle l'huile commence à remonter dans les tubes.

5-4-Expression des résultats

La température à laquelle l'huile commence à remonter dans les tubes correspond au point de fusion de l'huile. Ce dernier est exprimé en $^{\circ}\text{C}$ (**ISO 6321, 2002**).



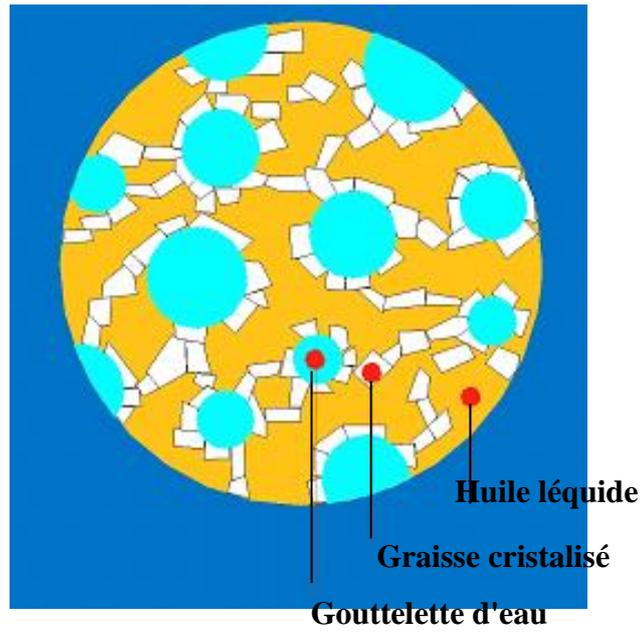
Figureur 16 :Bain marié et dispositif pour analyse de point de fusion

6-Détermination du taux de solide par RMN (teneur en corps gras solide)

6-1-Définition

Le taux de solide est également appelé indice de fermeté, c'est une mesure du pourcentage en masse du corps gras à l'état solide à une température spécifique (**Chene, 2006**).

La teneur en solide d'une phase grasse constitue un élément important pour la connaissance des propriétés rhéologiques d'une graisse. La détermination de la teneur en corps gras solides est effectuée à l'aide d'un spectromètre de résonance magnétique nucléaire RMN (minispec mq 20, Allemagne) (**Figure 18**) (**Ollé, 2002**).



Figureur 17 :Représentation de huile sous microscope (Dahthine,2007).



Figure 18: Photo d'un spectromètre à résonance magnétique nucléaire (RMN) (minispec mq 20, allmagne).

6-2-Principe

L'échantillon chauffé et stabilisé à la température de mesure, les températures de mesure sont : 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40°C.

Après équilibrage électromagnétique du spectromètre RMN, le champ magnétique généré par ce dernier agit sur les spins des atomes de la partie liquide de l'huile uniquement, les corps gras solides sont calculés en référence à un échantillon étalon constitué entièrement de corps gras liquides (Ling-Zhi et al., 2009).

6-3-Mode opératoire

La méthode consiste à faire préparer des tubes d'échantillons d'huiles bien mélangés après avoir fait fondre l'huile. Ces tubes doivent être remplis à hauteur de 3cm ensuite essuyés. Après, on procède à des incubations : 15 min à 100°C, 5 min à 60°C, 60 min à 0°C, 30 min à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 °C en faisant la lecture à chaque température testée, l'appareil doit être étalonné avec un corps gras identique à celui que l'on veut doser (Ollé, 2002).

Les résultats sont donnés directement par l'appareil en pourcentage de solides (Figure 19).

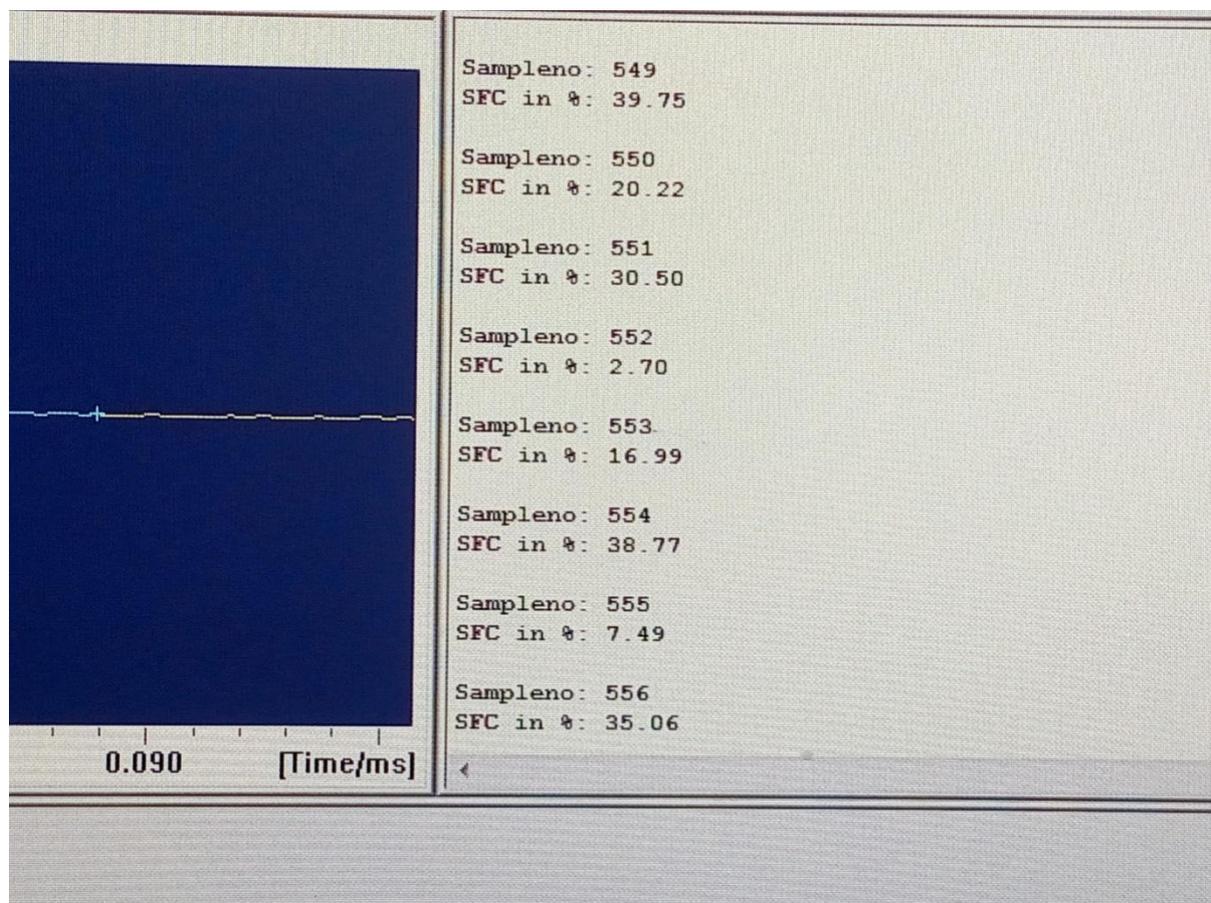


Figure 19 : Resultats SFC obtenu avec le RMN

Chapitre IV

Résultats & Discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

1. Analyses physico-chimiques effectuées pour les huiles interestérifiées formulée par l'entreprise Cévital et les six mélanges préparés.

