

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA de Bejaia

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences Alimentaires



Mémoire de Fin de cycle

En vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Contrôle de
Qualité et Analyses

Thème

**Etude comparative de deux procédés de raffinage
chimique et enzymatique d'huile de soja
au niveau de la raffinerie d'huile
"CEVITAL" spa**

Réalisé par :

M^r : BAKHOUCHE Adel

M^{el} : BELKEBLA Noria

Membres de Jury :

Présidente : M^{elle} ACHAT. S

Promotrice : M^{elle} ISSAADI. O

Examinatrice : M^m BEN AZZOUZ. L

Examinatrice : M^m BERKATI. S

Promotion

2013-2014

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I synthèse bibliographique

I.1. Définition et origine	2
I.2. Composition de la graine de soja	2
I. 2.1. Compositions majeures.....	2
I.2.2. Composition mineurs	4
I.3. Traitement des graines de soja.....	4
I.4.Extraction d'huile de soja	5
I.5. Huile de soja.....	7
I.5.1. Définition.....	7
I.6. Composition de l'huile de soja.....	7
I.6.1. Paramètres physiques et chimiques.....	7
I.6.2. Compositions en acides gras	8
I.6.3. Phospholipides.....	8
I.6.4. Composition de l'huile en l'insaponifiable.....	9
II. Raffinage.....	10
II.1 Objectif du raffinage.....	10
II.2. Etapes du raffinage.....	13

Chapitre II raffinage chimique et enzymatique

I. Raffinage chimique.....	18
I.1. Démucilagination.....	18
I.2. Neutralisation	18
I.3. Décoloration.....	19
I.4. Désodorisation.....	20
II. Raffinage enzymatique	22

II.1. Dégommage enzymatique.....	22
II.1.1. Licitase Ultra.....	23
II.2. L'enzyme ROHALASE® PL-XTRA.....	24

Chapitre V Etude Comparative

I. Etude comparative des deux procédés du raffinage.....	27
I.1. Caractéristiques du raffinage chimique et enzymatique.....	27
I.2. Avantages du raffinage chimique et enzymatique.....	28
I.3. Avantages et inconvénients du raffinage enzymatique.....	29
I.4. Comparaison entre le raffinage chimique et le raffinage enzymatique.....	30

Chapitre III Matériels et Méthodes

I Analyses effectuées au cours du raffinage.....	31
I.1.échantillonnage.....	31
I.2. Analyses effectuées.....	31
I.2.1. Analyses physiques.....	32
I.2.2. Analyses chimiques.....	33

Chapitre IV Discussion et Résultats

I. Analyses effectuées au cours de raffinage.....	34
I.1. Analyses physico-chimiques.....	34
I.1.1 Huile brute.....	34
I.2 Analyse physique.....	35
I.3. Analyse chimique	38
Conclusion	48
Annexes	49

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I synthèse bibliographique

I.1. Définition et origine	2
I.2. Composition de la graine de soja	2
I. 2.1. Compositions majeures.....	2
I.2.2. Composition mineurs	4
I.3. Traitement des graines de soja.....	4
I.4.Extraction d'huile de soja	5
I.5. Huile de soja.....	7
I.5.1. Définition.....	7
I.6. Composition de l'huile de soja.....	7
I.6.1. Paramètres physiques et chimiques.....	7
I.6.2. Compositions en acides gras	8
I.6.3. Phospholipides.....	8
I.6.4. Composition de l'huile en l'insaponifiable.....	9
II. Raffinage.....	10
II.1 Objectif du raffinage.....	10
II.2. Etapes du raffinage.....	13

Chapitre II raffinage chimique et enzymatique

I. Raffinage chimique.....	18
I.1. Démucilagination.....	18
I.2. Neutralisation	18
I.3. Décoloration.....	19
I.4. Désodorisation.....	20
II. Raffinage enzymatique	22

II.1. Dégommage enzymatique.....	22
II.1.1. Licitase Ultra.....	23
II.2. L'enzyme ROHALASE® PL-XTRA.....	24

Chapitre V Etude Comparative

I. Etude comparative des deux procédés du raffinage.....	27
I.1. Caractéristiques du raffinage chimique et enzymatique.....	27
I.2. Avantages du raffinage chimique et enzymatique.....	28
I.3. Avantages et inconvénients du raffinage enzymatique.....	29
I.4. Comparaison entre le raffinage chimique et le raffinage enzymatique.....	30

Chapitre III Matériels et Méthodes

I Analyses effectuées au cours du raffinage.....	31
I.1.échantillonnage.....	31
I.2. Analyses effectuées.....	31
I.2.1. Analyses physiques.....	32
I.2.2. Analyses chimiques.....	33

Chapitre IV Discussion et Résultats

I. Analyses effectuées au cours de raffinage.....	34
I.1. Analyses physico-chimiques.....	34
I.1.1 Huile brute.....	34
I.2 Analyse physique.....	35
I.3. Analyse chimique	38
Conclusion	48
Annexes	49

Liste des tableaux

Tableau I : Composition de la graine de soja en acides aminés essentiel.....	3
Tableau II : Profil des acides gras contenus dans les fractions de graines de soja	3
Tableau III : Composition chimique et physique de l'huile de soja	8
Tableau IV : Composition des acides gras de l'huile de soja	9
Tableau V: Composition de l'insaponifiable de l'huile de soja	10
.	
Tableau VI: Constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage	12
Tableau VII: Propriétés de la ROHALASE PL -XTRA	25
Tableau VIII : Analyses effectuées au cours du raffinage	30
Tableau IX : Bulletin d'analyse physico-chimique d'huile brute de soja	34
Tableau X : Détermination de l'humidité au cours des deux procédés.....	37
Tableau XI : Détermination des impuretés et densités au cours des deux procédés	42

Tableau XII : Détermination de la perte en huile dans les eaux de lavage et de la pâte neutralisée.....	44
Tableau XIII : Caractérisation des types de raffinages	45
Tableau XIV : avantage du raffinage chimique et enzymatique.....	46
Tableau XV : Avantage et inconvénients du raffinage enzymatique.....	47
Tableau XVI : Comparaison entre les deux procédés du raffinage	48

Liste des figures

Figure N°1 : Composition de la graine de soja	1
Figure N° 2 : Procède d'extraction de l'huile brute de soja	7
Figure N°3 : Raffinage des cors gras	13
Figure N°4 : Dégommage par l'acide phosphorique	15
Figure N° 5 : schéma représentatif de l'étape de neutralisation.....	19
Figure N° 6 : schéma représentatif de l'étape de décoloration	21
Figure N°7 : schéma représentatif de l'étape de désodorisation	22
Figure N°8 : Les sites d'action des différents types de phospholipases	23
Figure N° 9 : Réaction de la Lecitase Ultra (avec les phospholipides)	24
Figure N°10 : Procédé du raffinage enzymatique	26

Figure N°11 : l'évolution de la couleur lors du raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja..... 35

Figure N°12 : La teneur de l'acidité pour l'huile de soja à des différentes étapes de
Raffinage chimique et enzymatique 38

Figure N°13 : teneur de trace de savon pour l'huile de soja 40

Figure N° 14 : la teneur en phosphore de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique..... 41

Liste des abréviations

A% : acidité en pourcentage

AGL: acide gras libre

A.O.C.S: American oil Chemists Society

EC : communauté européenne.

FAO : Food and agriculture organisation

H% : humidité exprimée en pourcentage

HDL: height density lipoproteins

I_i : indices d'iodes.

I_p : indice de peroxyde

ISO : organisation Internationale de Standardisation

KDa: Kilo dalton

Kg: kilo gramme

LDL: low Density lipoproteins

Mbarr: milli bar

Meq: milliéquivalent

MGE(%):Matière grasse entraînées exprimées en pourcentage

NE : norme d'entreprise

Nm : nanomètre

OMS : l'organisation mondiale de la santé

P : prise d'essai

pH : potentiel d'hydrogène.

Ppm : partie par million

Spa : Société Par Action.

Remerciements

Au premier lieu nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage de mener à terme ce modeste travail

Nous tenons également à exprimer nos remerciements les plus sincères et les plus profonds à

Mademoiselle ISSAADI, notre promotrice, pour son encadrement, et sa disponibilité, qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous voudrions exprimer notre gratitude à l'ensemble des membres de jury, qui nous ont fait l'honneur, en acceptant d'examiner ce travail, notamment à :

Mademoiselle ACHAT présidente du jury, et à

Madame BEN AZZOUZ et madame BERKATI examinatrices,

Qui ont accepté d'examiner ce travail.

Sans oublier l'ensemble du personnel du laboratoire cevital, permanents et administratifs pour l'atmosphère qu'ils ont su créer

En fin, nous tenons à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin la réalisation de ce travail.

Merci

Introduction

Les corps gras, qui correspondent à la partie grasses neutres de la fraction lipidique totale sous forme de microgouttelettes d'ans certains tissus animaux et végétaux ,ont surtout un rôle nutritionnel sur les plans énergétique et métabolique désigne également sous le nom de lipides du grec lipos, «gras» la partie grasse des aliments .Les corps gras alimentaires comprennent les huiles et les graisses d'origine végétales ou animale (**Graille.2003**).

L'huile est une matière grasse onctueuse, insoluble dans l'eau et généralement liquide à la température de la pièce. Elle est utilisée depuis les temps anciens. La première matière grasse utilisée par l'homme primitif fut la grasse fondue des carcasses d'animaux. L'olivier était cultivé en Méditerranée il y a 6 000 ans. Les premières huiles à être pressées furent probablement l'huile de sésame et l'huile d'olive. À l'échelle mondiale, les huiles les plus importantes aujourd'hui sont l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de colza (canola) (**Lambert. 2005**).

Le raffinage des corps gras bruts se doit de garantir au consommateur un produit d'aspect engageant, neutre de gout, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ses substances toxiques ou nocive (**Denis. 1992**).

L'objectif de notre travail est d'effectuer une étude comparative des procédés du raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja en évaluant les paramètres physico-chimiques de chaque étape a travers cette étude, le procédé de raffinage le plus efficace ; à savoir un procédé permettant d'aboutir a un produit de meilleur qualité et avec de bon rendement.

I.1. Définition et origine

Le soja (*Glycine max Merrill.L*) appartient à la famille des Fabaceae (papilionaceae ou leguminosae) dans l'ordre des Fabales , genre Glycine (**Martine et al,1995**).

Le soja est originaire de chine, et son utilisation par l'homme remonte probablement aux alentours de XV^e siècle avant Jésus Christ.

Ce n'est cependant qu'au cours du dernier siècle que le soja s'est développé comme culture au plan mondial avec l'utilisation de cette graine en trituration industrielle aux USA d'abord. Puis en Europe et en Amérique du sud (**Pouzet, 1992**)

I.2. Composition de la graine de soja

La composition de la graine de soja est représentée dans la figure suivante

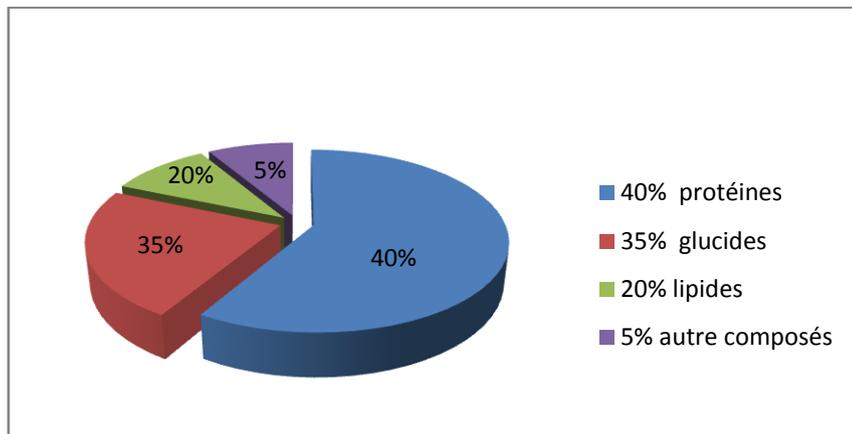


Figure 01 : Composition de la graine de soja (Rasolohery, 2007)

I. 2.1. Compositions majeures

I. 2.1.1. Protéines

Les protéines de soja sont solubles dans l'eau et donc constituées surtout de globulines (80 à 90%), en moindre part d'albumines (10 à 20%) et d'une fraction de glutélines

La classification de ces protéines est étudiée depuis longtemps. Il existe trois classes de protéines selon les coefficients de sédimentation: 2.2S, 7.5S, 11.8S (**Rasolohery et al, 2007**)

Tableau I : Composition de la graine de soja en acides aminés essentiels (FAO/OMS 2003)

Acides aminés essentiels	Protéine de soja (mg /g de protéines)	Protéine de référence FAO/OMS
Histidine	28	19
Isoleucine	50	28
Leucine	85	77
Lysine	70	58
Méthionine + cystéine	28	19
Phénylalanine + tyrosine	88	63
Thréonine	42	34
Tryptophane	14	11
Valine	53	35

I.2.1.2. Lipides

La teneur en huile est définie par le pourcentage de lipides contenus dans la graine, généralement déterminé après extraction à l'hexane sous reflux. La teneur en huile de la graine de soja est relativement faible (20,5 %) par rapport à d'autres oléagineux, bien que l'huile de soja soit l'une des plus produites au monde (**Daydé et al, 2002**).

La graine de soja, en comparaison avec les autres graines huileuses, est parmi les plus riches en acides gras poly insaturés (63,6% par rapport au pourcentage des acides gras totaux). Sa teneur est très variable en fonction de la variété, des conditions de cultures (**Rasolohery et al, 2007**) et de la fraction de la graine (**Tableau II**).

Tableau II : Profil des acides gras contenus dans les fractions de graines de soja (Hubert. 2006)

acides gras	graines de soja en pourcentage (%)
Acide palmitique	15-20
Acide stéarique	2-5
Acide oléique	5-10
Acide linoléique	40-50
Acide α -linoléique	20-25

I.2.1.3. Glucides

Les glucides sont des polysaccharides qui peuvent être classés en deux Catégories :

Les sucres solubles et les sucres insolubles. La graine de soja contient de 30 à 35% de sucres dont les sucres solubles, ne représentent que 10% des sucres totaux: 5% de Saccharose, 1% de raffinose et 4% de stachyose (**Obendorf et al, 1998**).

La majorité des sucres (21 à 25%) dans la graine de soja, sont des sucres Insolubles (cellulose, hémicellulose, lignine). Ils ont deux rôles importants : un rôle de Structure et un rôle de réserve. Les celluloses, les hémicelluloses et les pectines sont des Constituants des parois végétales et l'amidon est stocké dans les chloroplastes (**Rasolohery et al, 2007**)

I.2.2. Composition mineurs

D'autres composés mineurs sont présents dans la graine de soja. Certains peuvent avoir

Un effet bénéfique sur la santé, d'autres sont considérés comme indésirables car ils altèrent la

Qualité nutritionnelle des dérivés de la graine. Ils comprennent:

- L'acide phytique accompagnant les protéines et jouant un rôle de chélateur sur certains Minéraux en particulier le zinc.
- Divers minéraux dont les quantités dépendent des conditions de culture et du sol.
- De l'azote non protéique comprenant des acides aminés libres, des peptides, des

Polyamines.

- Des vitamines et des caroténoïdes.
- Des saponines qui possèdent deux groupes selon leurs structures chimiques:
Le groupe. A et B. Les saponines A semblent être responsables de goût amer et astringent dans des produits à base de soja (**Rasolohery et al, 2007**).

I.3. Traitement des graines de soja

Avant l'extraction de l'huile, le traitement est constitué des étapes suivantes :

I.3.1. Nettoyage

Le nettoyage se fait pour éliminer les cailloux, le sable, la poussière et d'autres matériaux étranges, le nettoyeur consiste en un tamis vibrant à deux niveaux. Le tamis supérieur retient les cailloux et les particules grosses, le tamis bas retient les graines de soja (**karleskind et al, 1992**).

I.3.2. Triage

L'objet de cette opération est de séparer les graines brisées des graines entières le triage est réalisé simplement par tamisage cette opération est facultative (**karleskind et al, 1992**).

I.3.3. Séchage

Les graines de soja sécher jusqu'à une humidité inférieure à 10% et on retourne la graine séchée vers un silo où elle séjourne 24 heures à 3 jours. Sans cette maturation qui permet l'équilibrage de l'humidité, les coques se séparent mal au décortiquage (**karleskind et al, 1992**).

I.3.4. Décortiquage

L'intérêt du décortiquage est d'éliminer les matières sans valeur pour l'alimentation animale, mais surtout de faciliter les traitements ultérieurs.

Le décortiquage sera réalisé en fonction de la matière protéique et de l'huile contenue dans la graine pour arriver à avoir un tourteau à 44, 48 ou 50 % de matières PROFAT (Protéines + matières grasses).

Pour le soja, la coque se sépare facilement, l'amande et la coque constituent des mélanges qu'il faut dissocier avec des tamis.

