



## Mémoire de Master

Présenté par :

- M<sup>lle</sup> Guenounou Baya
- M<sup>f</sup> Bouaiche Anis

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

**Etude comparative de l'acide phosphorique et de  
l'acide citrique sur la démucilagination de l'huile  
de soja**

Soutenu le : 02/07/2018

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> Djerrada, F	Département chimie	Présidente
M <sup>me</sup> Ait Ahmed, N	Département chimie	Examinatrice
M <sup>me</sup> Ait Braham, L	Département chimie	Encadreur
M <sup>f</sup> Zaidi, L	Cevital	Co-encadreur

2017-2018

# Remerciement

*Nous tenons à remercier tout d'abord le BON DIEU le tout puissant qui nous a procuré du courage et de la volonté pour mener ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de la raffinerie des huiles du complexe agroalimentaire CEVITAL.*

*Nous tenons à remercier CEVITAL S.P.A. pour nous avoir ouvert leur porte et de nous avoir permis de faire notre stage pratique, précisément Mr BAHIRENE M.*

*Nous tenons à remercier M<sup>me</sup> AIT BRAHAM. L pour son encadrement brillant et bienveillant.*

*On remercie vivement Mr ZAIDI. L Pour avoir dirigé ce travail ainsi que pour ses conseils et son aide précieux et sa disponibilité tout le long de ce travail.*

*Je tiens à remercier aussi M<sup>me</sup> DJERRADA. F pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury ;*

*Nos remerciements vont également à M<sup>me</sup> AIT AHMED. N pour avoir accepté d'examiner notre mémoire ;*

*Nos sincères remerciements et notre profonde reconnaissance sont adressés à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, notamment : au personnel du laboratoire de la raffinerie des huiles.*

*A nos familles, Pour nous avoir tant offert et tant donné.*

# *Dédicace I*

*Je dédie ce modeste travail  
A la mémoire de mon cher frère Farid*

*Tu nous as quittés, sans nous avertir. Tu es parti pour toujours, hélas ! Tu as  
laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut combler. Mais les  
souvenirs de ta bonté, ta bravoure, ton amour incommensurable pour tous, reste  
à jamais gravés dans nos mémoires.*

*A la mémoire de mes chers cousins Samir et Aiachi que dieu les accueille dans son  
vaste paradis*

*Je le dédie aussi :*

*A mes très chers parents qui m'ont tout donné. Qui ont toujours été là pour  
moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.  
J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout  
mon amour.*

*A mes frères chers Ouahib , Sofiane , Nordine et Nadjim*

*A ma seule et unique sœur Lydia*

*A ma belle-sœur Nadjima*

*A mes très chers neveux Farid et walid*

*A ma chère nièce Aya*

*A toutes mes cousines et cousins en particulier ma chère Thanina et Monia*

*A toutes mes copines en particulier mes chères Lamia, Zahia*

*, Cerine , Lili, Merieme et Nesrine*

*A mon binôme Anis*

*A mon ami Redone qui m'a vraiment aidé durant ce travail*

*A tous mes amis et toute personne qui m'aime*

*Baya*

# *Dédicace II*

*Je e dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents que j'aime beaucoup et pour leurs sacrifices et soutiens tout au long de ma vie et auxquels je ne rendrai jamais assez «Que Dieu les protège» ;*

*A mes Chèrs grands parents*

*A mn Chèrs frère Aïmed*

*A mes oncles et tantes Lakhdar, Mhend, Idir et en particulier Hamza, Samra et Karima*

*A tous mes cousins et cousines Djugurta, Younes, Nadir et Zahra*

*A Mes chers amis, Hachemi, Habib, Amine, Farid, Lila, Sabiha, Hana en particulier Sonia, Merieme, Narimene, Nesrine également Nawel, Nassima et Lili.*

*Et je tien a remercier chaleureusement Sara qui ma soutenue durant tous ce travail*

*A ma binome Baya*

*A tous les amis de La promotion chimie analytique et chimie materiaux*

*A tous ceux qui me connaissent de loin ou de pré et je n'ai pas pu citer ;*

*Anis*

## Liste d'abréviation

**AGL** : Acide gras libre

**A.O.C.S** : American oil chemistry society

**PA** : Acide phosphatidique

**PC** : Phosphatidyl choline ou lécithine

**PE** : Phosphatidyl éthanolamine

**PH** : Phosphatides hydratables

**PI** : Phosphatidyl inositol

**PNH** : Phosphatides non hydratables

**ppm** : Partie par million

**PS** : Phosphatidyl sérine

**TAG** : Triacylglycérol

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1</b>	Constituants des huiles végétales	3
<b>Figure I.2</b>	Les différentes glycérides	4
<b>Figure I.3</b>	Structure des glycérophospholipides	5
<b>Figure I.4</b>	Représentation schématique d'un phospholipide	5
<b>Figure I.5</b>	Structure chimique du cholestérol et des principaux phytostérols	6
<b>Figure I.6</b>	Structure chimique des tocophérols et des tocotriénol	7
<b>Figure I.7</b>	La plante de soja	11
<b>Figure I.8</b>	La graine de soja	12
<b>Figure I.9</b>	Les différents procédés du raffinage	15
<b>Figure I.10</b>	Raffinage par voie chimique : étapes et composés éliminés	19
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II.1</b>	Schéma de la démulcination a l'eau à l'échelle de laboratoire	27
<b>Figure II.2</b>	Schéma de la démulcination acide à l'échelle de laboratoire.	29
<b>Figure II.3</b>	Colorimètre électronique « Lovibond ».	32
<b>Figure II.4</b>	Spectrophotomètre UV-visible	37
<b>Figure II.5</b>	Courbe d'étalonnage du phosphore	38
<b>Figure II.6</b>	Spectromètre <i>Cary 630 FTIR</i>	39
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Spectre infrarouge de l'échantillon l'huile brute	41

<b>Figure III.2</b>	Spectre infrarouge de l'échantillon l'huile séchée	43
<b>Figure III.3</b>	Variation du phosphore en fonction du pourcentage d'eau	44
<b>Figure III.4</b>	Variation du phosphore en fonction du pourcentage d'acide	46
<b>Figure III.5</b>	Rendement (%) d'élimination des phospholipides avec l'acide phosphorique et l'acide citrique.	47
<b>Figure III.6</b>	Variation du taux de phosphore en fonction de la température.	48
<b>Figure III.7</b>	Variation du taux de phosphore en fonction de temps de contact.	49
<b>Annexes</b>		
<b>Figure a.2</b>	Démucilagination et neutralisation	
<b>Figure b.2</b>	Lavage et séchage	
<b>Figure c.2</b>	Décoloration	
<b>Figure d.2</b>	Désodorisation	
<b>Figure a.3</b>	Rendement d'élimination des phospholipides avec l'acide citrique après séchage	
<b>Figure b.3</b>	Rendement d'élimination des phospholipides avec l'acide phosphorique après séchage	
<b>Figure c.3</b>	Rendement d'élimination des phospholipides en fonction de la température après séchage	
<b>Figure d.3</b>	Rendement d'élimination des phospholipides en fonction de temps contact après séchage	

## Liste des Tableaux

Tableaux	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau I.1</b>	La composition en acide gras de l'huile de soja	13
<b>Tableau I.2</b>	Composition en insaponifiables de l'huile de soja	13
<b>Tableau I.3</b>	Constantes physiques et chimiques de l'huile de soja	14
<b>Tableau I.4</b>	Composition moyenne pour l'huile de soja brute et raffiné	18
<b>Tableau I.5</b>	Teneur typique en phosphore et phospholipides de quelques huiles brutes végétales	21
<b>Tableau I.6</b>	Pourcentage d'hydratation des différents phospholipides	24
<b>Chapitre II</b>		
<b>Tableau II.1</b>	Les essais du dégommage à l'eau de l'huile brute	27
<b>Tableau II.2</b>	Les essais du dégommage avec l'acide citrique de l'huile brute	28
<b>Tableau II.3</b>	Les essais du dégommage avec l'acide phosphorique de l'huile brute	29
<b>Tableau II.4</b>	Les différentes analyses effectuées sur l'huile de soja	30
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Les résultats d'analyses sur l'huile brute de soja	40
<b>Tableau III.2</b>	Les résultats d'analyses sur l'huile dégommée	42
<b>Tableau III.3</b>	Les résultats d'analyses sur l'huile neutralisée	42
<b>Tableau III.4</b>	Les résultats d'analyses sur l'huile séchée	42

<b>Tableau III.5</b>	Les résultats du dégommage à l'eau	43
<b>Tableau III.6</b>	Les résultats du dégommage avec l'acide citrique	45
<b>Tableau III.7</b>	Les résultats du dégommage avec l'acide phosphorique	45
<b>Tableau III.8</b>	Taux d'élimination des phospholipides avec l'acide phosphorique et l'acide citrique à un même dosage.	47
<b>Tableau III.9</b>	Les résultats du dégommage avec l'acide phosphorique à différentes températures	48
<b>Tableau III.10</b>	Les résultats du dégommage avec l'acide phosphorique à différents temps de contact	49

## Glossaire

**Émulsion** : une émulsion est un mélange hétérogène de deux substances liquides non miscibles, l'une étant dispersée sous forme de petites gouttelettes dans l'autre.

**Émulsifiant** : Normalement certaines substances ne se mélangent pas, elles sont théoriquement non miscibles, par exemple, la graisse et l'eau. Grâce aux émulsifiants, la graisse et l'eau, peuvent être finement dispersées l'un et l'autre pour constituer un mélange uniforme.

**Colloïde** : Les colloïdes, ou « solutions » colloïdales, sont des mélanges (liquide, gel) qui contiennent, en suspension, des particules. Ces particules, ou objets colloïdaux, ont une taille supérieure aux molécules qui les constituent (taille supramoléculaire) mais suffisamment petite pour que le mélange demeure homogène.

**Mucilages** : Sont des substances végétales, constituées de polysaccharides, qui gonflent au contact de l'eau en prenant une consistance visqueuse, parfois collante, semblable à la gélatine.

**Chélation** : Est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélateur (ou chélatant), et un cation (ou atome) métallique, alors complexé, dit chélaté.

## Sommaire

Liste d'abréviations  
Liste des figures  
Liste des tableaux  
Glossaire

**Introduction** ..... 1

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

#### I.1 : Généralités sur les corps Gras

I.1.1. Définition des corps gras .....	3
I.1.2. Origine des corps gras .....	3
I.1.3. Composition des corps gras .....	3
I.1.3.1. Fraction saponifiable.....	4
I.1.3.1.1. Acides gras .....	4
I.1.3.1.2. Glycérides .....	4
I.1.3.1.3. Les phospholipides.....	5
I.1.3.2. Fraction insaponifiables .....	6
I.1.3.2.1. Les hydrocarbures .....	6
I.1.3.2.2. Les stérols .....	6
I.1.3.2.3. Les tocols .....	7
I.1.3.2.4. Les cire.....	7
I.1.3.2.5. Pigments .....	7
I.1.3.3. Les cérides .....	8
I.1.4. Propriétés physico-chimiques des corps gras .....	8
I.1.4.1. Propriétés physique.....	8
I.1.4.2. Propriétés chimiques .....	9

## **I.2. Raffinage de l'huile de soja**

I.2.1. Généralités sur l'huile de soja.....	11
I.2.1.1. Définition .....	11
I.2.1.2. Origine de l'huile de soja .....	11
I.2.1.3. Composition de l'huile de soja .....	12
I.2.1.3.1. Composition en triglycérides .....	12
I.2.1.3.2. Composition en acides gras .....	12
I.2.1.3.3. Composition en insaponifiable .....	13
I.2.1.3.4. Composition en phospholipides .....	13
I.2.1.4. Les constantes physiques et chimiques de l'huile de soja .....	14
II.2.2. Raffinage de l'huile de soja .....	14
II.2.2.1. Définition.....	15
II.2.2.2. But du raffinage .....	15
II.2.2.3. Les différents procédés du raffinage de l'huile de soja .....	15
II.2.2.3.1. Le dégomme.....	15
II.2.2.3.2. La neutralisation .....	16
II.2.2.3.3. Lavage et séchage .....	16
II.2.2.3.4. La décoloration .....	17
II.2.2.3.5. La désodorisation.....	17
<b>I.3. Démucilagination de l'huile de soja</b>	
I.3.1. Démucilagination .....	20
I.3.2. Principe de Démucilagination .....	21
I.3.3. Mécanisme de démucilagination.....	21
I.3.4. Les différents procédés de dégomme.....	22
I.3.4.1. Dégomme à l'eau .....	22

I.3.4.2. Dégommage acide.....	23
I.3.4.3.Dégommage enzymatique .....	23
I.3.5. Facteurs influençant la démulagination .....	23
I.3.5.1. Qualité des mucilages présents dans l'huile .....	23
I.3.5.2. Qualité et quantité d'eau .....	23
I.3.5.3.Température .....	24
I.3.5.4. Temps de contact .....	24
I.3.5.5. Agitation .....	25
I.3.5.6. Agent démulaginant .....	25

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

II.1. Échantillonnage .....	26
II.2. La démulagination à l'échelle du laboratoire .....	26
II.2.1 Démulagination a l'eau .....	26
II.2.2. Démulagination acide .....	27
II.3. Les différents analyses effectuées sur l'huile de soja .....	30
II.3.1. Analyses physique .....	31
II.3.1.1. Densité relative .....	31
II.3.1.2. Humidité .....	31
II.3.1.3. Couleur .....	32
II.3.1.4. Indice de réfraction .....	32
II.3.2. Analyses chimique .....	33
II.3.2.1. Acidité .....	33
II.3.2.2. Indice de peroxyde .....	34
II.3.2.3. Indice d'iode .....	34
II.3.2.4. Indice de saponification .....	35

II.3.2.5. Traces de savon .....	35
II.3.2.6. Détermination de la teneur en chlorophylle.....	36
II.3.2.7. Dosage du phosphore .....	37
II.3.2.7. La courbe d'étalonnage .....	38
II.3.2.8. Préparations des solutions .....	38
II.3.3. Analyse spectrale .....	39
II.3.3.1. La spectroscopie infrarouge.....	39

### **Chapitre III : Résultats et Discussions**

II.1. Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile .....	40
II.1.1. L'huile brute de soja .....	40
II.1.2. L'huile dégommée à l'échelle industrielle (réacteur R1) .....	41
II.1.3. L'huile neutralisé à l'échelle industrielle (mélangeur et séparateur).....	42
II.1.4. L'huile séchée à l'échelle industrielle .....	42
II.2. Résultats du dégommage à l'eau .....	43
II.3. Résultats du dégommage acide.....	44
II.3.1. Avec l'acide citrique .....	44
II.3.2. Avec l'acide phosphorique .....	45
II.3.3. Influence de la température .....	47
II.3.4. Influence du temps de contact .....	49
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>51</b>

### **Références bibliographiques**

### **Annexes**

# **Introduction**

## **Introduction**

Les graisses et les huiles jouent un rôle majeur dans la nutrition humaine et sont reconnues comme des nutriments essentiels dans les régimes alimentaires humains et animaux. Les préoccupations nutritionnelles ont conduit à remplacer les graisses animales par des huiles végétales comme principale source de lipides dans l'alimentation humaine. L'huile végétale la plus couramment utilisée dans le monde est l'huile de soja. Plus de 19 millions de tonnes d'huile de soja ont été consommées en 1995 seulement [1].

L'huile brute contient un certain nombre d'impuretés. Certaines des impuretés, telles que les fragments de graines et les fines de farine, sont insolubles dans l'huile et peuvent donc être facilement éliminées par filtration. D'autres, y compris les acides gras libres, les hydrocarbures, les cétones, les tocophérols, les glycolipides, les phytostérols, les phospholipides, les protéines, les pigments et les résines sont solubles ou forment des suspensions colloïdales stables dans l'huile. La plupart d'entre eux ont des effets défavorables sur la saveur, l'odeur, l'apparence et la durée de conservation de l'huile, et doivent donc être éliminés des huiles végétales par des procédés de raffinage chimiques ou physiques [2].

Les graines oléagineuses communes comme le soja, la graine de coton, le tournesol et le colza sont des sources riches en phospholipides. L'huile de soja contient jusqu'à 2-3% de phospholipides. [3], [4].

Les phospholipides posent de nombreux problèmes pour le stockage et le traitement de l'huile brute. Ils sont éliminés de l'huile au cours du raffinage par un processus connu sous le nom de dégommeage [5]. Il existe deux types de phospholipides: hydratables (HPL) et non hydratables (NHPL), et ils sont éliminés de l'huile par le processus de dégommeage. La plupart des phospholipides contenus dans les huiles de tournesol et de colza brutes sont hydratables et peuvent être éliminés par dégommeage à l'eau [6]. Les NHPL ne sont pas hydratables avec de l'eau, ne peuvent pas gonfler et former des gels ou précipiter à partir d'huile [7].

L'élimination de la NHPL nécessite un procédé plus complexe à température accrue avec l'utilisation d'acide phosphorique, d'acide citrique ou d'autres substances complexantes [8].

Notre étude porte sur le dégommeage de l'huile de soja. L'objectif de ce travail vise à optimiser cette première étape du raffinage, c'est-à-dire chercher les meilleurs paramètres (température, temps de contact, quantité d'eau à ajouter, quantité d'acide et l'agent

démucilaginant le plus efficace) , qui permettent une élimination efficace des phospholipides dans l'huile.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres d'où :

Le premier chapitre on y trouve une synthèse bibliographique qui regroupe, les généralités sur les corps gras, étude de la matière première et le raffinage de l'huile végétale, description générale de la première étape du raffinage en l'occurrence la démucilagination.

Dans le deuxième chapitre, on présente les matériels et méthodes ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail poursuit par des recommandations pour une éventuelle application des matériaux utilisés dans le future.

# **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

### I.1. Généralités sur les corps gras

#### I.1.1. Définition des corps gras :

Les corps gras sont généralement définis comme des molécules naturelles qui ont en commun la propriété d'être solubles dans les solvants organiques tels que le chloroforme, l'hexane, le benzène, l'éther éthylique et le méthanol, et insolubles dans l'eau. Ils sont constitués d'atomes de carbone, hydrogène et oxygène [9].

#### I.1.2. Origine des corps gras :

Les corps gras utilisés dans notre alimentation sont soit d'origine animale ou végétale, ils sont classiquement extraits soit de tissus animaux d'origine terrestre ou marine soit de graines et de fruits [10].

#### I.1.3. Composition des corps gras :

On peut parler de deux fractions dans les corps gras [11].

- ❖ une fraction saponifiable représentant un pourcentage massique de 98 à 99%.
- ❖ une fraction insaponifiable représentant un pourcentage massique de 1 à 2%.

La composition de chacune de ces deux fractions est donnée dans la figure ci-dessous :

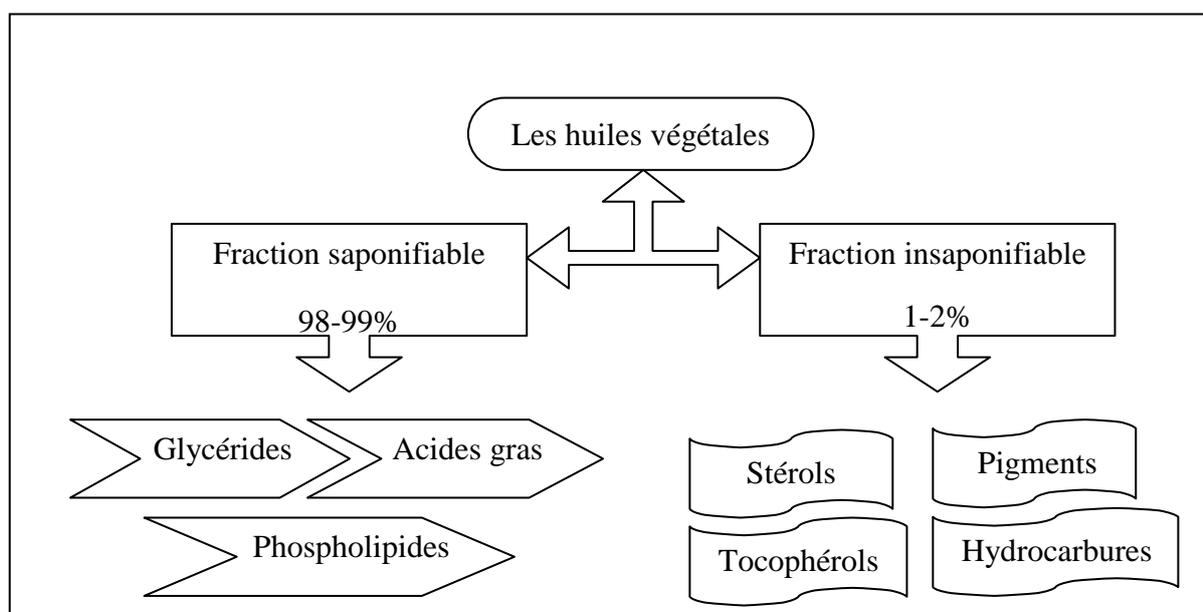


Figure I.1 : Constituants des huiles végétales [11].

**I.1.3.1. Fraction saponifiable :****I.1.3.1.1. Acides gras :**

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe. Ils sont peu abondants à l'état libre. Chez les animaux et les végétaux, les acides gras à chaîne longues et à nombres pair d'atomes de carbone sont souvent à 16 et 18 atomes de carbone. Ils sont saturés ou non selon qu'ils contiennent ou pas des doubles liaisons[12].

