

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

DJERNINE Thiziri & BRAHMI Sabrina

Thème

Etude comparative de deux procédés de raffinage chimique
et enzymatique de l'huile de soja (CEVITAL)

Soutenue le 16/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M ^{me} TIGHIDET Hassiba	MCB	Université de bejaia	Président
M ^{me} ZAIDI Linda	MCB	Université de Bejaia	Examineur
M ^{me} HACHEMAOUI Aziza	MCA	Université de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

Celle qui m'a comblé d'amour, de soutien et de tendresse. A vous mon signe de douceur, de joie et de bonheur, à vous ma volonté, ma fierté

et mon honneur : **Ma Mère**

A celui qui a consacré toute sa vie pour me guider et m'assister : **Mon Père**

Je souhaite qu'ils trouvent à travers ce mémoire le faible témoignage de leurs efforts et de leurs sacrifices

A celle qui me tienne compagnie ma sœur adorable Hanane

A mes meilleurs frères : khaled , Yacine ,Said

A ma très chère sœur Samia et son marie karim

Qui m'ont encouragé moralement et matériellement

A mon binôme djernine thiziri ainsi tout sa famille

A tous mes amies et proches

En témoignage de mes sentiments les meilleurs, qu'ils trouvent dans ce travail les expressions de mon dévouement et mon attachement infini.

SABRINA

Dédicace

Avec un cœur plein d'amour et de fierté je dédie ce travail à la perle la plus chère, le symbole de tendresse ma mère.

À mon père, la base de toute ma carrière, le plus cher qui existe sur terre.

À mes très chers frères : jugurtha, khoudir

À la mémoire de ma grand-mère maternel.

À mon grand père maternel que dieu le garde pour nous.

À Mes cheres amies : Karima, Tinhinane, Nawel.

À ceuse qui m'ont encouragée et soutenu dans les moments durs.

Sans oublier mon binôme Brahmi Sabrina ainsi qu'à toute sa famille.

Thiziri

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Mes remerciements vont aussi à ma promotrice Mme HACHEMAOUI AZIZA, pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger, et pour m'avoir permis de bénéficier de ses conseils éclairés tout au long du développement de mon travail.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du laboratoire de Cevital de Bejaia en particulier Mr KHELLAF ALIANE , Mr KRIM SALEM , je n'omettrais pas de remercier le directeur de l'entreprise m'avoir ouvert les portes de son entreprise afin de pouvoir finaliser mon travail

Je remercie les membres du jury, d'avoir accepté d'évaluer mon travail,

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail

Liste des abréviations

AGL	Acides gras libres
ppm	Partie par million
UV	ultraviolet
PLA1	Phospholipase A1

Liste des figures		
Chapitre I : Synthèse bibliographique		
Figure I.1	Photographies du soja A : plante, B : gousse verte, C : graines	9
Figure I.2	Schéma du procédé général de l'extraction de l'huile brute	11
Chapitre II : Raffinage des huiles végétales		
Figure II.1	Schéma représentatif de l'étape de neutralisation	19
Figure II.2	Schéma représentatif de l'étape de décoloration	20
Figure II.3	Schéma représentatif de l'étape de désodorisation	21
Figure II.4	Procédés du raffinage enzymatique	24
Figure II.5	Les sites d'action des différents types de phospholipases	25
Figure II.6	Mode d'action de lecitase Ultra (PLA1)	26
Chapitre III : Matériels et méthodes		
Figure III.1	Colorimètre Lovibond	30
Figure III.2	Appareil de spectrophotomètre UV-Visible	37
Figure III.3	Dispositif de dégommage enzymatique de l'huile de soja à l'échelle laboratoire	39
Chapitre IV : résultats et discussion		
Figure IV.1	L'évolution de la couleur lors du raffinage chimique et enzymatique d'huile de soja	42
Figure IV.2	L'évolution de la chlorophylle lors du raffinage chimique et enzymatique d'huile de soja	43
Figure IV.3	Suivi de l'acidité pour l'huile de soja à des différentes étapes du raffinage chimique et enzymatique	44
Figure IV.4	La teneur en phosphore de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique	45

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1	Classification des corps gras selon leur origine	3
Tableau I.2	Structures et nomenclatures de quelques acides gras	5
Tableau I.3	Point de fusion et point d'ébullition de quelques acides gras	6
Tableau I.4	Composition de l'huile de soja en acide gras	12
Tableau I.5	Composition en insaponifiable de l'huile de soja	13
Tableau I.6	Principes constantes physico-chimiques de l'huile de soja	14

Chapitre II : Raffinage des huiles végétales

Tableau II.1	Constituants indésirables dans les huiles (brute) éliminés au cours du raffinage	16
Tableau II.2	Avantages et inconvénients du raffinage chimique	22
Tableau II.3	Avantages et inconvénients du raffinage enzymatique	26
Tableau II.4	Caractérisation des deux types de raffinages	27

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1	Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile brute de soja	40
Tableau IV.2	Evolution de l'humidité au cours du raffinage chimique et enzymatique	41

Sommaire

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

Chapitre I Aperçue générale sur les corps et le soja

I. Généralités sur les corps gras

I.1. Définition	3
I.2. Classification	3
I. 2.1. Selon l'origine	3
I.2.2.Selon la consistance à température ambiante	4
I.2.3.Selon la composition	4
I.3.composition des corps gras	4
I.3.1. Composition de la fraction saponifiable	4
I.4.Propriétés physico-chimiques des corps gras	6
I.4.1 .Propriétés physiques	6
I.4.2. Propriétés chimiques.....	7
I.6.2. Rôle des corps gras	8
I.2.Etude descriptive de soja	
I.2.1.Plante et graine de soja	8
I.2.2. Obtention de l'huile de soja à partir des graines oléagineuses	9
I.2.2. Huile de soja	
I.2.2.1.Définition	12
I.2.2.2.Compositions de l'huile de soja en acides gras.....	12
I.2.2.3.Composition de l'huile de soja en phosphatides.....	12
I.2.2.4.Composition de l'huile de soja en insaponifiable	13
I.2.2.5.Principales constantes physico-chimique de l'huile de soja	13
I.2.2.6.Les valeurs nutritionnelles de l'huile de soja	14

Chapitre II : raffinage des huiles végétales

II.1. Définition.....	15
II.2. But de raffinage.....	15
II.3.Constituants éliminés au cours du raffinage	15

II.4. Différents procédés de raffinage.....	16
II.4.1. Procédé de raffinage chimique.....	17
II.4.1.1. démucilagination (dégommage)	17
II.4.1.2. Neutralisation	18
II.4.1.3. Lavage.....	19
II.4.1.4. Séchage.....	19
II.4.1.5. Décoloration.....	19
II.4.1.6. Désodorisation.....	20
II.4.2.7. Avantages et inconvénients du raffinage chimique.....	22
II.4.2. Dégommage enzymatique (raffinage enzymatique.....	22
II.4.2.1. Définition	22
II.4.2.2. Objectif	23
II.4.2.3. Principe.....	23
II.4.2.4. Différents type de phospholipases	25
II.4.2.5. Mode d'action de l'enzyme Lecitase Ultra.....	26
II.4.2.6. Avantages et inconvénients du raffinage enzymatique.....	26
II.5. Comparaison du raffinage chimique et enzymatique.....	27

Chapitre III Matériels et Méthodes

III.1. Echantillonnage.....	29
III.2. Méthodes d'analyses physico-chimique.....	29
III.2.1. Analyses physiques	29
III.2.2. Analyses chimiques	32
III.3. Réalisation du dégomme enzymatique à l'échelle laboratoire.....	38

Chapitre V Résultats et interprétations

V.1. Analyses physico-chimique de l'huile brute de soja.....	40
--	----

V.2. Suivi de l'évolution de l'humidité de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique.....	41
V.3. Suivi de l'évolution de la couleur de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique.....	41
V.4. Suivi de l'évolution du taux de la chlorophylle de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique.....	43
V.5 Suivi de l'évolution de l'acidité de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique.....	44
V.6. Suivi de l'évolution de la teneur en phosphore au cours de raffinage chimique et enzymatique.....	44
V.7.Conclusion.....	46

Références bibliographiques

L'équilibre alimentaire est un facteur important, assurant à l'organisme un développement optimal et l'intégrité de l'ensemble de ses fonctions en couvrant ses différents besoins quantitatifs et qualitatifs. Les corps gras jouent un rôle important dans la vie nutritive et énergétique (ils constituent une source importante d'énergie avec un apport moyen de 9 Kcal/g de lipides, d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles), et un rôle organoleptique par leur contribution à la texture et à la stabilité des aliments ainsi que par leurs emplois culinaires [1].