1-1-Teneur en humidité

Selon la norme **ISO 662, (1998)** l'humidité de l'huile raffinée à une valeur maximale de 0,2% par contre, Pour les huiles destinées à être interestérifiées ont une humidité maximale de 0,1% (norme novozyne 0,1%).

Les résultats des tests d'humidité des différents huiles utilisées sont regroupés dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Résultats d'analyses d'humidité :

Type d'huiles	Humidité(%)
Soft stéarine	0,02
Hard stéarine	0,02
coprah	0,01
Mélange équivalent soja hydrogéné (séché)	néant
Mélange équivalent palme hydrogéné (séché)	néant

Les trois huiles végétales soft stéarine, hard stéarine et le coprah possèdent un pourcentage d'humidité inférieur à 0,1% (**Tableau 3**). Donc l'humidité obtenue répond à la norme.

Etant donné que les huiles utilisées pour la fabrication de l'huile interestirifiée sont des huiles issues du raffinage et ayant subi tous les traitements (décoloration et désodorisation). Cela implique que l'humidité de l'huile obtenue repend aux normes en termes d'humidité (**Denis, 1998**).

La quantité d'eau du milieu est un élément nécessaire pour l'activation de l'enzyme LTIM, dans le but d'avoir une meilleure réaction d'hydrolyse. L'hydrolyse augmente progressivement avec l'augmentation de l'activité d'eau du milieu (**Shangde, 2018**).

Dans les réactions d'estérification à l'aide de biocatalyseurs, l'eau est un produit de la réaction. A partir d'une certaine teneur, elle affecte l'équilibre de la réaction entraînant la réaction inverse : l'hydrolyse (Mireille, 2008).

1-2- Teneur en acidité

Les normes d'acidités des huiles raffinées est de 0.14% max (NE).

Pour les huiles destinées à être interestérifiées (norme novozyme 0.1%)

Les résultats d'acidité des échantillons étudiés sont regroupés dans les **Tableaux 4 et 5** :

➤ Equivalents soja hydrogéné :

Tableau 4 : Résultats d'analyse de l'acidité pour l'équivalent soja hydrogéné

Types d'huiles	Acidité (%)	Norme
Soft stéarine	0,08	0,1
Coprah	0,02	0,1
Blend 1(mélange: coprah+ soft.stearine)	0,05	0,1
Equivalent soja hydrogéné	0,22	0,3 max

➤ Equivalents palme hydrogéné :

Tableau 5 : Résultats d'analyse de l'acidité pour l'équivalent palme hydrogéné

Types d'huiles	Acidité (%)	Norme
Hard stéarine	0,1	0,1
Coprah	0,02	0,1
Blend 2(mélange : coprah+hard stéarine)	0,06	0,1
Equivalent palme hydrogéné	0,28	0,3 max

On faisant une comparaison au mélange de départ on remarque une nette augmentation de l'acidité du produit interestérifié ; et cela correspond à une augmentation de taux d'acide gras libre dans le produit, qui est due au fait que au cours des réarrangement des acides gras

sur le glycérol il y a une partie minimale d'acide gras qui ne se recombine pas et reste libre dans l'huile.

Dans le cas où le taux d'acidité généré par la réaction d'interstérification est supérieur à la norme, cela implique qu'une phase humide ou un mauvais séchage de l'huile de départ.

Les glycérides étant des esters sont facilement hydrolysables par voie chimique ou enzymatique. L'hydrolyse nous donne un mélange d'acides gras libres, de glycérol, de mono ou diesters de glycérol (Mireill, 2008).

C'est pour cette raison que les huiles interstérifiées nécessitent une désodorisation avant d'être utilisées dans les différentes formulations de la margarinerie.

La désodorisation est la dernière étape importante du processus de raffinage des huiles, en plus de l'élimination des aldéhydes et des cétones responsables des mauvaises odeurs des huiles, elle élimine les acides gras libres par distillation. C'est un processus de distillation à vide à haute température, qui est réalisé avec entrainement de vapeur d'eau (Graciani, 1999).

Les acides gras et les autres composés volatiles sortent du désodorisateur et passe à travers un condensateur refroidie par des serpentins d'eau et par douche d'acides gras, ils se condensent et passe à un autres réservoir (Denis, 1982).

1-3-Couleur :

La couleur des huiles est exprimée par les deux couleurs jaune (J) et rouge (R). Selon la norme ISO15305, (1998) la couleur pour les huiles raffinées est de J=30, et R=3.

Les résultats de couleurs des huiles sont regroupés dans les **Tableaux 6 et 7**

➤ Equivalent soja hydrogéné

Tableau 6 : résultats de couleurs de l'équivalent soja hydrogéné

Huile/ Couleur	Jaune	Rouge
Coprah	15	1,5
Soft stéarine	25	3
Blend 1 (mélange coprah+Soft.stearine)	24	2,1
Equivalent soja hydrogéné	23,8	2,2

D'après les résultats obtenus dans le **Tableau 6**, on constate que le Blend1 utilisé pour la fabrication de l'équivalent soja hydrogéné formulé par l'entreprise cévital possède une couleur jaune (24) et rouge (2,1) très proche à celle de l'équivalent soja hydrogéné. La soft stéarine possède une couleur jaune supérieure à celle du coprah. Par ailleurs, la couleur rouge de la soft stéarine est deux fois supérieure à celle du coprah.

➤ **Equivalent palme hydrogéné :**

Tableau 7 : Résultats de couleurs de l'équivalent palme hydrogéné

Huile/ Couleur	Jaune	Rouge
coprah	15	1,5
Hard stéarine	25	3
Blend 2 (mélange coprah+hard stéarine)	24	2,4
Equivalent palme hydrogéné	22,9	2,3

Le Blend 2 formulé par Cevital possède une couleur jaune qui est de 24, elle est légèrement supérieure à celle de l'équivalent palme hydrogéné. La couleur de la hard stéarine est supérieure à celle du coprah et de l'équivalent palme hydrogéné (**Tableau 7**).

Les composés qui affectent l'apparence de l'huile sont les caroténoïdes qui donnent la couleur jaune-rouge et la chlorophylle qui donne la couleur verdâtre. Ces pigments peuvent être éliminés au cours des traitements de raffinage des huiles (**Enrique, 1999**).

La couleur de produit fini n'a pas vraiment subi de changement (jaune et rouge) après que le mélange d'huile a subi une inter estérification.

Parmi les effets positifs de la qualité de l'huile interestérifiée, nous retiendrons un meilleur maintien du taux de tocophérols, moins de diglycérides formés et peu de variation de couleur (**kock et al ., 2008**).

Le tableau suivant regroupe le profil en acides gras des huiles utilisées dans la formulation des mélanges étudiés.

Tableau 8 : Profil en acide gras des huiles étudiées (A.O.C.S)

Huiles/AG%	C _{8.0}	C _{10.0}	C _{12.0}	C _{14.0}	C _{16.0}	C _{18.0}	C _{18.1}	C _{18.2}	C _{20.0}
Hard stéarine	/	/	/	1-2	62-74	4-6	23-36	5-10	0.4 max
Soft stéarine	/	/	/	1-2	48-64	4-6	15-26	3-10	0.4 max
coprah	/	/	45-48	15-18	7-9	2-3	5-7	1-2	/
Equivalent soja Hydrogéné	0.8-1	0.7-1	10-13	4-6	40-42	8-9	21-25	6-10	0.3 max
Equivalent palme Hydrogéné			2-3	1-3	59-71	3-6	22-35	4-10	0.3 max

1-4-Point de fusion

Selon la norme **ISO 6321, (2002)** le point de fusion de l’huile raffinée est donné au niveau du **Tableau 9**.

