

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Table des matières

Table des figures	ii
Table des tableaux.....	ii
Introduction.....	1
I. Phospholipides/lécithines (PLs).....	2
1. Concept	2
2. Structure et composition chimique des phospholipides	2
3. Composition des phospholipides.....	3
4. Caractéristiques et fonctions des émulsifiants.....	3
4.1. Principales caractéristiques	3
4.2. Fonction des agents émulsifiants.....	4
4.2.1 Activité de la surface	4
4.2.2. Emulsifiants et évaluation des mousses	5
4.2.3. Interaction avec les macromolécules.....	5
5. Règlements	6
6. Fabrication de lécithines végétales.....	6
II. Cristallisation et formes polymorphiques de matières grasses	8
1. Introduction	8
2. Principes généraux de la cristallisation de matières grasses	8
3. Polymorphisme	9
3.1. Polymorphisme cristallin et le faciès des cristaux.....	9
3.2. Facteurs influençant les cinétiques du polymorphisme des matières grasses	9
3.3. Cas d'huile de palme	10
3.4. Cas d'huiles liquides	11
4. Technique expérimentale d'étude des polymorphismes	11
III. Effets des phospholipides sur la cristallisation de matières grasses.....	12
1. Principes.....	12
2. Effets des phospholipides.....	12
IV. Application des phospholipides dans le domaine agroalimentaire	13
V. Evolution du marché en Europe	15
Références bibliographiques	17

Table des figures

Figure 1. Structure générale des phospholipides (van Nieuwenhuyzen W. et Tomas M. C., 2008 ; Wang T., 2008).....	2
Figure 2. Structure polaire du phospholipide (Phosphatidylcholine).....	4
Figure 3. Structure d'une micelle de PLs	5
Figure 4 : Schéma général d'extraction de la lécithine à partir de l'huile	7
Figure 5. Part du marché des émulsifiants en Europe	15
Figure 6. Importation de lécithines en EU-27 (van Nieuwenhuyzen W., 2014).	15

Table des tableaux

Tableau 1. Phospholipides et autres compositions de trois lécithines liquides végétales	3
Tableau 2. Phospholipides en nutrition	13
Tableau 3. Applications des phospholipides dans l'industrie agroalimentaire	14

Introduction

Dans divers produits alimentaires, la matière grasse qui est presque essentiellement composée de triglycérides, se trouve à l'état cristallisée ou semi-cristallisée à la température d'utilisation ou de stockage. Le processus de cristallisation des matières grasses influence largement les propriétés rhéologiques et texturales ainsi que la stabilité des produits finis qui la contiennent (la viscosité, le démoulage, le croquant, la brillance et les caractéristiques de fonte) (Cansell, 2005).

Actuellement, il est possible d'utiliser plusieurs techniques pour améliorer les propriétés techno-fonctionnelles des matières grasses, par exemple : emploi de corps gras transformés, choix de matières premières différentes ou ajout d'agents de texturation,...

De nos jours, la lécithine, qui est un mélange de phospholipides, trouve une application très répandue dans l'industrie alimentaire. Ceux-ci ont la propriété d'être émulsifiants, car ce sont des molécules amphiphiles, avec une tête polaire et deux queues aliphatiques (Wang, 2008). Ces émulsifiants sont utilisés également pour améliorer la qualité organoleptique de chocolats, de pâtisseries, de margarines,... Elle a aussi des applications dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, dans les régimes,...

Le marché mondial de la lécithine commerciale est estimée à 150,000-170,000 tonnes métriques, ce qui en fait l'un des principaux groupe d'émulsifiant alimentaire (van Nieuwenhuyzen et Tomas, 2008). Les lécithines sont les seules émulsifiants naturels disponibles sur le marché actuel. Actuellement, près de 95 % des lécithines présentes sur le marché proviennent du soja. Le reste provient principalement du colza et du tournesol. Différents types de lécithines commerciales sont disponibles: lécithines standards, purifiées ou fractionnées et celles modifiées enzymatiquement ou chimiquement. Toutes ces lécithines présentent des propriétés différentes et donc des applications différentes. Toutefois, le risque d'allergie aux protéines de soja et l'émergence de lécithine de soja d'origine d'OGM ont conduit à l'inquiétude des consommateurs.

C'est pourquoi, il est nécessaire non seulement de poursuivre des recherches sur la lécithine de soja commerciale, mais aussi d'améliorer les connaissances sur l'utilisation d'autres sources potentielles de phospholipides.

Aussi, dans le cadre de ce travail de fin d'études, dont le sujet est : « *Influence des phospholipides sur la cristallisation de matières grasses* », nous avons investigué à la fois l'influence d'une lécithine commerciale mais aussi de phospholipides issus d'autres sources végétales comme le colza et le lin. L'objectif de cette étude est de déterminer l'influence des phospholipides sélectionnés sur la cristallisation de mélanges de matières grasses modèles à base de l'huile de palme.

Mots clés : lécithine, émulsifiant, phospholipides, cristallisation, polymorphisme

I . Phospholipides/lécithines (PLs)

1. Concept

Les phospholipides sont composés de glycérol, d'acides gras, de phosphate, et (généralement) d'une base organique ou polyhydroxyde. Le phosphate est presque toujours lié à la position sn-3 de la molécule de glycérol (O'Keefe, 2002). Les phospholipides sont divisés en trois groupes suivant la nature du polyol (glycérol ou sphingosine) constituant la structure basale de la molécule : glycérophospholipides, sphingophospholipides et glycéroglycolipides (Chanussot, 2008).

La lécithine est constituée principalement de phospholipides contenant la choline qui sont appelés phosphatidylcholines.

Toutefois, d'après Bueschelberger, selon l'aspect scientifique, la lécithine est souvent une substance contenant la choline mais selon l'aspect commercial, la lécithine est toujours un mélange de phospholipides qui contient de nombreux composants différents (Bueschelberger, 2004).

Dans ce travail, le terme de lécithine sera utilisé pour indiquer les mélanges complexes de phosphatides insolubles dans l'acétone, y compris la phosphatidylcholine, la phosphatidyléthanolamine et le phosphatidylinositol combinée avec diverses quantités d'autres substances telles que les triglycérides, les acides gras et les hydrates de carbone.