Le concassage grossier se fait sur des concasseurs à 4 cylindres cannelés (**Laisney, 1992**).

I.3.5. Aplatissage

Le concassage est suivi d'un aplatissage sur cylindres lisses. Une température de 65°C est nécessaire pour avoir l'état thermoplastique indispensable pour fournir des flocons qui ne s'effritent pas. Cette température servira d'ailleurs de source de chaleur pour l'extracteur qui, doit travailler à plus de 52°C pour des raisons de sécurité mais aussi parce que l'extraction est meilleure à chaud qu'à froid (**Laisney, 1992**).

I.4.Extraction d'huile de soja

L'exaction de l'huile est effectuée par deux méthodes d'extraction par pression à froid ou à chaud et par solvant.

I.4.1.Pression à froid ou à chaud

Dans des unités à une capacité limitée, par exemple pour la récupération de l'huile de soja conforme au système de production biologique locale, une simple pression à froid est utilisée pour récupérer l'huile. Le pressage à froid supprime l'échauffement, la cuisson ou l'évaporation du produit à presser d'où la conservation sans endommagement des substances vitales précieuses. La quantité d'huile extraite du soja par pression à froid reste limitée de 8 à 9 pourcent masse seulement. Par conséquent, la pression à froid de soja est peu rentable, surtout parce qu'il reste difficile de valoriser les tourteaux semi-déshuilés. **(Debruyne, 2001).**

I.4.2. Extraction par solvant

L'extraction par solvant est une technique très répandue pour le traitement d'une large gamme de produits, en particulier les matières oléagineuses. L'extraction consiste essentiellement en un lavage de la matière par un solvant adéquat qui circule en sens opposé à la couche de matière, le solvant utilisé est l'hexane **(Debruyne, 2001).**

La solubilisation de la matière grasse se réalise par diffusion de la phase concentrée vers la phase moins concentrée. La diffusion moléculaire de l'intérieur vers l'extérieur, la surface des flocons en contact avec le solvant et la diffusion laminaire de la surface vers le solvant en mouvement sont les facteurs les plus importants **(Debruyne, 2001).**

La vitesse d'extraction est limitée par la diffusion de l'intérieur vers l'extérieur et dépend directement de la structure interne des cellules, en particulier du degré de destruction des parois. L'huile est dissoute dans le solvant et forme un miscella, qui s'écoule des tourteaux (flocons, granulés) à travers un tamis filtrant ou un fond filtrant. Ce miscella est pompé vers un système d'évaporation afin de récupérer le solvant pour recyclage et de séparer l'huile exempte de solvant pour la démuléination et le raffinage consécutif **(Debruyne,2001).**

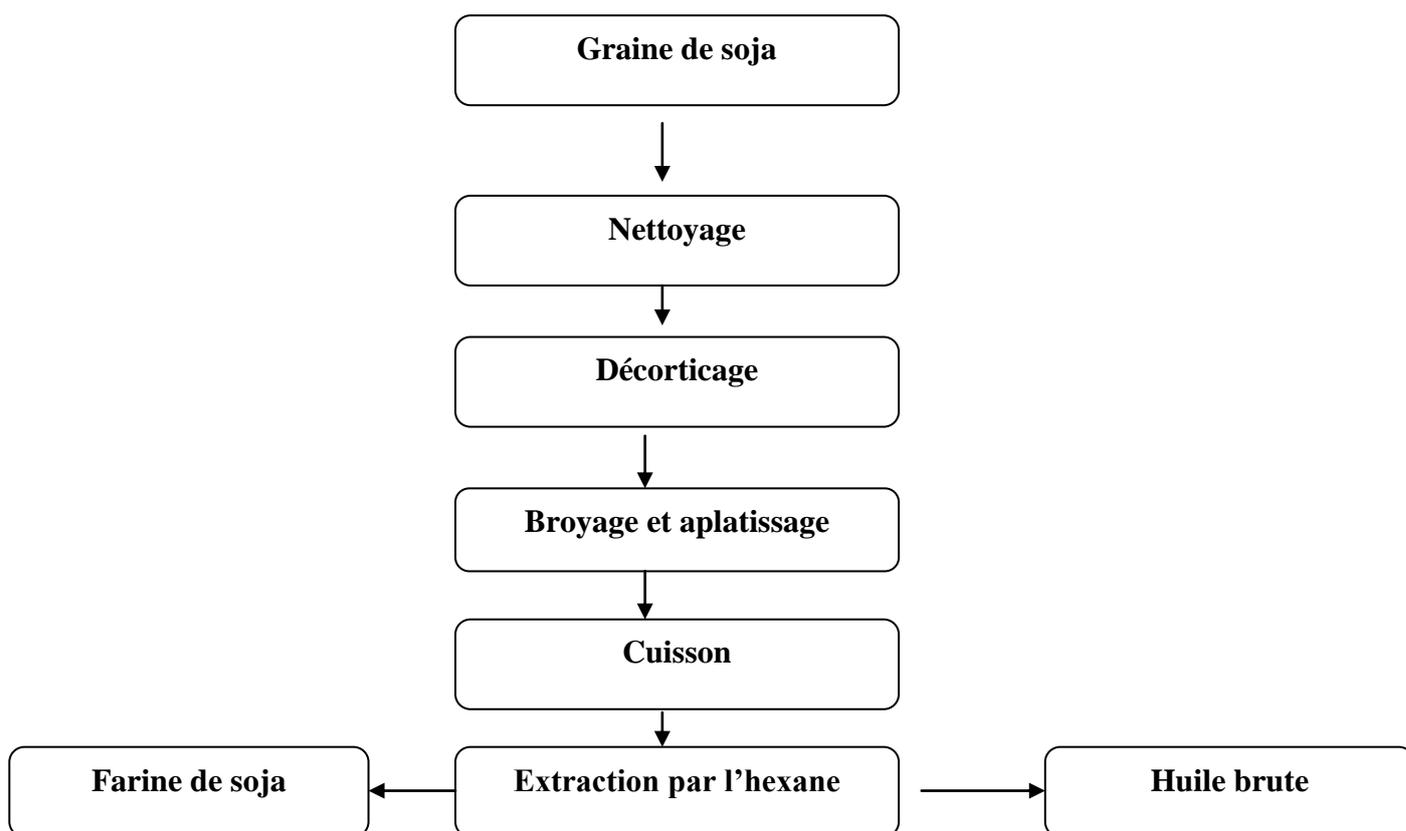


Figure 02 : Procède d'extraction de l'huile brute de soja (Costa *et al*, 2010)

I.5. Huile de soja

I.5.1. Définition

L'huile de soja est fluide et d'une couleur jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée d'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.

Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales, sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer (Cossut *et al*, 2002).

I.6. Composition de l'huile de soja

I.6.1. Paramètres physiques et chimiques

Les principales constantes de l'huile de soja sont données dans le tableau III

Tableau III : composition chimique et physique de l'huile de soja (Pouzet, 1992)

Paramètres physiques et chimiques	Les unités des paramètres
D ₂₀ : densité à 20°C	0.921-0.924
V ₂₀ : viscosité à 20°C	53-58 (c.p)
n _D ²⁰ : indice de réfraction à 20°	1.473-1.477
Ii : indice d'iode	125-128 (g d'I ₂ / 100g d'huile)
IS : indice de saponification	188-195(mg KOH / g d'huile)

I.6.2. Compositions en acides gras

La composition moyenne en acides gras et sont données dans le tableau IV.

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 faibles quantités.

L'huile de soja est donc très sensible à l'oxydation. Ces résultats sont déterminés au moyen des techniques chromatographiques en couche mince et en phase gaz (**Platon, 1988**)

Tableau IV : Composition des acides gras de l'huile de soja (Pouzet. 1992)

Nature	Pourcentage (%) acides gras de soja
C14 :0	<0.2
C16 :0	8-13
C16 :1	<0.2
C18 :0	2-5
C18 :1	17-26
C18 :2	50-62
C18 :3	4-10
C20 :0	<1.2
C20 :1	<0.4
C22 :0	<0.5

I.6.3. Phospholipides

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.

Ces formes non hydratables peuvent réagir avec des acides forts en donnant des sels monovalents et des acides, elles deviennent alors hydratables et forment des composés insolubles dans l'huile.

En outre, les phospholipides sont souvent liés à des métaux lourds comme le FER et le CUIVRE qui sont de puissants catalyseurs d'oxydation. (**Platon, 1988**)

I.6.4. Composition de l'huile en l'insaponifiable

La partie insaponifiable de l'huile représente 1.6% de l'huile brute est de 0.6 à 0.7% de l'huile raffinée. Elle se compose essentiellement de stérols et de tocophérols

Tableau V : Composition de l'insaponifiable de l'huile de soja (Pouzet.1992)

Insaponifiable en pourcentage de 0.5 à 1.6 %			
Stérols (mg/ 100g)		Hydrocarbures (mg/ 100g)	
Composition des stérols :	250 - 418	Tocophérols (mg / 100g)	
(% des stérols totaux)		Composition des tocophérols :	80 – 167
Cholestérol	< 1	(% des tocophérols totaux)	
Brassicastérol	-	Alpha tocophérol	
Campastérol	19 - 23	Beta tocophérol	5 – 10
Stigmastérol	17 - 19	Gamma tocophérol	2 – 3
β Sitostérol	47 - 59	Delta tocophérol	44 – 60
Δ 5 Avénastérol	2 - 4	Tocophérols	30 – 43
Δ 7 Stigmastérol	1 - 3	Alcools triterpéniques	-
Δ 7 Avénastérol	1 - 2	(mg / 100g)	
Ergostérol	< 3		

II. Raffinage

II.1 Objectif du raffinage

L'objectif du raffinage des huiles végétales est de fournir des huiles répondant aux attentes du consommateur et l'industriel.

- Vis-à-vis du consommateur que nous sommes, il s'agit de proposer une huile qui soit saine, d'aspect limpide et brillant, peu colorée et de caractéristiques organoleptiques neutres.
- Pour les industriels de l'agroalimentaire, l'huile doit satisfaire aux exigences d'un cahier de charges très complet : une excellente qualité du produit est demandée ainsi qu'une traçabilité des lots, l'absence de contaminants et de composés indésirables ainsi qu'une bonne stabilité au cours du temps.

La nature de ces composés indésirables, leur origine et teneur ainsi que les inconvénients de leur présence sont reportés dans le tableau IV (**Pagés et al, 2002**).

Au même temps, il est important de conserver dans l'huile raffinée les composés mineurs qui présentent un effet bénéfique pour l'huile et notamment certains composés de l'insaponifiable tels que les tocophérols et les phytostérols.

Le raffinage d'un corps gras met en œuvre une série d'étapes qui présentent chacune ses objectifs. (**Pagés et al, 2002**).

Tableau IV : Constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage. (Pagés et al. 2012)

Nature des constituants	Pourcentage ou teneur	Origine	Inconvénients de leur présence
Acides gras libres	0,3 à 5 %	Constituants naturel libéré par hydrolyse	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gout fumé à chaud ▪ Hydrolyse ▪ Instabilité organoleptique
Phospholipides	0,2 à 1,8 %	Constituants naturels	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aspect trouble, ▪ Instabilité organoleptique, ▪ Dépôt, brunissement à chaud.
Produits d'oxydation	Variable avec l'état de la matière Première	Auto-oxydation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Instabilité organoleptique. ▪ Couleur.
Flaveurs	< 0.1%	Naturelle auto-oxydation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Odeur et gout
Cires	$N \times 100$ mg/kg	Constituants naturels	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aspect trouble
Pigments	$N \times 10$ mg/kg	Constituants naturels	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Couleur ▪ Instabilité organoleptique
Métaux (fer, cuivre)	$N \times$ en mg/kg	Constituants naturels Contamination	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Catalyseurs d'oxydation
Contaminants Métaux lourds Pesticides HAP Mycotoxines	$N \times 10$ mg par tonne	Contamination	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hygiène alimentaire ▪ Santé

HAP hydrocarbures polycycliques aromatiques.
N entier naturel compris entre 0 et 9.

II.2. Etapes du raffinage :

Le raffinage est constitué par une série d'opérations que doit subir une huile brute dont les principales étapes sont ; la démucilagination, la neutralisation, le lavage, la décoloration et la désodorisation (**Belitz et al, 2009**).

II.2.1. Démucilagination ou dégomme

Pour la plupart des huiles la première étape du raffinage est le dégomme qui permet l'élimination des phospholipides, facteurs d'instabilité qui tendent à troubler l'huile et induisent des colorations lors de son chauffage (**Morin et Pagés. 2002 ; Ciofalo et al, 2006**) D'après **Dijkstra**, on distingue plusieurs types de dégomme selon le traitement utilisé. Parmi ces types, on peut citer le dégomme à l'acide et le dégomme enzymatique. (**Dijkstra, 1998**).

➤ Le dégomme a l'eau

D'après **Morin et Pagés**, pour certaines huiles, un premier dégomme peut être préalablement réalisé à l'eau. L'huile brute chauffée à 80°C reçoit un ajout d'environ 3% d'eau avant de passer dans un mélangeur rapide suivi d'un réacteur lent avant centrifugation, cette technique est employée en particulier pour l'huile de soja. Les gommes sont récupérées par centrifugation et peuvent être valorisées après séchage ; on obtient donc la lécithine brute (**Morine et Pagés, 2002**).

➤ Le dégomme acide

De façon générale, l'acide phosphorique est largement utilisé, car il se forme des liaisons fortes entre les groupements phosphates et les ions calcium, fer ou magnésium (**Kartika, 2005 ; Deffense. 2009**). La technique la plus employée consiste à disperser dans l'huile brute chauffée à 60°C, 1 à 3% d'acide phosphorique commercial à 75%. Après un brassage durant 20 minutes pour permettre l'hydratation des phospholipides (**Denise, 1992**).

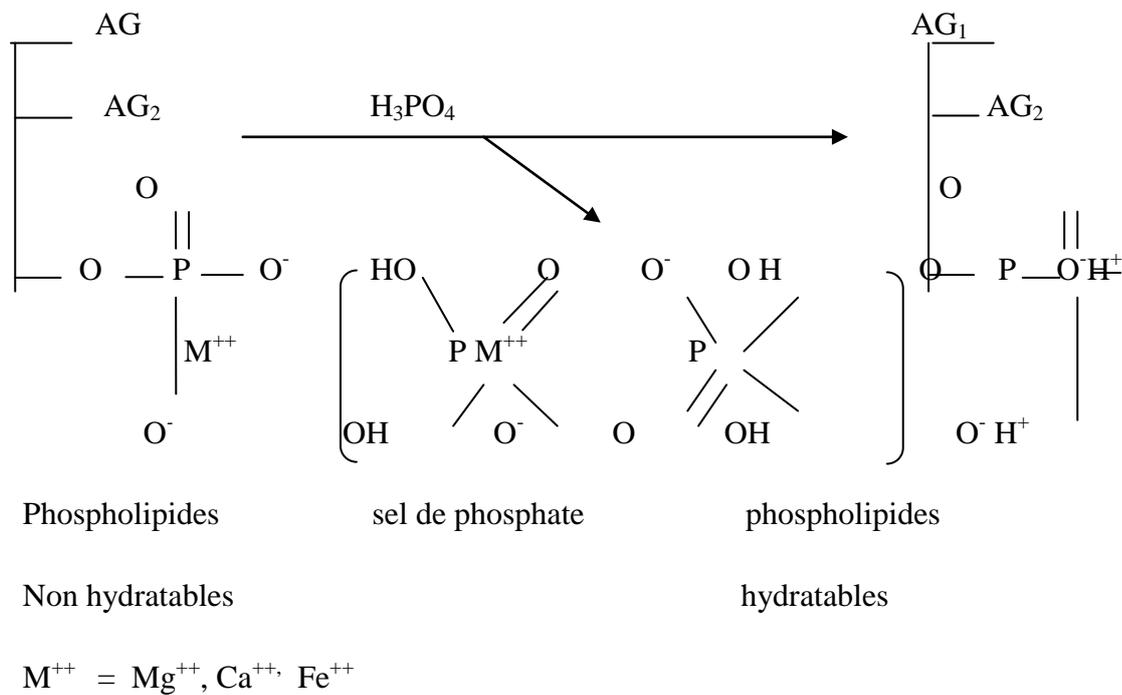


Figure 4 : Dégommage par l'acide phosphorique (Déffense, 2009)

➤ Dégommage a sec

Cette technique est préconisée pour des huiles à faible taux de phospholipides. Elle fait appel à un acide concentré combiné avec de la terre décolorante (1 à 3%). une quantité d'acide (0.05 à 1.2%) est dispersée dans l'huile chaude (80°C), qui va décomposer les phospholipides non hydratables et fixer l'acide phospholipidique libéré. Cette technique est réalisée à 120°C-140°C sous pression réduite (Dijkstra. 1998 ;Choukri et al,2001).