Les huiles végétales brutes contiennent un certain nombre de constituants mineurs et même de contaminants qu'il faut éliminer (acide gras libre, cires, pigment, trace métalliques...). Une technologie récente appelée « raffinage » a été mise en œuvre afin de fournir au consommateur un produit d'aspect engageant, au goût neutre et résistant à l'oxydation [2].

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui servent à transformer l'huile brute en un produit comestible en éliminant les impuretés qui la rendent impropre à la consommation en l'état. Les procédés de raffinage des huiles alimentaires ont pour objectif principale de retirer les impuretés (acides gras libres, matières en suspension, cire, pigments, traces de pesticides et d'oligométaux, etc.) qui nuisent à la qualité de l'huile (goût, odeur, apparence, stabilité) sans pour autant altérer les triglycérides et avec une perte aussi minime que possible.

L'huile de soja est considérée comme étant une huile de table la plus consommée à travers le monde. Elle provient de l'extraction de la fève de soja, une plante légumineuse. Les principaux pays producteurs d'huile de soja sont les Etats-Unis, le Japon et la Chine. Ce dernier est le premier à planter le soja [3]. L'huile de soja contient un fort taux d'acides gras polyinsaturés, d'acides linoléiques et oléoléniques qui sont indispensables à l'organisme humain. Par ailleurs, l'huile de soja contient des acides gras saturés, monoinsaturés, vitamine E, minéraux.....etc [4].

L'objectif de notre travail est d'effectuer une étude comparative entre deux procédés de raffinage de l'huile de soja à savoir le raffinage chimique et enzymatique, en évaluant certains paramètres physico-chimiques à travers les différentes étapes de raffinage. Ce travail a été réalisé au niveau du complexe CEVITAL.

Notre mémoire est subdivisée en deux parties ; dans la première partie, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les corps gras, le soja et le procédé de raffinage chimique et enzymatique. La seconde partie du mémoire est consacrée à la partie pratique dans laquelle, nous présenterons les principes et les modes opératoires des différentes analyses physico-

chimiques effectuées ainsi que les résultats obtenues. Enfin nous présenterons les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

I.1.Généralités sur les corps gras

I.1.Définition

Les corps gras sont des composés organiques. Ils sont constitués en général d'acides gras condensés avec des alcools ou des amines [5].

Ils sont « apparents » comme dans le beurre et les huiles végétales ou « dissimulés » comme dans le lait, la viande ou les œufs [6].

Leur extraction se fait à partir des matières premières suivantes :

- ✓ **Tissus adipeux animaux** : suifs (graisses de ruminants), graisses d'oie et saindoux(graisse de porc fondue)...etc.
- ✓ **Graines oléagineuses** : arachides, tournesol, colza, soja, noisettes, pistaches, sésame...etc.
- ✓ **Germes de graines de céréales** : maïs, blé.
- ✓ **Pulpe de fruits oléagineux** : pulpe de fruit du palmier (huile de palme), noix de coco(huile de coprah), pulpe des olives (huile d'olive)...etc.
- ✓ **Lait** : crème et beurre.

I.2.Classification

I.2.1. Selon l'origine

Tableau I.1 : Classification des corps gras selon leur origine.

Origine	Végétale		Animale	Mixte
	Pulpes de fruits ou graines d'oléagineux		Tissus adipeux, graisses sous-cutanées et d'organes	Huiles végétales hydrogénées, graisses de poissons ou animales
Consistance	Huiles fluides	Huiles concertes	Matières grasses concertes	Matières grasses concertes
Exemples	Tournesol Colza Soja	Palmiste palme Coprah	Beurre Saindoux Graisses : de bœuf de rognons d'oie	Margarines courantes Shortenings divers ou produits blancs

I.2.2. Selon la composition

La classification la plus utilisée est la suivante :

- ✓ Corps gras saponifiable : formés à base d'acides gras saturés, acides insaturés, des lipides simples (glycérides, cérides, stérides) et les lipides complexes (phospholipides ou les phosphatides ...).
- ✓ Corps gras insaponifiables : il comprend, suivant la nature de l'échantillon, du cholestérol, des hydrocarbures, des cires, des pigments (carotènes, chlorophylles..) et des vitamines liposolubles.

I.3. Composition des corps gras

I.3.1. Composition de la fraction saponifiable

I.3.1.1. Les acides gras

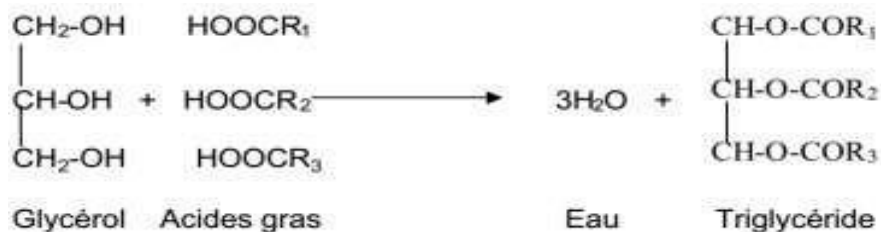
Les acides gras sont les principaux composés des huiles et des graisses alimentaires. Ils sont constitués exclusivement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, de formule générale $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$. Ils peuvent être des acides gras saturés (comme l'acide palmitique $\text{C}_{16} : 0$, et l'acide stéarique $\text{C}_{18} : 0$) ou des acides gras insaturés (comme l'acide oléique, $\text{C}_{18} : 1$, l'acide linoléique $\text{C}_{18} : 2$ et l'acide linoléique $\text{C}_{18} : 3$) [7-8].

Tableau I.2 : Structures et nomenclatures de quelques acides gras.

Nombre de carbone	Nom commun	Dénomination biologique	Nom chimique	Structure
12	Acide laurique	$\text{C}_{12} : 0$	Acide Dodécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
16	Acide palmitique	$\text{C}_{16} : 0$	Acide Hétéradécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
20	Acide arachidique	$\text{C}_{20} : 0$	Acide Eicosanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$
18	Acide oléique	$\text{C}_{18} : 1\omega 9$	Acide cis 9octadécénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
18	Acide linoléique	$\text{C}_{18} : 2\omega 6$	Acide cis 9,12octadécadiénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
20	Acide arachidonique	$\text{C}_{20} : 4\omega 6$	Acide cis 5, 8, 11,14eicosatétraénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$

I.3.1.2. Les triglycérides

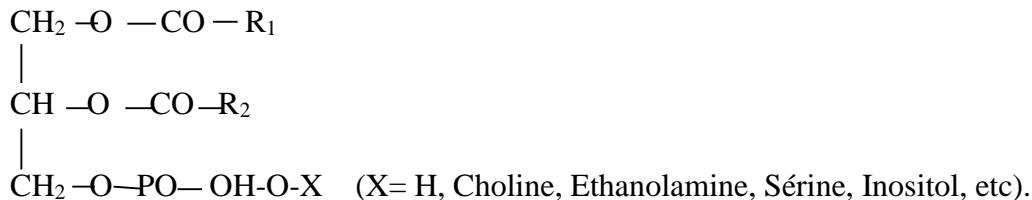
Ces molécules résultent de l'estérification d'une molécule de glycérol par trois molécules d'acides gras. Si les trois molécules sont identiques, le triglycéride formé est homogène. Les triglycérides hétérogènes contiennent deux ou trois acides gras différents [8].