**a) Les acides gras saturés :**

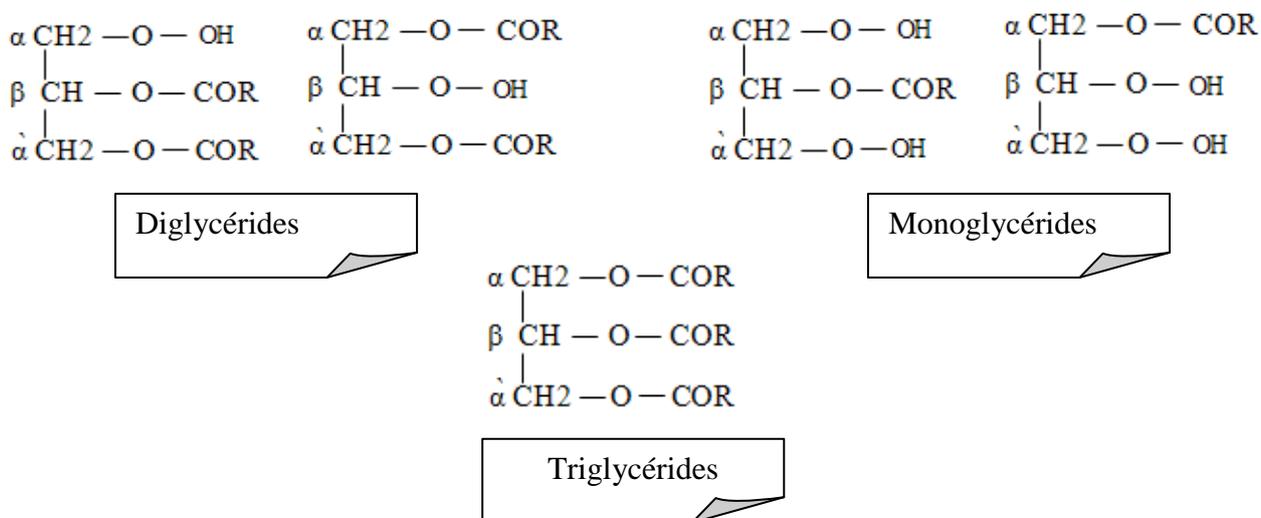
Ils sont constitués de chaîne hydrocarbonée qui ne comporte pas de double liaison. Leurs formules générales est  $C_nH_{2n}O_2$  ou  $CH_3(CH_2)_nCOOH$ . Avec (n) est le nombre d'atomes de carbone[13].

**b) Les acides gras insaturés :**

Ils comportent un peu moins d'atomes d'hydrogène que le double du nombre de leurs carbones. Dans la formule la plus simple (et la plus fréquente), deux carbones voisins ont perdu chacun un atome d'hydrogène. Ainsi deux de forces de la liaison internes de la molécule ne sont pas saturées. Il y a double liaison et l'acide est dit insaturé[13].

**I.1.3.1.2. Glycérides :**

Les corps gras sont constitués par des mélanges d'esters appelés mono-, di-, ou tri-acylglycérols(mono-, di-, ou tri- glycérides)(voir figure I.2), ces derniers selon lenombre de fonction alcools d'un trialcool (leglycérol), estérifiées par les acides gras [13].

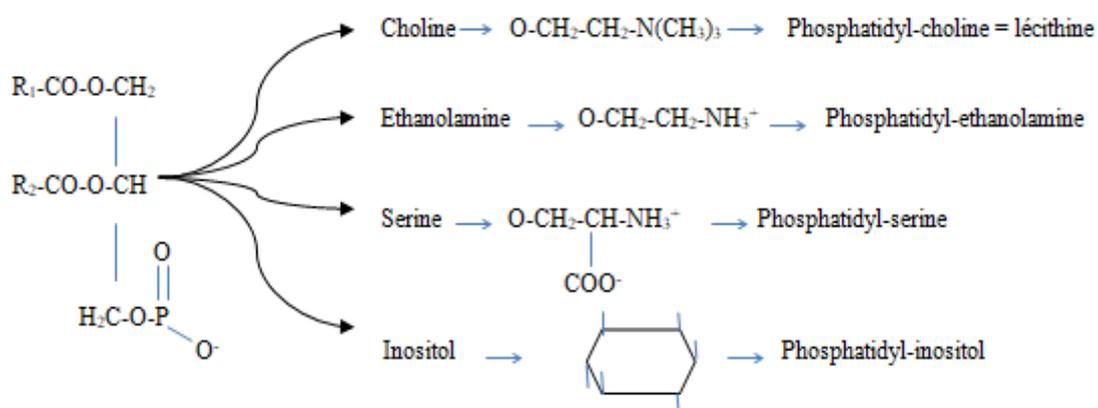


**Figure I.2 :** Les différentes glycérides

### I.1.3.1.3. Les phospholipides :

Les glycérophospholipides, plus simplement appelés les phospholipides sont des dérivés du phosphoryl-3-glycérol. Une molécule de glycérophospholipides est constituée d'un squelette glycérol, acylé par 1 ou 2 molécules d'acides gras, en position 1 et 2, et d'un groupe phosphate en position 3, lui-même pouvant être lié à un aminoalcool (choline, éthanolamine), un hydroxylamine-acide (sérine) ou à un polyol (myoinositol, glycérol)[14].

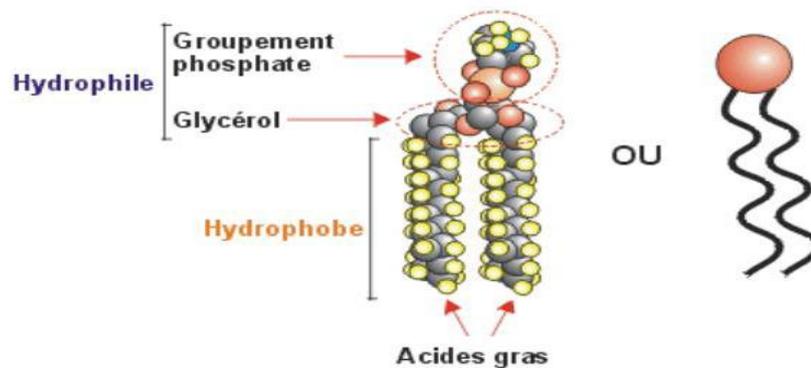
La figure (I.3) illustre la structure des différents phospholipides.



**Figure I.3 :** Structure des glycérophospholipides [15].

La portion glycérol et phosphate de la molécule est dite hydrophile (qui aime l'eau) alors que la queue carbonée des acides gras sont hydrophobes (qui n'aime pas l'eau) comme l'indique la figure I.4.

La partie hydrophile est soluble dans l'eau alors que la partie hydrophobe ne l'est pas (elle est soluble dans les lipides)[16] :



**Figure I.4:** Représentation schématique d'un phospholipide

### I.1.3.2. Fraction insaponifiables :

Ce sont des composés qui ne participent pas à la réaction de saponification, sont très peu soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques (hexane, heptane), Cette fraction d'un corps gras, représente en générale 0,2 à 2% [17].

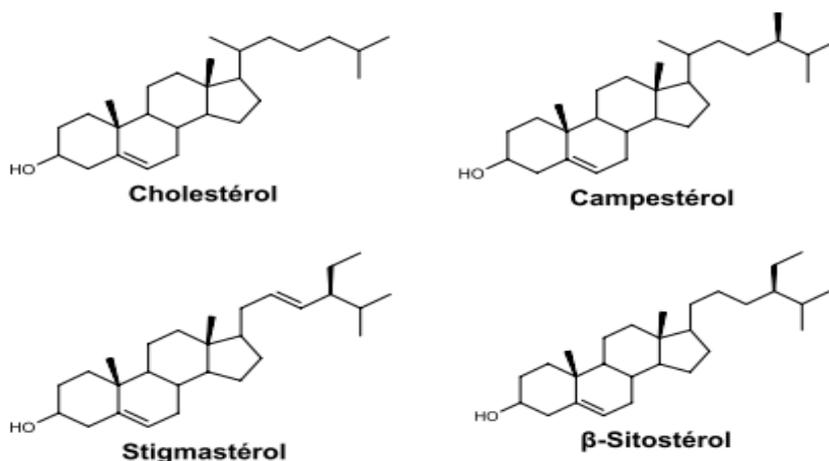
On peut aussi y trouver des alcools divers provenant de la saponification d'esters d'acides gras (stérols, alcools gras des cires, tocophérols...). Les constituants chimiques de l'insaponifiable sont principalement des hydrocarbures, des vitamines A, D et E. Sa composition est souvent spécifique selon l'origine de l'huile ou de la graisse. Elle varie pendant les différents procédés de transformation, parmi ses constituants majeurs [13, 14] :

#### I.1.3.2.1. Les hydrocarbures :

Présents dans les huiles végétales sont à chaînes linéaires ou cycliques, saturées ou insaturées. Le représentant essentiel des hydrocarbures est le squalène (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>). On distingue parmi les hydrocarbures insaturés les caroténoïdes dont les  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ -carotènes [18].

#### I.1.3.2.2. Les stérols :

Ce sont des composés tétracycliques comportant les plus souvent 27, 28 et 29 atomes de carbone. Ils sont présents sous forme libre et estérifié. Les stérols représentent environ 30 à 60% de l'insaponifiable. Ils sont représentés uniquement par le cholestérol dans le règne animal, et par de très nombreuses variétés dans les végétaux tels que : le  $\beta$ -sitostérol, le campestérol et le stigmastérol comme indiqué dans la ci-dessous [13, 19].



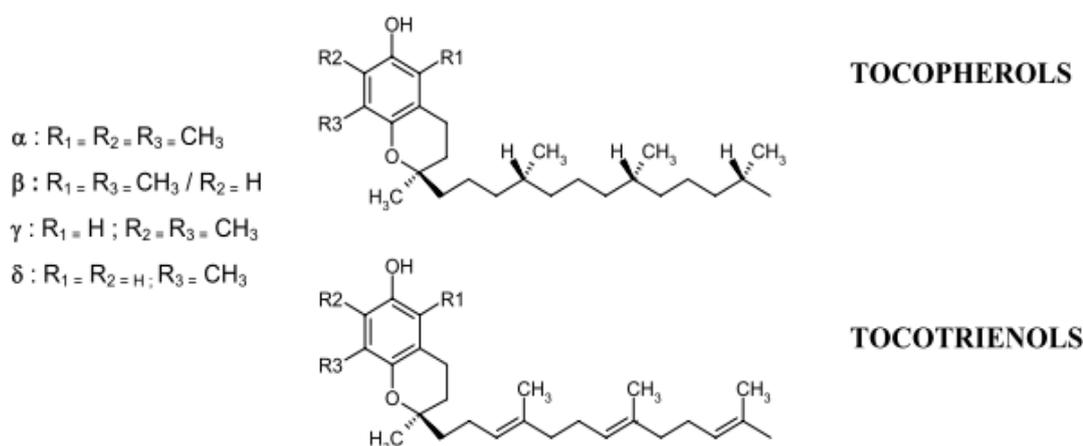
**Figure I.5 :** Structure chimique du cholestérol et des principaux phytostérols [2].

### I.1.3.2.3. Les tocols :

Ils regroupent deux familles de molécules : les tocophérols et les tocotriénols. Ce sont des composés importants dans les huiles végétales en raison de leur contribution à la stabilité oxydative et aux qualités nutritionnelles de l'huile [20].

Sur le plan structural, ces composés se présentent essentiellement sous quatre formes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . Les tocotriénols diffèrent des tocophérols par la présence de 3 doubles liaisons sur la chaîne latérale.

Les structures naturelles isolées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  (voir **figure I.6**) diffèrent par le nombre et la position relative de groupements méthyles sur le noyau aromatique [21].



**Figure I.6:** Structure chimique des tocophérols et des tocotriénol [22].

### I.1.3.2.4. Les cires :

Les cires sont des esters d'acides gras et de monoalcool aliphatique chez les végétaux. Elles contribuent à la formation des pellicules protectrices des graines et des fruits, comme elles sont responsables de l'apparition de troubles au début de la cristallisation à basse température [17].

### I.1.3.2.5. Pigments :

Les principaux pigments naturels appartiennent à trois grandes catégories :

- ✓ Pigments porphyriniques, parmi lesquels les chlorophylles.
- ✓ Les caroténoïdes, parmi lesquels le  $\beta$ -carotène.

- ✓ Les flavonoïdes et leurs dérivés.

Les caroténoïdes et les chlorophylles contribuent à la couleur des huiles, ces pigments naturels sont éliminés en grande partie par le raffinage [23].

#### a) Les caroténoïdes :

Les caroténoïdes sont des pigments naturels, largement répandus dans la nature. Ils sont à l'origine de teintes, jaune, orange et rouge. Ce sont des tétra-terpènes provenant de l'évolution du lycopersène, ils comprennent les carotènes et les xanthophylles[23].

#### b) Les chlorophylles :

Les chlorophylles sont des pigments verts des végétaux, Elles sont liposolubles[. Elles font partie d'un groupe de pigments tétra-pyrroliques avec des fonctions et des éléments structuraux communs. Elles sont caractérisées par un iso-cycle à cinq membres et par la présence d'un atome de magnésium complexé à leur centre[13], [23]

Les plus répandues et également les plus étudiées sont les chlorophylles "a" et "b". La formule de la chlorophylle "a" est  $C_{55}H_{72}N_4Mg$  et celle de la chlorophylle "b" est  $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ . Le maximum d'absorption des chlorophylles a et b se situe respectivement à 660 nm et 643 nm[24].

#### c) Le carotène :

C'est un terpène, pigment de couleur orange, important pour la photosynthèse. Le carotène est le dimère de la vitamine A et se présente sous deux formes :  $\alpha$  et  $\beta$ -carotène [23].

#### I.1.3.3. Les cérides :

Il s'agit d'esters d'acide gras et de mono-(ou di) alcools insolubles dans l'eau en raison de leurs masse moléculaires élevées. Les cires naturelles (ester d'acides gras et de mono alcools aliphatique) [13].

#### I.1.4. Propriétés physico-chimiques des corps gras :

##### I.1.4.1. Propriétés physiques :

###### a) La solubilité :

Les corps gras sont insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques.

Les acides gras sont des composés amphiphiles, c'est à dire des composés à double polarité : hydrophobe par la chaîne carbonée, hydrophile par le carboxyle. L'hydrophobicité de la chaîne aliphatique augmente avec le nombre des carbones et devient rapidement supérieur à l'hydrophilie du carboxyle [13, 25].

**b) La densité :**

Les acides gras ont une densité inférieure à celle de l'eau, ce qui rend sa flottabilité sur l'eau [26].

**c) Le point de fusion :**

Le point de fusion des acides gras est d'autant plus élevé que la chaîne aliphatique soit longue. La présence de doubles liaisons abaisse le point de fusion pour un même nombre de carbone [27].

**d) La viscosité :**

La viscosité des corps gras dépend de sa structure chimique et de la température. En effet, l'évaluation du poids moléculaire où la présence des fonctions secondaires entraîne une augmentation de la viscosité [15].

**I.1.4.2. Propriétés chimiques :**

**I.1.4.2.1. Propriétés dues à la fonction carboxylique COOH :**

**a) Saponification :**

C'est l'interaction entre un corps gras et un composé basique qui conduit à la formation d'un savon. Ces derniers sont comme des sels résultants de l'action d'une base sur un acide gras naturel [28].

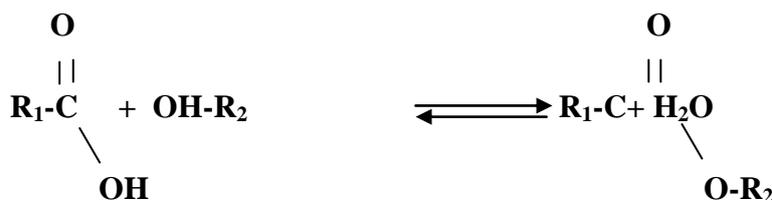


**Savon**

**b) Estérification :**

Les acides carboxyliques peuvent être estérifiés par des alcools à la présence d'un catalyseur acide approprié.

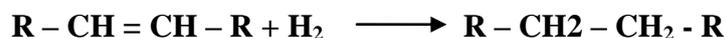
L'estérification est la formation d'ester à partir d'un acide carboxylique et des alcools, selon la réaction suivante [29] :



#### I.1.4.2.2. Propriétés dues aux doubles liaisons :

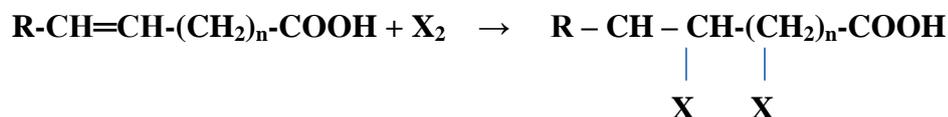
##### a) Hydrogénation :

Les acides gras insaturés peuvent être hydrogénés, ce qui augmente leur degré de saturation ainsi que leur point de fusion en présence des métaux. C'est un procédé qui vise à rendre les huiles solides ou semi-solides (Margarines) et moins sensibles à l'oxydation (rancissement) dont le point de fusion est d'autant plus élevé que la saturation atteint son maximum [14].



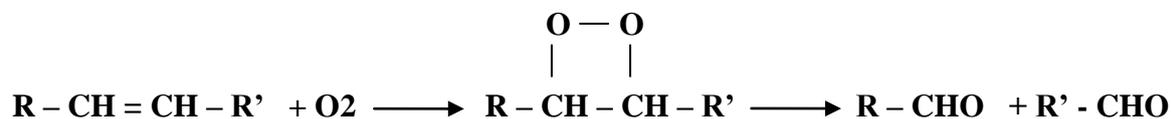
##### b) Halogénéation :

A température ambiante, les halogènes se fixent là où les doubles liaisons donnant un dérivé halogéné de l'acide gras insaturé (2 atomes d'halogène par double liaison)[16]



##### c) Oxydations :

Au contact de l'air (O<sub>2</sub>) : on assiste à la formation des peroxydes toxiques (selon réaction ci-dessous) qui se décomposent ensuite en aldéhydes malodorants : c'est le phénomène de rancissement [18].



## I.2. Raffinage de l'huile de soja

### I.2.1. Généralités sur l'huile de soja :

#### I.2.1.1. Définition :

L'huile de soja est fluide jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée de haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras poly-insaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique. Elle est recommandée pour les assaisonnements.

L'huile de soja brute extraite des graines de soja. Ce qui nécessite, le passage obligatoire par le traitement de raffinage pour obtenir une huile comestible [16], [30].

#### I.2.1.2. Origine de l'huile de soja :

Elle est extraite des graines d'une légumineuse. Le soja (*glycine soja*), originaire de Chine, introduite en France en 1740. Le soja est considéré comme l'une des plantes les plus anciennement cultivées (*citée dès 2800 ans av. J-C en chine*). Les graines de soja contiennent entre 17 et 20 % de l'huile [31].

##### a) La plante :

Le soja (*Glycine max* (L.) Merrill) appartient à la famille des Fabacées, sous-famille des Faboideae, tribu des Phaseoleae, sous tribu des Glycininae, genre *Glycine*. La plante (voir figure I.7) est annuelle, herbacée, dressée, et peut atteindre une hauteur de 1,5 m. La gousse est droite ou légèrement courbée, d'une longueur de deux à 7 cm. Elle est formée par les deux moitiés du carpelle, soudées le long de leurs bords dorsal et ventral [32].



Figure I.7: La plante de soja

**b) La graine :**

A l'issue de la floraison et de la nouaison, se développe une gousse contenant, selon les cas, entre 1 et 4 graines. Comme chez les autres légumineuses, la graine se compose essentiellement d'une enveloppe lisse (la coque) et d'un embryon. Sa taille varie généralement entre 5 et 10 mm de diamètre et son poids (selon les variétés) oscille entre 50 et 400 mg. La forme de la graine varie selon les cultivars (voir figure I.8)[33].



**Figure I.8:** La graine de soja

**I.2.1.3. Composition de l'huile de soja :**

Les lipides des graines de soja (huile de soja crue) sont constitués typiquement de 96 % de triglycérides, 2% phospholipides, 1.6 % d'insaponifiables, 0.5 % d'acides gras ainsi que des faibles quantités de pigments caroténoïdes [34].

**I.2.1.3.1. Composition en triglycérides :**

Les triglycérides constituent plus de 95% des composés lipidiques de la graine de soja [30].

**I.2.1.3.2. Composition en acides gras :**

La composition en acides gras de l'huile de soja dépend de la variété et des conditions de culture. Cette huile est particulièrement instable en raison de sa haute teneur en acides gras polyinsaturés et plus spécialement en acide linoléique [34], [35].

Le tableau I.1 regroupe la composition en acide gras de l'huile de soja :

**Tableau I.1** : La composition en acide gras de l'huile de soja [36].

Acide gras	Quantité par 100g
<b>Saturé : total</b>	14.4
C12 :0	-
C14 :0	0.1
C16 :0	10.3
C18 :0	3.8
<b>Monoinsaturé : total</b>	23.3
C16 :1	0.2
C18 :1	22.8
C20 :1	0.2
<b>Polyinsaturé : total</b>	57.9
C18 :2	51.0
C18 :3	6.8

La teneur en acides gras insaturés de l'huile de soja étant très élevée, les molécules de triglycérides contiennent au moins deux acides gras insaturés et les glycérides di et tri-saturés sont pratiquement absents ou en très faible quantité. L'huile de soja est donc très sensible à l'oxydation [33].

