

REPONSES DES INDUSTRIELS AUX PREOCCUPATIONS DES NUTRITIONNISTES Modèle prédictif de l'isomérisation trans des acides gras polyinsaturés au cours de la désodorisation industrielle des huiles végétales

A predictive model of trans isomerisation of polyunsaturated fatty acids during the industrial deodorising of vegetable oils

Auteur(s) : Georges HENON, Lesieur Recherche & Développement, 101, route de Bourbourg, BP 89, 54412 Coudekerque-Branche Cedex.

Author(s) : Georges HENON

Résumé : Le modèle mathématique présenté concerne l'isomérisation géométrique des acides gras polyinsaturés se produisant au cours de la dernière étape de raffinage des huiles appelée désodorisation. Ce modèle a été élaboré dans le cadre du projet européen TransLinE (trans α -linolenic acid in Europe) relatif à l'étude de l'impact nutritionnel des isomères trans de l'acide α -linoléique sur la santé. Le rôle de la société Lesieur dans cette étude était de produire une huile spécialement isomérisée répondant aux critères suivants : – teneur en isomères trans de l'acide α -linoléique égale à 5% ; – teneur minimum en isomères trans de l'acide linoléique (à défaut de la valeur zéro irréalizable, un rapport transC18:3/transC18:2 de 10 a été une cible acceptée) ; – composition des isomères identique à celle obtenue par désodorisation. Cette dernière contrainte impliquait un traitement thermique, donc un raffinage de l'huile suivi d'une désodorisation dans des conditions à définir. Plutôt que d'opérer par tâtonnements, il a été décidé de modéliser l'isomérisation géométrique au cours de cette désodorisation qui, rappelons-le, est un traitement thermique sous pression réduite avec injection de vapeur (industriellement) ou d'azote. Le matériel utilisé pour ces expérimentations est un désodoriseur de laboratoire d'une capacité de 3,2 l chauffé électriquement par des colliers enveloppants. L'azote et/ou la vapeur d'eau sont injectés en fond de réacteur au travers d'une plaque perforée. La vapeur et les composés volatils entraînés sont condensés par passage dans un piège froid maintenu à -80 °C. La pression résiduelle en cours de désodorisation était de l'ordre de quelques millimètres de mercure (≈ 3 mmHg). Le refroidissement de l'huile en fin d'opération est assuré par une circulation d'eau dans un serpentin intérieur. Les désodorisations ont été réalisées principalement sur des huiles de colza dans un large domaine de températures (210 à 270 °C) et de durées (2 à 65 h), sous injection d'azote ou de vapeur. Les teneurs totales en isomères trans ont été mesurées par chromatographie gazeuse des esters méthyliques sur colonnes capillaires BPX70 pour les isomères trans de l'acide linoléique et FFAP pour les isomères trans de l'acide linoléique.

Summary : In the framework of an european nutritional project , a mathematical pattern for the geometrical isomerization of the linoleic and linolenic acids was developed in order to produce the requested selectively isomerized oil with a high level of trans linolenic acid isomer (5%) and a minimum level of trans linolenic acid isomers. Experiments were carried out, first using a laboratory deodorizer with a capacity of about 3L. Differing from linoleic acid, a decrease of the total linolenic acid content called "degradation" was observed during the deodorization and considered when developing the equations of the pattern. The equations describing the degradation and the isomerization of the polyunsaturated fatty acids are those of first order reactions. The corresponding kinetics coefficients follow up the Arrhenius'law. The pattern was confirmed on a pilot scale with a

100L deodorizer. The best conditions needed to produce the oil for the study were deduced from theoretical considerations. The pattern is a good tool to foresee the isomerization levels during deodorizations. Isomerization tables are an easy way to select the temperature-time couples respecting an isomerization target. The pattern can also help us to check the good working of industrial deodorizers and to chose new ones. Relative to this last point, the application of the pattern to industrial equipments has shown that at least, one of them, was isomerizing too much.

Keywords : deodorization, isomerization, kinetics, linoleic acid, linolenic acid, pattern, trans isomers, fatty acids.