2. Structure et composition chimique des phospholipides

Au niveau de la lécithine commerciale, les glycérophospholipides sont importants non seulement en quantité mais aussi en fonction (Bueschelberger, 2004). La structure de base est présentée dans la figure 1.

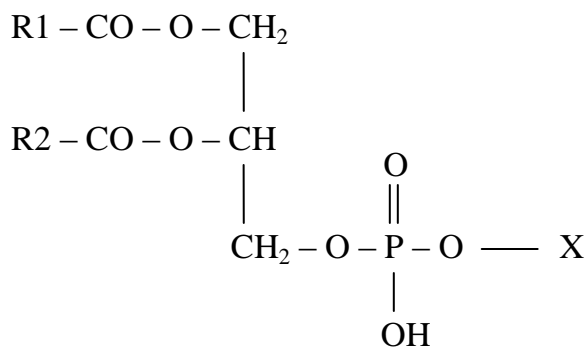


Figure 1. Structure générale des phospholipides (van Nieuwenhuyzen W. et Tomas M. C., 2008 ; Wang T., 2008).

Glycérophospholipides = Glycérol + 2 Acides Gras + H₃PO₄ + X

R1 et R2 : acides gras

X = choline : Phosphatidylcholines (PC)

X = éthanolamine : Phosphatidyléthanolamines (PE)

X = inositol : Phosphatidylinositols (PI)

X = H : Acides Phosphatidiques (PA)

3. Composition des phospholipides

La composition des phospholipides est détaillée dans tableau 1 dessous :

Tableau 1. Phospholipides et autres compositions de trois lécithines liquides végétales

(van Nieuwenhuyzen, 2014)

	Lécithine de soja (%)	Lécithine de tournesol (%)	Lécithine de canola (%)
Matière insoluble dans l'acétone			
Phospholipides			
PC	15	16	17
PE	11	8	19
PI	10	14	10
PA	4	3	4
Autres phospholipides	7	6	6
Sous-total: phospholipids	47	47	46
Glycolipides	11	11	11
Carbohydrates complexes	4	4	4
Total: Matière insoluble dans l'acétone	62	63	62
Matière insoluble dans l'acétone			
Huile + acide gras ajouté	37	36	37
Humidité	< 1	< 1	< 1
Total	100	100	100

Les valeurs typiques de PLs, qui sont résumées dans le tableau 1, montrent que les compositions de la lécithine de soja, de tournesol et de colza sont assez proches. PLs + glycolipides + glucides complexes représentent la matière insoluble dans l'acétone qui est mesurée par l'analyse chimique classique de routine (AOCS Official Method Ja 4-46) (van Nieuwenhuyzen, 2014).

Dans d'autres cultures oléagineuses telles que les graines de coton, de germe de maïs, de palme, de palmiste et de noix de coco, la faible teneur en PL dans l'huile brute ne justifie pas la reprise économique de la lécithine pour un usage commercial (van Nieuwenhuyzen, 2014).

4. Caractéristiques et fonctions des émulsifiants

4.1. Principales caractéristiques

Les PLs sont des lipides polaires comprenant une partie hydrophile et une partie lipophile. Ils se concentrent à l'interface entre l'huile et l'eau et réduisent la tension interfaciale. Cette

propriété facilite la formation d'émulsions. Dans les recettes d'émulsion alimentaire, la faible quantité de lécithine (souvent <0,5%) favorise la stabilité de l'émulsion dans les interactions entre les trois principaux composants alimentaires - des protéines, des hydrates de carbone et d'autres ingrédients - et la texturation. Les objectifs de la stabilité d'émulsion sont la prévention du crémage, de coalescence en gouttelettes plus grosses, la sédimentation et la séparation au cours de la durée de vie (van Nieuwenhuyzen, 2014).

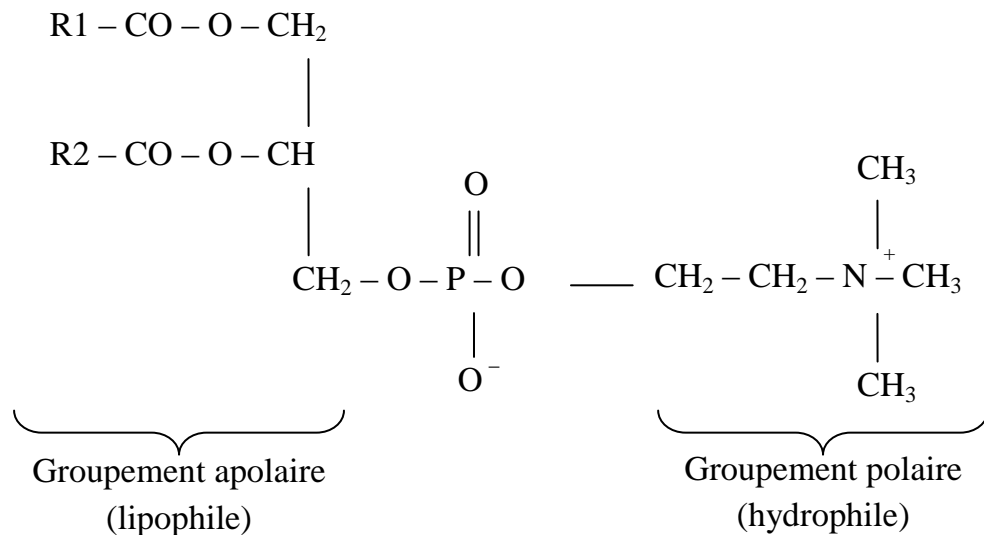


Figure 2. Structure polaire du phospholipide (Phosphatidylcholine)

4.2. Fonction des agents émulsifiants

4.2.1 Activité de la surface

En terme de structure chimique, les PLs jouent un rôle d'abaissement de la tension interfaciale ayant pour effet de stabiliser les phases non miscibles par l'arrangement de l'interface hydrophile/lipophile, avec une tête polaire orientée à la phase hydrophile et une queue apolaire liée à la phase lipophile (Coll, 2014 ; van Nieuwenhuyzen et Tomas, 2008 ; Bueschelberger, 2004).

Les molécules tensioactives vont se positionner de manière à former des micelles (figure 3) sous l'action d'interactions hydrophobes (Hernandez et Quezada, 2008).