#### I.2.1.3.3. Composition en insaponifiable :

La partie insaponifiable de l'huile de soja présente 1,6% dans l'huile brute et de 0,6 à 0,7% dans l'huile raffinée. Elle se compose essentiellement de stérols et de tocophérols(voir **tableau I.2**)[33].

**Tableau I.2** : Composition en insaponifiables de l'huile de soja [33].

Insaponifiable 0,5 à 1,6 %	
- Cholestérol (en % de stérols totaux)	< 1
- Teneur en stérol (en mg/100 g de CG)	325-515
- Teneur en $\alpha$ -tocophérol (en % des tocophérols totaux)	5-10

#### I.2.1.3.4. Composition en phospholipides :

Les phospholipides sont des substances tensio-actives localisées à la surface des corpuscules lipidique. La teneur est relativement élevée en phospholipides des huiles de soja (deux à trois fois plus élevée que celle rencontrée communément dans les huiles végétales)[34].

Ils se présentent dans l'huile sous forme:

- hydratables, ces formes contiennent un groupe fortement polaire, ce sont en particulier la phosphatidylcholine et la phosphatidyléthanolamine qui sont aisément éliminés.

- Non hydratables, ce sont les sels de calcium et de magnésium des acides phosphatidiques et des phosphatidylinositols[30].L'huile de soja contient aussi de la lécithine qui a une action hypocholestérolémiant. Sa richesse en lécithine lui permet de supporter une chaleur jusqu'à 177 – 200 °C [16].

#### I.2.1.4. Les constantes physiques et chimiques de l'huile de soja :

Les principales constantes physiques et chimiques de l'huile de soja sont données dans le tableau suivant:

**Tableau I.3 :**Constantes physiques et chimiques de l'huile de soja [33].

Constantes	valeurs
D20 : Densité à 20°C.	0.921-0.924
V20 : Viscosité à 20°C.	53-58
nd20 : Indice de réfraction à 20°C.	1.473-1.477
II : Indice d'iode.	125-128 (g d'I2/100g d'huile)
IS : Indice de saponification.	188-195 (mg KOH/g d'huile)

#### II.2.2.Raffinage de l'huile de soja :

##### II.2.2.1. Définition :

La pluparts des huiles brutes doivent être débarrassées des impuretés qu'elles renferment afin d'améliorer la fois leurs goûts, leurs aspects et leurs digestibilités.

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui servent à transformer l'huile en un produit comestible. Le procédé de raffinage met donc en œuvre une série d'étapes de transformations physiques ou chimiques destinées à garantir aux consommateurs un produit d'aspect engageant, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et se débarrasser de ces substances toxiques ou nocives[37,38]

### II.2.2.2. But de raffinage :

Le raffinage a pour but de préserver les substances nobles comme les antioxydants (léstocophérols) ou certaines propriétés techniques et éliminer l'élément mineur indésirable qui peut être :

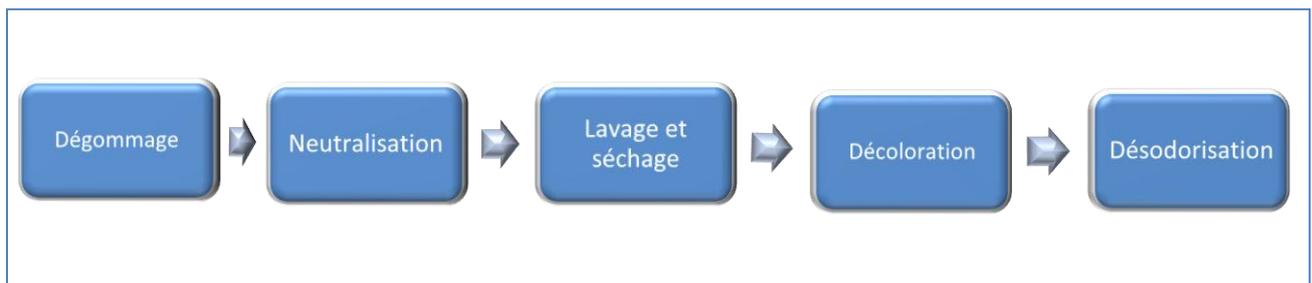
-Des constituants mineurs de l'huile tels que les AGL, les PL, les cires, le pigment, produit d'oxydation, etc.

-Des Contaminants, tels que des traces de métaux ou de solvants, les pesticides qui peuvent provenir des pratiques culturales, de l'environnement ou encore des conditions de stockage des graines oléagineuse [37].

### II.2.2.3. Les différents procédés du raffinage de l'huile de soja :

Le raffinage d'un corps gras met en œuvre une série d'étapes qui présentent chacune ses objectifs. Il existe deux types principaux de raffinage : le raffinage chimique et le raffinage physique. Dans le raffinage chimique, les acides gras libres, la plupart des phospholipides et d'autres impuretés sont éliminés à l'étape de neutralisation avec des solutions de bases, le plus souvent de la soude. Dans le raffinage physique, les acides gras libres sont éliminés par distillation à température élevée [39].

Les huiles comestibles subissent un raffinage chimique plus complet que les autres huiles à destination industrielle. Les opérations essentielles du raffinage sont indiquées dans la figure I.9 :



**Figure I.9** : Les différents procédés du raffinage [16]

#### II.2.2.3.1. Le dégomme (démucilagination) :

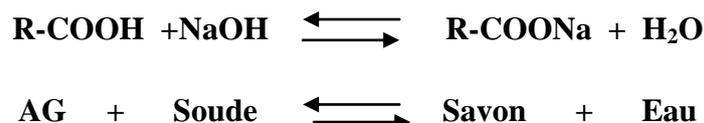
L'opération de dégomme également appelée démucilagination a pour but d'éliminer les phospholipides et les substances mucilagineuses (protéines, impuretés colloïdales) par précipitations en présence d'eau [37].

### II.2.2.3.2. La neutralisation :

La présence des acides gras libres (AGL) dans une huile raffinée est indésirable, car ils sont des catalyseurs d'oxydation, d'hydratation et d'hydrolyse [40].

La neutralisation à la soude vise essentiellement à éliminer AGL sous forme de savon appelées communément pâte de neutralisation ou soapstoks [13].

La neutralisation est réalisée à une pression atmosphérique et à une température comprise entre 60 et 85 °C. on peut l'exprimer comme suit :



La qualité de l'huile brute et son état d'oxydation contribuent à la consommation de soude. L'excès de soude utilisé pour neutraliser les AGL risque de saponifier les TAG et diminuer par conséquent le rendement des récupérations de l'huile selon la réaction parasite suivante [14] :



La neutralisation peut être continue ou discontinue :

- La neutralisation en continue présente l'avantage de ne laisser l'huile et la soude en contact pendant un temps court. La séparation de l'huile du savon s'effectue par centrifugation.
- La neutralisation discontinue présente un temps de contact entre l'huile et la soude qui est long et peut provoquer un début de saponification. La séparation s'effectue par décantation [37.]

### II.2.2.3.3. Lavage et séchage :

#### a) Le lavage :

L'élimination des savons doit être la plus complète possible afin de ne pas diminuer le pouvoir décolorant des terres de décoloration. L'huile neutralisée est lavée à l'eau chaude déminéralisée (10% en volume, 90°C). Cette opération permet d'éliminer les savons et l'excès de soude, ainsi que les dernières traces de métaux, de phospholipides et autres impuretés [14].

Le lavage est plus efficace lorsqu'il est effectué en deux étapes. IL est préférable d'utiliser de l'eau adoucie qui évite l'encrassement des bols par dépôts de savon et de phosphate de calcium. L'eau doit être à une température la plus haute possible[41].

**b) Le séchage :**

La présence d'eau et de savon peut provoquer un colmatage rapide des filtres, utilisé au cours de la décoloration de l'huile lavée est séché sous vide par pulvérisation dans une Tourne verticale maintenue sous une pression absolue d'environ 25 mbar [14].

**II.2.2.3.4. La décoloration :**

C'est l'avant dernière étapes du raffinage. La décoloration à pour but d'éliminer les pigments colorés restants dans notre huile comme le caroténoïde, la chlorophylle et d'autres impuretés (les phospholipides résiduel les savons, les métaux et les produits d'oxydation).

Cette opération de blanchiment (décoloration) est généralement mise à une température voisine de 90°C, sous agitation pendant 10 à 15 minutes en présence d'une terre décolorante activée ou non activé, des charbons actifs ou du trySil. L'huile est toujours décolorée sous vide de façon à empêcher son oxydation lors de la dispersion sur les terres .

La décoloration se base sur plusieurs mécanismes d'adsorption, y compris l'adsorption physique grâce aux forces de Van Der Waals et l'adsorption chimique par échange ionique[42,43].

**II.2.2.3.5. La désodorisation :**

La désodorisation est la dernière étape du processus utilisé pour améliorer le goût, l'odeur, la couleur et la stabilité de l'huile[44].

L'opération de désodorisation est le passage de vapeur à travers des couches d'huile maintenues dans des plateaux sous vide à des températures d'environ (252-266°C). Cette opération dépouille l'huile de traces d'acides gras libres, produits de d'oxydation des graisses volatiles et autres composés odoriférants. Pendant la désodorisation, la teneur en tocophérol de l'huile est considérablement réduite[45].

Le tableau (I.4) illustre la composition moyenne pour l'huile de soja brute et raffinée

**Tableau I.4** : Composition moyenne pour l'huile de soja brute et raffiné [46].

<b>Composition moyenne (%)</b>	<b>Huile brute</b>	<b>Huile raffiné</b>
Triglycérides	95-97	>99
Phosphatides	1.5-2.5	0.003-0.045
Insaponifiable	1.6	0.3
Stérols végétaux	0.33	0.13
Tocophérols	0.15-0.21	0.11-0.18
Hydrocarbures	0.014	0.01
Acides gras libres	0.3-0.7	<0.05
Métaux en traces (ppm)		
Fer	1-3	0.1-0.3
Cuivre	0.03-0.05	0.02-0.06

La figure (I.10) représente les étapes du raffinage chimique et les composés éliminés durant ce processus.

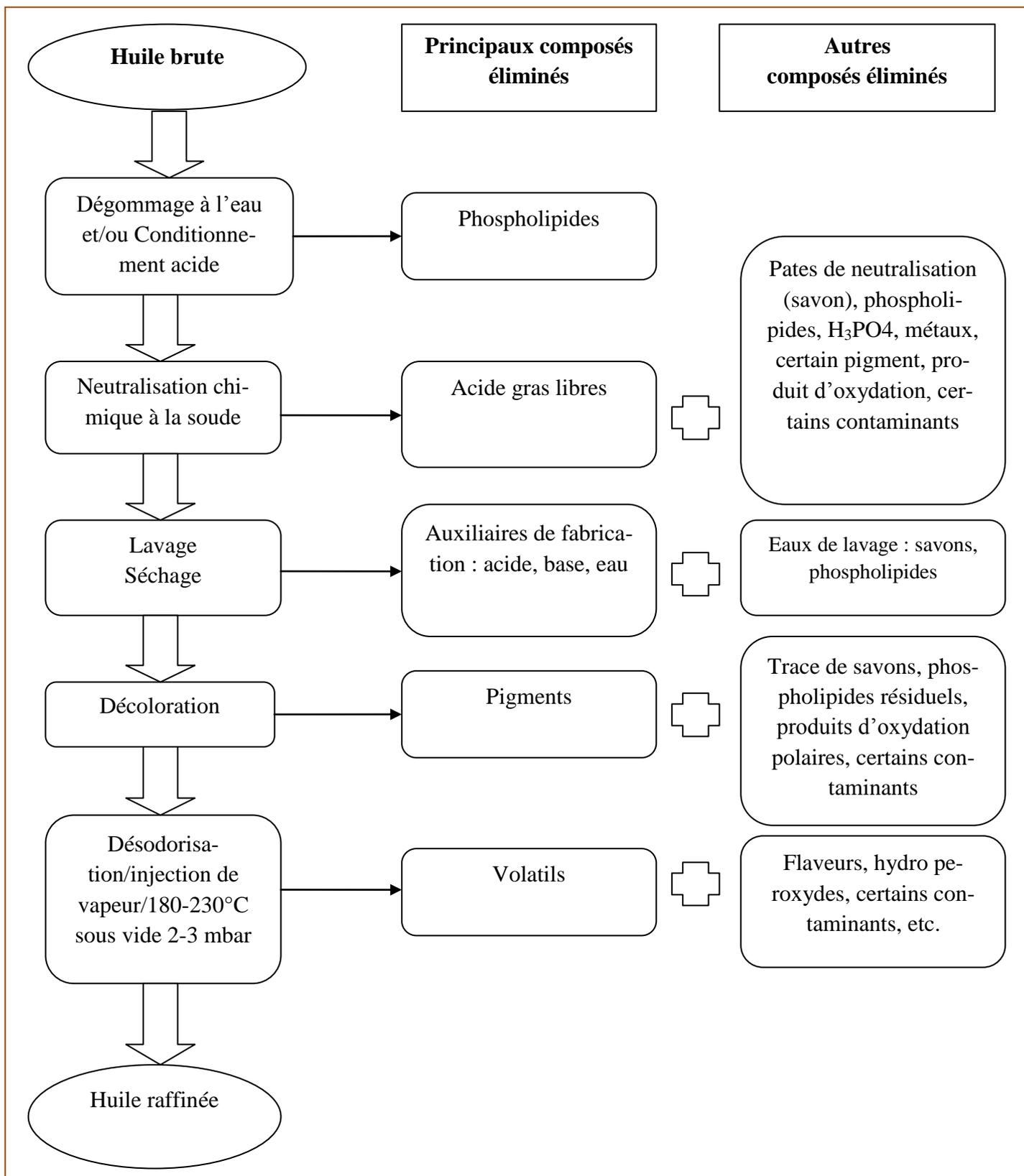


Figure I.10 : Raffinage par voie chimique : étapes et composés éliminés [39].

### I.3. Démucilagination de l'huile de soja

#### I.3.1. Démucilagination:

Les mucilages sont les phospholipides, les protéines et les autres impuretés colloïdales présents dans l'huile brute. Cette étape consiste à éliminer la partie majeure des phospholipides. L'élimination de la gomme soit hydratante ou non hydratante est dénommée dégomme [47].

Le dégomme ou démucilagination est un procédé qui consiste à éliminer de l'huile brute les composés susceptibles de devenir insoluble par hydratation en appliquant un traitement à l'eau, ou acides dilués (citrique ou phosphorique) ou, plus rarement, à la soude diluée afin d'en éliminer les phospholipides et les matières mucilagineuses. [48].

L'élimination du phosphore est toujours importante et indispensable à réaliser, que se soit pour un raffinage physique ou chimique, puisque d'importantes quantités de phosphore contenues dans une huile raffinée la rendent inacceptable (des valeurs supérieures à 5 ppm seraient inacceptables) [49].

Les huiles extraites par solvants (l'huile soja) sont généralement 2 à 4 fois plus riches en gomme (les phospholipides et substances mucilagineuses) que les huiles obtenues par pressage (l'huile d'olive) [37].

Les gommes doivent être obligatoirement éliminées lors de cette étape pour les raisons suivantes :

- Les phospholipides réduisent l'activité des terres de blanchement.
- Les PL et autres substances partiellement hydrosolubles réduisent le rendement de l'opération de filtration (colmatage des filtres).
- Une élimination partielle des phospholipides provoque l'apparition d'une coloration brune et d'un goût indésirable lors de la désodorisation.
- Des métaux lourds en particulier le fer et le cuivre, qui sont de puissants catalyseurs d'oxydation sont souvent liés à une huile mal dégomme s'acidifie, s'oxyde et prend rapidement un goût désagréable pendant le stockage.
- Lors des lavages de l'huile neutralisée les propriétés émulsifiantes des PL et leur élimination incomplète pendant le dégomme/neutralisation conduisent à la formation d'émulsions, ainsi qu'aux phénomènes de mousse lors de l'opération de séchage [37].

Le tableau (I.5) donne la teneur en phosphore et phospholipides de quelques huiles végétales.

**Tableau I.5 :** Teneur typique en phosphore et phospholipides de quelques huiles brutes végétales [14].

Type d'huile	Phosphore [mg/kg]	Phospholipides [%]
Huile de soja	800	2-3
Huile de colza	300-1000	0.7-2.5
Huile de tournesol	200-500	0.5-1.3

La démucilagination de l'huile de soja est opérée pour l'une des trois raisons suivantes :

- Produire de la lécithine de soja
- Fournir une huile de soja brute démucilaginée pour le stockage à long terme pour le transport.
- Préparer une huile de soja adéquate pour le raffinage physique [50].

### I.3.2. Principe de Démucilagination :

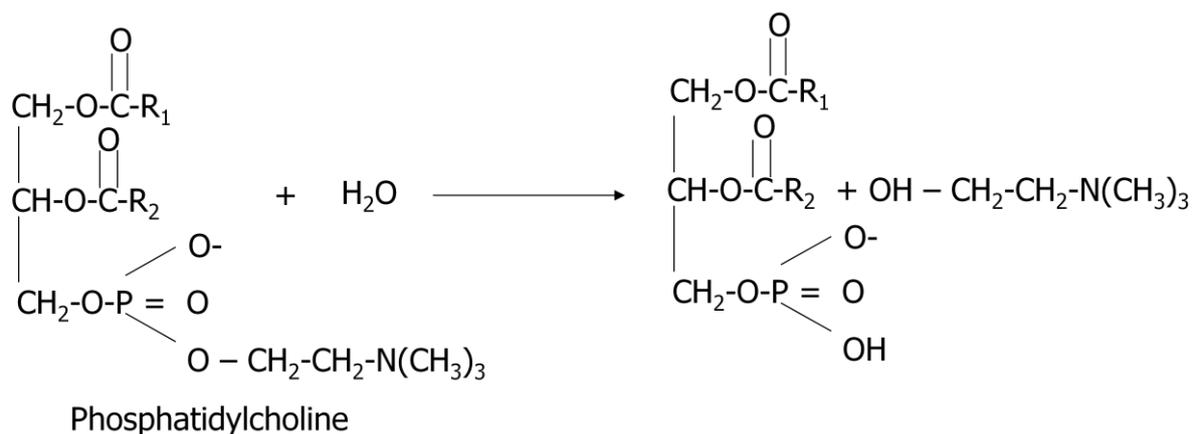
Les phosphatides hydratables (PH) en contact avec l'eau forment des hydrates qui sont insolubles dans l'huile, et donc facilement séparables de celle-ci par centrifugation. Les phospholipides non hydratables (PNH) sont traités avec des acides forts tels que l'acide phosphorique (0.1 à 0.3 % d'une solution à 75%) ou l'acide citrique (0.1 à 1 % d'une solution de 30 à 50 %) pour donner des sels monovalents, des acides et des substances hydratables [35].

L'efficacité de dégomme dépend essentiellement de la teneur en PNH [37].

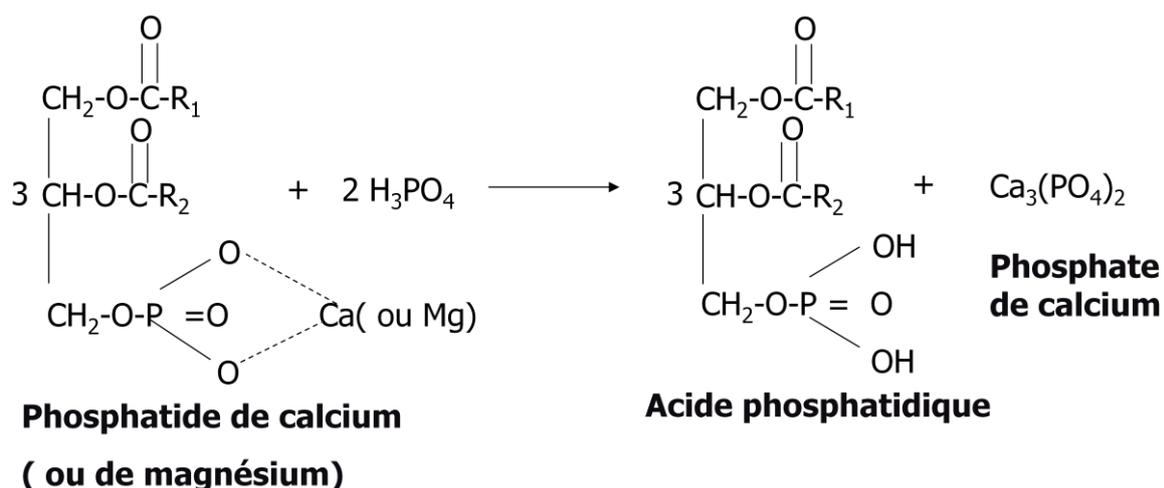
### I.3.3. Mécanisme de démucilagination :

Les phosphatides s'adsorbent aux interfaces (huile-air), (huile-eau) en donnant des couches condensées.

