

LA DOUBLE CRISTALLISATION DE L'HUILE DE PALME MISE EN EVIDENCE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

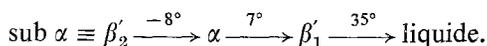
C. DEROANNE,* J-M. MARCOEN,** J-P. WATELET,*** et M. SEVERIN***

* *Chaire de Technologie agricole et alimentaire*, ** *Chaire des Sciences de la Terre*,
*** *Chaire de Chimie générale et organique, Faculté des Sciences agronomiques
de l'Etat à 5800 Gembloux, Belgique*

(Reçu le Septembre 1, 1976)

The study of palm oil by DSC and X-ray diffraction with a regulated temperature attachment has revealed its double crystallization and has provided precise data relating to the various polymorphic forms of this oil.

Les glycérides de l'huile de palme, lorsqu'ils sont refroidis rapidement à basse température (-40°), cristallisent sous deux formes polymorphiques différentes; c'est la double cristallisation de l'huile de palme. Dans chacune des formes polymorphiques les glycérides s'associent par intersolubilité en deux grands types de cristaux mixtes [1]. Le polymorphisme de l'huile de palme a été peu étudié; à notre connaissance deux auteurs, Haighton [2, 3] et Ruiner [4] ont publié des travaux à ce propos. Haighton a signalé l'existence d'une forme instable mise en évidence par la présence d'un pic exothermique lors de l'analyse thermique différentielle (au cours de nos recherches [5], nous n'avons pu déceler ce pic). Ruiner a analysé l'huile de palme par diffraction des rayons X couplée à une programmation de température. Selon cet auteur, le polymorphisme de l'huile de palme refroidie à -20° puis chauffée à $0.5^{\circ}/\text{min}$ évolue comme suit:



Ruiner n'a pas observé d'autres formes polymorphiques après un mois de stockage à la température ambiante. Les facteurs influençant les vitesses de changement de formes polymorphiques ont été étudiées par l'un de nous [6].

Les vitesses de transition entre formes polymorphiques sont souvent très rapides; dès lors, pour les déceler, il faut disposer d'un système de mesure adéquat. L'analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance (ACD) et la diffraction des rayons X (RX.) peuvent, lorsqu'elles sont utilisées complémentaires, permettre de suivre la cinétique de la cristallisation. L'ACD est liée à l'organisation du cristal car les calories mesurées par cette méthode correspondent aux chaleurs latentes de fusion des formes polymorphiques du cristal; pour un triglycéride donné, la chaleur latente sera d'autant plus grande que le cristal est stable. L'ACD nous permet donc de déterminer l'ordre de stabilité des formes polymorphiques étudiées; toutefois, elle ne peut en spécifier leur nature. La détermination des formes polymorphiques doit se faire par RX. Cependant,

certaines formes sont trop instables et ne peuvent être analysées directement par RX. Pour déterminer ces formes instables, il faut les situer par rapport à des formes stables connues en utilisant simultanément l'ACD et RX. Grâce à l'utilisation de ces techniques, nous avons pu mettre en évidence la double cristallisation de l'huile de palme.

Matériel et méthode

Diffraction des rayons X (RX)

Nous disposons pour notre travail d'un diffractomètre Phillips 1120 couplé à un goniomètre PW 1050/25. Nous avons complété cet appareil par un montage qui nous permet de contrôler en permanence la température de l'échantillon étudié. A la base du porte-échantillon que nous avons construit, circule un fluide qui est maintenu à température constante par le cryostat Heto 03PG623 - CB - 4 équipé d'un programmeur de température. Afin de maintenir plane sa surface lors de la rotation du goniomètre, l'échantillon liquide ou pâteux est recouvert par un film de PVC (commercialisé par la firme U.C.B. sous le nom de Sylphane VF) tendu sur le porte-échantillon. Ce film, testé aux RX., ne donne aucune raie dans la zone des 2θ utilisée lors de nos analyses.

Conditions expérimentales

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Phillips 1120, équipé d'un goniomètre PW 1050/25 et d'une cellule de contrôle de température décrite ci-dessus.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

Tube: Cu Filtre: Ni

Tension générateur: 30 KV, Intensité: 24 mA.

Spectrogoniomètre:

– jeu de fentes: divergence 1°
réceptrice 0.1 mm
dispersion 1°

– vitesse de rotation: $1^\circ / 2\theta / \text{min}$.

Compteur: HT = 1600 V – Constante de temps: 4 sec.