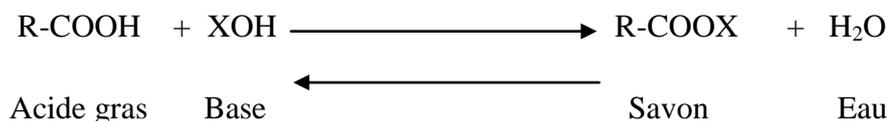
➤ Dégommage enzymatique

La déémucilagination enzymatique est un type de procédé physique performant, qui produit des rendements en huile plus élevés (Gibon et tritiaux. 1998 ; Kovari. 2004).

Elle consiste à transformer les phospholipides non hydratables en lysophospholipides hydrophiles sous l'action d'une phospholipase. (Gibon et Tritiaux, 1998).

II.2.2. Neutralisation

C'est une opération qui consiste à éliminer les acides gras libres sous forme de composants très peu solubles dans l'huile, communément appelés pâtes de neutralisation ou soap stock, et qui seront séparés facilement par centrifugation (**Morin et Pagés, 2002**). Ces pâtes sont formées suivant cette réaction :



La neutralisation à la soude reste de loin la méthode la plus employée pour séparer les acides gras libres. Outre son effet neutralisant, la soude permet de débarrasser l'huile de la quasi-totalité des phospholipides restant, et d'éliminer les traces métalliques (fer et cuivre) qui sont des catalyseurs d'oxydation, donc des accélérateurs du rancissement. Enfin, la soude a un effet décolorant parce qu'elle détruit un grand nombre de pigments et de composés colorés d'origine oxydative. (**Denise, 1992**).

A la fin de la neutralisation, l'huile récupérée est bien lavée avec de l'eau chaude (90°C) pour s'assurer que toutes les traces de savons seront disparues, ainsi que les dernières traces de métaux, et d'impuretés. (**Denise, 1992**)

Le lavage est plus efficace lorsqu'il est effectué en deux étapes et de préférence avec une eau décalcifiée afin d'éviter l'encrassement par dépôt de savon et de phosphate de calcium (**Denise, 1992**).

L'huile lavée est séchée par pulvérisation sous vide à environ 90 °C, pour éliminer l'humidité présente avant l'opération de décoloration car elle peut provoquer un colmatage rapide des filtres et inhibe la terre décolorante (**Kartica, 2005**).

II.2.3. Décoloration

Le but de la décoloration (90 à 110°C) n'est pas seulement de produire une huile de couleur conforme (plutôt peu à très peu colorée) mais aussi jeu un rôle essentiel (nettoyant) dans la purification des huiles (**Pagés et al, 2012**).

Elle consiste à éliminer les pigments colorés par adsorption sur une terre décolorante, suivi d'une filtration qui permet d'obtenir une huile limpide débarrassée de toutes impuretés solides. (**Denise, 1992**)

II.2.5. Désodorisation

Dernière étape de raffinage, son but est essentiellement d'éliminer les saveurs (aldéhydes, cétones, peroxydes, alcools et des produits organiques contenus en faible quantité et pour la plupart volatils) de l'huile afin qu'elle soit plate de goût et d'odeur, souhait du consommateur actuel. (**Pagés et al, 2002**). Elle est effectuée à haute température (220 à 260°C) ; l'huile désodorisée doit présenter des caractéristiques physiques et chimiques qui lui garantissent une stabilité suffisante dans le temps (**Denise, 1992**).

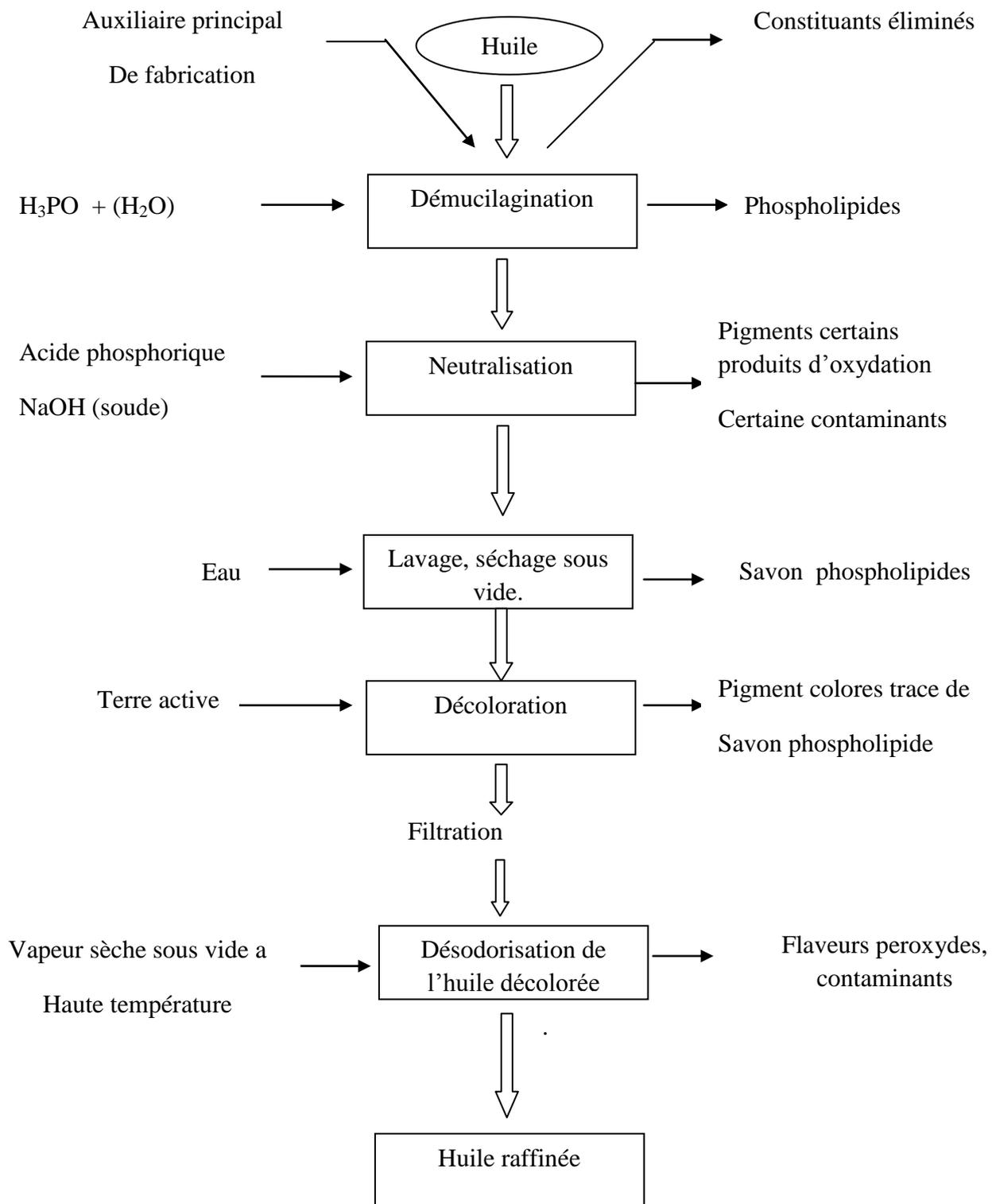


Figure 3 : Raffinage chimique des cors gras (Pagés *et al.* 2002)

I. Raffinage chimique

I.1. Démucilagination

Le dégommeage ou la démucilagination consiste à éliminer de l'huile brute les composés susceptibles de devenir insolubles par hydratation (phospholipides, lipoprotéines, etc.) ou d'être éliminés avec la phase aqueuse (Glucides).

Généralement, seules les huiles d'extraction qui contiennent normalement 2 à 4 fois plus de phospholipides qui sont dégommeées que les huiles de pression (**Denise, 1992**).

Que le procédé utilisé soit physique ou chimique, les trois principes de base du processus de dégommeage sont résumés comme suit :

- Elimination de phospholipides par la formation de micelles.
- Hydratation rapide des phospholipides.
- Elimination des phospholipides non hydratables par un traitement avec des acides

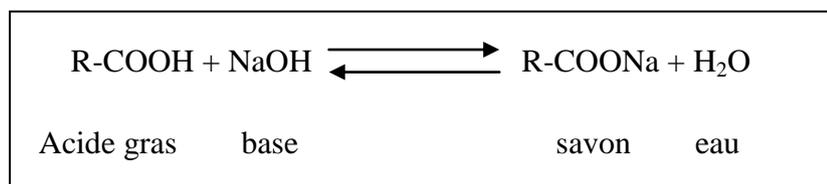
(**Ruiz, Mendez, 1999**).

I.2. Neutralisation

C'est l'étape la plus importante et la plus délicate où s'effectue l'élimination des acides gras libres, qui risquent de donner à l'huile un goût désagréable.

La neutralisation s'effectue le plus souvent par addition de soude qui transforme les acides gras libres en savon (Réaction ci-dessous) que l'on sépare ensuite par centrifugation en même temps que les autres impuretés. La soude joue également un rôle de décoloration partielle.

(**Denise,1992**).



Il est possible de coupler démucilagination et neutralisation. Dans ce cas, Phospholipides et savons sont séparés en une seule étape de centrifugation. Les deux opérations sont effectuées en continu à 80°C environ (**Cossout et al, 2002**).

I.2.1. Lavage

Le lavage est l'opération qui permet d'éliminer les substances alcalines (savon et soude en excès) présentes dans l'huile à la sortie du séparateur, ainsi que les dernières traces de métaux, de phospholipides et autres impuretés. (Denise,1992).

Le lavage est plus efficace lorsqu'il est effectué en deux stades. Il est préférable d'utiliser de l'eau adoucie et chauffée à 90°C. L'eau de lavage doit représenter 7 à 10% de l'huile traitée. (Platon, 1988).

I.2.2. Séchage

L'humidité présente dans l'huile lavée est éliminée avant l'opération de décoloration car elle peut provoquer le colmatage rapide des filtres.

L'huile neutralisée sortant du lavage à une température de 90°C est séchée sous vide par pulvérisation dans une tour verticale. (Denise, 1992)

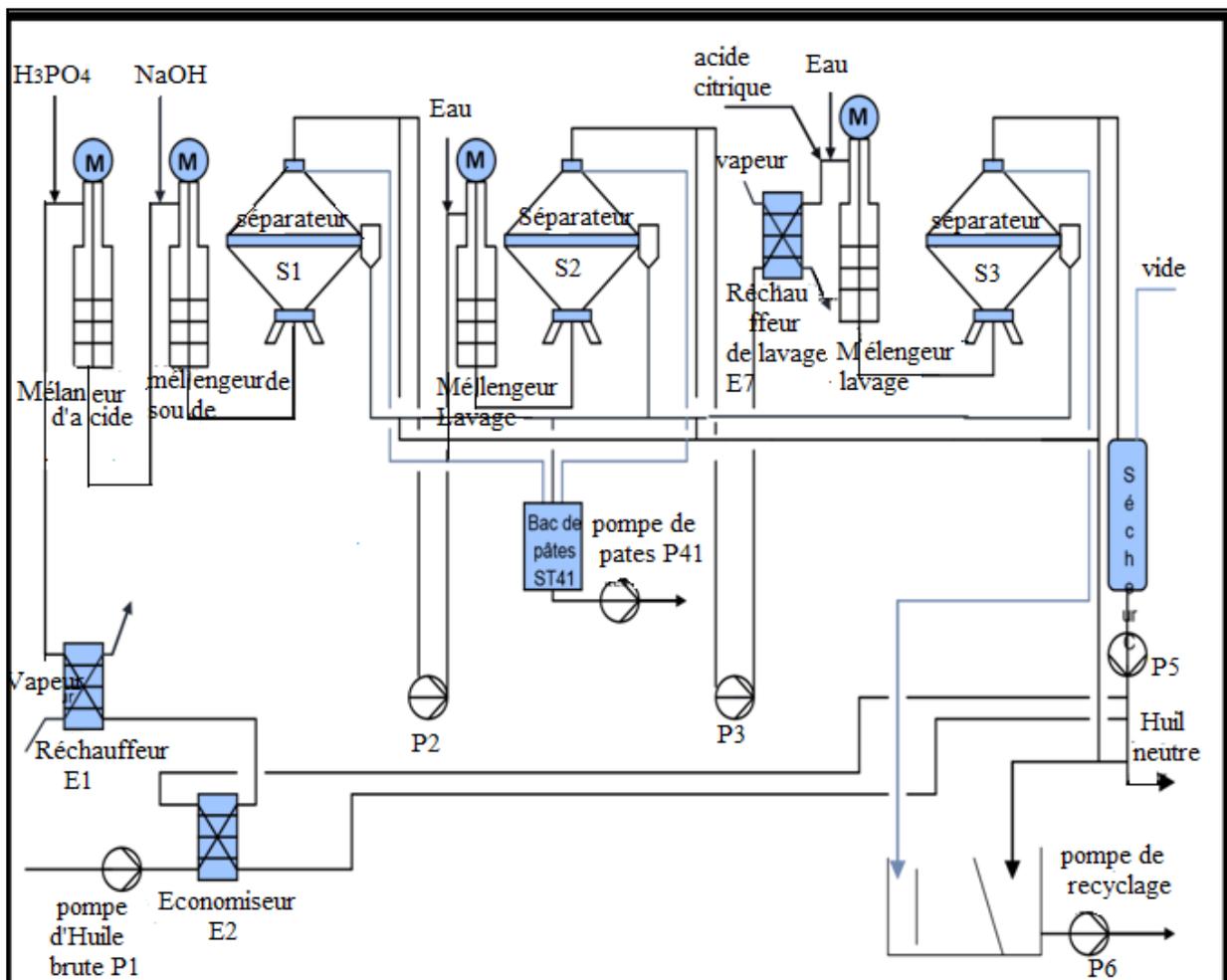


Figure 05 : schéma représentatif de l'étape de neutralisation (cevalat 2014)

I.3. Décoloration

Cette opération vise à éliminer les pigments de l'huile (chlorophylle et pigments caroténoïdes), nuisibles à sa couleur et à sa conservation, que la neutralisation n'a que très partiellement éliminé (**Mohtadji et Lamallais, 1989 ; Denise, 1992**).

Pendant cette étape, sont aussi adsorbés des produits primaires et secondaires d'oxydation, des métaux, des savons, des composés phosphatidiques et polyaromatiques ainsi que certains composés moins profitables, comme les tocophérols (**Ruiz-Mendez, 1999**).

I.3.1. Filtration

L'enlèvement total de la terre décolorante de l'huile par filtration est très important car le résidu d'argile agit en tant que pro-oxydant puissant et salit le matériel à l'aval (**Mustapha et Stauffer, 2002**).

Dans l'industrie du raffinage des huiles végétales, les filtres habituellement utilisés après décoloration mettent en œuvre des surfaces filtrantes constituées le plus souvent de toiles métalliques (exemple: filtre Niagara lorsqu'il s'agit d'installation continue).

Les filtres Niagara sont équipés d'une série d'éléments filtrants toujours verticaux constituant la partie la plus importante du matériel. Les éléments filtrants sont montés individuellement sur une rampe centrale (**Denise. 1992**).

Vu l'instabilité de l'huile à la phase de décoloration, sa protection contre les excès thermiques et l'oxydation devient alors impératif (**Mustapha et Stauffer. 2002**).

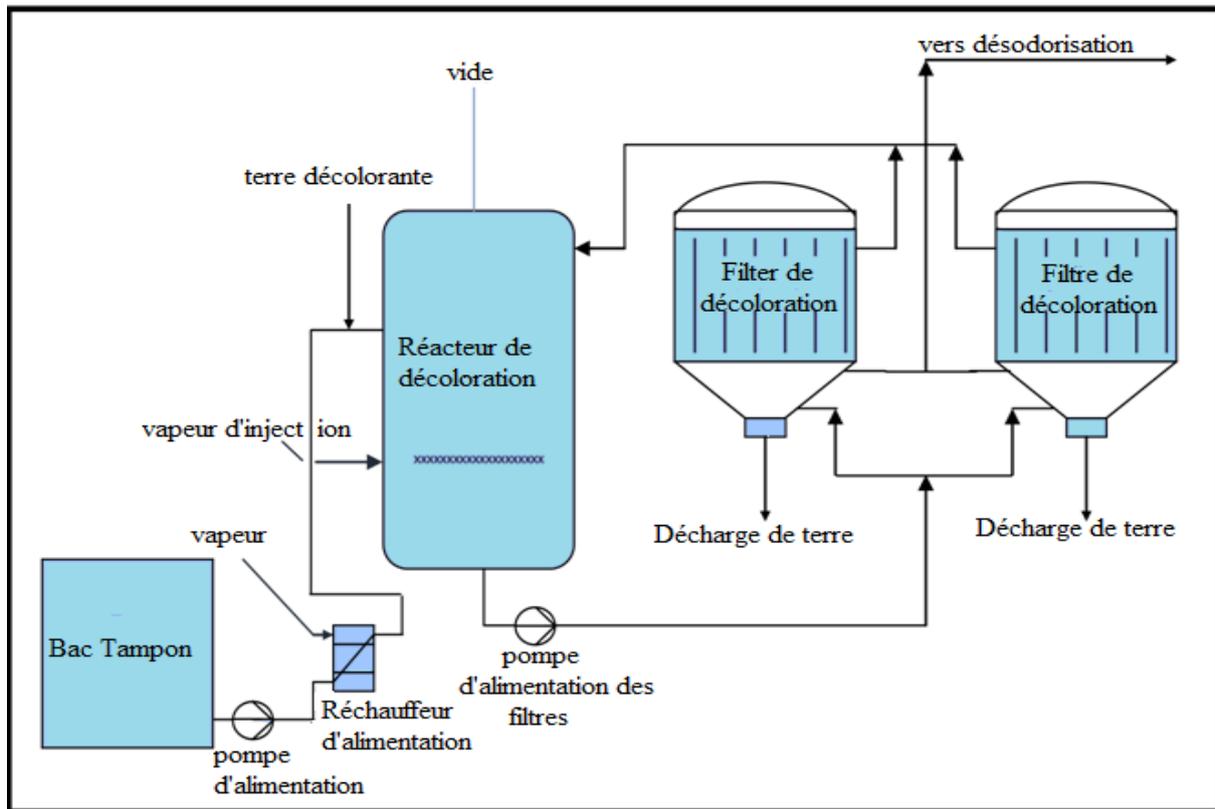


Figure 06 : schéma représentatif de l'étape de décoloration (cevital 2014)

I.4. Désodorisation

La désodorisation est obtenue en éliminant par distillation sous vide (2 à 9 torrs) avec un léger entraînement par la vapeur d'eau, des substances comme les aldéhydes et les cétones, souvent responsables d'odeurs désagréables. Ainsi que les acides gras libres encore présents dont certains sont très sensibles à l'oxydation.

