

Titre

L'OXYDATION DE L'HUILE EN COURS DE FRITURE : un mécanisme enfin contrôlable pour des produits frits plus sains

Résumé

Le procédé de friture est souvent décrié, mais une reste une opération essentielle de cuisson et stabilisation des aliments. Le chauffage de l'huile à haute température au contact de l'air est en effet responsable de l'auto-oxydation de l'huile et de l'apparition de composés toxiques. Le mécanisme d'oxydation est particulièrement complexe, car il met en œuvre une réaction radicalaire en chaîne pour laquelle la durée de vie des intermédiaires réactionnels varie de la microseconde à la seconde. En réutilisant les concepts de transporteurs de valence libre utilisés dans le domaine des polymères fondus, nous avons réussi à séparer la contribution du transport de l'oxygène du mécanisme de propagation radicalaire. Les constantes de réactions indépendantes des conditions expérimentales ont pu être déterminées et agrégées dans un modèle prédictif. Le modèle permet d'unifier l'ensemble des données de la littérature (géométrie de friteuse, température, pression partielle en oxygène...) et permet d'identifier des leviers pour réduire l'oxydation de l'huile.

Contexte de la réalisation

Il n'existe pas de modèle prédictif des cinétiques d'oxydation des huiles prenant en compte les effets de composition de l'huile, la méthode de conduite de l'opération de friture (batch ou continue, périodes d'arrêt) et les éléments de conception (distribution des zones de chauffe, zones d'aération, températures). Nous avons avec le centre de recherche du groupe CARGILL (Vilvoorde, Belgique) développé une approche prédictive inspirée par les approches utilisées dans le domaine des polymères fondus, qui présentent les mêmes réactions d'auto-oxydation. Les approches théoriques proposées ont été validées sur un réacteur à bulles permettant de reproduire des conditions expérimentales. Les modèles sont déjà utilisés par le groupe CARGILL pour optimiser les mélanges d'huile et une offre de service de type ingénierie autour du couple procédé-huile.

Résultat

Nous avons montré qu'il n'y avait pas de frontière entre des domaines connexes : réactivités des polymères à haute température dans les conditions de mise en forme et la dégradation des huiles dans les conditions de friture. Cette hypothèse, que nous avons confirmée, nous a permis de réutiliser les résultats, notamment, du projet CNRS Composite Polymer Ageing (2006-2011) auquel l'INRA était associé.

Le réacteur à bulles a permis d'obtenir des vitesses de réaction indépendantes de la cinétique de dissolution de l'oxygène. Elles sont trois à cinq fois supérieures à celles publiées précédemment pour des températures similaires. Les relations mathématiques entre l'apparition des composés primaires et secondaires d'oxydation et les conditions opératoires : température, pression partielle en oxygène, surface en contact avec l'air, hauteur d'huile, coefficient de transfert... ont été établies et validées pour des niveaux d'oxydation correspondant à deux taux de composés polaires de 5 à 45% (seuil réglementaire 25 %). Il a été montré par ailleurs que la majorité des produits d'hydrolyse résultait plus de la suroxydation de l'huile que de l'action propre de la vapeur. Le modèle couvre l'ensemble du domaine utile pour les industriels de la friture (procédés continus, procédés batchs des fast-foods et applications domestiques).

Perspectives, impact possible à terme ...

Les résultats sont utilisés dans le projet FUI Fry'in (2014-2018) : « des aliments frits moins riches en matières grasses » dans une logique de reconception des procédés domestiques de friture.

<http://competitivite.gouv.fr/projets-en-cours-fui-investissements-d-avenir/fiche-projet-r-d-aide-355/fry-in-450.html?cHash=225af52c9e75495fe7c710dce1144db4>

Partenaires

Centre de recherche CARGILL Global Research.

Valorisation

Le logiciel s'appelle Fryin. Il permet de résoudre les problèmes directs (prédiction) et inverses (optimisation de formulation). Il appartient au groupe CARGILL et n'est pas librement distribuable.