- L'ajout de l'eau à une huile brute contenant des phosphatides hydratables, induit la formation progressive d'un trouble à l'interface huile-eau qui sédimente. L'apparition de cette nouvelle phase est due à la formation de feuillettes moléculaires provenant de l'association des groupements polaires des phosphatides avec l'eau, selon la réaction suivante [37], [51].



- L'acide phosphorique décompose les sels de calcium et de magnésium des acides phosphatidiques. Par conséquent il se forme des précipités de phosphate de calcium et de magnésium et libération d'acide phosphatidique, selon la réaction suivante [51], [52] :



#### I.3.4. Les différents procédés de dégomme :

Parmi les différents procédés qui existent pour séparer les phospholipides et les mucilages de l'huile brute :

##### I.3.4.1. Dégomme à l'eau :

Le dégomme à l'eau consiste à ajouter une proportion de 1 à 3% d'eau chaude déminéralisée. L'huile chauffée à 60-70°C est mélangé en agitant lentement avec de l'eau pendant environ 20 minutes. Les phospholipides hydratables s'agglomèrent à l'interface de l'huile et de l'eau, capturant avec eux certains phospholipides non hydratables. L'huile est également piégée par les PL, formant une émulsion, dénommé 'gomes' ou gomes mouillées [53].

#### **I.3.4.2. Dégommage acide :**

Afin de transformer les PNH en substance hydratante l'huile est traitée par un acide fort (acide phosphorique, acide citrique), ce dernier induit à une précipitation et formation de trouble des matières protéiques, qui sont par la suite évacués dans des séparateurs. Grâce à un mélangeur à haut cisaillement, l'acide est dispersé dans l'huile brute qui est chauffée entre 60-90 °C [38]. De façon générale, l'acide phosphorique est largement utilisé, car il se forme une liaison forte entre les groupements phosphates et les ions de calcium, fer et magnésium. Il est recommandé en particulier pour le dégommeage de l'huile de soja [54].

#### **I.3.4.3. Dégommage enzymatique :**

La méthode la plus récente pour dégommer les huiles végétales est le dégommeage enzymatique. Cette technique a été initialement développée par Lurgi (Enzymax). Sous l'action de la phospholipase, les phospholipides non hydratants sont convertis en lysophospholipides, insolubles dans l'huile, et séparés par centrifugation continue [55].

#### **I.3.5. Facteurs influençant la démucilagination :**

##### **I.3.5.1. Qualité des mucilages présents dans l'huile :**

L'huile de soja contient des phosphatides hydratants et non hydratants, la proportion de ces derniers est élevée (5 à 10%) c'est pour cette raison que sa démucilagination est difficile à réaliser malgré l'entraînement d'une faible quantité de phosphatides non hydratants par la précipitation des phosphatides hydratants [36].

La présence de sel de phosphatidyléthanolamine (PE) seul dans l'huile ne peut être éliminé par le dégommeage à l'eau. Cependant lorsqu'il est présent avec d'autres phosphatides hydratants tel que la phosphatidylcholine (PC), son élimination est plus ou moins facile. [52].

##### **I.3.5.2. Quantité d'eau :**

L'analyse de l'huile brute démucilaginée avec de l'eau chaude montre qu'elle contient des quantités résiduelles d'acide phosphatidique (PA) et de phosphatidyléthanolamine (PE). Par contre, elle est dépourvue de phosphatidylcholine (PC) et de phosphatidylinositol (PI), ceux-ci s'expliquent par le fait que les (PC) et (PI) sont complètement hydratants alors que (PE) et (PA) sont partiellement hydratants [52].

Le tableau I.6 illustre les pourcentages d'hydratation des différents phosphatides.

**Tableau I.6 :** pourcentage d'hydratation des différents phospholipides [55].

Types de phospholipides	Pourcentage d'hydratation (%)	
	Phospholipide	Sel calcique
Phosphatidyl choline	100	-
Phosphatidyl inositol	44	24
Phosphatidyl éthanolamine	16	0.9
Acide phosphatidique	8.5	0.6
Phytosphingolipides	-	8.5

**I.3.5.3. Température :**

Le mélange doit être fait à basse température pour obtenir un bon contact entre l'huile et le réactif et éviter la formation d'émulsion. Si la température augmente de façon progressive, la précipitation augmente jusqu'à un maximum.

Si la température du mélange de l'huile et des phosphatides hydratés est inférieure à 40°C, les phosphatides précipités ont une structure semi cristalline qui permet leur élimination facile, et la diminution de la perte d'huile neutre.

Quand la température est supérieure à 60°C, même si la séparation est bonne, les gommages sont d'habitude brunes ou noires. Cependant dans les systèmes continus, où les phosphatides sont éliminés avec les savons à l'étape de neutralisation alcaline, on obtient de très bons résultats en réalisant le dégommage aux alentours de 80°C [56].

A des températures supérieures à 80°C il se produit une décomposition des mucilages et une partie de la fraction phospholipidique repasse en solution dans l'huile, avec la formation des flocules plus durs (mucilages complètement hydratés) [36].

Les huiles ne peuvent jamais être chauffées au dessus des températures nécessaires pour le traitement. La vitesse d'oxydation des huiles est approximativement triplée pour chaque augmentation de 10°C. Ceci implique que l'équipement et le mode de traitement garantissent la température la plus basse possible. [57]

**I.3.5.4. Temps de contact :**

La précipitation des phosphatides dans la pratique atteint le maximum entre 15 et 30 minutes, cependant, la réaction entre l'huile et l'acide est immédiate. Le temps de traitement est

excessivement long qui par la suite provoque la provoquent la formation de composés non hydratables [56].

#### **I.3.5.5. Agitation :**

Si on utilise une forte agitation avec un temps de contact très court, ou une agitation modérée, avec un temps de contact plus long, on aura séparation des mucilages. Si on utilise une agitation violente et que l'on prolonge le temps de contact, on obtient l'effet inverse à celui recherché par une très grande dispersion des mucilages dans l'huile et une formation de fines micelles qui sont très difficiles à séparer. [36].

#### **I.3.5.6. Agent démuliginant :**

Le choix des produits dépend de la quantité des mucilages présents, de la qualité de l'huile que l'on désire obtenir et enfin de l'utilisation des mucilages séparés

On doit toujours s'assurer que les produits utilisés n'introduisent pas d'impuretés indésirables et qu'ils sont eux-mêmes éliminés [36].

Plusieurs acides sont utilisés pour le dégommeage comme l'acide phosphorique, citrique, acétique, oxalique, etc.

De façon générale, l'acide phosphorique est largement utilisé, car il se forme une liaison forte entre les groupements phosphates et les ions de calcium, fer et magnésium. Il est recommandé en particulier pour le dégommeage de l'huile de soja, mais l'acide citrique est une excellente alternative, bien que plus coûteuse, et l'anhydride acétique a également été utilisé pour le dégommeage de cette huile.

L'efficacité de dégommeage de 6 agents (l'eau, acide citrique, phosphorique, oxalique, anhydride acétique, et maléique) a été comparée sur les huiles brutes de colza, de soja et de tournesol. Dans les conditions testées, l'eau s'est révélé l'agent le moins pertinent et l'efficacité de chaque acide dépend de l'huile utilisée. [54]

# **Chapitre II :**

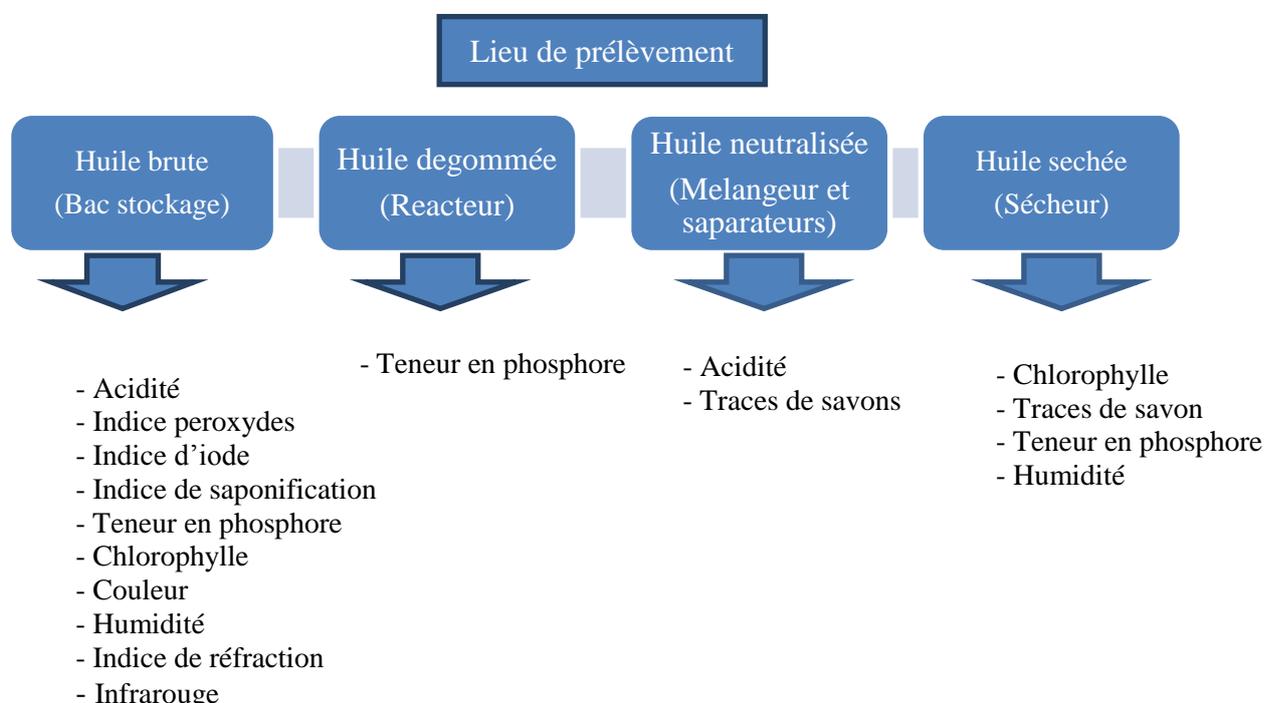
# **Matériels et méthodes**

## Chapitre II : Matériels et méthodes

Durant notre stage, on a effectué des différentes analyses physico-chimiques sur l'huile brute de soja, huile dégommée, neutralisé et l'huile séchée. De même on a pu réaliser un dégommage à l'eau et un dégommage acide à l'échelle du laboratoire. Les analyses sont effectuées au niveau du laboratoire de la raffinerie des huiles à Cevital.

### II.1. Échantillonnage :

Le prélèvement d'échantillons de l'huile brute a été effectué du bac de stockage, huile dégommée au niveau du réacteur, l'huile neutralisé au niveau du mélangeur et du séparateur et l'huile séchée au niveau du sécheur.



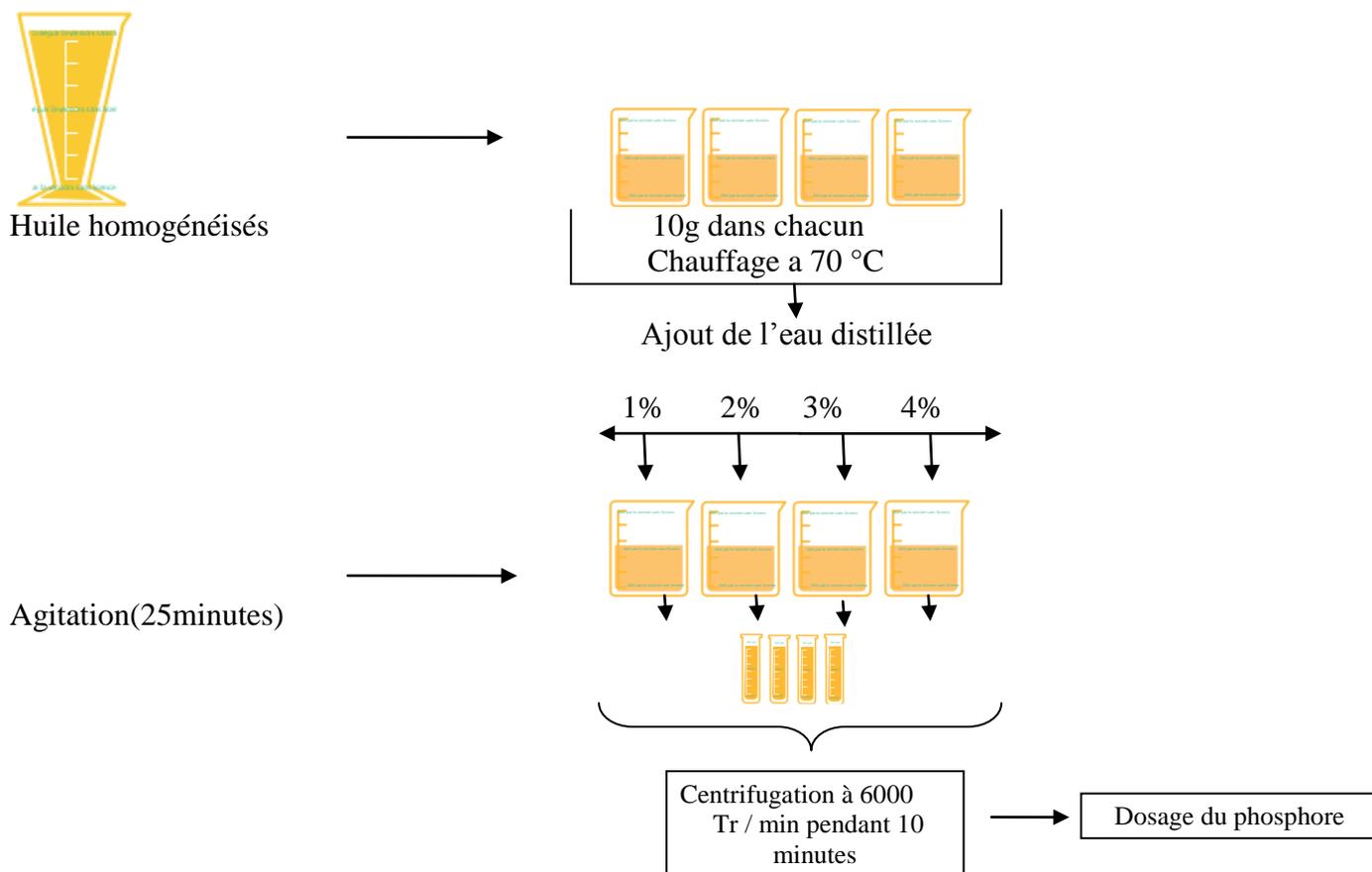
### II.2. La déémucilagination à l'échelle laboratoire :

#### II.2.1 Déémucilagination a l'eau :

Après l'homogénéisation de l'huile brute de soja, cinq échantillons de 10g ont été préparés et des pourcentages d'eau (1%, 2%, 3%, 4%) ont été ajoutés respectivement après avoir préalablement chauffé l'huile à 70°C et maintenue sous une agitation pendant 25 minutes. Par la suite le mélange est centrifugé à 6000 Tr/min pendant 10 minutes afin de séparer les phospholipides hydratables et récupérer la phase de l'huile déémucilignée. Cette dernière est soumise a un dosage de phosphore, les essais effectués sont représentés dans le tableau II.1 et la figure II.1.

**Tableau II.1 :** Essais du dégommage à l'eau de l'huile brute

Échantillons	Composition
1	10g d'huile + 1% d'eau distillée
2	10g d'huile + 2% d'eau distillée
3	10g d'huile + 3% d'eau distillée
4	10g d'huile + 4% d'eau distillée



**Figure II.1 :** Schéma de la déémulsiification à l'eau à l'échelle de laboratoire.

## II.2.2. Déémulsiification acide :

### II.2.2.1. L'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) à 37% :

Quatre échantillons de 200g de l'huile ont été préparés et des pourcentages d'acide citrique 37 % (0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5%, 0.6%) ont été ajoutés respectivement après avoir préalablement chauffé l'huile à 70 °C avec addition de 3% d'eau et maintenue sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique pendant 25 minutes. Puis une petite quantité du mélange est centrifugé à 6000 Tr/min pendant 10 minutes afin de séparer les phospholipides non

hydratable et récupéré la phase de l'huile démulcinée. Cette dernière est soumise à un dosage de phosphore.

Le reste du mélange a subi une neutralisation afin de neutraliser l'excès d'acide citrique qui n'a pas réagi et les acides gras libres, avec addition de 1,7% de soude caustique de 4N à (14%) maintenu toujours sous agitation pendant 20 minutes.

L'huile neutralisée a été versée dans une ampoule à décompter pour séparer l'huile neutralisée des pâtes, après avoir effectué des lavages répétés avec une eau chaude et salée. Le lavage a été répété jusqu'à l'obtention d'un pH neutre des eaux de lavage.

L'huile lavée a été soumise à un séchage dans le but d'éliminer toute trace d'humidité, puis cette dernière est soumise à un dosage de phosphore.

Les essais effectués sont représentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.2 :** Essais du dégomme avec l'acide citrique de l'huile brute

<b>Échantillons</b>	<b>Composition</b>
1	200g d'huile+0.1% d'acide citrique (37%) + 3% d'eau + 1,5% de soude (4N)
2	200g d'huile+0.2% d'acide citrique (37 %) + 3% d'eau + 1,5 % de soude (4N)
3	200g d'huile+0.3% d'acide citrique (37 %) + 3% d'eau + 1,5% de soude (4N)
4	200g d'huile+0.4% d'acide citrique (37 %) + 3% d'eau + 1,5% de soude (4N)
5	200g d'huile+0.5% d'acide citrique (37 %) + 3% d'eau + 1,5% de soude (4N)
6	200g d'huile+0.6% d'acide citrique (37 %) + 3% d'eau + 1,5% de soude (4N)

#### **II.2.2.2. L'acide phosphorique( $H_3PO_4$ ) à 37% :**

Le même travail que celui d'avant a été réalisé pour cette étude. Par contre dans ce cas, on a attaqué notre huile avec l'acide phosphorique à (37 %) à des pourcentages différents (0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0,4%). Pour cela, quatre autres échantillons de 200g de l'huile on était préparé, après l'avoir préalablement chauffé à 70 °C et maintenu sous agitation pendant 25 minutes. Les essais effectués sont représentés dans le ci-dessous :

Tableau II.2 : Essais du dégommeage avec l'acide phosphorique de l'huile brute

Échantillons	Composition
1	200g d'huile+0.05% d'acide phosphorique (37%) + 3% d'eau + 1,7% de soude (4N)
2	200g d'huile+0.1% d'acide phosphorique (37%) + 3% d'eau + 1,7% de soude (4N)
3	200g d'huile+0.2% d'acide phosphorique (37 %) + 3% d'eau + 1,7 % de soude (4N)
4	200g d'huile+0.3% d'acide phosphorique (37 %) + 3ml d'eau + 1,7% de soude (4N)
5	200g d'huile+0.4% d'acide phosphorique (37 %) + 3% d'eau + 1,7 % de soude (4N)

La figure II.2 montre le schéma du protocole expérimental du dégommeage acide.

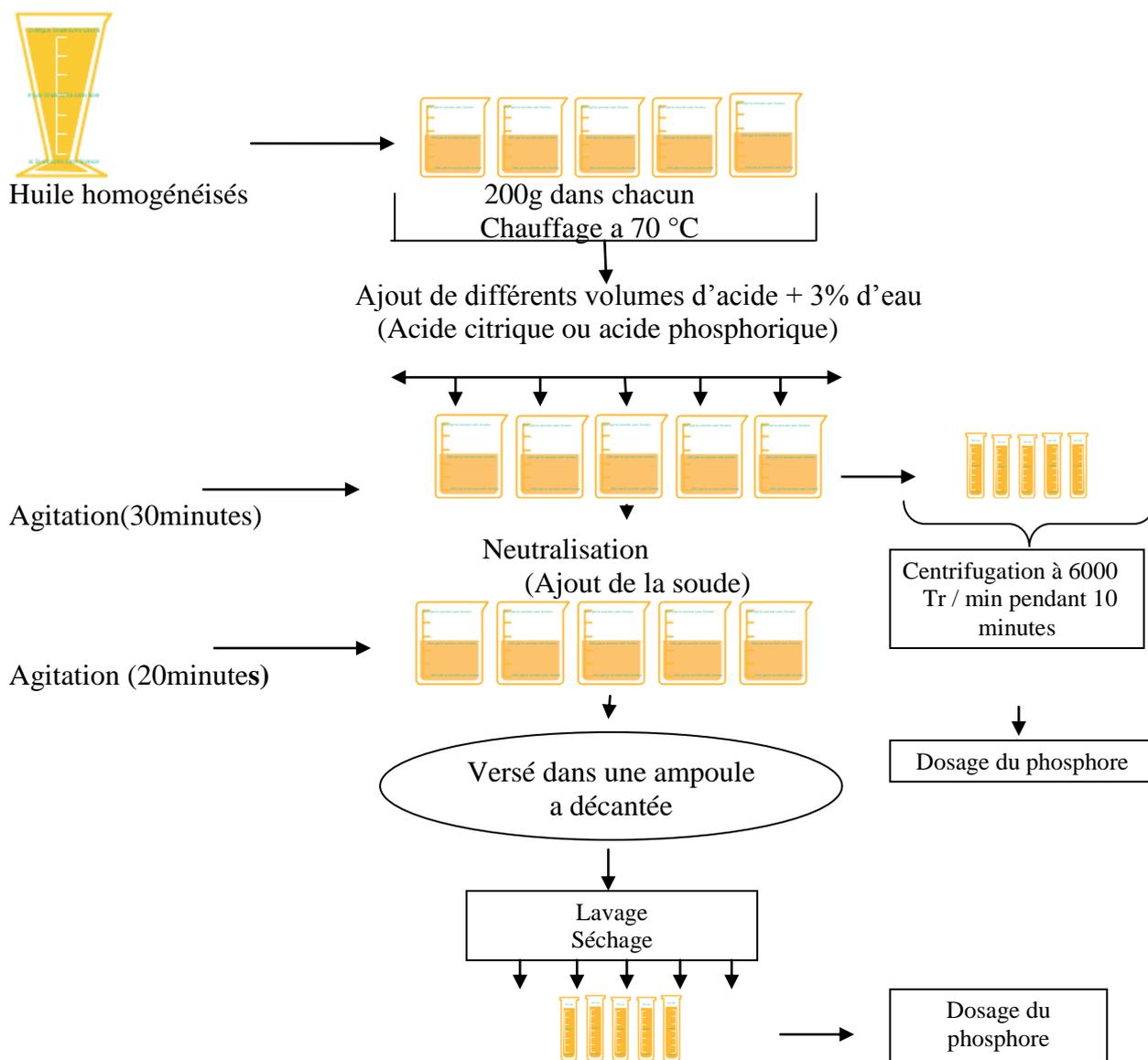


Figure II.2: Schéma de la démucilagination acide à l'échelle de laboratoire.