Pour aider à la stabilisation de l'émulsion principale huile/eau, les phospholipides agissent comme un agent émulsifiant par adsorption à l'interface des deux phases, leur caractère amphiphile contribue à l'abaissement de la tension interfaciale. C'est une transition qui se déroule selon le procédé : micelles inverses sphériques → réseau tridimensionnel à partir de micelles géantes enchevêtrées → organogel de séparation dans une solution diluée et précipitation de gel ou de masse solide et compacte sur la limite interfaciale (Erickson, 2002). Cette transition a une capacité à former une membrane de protection qui empêche la coalescence des gouttelettes à partir de leurs voisines lors d'une collision (Erickson, 2002).

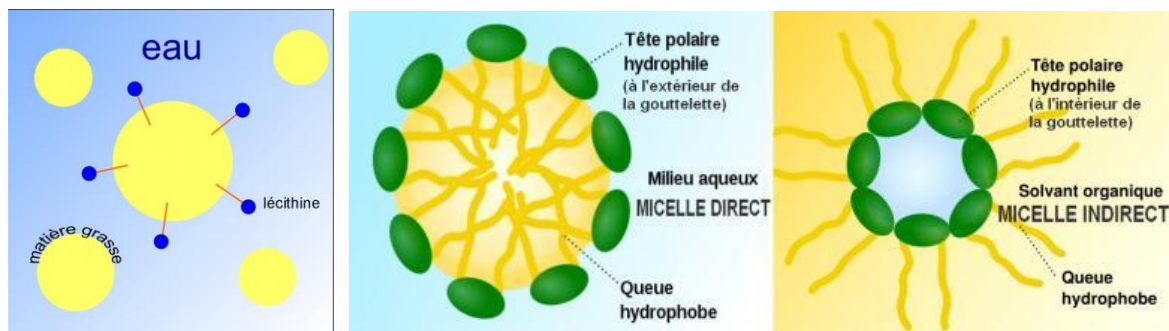


Figure 3. Structure d'une micelle de PLs

D'après Bueschelberger, l'activité de surface peut être quantifiée par la mesure de la tension superficielle ou tension interfaciale. La réduction de la tension superficielle de l'eau à travers l'utilisation de différents types de lécithines est fonction de la concentration. Il est évident que les lécithines hydrolysées montrent une activité de surface beaucoup plus élevée que les lécithines ordinaires/les phospholipides. Un autre aspect de l'activité de surface qui joue un rôle crucial dans la formation de l'émulsion est l'effet cinétique (Bueschelberger, 2004).

Les lécithines modifiées qui ont une balance hydrophile/lipophile (HLB) dans l'intervalle de valeurs de 2-12, peuvent être utilisés dans la caractérisation d'émulsifiants (van Nieuwenhuyzen, 2014).

4.2.2. Emulsifiants et évaluation des mousses

Les émulsifiants forment facilement une émulsion lors de l'apport d'énergie avec les mélangeurs et les homogénéisateurs. Dans la recette optimale de l'émulsion, l'émulsifiant doit soutenir la stabilité de l'émulsion en interaction avec les trois principaux composants alimentaires : graisses, protéines et hydrates de carbone, et d'autres ingrédients tels que des agents épaississants. Les objectifs de stabilité de l'émulsion visent généralement à empêcher le crémage, la coalescence en gouttelettes plus grosses, la sédimentation et la séparation au cours de la durée de conservation du produit (van Nieuwenhuyzen et Tomas, 2008).

Les mousses sont en général des milieux émulsionnés complexes, comprenant notamment des matières grasses, des protéines et des hydrates de carbone. L'émulsifiant doit contribuer à donner un volume important, une texture correcte, et doit assurer la stabilité contre la synérèse (Collin, 2014).

4.2.3. Interaction avec les macromolécules

Cette hypothèse de réaction est, industriellement, très intéressante, car elle va conférer aux émulsifiants des propriétés anti-rassissantes, dans la mesure où de l'amidon complexe est indisponible pour d'autres réactions chimiques le conduisant à sa cristallisation. Les complexes se forment avec l'amidon, comme nous l'avons déjà mentionné, mais aussi avec des protéines.

Les interactions entre les protéines et les lécithines peuvent conduire à la réduction de l'activité de surface, au déploiement de la structure tertiaire des protéines, à une meilleure flexibilité moléculaire, à des changements dans la charge nette, à des changements de

viscoélasticité, et à l'incorporation dans des micelles de protéines et des vésicules tensioactives (van Nieuwenhuyzen et Tomas, 2008).

5. Règlements

Pour les lécithines d'origine naturelle, ces additifs sont autorisés dans la filière d'alimentation dans l'Union Européenne tout comme aux Etats-Unis, et constituent probablement la source la plus sûre de l'additif.

Aux États-Unis, la lécithine est généralement reconnue comme sûre (GRAS), les exigences minimales de qualité étant fixées dans la directive 182,4000 FDA (Bueschelberger H.-G., 2004).

En Europe, comme tous les additifs alimentaires, la lécithine est légalement réglementée dans la directive 95/2/EG (applications) et 96/77/EG (exigences de qualité) sous le numéro E322.

Les lécithines doivent se conformer aussi au règlement (CE) n°1830/2003 du Parlement européen et du Conseil du 22 septembre 2004 qui instaure l'obligation de traçabilité des OGM et de leurs dérivés alimentaires. Parallèlement à l'obligation de traçabilité, le règlement (CE) n°1830/2003 prévoit des dispositions d'étiquetage complémentaires.

Les lécithines de synthèse sont interdites en France parce que les produits obtenus ne contiennent pas de la lécithine naturelle mais elle est autorisée dans d'autres pays comme les U.S.A. et la Grande-Bretagne (où elle est principalement utilisée dans plus de 40 % du chocolat) (Aboiron et Hameury, 2004).

6. Fabrication de lécithines végétales

Les lécithines utilisées en industrie agroalimentaire proviennent de trois origines différentes : des lécithines naturelles extraites de l'œuf, des lécithines naturelles extraites de l'huile végétale, des lécithines de synthèse. Pour les deux premiers types, l'utilisation nécessite une étape d'extraction, alors que dans le dernier cas, les lécithines sont synthétisées. Les techniques d'extraction des lécithines à partir du jaune d'œuf, des différents tissus animaux ou bien encore des graisses et huiles végétales, sont assez nombreuses. (Aboiron et Hameury, 2004).