Références

Patsioura A., Ziaifair A. M., Smith P., Menzel A., Vitrac O., Effects of oxygenation and process conditions on thermo-oxidation of oil during deep-frying, Food and Bioproducts Processing, 101, 84-99.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.10.009>.

Contact ...

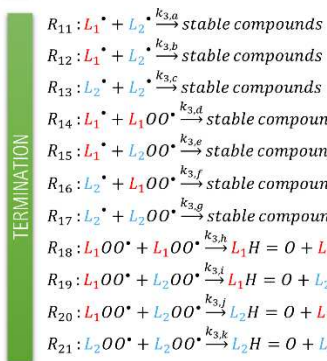
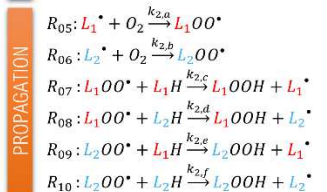
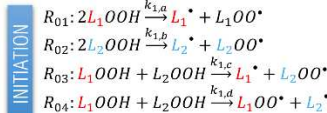
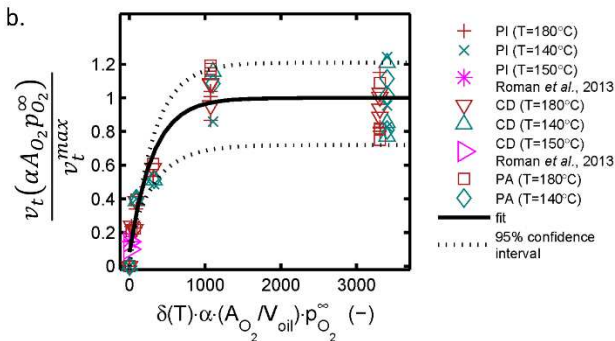
Olivier Vitrac

olivier.vitrac@agroparistech.fr

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{\alpha A_{O_2} (p_{O_2}^\infty - [O_2])}{V_{oil}} \quad (1) \quad v_t^{max} = k_{2,a-b} \frac{p_{O_2}^\infty}{H_{O_2}} \sqrt{\frac{k_{1,a-d}}{2k_{3,h-k}}} [LOOH]_{steady} \quad (2)$$

$$a. \quad v_t (\alpha A_{O_2} p_{O_2}^\infty) \approx v_t^{max} \left(1 - \exp \left(- \frac{1}{v_t^{max}} \frac{\alpha A_{O_2} p_{O_2}^\infty}{H_{O_2} V_{oil}} \right) \right)$$

- | | | | |
|------------------|----------------------------------|-------------|--|
| $p_{O_2}^\infty$ | O_2 partial pressure | v_t | effective reaction rate |
| H_{O_2} | O_2 Henry coefficient | v_t^{max} | maximum reaction rate |
| α | mass transfer coefficient | $k_{1,a-d}$ | effective initiation reaction rate constant |
| A_{O_2} | surface area in contact with air | $k_{2,a-b}$ | effective propagation reaction rate constant |
| V_{oil} | oil volume | $k_{3,h-k}$ | effective termination reaction rate constant |



L_0H	H from aliphatic site
L_1H	H from mono-allylic site
L_2H	H from double-allylic site

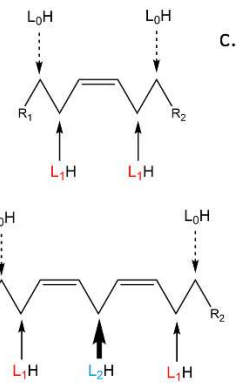


Figure 1. Modèle de thermo-oxydation des huiles en condition de friture : (a) vitesse maximale d'oxydation ; (b) comparaisons des vitesses expérimentales (CD : diènes conjugués, PI : indice de peroxyde, PA : indice de p-anisidine) et théoriques ; (c) modèle combinatoire complet séparant les hydrogènes labiles des sites mono et di-allyliques.