La désodorisation est nécessaire surtout pour les huiles de graines oléagineuses. Elle s'opère à une température comprise entre 160 – 260°C (Cheftel, 1977).

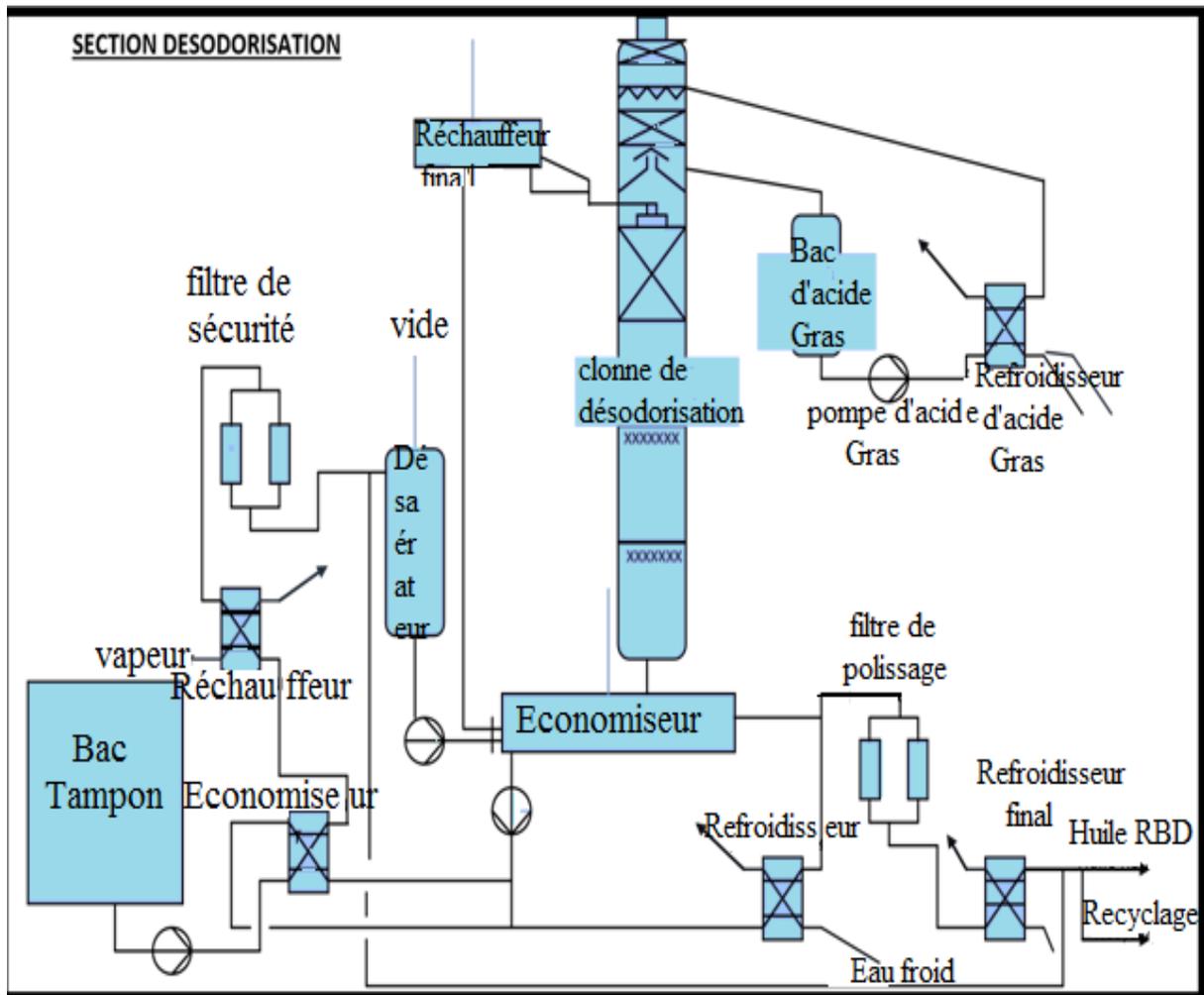


Figure 07 : schéma représentatif de l'étape de désodorisation (ceval 2014)

II. Raffinage enzymatique

II.1. Dégommage enzymatique

Le dégomme enzymatique a été premièrement rapporté dans les années 1990 par Roehm et Lurgi au sujet du projet «Enzymax process », dans le quel l'enzyme a été employée pour hydrolyser les phospholipides non hydratables, en leur forme hydratables (Klaus, 1998). Depuis, des travaux récents, se sont focalisés sur l'utilisation et le développement de nouvelles enzymes, afin d'optimiser le processus, et réduire ainsi le taux de phosphore (Yang et al, 2008).

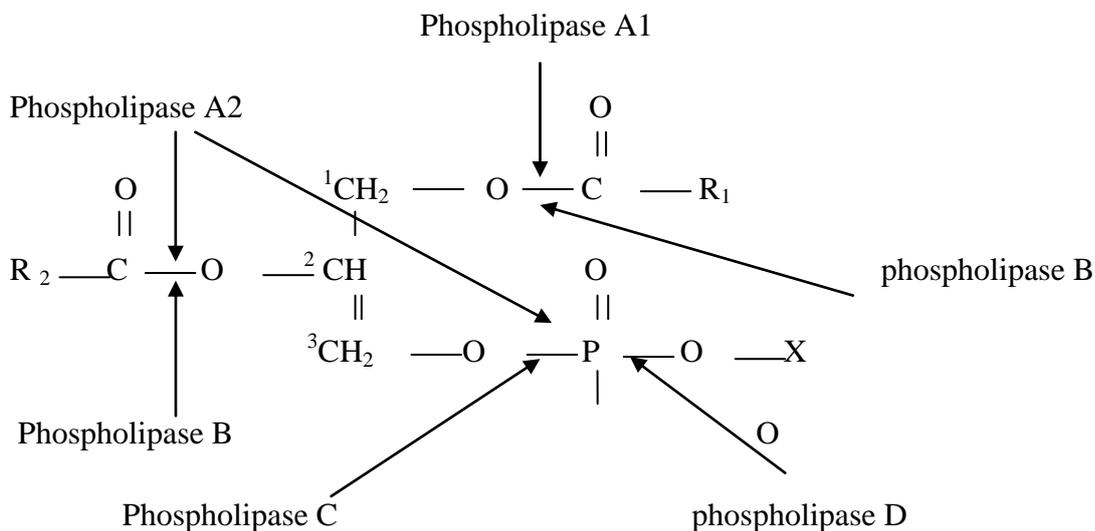
L'huile brute est pré traitée avec une combinaison de l'acide citrique, et de soude caustique et mélangé avec de l'eau et l'enzyme (**Lecitase ultra**), avec un mélangeur à haut cisaillement .Créant une émulsion très stable. Cette émulsion permet à l'enzyme de réagir avec les phospholipides, en les transformant en lysophospholipides hydrosolubles.

L'émulsion est rompue par centrifugation, séparent ainsi les phospholipides et les matières mucilagineuses de l'huile (**Strayer et al, 2006**).

Types de phospholipases

Selon le site d'action de l'enzyme on distingue cinq sous-classes de phospholipase

A₁, A₂(les plus utilisées), B, C et D (figure 7) :(**Munch.2003 ;Bornschheur et Kazlauskas 2004 ;kazlauskas 2005**).



X : hydrogène, choline, ethanolamine, serine, inositol, etc.

Figure 08 : Les sites d'action des différents types de phospholipases(Munch.2004).

II.1.1. Lecitase Ultra

La lecitase Ultra, une phospholipase de troisième génération A₁ d'origine microbienne (*Termomyces lanuginosus /Fusarium oxysporum*).cette enzyme est produite par fermentation submergée d'aspergillus oryzae génétiquement modifiée. Elle possède un ester carboxylique hydrolase capable de transformer des phospholipides hydratés et non hydratés en lysophospholipides , son activité est prédominante sur les phospholipides est négligeable sur les triglycérides (**Novosyme.2004 ;Yang et al ,2006**).

II.1.2. Mode d'action de la Lecitase Ultra

La lecitase ultra (phospholipase A₁) est une enzyme hydrolytique qui catalyse le déplacement du groupe acyl de la position 1 du phospholipide pour former un lysophospholipide et un acide gras libre (figure 08). L'enzyme hydrolyse les phospholipides en libérant les acides gras dans la phase huileuse, rendant ainsi la molécule plus hydrophile. Cette dernière est éliminée par centrifugation dans la phase aqueuse (Munch, 2004).

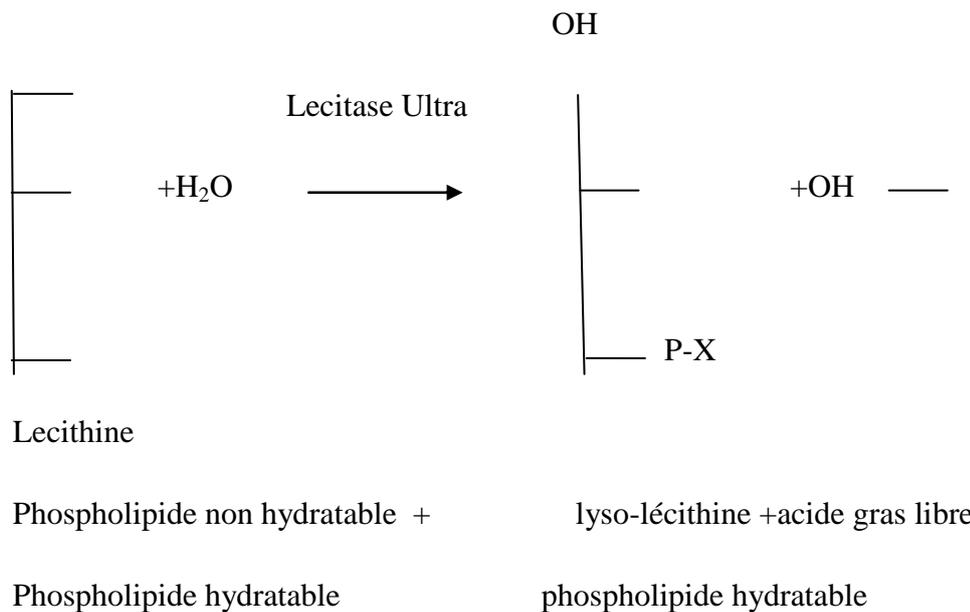


Figure 09 : Réaction de la Lecitase Ultra (avec les phospholipides) (Cowan D. Cristian H,Novozyme, 2004).

II.2. L'enzyme ROHALASE® PL-XTRA

II.2.1 Description et spécification

La ROHALASE PL -XTRA est une préparation d'enzyme, qui contient la phospholipase A₂. Elle est utilisée pour l'hydrolyse enzymatique des phospholipides végétaux, par la libération d'un acide gras. Ainsi des lysophospholipides formées peuvent aisément être séparée de l'huile. L'enzyme ROHALASE PL XTRA est produite à partir des souches d'aspergillus fumigatus (Lorentz, 2012).

II.2.2. Propriétés de l'enzyme

Tableau VII : Propriétés de la ROHALASE PL -XTRA (AB enzymes.2011 ; Lorenz, 2012).

Aspect	Produit liquide
Couleur et odeur	Berain clair, odeur caractéristique
Poids moléculaire	20KDa
Densité	1,1-1,20g/ml
Activité	10.000PLU/g
Concentration	25à 50 g /tonne d'huile
Stockage	6 à 10°C dans des conditions a sec dans l'emballage original pendant 24 mois
Composition	Eau, glycérol en qsp, sorbitol en qsp, phospholipase.

PLU : unité de phospholipides

qsp : quantité suffisante pour avoir l'effet désiré.

II.2.3. Mécanisme d'action

Les phospholipides dans l'huile, sont regroupés sous forme de micelles contenant des ions métalliques, durcissent les micelles (**Munch, 2004**).

L'acide citrique assure l'ouverture des micelles ,afin de permettre à l'enzyme d'y pénétrer .Il favorise également la chélation des ions métalliques .Les phospholipides qui sont localisés au niveau de l'interface eau /huile ,subissent une réaction hydrolytique ,permettant de libérer l'acide gras en position β du glycerophospholipide .ainsi ,des 2-lysophospholipides très hydrophiles formés ,présentent un excellent pouvoir émulsifiant ,ce qui permet de les éliminer aisément, avec la phase aqueuse, lors de la séparation par centrifugation. (**Munch, 2004**).

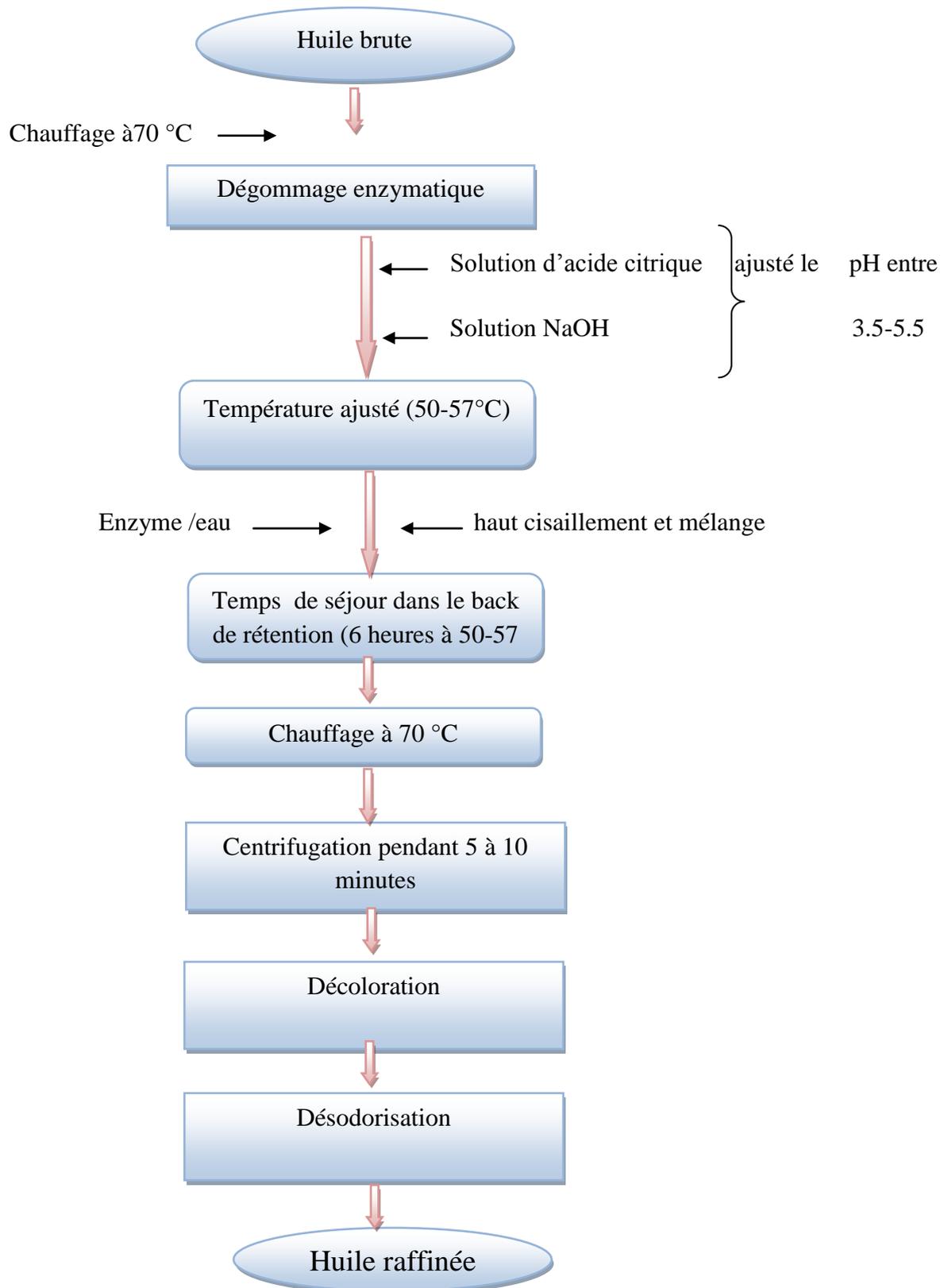


Figure 10 : Procédé du raffinage enzymatique (Lorenz.2012 ; Novozyme.2013).