I.3.1.3. Phosphatides ou phospholipides

Les phosphatides ou phospholipides sont représentés par plusieurs classes de composés entrent les acides gras, le glycérol, l'acide phosphorique, et de certains cas, des bases alcooliques azotées ou des acides aminés. Certains phosphatides sont de bons agents émulsifiants.

La formule chimique générale des phosphatides est la suivante:



. I.4. Propriétés physico-chimiques des corps gras

I.4.1. Propriétés physiques

I.4.1.1. Densité

Les acides gras ont une densité inférieure à celle de l'eau (densité de référence), ce qui explique pourquoi l'huile remonte à la surface de l'eau ou du vinaigre quand l'émulsion n'est pas stabilisée [9].

I.4.1.2. Solubilité

Les acides gras sont très peu solubles dans l'eau. Plus la chaîne est longue plus la solubilité est faible. De même, la solubilité est d'autant plus faible que le nombre des doubles liaisons est élevé [10].

I.4.1.3. Point de fusion

Le point de fusion des acides gras est d'autant plus élevé que la chaîne aliphatique est longue. La présence de doubles liaisons abaisse le point de fusion pour un même nombre de carbone [11].

I.4.1.4. Point d'ébullition

Le point d'ébullition augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, les doubles liaisons influencent peu [12]. Le point de fusion et le point d'ébullition de quelques acides gras sont donnés dans le Tableau I.3.

Tableau I.3: Point de fusion et point d'ébullition de quelques acides gras [12].

Symbole	Nom	Point de fusion	Point d'ébullition
C ₁₄ : 0	Acide myristique	+ 53,9 °C	127 °C
C ₁₆ : 0	Acide palmitique	+ 63,1 °C	148 °C
C ₁₈ : 0	Acide stéarique	+ 69,6 °C	166 °C
C ₁₈ : 1	Acide oléique	+13,4 °C	165 °C
C ₁₈ : 2	Acide linoléique	- 5,0 °C	164 °C
C ₁₈ : 3	Acide linoléique	- 11,0 °C	163 °C

I.4.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des corps gras dépendent de celles des glycérides qui dépendent aussi de celles des acides gras constituant. Les propriétés dues aux fonctions esters sont:

I.4.2.1. L'oxydation

Les substrats de ces réactions sont principalement les acides gras insaturés, libre, ils s'oxydent plus vite lorsqu'ils font partie des molécules triglycérides ou phospholipides mais surtout le degré d'insaturation qui influence la vitesse d'oxydation. Les acides gras saturés ne s'oxydent qu'à des températures $T > 60^{\circ}\text{C}$, tandis que les acides gras polyinsaturés s'oxyde même pendant l'entreposage.

La durée de conservation de plusieurs aliments est limitée par les composés volatils, d'odeurs désagréables qui se forment lors de l'oxydation. Les huiles et graisses prennent un mauvais goût en présence de l'air, l'humidité, et la chaleur favorise la transformation.

I.4.2.2.L'hydrogénation

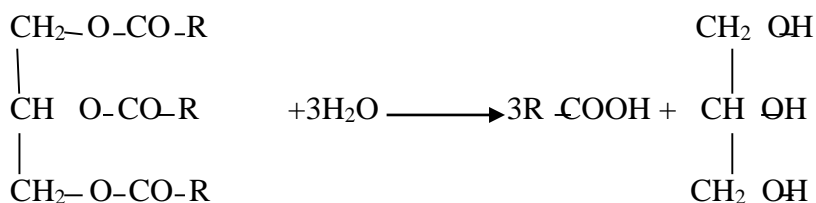
On a la possibilité de saturer les constituants éthyléniques des huiles, des végétaux et des graisses et ça à une température convenable et en présence du nickel.

I.4.2.3.Polymérisation

Les huiles subissent des réactions de polymérisations par action de la chaleur.

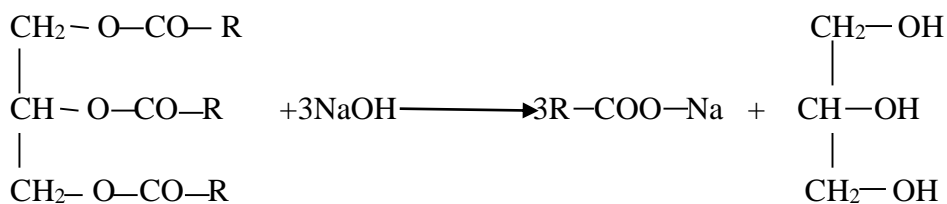
I.4.2.4.L'hydrolyse

Par l'action de l'eau, les triglycérides s'hydrolysent pour former le glycérol et les acides gras, cette réaction est accélérée par l'augmentation de la température et de la pression en présence d'un catalyseur.



I.4.2.5.Saponification

La réaction de saponification se base sur l'action d'un corps gras sur l'eau pour donner du glycérol et un acide gras par suite d'action de l'acide gras, sur une base forte donne du savon.



I.4.2.6.L'interestérification

Les groupements acyles des triglycérides peuvent s'échanger les uns avec les autres, selon deux modes, soit à l'intérieur d'un même triglycéride (mode intramoléculaire), soit entre triglycérides différents (mode intermoléculaire).

I.5 Rôle des corps gras

- Rôle énergétique: il est très important puisque, parmi les nutriments, ce sont des lipides qui ont le plus fort rendement calorique
- Rôle de vecteur : les corps gras peuvent jouer le rôle de transporteur de nombreux composés liposoluble comme les antioxydants, les vitamines.
- Rôle technologique : les corps gras sont des agents structurant des aliments riches en graisse, comme la mayonnaise.

I.2. Etude descriptive de soja

I.2.1.Plante et graine de Soja

I.2.1.1.La plante

Le soja appartient à la famille des légumineuses, telle que le haricot, l'arachide. C'est une plante qui est annuelle, herbacée, dressée, et qui peut atteindre une hauteur de 1,5 m. La gousse est droite ou légèrement courbée, d'une longueur de deux à sept centimètres. Elle est formée par les deux moitiés du carpelle, soudées le long de leurs bords dorsal et ventral [13].

I.2.1.2.La graine

La graine de soja se compose de 4 éléments : Graine entière, Enveloppe et le germe. La qualité des protéines est idéale en termes de profil d'acides aminés et de digestibilité.

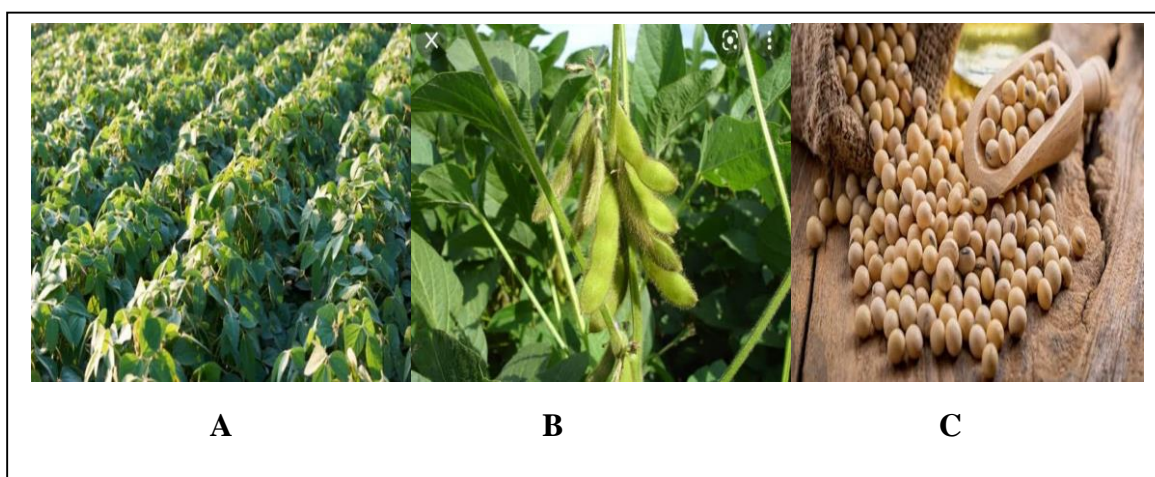


Figure I.1.: Photographies du soja A : plante, B : Gousse verte, C : Graines

Les graines de soja constituent une excellente source de protéines de haute valeur nutritive et d'acide aminés. De plus le soja contient presque 20% en masse de lipides avec l'huile de soja, Elles contiennent en moyenne [14-15] :

- 40% de protéines ;
- 20% lipides ;
- 35% de glucides dont 20% de fibres ;
- 5% de minéraux et vitamines.