Dans le domaine de l'alimentaire, pour fabriquer des lécithines végétales commerciales, la méthode de raffinage des huiles est utilisée principalement. Des lécithines sont extraites à partir de l'huile végétale comme nous le montre le schéma d'extraction suivant (van Nieuwenhuyzen 2014 ; Schneider, 2008 ; Bueschelberger, 2004):

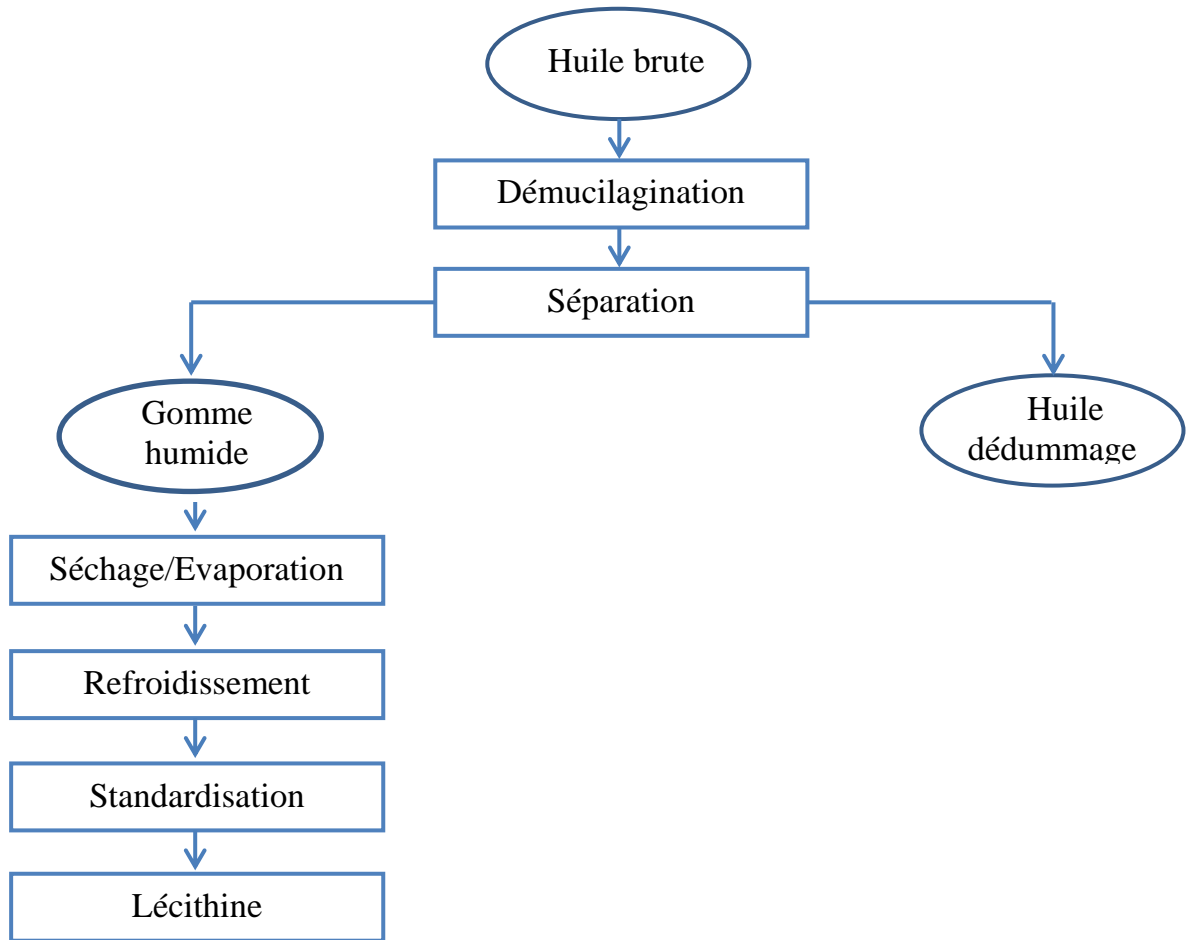


Figure 4 : Schéma général d'extraction de la lécithine à partir de l'huile

Le schéma de la figure 4 expose les étapes principales d'un procédé d'extraction de la lécithine végétale naturelle. Les phospholipides et glycolipides présents dans la lécithine varient fortement selon les conditions de culture ou de raffinage du végétal ou de l'espèce végétale.

II. Cristallisation et formes polymorphiques de matières grasses

1. Introduction

Les huiles et des graisses naturelles qui se composent de nombreux types d'aliments sont composées de plusieurs triglycérides différents. Certains d'entre eux peuvent former des cristaux à température ambiante, lorsque leurs molécules possèdent suffisamment de longues chaînes d'hydrates de carbone linéaires (van den Tempel, 1968).

Deux étapes de la cristallisation des matières grasses :

- Nucléation : l'apparition de nucléus ou germes cristallins. Un germe cristallin est le plus petit cristal qui peut exister dans une solution à la température et à la concentration déterminée.
- Croissance : le grossissement des germes qui vont devenir des cristaux. Le taux de croissance est directement proportionnel à la surfusion et est inversement proportionnel à la viscosité, étant donné que la diffusion moléculaire est réduite par l'augmentation de viscosité à l'état fondu (Boutonnier, 2006 ; Lawler et Dimick, 2002 ; van den Tempel, 1968).

La vitesse de cristallisation va être perturbée par plusieurs facteurs :

- La cristallisation étant une réaction exothermique, la température s'élève localement et provoque une diminution de la vitesse de la réaction ;
- Compte tenu de l'isomorphisme des triglycérides (aptitude à cristalliser sous des formes identiques), les cristaux obtenus sont des cristaux mixtes, particulièrement après un refroidissement rapide et profond. En raison d'une cristallisation imparfaite, la matière grasse solide peut se réorganiser lentement et la quantité de graisse cristallisée augmente, même en gardant la température constante ;
- Des transitions polymorphiques peuvent aussi survenir, peut-être dans le cas d'une réorganisation des cristaux mixtes (Boutonnier, 2006).