– sensibilité: $2 \cdot 10^3$

Vitesse de déroulement du papier: 2 cm/min.

Analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance (ACD)

Dans sa conception actuelle l'appareil d'analyse calorimétrique différentielle "Perkins Elmer, Modèle DSC-1B" ne permet que difficilement la réalisation d'enregistrements reproductibles pour les températures inférieures à la tempé-

rature ambiante. L'analyse quantitative devient très délicate lorsqu'il est nécessaire de refroidir au-dessous de zéro degré. En effet, la cellule de mesure est au contact de l'air ambiant qui, à basse température, passe par son point de rosée et abandonne de l'eau de condensation. Les condensations sur la cellule de mesure jointes à une mauvaise transmission de la chaleur perturbent les courbes d'enregistrement.

Nous avons diminué l'influence de ces facteurs en protégeant l'unité de mesure par une housse en plastique et en isolant l'enceinte de refroidissement avec du polystyrène expansé. De ce fait, le courant d'hélium sec, introduit à débit constant (30 ml/min.) dans la cellule de mesure, empêche efficacement les condensations et favorise les échanges thermiques.

Conditions expérimentales

Etalonnage: l'appareil est calibré en utilisant comme étalon de l'indium et de la tripalmitine (PPP) de haute pureté synthétisée par notre laboratoire [7].

Prise d'essai: 10 mg de matière grasse.

Diagramme de fusion: Les capsules contenant l'échantillon sont chauffées à 70° puis refroidies rapidement à -40°. Le diagramme de fusion est alors réalisé avec un gradient de température de 16°/min. Le mélange réfrigérant est composé de carboglace et d'acétone.

La mise au point des conditions expérimentales est détaillée ailleurs [5].

Résultats

La double cristallisation

Mise en évidence de la double cristallisation de l'huile de palme

1) Par les courbes d'analyse calorimétrique différentielle des fractions de l'huile de palme obtenues par le procédé Tirtiaux [5].

L'aire des pics des courbes ACD est fonction de la chaleur latente de fusion, c'est-à-dire à la fois de la nature des glycérides (longueur de la chaîne hydrocarbonée, saturation) et de la forme polymorphique. Ainsi nous avons observé que l'aire des pics d'un échantillon de fraction solide de l'huile de palme est supérieure à l'aire du pic d'une même quantité d'un échantillon de fractions liquide (Tableau 1). Nous constatons que l'aire des pics des fractions liquides et solides diminuent lorsque la température s'approche de 20°. Cela est dû d'une part à la purification de la phase liquide et d'autre part à l'augmentation de la portion liquide dans la fraction solide.

La différence entre les aires des échantillons N° 8 des fractions solide et liquide est de 1.753 u, soit $1.753 \times 0.9921 (*) = 1.739$ mcal.

* Facteur de conversion des aires en millicalories (mcal).

Or les compositions en acides gras de ces fractions sont très proches [8]; la fraction solide contient 59.2% d'acides gras saturés et la fraction liquide 46.6%. Si nous considérons que les acides gras saturés forment uniquement de la tripalmitine et les acides gras insaturés de la trioléine (OOO), nous pouvons calculer théoriquement la différence des aires exprimée en millicalories due à la composition chimique des fractions.

Sachant que la chaleur latente de fusion des formes β de PPP et de OOO sont respectivement de 49 cal/g et 29 cal/g, on obtient pour 100 mg de:

$$\begin{array}{r} - \text{fraction liquide } (46.6 \times 49) + (53.4 \times 29) = 3.892 \text{ mcal} \\ - \text{fraction solide } (59.2 \times 49) + (40.8 \times 29) = 4.084 \text{ mcal} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} \\ \\ \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{dégagées lors de} \\ \text{la fusion} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Différence théorique} \qquad \qquad \qquad \underline{252 \text{ mcal}} \end{array}$$

Cette différence, 252 mcal est très faible si nous la comparons à la valeur observée (1739 mcal). La différence entre les aires des pics n'est donc due que partiellement à la composition des triglycérides. Proportionnellement, c'est donc le polymorphisme qui influence le plus fortement la chaleur latente de fusion.

Les fractions liquide et solide cristallisent donc dans deux formes polymorphiques différentes, la forme de la fraction liquide étant moins stable que la forme de la fraction solide. Nous avons confirmé cette observation en mesurant l'aire du pic sur la courbe ACD de la fraction liquide maintenue pendant 2 h à 0°. Dans ces conditions, on favorise le changement de forme polymorphique vers une forme plus stable d'une partie des glycérides dont la chaleur latente de fusion augmente; l'aire du pic croît ainsi de 1.400 à 2.262 *U*.