I. Etude comparative des deux procédés du raffinage

I.1. Caractéristiques du raffinage chimique et enzymatique

Tableau XIII : Caractérisation des types de raffinages.

Raffinage caractérisation	Raffinage chimique	Raffinage enzymatique
démucilagination	-utilisation des solutions chimiques telles que l'acide citrique de 0.1à1 % (Pagés et al ,2012)	-démucilagination avec des enzymes «Lecitase Ultra» 30g/1 tonne d'huile. (Munch, 2004)
Neutralisation	-avec la soude caustique de 2,86 litres pour 1 tonne d'huile à une concentration de 45-50 % -création des pates de neutralisation savons (de 692à901 ppm). (Pagés et al ,2012)	-NaOH de 0,307 litres pour 1 tonne à 15à 20%, une petite quantité d'acide citrique. L'ajout de NaOH c'est pour ajuster le pH pour l'enzyme entre 4,5à5, 5 (Munch, 2004).
séparation	-l'huile neutralisée séparée des savons et d'autres impuretés a l'aide des séparateurs. (pagés et al ,2012)	-l'huile neutralisée séparée de l'enzyme et des mucilages par centrifugation. (Munch, 2004).
Lavage	-avec de l'eau purifiée 141,12 litres pour 1 tonne d'huile afin d'éliminer les traces de savons et d'autres métaux. (Pagés et al, 2012)	-pas de lavage 28,61 litres de l'eau pour une tonne d'huile mélangée avec l'enzyme. (Munch, 2004).
séchage	-utilisation d'un sécheur sous vide (30-60 mbar à 90°C) pour éliminer l'humidité dans l'huile lavée. (Pagés et al ,2012)	-séchage sous vide (40-60mbar à 90à 100°C). (Munch, 2004).

I.2. Avantages du raffinage chimique et enzymatique

Les avantages du raffinage chimique et enzymatique sont représentés dans le tableau suivant (tableau XIV) :

Tableau XIV : avantage du raffinage chimique et enzymatique(Munch,2003 ;Dayton et al,2004 ;Munch,2004 ;Rohani Binti,2006 ;Jahani et al.2008)

Avantages de procédé chimique	Avantages de procédé enzymatique
-Elimination totale des substances indésirables tel que : les traces métalliques, avec une présence de 2à5 ppm/kg de phosphore.	-Elimination totale des traces métalliques avec une présence de 0 à 2ppm/kg de phosphore après le raffinage
-L'action de la soude (NaOH) élimine une partie de matière colorante et facilite la désacidification jusqu'au dessous de 0.5%(décoloration partielle)	-La démulcination enzymatique permet d'éviter la dégradation de la vitamine E (90à150mg/100g d'huile, donc elle est mieux préservée dans cette l'huile
Le dosage de la terre décolorante (7kg/t)est inférieur à celui du raffinage enzymatique	Récupération de l'huile à partir du distillat Consommation moins d'énergie (19,41 kw/h)
/	Bonne stabilité de l'huile finie : teneur quasiment nulle au phosphore (0 ppm)
Récupération des huiles acides (>50%) d'une acidité moindre que celle du raffinage enzymatique	Consommation moins des produits chimique tel que la soude (0,307 litre/t) Le procédé enzymatique est le plus écologique pas de traitements biologiques Elle ne génère pas de pates de neutralisation32 kg pour le chimique et 7 kg /t de lysomucilages secs pour l'enzymatique Pas de pertes en huile <0.01%
/	Enzyme désactivé à 70 °C

I.3. Avantages et inconvénients du raffinage enzymatique

Tableau XV : Avantage et inconvénients du raffinage enzymatique

Avantages	Inconvénients
<p>Fort rendement en huile :</p> <ul style="list-style-type: none">-Processus très performant avec une teneur plus faible en phosphore-Quantité faible en terre décolorante utilisé. <p>Processus simple avec un respect de l'environnement :</p> <ul style="list-style-type: none">- Utilisé avec des huiles brutes de différentes sources- Enzyme biodégradable et désactivée dans le processus- Un processus beaucoup moins encrassant (polluant). <p>Réduction des couts du processus (Munch. 2004).</p> <p>Une teneur plus élevée de triglycérides que dans le cas du raffinage chimique (Bhosle et al .2005)</p>	<p>La barrière clé du raffinage enzymatique reste les couts des enzymes (Bhosle et al, 2005)</p> <p>Seules certaines enzymes (phospholipases A1 et A2), .sont autorisés dans le dégomme enzymatique.(Yang et al .2008).</p>

I.4 .Comparaison entre le raffinage chimique et le raffinage enzymatique

Tableau XVI : Comparaison entre les deux procédés du raffinage (Pagés et *al* ; 2010 ; Lorenz 2012 ; Pagés .2012).

Section du processus	Raffinage chimique	Raffinage enzymatique
Chauffage de l'huile brute	80à90 °C	60à70°C
Démucilagination	Utilisation préférable d'acide fort (acide phosphorique et acide sulfurique) pour hydrolyser les phospholipides	Dégommage enzymatique (25 à 50 g/tonne d'huile) pour l'élimination des phospholipides non hydratables
Temps de rétention dans les back	Jusqu'à 45mn maximum	Jusqu'à 6 heures maximum afin d'activer la réaction Enzymatique
Neutralisation	Neutralisation par la soude afin de réduire l'acidité de l'huile	Utilisation de la soude afin d'optimiser le milieu pour l'enzyme
Double lavage en continu	Lavage à l'eau chaude adoucie	Absence
Séchage	Séchage pour l'élimination de l'humidité de l'huile à 90°C pour éviter la réaction d'hydrolyse	
Décoloration	Elimination des pigments colorés par décoloration partielle, et par adsorption physique sur la terre décolorante activée.	Utilisation d'une teneur plus élevée en terre décolorante (absence de la décoloration chimique), et élimination des pigments exclusivement par adsorption physique
Filtration	Filtration avec les filtres à débatissage automatique pour l'élimination de la terre usée.	
Désodorisation	Entrainement à la vapeur des composés volatils à 250°C	

I Analyses effectuées au cours du raffinage

I.1.échantillonnage

Consiste à réaliser des prélèvements d'échantillons représentatifs d'huile, durant les étapes principales du raffinage ; un premier prélèvement d'échantillon est effectué dans l'huile brute. Les autres prélèvements, sont réalisés au niveau du séparateur, du mélangeur, du laveur, du sécheur, de la colonne de décoloration, ainsi qu'au niveau de la colonne de désodorisation. D'autres échantillons sont également obtenus dans la pâte de neutralisation (soapstock), dans les eaux de lavage, ainsi que la terre décolorante usées.

I.2. Analyses effectuées

Les méthodes d'analyses adoptées par le complexe CEVITAL spa correspondantes à celle décrite par la norme ISO 22000(2010). Le tableau (VIII) résume les différentes analyses effectuées.

Tableau VIII : Analyses effectuées au cours du raffinage.

Echantillon	Analyses effectuées
Huile brute (HB)	Acidité, couleur, taux d'impuretés insolubles, indice de peroxyde, indice d'iode, humidité, taux de phosphore, teneur en chlorophylle.
Huile neutralisée (H Nutr)	Traces de savon, pH (raffinage enzymatique).
Huile séchée (H Séch)	Taux de phosphore, humidité, trace de savons
Huile décolorée (H Déco)	Acidité, couleur, teneur en chlorophylles, taux d'impuretés insolubles. Taux de phosphore.
Huile désodorisée (H Déso)	Aspect, odeur, saveur, acidité, traces de savons, couleur, chlorophylles, indice d'iode indice de peroxyde, humidité, taux de phosphores, taux d'impuretés insolubles.

I.2.1. Analyses physiques

I.2.1.1. Détermination de la couleur (ISO 15305 .1998)

Cette analyse permet de faciliter les opérations ultérieures du raffinage. afin d'obtenir une huile de couleur caractéristique (clair), en effet, la teneur élevée en chlorophylle entraîne dans la plupart des cas, des difficultés lors de la décoloration.

La couleur de l'huile est mesurée par un colorimètre «lovibond» Cette méthode consiste à comparer la couleur de la lumière transmise à travers une certaine couche de graisse liquide à la couleur de la lumière, provenant toujours de la même source, transmise à travers des lames colorées standardisées.

Les résultats de la couleur de l'huile sont exprimés en termes de nombre d'unités rouge et jaune, nécessaire pour l'obtention de la couleur convenable.

I.2.1.2 : Détermination de l'humidité (ISO 662,1998)

L'élimination de l'humidité de l'huile, permet de retarder la réaction de d'hydrolyse enzymatique. Le taux d'humidité est la perte en masse qu'un échantillon d'huile, subit après chauffage à 103 ± 2 °C pendant deux heures, dans une étuve isotherme et à pression atmosphérique, exprimée en pourcentage de masse. Le taux d'humidité est calculé comme suit :

$$\text{Humidité (\%)} = (p_1 - p_2) * 100$$

Où : p_1 : le poids de la prise d'essai avant chauffage.

p_2 : le poids de la prise d'essai après chauffage

I.2.1.3. Détermination du taux d'impuretés insolubles (ISO 663 .2007)

Les impuretés sont des corps étrangers organiques ou non, autres que les glycérides, les acides gras et les insaponifiables. Cette analyse permet donc de mettre en œuvre la pureté du corps gras, et démontre l'étroite corrélation, entre la qualité de l'huile et la présence d'un corps étranger. L'analyse de ses constituants, consiste à traiter l'huile par un excès d'hexane, puis la solution est filtrée et les résidus obtenus, sont lavés avec le même solvant (hexane), puis séché à 103 ± 2 °C jusqu'à une masse constante

Les résultats sont calculés selon la formule suivante :

$$\text{Impureté(\%)} = \{(M_1 - M_2) / P\} \times 100$$

P : masse en gramme de la prise d'essai

M₀ : masse en gramme du filtre séché.

M₁ : masse en gramme du filtre et d'impuretés.

I.2.1.4. Détermination du pH (NE, 2013)

La mesure du pH de l'huile permet d'optimiser les conditions opératoires, afin de favoriser un milieu optimum pour l'enzyme (l'activité catalytique maximale de l'enzyme est entre 3,5 < pH < 5,5)

La lecture se fait par comparaison visuelle, entre la couleur obtenue et celles des standards de couleur sur la boîte du papier pH.

I.2.2. Analyses chimiques

I.2.2.1. Détermination de l'acidité (ISO 660. 1996)

L'acidité est un indicateur d'une dégradation biochimique des triglycérides de l'huile stockée. En effet, la formation des produits d'oxydation, sous l'action de l'oxygène de l'air, est à l'origine des saveurs désagréables.

La détermination de l'acidité consiste à neutraliser les acides gras libres, présents dans l'huile par une solution de soude (NaOH), en présence d'un indicateur coloré (phénolphtaléine)

L'acidité est calculée comme suit :

$$\text{Acidité \%} = (M \times N \times V) / (P \times 10)$$

Où

M : masse molaire d'acide oléique utilisé comme référence (282g/mol)

N : normalité de NaOH (0.01N)

P : poids de la prise d'essai.

V : volume de NaOH titré.

I.2.2.2.Détermination des traces de savon (NE ,2013)

Les trace de savons représentent la teneur en oléate de sodium, dans l'huile soluble dans l'acétone exprimée en partie par million (ppm) .cette analyse peut nous renseigner sur l'efficacité des séparateurs .Les savons libérés dans l'acétone, en présence d'un indicateur coloré (bleu de bromophenol), sont titrés par une solution d'_d'Hcl acétonique 0.01N .Les résultats sont donnés comme suit :

$$\text{Traces de savons (ppm)} = \{(N \times M \times V) / P\} \times 1000$$

Où :

N : normalité de Hcl acétonique qui est de 0.01 N

M : masse molaire de l'acétate de sodium qui est de 304g/mol

P : poids de la prise d'essai en gramme (10g)

V : volume d'Hcl acétonique titré.

I.2.2.3.Détermination de l'indice d'iode (ISO 3961 ,1996)

L'indice d'iode est le nombre **de** gramme d'iode fixé par 100 gramme de corps gras. Ce paramètre est utilisé pour la détermination des insaturations des corps gras, qui peuvent être à l'origine de leur oxydation

L'indice d'iode est calculé comme suit :

$$I_i = N \times (V_0 - V) \times 12.69 / P$$

Ou ;

I_i : indice d'iode.

V_0 : le volume en ml du thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc.

V : le volume en ml du thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode

N : normalité de thiosulfate de sodium

Le facteur (12.49) : masse d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate de sodium pour 100 g d'huiles.

I.2.2.4.Détermination de l'indice de peroxyde (ISO 3960 ; 2007)

L'indice de peroxyde est défini comme étant le nombre de milli équivalent gramme d'oxygène actif, par kilogramme de corps gras, oxydant l'iodure de potassium. Il permet d'évaluer le degré d'oxydation de l'huile.

La détermination de l'indice de peroxyde, consiste en un traitement d'une quantité d'huile en solution dans l'acide acétique, et le chloroforme, par une solution d'iodure de potassium (KI). Le titrage d'iode libéré est réalisé par une solution de thiosulfates de sodium, en présence d'empois d'amidon (1%) comme indicateur coloré, selon la réaction suivante :



L'indice de peroxyde est calculé comme suit :

$$I_p \text{ (meq g/kg)} = N \times (V_1 - V_0) \times 1000 / P$$

Où : I_p : indice de peroxyde exprimé en milliéquivalent gramme par kilogramme d'huile.

V_0 : le volume en ml de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc

V_1 : le volume en ml de thiosulfate de sodium titré.

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0.01 N)

P : prise d'essai en gramme.

I.2.2.5.Détermination de la teneur en chlorophylle (NE ; 2014)

Cette analyse est appliquée principalement aux huiles blanchies (décolorées), à la sortie de la décoloration. La diminution de la teneur en chlorophylle ne peut être que bénéfique, étant donné leurs caractères proxydatifs en présence de la lumière.

La teneur en chlorophylle est calculée par la formule suivante :

$$\text{Chlorophylles (ppm)} = [A_{670} - (A_{630} + A_{710}/2)] / 0.1086 \times L$$

Où :

A : l'absorbance à une longueur d'onde indiquée

L : la longueur de la cuve en centimètre.

I.2.2.6.Détermination du taux de phosphore (A.O.C.S. 1992)

Une huile qui contient une teneur élevée en phosphore, n'est pas commercialisée car ces phospholipides, peuvent provoquer l'acidification du milieu et par conséquent l'apparition du goût désagréable de huile, c'est pour cela qu'il convient de les éliminer de huile.

L'huile qui renferme les phosphatides est calcinée en présence de zinc .Le phosphore organique est transformé en phosphate de zinc, puis dosé par la technique colorimétrique, en présence du phosphomolybdates. La teneur en phosphore est donnée comme suit :

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

Où : A : quantité de phosphore de l'échantillon en mg

B : quantité de phosphore de la solution de l'essai à blanc.

W : quantité de la prise d'essai

V : volume final de la solution (10ml)

La teneur en phosphore est déterminée par référence à une courbe d'étalonnage établie, et l'absorbance est mesuré à 650nm.

➤ Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est établie à l'aide d'une solution mère préparée avec une quantité de potassium dihydrogène dissout dans 250 ml d'eau distillée, a partir de cette solution ; diverses dilutions sont préparées.

I.2.2.7. Détermination des pertes en huile (AOCS ; 1989)

➤ Analyse des eaux de lavage

Mode opératoire

Verser un volume d'eau de lavage dans une éprouvette de 100 ml, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 qui favorise la séparation des deux phases et casse les émulsions ,puis lire les volumes de chaque phase.

Expression des résultats

Les pertes d'huiles dans les eaux de lavage sont données par la formule suivante :

Pertes en **MG**(%)= $VMG \times 100 / V_{\text{total}}$

Pertes en **MG** (%) : pertes en matière grasse en pourcentage

V_{MG} : volume en ml de matière grasse

V_{Totale} : volume en ml d'eau de lavage

Le pourcentage de matière grasse dans l'eau ne doit pas dépasser les 5% (**M.E .2001**).