ARTICLE

Résultats

Dégradation de l'acide linoléique

La première constatation concerne l'évolution de la teneur totale des divers acides gras polyinsaturés pendant la désodorisation. Par exemple, dans le cas d'une désodorisation à 270 °C, les variations de teneurs en acide linoléique sont faibles ($\pm 0,1$ %) et aléatoires ($R^2 \sim 0,5$) alors que la perte d'acide linoléique est progressive jusqu'à atteindre près de 1 % après 2 h à cette température ($R^2 \sim 0,9$). Ce phénomène est également observé à toutes les autres températures de désodorisation. Cette perte de C18:3 a été appelée plus généralement « dégradation » sans pour autant présumer des réactions à l'origine de ce phénomène. La représentation semi-logarithmique de la teneur totale en acide linoléique au temps t de désodorisation en fonction de cette même durée t de désodorisation est une droite. La dégradation de l'acide linoléique se comporterait donc comme une réaction du premier ordre. Le « coefficient de dégradation » k_d de l'acide linoléique est mesuré par la valeur absolue de la pente de la droite. Ces valeurs k_d ont été déterminées aux diverses températures retenues pour les essais. Ce coefficient k_d est multiplié par 40 lorsque la température s'élève de 210 à 270 °C. Le logarithme de ces coefficients est une fonction linéaire décroissante de l'inverse de la température absolue (loi d'Arrhenius).

Isomérisation

Afin de s'affranchir au mieux des incertitudes analytiques sur les teneurs absolues en acides gras polyinsaturés *cis* et *trans*, les fractions *cis*L et *cis*Ln correspondant aux teneurs en isomères *cis* des acides linoléique et linoléique ont été calculées.

Pour chacun de ces acides, la relation logarithme de la fraction *cis* en fonction de la durée de désodorisation est une fonction linéaire décroissante du temps, ce qui ne fait que confirmer le fait que l'isomérisation est une réaction du premier ordre.

Théoriquement, l'ordonnée à l'origine devrait être zéro. Les valeurs différentes ont sans doute pour cause les incertitudes analytiques et peut-être également les difficultés d'échantillonnage en cours de réaction (l'huile est à haute température sous vide), mais surtout le fait que la période de montée en température pendant laquelle l'isomérisation commence n'est pas prise en compte dans la valeur

de t. Les coefficients d'isomérisation $K_{(L)}$ de l'acide linoléique et $K_{(Ln)}$ de l'acide linoléique exprimés par la valeur absolue de la pente des droites ont été déterminés à différentes températures de désodorisation.

Comme pour le coefficient de dégradation de l'acide linoléique, la loi d'Arrhénius est vérifiée pour ces coefficients d'isomérisation. Si elle était autorisée, une extrapolation à l'acide oléique conduirait à des coefficients de l'équation respectivement de 9 000 à 9 800 et de 14 à 14,5.

Expression du modèle

La réunion de l'ensemble des équations obtenues pour l'acide linoléique et l'acide linoléique constitue le modèle prédictif de l'isomérisation à la désodorisation (*tableau 1*). La présentation des équations sous forme 10 puissance plutôt que log facilite les calculs. On notera la simplicité du modèle et la grande similitude des différentes équations, la complexité un peu supérieure pour l'acide linoléique provenant de la prise en compte de sa dégradation en cours de désodorisation.

Validation du modèle

Le degré d'isomérisation est défini par le rapport de la teneur en isomères *trans* à la teneur totale en isomères *cis + trans*, couramment exprimé en %. Il peut être calculé à partir du modèle (*tableau 2*).

Il n'est fonction que de la durée de réaction et de la température par l'intermédiaire du coefficient d'isomérisation. On remarquera que le degré d'isomérisation de l'acide linoléique est indépendant de son niveau de dégradation.

Ce modèle établi à l'échelle du laboratoire a été appliqué à des essais réalisés en atelier pilote au Centre de recherches Cereol de Budapest en Hongrie, sur des charges de 90-95 kg. Le désodoriseur est chauffé par circulation d'un fluide thermique. Un dispositif spécial a été mis en place afin de pouvoir prélever des échantillons en cours de désodorisation. L'analyse chromatographique des esters méthyliques a été réalisée sur une colonne capillaire SP2340.