#### **II.2.2.2.1. Influence de la température :**

Le même travail a été répété en préparant quatre échantillons comportant chacun 200g de l'huile brute. On a fixé la quantité d'acide phosphorique à 37% optimale et le temps de contact à 25 minutes, mais on a varié la température comme telles (60 °C, 70°C, 80 °C, 90 °C).

#### **II.2.2.2.2. Influence du temps de contact :**

La température et la quantité d'acide phosphorique optimales ont été sélectionnées. On refait le même travail mais cette fois-ci on varie le temps de contact de la dégomme (15 - 25 - 30 - 40 minutes) afin de déterminer la durée optimale de dégomme.

### **II.3. Les différentes analyses effectuées sur l'huile de Soja :**

Le tableau ci-dessous représente toutes les analyses effectuées sur l'huile de soja :

**Tableau II.4 :** Les différentes analyses effectuées sur l'huile de soja

<b>Types d'analyses</b>	<b>Le but</b>
<b>Analyses physiques</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Détermination de la densité</li><li>- Détermination de la couleur</li><li>- Détermination de l'humidité</li><li>- Détermination de l'indice de réfraction</li></ul>
<b>Analyses chimiques</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Détermination de l'acidité</li><li>- Détermination de l'indice de peroxyde</li><li>- Détermination de l'indice d'iode</li><li>- Détermination de l'indice de saponification</li><li>- Détermination des traces de savon</li><li>- Détermination de la teneur en chlorophylle</li><li>- Détermination de la teneur en phosphore</li></ul>
<b>Analyses spectrales</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Infrarouge</li></ul>

### II.3.1. Analyses physique :

#### II.3.1.1. Densité relative à 20°C (Méthode conventionnelle) (A.O.C.S, 1989) :

##### a) Principe :

La densité relative à 20 °C d'une huile ou d'une matière grasse est le quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de cette huile par la masse du même volume d'eau à 20°C.

##### b) Mode opératoire :

Mettre 200 ml d'huile à analyser dans une éprouvette de 250 ml, puis tremper le densimètre avec un thermomètre dans l'éprouvette et attendre qu'il se stabilise et en fin lire la densité directement sur le densimètre et la température sur le thermomètre.

##### c) Expression des résultats :

$$D_{T'} = D_T + 0,00069 (T - T')$$

$D_T$  : Densité lue directement sur le densimètre à une température T ;

$D_{T'}$  : Densité lue sur le densimètre à une température 20°C ;

T : Température lue sur le thermomètre ;

T' : 20 °C ;

0,00069 : Coefficient de correction.

#### II.3.1.2. Humidité (ISO 662, 1998) :

##### a) Principe :

Chauffage d'une prise d'essai à 103 °C ± 2 °C jusqu'à l'élimination complète de l'eau et des matières volatiles, et détermination de la perte de masse.

##### b) Mode opératoire :

Peser, à 0,001 g près, environ 5 g ou 10 g de l'échantillon pour essai, selon la teneur présumée en eau et en matières volatiles, dans le vase préalablement séché et taré.

Maintenir le vase contenant la prise d'essai durant 1 h dans l'étuve réglée à 103 °C ± 2 °C. Laisser refroidir dans le dessiccateur jusqu'à la température ambiante, puis peser à 0,001 g près. Répéter les opérations de chauffage, de refroidissement et de pesée, mais avec des séjours successifs dans l'étuve de 30 min chacun, jusqu'à ce que la perte de masse entre deux pesées successives ne dépasse pas 2 mg ou 4 mg, selon la masse de la prise d'essai.

##### c) Expression des résultats :

$$\text{Humidité (\%)} = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0)] \times 100$$

$m_0$  : est la masse, en grammes, du vase en verre.

$m_1$  : est la masse, en grammes, du vase et de la prise d'essai, avant chauffage.

$m_2$  : est la masse, en grammes, du vase et du résidu, après chauffage.

### **II.3.1.3. Couleur (ISO 15305 1<sup>ère</sup> édition, 1998) :**

#### **a) Principe :**

La détermination de la couleur est effectuée par un colorimètre Lovibond (**Figure II.1**) constitué de deux séries de verres colorés : jaune et rouge, la couleur de l'huile est comparée à une couleur obtenue grâce à la superposition de ces verres colorés.

#### **b) Mode opératoire :**

On verse l'huile à analyser dans une cellule en verre de cinq pouces que nous plaçons dans le colorimètre, la couleur de l'échantillon est déterminée par une meilleure comparaison possible avec les lames de couleur standard.

#### **Expressions des résultats :**

Les résultats sont déterminés en unités jaune (**J**) et rouge (**R**).



**Figure II.3 :** Colorimètre électronique « Lovibond ».

### **II.3.1.4. Indice de réfraction (ISO 489, 1999) :**

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport de la vitesse de la lumière à une longueur d'onde définie dans le vide à sa vitesse dans la substance, il varie avec la longueur d'onde de la lumière incidente et avec la température.

#### **a) Principe :**

Son principe consiste à mesurer à l'aide d'un réfractomètre convenable, l'indice de réfraction de l'échantillon liquide ou solide à une température constante.

#### **b) Mode opératoire :**

On dépose quelques gouttes d'huile à analyser entre les deux prismes de réfractomètre, la valeur de l'indice de réfraction est lue directement sur le réfractomètre.

**c) Expression des résultats :**

L'indice de réfraction est donné selon la formule suivante :

$$I_R = (T - T_1) \times F + I'_R$$

$I_R$  : Indice de réfraction ;

$I'_R$  : Indice de réfraction à la température de mesure ;

$T$  : Température de référence : 20 °C pour les deux huiles soja

$T_1$  : Température de mesure ;

$F$  : Facteur de correction= 0,00035 pour  $T = 20$  °C.

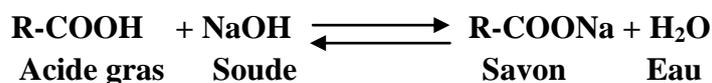
**II.3.2. Analyses chimique :**

**II.3.2.1. Acidité(ISO 660 2<sup>ème</sup> édition, 1996) :**

L'acidité (A%) est le pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement selon la nature du corps gras, en acide oléique pour la grande majorité des corps gras.

**a) Principe :**

Neutraliser les acides gras libres présents dans l'huile par une solution de soude en présence d'un indicateur coloré phénolphtaléine selon la réaction suivante :



**b) Mode opératoire :**

Après dissolution de 10 g d'huile dans 75 ml d'alcool éthylique neutralisé en présence de phénolphtaléine (indicateur coloré) jusqu'à coloration rose, puis chauffer le mélange (avec agitation) pendant quelques secondes afin d'améliorer la réaction. Les acides gras sont titrés à l'aide d'une solution de soude (0,1 N).

**c) Expression des résultats :**

$$A (\%) = N \times (V - V_0) \times M / 10 \times m$$

$A$  : Acidité de l'huile (%) ;

$N$  : Normalité de NaOH (0,1N) ;

$V$  : Volume de la chute de Burette NaOH (ml) ;

$V_0$ : Volume de NaOH pour l'essai à blanc (ml) ;

$M$  : Masse molaire de l'acide adapté pour l'expression = 282 g/mol pour l'acide oléique

$m$  : La masse en gramme (g) de la prise d'essai.

### II.3.2.2. Indice de peroxyde(ISO 3960 4<sup>ème</sup> édition, 2007) :

C'est la quantité de produit présent dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme, oxydant l'iodure de potassium dans les conditions opératoires décrites.

#### a) Principe :

Traitement d'une prise d'essai en solution dans de l'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium, titrage de l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

#### b) Mode opératoire :

Peser 5g de la matière grasse dans un ballon, ajouter 12ml de chloroforme et 18ml d'acide acétique puis 1ml de la solution d'iodure de potassium (1ml d'eau distillée + 0.5g d'iodure de potassium). Boucher aussitôt le flacon, l'agiter durant 1mn et le laisser à l'abri de la lumière, à une température comprise entre 15 et 25°C. Ajouter 75ml d'eau distillée. En agitant vigoureusement et en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur, titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium 0.01N.

Parallèlement à la détermination, effectuer un essai à blanc.

#### c) Expression des résultats :

L'indice de peroxyde, exprimé en milliéquivalents d'oxygènes actif par kilogramme d'échantillon, est égale à :

$$IP = (V - V_0) \times N \times 1000 / P$$

**IP** : Indice de peroxyde (meqd'O<sub>2</sub>/ Kg) ;

**N** : Normalité de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01N) ;

**V** : Volume de NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé dans le titrage (ml) ;

**V<sub>0</sub>** : Volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'essai à blanc (ml) ;

**P** : Poids de la prise d'essai (g).

### II.3.2.3. Indice d'iode(ISO 3961, 2009) :

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode fixés par 100g de corps gras.

#### a) Mode opératoire :

Prendre une prise d'essai qui varie selon la nature de la matière grasse, ajouter 15ml de tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) et 25ml de réactif de wijs, boucher, agiter et placer le flacon à l'abri de la lumière pendant une heure. Au bout de ce temps ajouter 20ml de la solution d'iodure de potassium à 10% (KI) et environ 150ml d'eau. Agiter et titrer l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium 0.1N en présence d'empois d'amidon comme indicateur qui colore la solution en bleu violacé ; à la fin du titrage, il faut agiter vivement.

Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions que l'essai.

**b) Expressions des résultats :**

$$\text{Indice d'iode} = (V_0 - V) \times N \times 126,9 \times 100 / P \times 1000$$

**V<sub>0</sub>** : Volume en ml versé de thiosulfate de sodium pour le dosage à blanc ;

**V** : Volume en ml versé de thiosulfate de sodium pour le dosage de l'échantillon ;

**N** : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0,1 N) ;

**P** : Masse de la prise d'essai (g) ;

**126,9** : Masse moléculaire de l'iode (g/mol).

**II.3.2.4. Indice de saponification (ISO 3657, 2002) :**

C'est la quantité d'hydroxyde de potassium (potasse caustique KOH) en mg nécessaire pour saponifier les acides gras libres qui nous renseignent sur la longueur de la chaîne et nous permet de déterminer la masse moléculaire moyenne de l'acide gras.

**a) Principe :**

C'est une réaction lente et incomplète, pour l'accélérer on l'apporte à une température élevée d'excès d'alcalin.

**b) Mode opératoire**

Peser dans un ballon de 100ml, 2g d'huile puis ajouter 25ml de potasse alcoolique (KOH) à 0,5N, laisser saponifier pendant une heure à froid, ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine et faire un essai à blanc, effectuer un titrage avec HCl à 0.5N pour l'échantillon ainsi que l'essai à blanc.

**c) Expression des résultats :**

$$I_s \text{ (mg/g)} = N \times E_q \times (V_0 - V_1) / P$$

**E<sub>q</sub>**: Équivalent gramme d'hydroxyde de potassium =56.1g

**I<sub>s</sub>** : indice de saponification exprimée en milligramme par gramme.

**V<sub>0</sub>**: volume d'HCl pour l'essai à blanc en ml ;

**V<sub>1</sub>**: volume d'HCl pour l'échantillon pris en ml ;

**P** : prise d'essai en gramme.

**II.3.2.5. Traces de savon(A.O.C.S, 1982) :**

C'est la teneur en oléate de sodium présente dans l'huile exprimée en partie par million (ppm).

**a) Principe :**

L'alcalinité du savon est libérée dans l'acétone en présence du bleu de bromophénol comme indicateur coloré, elle est ensuite titrée par HClacétonique à 0.01N.

**b) Mode opératoire :**

Dans une éprouvette on met 48.5ml d'acétone ajustée à 50ml avec de l'eau distillée, on lui ajoute quelques gouttes du bleu de bromophénol. La solution obtenue doit être de couleur jaune, dans le cas où elle est bleue ou verte on titre avec HClacétonique à 0.01N jusqu'à coloration jaune.

On pèse 10g d'huile à analyser dans cette solution, agiter puis laisser décanter dans une ampoule à décantation pendant quelques secondes jusqu'à ce que l'émulsion se sépare en deux couches.

On récupère la couche supérieure qui sera colorée en bleu en présence de savon. On titre avec HClacétonique 0.01N jusqu'à virage de couleur jaune.

**c) Expression des résultats :**

Les traces de savon sont données dans la formule suivante :

$$TS = (Eq \times N \times V / P) \times 1000$$

**Eq :** Équivalent gramme d'oléate de sodium =304g.

**N :** Normalité de HCl =0.01N.

**V :** Volume de HClacétonique à la chute de la burette.

**P :** Poids de la prise d'essai.

**TS :** traces de savon.

**II.3.2.6. Détermination de la teneur en chlorophylle (A.O.C.S, 1989) :**

Cette méthode est applicable aux huiles brutes, mais pas aux produits finis (désodorisé).

**a) Mode opératoire :**

Remplir la cuve d'huile à analyser. Lire l'absorbance de cette huile par rapport au tétrachlorure de carbone dans une cuve témoin à 630,670 et 710.

**b) Expressions des résultats :**

$$\text{Chlorophylle (ppm)} = [A_{670} - (A_{630} + A_{710})/2] / 0.0964 L$$

**A :** L'absorbance à la longueur d'onde

**L :** La longueur de la cuve en centimètre

**II.3.2.7. Dosage du phosphore (selon la méthode officielle de l'Aocs ca12-55 réapprouvée en 1989, corrigée en 1992):**

**a) Principe :**

L'huile et les phosphores qu'elle contient sont calcinés en présence de zinc. Le phosphore organique est transformé en phosphate de zinc qui est ensuite dosé par la technique de la chimie minérale.

**b) Mode opératoire :**

On pèse 3 à 3.2g d'huile dans une capsule auquel on ajoute 0.5g d'oxyde de zinc. La préparation est calcinée à 650°C pendant 2h. Après refroidissement, on ajoute 5ml de HCl concentré plus 5ml d'eau distillée, par la suite chauffage jusqu'à ébullition. On laisse refroidir, on filtre la solution dans une fiole de 100ml la neutralisée par une solution à 50% de KOH. Un précipité blanc va se former, on ajoute quelques ml d'HCl concentré jusqu'à l'obtention d'une solution limpide et de l'amener à 100ml avec de l'eau distillée.

On pipète 10ml de cette solution dans une fiole de 50ml, on lui ajoute 8ml de sulfate d'hydrazine et 2ml de molybdate de sodium et amener à 50ml avec de l'eau distillée.

On le met dans un bain marie bouillant pendant 15mn, le laisser refroidir puis lire l'absorption à 650nm.

**c) Expression des résultats :**

$$\text{Phosphore (\%)} = 10 \times (A-B) / V \times W$$

**A** : teneur en phosphore de l'échantillon en mg ;

**B** : teneur en phosphore dans le blanc en mg ;

**W** : prise d'essai de l'échantillon en g (3,0-3,2 g) ;

**V** : volume de l'échantillon (10 ml de la solution).

% phosphatides équivalent = % du phosphore x 30

C'est une approximation pour convertir le pourcentage du phosphore en pourcentage de phosphatides dans l'huile de soja.



**Figure II.4** : Spectrophotomètre UV-visible

### II.3.2.7. La courbe d'étalonnage :

Pour le dosage du phosphore il est nécessaire de tracer une courbe d'étalonnage du phosphore, qui consiste à :

- Pipeter (0,0ml, 1,0ml, 2,0ml, 4,0ml, 6,0ml, 8,0ml et 10 ml) à partir de la solution standard de travail dans une fiole de 50 ml ;
- Chaque échantillon sera dilué avec 10 ml d'eau distillée ;
- Addition de 8 ml de sulfate d'hydrazine et 2 ml de la solution de molybdate de sodium, préalablement préparée dans chaque fiole respectivement ;

L'absorbance de chaque échantillon a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de travail de 650 nm. Celui-ci nous permet de tracer la courbe d'absorbance en fonction de la concentration du phosphore.

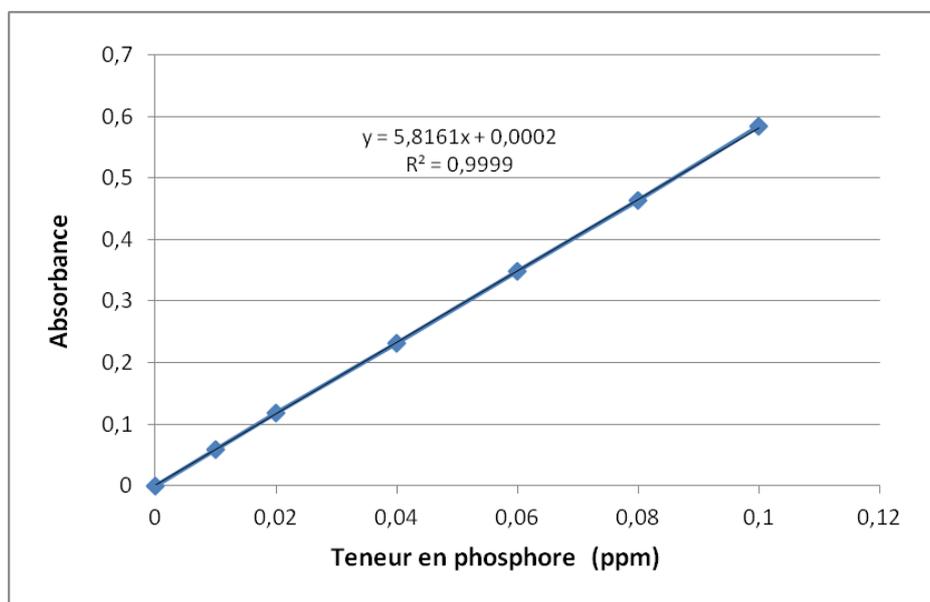


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du phosphore

### II.3.2.7. Préparations des solutions (selon la méthode officielle de l'AOCS ca 12-55 réapprouvée 1989 et Corrigée 1992) :

#### - Molybdate de sodium

140 ml d'acide sulfurique ont été ajoutés à 300 ml d'eau distillée, la solution a été refroidie à la température ambiante, une masse de 12,5 g de molybdate de sodium a été ajoutée puis on a ajusté à 500 ml avec de l'eau distillé. La solution est laissée se reposer pendant 24 heures avant usage.

**-Sulfate d'hydrazine**

Dissoudre 0,150 g de sulfate d'hydrazine dans un litre d'eau distillée pour obtenir une solution de 0,015 %.

**-Hydroxyde de potassium (50 %)**

Cette solution est préparée en mélangeant 50g de KOH avec 50 ml d'eau distillée.

**II.3.3.Analyse spectrale :**

**II.3.3.1. La spectroscopie infrarouge :**

La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le spectre infrarouge de l'adsorbant a été réalisé à l'aide d'un spectromètre *Cary 630 FTIR* (figure II.4), sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.6 :** Spectromètre *Cary 630 FTIR*

# **Chapitre III :**

## **Résultats et**

### **discussions**

### Chapitre III : Résultats et discussions

#### III.1. Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile :

##### III.1.1. L'huile brute de soja :

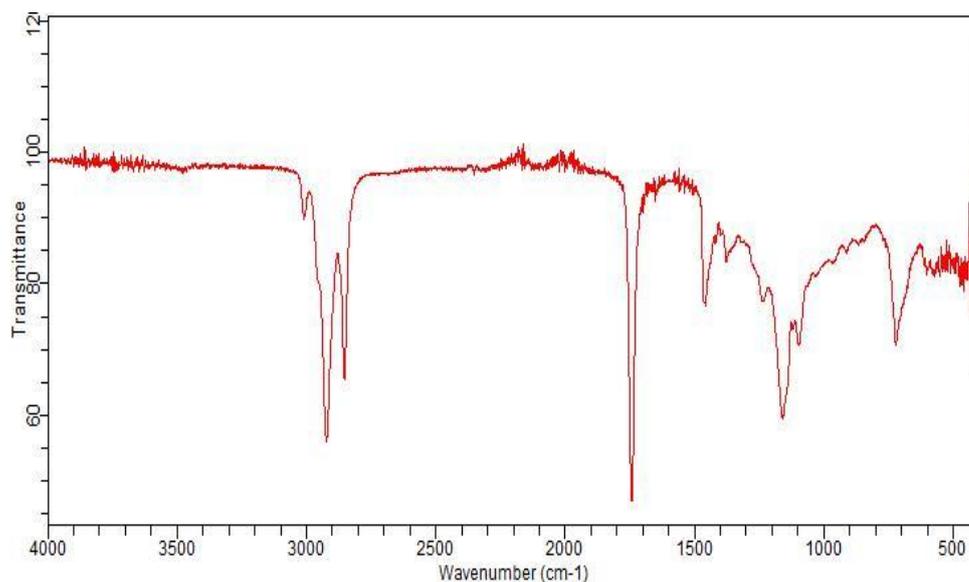
###### a) Analyses physico-chimique :

Les résultats des analyses effectuées sur l'huile brute de soja sont représentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.1** : Les résultats d'analyses sur l'huile brute de soja.