2. Principes généraux de la cristallisation de matières grasses

La cristallisation peut être considérée comme un sous-ensemble de la solidification globale. Le processus de cristallisation à partir de la solution nécessite d'abord une sursaturation; une surfusion est une condition préalable à la cristallisation à partir d'une masse fondue. Ces phénomènes entraînent la nucléation et la croissance des cristaux.

Les cristaux peuvent avoir des formes différentes, appelés des « habitus » ou des morphologies. Les cristaux stables modifient leurs habitus, alors que ceux métastables passent par une phase de transition. Ces deux procédés conduisent à un comportement polymorphe, un comportement commun aux graisses et autres lipides. En outre, la plupart des cristaux « mûrissent » et disparaissent, cela étant le résultat de changements dans le degré de sursaturation. La sursaturation « évolue » alors que la croissance cristalline se poursuit et la phase liquide devient moins sursaturée. Cela a réduit les résultats de la sursaturation dans une exigence de stabilité des cristaux plus grands, dès lors que les cristaux d'une taille critique vont retourner en solution ou à la masse fondue (Lawler et Dimick, 2002).

3. Polymorphisme

3.1. Polymorphisme cristallin et le faciès des cristaux

Du point de vue cristallographique, le faciès des cristaux (forme et taille) reflète la croissance directionnelle à l'intérieur d'un cristal, tandis que la morphologie décrit l'ensemble des faces déterminé au moyen des éléments de symétrie du cristal. Cette distinction subtile permet à des cristaux de même morphologie d'occuper néanmoins des habitus différents (Lawler et Dimick, 2002).

Les triglycérides ont la capacité de cristalliser sous des formes différentes selon les conditions opératoires. La plupart des triglycérides existent sous trois formes cristallines α , β' et β . Certains auteurs ont identifié une forme vitreuse notée γ , ayant une température de fusion inférieure à celle de la forme α (Collin, 2014 ; Boutonnier, 2006).

Les trois formes « de base » peuvent être différenciées de façon non ambiguë, puisque, chaque « sous cellule » est caractérisée par un diffractogramme unique de DRX de poudre. En effet, l'empilement de la sous-cellule hexagonal de la forme α est facile à identifier puisqu'elle présente une seule raie de diffraction très forte, correspondant à une distance réticulaire de 4,14 Å. La forme β' , empilement de la sous cellule de type orthorhombique perpendiculaire, est caractérisée par deux raies intenses situées à 3,78 Å et 4,18 Å. La forme β , sous-cellule triclinique parallèle, se distingue, quant à elle, par une série de raies dont une est fortement dominante, située à 4,61 Å et deux raies, moins intenses situées à 3,68 Å et 3,84 Å (Deroanne, 1974 ; citée par Danthine, 2007).

Lors d'un refroidissement rapide de la graisse, les formes α apparaissent en premier en raison de la simplicité relative de leur structure. En pratique, les autres formes apparaissent plus tard ou directement en cas de refroidissement lent. Après que la majorité de la matière grasse a été cristallisée à une certaine température, une transition polymorphique pourra se produire vers un état de stabilité plus important même si la température reste constante. Ces transitions sont impossibles au niveau stérique à l'état solide. Le passage par un état liquide est un stade intermédiaire essentiel, par conséquent la graisse doit fondre, du moins localement. Naturellement, ces transitions interviennent facilement quand la graisse est réchauffée lentement à des températures supérieures au point de fusion des formes instable (α) et métastable (β') (Boutonnier, 2006).

Lorsque la cristallisation est très lente, de gros cristaux se forment et le nombre de germes apparus est faible, ce qui est le cas avec un sous-refroidissement modéré. À l'inverse, un refroidissement rapide à basse température génère un grand nombre de petits cristaux (Boutonnier, 2006).

L'aspect polymorphique dépend de la température de solidification (généralement une forme s'impose à l'équilibre) (Collin, 2014).

3.2. Facteurs influençant les cinétiques du polymorphisme des matières grasses

Selon la forme polymorphique sous laquelle se présentent les cristaux des matières grasses, les propriétés physiques et leur techno-fonctionnalité varient et sont susceptibles d'évoluer dans le temps.

Les facteurs principaux qui influencent la stabilité polymorphique des matières grasses sous forme β' ont été mis en évidence lors de différentes études.

Ces facteurs ont été résumés ci-dessous (deMan de et deMan, 2001 ; cité par Danthine, 2007) :

- La longueur de chaîne des acides gras et leur diversité : on considère généralement qu'une faible diversité des acides gras favorise la forme β (ex. l'huile de colza).
- Le nombre de carbones des triacylglycérols (TAG) et leur diversité : selon D'Souza et al. (1991), le nombre de TAG en C54 joue un grand rôle. Ainsi, ce nombre doit être le plus faible possible si l'on souhaite obtenir un produit stable sous forme β' .
- La structure de triglycérides : le suif et le saindoux bien qu'étant deux graisses riches en C16:0 montrent un comportement polymorphique différent. Ainsi, le suif est le type β' alors que le saindoux est de type β . La différence se situe au niveau de la position sn2 dans le cas du saindoux et en position sn1 et sn3 dans le suif.
- La présence de triglycérides spécifiques : citons par exemple SES, SSS et PPP connus pour leur stabilité en β et PSP, PEP en β' .
- La quantité l'huile liquide présente dans le système.
- Les fluctuations de température pendant le stockage.

3.3. Cas d'huile de palme

L'huile de palme peut se substituer à la plupart des autres huiles végétales et possède de très nombreux usages : 80% pour l'agroalimentaire (huiles de table, huiles de friture, margarines, matières grasses pour boulangerie, pâtisserie, et tout type de préparation alimentaire,...) ; 19% pour l'oléochimie (cosmétiques, savonneries, lubrifiants et graisses, bougies, produits pharmaceutiques, cuir, surfactants, agrochimie, peintures et laques, électronique, etc.) ; 1% pour le biodiesel (Rival A., 2013).

L'huile de palme est extraite de la pulpe du fruit du palmier à huile (*Elaeis guineensis*). Elle contient environ 12 principaux triacylglycérols et est unique parmi les huiles végétales en raison de la forte proportion (10-15%) en esters d'acyle saturés à la position *sn*-2. La composition en acides gras libres est proche de 5%, et il existe une relation positive entre le pourcentage d'acide gras libre et la dureté.