I.2.2. Obtention de l'huile de soja à partir des graines oléagineuses

L'ensemble des traitements d'obtention de l'huile à partir des graines est dénommé « la trituration ». La trituration comprend les étapes successives suivantes :

I.2.2.1.Séchage

Une humidité de 8% est en général la valeur maximale admise pour la plupart des graines. Signalant quelques particularités. Pour le soja, on sèche au niveau de 10%., pour le tournesol et le colza, la graine est séchée à 5-6% avant décortilage.

I.2.2.2.Décortilage

Les graines sont, lorsque cela est nécessaire, décortiquées. On sépare ainsi coques et amandes par une série d'opérations mécaniques. L'intérêt de cette opération est double :

- ✓ Eliminer les matières sans valeur, pour l'alimentation animale
- ✓ Faciliter les traitements ultérieurs.

I.2.2.3.Nettoyage

Les graines décortiquées (arachide, tournesol) ou celles que l'on traite non décortiquées (colza, soja) sont nettoyées par tamisage, ventilation et passage sur des électro-aimants.

I.2.2.4.Broyage-laminage

Cette opération a pour but de réduire les graines entières en des fractions de granulométrie optimale. Elle s'effectue sur des broyeurs lamineurs à cylindre lisse ou cannelés.

I.2.2.5.Cuisson

Cette opération assure la préparation de la pâte en vue d'en faciliter la sortie de l'huile. En plus ce traitement thermique (90 à 100°C) favorise la destruction de certaines substances thermolabiles qui sont dans la graine et nuisent à la qualité de l'huile et du tourteau.

Les objectifs du traitement thermique sont multiples :

- ✓ Régler l'humidité des graines (entre 3 et 5%).
- ✓ Accroître la plasticité des graines ;
- ✓ Augmenter la fluidité de l'huile ;
- ✓ Coaguler les fractions protéiques ;
- ✓ Désactiver les enzymes (mayrosinase) ;
- ✓ Détruire les microorganismes pathogènes (salmonelles) et les substances toxiques.

I.2.2.6.Pression ou pressage

Cette pression qui s'effectue dans des presses à vide, en continu, permet de séparer d'une part l'huile, et d'autre part un résidu solide ou tourteau.

I.2.2.7.Extraction par solvant

Le tourteau gras contient encore de 10 à 25% d'huile. Il est économiquement indispensable de récupérer cette huile afin d'avoir un tourteau aussi bien déshuilé que possible. Après cette extraction, l'huile doit être débarrassée des dernières traces de solvant puis mélangée à l'huile de pression issue des presses [16].

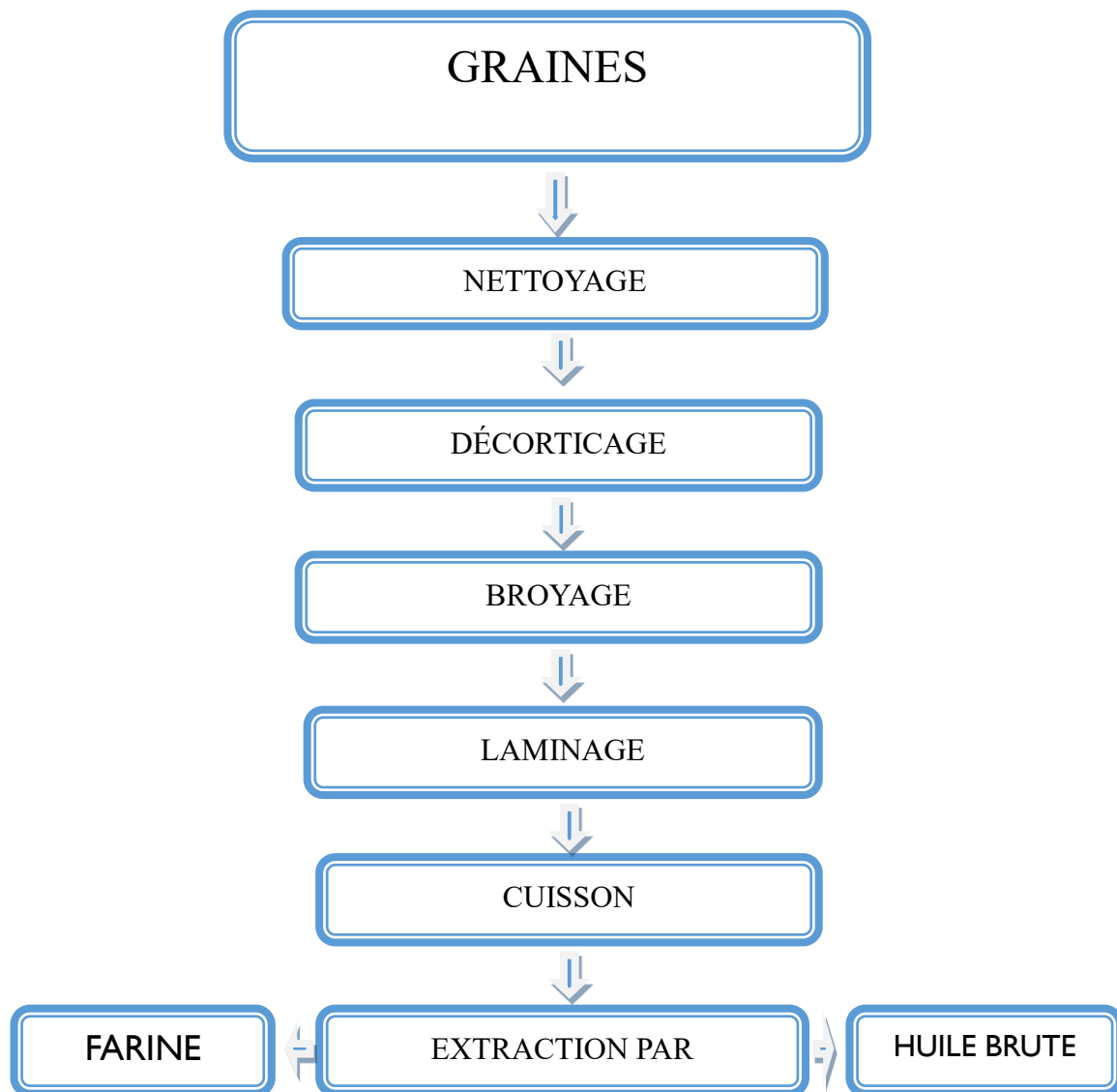


Figure I.2. : Schéma du procédé général de l'extraction de l'huile brute

I.2.2. Huile de soja

I.2.2.1. Définition

L'huile de soja est fluide et d'un 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. [17]

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 ce qui ne peut la tolérer .

I.2.2.2.Compositions de l'huile de soja en acides gras

La composition de l'huile de soja en acides gras est donnée dans le tableau suivant.

Tableau I.4. : Composition de l'huile de soja en acide gras [18].

Acides gras	symbole	% acide gras totaux
Acide palmitique	C ₁₆ :0	11
Acide stéarique	C ₁₈ :0	4
Acide oléique	C ₁₈ :1	25
Acide linoléique	C ₁₈ :2	8
Acide arachidique	C ₂₀ :1	< 1.2
Acide gadoléique	C ₂₀ :1	<0.4
Acide béhénique	C ₂₂ :0	<0.5

I.2.2.3.Composition de l'huile de soja en phosphatides

L'huile de soja est composée principalement de 60% de phosphatides hydratables(en particulier 30% de phosphatidylcholine et 30% de phosphatidyléthanolamine) et de 40% de phosphatides non hydratables (sels de calcium et de magnésium des acides phosphatidiques et des phosphatidylinositol) [17].