Analyses	Résultats	Norme de l'entreprise (NE)
Acidité (%)	0,6	1.25 max
Indice de peroxyde (meqd'O <sub>2</sub> / Kg)	4	15 max
Indice d'iode (g/100g)	129	124-139
Indice de saponification	190	189-195
Teneur en phosphore (ppm)	124	250 max
Chlorophylle (ppm)	2.96	9
Couleur Lovibond Jaune (J) Rouge (R)	50.0 4.5	50 4
Densité a 20 °C	0.920	00.919-0.925
Indice de réfraction	1.467	1.466-1.470
Humidité	0.06	0.2

Les résultats obtenus sur l'huile brute de soja sont conformes aux normes de l'entreprise. Cela se traduit par la bonne qualité de la graine de soja, son degré de maturité, de bonnes conditions climatiques et un bon déroulement des traitements lors de l'extraction, de stockage et de transport des huiles brutes.

**b) Analyse spectrale :****Figure III.1** : Spectre infrarouge de l'échantillon l'huile brute de soja

Le spectre (1) de la figure (III.5) montre le spectre IR de l'échantillon d'huile de soja brute, où les bandes d'absorption principales correspondent à :

- 3008  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'étirement ( $\text{C} = \text{CH}$ ).
- 2920  $\text{cm}^{-1}$  et 2853  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons C-H du carbone saturé,
- 1740-1785  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement ( $\text{C}=\text{O}$ ) des fonctions carbonyle.
- 1159  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement (COC) des fonctions ester.
- 720  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à (CH) aux vibrations de l'étirement hors du plan des liaisons carbone-carbone saturées.

Par conséquent, toutes les bandes d'absorption observées dans les spectres IR sont en accord avec la structure d'un triacylglycérol portant des acides gras insaturés dans sa structure.

**II.1.2. L'huile dégommée a l'échelle industrielle (réacteur) :**

Les résultats des analyses effectuées sur l'huile dégommée sont représentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.2** : les résultats d'analyses sur l'huile dégommée (réacteur)

Analyses	Résultats	Norme de l'entreprise (NE)
Teneur en phosphore (ppm)	14.36	NA

On remarque d'après le tableau ci-dessus un bon rendement (88%) dans l'élimination des phospholipides par rapport au taux de phosphore total.

### II.1.3. L'huile neutralisée a l'échelle industrielle (mélangeur et séparateur) :

Les résultats des analyses effectuées sur l'huile neutralisée sont représentés dans le ci-dessous:

**Tableau III.3** : les résultats d'analyses sur l'huile neutralisée.

Analyses	Résultats	Norme de l'entreprise (NE)
Acidité (%) (mélangeur)	0.08	0.08-0.12
Traces de savon (ppm) (Séparateur)	856	≤1000
(Lavage)	60	≤70

L'acidité effectuée au niveau du mélangeur est dans le but de neutraliser les acides gras libres (AGL), ainsi que l'excès d'acide par une base forte (la soude caustique) générant ainsi des savons lors de la saponification.

### II.1.4. L'huile séchée a l'échelle industrielle (sècheur) :

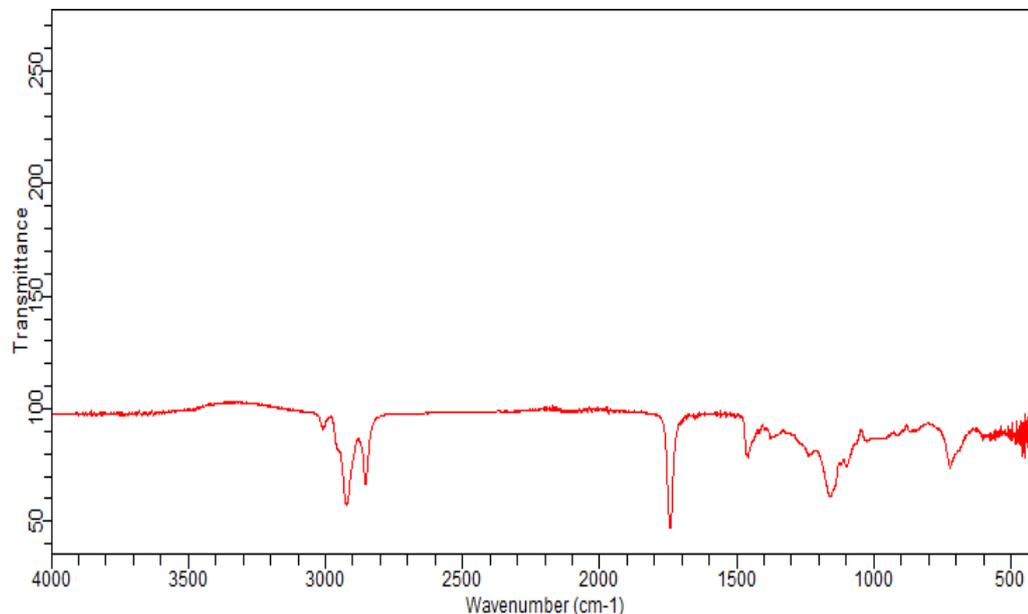
Les résultats d'analyses effectuées sur l'huile séchée sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.4** : Les résultats d'analyses sur l'huile séchée

Analyses	Résultats	Norme de l'entreprise (NE)
Chlorophylle (ppm)	3.04	9
Teneur en phosphore (ppm)	7.7	5
Traces de savon (ppm)	60	70
Humidité (%)	0.055	0.05

D'après tableau (III.4) on remarque un taux de phosphore légèrement élevé par rapport à la norme, cependant un ajout d'une petite quantité d'acide est effectué à cette étape.

- **Analyse par spectroscopie IR :**



**Figure III.2 :** Spectre infrarouge de l'échantillon l'huile séchée

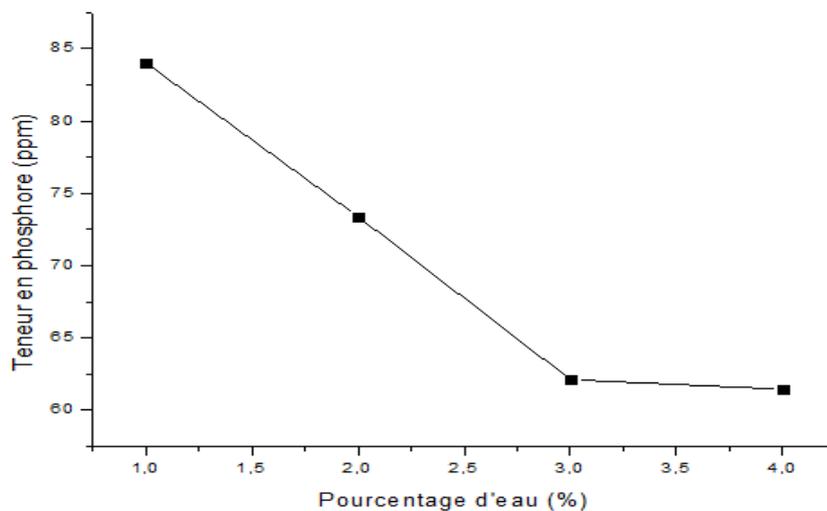
De la figure (III.2) on remarque que le spectre infrarouge de l'échantillon de l'huile séchée présente les mêmes bandes que le spectre infrarouge pour l'échantillon de l'huile brute.

**II.2. Résultats du dégommage à l'eau :**

Les résultats du dégommage à l'eau sont regroupés dans le tableau ci-dessous et la figure (III.1).

**Tableau III.5 :** Les résultats du dégommage à l'eau

Échantillons	Pourcentage d'eau(%)	Teneur en phosphore(ppm)
1	1	84
2	2	73.38
3	3	62.12
4	4	61.44



**Figure III.3 :** Variation du phosphore en fonction du pourcentage d'eau.

Les résultats présentés précédemment figure (III.1) et le tableau (III.5) montrent une diminution successive des phospholipides atteignant un rendement maximal d'environ 55%, en allant de 1 à 3% d'eau. La courbe tend à se stabiliser au-delà de 3% ou l'on obtient le meilleur rendement d'élimination des phospholipides.

L'effet d'eau sur l'élimination des phospholipides possède une certaine limite, au delà de cette dernière la quantité d'eau ajoutée peut être considérée comme un excès qui provoque l'émulsion des phospholipides et conduit à la formation d'une émulsion eau-huile, ce qui rend difficile la séparation des phospholipides. Il n'y aura donc pas d'intérêt que l'ajout d'eau dépasse les 3% [58].

### II.3. Résultats du dégommage acide :

#### II.3.1. L'acide citrique( $C_6H_8O_7$ ) à 37% :

Les résultats du dégommage avec l'acide citrique sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.6 :** Les résultats du dégommage avec l'acide citrique

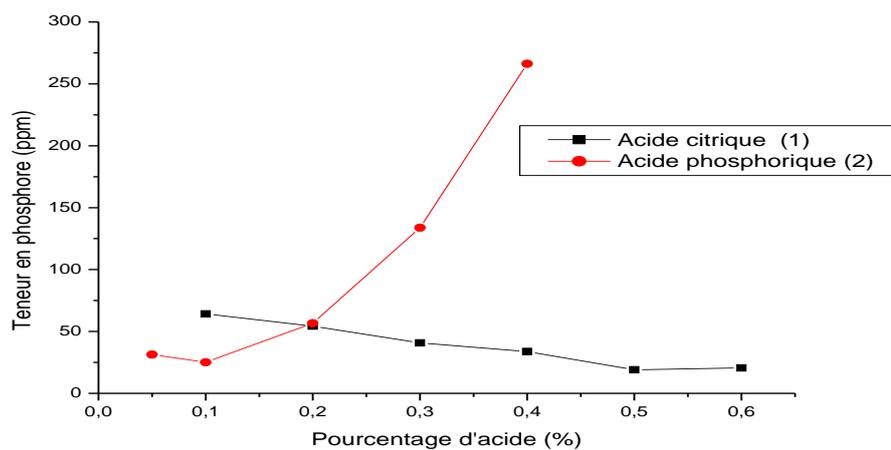
Échantillons	Pourcentage d'acide (%)	Teneur en phosphore après dégommage (ppm)	Teneur en phosphore après séchage (ppm)
1	0.1	64.2	19.01
2	0.2	54.33	17,65
3	0.3	40.74	15.45
4	0.4	33.77	10.65
5	0.5	19.03	4.25
6	0.6	20.55	7.78

**II.3.2.L'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) à 37% :**

Les résultats du dégommage avec l'acide phosphorique sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.7 :** Les résultats du dégommage avec l'acide phosphorique

Échantillons	Pourcentage d'acide (%)	Teneur en phosphore après dégommage (ppm)	Teneur en phosphore après séchage (ppm)
1	0,05	32,35	7.06
2	0.1	28.11	6,24
3	0.2	56.77	17.66
4	0.3	133.78	45.9
5	0.4	266.23	110.3



**Figure III.4 :** Variation du phosphore en fonction du pourcentage d'acide

- **Avec l'acide citrique :**

Comme le montre la courbe (1) de la figure (III.2) l'élimination des phospholipides augmente au fur et à mesure que le dosage de l'acide citrique augmente, atteignant un maximum de 19ppm à la dose d'acide citrique de 0,5%. Au de-là de ce dosage l'élimination des phospholipides se stabilise.

Le dégommeage avec l'acide citrique hydrate les phospholipides[59].

L'acide citrique est utilisé non seulement pour la décomposition du sel métallique, mais aussi comme chélateur pour maintenir les métaux dans un complexe hydrosoluble [60].

- **Avec l'acide phosphorique:**

On remarque d'après la courbe (2) de la figure (III.2) une diminution importante du taux de phosphore allant jusqu'à 28 ppm pour 0,1% d'acide. Mais lorsqu'on ajoute des quantités d'acide à partir de 0,1% on observe que la quantité du phosphore augmente considérablement toute en dépassant la teneur en phosphore de l'huile brute pour 0,3% qui est dû à la présence du phosphore minéral de l'acide phosphorique.

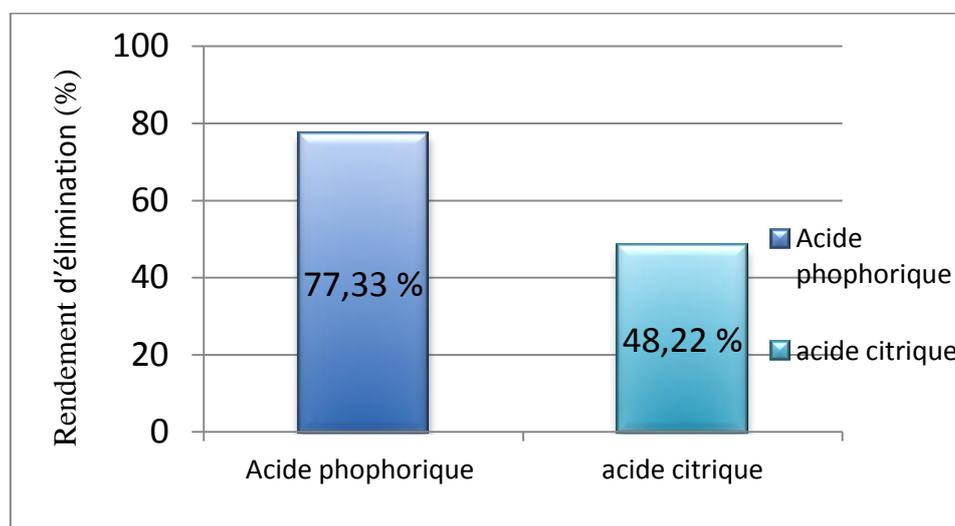
L'acide phosphorique est un agent chimique qui joue deux rôles en parallèle :

- Une diminution du taux de phosphore en éliminant les phospholipides non hydratables.
- Une élévation du phosphore lorsqu'on ajoute des quantités d'acide en excès [51].

On remarque que le rendement d'élimination des phospholipides après dégomme est nettement mieux avec l'acide phosphorique qu'avec l'acide citrique pour une même concentration (37%) et un même dosage 0.1% comme le montre le tableau ci-dessous :

**Tableau III.8 :** Taux d'élimination des phospholipides avec l'acide phosphorique et l'acide citrique à un même dosage.

Type d'acide	Dosage (%)	Teneur en phosphore (ppm)	Taux d'élimination (rendement (%))
Acide phosphorique (37%)	0.1	28.11	77.33
Acide citrique (37%)	0.1	64.2	48.22



**Figure III.5 :** Rendement (%) d'élimination des phospholipides avec l'acide phosphorique et l'acide citrique.

La figure (III.3) et le tableau (III.8) nous a permis de déduire que l'acide phosphorique est plus efficace sur l'élimination des phospholipides par rapport à l'acide citrique.

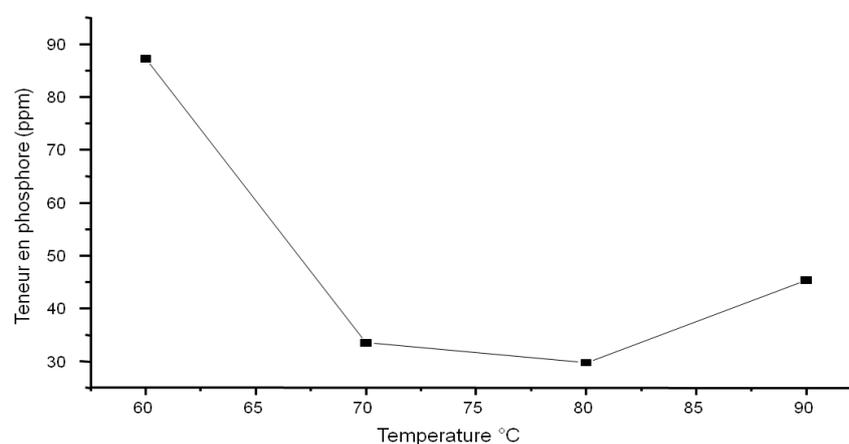
De façon générale, l'acide phosphorique est largement utilisé, car il se forme une liaison forte entre les groupements phosphates et les ions calcium, fer et magnésium. Il été recommandé en particulier pour le dégomme de l'huile de soja [61,62].

### II.3.3. Influence de la température :

Les résultats du dégomme avec l'acide phosphorique à des différentes températures sont représentés dans le tableau ci-dessous et la figure (III.4) :

**Tableau III.9** : Les résultats du dégomme avec l'acide phosphorique à différents températures

Échantillons	Température (°C)	Teneur en phosphore (ppm) Après dégomme	Teneur en phosphore (ppm) Après séchage
1	60	87.22	73.34
2	70	33.5	10.12
3	80	29.74	5.8
4	90	45.33	15.32



**Figure III.6** : Variation du taux de phosphore en fonction de la température.

Les résultats de la figure(III.4) et le tableau (III.9) montrent une élimination très importante des phospholipides à 80 °C. Au delà de cette valeur le rendement d'élimination des phospholipides diminue (augmentation de la teneur en phosphore).

Ceci peut être expliqué par le processus colloïdale d'agrégation dans l'huile brute est réversible c'est à dire, les micelles colloïdale qui ont aggloméré se dispersent à nouveau lorsque la température est supérieure à une température critique[58].

Lorsqu'on a chauffé notre huile à 90°C on a remarqué que cette dernière est devenue sombre.

Les phospholipides sont également des substances thermiquement instables, elles sont altérées et décomposées à des températures élevées. Ainsi elles détériorent la couleur et l'aspect général de l'huile[60].

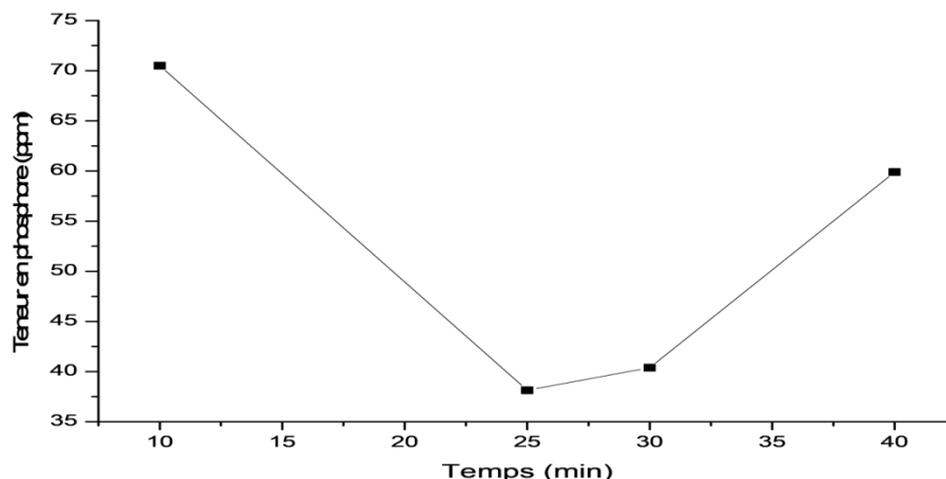
A des températures supérieures à 90°C il se produit une décomposition des mucilages et une partie de la fraction phospholipidique repasse en solution dans l'huile[36].

#### I.3.4. Influence du temps de contact :

Les résultats du dégommage avec l'acide phosphorique à des différents temps de contact sont représentés dans le suivant :

**Tableau III.10** : Les résultats du dégommage avec l'acide phosphorique à différents temps de contact.

Échantillons	Temps de contact (min)	Teneur en phosphore (ppm) Après dégommage	Teneur en phosphore (ppm) Après séchage
1	10	70.5	40.91
2	25	38.14	9.66
3	30	40.39	13.33
4	40	59.89	35.84



**Figure III.6** : Variation du taux de phosphore en fonction de temps de contact.

Les figures ci-dessus montrent que lorsque le temps de contact a été augmenté de 10 à 25 minutes la teneur en phospholipides a diminué. Cependant la teneur en phospholipides a augmentée lorsque le temps de contact a dépassé les 30 minutes.

Un temps de dégommage moins de 20 minutes est considéré comme trop court pour convertir les phospholipides non hydratables sous forme hydratable[58].

Un temps de dégommage de 20-30 minutes est considéré comme approprié.