➤ **Analyses de pâtes de neutralisation**

Principe

La méthode consiste à acidifier les pâtes de neutralisation immédiatement à la sortie de la centrifugeuse à l'aide d'un acide fort : par réaction de Berthollet les savons se transforment en acides gras. Si les pertes étaient nulles, les acides gras formés devraient avoir une acidité de pré de 100% (la phase grasse surnageant contient aussi des phospholipides et de l'huile neutre entraînée) (**Denise. 1992**)

Mode opératoire

Peser 50 à 80 g de pâte, additionner de 400 ml d'eau distillée chaude dans un bicher, chauffer et agiter jusqu'à décomposition complète de la pâte, ajouter quelques gouttes de méthyle orange et quelques gouttes d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 20% en excès jusqu'à apparition d'une couleur rouge. Verser le mélange dans une ampoule à décanter pour séparer la phase organique (huile acide) de la phase aqueuse, puis récupérer la phase légère et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude salée (ajout de NaCl) jusqu'à apparition d'une phase claire (élimination de H_2SO_4 et du méthyle orange). Remplir deux tubes par la phase légère et centrifugés pendant 5 minutes ,peser 10 g de l'huile acide récupérée puis ajouter l'alcool et quelques gouttes de phénolphtaléine .ensuite chauffer le mélange puis titrer avec NaOH à 1 N (**M.E ,2001**).

Expression des résultats

Les pertes d'huiles dans les pâtes de neutralisation sont données par la formule suivante :

Pertes à la neutralisation = $C_e \times \text{acidité neutralisée}$

C_e : coefficient d'entraînement = $100 / \text{acidité des pâtes}$.

Acidité da la pâte neutralisée= acidité d'huile brute –acidité de l'huile lavée.

I. Analyses effectuées au cours de raffinage

Le raffinage des huiles végétales vise à fournir des huiles répondant aux attentes de consommateurs, il s'agit de proposer une huile saine, d'aspect limpide et brillant, peu colorée et de caractéristique organoleptique neutre. Pour les industriels de l'agroalimentaire, l'huile doit satisfaire aux exigences d'un cahier de charges exigeant une excellente qualité du produit demandé, ainsi qu'une traçabilité des lots, l'absence des contaminants et de composés indésirables, ainsi qu'une bonne stabilité au cours du temps.

I.1. Analyses physico-chimiques

I.1.1 Huile brute

Les différentes analyses physico-chimiques effectuées dans l'huile brute de soja (en provenance de l'Espagne) ont été réalisées le 30/03/2014 sur des échantillons représentatifs. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous (tableau IX).

Tableau IX : Bulletin d'analyse physico-chimique d'huile brute de soja

Analyse	Résultats	Norme
Acidité (%)	0.7	1.25max
Indice de peroxyde (meqO ₂ /Kg MG)	5.2	15 max
Impuretés insoluble	0.06	0.5 max
Humidité (%)	0.14	0.5 max
Couleur lovibond (appareil de mesure). (1P) jaune rouge	70 5	/
Densité à 20 ⁰ C	0.919	0.919-0925
Indice de réfraction à 40 ⁰ C	0.467	1.466-1.470
Indice d'iode	131	124-139
Indice de saponification (mg KOH/ MG)	191	189-195
Insaponifiable	7.5	15 max
Phosphore (ppm)	189	250 max
Chlorophylle (ppm)	1.13	1.5 max

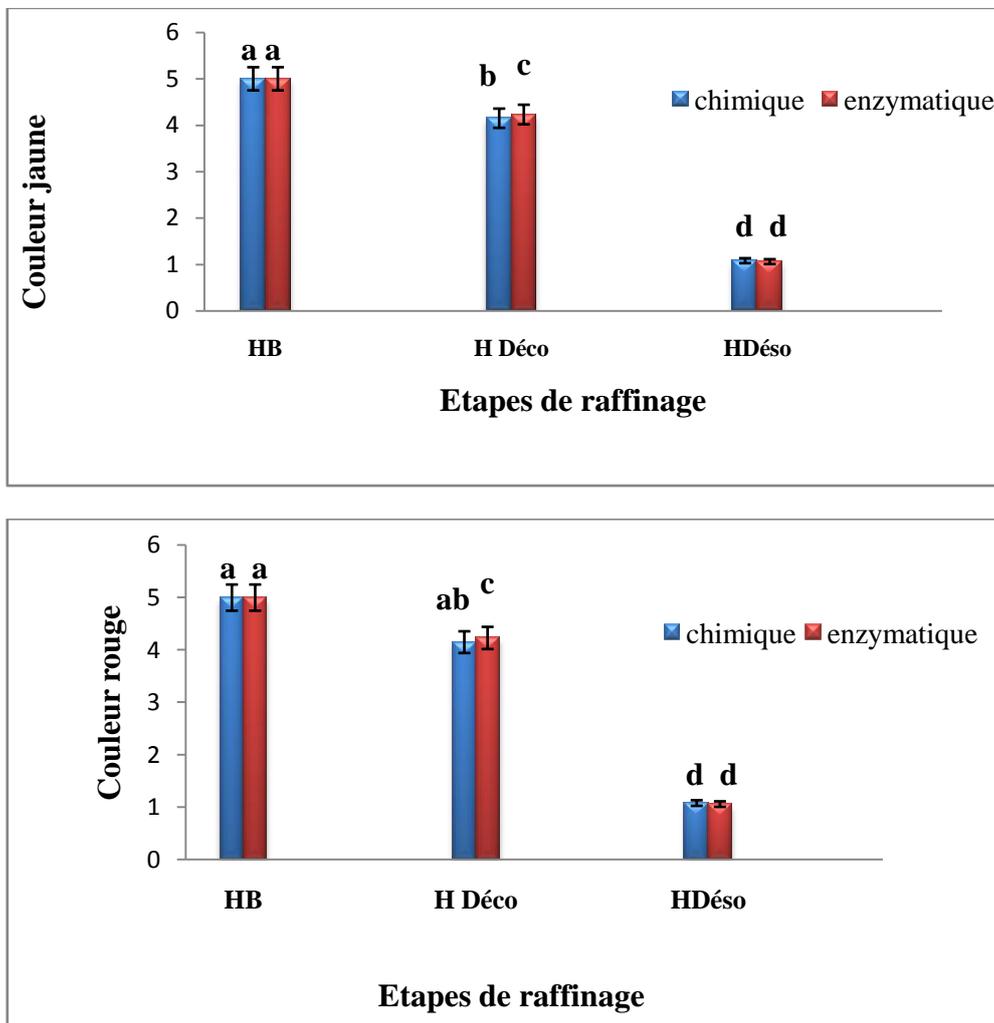
(1P) : la cellule du lovibond (1pouce).

Après le contrôle de l'huile brute, on remarque que l'ensemble des analyses effectuées sont conformes aux normes du complexe CEVITAL spa. Cela peut signifier le bon déroulement de l'extraction de l'huile de soja et le bon enchaînement des conditions de stockage et du transport, donc l'huile brute importée est conforme au raffinage.

I.2 Analyse physique

I.2.1 La couleur

Les résultats des trois huiles : huile brute, huile décolorée, et désodorisée sont représentés dans la figure suivante (**la figure 11**): avec un dosage de 1.26% pour le raffinage chimique et 1.16% pour le raffinage enzymatique



*La barre verticale représente les écart-types
Les lettres minuscule (a,b,c,d) représente les différences significatives*

Figure 11 : l'évolution de la couleur lors du raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja.

L'étude statistique montre une différence significative de la couleur entre les deux procédés chimique et enzymatique. Cependant aucune différence significative dans la désodorisation et l'huile brute.

D'après les résultats : on constate une diminution progressive de la couleur pour les deux huiles analysées à différentes étapes dans les deux procédés utilisés

Pour l'huile brute l'intensité de la couleur est élevée (70/5) cela est dû à la présence des pigments colorés. Tel que la chlorophylle, les xanthophylles et le β carotène.

Pour les huiles décolorées et désodorisées : l'intensité de la couleur diminue de 40/4.54 jusqu'à 9.8/1.08 pour le raffinage chimique et de 45/4.6 jusqu'à 10/1.06 pour le raffinage enzymatique. Cela s'explique par :

L'action de la terre décolorante sur les pigments colorés par le phénomène d'adsorption et l'effet positif de la colonne de désodorisation (décoloration thermique) sur la couleur des huiles grasses à la température élevée et l'opération sous vide, ainsi que le barbotage. (**Gibon et tritiaux, 1997**).

Dans le cas de la décoloration des huiles, les pigments se fixent sur la surface des terres décolorantes par des liaisons de type Vander waals. (**Werner et al, 2010**)

Pour le procédé du raffinage chimique, on remarque que l'huile présente une couleur plus claire, que celle observée au cours de la décoloration du processus enzymatique et cela dans les deux unités (rouge et jaune). Cela peut s'expliquer par la décoloration chimique partielle au cours de la démulcination, par l'action de la lessive caustique (NaOH), qui permet de détruire certaines matières colorées d'origine oxydatifs, responsable de la couleur brunâtre de l'huile, ainsi qu'au phénomène d'adsorption physique sur la terre décolorante activée par traitement acide, qui permet de détruire une grande partie de pigments colorés présents dans l'huile (**Bertoli et al, 2001**)

Dans les deux procédés l'huile obtenue est de couleur conforme aux normes de l'entreprise, dans ce cas on observe que le raffinage chimique est plus efficace.

I.2.2 Humidité

les résultats du test d'humidité de l'huile brute séchée et décolorée pour le soja chimiquement et enzymatiquement raffinée sont données dans le tableau suivant (**tableau X**):

Tableau X : Détermination de l'humidité au cours des deux procédés

Type d'huile	Huile brute	L'huile séchée	L'huile décolorée
Résultat de raffinage chimique	0.14%	Présence légère	Néant
Résultat du raffinage enzymatique	0.14%	Présence légère	Néant
Normes	0.5	<0.05	<0.01

Le taux d'humidité de l'huile brute (0.14%) est conforme aux normes grâce aux conditions favorables du stockage dans les bacs. D'après Werner, l'humidité d'une huile décolorée doit être inférieure à 0.1%.

L'efficacité du séchage sur l'huile lavée dans les deux procédés entraîne la diminution du taux d'humidité (présence légère) pour les deux procédés.

D'après Karleskind (1992), le séchage est très important, car l'humidité présente dans l'huile désactive la terre décolorante, ce qui engendre un colmatage des filtres.

La présence d'eau peut provoquer un colmatage rapide des filtres utilisés au cours de l'opération de décoloration. L'huile sort du lavage à une température de 90 °C. Elle est séchée sous vide par pulvérisation. (**Werner et al, 2010**)

L'humidité au niveau de décoloration est négligeable. Ceci est dû à la haute température (90°C-110°C). (**Karleskind, 1992**).

I.2.3. Impuretés et la densité

Les résultats du taux d'impuretés et de densité de l'huile brute de soja sont exprimés dans le tableau suivant (**tableau XI**):

Tableau XI : Détermination des impuretés et densités au cours des deux procédés

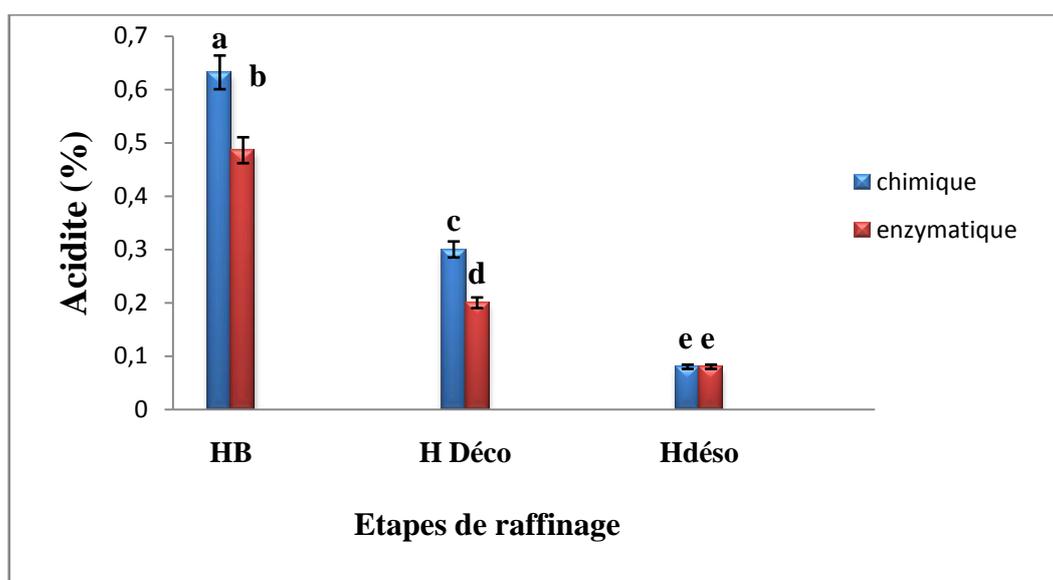
Type d'huile	Huile brute	
Analyses	Impuretés(%)	Densité à 20 °C
Résultats du raffinage Chimique	0.06	0.919
Résultats du raffinage enzymatique		0.919
Normes	0.5 maximum	0.919 0.925

Les résultats des impuretés et de densité de huile brute pour les deux procédés sont conforme aux normes de l'entreprise

I.3 Analyse chimique

I.3.1 Acidité

L'analyse de l'acidité de l'huile brute et les huiles traités (décolorée et désodorisé) obtenues lors du raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja a donné les résultats ci-dessous (figure 12)



*La barre verticale représente les écart-types
Les lettres minuscule (a,b,c,d) représentent les différences significatives*

Figure 12 : La teneur de l'acidité pour l'huile de soja à des différentes étapes de Raffinage chimique et enzymatique.

L'étude statistique montre une différence significative des deux procédés et aucune différence significatif dans la désodorisation.

D'après les résultats de la figure 12, on constate que :

Pour le raffinage chimique, une diminution marquée de l'acidité de 0.48 % jusqu'à 0.08 %

Pour la décoloration : une diminution légère de 0.3%. Ces données peuvent être expliquées par ceci ; l'huile brute a une forte acidité grâce à la présence d'acide gras libre dans sa constitution

L'huile décolorée : diminution légère de l'acidité due à l'ajout de l'acide citrique pendant les lavages et à l'acidité de la terre décolorante.

L'huile désodorisée : diminution de l'acidité peut s'expliquer par la volatilisation des acides gras libres engendrés par la distillation sous vide et l'effet de la température élevée (235-250°C).

Pour le raffinage enzymatique on constate la diminution de l'acidité de 0.48 % jusqu'à 0.08% ces données peuvent être expliquées par :

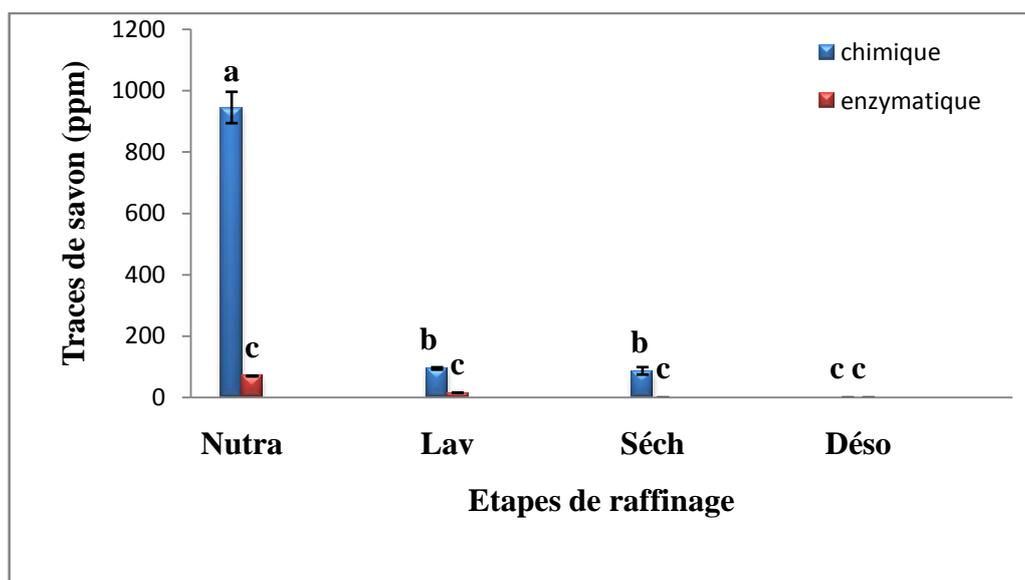
-L'acidité de l'huile brute est sa composition en acides gras.