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 [19].

I.2.2.4.Composition de l'huile de soja en insaponifiable

La partie insaponifiable de l'huile de soja représente 1,6% dans l'huile brute et 0,6 à 0,7% dans l'huile raffinée. Elle se compose essentiellement de stérols et de tocophérols. Tableau I.2. représente l'insaponifiable de l'huile de soja [20].

Tableau I.5. : Composition en insaponifiable de l'huile de soja

Insaponifiable : 0,5 -1,6%	
Stérols (mg/100g de corps gras)	250 - 418
Tocophérols (mg/100g de corps gras)	80 - 167
Hydrocarbures (mg/100g de corps gras)	/
Composition de stérols (% des stérols totaux)	
Cholestérol	<1.0
Brassicastérol	/
Campastérol	19-23
Stigmastérol	17-19
β Sitostérol	47-59
Δ 5 Avénastérol	2-4
Δ 7 Stigmastérol	1-3
Δ 7 Avénastérol	1-2
Ergostérol	<3
Composition des tocophérols (% des tocophérols totaux)	
Alpha tocophérols	5-10
Beta tocophérols	2-3
Gamma tocophérols	44-60
Delta tocophérols	30-43

I.2.2.5.Principales constantes physico-chimique de l'huile de soja

L'huile du soja possède certaines propriétés physico-chimiques qui sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau I.6. : Principales constantes physico-chimiques de l'huile de soja [20].

Caractéristique	Normes
Densité relative (20°C /eau à 20°C)	0,919-0,925
Indice de réfraction à 20°C.	1,466- 1,470
Indice d'iode (g d'iode/100g huile).	120- 143
Indice de saponification (mg d'iode/100g huile).	189- 195
Insaponifiable	Au maximum 15 g/Kg

I.2.2.6. Les valeurs nutritionnelles de l'huile de soja

L'huile de soja est une huile 100 % végétale, riche en acides gras essentiels et pauvres en cholestérol. C'est une huile de table excellente par sa teneur en acide linoléique qui la rend fragile à la chaleur. C'est une bonne source de vitamines, elle est naturellement protégée à l'oxydation par la vitamine E qu'elle contient [21].

II.1. Définition

Le raffinage des huiles végétales est une technologie récente, il a longtemps été considéré comme étant une neutralisation alcaline de l'acidité des huiles. Cependant, au fil de temps, cette définition s'est élargie à tous les procédés de traitement post-extraction des huiles, effectués dans des installations dites, raffineries [22].

En effet, les huiles extraites sont rarement utilisables à l'état brute (tel que l'huile de soja), exception faite pour les huiles de pression é froid : huile d'olive et l'huile de noix [23].

Le procédé de raffinage met donc en œuvre une série d'étapes de transformation physique ou chimique destinées à garantir au consommateur un produit d'aspect engageant, neutre de goût, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ses substance toxiques ou nocives [24].

II.2. But de raffinage

Le procédé de raffinage, consiste en une purification complète de l'huile brute des composés qui ont une influence négative sur sa qualité, stabilité et conservation. Il permet en outre d'assurer un haut et constant niveau de qualité ainsi que de préparer une huile qui puisse se prêter à des traitements de modification tels que : l'hydrogénation ou l'inter estérification, et cela en éliminant certains catalyseurs parasites de ces réaction [25].

Durant le procédé de raffinage, 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 [26].

II.3. Constituants éliminés au cours du raffinage

L'huile brute contient divers impuretés. Nous détaillons dans le tableau II.1, la nature de ces composés indésirable, leurs origines ainsi que les inconvénients de leurs présences.

Tableau II.1 : Constituants indésirables dans les huiles (brutes) éliminés au cours du raffinage [27].

Nature des constituants	Origine	Inconvénients de leur présence
Acides gras libre	Constituants naturels libéré par hydrolyse	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilité organoleptique et saveur indésirable • Catalyseur productrice de Glycérides partiels et Autre AGL
Phospholipides	Constituants naturels	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilité organoleptique • Aspect trouble • Dépôt et brunissement à chaud
Pigments	Constituants naturels	<ul style="list-style-type: none"> • Couleur • Instabilité organoleptique
Métaux (cuivre, fer...)	Constituants naturels Contamination	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseurs d'oxydation
Hydrocarbures Métaux lourds <Mycotoxines>	Contamination	<ul style="list-style-type: none"> • Risques sur la santé
Eau	Constituants naturels	<ul style="list-style-type: none"> • catalyseur des réactions d'hydrolyse enzymatique
Aldéhydes et cétones	Constituants naturels	<ul style="list-style-type: none"> • Odeur et gout

II.4. Différents procédés de raffinage

Le raffinage de l'huile brute de soja peut être effectué en suivant l'un des deux principaux procédés de raffinage à savoir physique ou chimique. Le choix du procédé à adopter est en fonction du type d'huile à traiter, de sa qualité et de l'objectif visé. Ces deux procédés différent

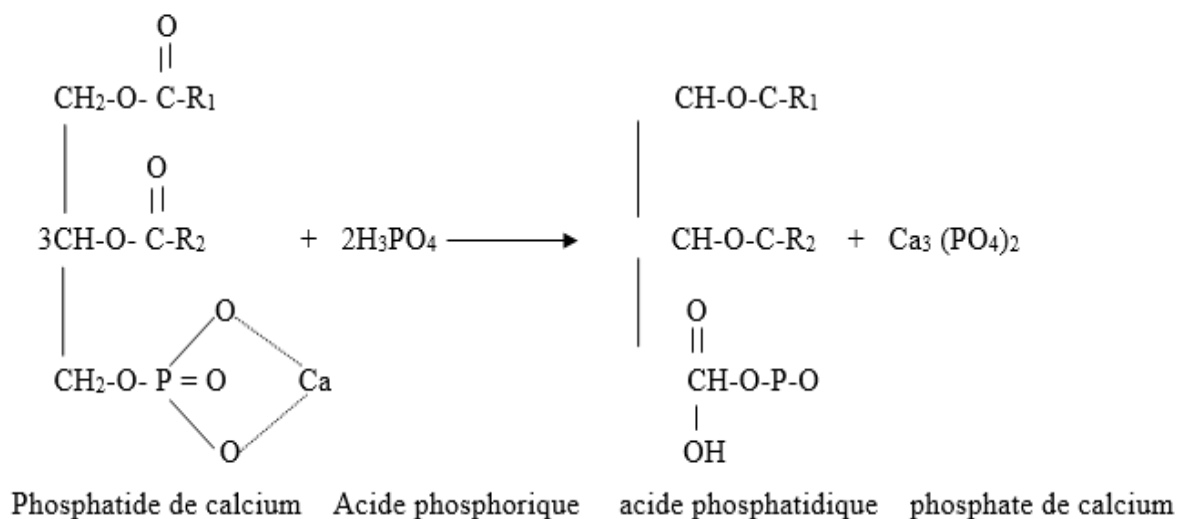
l'un de l'autre du point de vue du type et performance de l'étape de neutralisation. Dans le cas du raffinage physique, l'huile est débarrassée des acides gras libre (AGL) par de la vapeur d'eau chaude, on parlera dans ce cas de distillation neutralisante. Le procédé de raffinage chimique, met en œuvre, quant à lui, des solutions alcalines pour les neutraliser [28]. Une autre méthode de traitement des huiles brutes de soja, utilisant des enzymes (des phospholipases), et dérivée du procédé physique, a vu le jour et présente plusieurs avantages que nous décrirons plus loin.