Tableau 9 : Normes des points de fusion des huiles utilisés

Types d’huiles	Points de fusion (°C)
coprah	23-25
Soft stéarine	46-48
Hard stéarine	53-55
Equivalent soja hydrogéné	38-42
Equivalent palme hydrogéné	49-53

La notion de point de fusion fournit une indication plus restrictive. Elle ne donne que l’information de la température de fusion totale des triglycérides. Son intérêt principale sera d’apprécier le fondre du mélange utilisée (**Laventurier, 2013**).

Les résultats des points de fusion des huiles végétales utilisées (coprah, soft stéarine et hard stéarine) pour la fabrication de l'équivalent soja et palme hydrogénées sont regroupés dans le **Tableau 10 et 11**.

Tableau 10 : Points de fusion des huiles utilisées pour la formulation de l'équivalent soja hydrogéné

Types d'huiles	Points de fusion (°C)
Soft stéarine	46
Coprah	24
Blend 1 (mélange :coprah+Soft stéarine)	44
Equivalent soja hydrogéné	39.5

Tableau 11 : Points de fusion des huiles utilisées pour la formulation de l'équivalent palme hydrogéné

Types d'huiles	Points de fusion (°C)
Hard stéarine	55.5
Coprah	24
Blend 2 (mélange :(coprah+hard stéarine)	53.5
Equivalent palme hydrogéné	50

D'après les résultats obtenus on constate que la hard stéarine (55.5°C) possède un point de fusion supérieur à celui de la soft stéarine (46°C).

La richesse de la hard stéarine en acide gras C_{16.0} (62-74%) lui confère un point de fusion élevé (53-55°C) comparable à la soft stéarine(46-48°C) dont la composition en C₁₆(48-64%) est moins, plus l'huile est riche en acides gras saturé plus son point de fusion est élevé.

La richesse de l'huile de coprah en C₁₂ (45-48%) dont la chaîne est courte avec un poids moléculaire faible lui confère un point de fusion plutôt bas qui est de (23-25°C).

Les équivalents du soja hydrogéné et du palme hydrogéné possèdent des points de fusion inférieurs à leurs mélanges de départ.

L'inter estérification réduit le point de fusion de l'huile grâce à l'ajout de l'huile de coprah au mélange, qui est riche en acide laurique C12 (40-50%) contenant des chaînes de carbone très courtes.

L'huile de coprah connue pour son faibles poids moléculaires due à leurs acides gras a courte chaîne qui joue un rôle dans la chute du point de fusion (**Manuel, 1999**).

Plus les acides gras sont insaturés et/ou à chaînes courtes, plus leur point de fusion est bas. Le comportement à la température d'un corps gras dépend donc de son profil en acides gras (**Chene, 2006**).

1-5-Détermination du taux de solide par RMN (teneur en corps gras solides)

Les teneurs en corps gras solides (SFC) des huiles utilisées pour la formulation sont regroupés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12 : Teneurs en SFC des huiles utilisées

Huiles/T°C	5	10	15	20	25	30	35	40
Coprah	82.4	76.9	63	31.9	5.2	1.8	/	/
Soft stéarine	78	77.1	70.3	56.1	45.9	34.5	25	17.5
Hard stéarine	85	82.2	81.8	78.2	70	58.9	52	39.1

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

Selon ISO 8292, (2008) les normes SFC des huiles sont regroupées dans le **Tableau 13**.

Tableau13 : Les normes de SFC des huiles étudiées

Huiles/T°C	5	10	15	20	25	30	35	40
Coprah	83.8±4	77.4±4	63.3±4	33.9±4	6±4	1.9±4	/	/
Soft stéarine	79.4±4	76.6±4	69.5±4	58.2±4	46±4	33.2±4	24.5±4	18±4
Hard stéarine	85.3±4	84.3±4	82.6±4	78±4	69.7±4	59.4±4	51.4±4	38.5±4
Equivalent soja hydrogéné	75±4	72±4	62±4	50±4	35±4	22±4	10±4	2.5±4
Equivalent palme hydrogéné	87.6±4	86.5±4	83.4±4	76.8±4	67.5±4	54.3±4	40.2±4	27.9±4

Les légères différences entre nos résultats et la norme des huiles en termes de SFC résultent :

- Des petites contaminations lors des changements d'huiles au cours du raffinage (mauvais soufflage des filtres ou la non vidange totale des parties coniques des bacs vu que les transmetteurs de niveau se trouvent au-dessous de cette partie (la vidange se fait manuellement)).
- Raffinage de petite quantité dans certains cas due aux urgences de besoin de produit au niveau de la margarinerie (la contamination est plus ressentie quand les quantités raffinées sont petites).
- L'utilisation du même bac pour la hard stéarine et Soft stéarine en fonction du programme de fabrication au niveau de l'unité d'interestérification.

Dans le but d'améliorer les propriétés de fusion des huiles, ils peuvent être interestérifiées avec des huiles et des graisses végétales contenant des acides gras à chaînes courtes. (Karabulut et al., 2004 ; Idris et Dian, 2005).

Les huiles estérifiées sont destinées à entrer dans la formulation des diverses recettes de margarine et la courbe SFC de ses huiles a une influence directe sur le produit.

Pour qu'une graisse soit plastique ; il faut qu'elle contienne deux phases correctement équilibrées, l'une solide et l'autre liquide.

La proportion des deux phases doit être de telle sorte que les particules solides ne s'opposent pas à l'écoulement de la masse sans former une structure cristalline rigide.

le SFC à 5 et 10°C contrôle le comportement à l'étalement du produit (sa facilité à être tartiné à la température du réfrigérateur) en relation avec le procédé et les conditions de fabrication.

A 15 et 20°C le SFC est un facteur important pour le procédé, la dureté du produit final.

A 20 et 25°C, il contrôle la stabilité des produits à la chaleur.

A 30 et 35°C, il joue un rôle dans l'appréciation organoleptique, libération de l'arôme et de la saveur dans la bouche (appréciation orale du produit) (**Linden et Lorient, 1994**).

2-Essais de formulation pour la fabrication des équivalents sojas et palme hydrogénés

Afin de fabriquer des équivalents du soja hydrogéné et palme hydrogéné trois mélanges ont été préparés pour chacun de ces huiles, les résultats seront comparés à la limite supérieure et inférieure de la norme des huiles interestérifiées.

2-1-Fabrication des équivalents sojas hydrogénés

On a les trois recettes suivantes :

*Mélange M1 : (coprah 20% et soft stéarine 80%)

*Mélange M2 : (coprah30% et soft stéarine70%)

*Mélange M3 : (coprah40% et soft stéarine60%)

Les différents résultats d'analyses physico-chimiques des mélanges étudiés utilisés sont regroupés dans le **Tableau 14**.

Tableau 14 : Paramètres physico-chimiques des mélanges étudiés

Mélange/paramètres	Acidité (%)	Humidité (%)	Points fusion (°C)	Couleurs (J/R)
M1	0.28	néant	43	J=22.9, R=2.3
M2	0.22	néant	41	J=22.7, R=2.3
M3	0.20	néant	35	J=21.9, R=2.2

Comme cité auparavant après une estérification l'acidité des huiles augmente tandis que la couleur reste invariable, le point de fusion diminue en fonction de la quantité du coprah dans le mélange (plus la proportion est grande plus le point de fusion diminue).