Il est important de connaître le comportement de ces deux fractions lorsqu'elles sont réunies dans l'huile de palme entière; ce qui nous amène au point 2.

Tableau 1

Aires des pics des courbes ACD de fusion d'huile de palme et de ses fractions solide et liquide, exprimées en unité arbitraire *U**. Les poids des échantillons sont de 100 mg

N° écht.	T° de filtration (°C)	Fraction liquide (100 mg)	Fraction solide (100 mg)	Huile de palme non fractionnée (100 mg)
1	35.8°	1.670	3.800	2.140
2	33.5°	1.645	3.563	
3	31°	1.570	3.089	
4	28.8°	1.670	3.216	
5	26.5°	1.484	3.066	
6	25°	1.480	3.175	
7	23°	1.370	3.241	
8	21°	1.400	3.153	

*U**: unité lue sur le compteur du planimètre.

2) Par l'étude des courbes ACD de l'huile de palme en fonction des traitements thermiques.

La courbe ACD de l'huile de palme (fig. 1) se compose de deux pics endothermiques situés dans les intervalles de températures -23° à 17° et 19° à 43° . Un maintien de 4 heures à des températures allant de -20° jusqu'à 45° doit se traduire par une augmentation de l'aire des pics si les formes polymorphiques changent leur niveau de stabilité vers une forme plus stable.

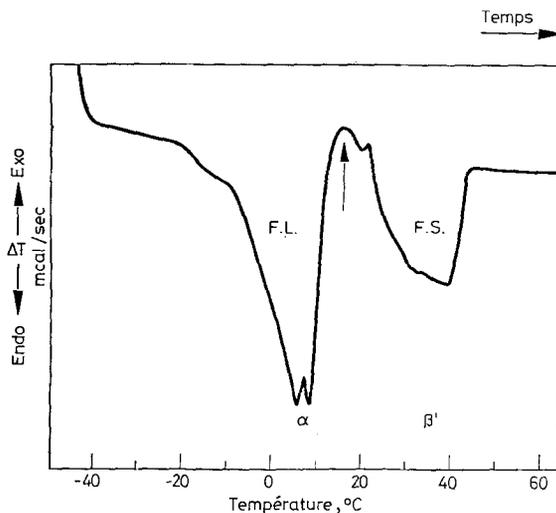


Fig. 1. Courbe ACD de l'huile de palme, "image" du fractionnement Tirtiaux. F. L.: fraction liquide; F. S.: fraction solide; \rightarrow : t° de filtration

En analysant le Tableau 2, nous constatons qu'au-dessus de 20° , l'aire des pics reste relativement constante mais qu'au-dessous de cette température, l'aire augmente fortement. Les glycérides du pic à bas point de fusion cristallisent donc dans une forme moins stable que les glycérides du pic à haut point de fusion. A partir des essais sur l'huile de palme entière et sur ses fractions solide et liquide, nous pouvons affirmer que les glycérides du pic à bas point de fusion (fraction

Tableau 2

Evolution de la somme des aires des courbes ACD de 100 mg d'huile de palme cristallisée, soumise à un traitement thermique de 4 heures à différentes températures

	Températures des traitements thermiques, $^{\circ}\text{C}$											
	blanc	-10	-0	+5	+10	+15	+20	+25	+30	+35	+40	+45
Aires en unité U^*	2140	3242	2503	2523	2398	2488	2250	2120	2100	2130	2135	2140

U^* : Unité lue sur le compteur du planimètre.

liquide) cristallisent dans une forme instable qui est différente de la forme des glycérides du pic à haut point de fusion qui est stable. Nous devons maintenant déterminer la nature de cette forme polymorphique et de toute autre forme pouvant être présente dans l'huile de palme.

Détermination des formes polymorphiques de l'huile de palme

1) Forme polymorphique des glycérides du pic à haut point de fusion (PHPF).

Nous avons vu que les glycérides du pic à haut point de fusion cristallisent dans une forme qui n'évolue pas, même lorsque l'huile subit un traitement thermique de plusieurs heures. Par l'analyse en diffraction des rayons X, il est possible de déterminer la nature de la forme polymorphique de ces cristaux: si nous enregistrons la diffraction à 25°, les cristaux de glycérides seront seuls présents.