II.4.1. Procédé de raffinage chimique

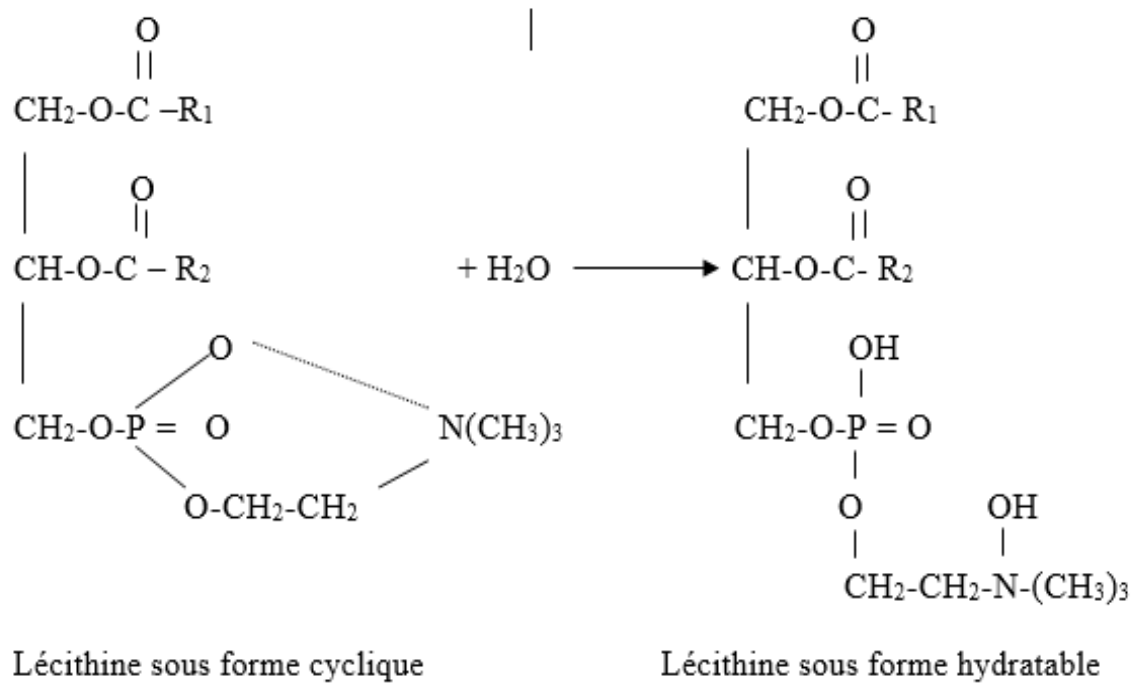
II.4.1.1. démucilagination (dégommage)

La démucilagination est la première étape de raffinage, elle permet d'éliminer les phospholipides hydratés ou non hydratés. En présence de ces composés, les étapes ultérieures du raffinage seront moins performantes, voire impossibles. En effet, une huile raffinée mal débarrassée de ses phospholipides s'acidifie, s'oxyde et développe rapidement un goût désagréable. De plus, une élimination incomplète des composés phosphorés peut avoir pour conséquence de créer un certain nombre de difficultés dans les étapes ultérieures de raffinage (désactivation des terres décolorantes, colmatage des filtres, inhibition de la décoloration thermique et de la désodorisation) [29].

➤ **La réaction avec les phosphatides non hydratés :**



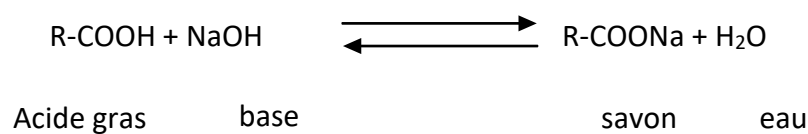
➤ La réaction avec les phosphatides hydratables :



II.4.1.2. 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 que l'on sépare ensuite par centrifugation en même temps que les autres impuretés [30]. La soude joue également un rôle de décoloration partielle [31]. L'huile est portée à 80-90°C puis agitée avec la soude (NaOH). Les acides gras libres responsables de l'acidité et l'oxydabilité de l'huile, passent dans la phase aqueuse sous forme de savons, et sont éliminés lors de la centrifugation qui suit. D'autres impuretés (phospholipides résiduels, une partie des colorants) sont enlevées également avec la partie aqueuse alcaline. La réaction de neutralisation s'exprime comme suit :



Les paramètres à vérifier lors de cette étape sont :

- Température
- Concentration des produits chimiques
- Séparation
- Temps de maturation
- Précision du dosage

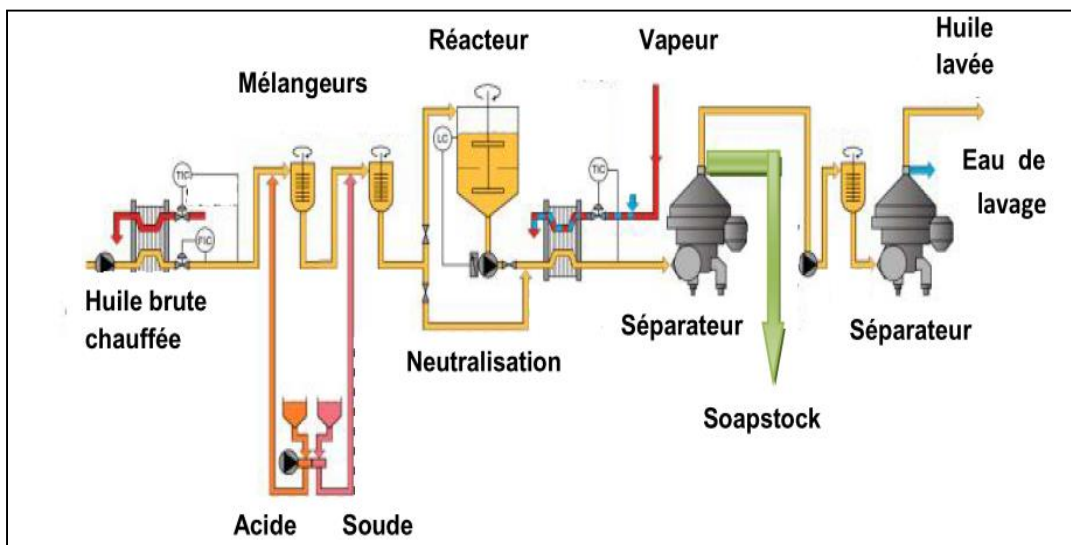


Figure II.1 : Schéma représentatif de l'étape de neutralisation

II.4.1.3.Lavage

Le lavage est l'opération qui permet d'éliminer les substances alcalines présentes dans l'huile après la neutralisation (savon et soude en excès) et des traces de métaux et autres impuretés, donc l'huile doit subir un lavage avec de l'eau chaude adoucie à une température inférieure à 95°C ; ensuite à travers un séparateur, l'huile se sépare de l'eau enrichie en savon.

II.4.1.4.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 vertical [32].

II.4.1.5.Décoloration

Cette étape appelée aussi blanchiment a un rôle « nettoyant » essentiel dans la purification

des huiles [33] elle vise à éliminer les pigments colorés : (chlorophylle, beta carotène, xanthophylle) par le phénomène d'adsorption chimique au moyen d'une terre décolorante ou adsorption physique par utilisation du charbon actif. L'huile neutralisée est chauffée à 105°C dans un échangeur tubulaire puis mélangée à cette terre décolorante avant de passer dans un réacteur « décolorateur » travaillant sous vide 50mbar pour être maintenue sous agitation durant 15 à 20 minutes.

Ensuite la terre chargée de pigments de l'huile décolorée est filtrée à travers un filtre avec des pores d'un diamètre suffisant pour empêcher le passage des matières solides. « Filtres de Niagara, filtre a cricket et filtre à poche » afin d'obtenir une huile limpide débarrassée de toutes impuretés solides [34], cette dernière sera envoyée vers le bactampon dont la température est de 95°C.

Les paramètres à vérifier lors de cette étape :

- Température
- Taux de terre décolorante
- Temps de contact
- Précision du dosage et quantité de la terre décolorante.