Les teneurs en solide (SFC) de chaque mélange sont regroupés dans le **Tableau 15** :

Tableau 15 : Les résultats SFC des mélanges M1, M2 et M3

Mélange/T(°C)	5	10	15	20	25	30	35	40
M1	80.6	78.4	69.3	60.3	38.2	27.1	15.5	7.4
M2	74.2	73.8	60.9	48.5	35	21.1	8.9	3.2
M3	68.3	62.2	54	40.9	30.5	15.7	3.1	0

La **Figure 20** regroupe les résultats de la teneur en solides du mélange M1

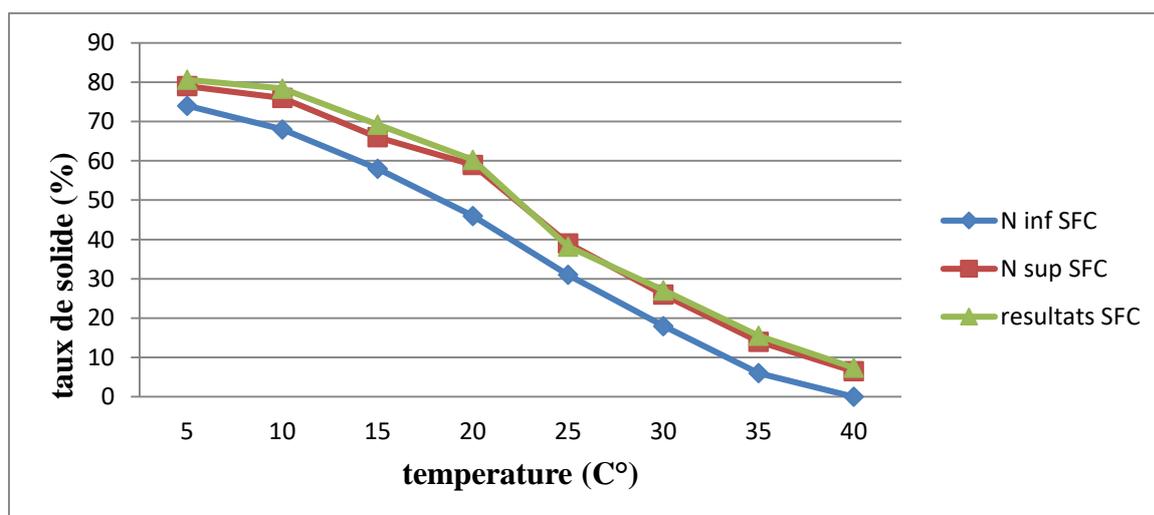


Figure 20 : Résultats de SFC du mélange M1

Pour le mélange M1 on constate que le taux de solide est supérieur à la norme entre (5°C et 20°C), ce qui va influencer le comportement à l'étalement du produit et augmenté la dureté du produit final.

Le taux de solide obtenu à (25°C et 30°C) est conforme à la norme. Par contre, le taux de solide à (35°C et 40°C) est dans la limite supérieure de la norme.

La **Figure 21** regroupe les résultats de la teneur en solide du mélange M2.

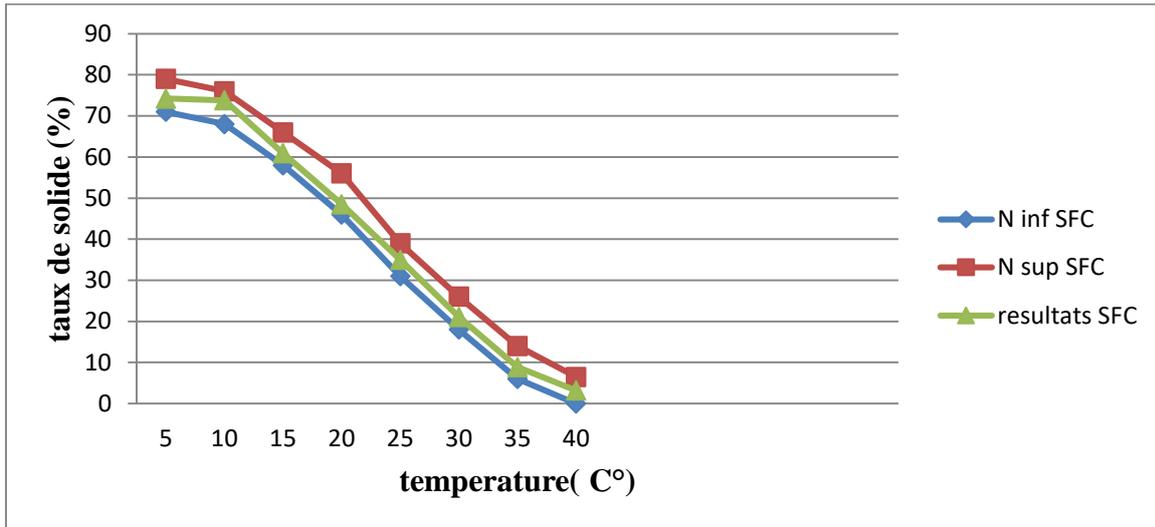


Figure 21 : résultats de SFC du mélange M2

Les résultats du taux de solide obtenus pour le mélange M2 au niveau des différentes températures dépendent à la norme.

La **Figure 22** regroupe les résultats de la teneur en solide du mélange M3.

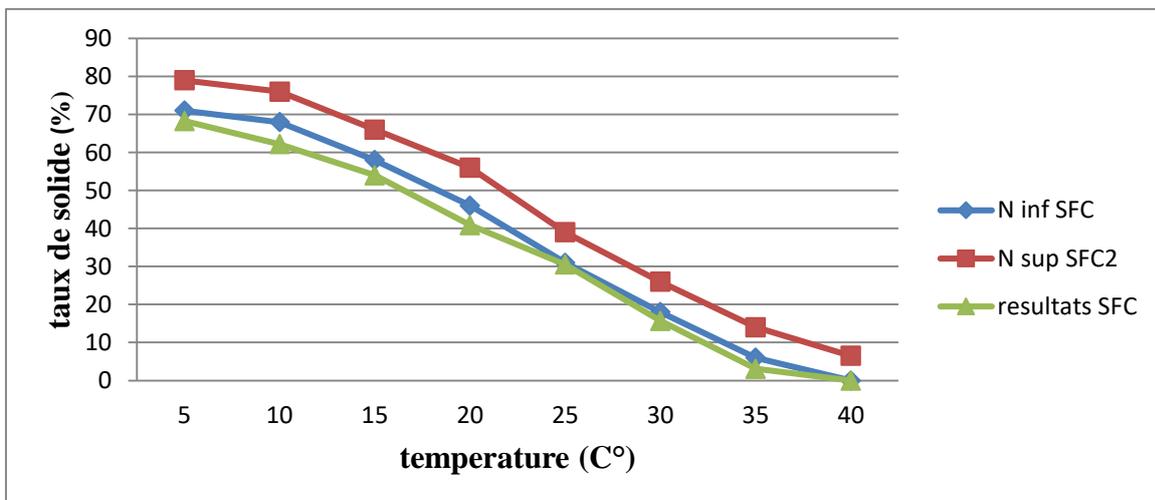


Figure 22 : Résultats de SFC du mélange M3

Les résultats du taux de solide obtenus pour le mélange M3 à différentes températures sont inférieurs à la norme.