À température ambiante, l'huile de palme se présente comme une suspension de cristaux dans de l'huile. Ces phases persistent même après le tempépage, tel que mesurée par DSC.

Trois polymorphes ont été jugés dans l'huile de palme. Ce sont β'_2 (une forme de sous- α qui est retrouvée seulement lors d'un refroidissement rapide à des températures inférieures à zéro), α -2, et la forme stable de β'_1 .

Le forme stable de β' n'est pas surprenante, compte tenu de la composition des triglycérides hétérogènes. La stabilité de β' a entraîné l'ajout d'huile de palme aux huiles destinées au shortening ou à la margarine, car en effet des graisses à tendance β peuvent entraîner dans des textures graveleuses (Lawler et Dimick, 2002).

3.4. Cas d'huiles liquides

Les évaluations du polymorphisme dans les huiles (les graisses liquides à la température ambiante) sont limitées. Les huiles de graines de coton et d'arachide ne présentent pas de forme α et β -2. Ces huiles ont simplement cristallisé en forme de sous- α , parfois dénommé sous forme de β'_2 en raison de son arrangement de sous-cellule orthorhombique perpendiculaire.

Cette forme résulte seulement à température très basse. La forme de sous- α des huiles de coton et d'arachide est transformée en forme stable de β'_{1-2} . Quatre autres huiles (de maïs, de carthame, de tournesol, et de soja) ont montré un polymorphisme similaire à celui de l'arachide et du coton, mais ces quatre graisses ont développé une forme stable de β -2 (Lawler et Dimick, 2002).

4. Technique expérimentale d'étude des polymorphismes

Un grand nombre de techniques expérimentales peuvent être utilisées afin de déterminer les propriétés physiques d'un système phospholipidique. Parmi les techniques les plus importantes on retrouve le microscope polarisé, la cristallographie aux rayons X, la spectroscopie RMN, et la méthode du texturomètre,...

Pour déterminer la composition et le comportement des polymorphismes, il est souvent possible de deviner la microstructure à partir de l'apparence au microscope, mais la structure doit être confirmée par des techniques plus fiables. Traditionnellement, le pouvoir de cristallographie aux rayons X a été utilisé à ce but. Aujourd'hui, il est complété par diverses techniques de RMN, par exemple l'évolution du taux de solides en fonction de la température se mesure par résonance magnétique nucléaire (RMN) (Carlsson, 2008). Ces méthodes permettent de caractériser le comportement rhéologique et thermique du corps gras pour préciser ses fonctionnalités technologiques (Boutonnier J.-L., 2006).

Il existe également d'autres techniques afin d'étudier la pureté, la viscosité, le point de fusion, etc...

III. Effets des phospholipides sur la cristallisation de matières grasses

1. Principes

Les triglycérides présentent différentes formes cristallines. Une matière grasse fondue, puis rapidement refroidie cristallise d'abord sous forme α qui, instable, évolue vers des formes β et β' , la forme β constituant la forme la plus stable, qui présente le point de cristallisation le plus bas (Collin S., 2014 ; Lawler P.-J. et Dimick P.-S., 2002 ; van den Tempel M., 1968). La solidification est complexe et influencée par de nombreux facteurs. L'état de cristallisation affecte plusieurs propriétés et, plus particulièrement, les propriétés rhéologiques des corps gras.

Les phospholipides, grâce à la structure moléculaire amphiphile avec une tête hydrophile et une queue lipophile, sont utilisés soit pour influencer l'état de cristallisation ou pour générer des propriétés spécifiques aux interfaces huile-eau, le cas échéant ayant pour but d'améliorer la déstabilisation d'émulsion (Danthine et al., 2014).

2. Effets des phospholipides

- Dans un mélange de cristallisation des triglycérides, des émulsifiants ne peuvent pas influencer sur le montant total de la phase solide lorsque le système a atteint l'équilibre, mais ils peuvent influencer sur le taux de réalisation de cet équilibre. Les deux étapes, la nucléation et la croissance des cristaux, peuvent être influencées par la présence de matières tensioactives (van den Tempel M., 1968).

- Lorsqu'un mélange de triglycérides émulsifié dans une solution aqueuse d'un matériel tensioactif approprié, au début la nucléation, a besoin d'un degré de surfusion beaucoup plus fort que celle d'une huile non-émulsifiée. Les propriétés des cristaux de graisse obtenus dépendent du type d'agent émulsifiant utilisé et de la distribution de taille des gouttelettes (van den Tempel, 1968).

- Dans les récentes recherches du projet « Analyse comparative des effets structurants des différents lécithines sur un mélange à base d'huile de palme », les résultats ont démontré que la lécithine a eu un effet significatif sur la cristallisation du mélange de matières grasses étudié.

+ La lécithine influence la dureté du mélange, mais également la morphologie cristalline, tandis que le contenu en graisse solide ne semble pas être modifié par l'addition de lécithine.

+ En outre, toutes les lécithines n'ont pas le même comportement: la lécithine hydrolysée donne des résultats différents aux résultats obtenus pour les trois lécithines natives.

+ L'effet de la lécithine dépend également de la concentration ajoutée et de la durée de stockage.

Ces observations peuvent être expliquées en considérant la cinétique du mécanisme et en étudiant le rôle de l'effet de frittage (Danthine et al., 2014).

IV. Application des phospholipides dans le domaine agroalimentaire

Les phospholipides sont utilisés multifonctionnellement dans plusieurs domaines : des produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, des peintures, des textiles, ... Dans le domaine alimentaire, ils peuvent être utilisés dans de nombreuses différentes filières (tableau 2) comme aliment conventionnel, additif, ... Mais ils sont mieux connus pour leurs propriétés d'émulsification grâce à la capacité qu'ils possèdent de s'absorber aux interfaces huile/eau et d'assurer ainsi la stabilité des émulsions. Ces propriétés sont des avantages très importants aussi bien pour la transformation des matières premières que pour la qualité organoleptique et la conservation des aliments. C'est pourquoi, à ce jour, dans le domaine de l'alimentaire, les phospholipides sont incorporés très couramment dans beaucoup de types d'aliments, par exemple afin de promouvoir la solidité de la margarine et donner une texture uniforme aux pansements et autres produits crémeux, ...