Le diagramme R.X. (figure 2) des glycérides cristallisés à 25° permet de déterminer la forme polymorphique.

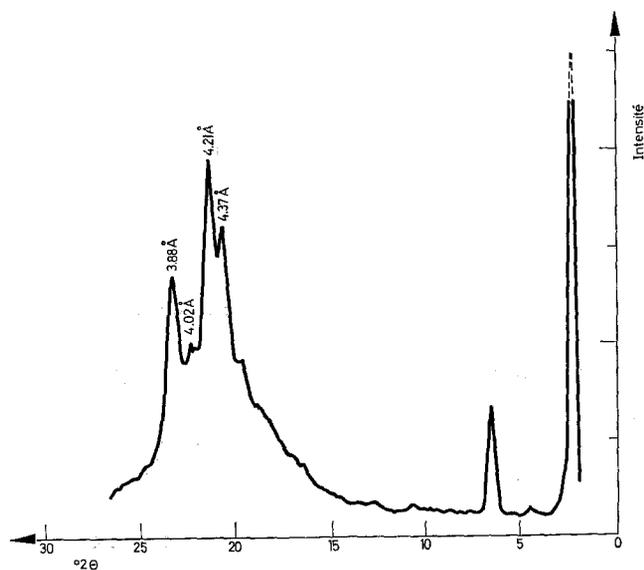


Fig. 2. Diagramme de diffraction RX; "short spacing" des cristaux d'huile de palme présents à 25°

Il faut préciser que le "short spacing" de 4,37 Å n'est pas caractéristique car, très proche de 4,20 Å, il se différencie peu de celui-ci sur les spectres RX. obtenus sur films au diffractographe.

Les "short spacings" 4,21 Å et 3,87 Å, correspondent à la forme β' de notre nomenclature. Ruiner [4] détermine la forme β' de l'huile de palme en se basant sur des résultats semblables aux nôtres: 4,35 Å, 4,20 Å et 3,87 Å.

2) Forme polymorphique des glycérides du pic à bas point de fusion (*PBPF*).

Nous avons constaté que les glycérides du pic à bas point de fusion cristallisent dans une forme moins stable que celle des glycérides du pic à haut point de fusion. Pour déterminer cette forme inconnue, nous devons travailler sur la fraction liquide seule, afin d'éviter la superposition, sur le diagramme RX, des bandes de

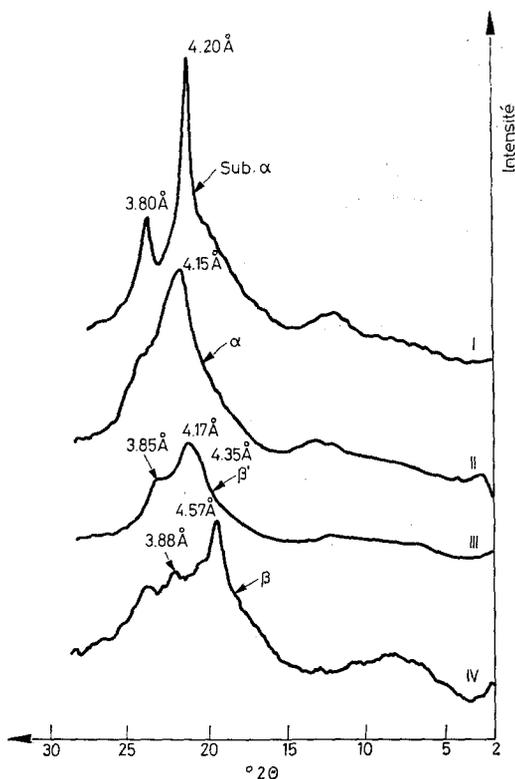


Fig. 3. Diagrammes de diffraction RX; "short spacings" de la fraction liquide de l'huile de palme

diffraction des "short spacings" des cristaux β' des glycérides du pic à haut point de fusion. Nous avons analysé par RX un échantillon de fraction liquide "Tirtiaux" filtrée à 20° ; cette huile a été refroidie rapidement à -30° car à cette température les vitesses de transition des 3 formes polymorphiques sont ralenties et les cristaux sont relativement stables. Cette stabilité nous permet d'enregistrer le diagramme de diffraction RX (Figure 3).