# **Conclusion et perspectives**

## **Conclusion et perspectives**

Au cours du raffinage des huiles brutes végétales, l'un des inconvénients majeurs rencontrés pendant leur traitement est la présence des phospholipides. Cependant des différents chercheurs se sont penchés sur des éventuelles solutions afin d'y remédier à cette tare qui sanctionne les rendements et génère des pertes énormes en huile comestible.

La démulagination réalisée avec des différents pourcentages d'eau permet l'élimination progressive des phospholipides hydratables, toutefois un taux de 3% d'eau est conseillé pour un maximum d'efficacité et un minimum de perte en huile.

Le dégommeage acide effectué avec l'acide phosphorique et l'acide citrique pour une même concentration à différents pourcentage, nous a permis de comparer l'efficacité de ces deux agents démulaginant. Le meilleur rendement d'élimination des phospholipides a été obtenu pour un pourcentage minime d'acide phosphorique à 0.1%, ce qui nous a permis de déduire que ce dernier est plus efficace que l'acide citrique.

L'addition de différents pourcentages d'acide citrique conduit à une élimination progressive des phospholipides. Avec un optimum de 0.5%, au delà de ce pourcentage l'excès est sans effet puisque le taux de phosphore reste stable.

Même si La démulagination avec l'acide phosphorique permet une élimination importante des phospholipides, mais ça reste un processus délicat, car si on dépasse un certain pourcentage on aura une augmentation considérable de la teneur en phosphore.

L'augmentation de la température conduit a une élimination progressive des phospholipides de l'huile jusqu'à un optimum obtenu entre a 80 °C, au-delà de cette temperature le rendement d'élimination des phospholipides diminue.

Le temps de contact est un facteur très important pour avoir un faible taux de phosphore, il permet la décantation des phospholipides et facilite leur élimination. Une importante élimination des phospholipides est obtenue avec un temps de contact de 25 minutes, au delà de cette durée la formation des phospholipides non hydratables sont favorisée.

L'élimination des phospholipides de l'huile ne se limite pas seulement à l'étape de démulagination, mais elle se poursuit aux cours des étapes ultérieurs du raffinage : neutralisation, lavages et séchages, comme il à été observé dans notre étude.

Il est important de s'appuyer sur une étude statistique afin d'obtenir des résultats significatifs, et de confirmer nos résultats.

Les études actuelles proposent des procédés biologiques à savoir le dégommage enzymatique qui sont plus économiques, plus efficaces pour une meilleur préservation de l'environnement.

Le meilleur moyen pour réussir cette étude, des essais sur une chaine pilote sont envisageables. Le but de celle-ci est de consolider nos résultats.

# **Référence bibliographique**

## Référence bibliographique

- [1]- **Knowlton, S., Elkton, M.D., (2001).** Fat products from high stearic soybean oil and method for the production thereof. E. I. du Pont de Nemours and company, Wilmington, DE, (US).
- [2]- **Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., Greyt, W., (2002).** Journal of the American Oil Chemists' Society 79: 947-953.
- [3]- **Indira, T.N., Hemavathy, J., Khatoun, S., Gopala Krishna, A.G., Bhattacharya., (2000).** Journal of Food Engineering 43: pp 83-90.
- [4]- **Willem, V.N., Mabel, C.T., (2008).** European Journal of Lipid Science and Technology 110: pp 472- 476.
- [5]- **Brekke, O.L., (1975).** In Handbook of Soy Oil Processing (Ed) Oil Degumming and Soybean Lecithin, and Utilization. Vol 1 (pp 71-78). American Soybean Association, St. Louis, and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois.
- [6]- **Careli, A.A., Bredan, M.I.V., Crapiste, G.H., (1997).** Journal of the American Oil Chemists' Society 74: pp 511-514.
- [7]- **Szydlowska-Czerniak, A., (2007).** Food Chemistry 105: 1179-1187.
- [8]- **Kovari, K., (2004).** Recent developments, new trends in seed crushing and oil refining. OCL,N° 8, Vol 11.
- [9]- **Fahy E., Subramamia S., Brown H.A., Glass C.K., Merrill A. H. Jr., Raetz C.R.H., Russell D.W., Seyma Y., Shaw W., Shimizu T., Spener F., Van Meer G., Van Nieuwenhze M.S., White S.H., Witztum J.L., Dennis E.A., (2005).** A comprehensive classification system for lipides, J. Lipid Res , 46, pp 839 -861.
- [10]- **Christie, W.W., (2003).** Lipid Analysis ,Oil press, Dundee.
- [11]- **Wolf, J.P., (1992).** Manuel des corps gras. Ed. Lavoisier Paris. ISBN : 2-85206-662-9.
- [12]- **George, H., (2006).** Les matériaux biologiques de base in Biochimie. 4ème Ed. Dunod. p 9.
- [13]- **Graille, J., (2003).** lipides et corps gras alimentaires, chapitre 1 corps gras alimentaire : aspect chimique, biochimiques et nutritionnels (Jean-Pierre ,Michel Narce) pp 1- 37.
- [14]- **Werner, J.B., Raphael, B., Jurg, L., Alin E., (2010).** Sciences et technologie des aliments. Presses polytechniques et universitaires romondes. 1ere Edi. ISSN: 978- 2-88074-754-1.
- [15]- **Frénot, M., Vierling, E., (2001).** Les lipides, les vitamines in biochimie des aliments diététiques du sujet bien portant. 2e Ed. Doin. Chap. V. P. 97-104. ISBN : 978-2-7040-1105-6.

- [16]- **Cossut, J., Defrenne, B., Desmedt, C., Ferroul, S., Garnet, S., Roelstraete, L., Vanuxeem, M., Vidal, D., (2002).** Les corps gras : Entre tradition et modernité. DESS QUALIMAPA (Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires), Institut Agro-Alimentaire de Lille Université des Sciences et Technologies de Lille, Institut d'Administration des Entreprises de Lille.
- [17]- **Karleskind, A., (1992).** Manuel des corps gras tome 2, Editions Tec et Doc, Lavoisier : Paris, pp 1571-1578.
- [18]- **Sikorski, Z.E., Anna, K., (2011).** Chemical, biological, and functional aspects of food lipids. 2ème Ed. Taylor and Francis Group, LLC. USA. P. 1-63. ISBN: 978-1-4398-0237-3.
- [19]- **Jacotot, B., Campillo, B., (2003).** Nutrition Humaine. Ed. Masson, Paris. pp 14-19. ISBN : 2-294-00988-6.
- [20]- **Rahmani, M., (1989).** Composition chimique de l'huile d'argane « vierge ». Olivae. Vol. 26, p. 30.
- [21]- **Ko, S., Kim, C.J., Kim, H.R., Kim, C.T., Chung, S.H., Tae, B.S., Kim, I.H., (2003).** Tocol levels in milling fractions of some cereal grains and soybean. J Am Oil Chem Society. Vol. 80, n° 6, p 585-589.
- [22]- **Laguerre, M., et al., (2007).** Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. Progress in Lipid Research. Vol. 46.
- [23]- **Rosignol-Castera, A.** Institut des Corps Gras, ITERG, rue Monge, Parc Industriel, 33600 Pessac.
- [24]- **Rao., K.K., et Hal, D.O., (1978).** Photosynthèse, ed. Thèmes Vuibert Université, Biologie, pp 25-27.
- [25]- **Berrada, S., (2009).** LES LIPIDES : STRUCTURE, PROPRIETES ET APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES Journées des 5 et 6 Mai. Biotechnologies SE Lycée Simone WEIL. Académie de MONTPELLIER Académie de DIJON.
- [26]- **Masson, O. (2005).** Biochimie, édition : technique et documentation. Lavoisier. Paris. p 98.
- [27]- **Hennen, G., (2006).** Biochimie. Ed. Dunod. Paris. P. 135.
- [28]- **Bourdreux, S., (2002).** Agrégation de Physique Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand Saponification. Les savons : mode d'action, et préparation `à partir des triglycérides.
- [29]- **Christie, W.W., (1993).** In Advances in Lipid Methodology – Two, pp 69-111 [Ed. W.W. Christie, Oily Press, Dundee].
- [30]- **Platon, J.F., (2015).** Raffinage de l'huile de soja. ASA : American Soybean Association.

- [31]- **Leray, C., (2013).** Nature et sources des principaux lipides. In lipide nutrition et santé ed. Tec et doc-Lavoisier. p 25.
- [32]- **Rasolohery, C.A., (2007).** Étude des variations de la teneur en isoflavones et de leur composition dans le germe et le cotylédon de la graine de soja [Glycine max (L.)Merrill]. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, pp 13-43.
- [33]- **Pouzet, A., (1992).** Sources et monographies des principaux corps gras. In Manuel des corps gras. Volume 1. Ed. Tec et Doc. Lavoisier, pp 131-136.
- [34]- **Berk, Z., (1993).** Le soja. In Technologie de production de farines alimentaires et de produits protéiques issus du soja ed, FAO, Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture Rome, pp 14-15.
- [35]- **François, R., (1974).** Les industries des corps gras : biochimie - extraction -raffinage – nuisances et réglementation. Paris : Lavoisier. 431 P. ISBN 2 - 88020 - 007 -5.
- [36]- **White, P.J., Miller, L.A.** AOCS, 1988, N°65, Vol 1334.
- [37]- **Andrikopoulos, N.K., (2002).** Triglyceride species compositions of common edible vegetable oils and methods used for their identification and quantification, food Rev. Int. 18(1), pp71-102.
- [38]- **Denise, J., (1992).** Raffinage des corps gras. In : Manuel des corps gras. Tome 2. Éd tec doc. Paris : Lavoisier, pp 787 – 1580.
- [39]- **Pages, X., Morin, O., Birot, C., Gaud, M., Fazeuilh, S., Gouband, M., (2010).** Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants OCL Volume 17, Number 2, Mars-Avril.
- [40]- **Graciani Constante, E., (1999).** Processus de raffinage de l'huile de soja : Neutralisation. Grasas y aceites, pp 1 – 12.
- [41]- **Platon, J.F., (2006)** Raffinage de l'huile de soja, ASA, USB : 30 p.
- [42]- **Emil, F.W., (1952).** SOYBEAN OBL RESFNNG PROCESS. Assignor to pilsbury Milis, Inc., Minneapolis, Minn., a corporation of Dalaware.
- [43]- **Falaras, P., (1999).** Cottonseed oil bleaching by acid activated Montmorillonite, Clay Minerals, pp 221-232.
- [44]- **Zehnder, C.T., (1976).** Deodorization. J. AM. OIL CHEMISTS' SOC.(VOL. 53).
- [45]- **Hammond, E.G., Johnson, L.A., Su, C., Wang, T., and White, P.J., (2005)** Soybean Oil. Ames, Iowa (Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi. Copyright # John Wiley & Sons, Inc.).

- [46]- **Pryde, E.H., (1980).** In Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, edited by D.R. Erickson, E.H. Pryde, O.L. Brekke, T.L. Mounts and R.A. Falb, American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1980 : p 14.
- [47]- **Ericksson, D.R., (1980).** Handbook of soy oil processing and utilization : pp 14-17.
- [48]- **Russel, J., (1996).** Technique paper: The refining of soybean oil to optimum quality. Grasas y aceites, N°4, vol 47: p 275 – 283.
- [49]- **Rodriguez, G., Juan, R., (1999).** Raffinage physique. Institut de la Grasas y Aceites CSIC.
- [50]- **Erickson, D.R., Wiedermann, L.H., (1989).** Huile de soja: méthodes de traitement et utilisation actuelles.
- [51]- **El Ouardy, A., (2014).** Optimisation de la quantité d'eau et de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> au niveau de la démulcination. Projet de fin d'étude de génie chimique. Université sidi Mohamed Ben Abdellah faculté des sciences et techniques, département de chimie.
- [52]- **Dijkstra, A., (1998).** Degumming revisited. Ocl, vol 5, N°5, pp 367 – 370.
- [53]- **Autino, H., (2009).** Desgomado. In: Temas Selectos en Aceites y Grasas - volumen1 Procesamiento (J.M. Block and D. Barrera-Arellano (eds.), Editorial Blucher, São Paulo, Brasil).
- [54]- **Kartika, I.A., (2005).** Nouveau procédé de fractionnement des graisses de tournesol. N° d'ordre 2223, 288 p. Thèse de doctorat : Toulouse, Institut polytechnique de Toulouse.
- [55]- **Gibon, V., Tirtiaux, A., (1998).** Un raffinage s. o. f. t. ocl, vol 5.
- [56]- **Ruiz Mendez, V., (1999).** Raffinage physique. Grasas y aceites : pp 1 – 15.
- [57]- **Woerfel, J.B.** Techniques de production de l'huile de soja et produits dérivés de haute qualité. ASA – USB.
- [58] - **Lin M., Liang, W, Qianqian L., Jiangnan Y., Ximing X., (2013),** Comparison of acid degumming and enzymatic degumming process for Silybum marianum seed oil. J Sci Food Agric. 2013 Aug 30;93(11): pp 2822-2828.
- [59]- **Dijkstra, A.J., (2010).** Enzymatic degumming. Eur J Lipid Sci Technol. p 112 : pp1178–1189.
- [60]- **Oybek, Z., Stefan, S., Stanislav, S., (2008).** Degumming of rapeseed and sunflower oils. Acta Chimica Slovaca, Vol .1 : pp 321 – 328.
- [61]- **Aly, S.M., (1992).** Degumming of soybean oil, Grasas aceites, 43 : 284-286, Chem. Abstr., 120 : 75922.
- [62]- **Du, W., (1996).** Degumming method for soybean oil prior to physical refining, Zhongguo Youzhi, 21 : 53-55, Chem. Abstr., 125 : 250878.

# **Annexes**

## **Annexes**

### **Annexe N°1 :**

#### **1. Présentation de l'unité Cevital**

CEVITAL (abréviation de l'expression : C'est Vital) est la première société privée dans l'industrie du raffinage des huiles sur le marché algérien, créée en 1998 (début des travaux de réalisation : 08 Mai 1998) avec une raison sociale «Société Par Actions » au capital privé de 68,760 milliards de DA.

##### **1.1. Implantation :**

###### **Dans la Wilaya de Bejaia**

À l'arrière port à 200 ML du quai. Terrain à l'origine marécageux et inconstructible récupéré en partie d'une décharge publique, viabilisé avec la dernière technologie de consolidation des sols par le système de colonnes ballastées (337 KM de colonnes ballastées de 18 ML chacune ont été réalisées) ainsi qu'une partie à gagner sur la mer.

###### **A Bejaia :**

Nous avons entrepris la construction des installations suivantes :

- Raffinerie d'huile ;
- Margarinerie ;
- Raffinerie de sucre ;
- Silos portuaires.

###### **A El-kseur :**

- Réhabilitation de l'unité de production de jus de fruits Cojek.

##### **1.2. Activités :**

Le Complexe Agro-alimentaire est composé de plusieurs unités de production :

**a. Huiles végétales**

<b>Capacité de production</b>	570 000 tonnes/ an (140%)
<b>Part du marché national</b>	70%
<b>Exportations vers</b>	Maghreb et le Moyen Orient, en projet pour l'Europe.

**b. Margarinerie et Graisses végétales :**

<b>Capacité de production</b>	180 000 tonnes/ an (120%)
<b>Part du marché national</b>	30%
<b>Exportations vers</b>	L'Europe, le Maghreb et le Moyen Orient.

**c. Sucre blanc**

<b>Capacité de production</b>	1 800 000 tonnes/an
<b>Part du marché national</b>	85%
<b>Exportations</b>	350 000 tonnes/ an en 2009 900 000 tonnes/an dès 2010

**d. Sucre liquide :**

<b>Capacité de production</b>	Matière sèche : 219 000 tonnes/an Sucre liquide : 326 856 tonnes/an
<b>Exportations</b>	25 000 tonnes/ an en prospection

**e. Silos Portuaires :**❖ **Existant**

<b>Sucre Blanc</b>	12 000 tonnes
<b>Sucre roux</b>	50 000 tonnes
<b>Céréales</b>	120 000 tonnes
<b>Soit un total de</b>	<b>182 000 tonnes</b>

Terminal de déchargement Portuaire : 2 000 T/Heure.

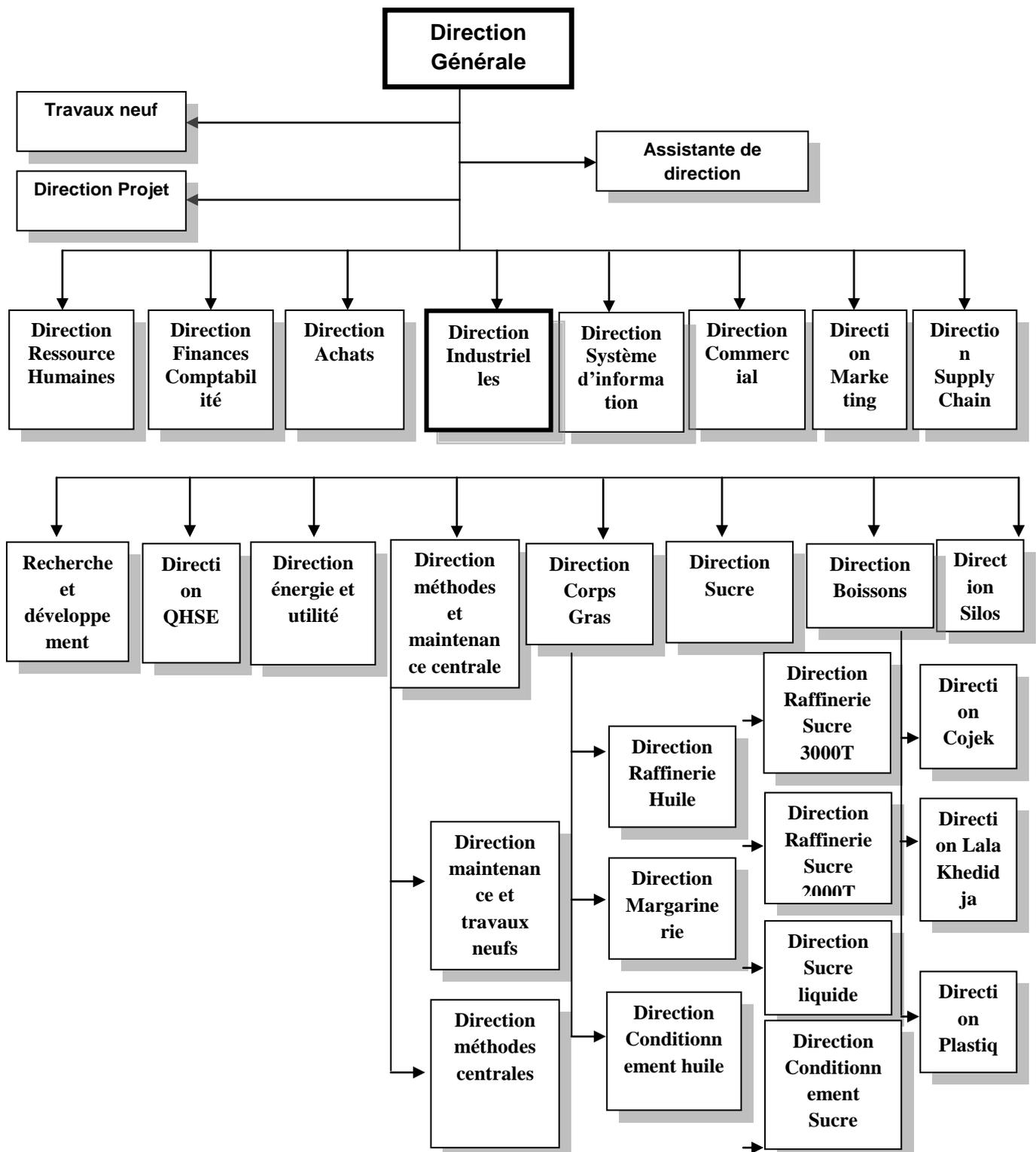
❖ **En phase de réception**

<b>Sucre Blanc</b>	80 000 tonnes
<b>Sucre roux</b>	150 000 tonnes

## f. Boissons :

- Eau minérale
  - Jus de fruits
  - sodas
- Lancement de la gamme d'eau minérale «Lalla khedidja» et de boissons gazeuses avec une capacité de production de 3 000 000 bouteilles par jour.
- Réhabilitation de l'unité de production de jus de fruits «EL KSEUR».