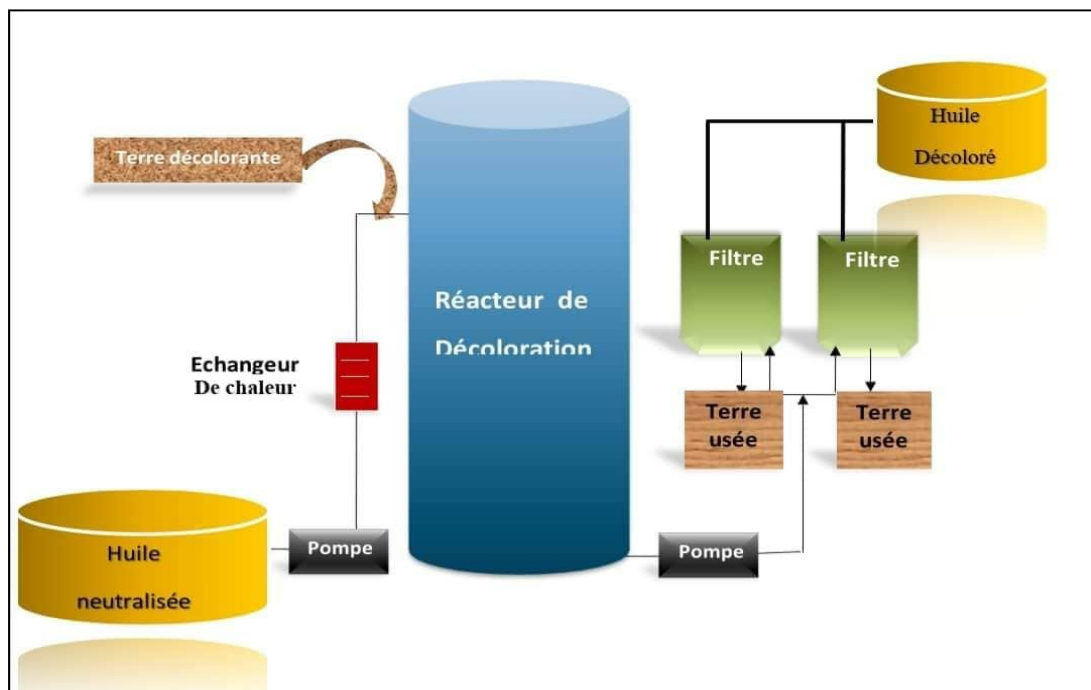


Figure II.2 : Schéma représentatif de l'étape de décoloration

II.4.1.6. Désodorisation

Etant la dernière étape du raffinage elle permet d'éliminer les impuretés qui ont pu échapper aux traitements précédents, tel que : acides gras libres et des autres produits (stérols, tocophérols, hydrocarbures...), mais surtout les substances volatiles odoriférantes (aldéhydes et des cétones) [35]. Cette étape consiste en une injection de la vapeur d'eau sèche dans l'huile sous vide (1.75 bar) à une température de 240°C. L'huile filtrée est pompée vers un échangeur à plaque où elle est préchauffée avec l'huile de sortie du désodoriseur, le chauffage se poursuit dans ce dernier en évaporant au fur et à mesure les substances odoriférantes qui sont les plus volatiles. Les condensats sont refroidis pour obtenir l'huile acidifiée tandis que l'huile finie est filtrée, refroidie, enrichie en vitamines (cas soja) pesée puis stockée sous atmosphère azoté pour éviter l'oxydation.

Paramètres à vérifier lors de cette étape :

- Pression
- Température
- Quantité de vapeur d'injection t
- Temps de séjour

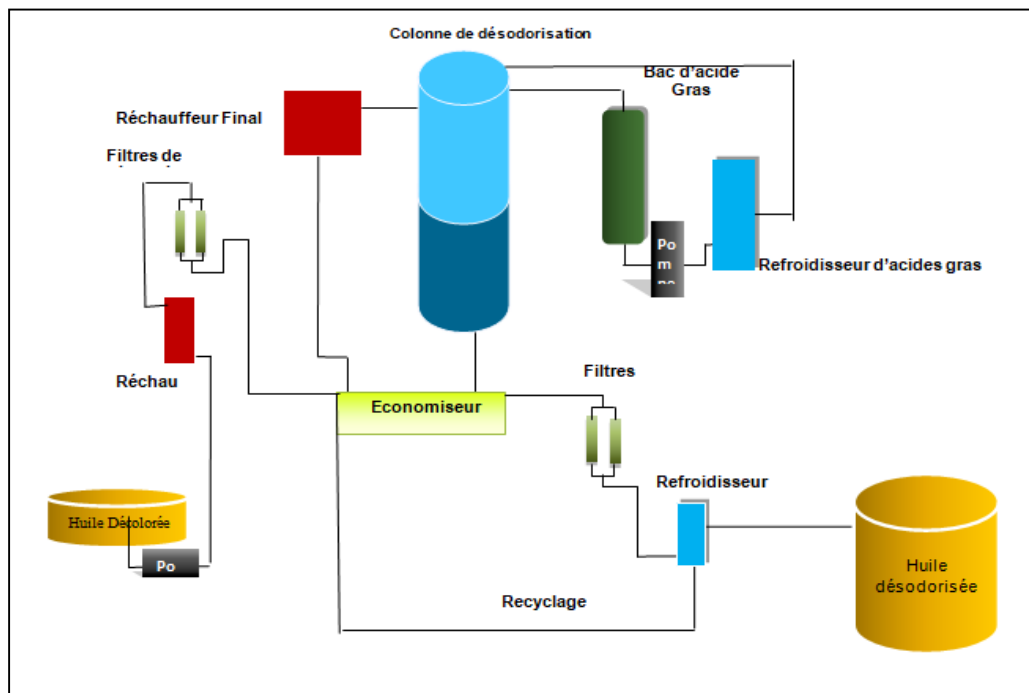


Figure II.3 : Schéma représentatif de l'étape de la désodorisation

II.4.2.7. Avantages et inconvénients du raffinage chimique

Les avantages et les inconvénients du raffinage chimique sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau II.2 : Avantages et inconvénients du raffinage chimique. [36]

Avantages	Inconvénients
-Élimination totale des substances indésirables telles que les traces métallique, avec une présence de 2 à 5 ppm/Kg de phosphore	-Une quantité de soude caustique excessive peut causer saponification et des pertes d'huile supplémentaires.
-Permet de raffiner les huiles même si elles ont subi un début de dégradation.	-Le procédé chimique utilise d'importantes quantités de produits chimiques agressives qui peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement.
-La neutralisation à la soude facilite la décoloration et la désodorisation et consomme donc moins de terre décolorante.	-Les eaux de lavages entraînent avec elle une quantité notable d'huile, également dans les pâtes de neutralisation.
-Possibilité de récupérer de l'huile acide à partir de la décomposition des pâtes de neutralisation	-Consommation d'énergie électrique plus importante

II.4.2. Dégommage enzymatique (raffinage enzymatique)

Le dégommage enzymatique est une étape de raffinage enzymatique, il consiste à utiliser une enzyme (phospholipase comme licitasse ultra), durant l'étape de dégommage, qui joue un rôle d'un catalyseur qui favorise la transformation des phospholipides non hydratables en phospholipides hydratables en lyso-phospholipides, insolubles dans l'huile, qui peuvent être éliminés par centrifugation.

II.4.2.1. Définition

Le dégommage enzymatique des huiles végétales, y compris l'huile de soja, est la méthode la plus récente en la matière. Elle constitue une technique adéquate pour le raffinage physique qui requiert de faibles teneurs en phosphore qui ne peuvent être atteintes grâce aux méthodes conventionnelles de déémulsionnement (traitement à l'acide, dégommage à l'eau, super-dégommage, etc.). Cette technique a initialement été développée par la compagnie allemande Lurgi GmbH, elle est également connue sous le nom de procédé Enzymax® [37].