2-2-Fabrication des équivalents palme hydrogénés

On a les trois recettes suivantes

*Mélange E1: (coprah 4% et hard stearine96%)

*Mélange E2: (coprah 7% et hard stearine93%)

*Mélange E3: (coprah1 0% et hard stearine90%)

Résultats des différentes analyses physico-chimiques des mélanges E1, E2 et E3 étudiés sont regroupés dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Résultats des tests physico-chimiques des mélanges E1, E2 et E3.

Mélange/paramètres	Acidité (%)	Humidité (%)	Points fusion (°C)	Couleurs (J/R)
E1	0.25	néant	55	J=24.5, R=2.5
E2	0.22	néant	52	J=23.7, R=2.3
E3	0.18	néant	45	J=23.2, R=2.2

Comme pour l'équivalent soja hydrogéné après une estérification l'acidité des huiles augmente tandis que la couleur reste invariable, le point de fusion diminue en fonction de la quantité du coprah dans le mélange (plus la proportion est grande plus le point de fusion diminue).

Les teneurs en solide (SFC) de chaque mélange étudiés (E1, E2 et E3) sont regroupés dans le **Tableau 17**.

Tableau 17 : Taux de solide obtenus pour les mélanges E1, E2 et E3.

Mélange/T°C	5	10	15	20	25	30	35	40
E1	90.3	89.7	87.5	80.1	70.5	58.7	45.1	35.1
E2	86.9	85.3	83.1	77	66.9	52.9	39.7	29
E3	79.7	77.9	74.2	71.9	59.9	47.2	31.8	19.8

La **Figure 23** regroupe les résultats de la teneur en solide du mélange E1.

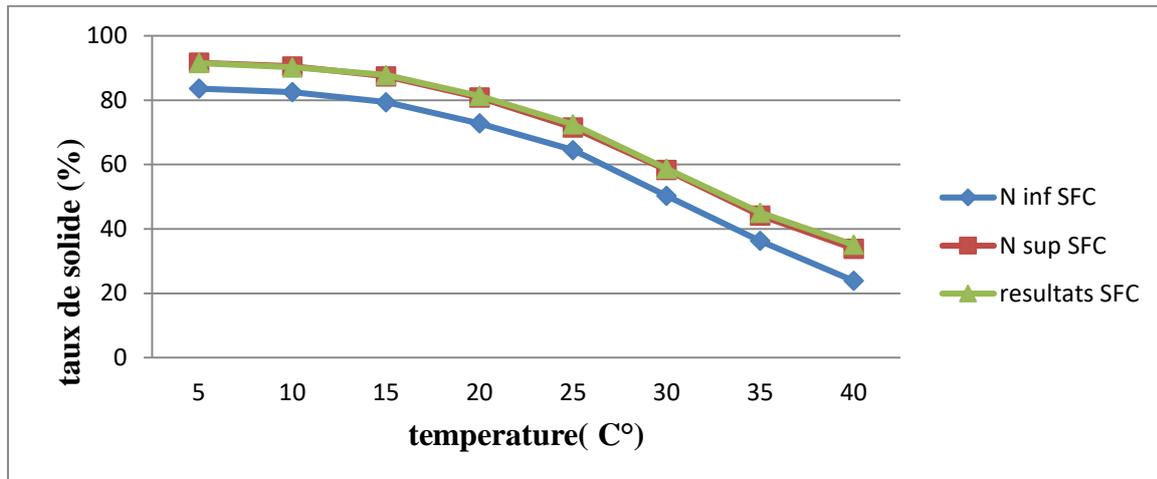


Figure 23 : Résultats de SFC du mélange E1

Les résultats du taux de solide du mélange E1 dont les températures comprises entre (5°C à 30°C) sont dans la limite supérieure de la norme.

Le taux de solide du mélange E1 à 35°C et 40°C sont légèrement supérieur à la limite supérieure de la norme (**Tableau 13**) qui pourra influencer la flaveur et l'appréciation organoleptique du produit final.

La **Figure 24** regroupe les résultats de la teneur en solide du mélange E2.

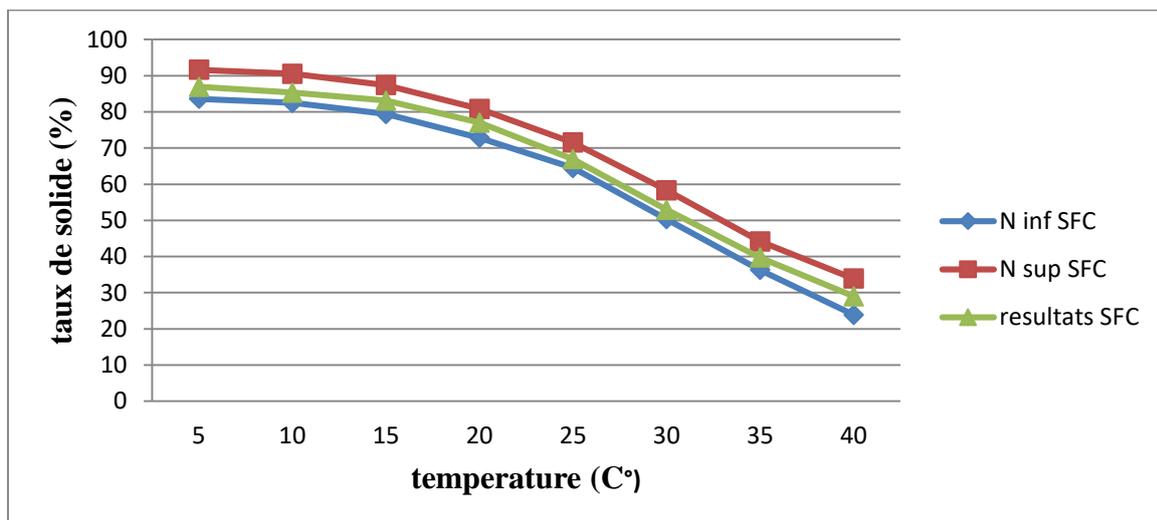


Figure 24 : Résultats de SFC du mélange E2

Les résultats obtenus du taux de solide pour le mélange E2 sont conformes à la norme au niveau de toutes les températures testées.

La **Figure 25** regroupe les résultats de la teneur en solide du mélange E3.

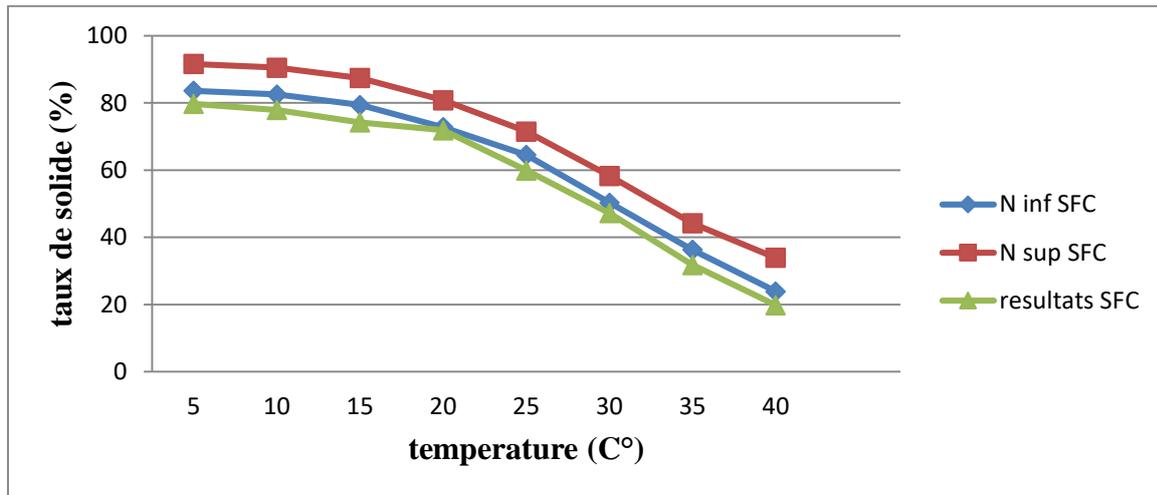


Figure 25 : Résultats de SFC du mélange E3

Le taux de solide pour le mélange E3 est inférieur à la norme dans toutes les températures testées.