Le diagramme RX (courbe I, fig. 3) enregistré immédiatement après refroidissement, est caractéristique de la forme β' , pics à 4.20 \AA et à 3.80 \AA . Or, après un

traitement thermique de 15 minutes à zéro degré, la forme α apparaît (courbe II). Les cristaux présents après le refroidissement rapide à -30° sont donc des cristaux *sub* α puisqu'ils sont moins stables que les cristaux α et qu'ils possèdent des "short spacings" de la forme β' .

Nous avons donc constaté que les glycérides du pic à bas point de fusion (fraction liquide) cristallisent dans la forme *sub* α . Par contre, s'ils sont en présence des glycérides à haut point de fusion dans l'huile de palme, nous pensons que ces glycérides du *PBPF* cristallisent directement dans la forme α . En effet si l'analyse par RX des glycérides du *PBPF* en présence des glycérides du *PHPF* est impossible à cause de la superposition des raies, nous croyons pouvoir démontrer la présence de ces cristaux α :

1. par examen des courbes ACD obtenues par addition à l'huile de palme, d'une part de trioléine et d'autre part de tripalmitine;

2. par calcul de la chaleur latente de fusion.

-1) Si on étudie la courbe ACD d'une huile de palme additionnée d'un excès de tripalmitine, il apparaît un pic supplémentaire à 53° , température de fusion de la forme β' de la *PPP*; celle-ci a donc cristallisé dans la même forme polymorphique que celle des triglycérides du *PHPF*. On peut donc conclure que ce sont les mêmes facteurs qui engendrent la forme β' des triglycérides du *PHPF* et qui agissent sur la cristallisation de la *PPP*, lui donnant la forme β' .

En opérant sur une huile de palme enrichie par un excès de trioléine on constate sur la courbe ACD un pic supplémentaire à -30° ; suite à l'expérience ci-dessus, il paraît logique de penser que les facteurs qui ont engendré la forme cristalline des triglycérides du *PBPF* ont déterminé aussi celle de la *OOO*. Celle-ci étant de la forme α , les triglycérides du *PBPF* doivent donc être aussi sous la forme polymorphique α .

Alors que pour la phase liquide de l'huile de palme fractionnée la cristallisation des triglycérides de *PBPF* a lieu en *sub* α , dans l'huile de palme entière elle a lieu dans la forme α probablement en raison de la présence des triglycérides du *PHPF*.

-2) Il est possible de calculer la chaleur latente de fusion (ΔH_f) des glycérides du pic à *HPF* en se basant sur le ΔH_f des glycérides du pic à *BPF* [5].

Le ΔH_f des glycérides du *PHPF* est voisin de 100 kcal/mg si nous utilisons pour le calcul le ΔH_f de la forme *sub* α dont le $\Delta H_f = 15$ kcal/mg; il est de 25.6 kcal/mg si le calcul est réalisé à partir de la ΔH_f de la forme α dont le $\Delta H_f = 19.5$ kcal/mg. La première valeur, 100 kcal/mg, est tout à fait illogique car elle serait supérieure à la chaleur latente de fusion de la forme β de la tripalmitine or celle-ci n'atteint que 49 kcal/mg. La valeur de 25.6 kcal/mg correspond, par contre, aux ΔH_f signalés dans la littérature [9]. Les valeurs enthalpiques impliquent donc également la forme α pour les glycérides du *PBPF*.

Obtention d'autres formes polymorphiques

Après une préparation adéquate de l'huile de palme ou de ses fractions, il est possible d'obtenir, outre les cristaux *sub* α et β' , d'autres formes polymorphiques.

Tableau 3
Caractéristiques des formes polymorphiques de l'huile de palme et de ses fractions*

Préparation de l'échantillon	Diffraction des RX.		Spectre I.R.		Forme polymorphique
	Principaux "short spacings"		Présence d'un pic		
A. Fusion 70° Refroid. 20°	4.6 Å	4.2 Å	895 cm ⁻¹	720 cm ⁻¹	β'
		4.35 (M)	pas de doublet 1 pic		
B. Fusion 70° Refroid. 34° maintien 8h à 38°	4.57 (F)	4.19 (M)	1 pic doublet		interméd.
		3.89 (F) 3.80 (M)			
C. Fusion 45° Refroid. (1°/h.) 34° maintien une nuit à 45°	4.57 (TF)		1 pic	1 pic à 718	β
D. Fraction liq. Fus. + 50° Refroid. - 30° (mesure à 30°)		4.22 (TF)	(a)	(a)	sub α (β ₂)
		4.15 (TF)	(a)	(a)	
E. Idem après 1/4h à 0°					α

(a): Notre spectrographe I.R. ne permet pas les mesures à très basse température.