Tableau 2. Phospholipides en nutrition
(Chanussot, 2008)

But d'utilisation	Concentration
Additif alimentaire (E 322)	< 0.5%
Phospholipides alimentaires	0.5 – 3.5%
Aliments enrichis en lécithine	3.5 – 10%
Compléments nutritionnels (lécithine)	Recommandations américaines : Apports recommandés en choline (forme lécithine) : 425 – 550 mg choline/jour
	Consommation 12g lécithine/jour = Apport 250g choline, représentant ½ apports recommandés en choline
	Consommation 12g lécithine/jour = Apport 10g lipides (15% ration lipidique) et 5g d'acides gras essentiels

Le tableau 3 indique que dans le domaine agroalimentaire, des phospholipides peuvent être utilisés pour transformer et améliorer la qualité sensorielle de plusieurs produits.

Néanmoins, le choix exact du type de PLs est très important pour assurer la qualité du produit fini, parce que des influences différentes à base des PLs différents ne peuvent pas être observées immédiatement après la fabrication des produits mais peuvent avoir un effet significatif à leur stockage et leur utilisation (Bueschelberger, 2004).

Tableau 3. Applications des phospholipides dans l'industrie agroalimentaire
(Aboiron et Hameury, 2004)

Produits	Fonction	Concentration	Propriétés
Margarine	Emulsifiant l'eau dans l'huile Agent diminuant les éclaboussures Agent anti-brunissant	0.12 – 0.5 %	La concentration dépend des exigences du point de vue de la stabilité de l'émulsion et du type de lécithine utilisée.
Chocolaterie	Réduit la viscosité par mouillage et dispersion	0.3 – 0.5%	Plus efficace et de meilleur prix de revient que le beurre de cacao.
Produit de boulangerie et biscuiterie	Modifie les caractéristiques du gluten de la farine pour améliorer le volume Agent mouillant Emulsifiant et antioxydant	0.1 – 0.3% par rapport à la farine	Il existe des farines contenant de la lécithine. La lécithine préserve la stabilité du pain.
Produit de confiserie	Agent mouillant et antioxydant	Variable	Utilisée dans l'industrie des caramels et du chewing-gum Facilité du mélange de sucre, graisse et eau.
Alimentation animale	Agent émulsifiant et antioxydant Propriété nutritionnelle	Variable	Utilisée dans les aliments pour le bétail (volaille)

V. Evolution du marché en Europe

De nombreux produits alimentaires sont constitués d'une dispersion de gouttelettes d'une substance dans une autre non miscible. Il est donc nécessaire de les stabiliser par ajout d'émulsifiants et/ou de surfactants. La classe des émulsifiants peut être divisée en quatre grandes catégories : les lécithines, les mono et diglycérides d'acides gras, le DATEM (esters d'acide gras surtout utilisé en panification), et les autres. La répartition du marché est la suivante (Aboiron et Hameury, 2004):

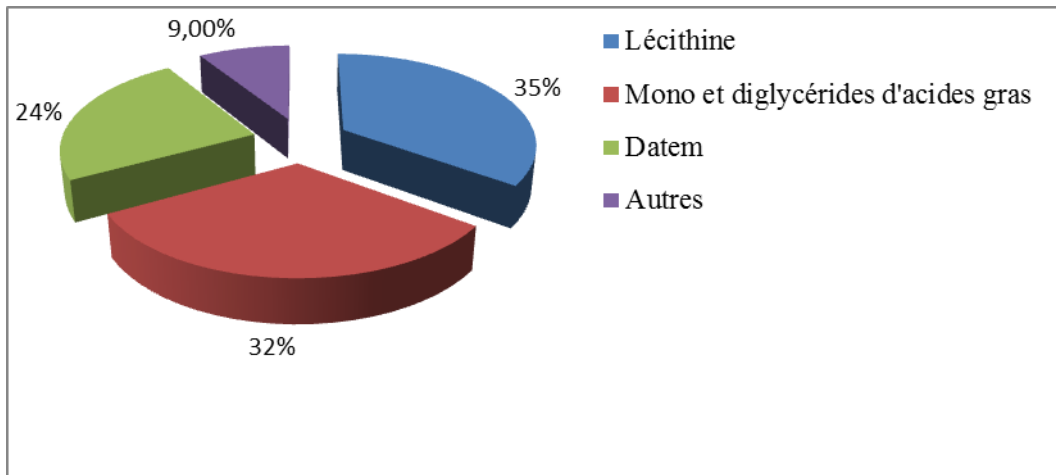


Figure 5. Part du marché des émulsifiants en Europe

Les prévisions de production de soja dans le monde pour 2012 - 2013 étaient de 271 millions de tonnes métriques (MMT); canola, 61 MMT; et des grains de tournesol, 37 MMT (US Department of Agriculture estimations, mai 2011). Bien que le marché de la lécithine augmente régulièrement, on estime que seulement 15-20% des gommages potentiels sont transformés en lécithine.