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

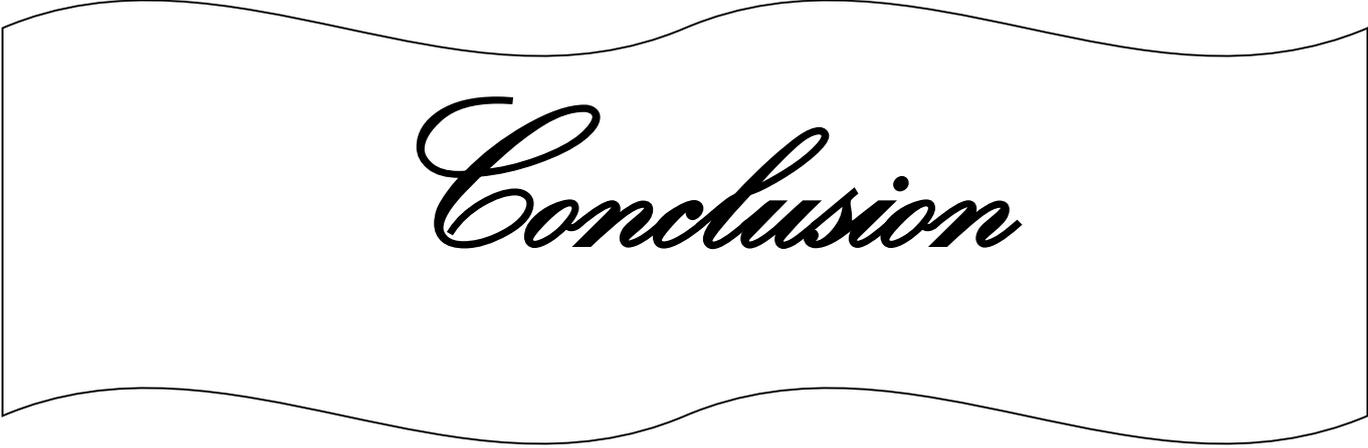
D'après les résultats obtenus le mélange M2 pour l'équivalent soja hydrogéné et le mélange E2 pour l'équivalent du palme hydrogéné ont donné les meilleurs résultats qui se rapprochent le plus de la norme de ces huiles.

Les mélanges E3 et M3 ont donné des résultats très faibles en termes de SFC.

Cependant le mélange E1 et M1 ont donné des résultats qui se rapprochent le plus possible de la limite supérieur de la norme.

La margarine est composée de deux phases (phase grasse et phase aqueuse), la phase grasse est un mélange de différentes huiles dont on peut avoir une marge de manœuvre dans la formulation de la margarine.

Vu que le taux du coprah utilisé (Produit très cher). Cette nouvelle recette E1 et M1 devra être adoptée par la margarinerie en essayant de nouvelles formulation sans porter atteinte à la qualité des margarines.



Conclusion

Conclusion

Les analyses physico-chimiques effectuées sur les huiles interestérifiées (formulations réalisées par l'entreprise Cévital, les six mélanges étudiés) montrent une augmentation de l'acidité après estérification de l'huile et une diminution de point de fusion tout en gardant une couleur stable.

Le mélange M1 composé de 20% de coprah et de 80% de soft stéarine utilisé pour la fabrication de l'équivalent soja hydrogéné et le mélange E1 qui est composé de 4% de coprah de 96% de hard stéarine utilisé pour la fabrication de l'équivalent palme hydrogéné ont donné des résultats qui se rapprochent le plus de la norme supérieure des huiles interestérifiées.

Le mélange M2 composé de 30% de coprah et de 70% de soft stéarine utilisé pour la fabrication de l'équivalent soja hydrogéné et le mélange E2 qui est composé de 7% de coprah et de 93% de hard stéarine utilisé pour la fabrication de l'équivalent palme hydrogéné ont donné les meilleurs résultats en termes de SFC rependant aux normes.

Le mélange M3 composé de 40% de coprah et de 60% de soft stéarine utilisé pour la fabrication de l'équivalent soja hydrogéné et le mélange E3 qui est composé de 10% de coprah de 90% de hard stéarine utilisé pour la fabrication de l'équivalent palme hydrogéné ont donné des résultats très faible en termes de SFC.

L'étude d'optimisation des mélanges destinés à la fabrication de l'équivalent palme et soja hydrogénés montrent que les meilleurs mélanges sont le E2 et le M2. Toute fois, dans le but de réduire le coût de revient de huile interestérifiée qui se répercute sur le coût de la fabrication de la margarine, les mélanges M1 et E1 peuvent être utilisés dans la formulation à condition de ne pas porter atteinte à la qualité du produit final.

A fin de remédier au problème des acides gras trans qui se forment lors de l'hydrogénation des huiles végétales, l'interstirification restera la seule alternative.

La réglementation, seule garante de l'identité des produits, ira-t-elle dans le sens d'interdire ou un degré moins de limité les quantités des huiles trans dans nos produits. Serions-nous plus vigilants en faisant nos courses en lisant bien l'étiquetage des produits ou exigeants plus d'informations si ce n'est pas mentionné. Cela poussera l'industriel à réviser ces positions et de favoriser la santé au détriment du bénéfice.

Références

Bibliographiques

Références Bibliographique

A

AFSSA. (2005). Risques et bénéfices pour la santé des acides gras trans apportés par les aliments. Recommandations, Rapport, 2005, 217pp

Akimoto, K., Sumida, M. (2004). Process for producing fat comprising triglyceride containing highly unsaturated fatty acid. Brevet N° US2004171127.

Alias, C., Linden, G. (1987). Abrégé de biochimie alimentaire. Edition, Masson. Paris, 1987. Page 223-233.

Alloue, W. A. M. (2008). Formulation et immobilisation de la lipase de *Yarrowia lipolytica*. Thèse de Doctorat. Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux, Belgique., 165p. 20 tables, 22fig.

B

Benoit., Lamarche. (2005). Symposium annuel. L'effet des acides gras trans naturels et industriels sur le risque cardiovasculaire 2005, [en ligne]. [http://www.eufic.org/fr/food/page/food 48/483.htm](http://www.eufic.org/fr/food/page/food%2048/483.htm)

Berdeaux, O. P., Juanéda et. Sébédio. J.L. (1998). Analyse des acides gras conjugués et trans après dérivation INRA, Unité de nutrition lipidique, ANALYSIS MAGAZINE, 1998, 26, N°3

C

Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of Fatty Acids. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi. Copyright # 2005 John Wiley & Sons, Inc.