Le modèle est validé sur les produits finaux de la réaction (*tableau 3*). Aux temps intermédiaires, des écarts plus importants sont observés. Notons d'abord que pour l'huile de colza, un écart relatif de 10 % sur le degré d'isomérisation ne représente pour l'acide linoléique que 0,1 % d'isomères *trans* pour un $DI_{(L)}$ de 5 % et pour l'acide linoléique 0,4 % d'isomères *trans* pour un $DI_{(Ln)}$ de 50 %. Ces valeurs élevées peuvent s'expliquer, d'une part, par ces incertitudes analytiques, par l'imperfection du système d'échantillonnage (représentativité imparfaite de l'échantillon prélevé) et, d'autre part, par l'isomérisation produite pendant la période de chauffage (cas de l'essai à 230 °C aux limites des possibilités du système de chauffage).

Interprétation du modèle

Un certain nombre de notions (*tableau 2*) ont été extraites du modèle dont en premier lieu les formules déjà vues du degré d'isomérisation. La sélectivité définie par le rapport des constantes d'isomérisation C18:3/C18:2 ne dépend que de la température et montre que, pour augmenter le rapport *trans*C18:3/ *trans*C18:2, il faut accroître la sélectivité donc réduire la température, ce qui, pour produire la même quantité de *trans*C18:3, aura pour effet de devoir augmenter la durée de réaction que l'on peut calculer par la formule indiquée. Cette formule dépendant de t, le calcul se

fera par itération jusqu'à ce que la valeur de t posée soit identique à la valeur résultant de la formule. Le couple température-durée à retenir sera un compromis techniquement réalisable, tout abaissement de la température de désodorisation entraînant un fort allongement de la durée d'isomérisation. Le ratio $R_{transC18:3/transC18:2}$ dépend du rapport des concentrations initiales de ces deux acides gras d'où l'intérêt d'isomériser l'huile de colza plutôt que l'huile de soja et de rechercher une huile de colza la plus riche possible en acide linoléique. Compte tenu de la dégradation de l'acide linoléique, il existe un maximum de teneur en $transC18:3$ atteint au bout d'un temps t_{max} indépendant de la teneur initiale en acide linoléique de l'huile, la concentration maximum dépendant quant à elle bien évidemment de cette teneur initiale.

Partant du modèle, les courbes donnant à diverses températures les degrés d'isomérisation en fonction de la durée de désodorisation peuvent être établies. Pour l'acide linoléique, les degrés d'isomérisation varient presque linéairement avec la durée de désodorisation aux basses températures (< 230 °C). La température de 250 °C s'avère être une température critique au-delà de laquelle la vitesse d'isomérisation augmente fortement. Les mêmes courbes tracées pour l'acide linoléique ne font que traduire la cinétique d'isomérisation *cis-trans* plus élevée. La température critique est abaissée à 220 °C. De telles températures de désodorisation sont rencontrées industriellement.

Afin d'éviter le calcul systématique des DI à l'aide des formules, la création de tables d'isomérisation dans un domaine limité permet d'estimer rapidement le résultat d'un process et, par exemple, de le situer par rapport à des valeurs limites fixées. Soulignons dès maintenant que la qualité de l'huile ne se limite pas à la seule absence/présence des isomères *trans*. En particulier il faut pouvoir répondre aux exigences qualité organoleptique-conservation.

Dans le cas de l'acide linoléique où une limite arbitraire serait $DI_{(L)} = 1$ %, la table d'isomérisation (*figure 1*) montre que cette contrainte est respectée pour toute température inférieure à 230 °C et qu'il faut observer des températures à moins de 220 °C pour trouver des conditions pour lesquelles l'isomérisation est négligeable ($< 0,1$ %). Au-dessus de 230 °C, satisfaire moins de 1 % d'isomérisation dépendra de la durée de la désodorisation.