L'acidité de l'huile décolorée de procédé enzymatique inférieure à celle de l'huile décolorée de procédé chimique, cela pourra s'expliquer par le dosage de l'acide citrique dans le procédé chimique qui est plus élevé que le dosage du raffinage enzymatique. Donc, l'utilisation de l'acide citrique est pour obtenir un pH favorable pour l'enzyme.

L'huile désodorisée : diminution de l'acidité peut être expliquée par la volatilisation des acides gras libres engendrés par la distillation sous vide et sous l'effet de la température élevée

I.3.2 Trace de savons

La détermination de la teneur en trace de savons (en ppm) formée à l'étape de neutralisation pour l'huile analysée chimiquement et enzymatiquement se présente sur la figure 13.



*La barre verticale représente les écart-types
Les lettres minuscule (a,b,c,d) représente les différences significatifs*

Figure 12 : la teneur de trace de savon pour l'huile de soja

L'étude statistique montre une différence significative des deux procédés et aucune différence significatif dans le séchage et la désodorisation.

D'après les résultats de la figure on constate

L'apparition des savons à la neutralisation, cela est due à la réaction de saponification des acides gras libres par NaOH de l'huile déémucilaginée.

Pour le raffinage chimique, la teneur des savons est important 942ppm en trace de savon qui est formés durant la neutralisation.

Après le lavage et le séchage, la quantité de savon est diminuée de façon importante (94ppm, 86.6ppm) ceux ci est du à l'ajout de l'acide citrique, qui réagi avec le savon en donnant un sel facilement éliminé, Ce qui explique la valeur nulle au niveau de la désodorisation (0ppm).

Pour le raffinage enzymatique la teneur du savon est très peu (15ppm) car la quantité de la soude ajoutée n'est pas destinée à la neutralisation mais pour obtenir un pH optimal pour assurer de bonne condition à l'activité phospholipasique pour la lecitase Ultra

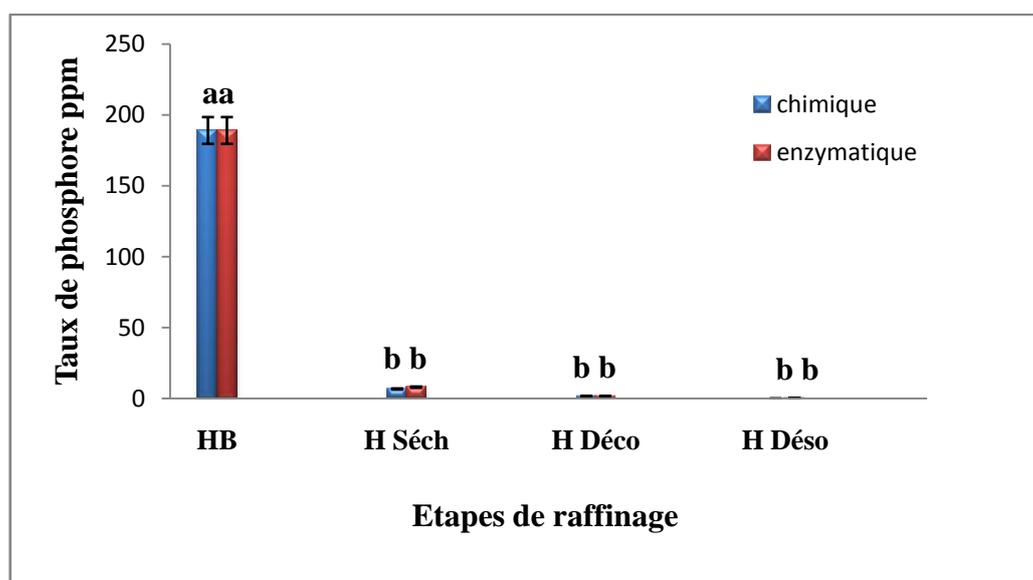
. La quantité des savons atteindre 0ppm dans le lavage et séchage et désodorisation.

Dans le procédé enzymatique il y'aura pas la formation de la pâte de neutralisation.

Lors de la désodorisation selon les deux procédés du raffinage l'huile est exempte de toute trace de savons. Cela est du à la fois a l'excès de l'acide citrique utilise, pendant le dégommage chimique et enzymatique, et à a l'acide sulfurique, ou chlorhydrique utilisé pour activer la terre décolorante, pendant la décoloration qui permet d'éliminer les traces de savons résiduelles grâce aux porosités. (Werner et al, 2010).

I.3.3 Taux de phosphore

Les résultats de la teneur en phosphore (ppm) de l'huile de soja aux cours de raffinage chimique et enzymatique pour l'huile brute, séchée, décolorée, désodorisée sont représenté sur la figure 14



*La barre verticale représente les écart-types
Les lettres minuscule (a,b,c,d) représente les différences significatifs*

Figure 14 : la teneur en phosphore de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique

L'étude statistique montre aucune différence significative des deux procédés chimique et enzymatique.

D'après les résultats on constate que :

La teneur en phosphore est de 173ppm pour l'huile brute de soja puis elle diminue après la séparation et lavage jusqu'à atteindre 6,8ppm dans le raffinage chimique et 8,1ppm dans le raffinage enzymatique pour atteindre 1,6ppm dans la décoloration et en fin s'annule (00ppm) dans les deux procédés.

D'après Werner, 2010 : la diminution des phospholipides s'explique par le traitement des phospholipides avec des acides forts tels que les acides phosphorique et l'acide citrique pour donner des sels monovalents qui sont des substances hydratables (par lavage)

Pour l'huile décolorée la diminution s'explique par la fixation des phospholipides résiduels, sur les pores du filtre lors de la filtration concernant l'huile désodorisée l'absence totale des phosphores, peut s'expliquer par la destruction thermique des phospholipides sous l'action de la température très élevée 250°C (**Yang et al.2008**)

Pour le procédé enzymatique, l'élimination des phosphatides se fait complètement en une seule étape sous l'action de lecitase ultra qui agit directement sur les phosphatides. (**Munch, 2004**).

I.3.4 Pertes en huile

Les résultats des pertes en huiles dans l'eau de lavage et les pâtes de la neutralisation sont mentionnés dans le tableau suivant (XII) :

Tableaux XII : Détermination de la perte en huile dans les eaux de lavage et de la pâte neutralisée

Analyse	Eau de lavage(%)	Pâte de neutralisation (acidité en %)
Raffinage chimique	Traces	52.5
Raffinage enzymatique	Traces	-
Normes	1	>50

Pour les eaux de lavage sont négligeable (traces), ce qui met en valeur l'efficacité des deux procédés dans l'étape de lavage.

Au niveau de la pâte de neutralisation, l'acidité d'huile de soja est supérieur à 50%, ce qui explique une séparation presque complète, plus l'acidité dans la pâte est élevée, moins il y a de pâte en huile.

Lors du raffinage enzymatique, on ne fait pas le lavage ce qui fait qu'il y a pas de formation de la pâte lors de la neutralisation, ce qui explique l'absence de perte d'huile.

Conclusion

Ce travail est consacré à l'étude comparative entre le raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja brute, en tant que matière première présentant des composés indésirables, détériorant ainsi la qualité du produit fini.

Cette étude montre globalement que le procédé du raffinage enzymatique présente un rendement plus élevé que le raffinage chimique.

Il est également moins polluants (l'utilisation de produits chimiques en petites concentrations), plus respectueux de l'environnement et surtout facile à mettre en œuvre. Tout cela lui vaut la place du procédé le plus favorisé au niveau industriel.

La réussite du dégomme enzymatique, semble être liée à la production de lysophospholipides hydrophiles sous l'action des phospholipases A2. Ceci peut expliquer la raison pour laquelle la phase d'huile et la phase de gomme, peuvent être séparées facilement dans le processus enzymatique, et donc des pertes inférieures de l'huile ont été obtenues.

Ce stage effectué au sein du complexe CEVITAL spa nous a permis d'acquérir et d'approfondir des connaissances théoriques et pratiques dans le domaine de la technologie des corps gras, et le processus de fabrication et de transformation, mais aussi de prendre connaissance à l'échelle industrielle des traitements obligatoires et indispensables que subissent des huiles avant leur consommation.

I-Historique

«CEVITAL» est parmi les entreprises agroalimentaires qui ont vu le jour dès l'entrée de notre pays en économie de marché. Elle **était** créée par des fonds privés en 1999. Son complexe de production se situe au niveau du port de Bejaia et s'étend sur une superficie de 45000 m².

«CEVITAL» est la première société privée industrielle des corps gras, elle présente plusieurs activités dont le principal est le raffinage des huiles. Elle utilise une technologie très avancée dans ce procédé.

II. Rôles des différentes sous unités

II.1. Sous unités d'approvisionnement:

Elle a pour rôle le stockage des huiles, et l'alimentation de la chaîne du raffinage. Pour le réapprovisionnement en matière première, CEVITAL s'approvisionne essentiellement en huile brute en fonction du marché demandeur fournisseur, les huiles les plus connues et plus consommées en Algérie sont l'huile de tournesol, soja, et de colza, elles sont importées par bateau (Aprologue, Tamgout) avec des quantités de 3000 tonnes, 6000 tonnes, et 9000 tonnes de certains pays producteurs tels que : Ukraine, Malisie, Argentine.

La matière première est acheminée dans des pipes du bateau vers le complexe, et elle est stockée dans des bacs de 1000 tonnes, 9000 tonnes.

II.2. Sous unité du raffinage

Destiné au matériel du raffinage (tanks de stockage, séparateurs).

II.3. Sous unité de conditionnement

C'est le lieu de fabrication d'emballage, ainsi que la mise en bouteille de 1L, 2L, 4L (nouveaux emballages) et 5L du produit fini.

II.4. Sous unité de décomposition de la pâte

Elle est conçue pour le traitement des déchets du raffinage (soap stock), afin de récupérer des sous produits (huile acide) et d'évaluer les pertes en huile.

II.5. Sous unité d'épuration des eaux

Elle a pour but le traitement des eaux de lavage du raffinage avant de les déverser dans la nature, ainsi que celles destinées à la chaudière.

III. Laboratoire de la raffinerie

Il a pour tâche le suivi permanent du processus du raffinage par des analyses physico-chimiques.

IV. Laboratoire de conditionnement

Il est destiné au contrôle Physico-chimique et Microbiologique de la matière première (huile brute) à son arrivée au port, des produits finis ainsi que les produits laitiers destinés à la margarine (crème, lait...).

V. Présentation de la Raffinerie

La capacité de production de la raffinerie est de 800T/j, pouvant passer après Extension à 1800T/J. Cette raffinerie est conçue pour traiter toutes les qualités d'huiles comestibles tel que : le colza, le tournesol, l'olive, le soja...

La raffinerie est composée d'un laboratoire, une salle de commande et de 3 lignes de raffinage : ligne A, ligne B, ligne C

VI. Présentation de lieu de conditionnement

Il est disposé de 4 chaînes de conditionnement qui sont :

- deux chaînes pour 5L
- une chaîne pour 2L
- une chaîne pour 1L

VII. Différentes huiles brutes raffinées

Les différentes huiles brutes traitées par CEVITAL spa sont :

➤ Les huiles fluides:

Nécessitent un raffinage physique et chimique (soja, tournesol, colza, maïs)

➤ Les huiles hydrogénées:

Subissent uniquement un raffinage physique :

HBO: hydrogenbeanoil (huile de soja hydrogénée).

HPO : hydrogen palm oil (huile de palme hydrogénée).

CPO : crude palm oil (huile brute de palme).

ODF : oléine doublement fractionnée.

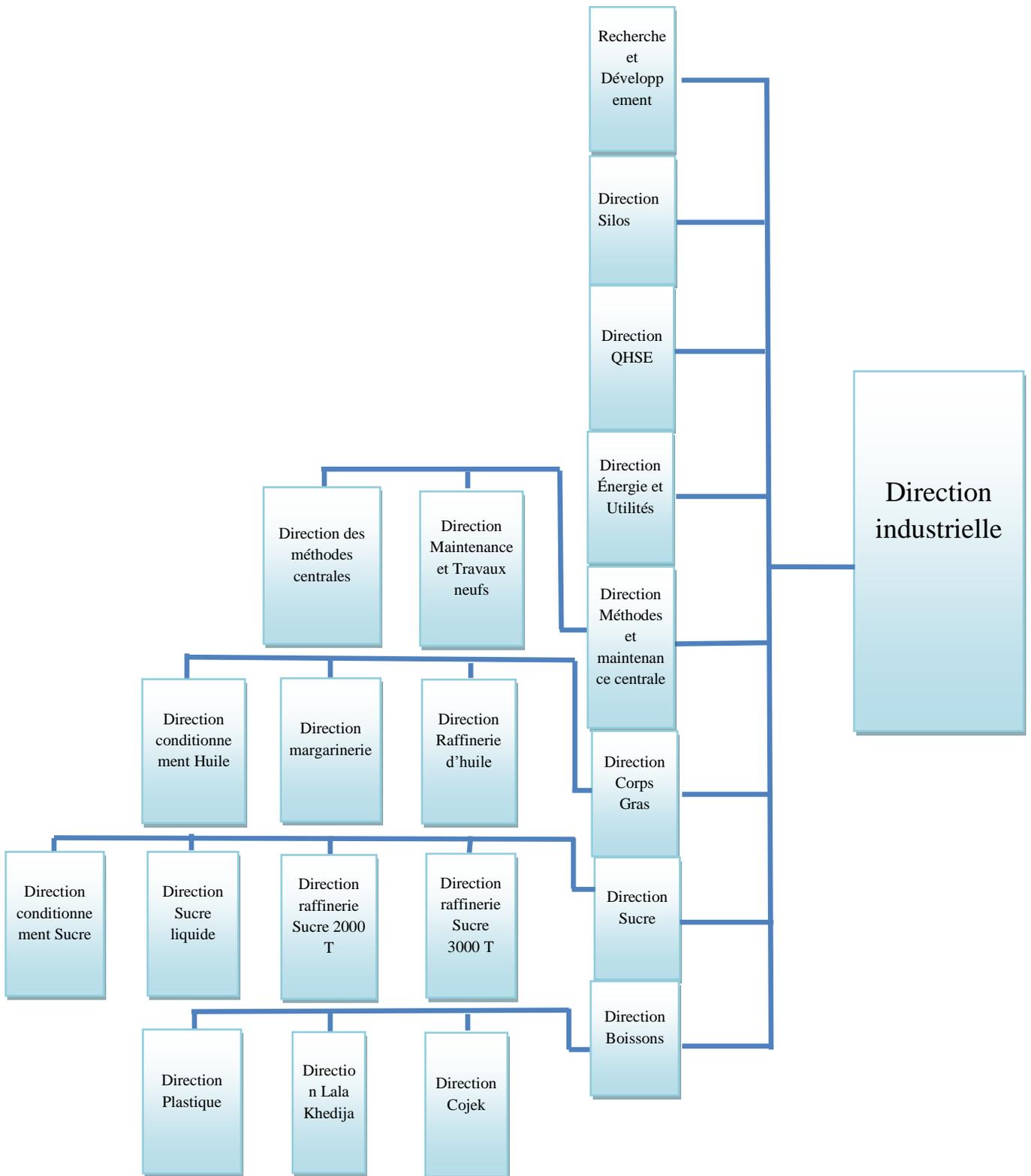
STEARINE : huile destinée à la margarine.