Chene, C. (2006). Les Matières Grasses. Agro Jonction 41 .première partie. ZI-Est Arras-rue jacquart.62217 tilloy les mofflaines. www.adrianor.com.

Cossut, J. (2002). Les corps gras : Entre tradition et modernité. 111 p, projet réalisé dans le cadre de du DESS en QUALIMAPA.2002. Université des sciences et technologie de Lille – Institut agroalimentaire de Lille.

Credoc. (2006). Institut des corps gras centre technique industrielle. 1999, [en ligne]. <http://www.iterg.com> (page consultée le 29/04/2019). ITERG- rue Monge- parc Industriel-f33600 PESSAC Courriel : doc@iterg.com .

Cheftel, J.C., Cheftel., Henri. (1977). Introduction à la biochimie et à la Technologie des aliments. Volume I.

Ed : Tec et Doc Lavoisier, 1977. p (246-264) .

ISBN : 2-85206-827-3.

D

- Denis, J. (1982).** Le raffinage des corps gras. Westhoek & Editions des beffrois 1982.
- Desmet Ballestra,** Desmet technologies et services, Da Vincilaan 2, Bus G1, B-1935 Zaventem, Belgique fax : +32 2 716 11 09 <dgw@desmetgroup.com
- Desmet Ballestra. (2008).** OFI Middle East 2008 Technical and Commercial Conference Hilton Hotel Abu Dhabi, UAE, April 15-16, 2008
- Dilmi, G., Bouras, A. (1998).** Les constituants alimentaires et leurs rapports avec la santé. Edition Dunod. Paris, 1998.ISBN :2.01.1097.
- Diefenbacher, A. (2000).** Graisse comestibles, huiles comestibles et graisse émulsionnées. In : manuel suisse des denrées alimentaires. Suisse, 2000.chapitre I.
- De Kock. W. D. G., Gibon, V. (2008).** Développements récents en matière de raffinage et de modifications : élimination des contaminants dans les huiles alimentaires et réduction du taux d'acides gras trans.

F

- Frenot, M., Vierling, E. (2001).** Biochimie des aliments : diététique du sujet bien portant. 2^{ème} éd. Ed doin, 2001.
- Francois, R. (1974).** Les industries des corps gras : biochimie - extraction -raffinage - nuisances et réglementation. Paris : Lavoisier, 1974. 431 P. ISBN 2 - 88020 - 007 -5. p (32-51), p (283-291).

G

- Gérard, P. (2009).** Les acides gras trans : origine, impact santé, évolution de leur teneur dans les aliments en France au cours des dernières années. Les mises au point de l'IFN 2009
- Gilles, O. (2005).** Biochimie. 1^{ère} édition. Ecole industrielle et commerciale de la ville NAMUR. Mai 2005.
- Graciani, E. (1999).** Processus de raffinage de l'huile de soja In : American soybean Association and institut de la GARSA22-28 septembre 1999 Seville. Chapitre III

H

- Hennen, G. (1999).** 1^{er} cycles : cours et question de révision Biochimie. Edition : Dunod. In : « Additifs et auxiliaires de fabrication dans les I.A.A. ».2^{ème} Edition Tech et Doc Lavoisier. Paris, 1999.page 37.
- Hennen, G. (2001).** Biochimie : cours et question. Ed : Paris, Dunod, 2001.9p.
ISBN : 2-10-005445-7.

BIBLIOGRAPHIE

Hebert, E. (1982). Biochimie cours exercices. Edition méral. Deug PCEM pharmacie. ISBN:2-86602-00-0.

I

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

ISO Norme Internationale. (1996). Méthode ISO 660:1996 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de la teneur en Acidité.

ISO Norme Internationale. (1998). Méthode ISO 15305:1998 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de la couleur. Ed : 1.

ISO Norme Internationale. (1998). Méthode ISO 662:1998 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de l'humidité

ISO Norme Internationale. (2002). Méthode ISO 6321:2002 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de points de fusion

ISO Norme Internationale. (2008). Méthode ISO 8292:2008 (F). Corps gras d'origines animale et végétale – détermination de taux de solide.

J

Joelle. P ., Lortie. R. (2008). Les applications industrielles des enzymes. CHM3331 automne 2008.)

K

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

Karleskind A., Wolff J.P. (1992). Manuel des corps gras. Ed : Tech et Doc. 1579p. ISBN 2-85206-6629. Lavoisier 1992

Kramer, J. (2001). Conjugated linoleic acid and octadecenoic acids: Extraction and isolation of lipids. Eur. J. LipidSci. Technol , 2001. ISBN : 103, 594-600.

L

Laventurier, M. (2013). Impacte des formulations de margarine sur le procès en boulangerie et pâtisserie artisanales. Journal of fonctionnalité des huiles.OLC VOL 20.

Ling-Zhi .C., Chin-Ping .T., Kamariah. L.M., Suria, A. (2009) .Physicochemical, Textural and Viscoelastic Properties of Palm Diacylglycerol Bakery Margarine During Storage. Received: 10 January 2009 / Revised: 25 April 2009 / Accepted: 22 May 2009 / Published online: 14 June 2009

BIBLIOGRAPHIE

Linden, G ., Lorient. (1994). Biochimie agro-industrielle. Éditeur : issy-les-Moulineaux (haute de seine) : Masson, 1994.

Lecerf. J. M (2012).Huile de palme aspect nutritionnelle. Service de nutrition - Institut Pasteur de Lille 2012.

M

Morin, O. (2007). Huiles végétales et margarines: évolution de la qualité - Les solutions technologiques à la réduction des acides gras trans, Cah. Nutr.Diet.2007 ; 42(5):247-53.

Manuel, L. C. (1999). Fats and oils characteristics and composition In : American soybean Association and institut de la GARSA 22-28 septembre 1999 Seville. Chapitre II

Mohtadji ., Lamballais.(1989). Les aliments.

Ed : masson, paris, 1989. 95, 96 p.

ISBN : 2224018894.

N

Novozymes .North America, INC ,Franklinton nc-27525,USA

Nuzul. A., Ibrahim1 ., Zheng. G et Xuebing, X. (2007). Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Coconut Oil by a Dual Lipase System

O

Olivier ., Masson. (2002). Biochimie : bases biochimique de la diététique. Ed Lavoisier, 2002. Paris. ISBN : 2 – 7430 – 0502 – 5. 304 p.

Ollé. M ;(2002).Analyses des corps gras. Direction générale de la concurrence, de la consommation et des répressions des fraudes.3(325) :1-15

R

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

Rodriguez. G, Juan R. (1999). Raffinage physique. Institut de la Grasas y Aceites CSIC, In : American soybean Association and institut de la GARSA 22-28 septembre 1999 SEVILLA chapitre 3

S

Sifia, S. H., Ben. R ., Damargi B. (2005). interéstirification de l'huile de palme par une enzyme 1,3-spécifique. a Laboratoire Régional du Nord, Office National de l'Huile, Cité Ezzouhour, Tunis b Département des Ressources Animales, Halieutiques et Industrie Alimentaire, Institut National Agronomique de Tunisie, Tunis, Tunisie (Reçu le 28 Septembre 2004, accepté le 13 Avril 2005)

BIBLIOGRAPHIE

Sébédio JL. (2007). Acides gras trans : nature, origine et impact sur la santé. Cah. Nutr. Diet., 2007 ; 42 (5) :239-245

Shangde. S., jing. G. (2018). Enhanced Ricin oleic acid preparation Using Lipozyme TLIM as a Novel Biocatalyst : Optimized by response surface methodology . Henan University of technology Zhengzhou

Scriben, R. (1988). Les industries agricoles et alimentaires.

