

### Solutions du TP de calorimétrie « Étude des transitions thermiques des produits alimentaires : exemple du beurre », P. Relkin (*L'Act. Chim.*, 2019, 441, p. 58)

Éléments de réponse extraits de la thèse de doctorat de Ali Bazmi (École doctorale ABIES, spécialité Sciences alimentaires, AgroParisTech, 2006).

#### Question 1

a. Les signaux présentés en *figure 1* montrent respectivement des exemples d'exotherme (1) et endotherme (2) de réaction de cristallisation et de fusion, qui ont été observés à  $5\text{ °C min}^{-1}$  à partir d'un échantillon de beurre (10 mg).

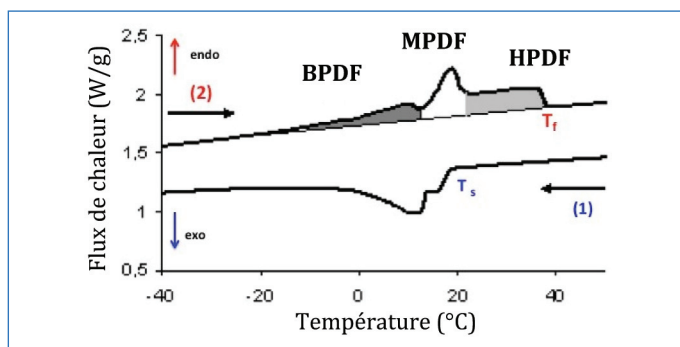


Figure 1 - Thermogrammes de cristallisation (1) et de fusion (2) à  $5\text{ °C min}^{-1}$  d'un échantillon de beurre BPDF (bas point de fusion), MPDF (moyen point de fusion) et HPDF (haut point de fusion) correspondant aux fractions de triglycérides présentant différentes températures de fusion.

b. Le *tableau I* contient les paramètres calorimétriques (températures caractéristiques et variation d'enthalpie) relevés à partir des signaux de refroidissement (1) et de réchauffement (2) de la *figure 1*.

c. Sur-refroidissement relevé à  $5\text{ °C min}^{-1}$  :  
 $T_f - T_s = 20,8\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$

d. Les tableaux donnés en annexe montrent que les acides gras entrant dans la composition du beurre ont des structures chimiques (longueur de chaînes, degré de saturation) et des températures de fusion différentes. Les triglycérides correspondants sont présents dans le beurre dans des proportions différentes également.

Ces propriétés physico-chimiques se traduisent dans les signaux calorimétriques par l'apparition de différents pics.

Le premier pic qui apparaît dans le signal de refroidissement à  $15,9\text{ °C}$  correspond à la cristallisation des acides gras saturés,

à plus grande longueur de chaîne. Le second pic à  $7,5\text{ °C}$  pourrait correspondre à la cristallisation d'acides gras à plus courte chaîne.

Le premier pic observé dans le signal de réchauffement situé entre  $-20\text{ °C}$  et  $+15\text{ °C}$  correspond à la fusion de cristaux à bas point de fusion (BPDF), constitués d'acides gras insaturés et à courte chaîne. Le second pic situé entre  $+15\text{ °C}$  et  $+22\text{ °C}$  correspond à la fusion de cristaux à moyen point de fusion (MPDF), constitués d'acides gras insaturés et/ou à chaînes plus ou moins longues. Le troisième pic qui s'étale jusqu'à  $40\text{ °C}$  correspond à la fusion de cristaux à haut point de fusion (HPDF), constitués d'une forte proportion d'acides gras saturés et/ou à longues chaînes.

#### Question 2

La vitesse de refroidissement a une influence sur le temps de formation des cristaux.

À  $10\text{ °C min}^{-1}$ , les cristaux auront moins de temps pour se former qu'à  $5\text{ °C min}^{-1}$ . Ils auront plus de temps pour se former à  $1\text{ °C min}^{-1}$ .

La surface sous le pic de fusion sera alors plus faible pour une vitesse de refroidissement à  $10\text{ °C min}^{-1}$  et plus élevée dans le cas du refroidissement à  $1\text{ °C min}^{-1}$ .

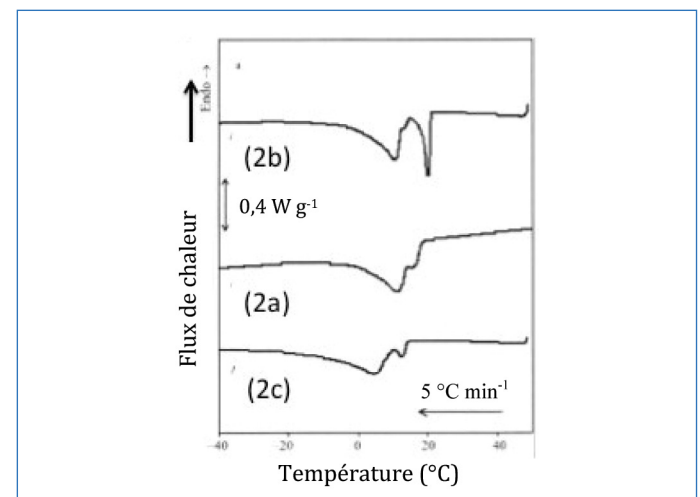


Figure 2 - (2a) Thermogramme de cristallisation d'un échantillon de beurre. (2b) Allure d'un thermogramme de cristallisation de fraction riche en triglycérides à HPDF (stéarine). (2c) Allure d'un thermogramme de cristallisation de fraction riche en triglycérides à BPDF (oléine).

Tableau I - Paramètres de cristallisation et fusion d'un échantillon de beurre relevés à partir des courbes présentées en *figure 1*.

Cristallisation				Fusion		
$T_s$	$T_{p1}$	$T_{p2}$	$\Delta_c H$	$T_f$	$\Delta_f H$	$T_f - T_s$
(°C)				(°C)	(J g <sup>-1</sup> )	(°C)
				(J g <sup>-1</sup> )		
$18,1 \pm 0,2$	$15,6 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,1$	$-53 \pm 1$	$38,9 \pm 0,3$	$97 \pm 1$	$20,7 \pm 0,5$

### Question 3

D'après les résultats précédents, on pourrait situer à  $20 \pm 2$  °C la température de séparation des cristaux à HPDF de ceux à BPDF.

*Test de vérification :*

- En bain-marie, réaliser le cycle de température suivant pour un échantillon de 10 g : chauffage de 4 à 18 °C, 20 °C ou 22 °C à différentes vitesses :  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ ,  $5$  °C  $\text{min}^{-1}$ ,  $1$  °C  $\text{min}^{-1}$ ,  $0,1$  °C  $\text{min}^{-1}$ .

- Prélever le plus rapidement possible la fraction liquide obtenue, déposer une ou deux gouttes (5 à 10 mg) dans des capsules et sertir.

- Déposer une petite quantité de cristaux non fondus dans d'autres capsules et sertir.

- Appliquer le programme donné en 1a.

Les températures de début de cristallisation ainsi que l'aire sous les pics devront être plus faibles pour la fraction « oléine » et plus élevées pour la fraction « stéarine », comme indiqué dans les courbes de la *figure 2*.