Si l'on se fixe une limite d'isomérisation de l'acide linoléique à 10 % (*figure 2*), une température inférieure à 220 °C satisfera cette contrainte mais il sera difficile de trouver une condition de désodorisation permettant de produire une huile exempte d'isomères $transC18:3$. Comme précédemment, la durée de l'opération conditionne le respect de la contrainte au-delà de 220 °C. Au-delà de 250 °C, la limite sera toujours dépassée. Le tracé des courbes limites (*figure 3*) est une autre représentation des couples limites température-durée au-delà desquels la contrainte d'isomérisation est dépassée. Dans les huiles qui en contiennent, c'est l'acide linoléique qui va imposer ses conditions.

Application industrielle du modèle

Des mesures de degrés d'isomérisation ont été réalisées dans différentes conditions de désodorisation sur des matériels industriels référencés A à F (*tableaux 4 et 5*). Les valeurs mesurées et celles prédites par le modèle sont en bon accord dans la presque totalité des cas, exception faite du matériel D pour lequel l'isomérisation est anormalement élevée.

CONCLUSION

L'élaboration d'un modèle mathématique de l'isomérisation des acides gras polyinsaturés au cours de la désodorisation des huiles a permis d'aller au-delà de la seule production de l'huile nécessaire au projet européen et a confirmé, si ce n'est mis en évidence, les similitudes de comportement des acides linoléique et linoléinique. Ce modèle s'avère être un très bon instrument de prédiction de l'isomérisation ainsi qu'une aide à l'optimisation de la désodorisation.

Illustrations

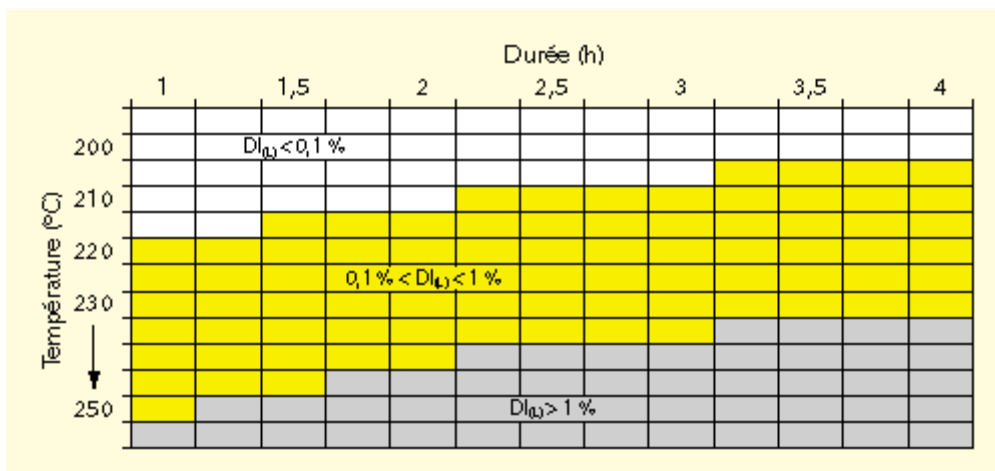


Figure 1. Table d'isomérisation de l'acide linoléique C18:2 pour un $DI_{(L)} < 1\%$.