* Nomenclature: se référer à nos travaux antérieurs [5, 10].

Un échantillon d'huile de palme fondu à 45°, cristallisé par un refroidissement lent (1°/heure) jusqu'à 34° et ensuite maintenu une nuit à 45°, contient des cristaux β . En refroidissant jusqu'à 34° de l'huile de palme préalablement fondue à 70°, nous obtenons, après 8 heures de maintien à 38°, des cristaux de la forme intermédiaire.

Le tableau ci-dessous reprend les caractéristiques de différenciation des formes polymorphiques de l'huile de palme obtenue selon différents modes opératoires.

Les intensités des bandes de "short spacing" du diffractomètre RX sont indiquées par: TF (très fort); F (fort); M (moyen); f (faible).

Conclusions

Les glycérides de l'huile de palme se répartissent en deux classes. Si l'on soumet cette huile à un fractionnement sans solvant, les glycérides des deux classes constituent les fractions solide et liquide. Lorsque l'huile de palme est refroidie rapidement à - 43°, les glycérides de la seconde classe se solidifient en α . Il y a donc un phénomène de double polymorphisme.

Il est très probable que le double polymorphisme n'est pas spécifique à l'huile de palme; il serait également caractéristique de toutes les graisses semi-solides telles que le beurre de cacao, la graisse butyrique, etc. . . .

Ruiner [4] a trouvé également plusieurs formes polymorphiques dans l'huile de palme, mais contrairement à nous, il ne fait pas la distinction entre les glycérides de la fraction solide et ceux de la fraction liquide; il considère que ces formes sont dues au polymorphisme de l'ensemble des glycérides de l'huile de palme.

A notre connaissance, il n'avait jamais été clairement établi que des graisses, et en particulier l'huile de palme, peuvent cristalliser simultanément en α et en β' et que chacune de ces deux formes polymorphiques appartiennent à des groupes de glycérides bien définis.

En plus des formes *sub* α , α et β' , déjà mises en évidence par les auteurs qui ont étudié le polymorphisme de l'huile de palme, nous avons démontré la présence de formes intermédiaires et de la forme β . Contrairement aux affirmations de Haighton et Ruiner [3, 4, 11], la forme la plus stable n'est donc pas β' mais bien β .

Cette observation présente un intérêt certain: elle permet en effet, d'expliquer les accidents de fabrication constatés lorsque l'huile de palme intervient comme composante de produits finis. En modifiant les formes polymorphiques de l'huile de palme, il est possible de la conditionner en fonction des utilisations et d'accroître ainsi ses débouchés.

Bibliographie

1. C. DEROANNE, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 9 (1976) 304.
2. A. J. HAIGHTON, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 35 (1958) 344.
3. A. J. HAIGHTON, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 35 (1958) 357.
4. U. RUINER, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 3 (1970) 101.

5. C. DEROANNE, Thèse de doctorat, Gembloux (1975).
6. C. DEROANNE, 13ème Congrès Mondial de l'I.S.F. Marseille, Septembre, 1976.
7. M. SEVERIN et C. DEROANNE, Bull. Rech. Agro., Gembloux, 9 (1974) 39.
8. C. DEROANNE, J. P. WATHELET et M. SEVERIN, Revue française des Corps Gras, 22 (1975) 599.
9. R. L. WILLE et E. S. LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 43 (1966) 491.
10. C. DEROANNE, Symposium Intern., La Filtration dans le raffinage et le fractionnement des Corps Gras, C.E.R.I.A. Bruxelles 28—29, Avril, 1976.
11. J. HANNEWIJK et A. J. HAIGHTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 35 (1958) 457.

RÉSUMÉ — L'utilisation complémentaire de l'analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance et de la diffraction des rayons X avec porte échantillon à température contrôlée nous a permis de mettre en évidence la double cristallisation de l'huile de palme et de préciser les différentes formes polymorphiques de cette huile.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Untersuchung von Palmenöl mittels DSC und Röntgendiffraktion mit Temperatursteuerungsansatz zeigte die doppelte Kristallisierung desselben und ergab genaue Angaben hinsichtlich der verschiedenen polymorphen Formen dieses Öls.

Резюме — Изучение пальмового масла с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и дифракции рентгеновых лучей с температурно-регулируемой приставкой, позволило обнаружить его двойную кристаллизацию и дало точные данные относительно различных полиморфных форм этого масла.