Ed : Tec et Doc Lavoisier, 1988. 264, 266 p.

ISBN : 2.85206.449.9.

T

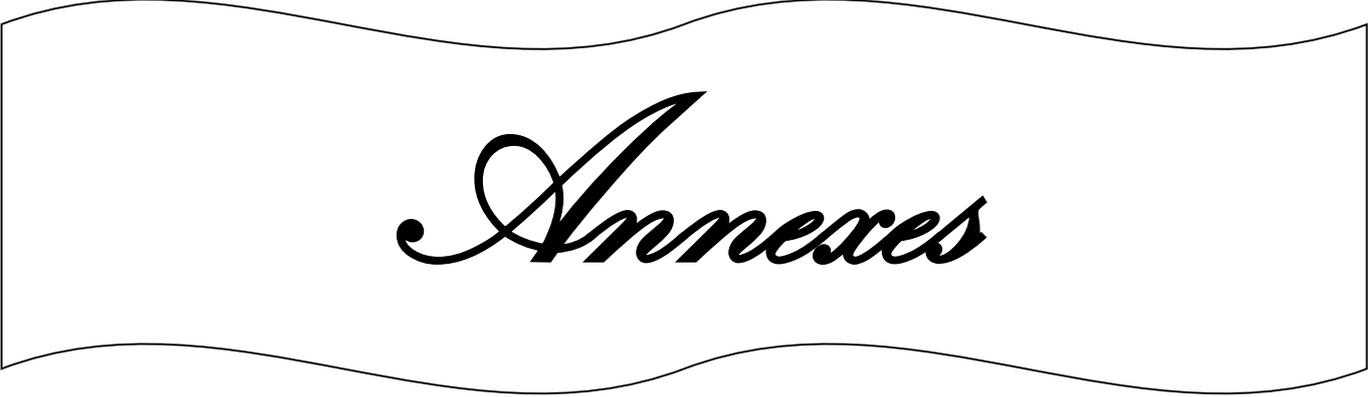
Tremolieres. J., Serville. Y., JACQUOT. R. (1980). Manuel d'alimentation humaine. Les aliments. Tome II .

Ed : les éditions ESF 17, rue viète.75017 paris, 1980. p (220-228).

ISBN : 2-7101-0069-x.

W

Wang. H., Hou, W., Chi-Tang. H., Weng, X. (2006). Cocoa butter equivalent from enzymatic interesterification of tea seed oil and fatty acid methyl esters. Food Chemistry. 97, 661–665.



Annexes



Figure 26 : Photo de l'enzyme usée



Figure27: Photo de l'enzyme fraiche



Figure 28 : Photo représentant le chapeau chinois



Figure 29 : Photo d'un réacteur

Les cours des marchés des huiles : prix en dollar américain/tonne métrique :

Tableau 18: les cours des marchés des huiles. Source: ISTA Mielke GmbH. Oil World. US département of agriculture; World Bank.

Huiles/prix	Aout2018	Sept2018	Oct2018	Nov2018	Dec2018	Jan2019
coprah	1215.22	1203.90	1289.54	1276.60	1296.27	1273.07
palme	514.10	605.15	590.32	539.02	535.02	584.58
soja	761.82	754.05	752.37	729.22	727.88	747.79
tournosol	763.23	733.95	718.04	703	706.09	688.13

Tableau 19 : Avantages et désavantages liés aux procédés d'inter estérification chimique et enzymatique (De Kock et al ., 2008).

procédés	Avantages	Désavantages
Inter estérification chimique	le produit final étant déterminé par la composition en acides gras du mélange. Procédé relativement simple et reproductible réalisé en batch	Risques au niveau manipulation du catalyseur. Post-traitement nécessaire dû à des réactions secondaires. Risque de réversion de goût et de réduction de stabilité oxydative. Perte en composés mineurs (antioxydants) Perte en huile relativement élevée
Interestérification enzymatique	Simple, propre et sans risque. Pas de réactions secondaires et donc pas de post-traitement. Pas de contact avec des agents chimiques. Coûts d'investissement moindres. Flexible car possibilité d'opération en batch ou en continu. Peu de pertes en composés mineurs (antioxydants)	Catalyseur cher et sensible (température, humidité, éléments peroxydés, phospholipides, impuretés). Pré-traitement de l'huile indispensable. Moins flexible au niveau des changements de produits (contamination croisée (phase intermédiaire).

Résumé :

Notre travail consiste à la fabrication de deux huiles végétales à savoir l'équivalent de soja hydrogéné et l'équivalent de palme hydrogéné avec l'utilisation d'un procédé enzymatique, faisant intervenir la lipase (Lipozyme TLIM) dans le processus d'inter estérification. Ainsi nous avons préparé trois mélanges pour chaque huile équivalente à l'aide des huiles végétales la soft stéarine, la hard stéarine et le coprah. De plus, une optimisation des quantités de l'huile de coprah (huile très chère) qui entre dans la formulation de ces huiles a été faite. Par ailleurs, la qualité des mélanges préparés a été déterminée par des analyses physico-chimiques telles que la couleur, l'acidité, le point de fusion et le taux de solide.

Les analyses physico-chimiques effectuées sur les huiles interestérifiées (formulations réalisées par l'entreprise Cévitel, les six mélanges étudiés) montrent une augmentation de l'acidité après estérification de l'huile et une diminution de point de fusion tout en gardant une couleur stable.

D'après les résultats obtenus le mélange M2 pour l'équivalent soja hydrogéné et le mélange E2 pour l'équivalent du palme hydrogéné ont donné les meilleurs résultats qui se rapprochent le plus de la norme de ces huiles.

Les mélanges E3 et M3 ont donné des résultats très faibles en termes de SFC.

Cependant le mélange E1 et M1 ont donné des résultats qui se rapprochent le plus possible de la limite supérieur de la norme.

Mots clés : Interestirification, lipase LTIM, enzymes, acides gras trans, Hydrogénation

Summary:

Our work involves the manufacture of two vegetable oils namely the equivalent of hydrogenated soybean and the equivalent of hydrogenated palm with the use of an enzymatic process, involving lipase (Lipozyme TLIM) in the process of interesterification . So we prepared three mixtures for each oil equivalent using vegetable oils soft stearin, hard stearin and copra. In addition, an optimization of the quantities of coconut oil (very expensive oil) that goes into the formulation of these oils has been made. Moreover, the quality of the mixtures prepared was determined by physicochemical analyzes such as color, acidity, melting point and solid content.

The physicochemical analyzes carried out on the interesterified oils (formulations carried out by the company Cévitel, the six mixtures studied) show an increase of the acidity after esterification of the oil and a decrease of melting point while keeping a stable color .

According to the results obtained, the M2 mixture for the hydrogenated soy equivalent and the E2 mixture for the hydrogenated palm equivalent gave the best results that are closest to the standard of these oils.

Mixtures E3 and M3 gave very weak results in terms of SFC.

However, the mixture E1 and M1 gave results, which are as close as possible to the upper limit of the norm.

Key words: Interestification, LTIM lipase, enzymes, trans fatty acids, Hydrogenation