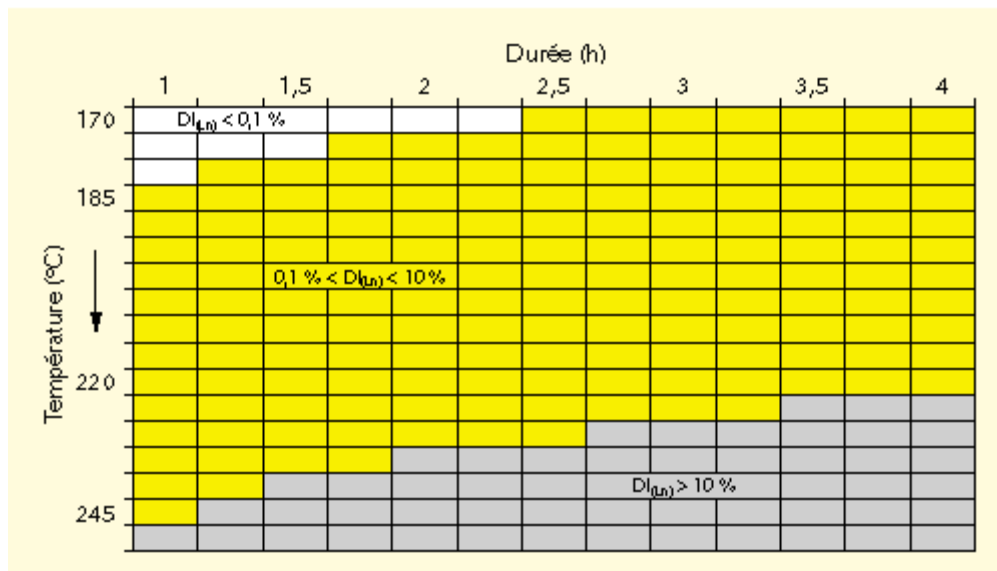


Figure 2. Table d'isomérisation de l'acide linoléique C18:3 pour un $DI_{(Ln)} < 10\%$.

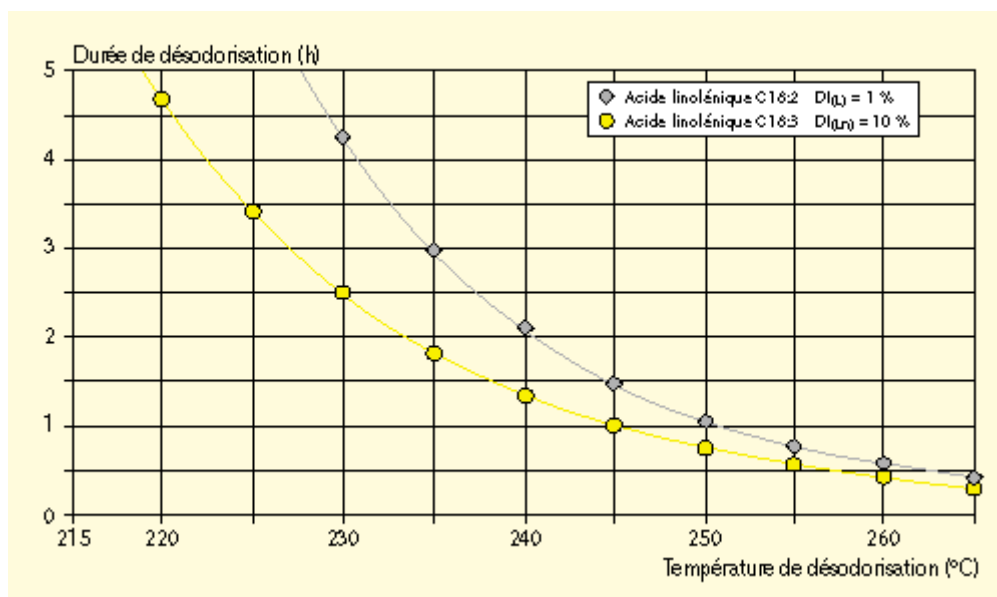


Figure 3. Limites de désodorisation L 1 %-Ln 10 %.

Acide linoléique C18:2**Isomérisation**

$$(\text{cis C18:2})_t = (\text{tot C18:2})_{t=0} \cdot 10^{-K_{(L)} \cdot t} \quad K_{(L)} = 10^{[-7921,95/T + 12,76]}$$

$$(\text{trans C18:2})_t = (\text{tot C18:2})_{t=0} \cdot (1 - 10^{-K_{(L)} \cdot t})$$

Acide linoléique C18:3**Dégradation**

$$(\text{tot C18:3})_t = (\text{tot C18:3})_{t=0} \cdot 10^{-k_d \cdot t} \quad k_d = 10^{[-7903,3/T + 12,12]}$$

Isomérisation

$$(\text{cis C18:3})_t = (\text{tot C18:3})_{t=0} \cdot 10^{-(k_{(L)} + k_d) \cdot t} \quad K_{(L)} = 10^{[-6796,63/T + 11,78]}$$

$$(\text{trans C18:3})_t = (\text{tot C18:3})_{t=0} \cdot 10^{-k_d \cdot t} \cdot (1 - 10^{-K_{(L)} \cdot t})$$