## 1.3. Organigramme :



Annexe N°2 :

## 2. Différentes étapes de raffinage de l'huile de soja ligne 1000tonnes/jour :

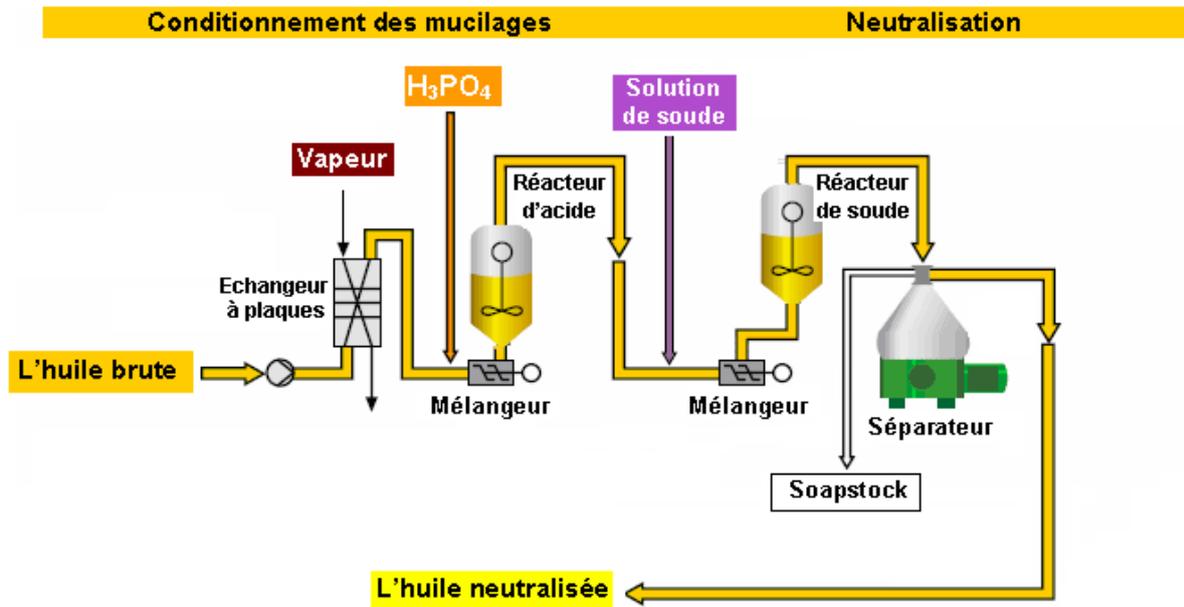


Figure a.2 : Déémucilagination et neutralisation

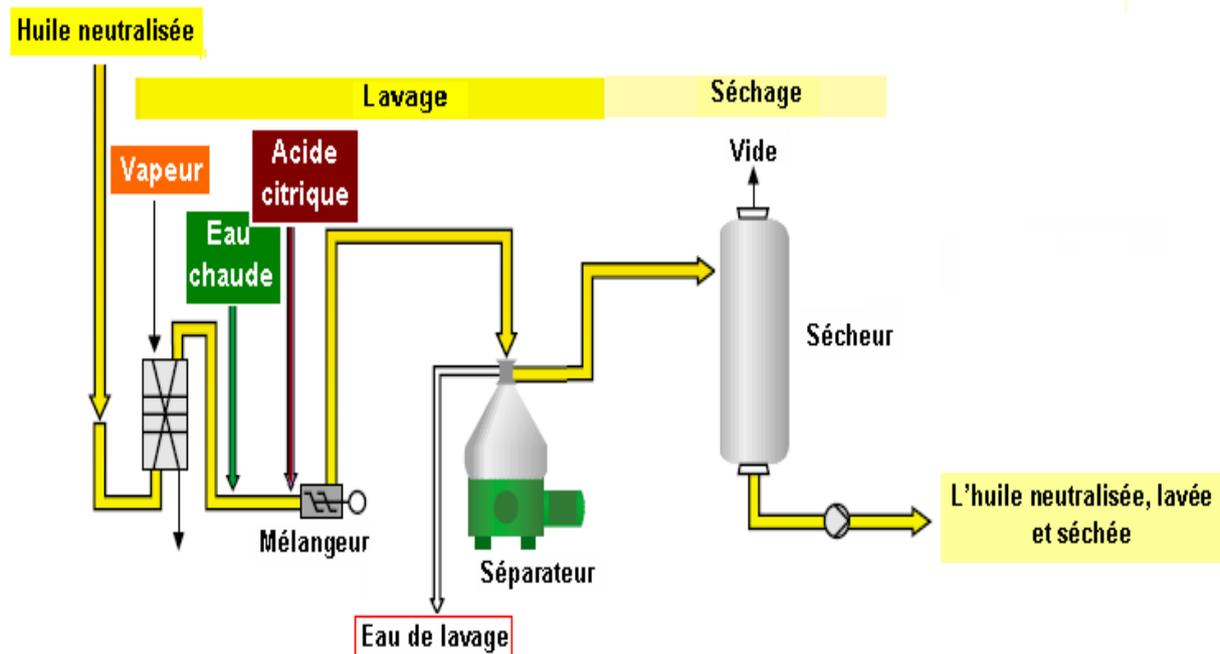


Figure b.2 : Lavage et séchage

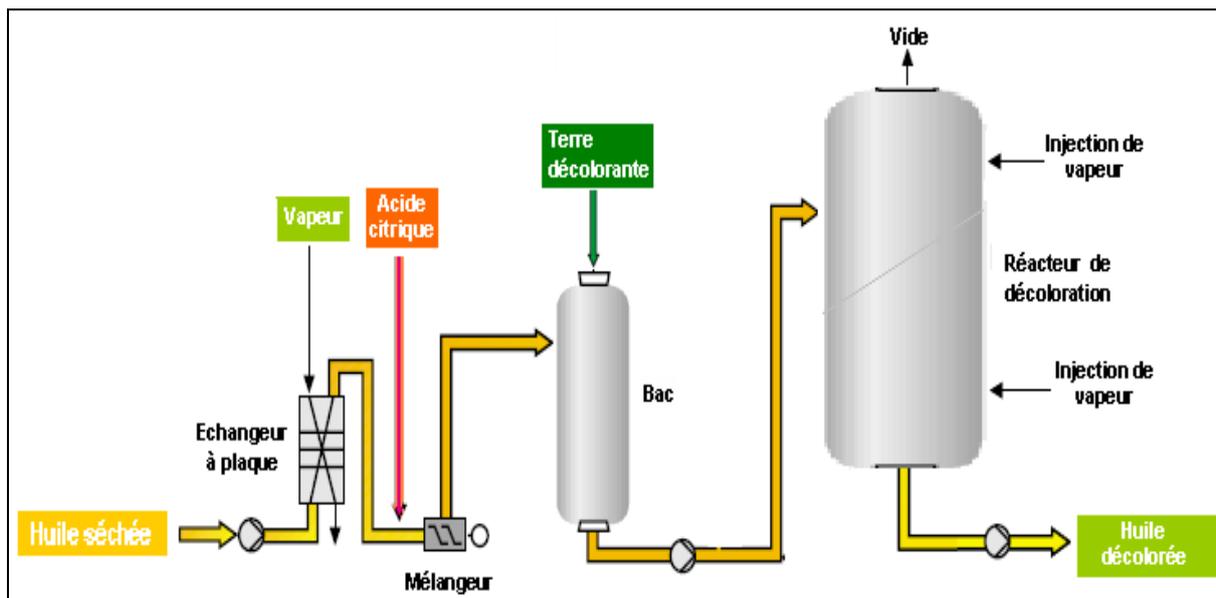


Figure c.2 : Décoloration

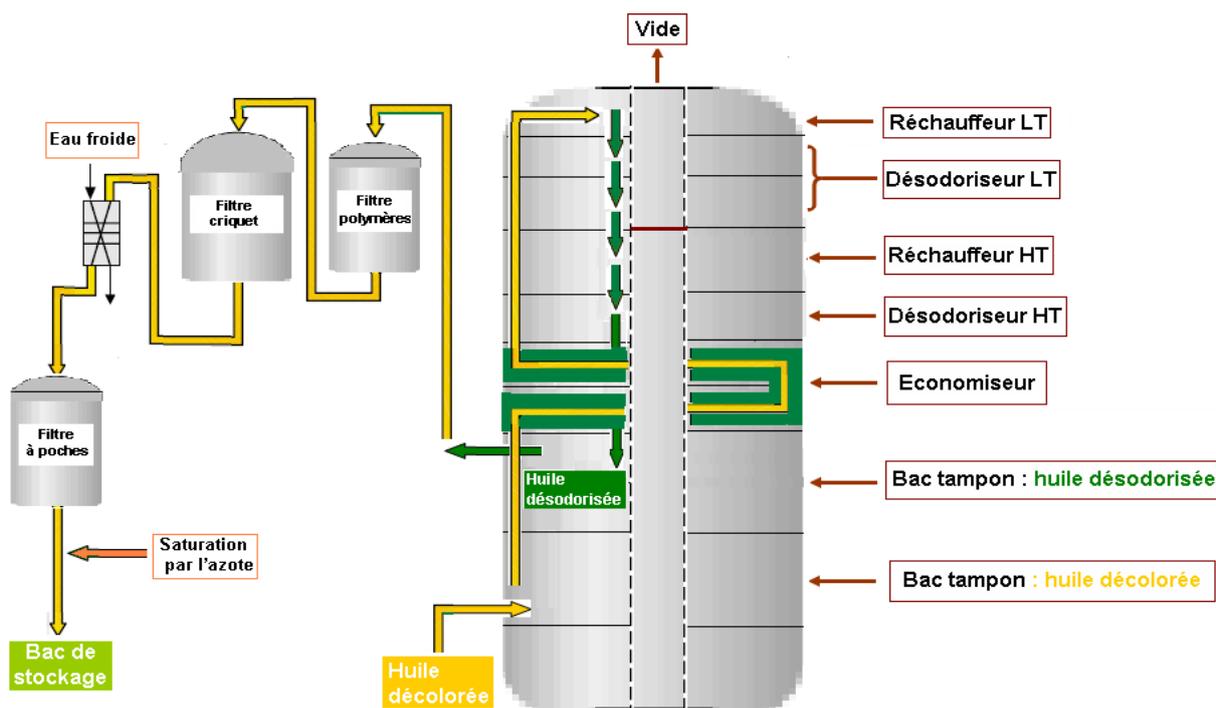
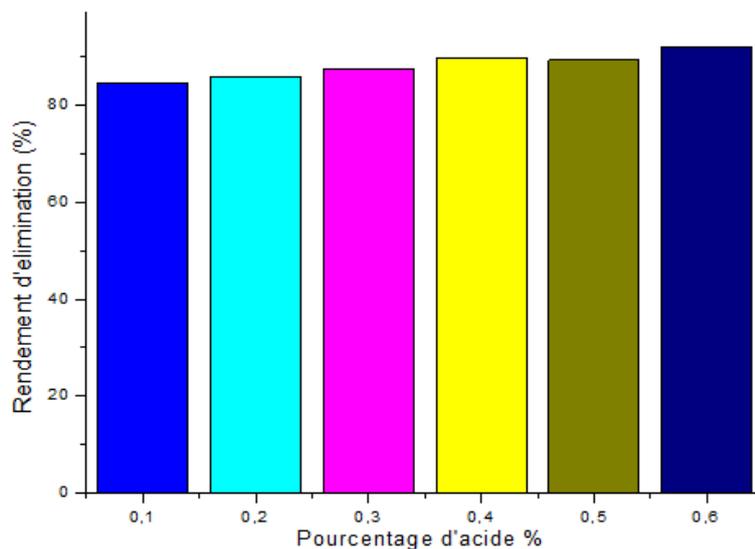
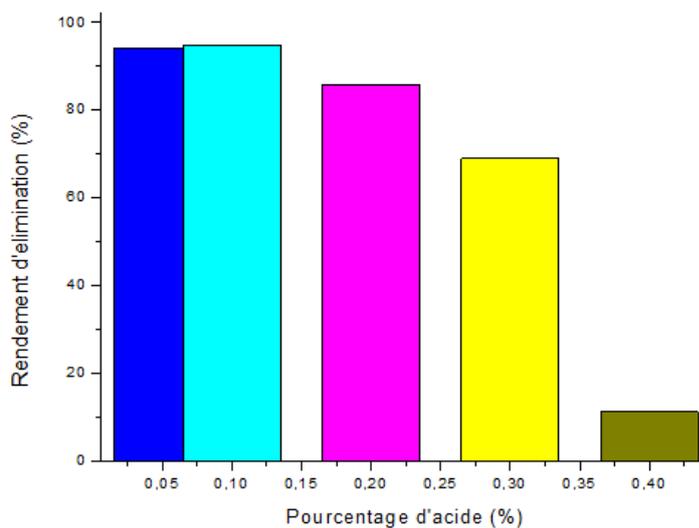
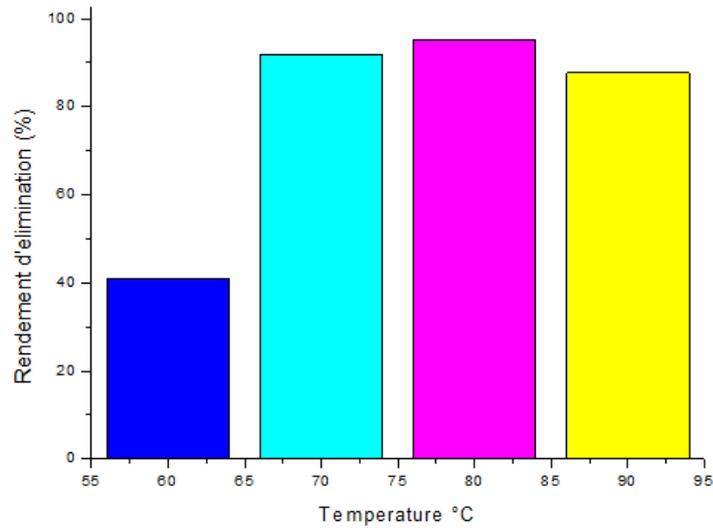


Figure d.2 : Désodorisation

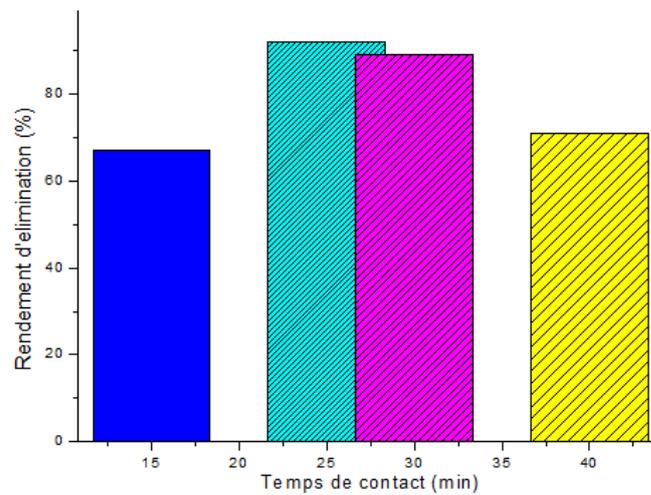
## Annexe N°3 :

## 3. Rendement d'élimination des phospholipides après séchages

**Figure a.3 :** Rendement d'élimination des phospholipides avec l'acide citrique après séchage**Figure b.3 :** Rendement d'élimination des phospholipides avec l'acide phosphorique après séchage



**Figure c.3 :** Rendement d'élimination des phospholipides en fonction de la température après séchage



**Figure d.4 :** Rendement d'élimination des phospholipides en fonction de temps contact après séchage

## Annexe N° 4 :

## II.3.3. Calcule théorique :

Phosphore = 00,0124 % (124 ppm huile brute soja)

Phosphatides =  $0,0124 \times 30 = 0,37\%$

1 mole de phosphatides  $\longrightarrow$  800 g

1 mole de  $H_3PO_4$   $\longrightarrow$  98 g ou 210 g (acide citrique)

1- Détermination de  $H_3PO_4$  à 100 %

800 g	$\longrightarrow$	98 g	}	$\longrightarrow$	X = 0,046 g ou 0,097 g (acide citrique)
0,37g	$\longrightarrow$	X g			

2- Détermination de  $H_3PO_4$  à 37%

0,046 g	$\longrightarrow$	37%	}	$\longrightarrow$	X = 0,12 g ou 0,26 g (acide citrique)
X g	$\longrightarrow$	100%			

Il en faut 0,12 g de  $H_3PO_4$  pour précipiter 0,37g de phosphatides.

Il en faut 0,26 g de  $C_6H_8O_7$  pour précipiter 0,37g de phosphatides.

$m = V \times d \longrightarrow V = m / d$

La densité = masse volumique de la solution / la masse volumique de l'eau

La masse volumique de l'eau = 1

Donc : d = a la masse volumique de la solution

Avec :  $\left\{ \begin{array}{l} d H_3PO_4 = 1,6 \quad \text{ou} \quad d C_6H_8O_7 = 1,16 \\ m H_3PO_4 = 0,12 \text{ g} \quad \text{ou} \quad m C_6H_8O_7 = 0,26 \text{ g} \end{array} \right.$

$V H_3PO_4 = 0,12 / 1,67 = 0,07 \text{ ml}$  avec un excès de 20%  $V H_3PO_4 = 0,08 \text{ ml}$

$$V \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 0.26/1.16 = 0.22\text{ml} \quad \text{avec un excès de 20\%} \quad V \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 0.27\text{ml}$$

**d** : densité de l'acide phosphorique

**m** : masse en grammes

**V** : volume en millilitres

3- Détermination de volume de NaOH à ajouter :

- Calcule de la quantité de soude nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide :

$\text{H}_3\text{PO}_4$  à 37% (0,05%)  $\longrightarrow$  0,1% pour 200g de l'huile de soja brute

0,2 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\longrightarrow$  200 g

0,1 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  contient 0,037 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pur

0,2 g  $\longrightarrow$  0,074 g d'acide pur

Il faut 1 mole de soude (40 g) pour neutraliser  $\frac{1}{2}$  mole d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $98/2 = 49\text{g}$

$$x = 0,074 \times 40 / 49$$

$x = 0,06$  g (quantité de NaOH nécessaire pour neutraliser  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

$z = 0,04$  g (quantité de NaOH nécessaire pour neutraliser  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )

- Quantité de soude nécessaire pour neutraliser les acides gras libres :

1 mole d'acide oléique  $\longrightarrow$  1mole de NaOH

282 g  $\longrightarrow$  40g

1,2 g  $\longrightarrow$   $x'$

$x' = 0,17\text{g}$  nécessaire pour neutralisé les acides gras libres

$$Y = x + x' = 0,06 + 0,17$$

$$Y' = z + x' = 0,04 + 0,17$$

$$Y = 0,23 \text{ g}$$

$$Y' = 0,21 \text{ g}$$

$Y = 0,276$  Nous avons une soude à 45% (16N)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  On ajoute un excès de 20%

$$Y' = 0,25 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$$

On a besoin d'une soude à 14% (4N)

$$100 \longrightarrow 14$$

$$x \longrightarrow 0.276$$

$$x = 0,276 \times 100 / 14$$

$$x = 1,97\text{g (NaOH à 14\% qui correspond à 4N)}$$

$$z = 0.25 \times 100 / 14$$

$$z = 1.78$$

Densité de NaOH à 14% est 1,153

$$d = m / V \longrightarrow V = m/d$$

$$V = 1,97 / 1,153$$

$$V = 1,7\text{ml (H}_3\text{PO}_4)$$

$$V = 1.78 / 1.153$$

$$V = 1.5\text{ml (C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$$

**d** : densité de NaOH a 14%

**m** : masse en grammes

**V** : volume en millilitres

Donc il faut 1,7 ml de soude à 4N de 14 % pour neutralisée 1,2g d'acides gras libres et l'excès d'acide phosphorique, 1,5 ml de soude 4N de 14 % pour neutralisée 1,2g d'acides gras libres et l'excès d'acide citrique.

## Résumé

La démulélagination des huiles végétale est une étape tres importante au cours du raffinage, elle vise a éliminer les phospholipides. Notre étude porte sur la comparaison entre les effets de deux agent démulélaginant et l'optimisation des paramètres influençant la démulélagination, ce travail a été réalisé au complexe CEVITAL de Bejaia pendant une durée d'un mois.

L'huile brute de soja a été soumise à une démulélagination à différentes pourcentage d'acide phosphorique (0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%) et d'acide citrique à (0.1%, 0.2%, 0.3%,0.4%, 0.5%,0.6%) avec une même concentration (37%). Après la détermination de l'acide le plus efficace et du pourcentage optimal, on procède à la recherche du temps du contact, teneur en eau et température qui donnent un meilleur rendement des phospholipides.

Le dosage du phosphore a été réalisé avec la méthode AOCS Ca- 12-55, en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 650 nm.

Le meilleur rendement d'élimination des phospholipides est de 77.33% obtenu a un pourcentage de 0.1% avec l'acide phosphorique.

Un temps de contact entre 25 minutes, un pourcentage d'eau de 3% et une température entre 80 °C, sont considérés les plus efficaces pour une bonne démulélagination de l'huile de soja.

**Mots clefs :** Démulélagination, phospholipides, acide phosphorique, acide citrique, raffinage.

## Abstract

The degumming of vegetable oils is a very important step during refining, it aims to eliminate phospholipids. Our study on the comparison between the effect of two degumming agents and the optimization of the parameters influencing the demilitarization, this work was realized at the CEVITAL complex of Bejaia for a period of one month.

The crude oil was degummed at different percentages of phosphoric acid (0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%) and citric acid (0.1%, 0.2%, 0.3%), 0.4%, 0.5%, 0.6%) with the same concentration (37%). The determination of the optimal efficiency and the optimal percentage of the process in the search of the time of the contact, in a water and a temperature which give a better yield of the phospholipids.

The phosphorus assay was performed using the AOCS Ca 12-55 method, using a UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 650 nm.

The best removal efficiency of the phospholipids is 77.33% obtained with a percentage of 0.1% with phosphoric acid.

A contact time between 25 minutes, a water percentage of 3% and a temperature between (80 ° C) are the most effective for good degumming of soybean oil.

**Key words:** degumming, phospholipids, phosphoric acid, citric acid, refining.