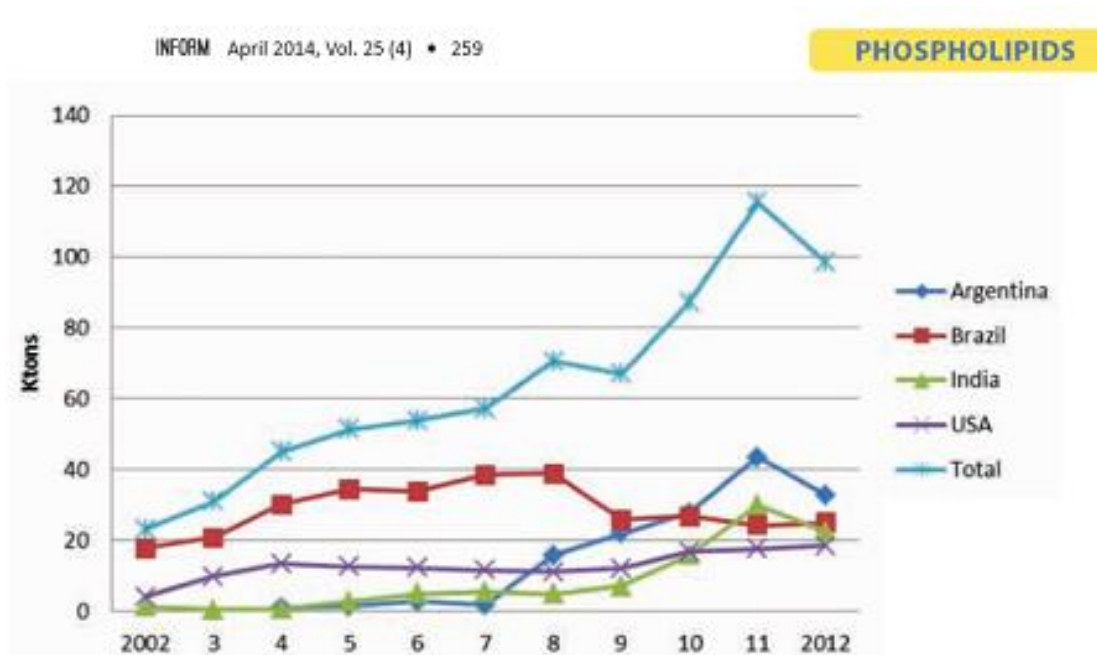


Figure 6. Importation de lécithines en EU-27 (van Nieuwenhuyzen W., 2014).

La figure 6 illustre les statistiques d'importation d'Eurostat de l'Union européenne (UE-27) sur une période de 10 ans à partir de quatre pays qui sont les plus grands producteurs de lécithine, pour un total de 100 kilotonnes (100 000 tonnes) en 2011. Les données sur l'accroissement des importations peuvent refléter la consommation plus élevée, la diminution de la production de lécithine de soja européenne, la disponibilité accrue de l'identifié-présumé de la lécithine de soja non OGM du Brésil et de l'Inde et de la lécithine de tournesol en provenance d'Argentine. Le remplacement de la lécithine de soja permet aux fabricants de produits alimentaires d'omettre l'étiquetage "soja" comme allergène sur les emballages de consommation, le cas échéant (van Nieuwenhuyzen, 2014).

Références bibliographiques

- Aboiron J. et Hameury E., 2004. Additifs alimentaire : Les lécithines, rapport de résumé, Université Paris Val de Marne. Consulté le : http://julientap.free.fr/travail_fichiers/1%E9cithine.pdf;
- Boutonnier J.-L., 2006. Matière grasse laitière - Composition, organisation et propriétés. Article Techniques de l'ingénieur. Consulté le : <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/filiere-de-production-produits-d-origine-animale-42432210/matiere-grasse-laitiere-f6320/cristallisation-de-la-matiere-grasse-laitiere-f6320niv10003.html>.
- Bueschelberger H.-G., 2004. Lecithins, Emulsifiers in Food Technology, Blackwell Publishing Ltd. 39p.
- Carlsson A., 2008. Physical properties of phospholipids. Phospholipid technology and applications. The Oily Press, England: 95-140.
- Chanussot F., 2008. Lécithine, métabolisme et nutrition. Editions TEC&DOC, Lavoisier, Paris. 184 p.
- Collin S., 2014. Lipides. Cours de Chimie des denrées alimentaires. Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgique.
- Danthine S., Delacharlerie S. et Floter E., 2014. Comparative Analysis of Structuring Effects of Different Lecithin on Palm Oil-based Blends. University of Liège, Faculté de Gembloux Agro-bio Tech, Gembloux, Belgique.
- Danthine S., 2007. Caractérisation des phénomènes dynamique liés à la cristallisation de systèmes lipidiques alimentaires en vue de leur formulation. Thèse de doctorat : Faculté Universitaires des Sciences Agronomiques de Gembloux, Gembloux, Belgique.
- Deroanne C., 1974. Contribution à l'étude de la cristallisation des glycérides. Thèse de doctorat, FUSAGx, Gembloux, Belgique.
- deMan J.-M. et deMan L., 2001. Polymorphism and texture of fats. In: N. Widlak, R. Hartel and S.S. Narine, Editors. Crystallization and solidification properties of lipids, AOCS Press, Illinois: 225-235.
- Erickson M.-C., 2002. Chemistry and function of phospholipids. Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc. New York: 40-61.
- Harris T.-L., 1968. Surface-active lipids in chocolate. Surface-active lipids in foods. S.C.I Monograph N°32. Society of chemical industry, London. 108-122.
- Hernandez E. et Quezada N, 2008. Uses of phospholipids as functional ingredients. Phospholipid technology and applications. The Oily Press, England: 83-94.
- Lam H.-R., 2002. Lecithin. Food additives in Europe 2000, Nordic Council of Ministers, Copenhagen: 318-320.

- Lawler P.-J. et Dimick P.-S., 2002. Cristallisation and polymorphism of fat. Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc. New York: 274-299.
- McClements D.-J., 2002. Lipid-Based emulsion and emulsifiers. Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc. New York. 62-100.
- Mertens C., 2014. Le projet de LECITECH, Unité de Science des aliments et Formation.
- Morrison W.-R., 1968. Surface-active lipids in milk and milk products. Surface-active lipids in foods. S.C.I Monograph N°32. Society of chemical industry, London: 75-91.
- Nichols B.-W., 1968. Plant lipids: Their structure and function. Surface-active lipids in foods. S.C.I Monograph N°32. Society of chemical industry, London: 50-59.
- O'Keefe S.-F., 2002. Nomenclature and classification of lipids. Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc. New York: 1-39.
- Rival A., 2013. Palmier à l'huile : défis et questions à la recherche. Dossier : Huile de palme. Vol.20, N°83. OCL : 133-142.
- Schneider M., 2008. Major sources, composition and processing. Phospholipid technology and applications. The Oily Press, England: 21-40.
- van den Tempel M., 1968. Effects of emulsifiers on the cristallisation of triglyceride. Surface-active lipids in foods. S.C.I Monograph N°32. Society of chemical industry, London: 22-33.
- Van Nieuwenhuyzen W. et Tomas M. C., 2008. Update on vegetable lecithine and phospholipid technologies, Eur. J. Lipid Sci. Technol: 472-486.
- Van Nieuwenhuyzen W., 2014. The changing world of lecithins, Inform April 2014, Volume 25 (4) : 193-272.
- Wang T., 2008. Chemical structure and biological function. Phospholipid technology and applications. The Oily Press, England: 1-20.