Tableau 1. *Modèle de l'isomérisation géométrique à la désodorisation.*

Degrés d'isomérisation	$Dl_{(L)} \% = 100 [1 - 10^{-K_{(L)} \cdot t}]$	
	$Dl_{(L)} = 0,5 \% \text{ à } 220 \text{ °C/4 h}$	$Dl_{(L)} = 5 \% \text{ à } 250 \text{ °C/4 h}$
	$Dl_{(Ln)} \% = 100 [1 - 10^{-K_{(Ln)} \cdot t}]$	
	$Dl_{(Ln)} = 10 \% \text{ à } 220 \text{ °C/4 h}$	$Dl_{(Ln)} = 43 \% \text{ à } 250 \text{ °C/4 h}$
Sélectivité C_{18:3}/C_{18:2}	$S = 10^{1125/T - 0,98}$	
	$S = 25 \text{ à } 200 \text{ °C}$	$S = 10 \text{ à } 280 \text{ °C}$
Durée d'isomérisation	$t = F(k_d, K_{(L)}) \cdot (\text{transC18:3})_{t=0} / (\text{transC18:3})_t$	
Ratio transC18:3/transC18:2	$R = F[k_d, K_{(L)}, K_{(Ln)}] \times (\text{C18:3})_{t=0} / (\text{C18:2})_{t=0}$	
Durée d'isomérisation C18:3 max	$t_{\text{max}} = F[k_d, K_{(Ln)}]$	
	$6 \text{ h à } 270 \text{ °C}$	$130 \text{ h à } 220 \text{ °C}$
		$2\ 500 \text{ h à } 180 \text{ °C}$

Tableau 2. *Exploitation du modèle.*

Désodorisation		DI _(t) %		DI _(t,η) %	
Température °C	Durée (h)	Prédiction	Écart %	Prédiction	Écart %
205	4	0,1	0	3,3	- 14
	36	1,3	- 30	26,0	- 20
	82	2,9	0	49,7	- 4
210	8	0,4	20	9,0	- 7
	36	1,9	5	34,5	- 6
	86	4,4	- 7	63,6	- 10
220	4	0,5	29	8,7	17
	20	2,2	8	36,5	0
	48	5,3	- 8	66,4	- 5
230	2	0,5	44	8,2	36
	12	2,8	13	40,1	8
	24	5,5	11	64,1	1

Tableau 3. Désodorisation pilote de l'huile de colza (~100 l). Validation du modèle.

Huile	Matériel	DI _(t) %		
		Réel	Prédiction	Écart
T O U R N E S O L	A	0,06	0,04	0,02
		0,14	0,09	0,05
		0,24	0,28	- 0,04
	B	0,24	0,27	- 0,03
		0,23	0,27	- 0,04
		0,73	0,55	0,18
	C	0,24	0,25	- 0,01
	D	1,01	0,25	0,76
		1,15	0,32	0,83
	E	0,76	0,68	0,08
		0,91	0,79	0,12

Tableau 4. Mesures sur désodoriseurs industriels : tournesol.

Huile	Matériel	DI _(t) %			DI _(t,η) %		
		Réel	Prédiction	Écart	Réel	Prédiction	Écart
C O L Z A	B	0,4	0,1	0,3	1,9	2,9	-1,0
		0,4	0,4	0,0	6,0	7,1	-1,1
	C	0,0	< 0,1	< 0,1	0,0	< 0,1	< 0,1
		0,2	0,3	- 0,1	0,2	0,3	- 0,1
	F	1,3	1,3	0,0	18,5	17,6	0,9
		1,7	1,7	0,0	20,8	20,9	- 0,1
S O J A	C	0,1	0,1	0,0	1,6	2,0	- 0,4
		0,4	0,3	0,1	5,5	6,1	- 0,6
		0,3	0,4	- 0,1	5,7	6,6	- 0,9
	D	1,5	0,3	1,2	20,7	5,7	15,0

Tableau 5. Mesures sur désodoriseurs industriels : colza, soja.