Quelques huiles produites par CEVITAL spa

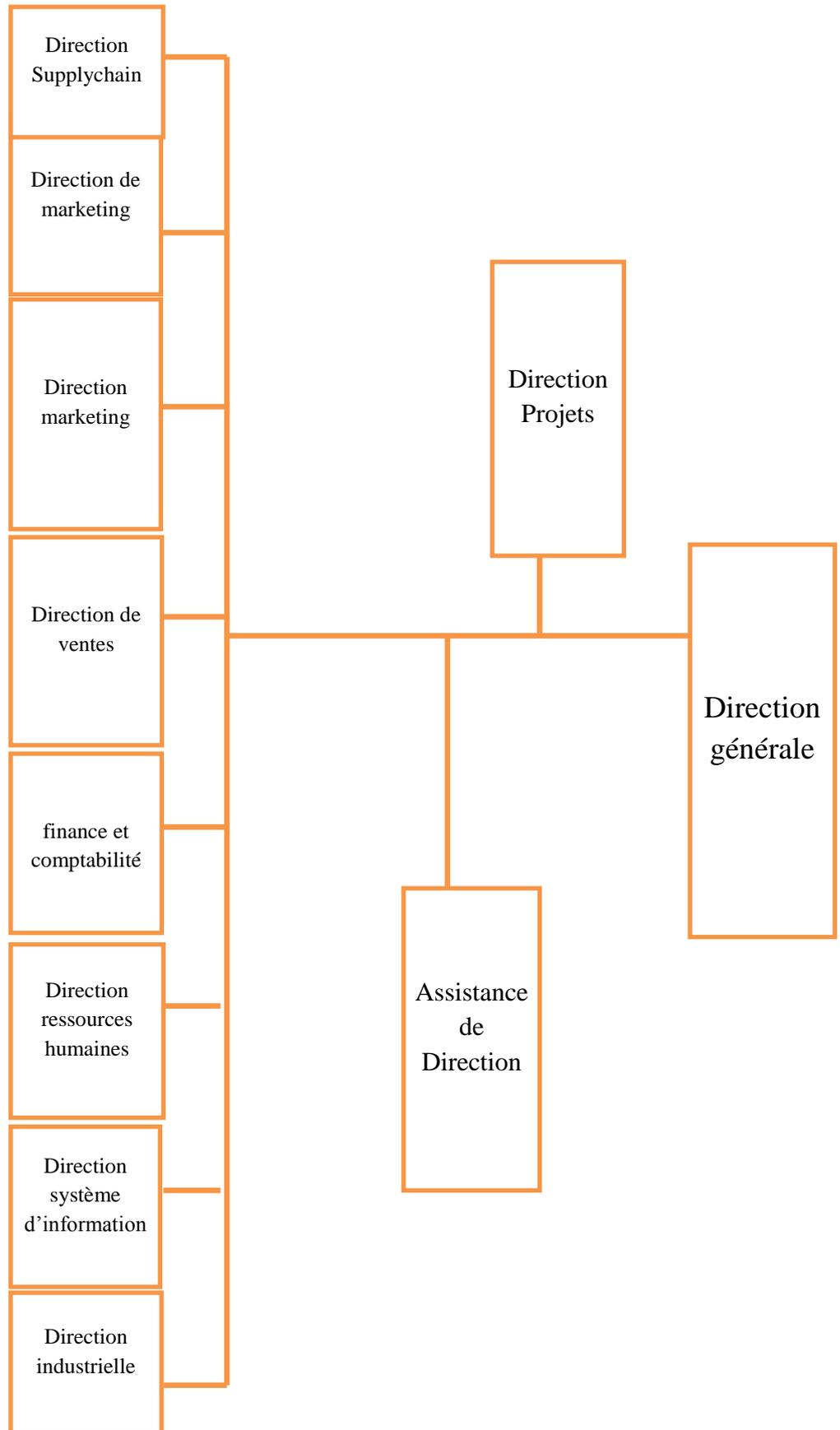
Les huiles de «CEVITAL» disponibles sur le marché sont :

- ❖ FLEURIAL : 100% tournesol commercialisé depuis août 1999.
- ❖ SOYA : 100% soja commercialisé depuis septembre 1999.
- ❖ CANOLA : 100% colza commercialisé depuis fin septembre 1999.
- ❖ OLEOL 2 : 60% tournesol et 40% soja.
- ❖ FRIDOR : fraction tournesol (25%) +soja (25%) + ODF (Oléine Doublement Fractionnée (50%) selon la saison.
- ❖ Elio : 55% tournesol+40%soja + 5% olive.
- ❖ Canda :100% colza.

Organigramme de la direction industrielle 2014



Organigramme de Cevital 2014



Mode opératoire

I. Analyses physiques

I.1.Détermination de la couleur

Un échantillon d'huile à analyser est mis dans une cellule en verre, puis placé dans le colorimètre (LOVIBON). La couleur de l'échantillon est déterminée par une meilleure comparaison possible, avec les lames de couleurs standards.

I.2. Détermination de l'humidité

Une quantité d'huile (20g) est mise dans une capsule préalablement séchée, puis chauffée dans une étuve isotherme pendant deux heures à $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, ensuite refroidit dans un dessiccateur, le poids final (p_2) enregistré.

I.3.Détermination des impuretés insolubles

Une masse d'huile (20g) mise dans une fiole de 250 ml est additionnée de 200 ml d'hexane, puis agitée et incubée à 20°C pendant 20 mn à une heure. La solution est séchée à $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ puis, refroidit dans un dessiccateur. UN papier filtre est pesé et placé dans un entonnoir, après avoir verser le contenu de la fiole, le filtre est lavé avec 50 ml d'hexane jusqu'à ce qu'il soit exempt de corps gras, après l'égouttage, le filtre est mis à l'étuve jusqu'au séchage puis pesé.

I.4.Détermination du pH

Prélever dans un bécher, un échantillon d'huile à analyser en suite immerger le bout du papier ph, dans le bécher, ensuite le sortir du bécher puis faire la lecture, par rapport aux standards

II. Analyses chimiques

II.1. Détermination de l'acidité

Une masse de 10 g d'huile est dissoute dans 75ml d'alcool, le mélange est légèrement chauffé puis titrer avec une solution de soude (NaOH 0.1N) jusqu'à apparition d'une couleur rose persistante révélée grâce à la présence d'un indicateur coloré (phénolphthaléine) puis le volume de soude utilisé lors de titrage est noté.

II.2.Traces de savon

Une quantité (10 g d'huile est mélangée avec un volume de 50 ml du solvant acétone – eau (48.5ml d'acétone et 2.5 ml d'eau) puis titrer par une solution HCL-acetonique à 0.01N en présence du bleue de bromophenol, une couleur jaune est obtenue dans le cas d'absence de savons et une couleur bleue verdâtre dans le cas contraire.

II.3. Détermination de l'indice d'iode

Une prise d'essai est dissoute dans 15 ml de tétra chlorure de carbone (CCl_4) ,puis additionnée de 25 ml de réactif de Wijs (c'est une solution de mono chlorure d'iode ICl).Le mélange est agité et incubé à l'obscurité pendant une heure ,puis additionné de 20 ml d'iodure de potassium (10 %) et 150 ml d'eau .Le mélange est agité puis titré avec une solution de thiosulfate de sodium (0.1N) en présence d'empois d'amidon comme indicateur

II.4.Détermination de l'indice de peroxyde

Une quantité de 5 g d'huile est dissoute dans 12 ml du chloroforme puis additionné de 18 ml d'acide acétique et 1 ml d'iodure de potassium (KI).La solution est agitée ,et mise à l'abri de la lumière pendant une minute ,puis elle est additionné de 75 ml d'eau distillé puis titré avec la solution de thiosulfate de sodium (0.01N) en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré.

II.5.Détermination des chlorophylles

Remplir la cuve d'huile chauffée au voisinage de 30°C , lire l'absorbance d'huile au spectrophotomètre, par rapport au tétra chlorure de carbone, dans la cuve témoin à 630, 670,710 nm

II.6.Détermination du taux de phosphore

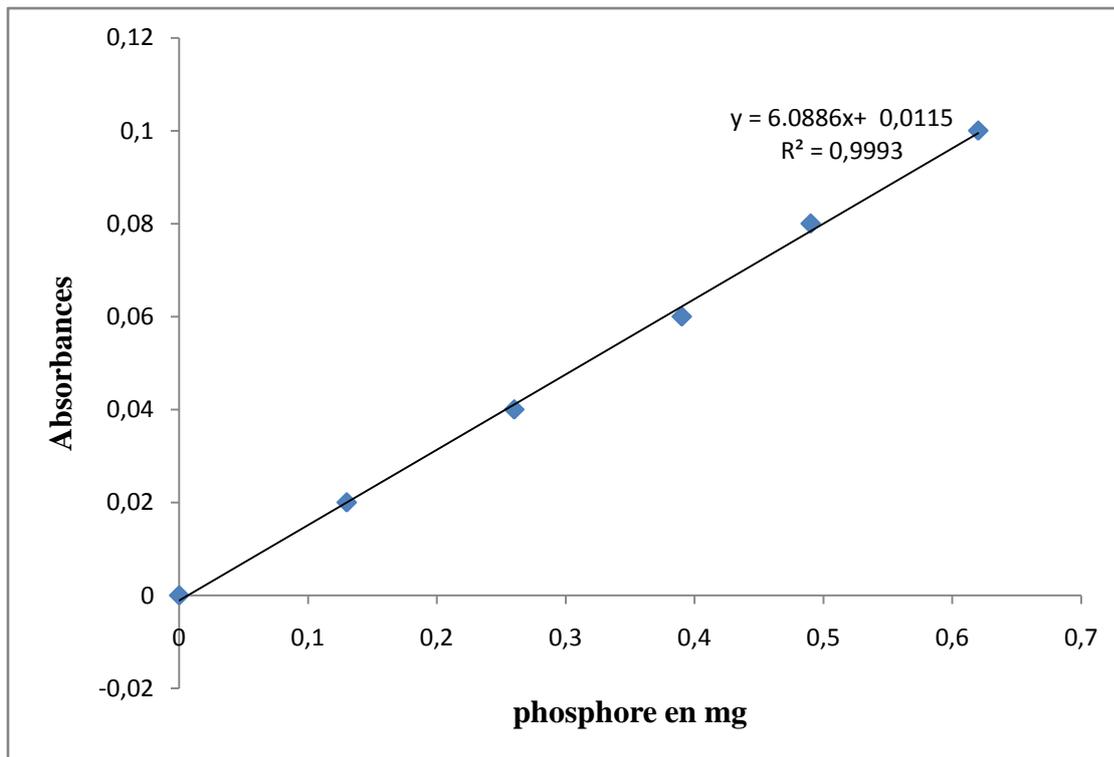
Un mélange d'huile (3à 3.2g) et de 0.5 g d'oxyde de zinc, est calciné au four à 600°C /2h).après refroidissement ,5 ml d'HCL concentré (38 %), et 5 ml d'eau distillée sont ajoutés le mélange est chauffé jusqu' à ébullition, refroidi, puis filtré ensuite la solution est mise dans une fiole de 100ml, puis neutralisé par la solution KOH (50%)

,il y aura précipité qui va se former .quelques millilitres d'HCL concentré sont ajoutés au mélange jusqu'à obtention d'une solution limpide et ajusté à 100 ml par l'eau distillée .10 ml

de cette solution sont prélevées dans une fiole de 50 ml et additionnés de 8 ml de sulfate d'hydrazine et deux ml de molybdate de sodium et ajusté a 50 ml avec de l'eau distillé .la solution est mise au bain marie bouillant pendant 15 mn ,une couleur apparait . L'absorbance est en suite apparait .L'absorbance set mesuré à 650 nm.

➤ **Courbe d'étalonnage :**

La courbe d'étalonnage est établie à l'aide d'une solution mère préparée avec une quantité de potassium dihydrogène dissout dans 250 ml d'eau distillée, a partir de cette solution ; diverses dilutions sont préparées.



courbe d'étalonnage du phosphore du 26/01/2014(CEVITAL.2014).

A

AB enzymes .(2011). ROHALASE PL - XTRA p 1-2.

B

Beltz H.D.,Grosch W., schiiberle P .(2009). Edible fats and oils. In food chemistry.ISBN. 978-540-699330-0- :p 640-655.

Bertoli C .,Loliger J ., Werner B.,(2001).Les lipides.Université de lausanne 0.france.p.57-75.

Bornscheuer UT,Kazlauskas (2004).Catalytic promiscuity in biocatalysis :using old Enzymes to from new bonds and follow new follow new pathways .angew chem int ed engl 43 6032-6040.

C

Choukri A .,Kinany M.A.,Gibon V.Tritiaux A.,et Jamil S .(2001).Improved oil treatment condition for soft degumming.JAOCS .78(11) :p 1157-1162.

Ciafalo V .,Barton N .,Kreps J .,Coast I .,et shanahan D .(2006).safetyevaluation of a lipase enzyme preparation ,expressed in pichia pastoris ,intented for use in the degumming of edible vegetales oil. Regulatory TOxicology and pharmacology.vol.45:p1-4.

Cowan D,christian H .production of enzymes and industrial usage- special focus on oils and fats processing ;Jointhe industrial evolution .p :24 <http://www.dtu.dk/> ,consulted le 20 -05-2013.

Cousst L., le raffinage des corps gras .manuel des corps gras .tome 1. 190-199

D

Deffence ,E.(2009).From organique chemistry to fat and oil chemistry.Oleageneux, corps gras ,lipides 16,1. 14-24.Documentation .Lavoisier, paris .chapitre 1.ISBN.2-85206-662-9 pp 790.

Denise, J. (1992) .le raffinage des corps gras .manuel des corps gras .tome 2. 225-230

Dijkstra A, J.(1998).degumming revisited.oleagineux,corps gras,lipides.5,5,367 -370.

I

ISO 15305 premiere edition 15-09-1998

ISO 662 deuxieme edition 15-09-1998

ISO 663 quatrieme edition 01-03-2007

ISO 660 deuxieme edition 15-05-1996

ISO 3961 troisieme edition 01-06-1996

ISO 3960 quatrieme edition 15-07-2007

G

Gibon et Tirtiaux A.(1998) .un raffinage S.O.F.T oleagineux corps gras ,lipides.5(5).

Graille, J.(2003).lipides et corps gras alimentaires .edition Tec et Doc .Lavoisier .paris. ISBN 2-7430-0594-7.pp1.

K

Kartika I.A.(2005).Nouveau procede de fractionnement des graines de tournosol :expression et extraction en ewtrudeur bis-vis ,purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol .these de doctorat de l'institut national poyechnique de toulouz.

Kazlauskas RJ.(2005). Enhancing catalytic promiscuity for biocatalysis. Curr Opin chem biol 9 pp 195-201.

Klaus D.(1998).an enzymatic process for the physical reffining seed oils .Chem.

Kovari K.(2004).recent developements new trends in sead crushing and oil reffining ,oleagineux, corps gras, lipides 11(6) :7-381.

Eng .Technol.21(3),p :278-281.

L

Landucci G.,Pannocchia G.,Pelagagge L.,Nicolella C.,(2013).Analysis and simulation of an industrial vegetable oil refining process.journal of food Engineering p .840-851.

Lambert.(2005).les huiles végétales :2000 plantes oléagineuses répertoriées .institut français des huiles végétales pures pp. 17.

Lorenz P.,(2012).Industrielle Herstellung Von Enzymen fur Lebensmittel,p:1-17.

M

Munch E- W.(2003).Expériences with refining processes. Lippro consulting :p 1-32.

Munch E.W.(2004).enzymatic degumming process for oils from soya, rape and sun. Liproconsulting :1-47.

Morin O., Pagés X.(2002).Industries des corps gras .In Multon J.L.Additifs et auxiliaires de fabrication dans l'industrie agroalimentaires.Ed .3.technique et documentation ,Paris .chapitre27.

ISBN :2-7430-0436-3.ISSN :0243-5624 :p 627-637.

N

Novosyme.(2013).Why enzymatic degomming.p : 1-15.

Novozyme.(2004).Enzymztic degumming /reffining of vegtebles oil.discover the industrial evolution in oil and fats. P1-43.

P

Platon J.,F .(1988).Raffinage de l'huile de soja,American soybean Association USB.p:5.

Pouzet A.(1992).Sources et monographies des principaux corps gras .In manuel des corps gras .Volume 1 .Ed :Tec et Doc .Lavoisier ,Paris.pp.131-136.

R

Rasolohery C .A .(2007).Etude de la variation de la teneur en isoflavons et de leur composition dans le germe et le cotyledon de la graine de soja .These de doctorat de l'institut National Polytechnique de Toulouse,France.pp.13 -43.

S

Strayer D .(2006). Food fats and oils.institute of shortening and edible oils.

Ed 9,p.335-356.

W

Werner J.B.,Badoud R.,Logier .E .,Etournaud A.(2010).Science et technologie des aliments .Principe de chimie des constituants et de technologies des procedes.Presses polytechniques et universitaires Romandes .p.163-127.

Y

Yang B.Rong Z.Yang Y WangW.(2008).Insight into the enzymatic degumming process of soybean oil . Ed.AOCS.p.422-423.

Yang J-G.,wang Y-H., Yang B. ,Mainda G .,et Guo Y.(2006).degumming of vegetable oil by a new microbial lipase . Food technol biotechnol.44, 101-104.

Résumé

L'huile de soja est une huile végétale, contenant des impuretés et des composés indésirables, qui doivent être éliminés au cours du raffinage.

Ce présent travail a été réalisé au niveau du complexe Cevital, et qui a pour objectif de comparer les deux procédés de raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja, en se basant sur l'analyse des paramètres physico-chimiques lors des différentes étapes du raffinage, chimique et enzymatique.

Les résultats ont montré que le procédé du raffinage enzymatique, est plus avantageux que le procédé chimique, grâce au fort rendement en huile raffinée, ainsi qu'à une nette diminution de l'énergie, et des coûts du processus, malgré le temps élevé pendant le dégommeage, ainsi que le nombre limité de phospholipides autorisés.

Mots clés : graine de soja, huile de soja, raffinage chimique, raffinage enzymatique.

Abstract

Soybean oil is a vegetable oil containing impurities and undesirable components, which must be removed during refining. The present work, performed at the Cevital complex, compares the two refining processes of chemical and enzymatic soybean oil, based on the analysis of physico-chemical parameters during different stages of refining, chemical and enzymatic.

The results showed that the method of enzymatic refining is more advantageous than the chemical method, due to the high yield of refined oil, and a net decrease in energy costs and in the process, despite the high time for degumming and the limited number of authorized phospholipids.

Key words: soya grain, soya oil, enzymatic refining, chemical refining.