II.4.2.2.Objectif

Le but de ce procédé est de convertir grâce à une phospholipase, les phospholipides non hydratés en une forme hydratée avec pour avantages un accroissement du rendement en huile, des coûts de fabrication réduits ainsi que la diminution des effluents [38].

Le procédé Enzymax peut être subdivisé en quatre principales étapes:

- Ajustement des conditions optimales de réaction de l'enzyme, pH et température.
- Addition de la solution enzymatique.
- Déroulement de la réaction enzymatique.
- Séparation des phospholipides hydratés de l'huile.

Les huiles obtenues à la suite de ce procédé de dégomme poursuivent un raffinage physique. Elles sont ainsi envoyées directement à la section de décoloration sans passer par l'étape de neutralisation. En effet, l'élimination des AGL dans ce cas se fera par distillation sous vide au cours de la désodorisation.

II.4.2.3.Principe

L'huile brute chauffée à 70°C est mélangée avec une solution de l'acide citrique puis refroidie à 45-55°C et mélangée avec une solution de soude caustique.

L'huile contenant le tampon (l'acide citrique / soude caustique) est mélangée avec l'eau 1 à 2% de la quantité de l'enzyme et l'enzyme passent dans un mélangeur puissant, l'importante force de cisaillement de ce mélangeur permet d'obtenir une émulsion mécanique très stable. Au sein de cette émulsion, l'enzyme réagit avec les phospholipides pour les transformer en lyso-phospholipides hydrosolubles.

Une fois la réaction est terminée, après 4 à 6 heures à une température de 45 à 55°C, l'huile est réchauffée à 70°C afin de désactiver l'enzyme puis séparer l'émulsion mécanique par centrifugation et éliminer les mucilages pour produire une huile quasiment exempte de phosphore [39].

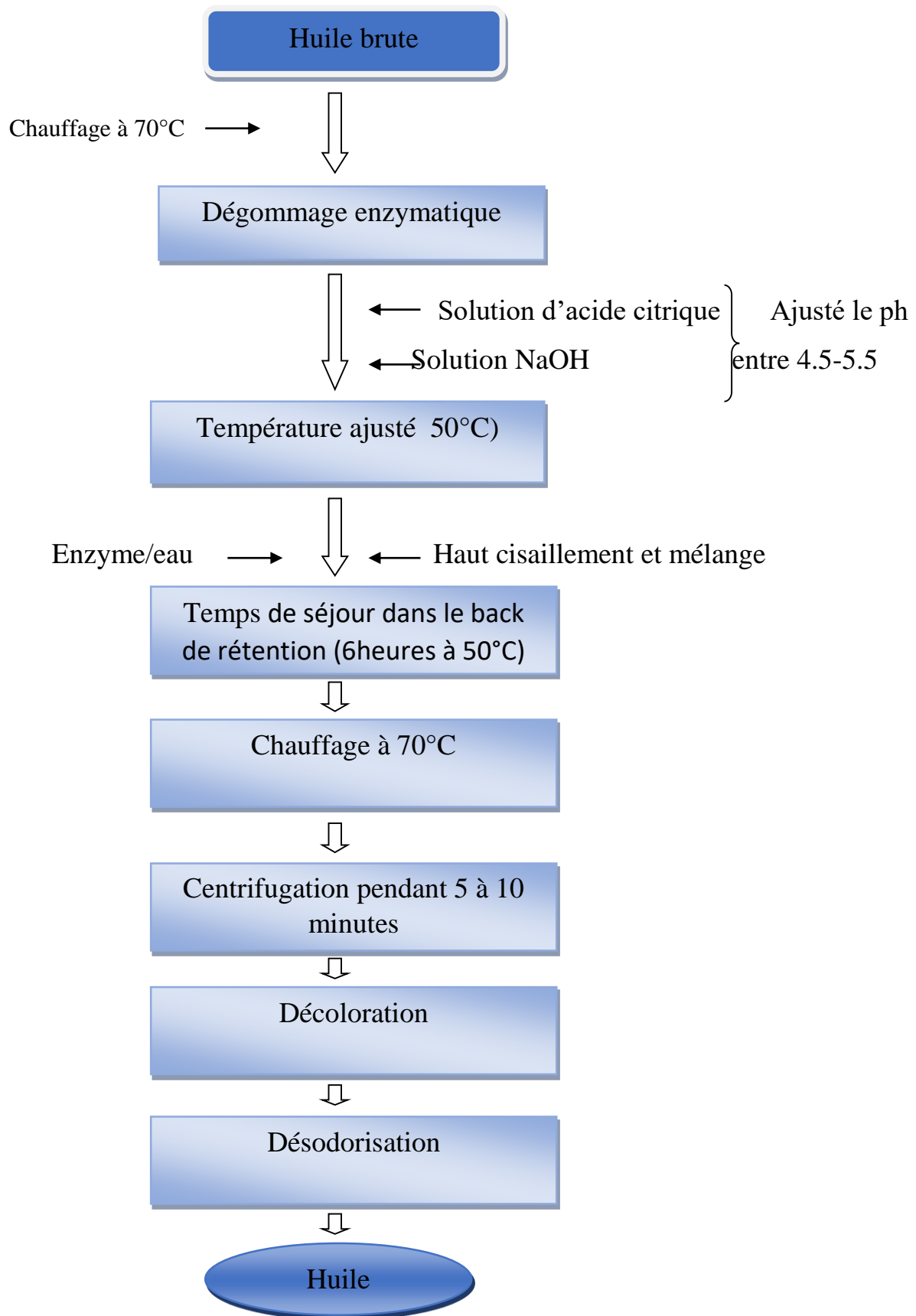


Figure II.4 : Procédé du raffinage enzymatique. [40]

II.4.2.4. Différents type de phospholipases

Selon le site d'action de l'enzyme, on distingue cinq sous-classes de phospholipases : A1, A2, B, C, et D (Figure II.5).

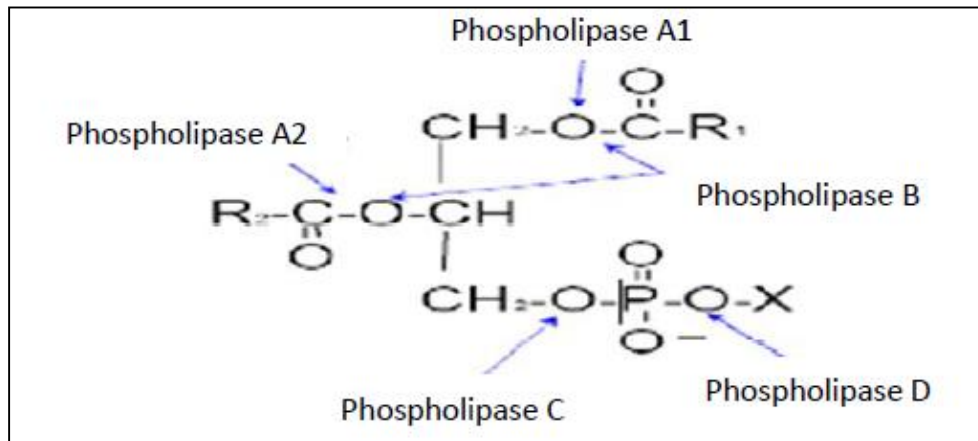


Figure II.5 : Les sites d'action des différents types de phospholipases [41].

X= H, Choline, Ethanolamine, Sérine, Inositol, etc.

Uniquement les phospholipases A1 et A2, sont couramment commercialisées et libèrent un seul acide gras par molécule de lécithine.

La lecitase Ultra est considérée comme étant une phospholipase de troisième génération A1 d'origine microbienne (*Termomyces lanuginosus* / *Fusarium oxysporum*). Elle possède un ester carboxylique hydrolase capable de transformer des phospholipides hydratés et non hydratés en lysophospholipides. Son activité est prédominante sur les phospholipides et négligeable sur les triglycérides.

II.4.2.5. Mode d'action de l'enzyme Lecitase Ultra

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. 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 [42].

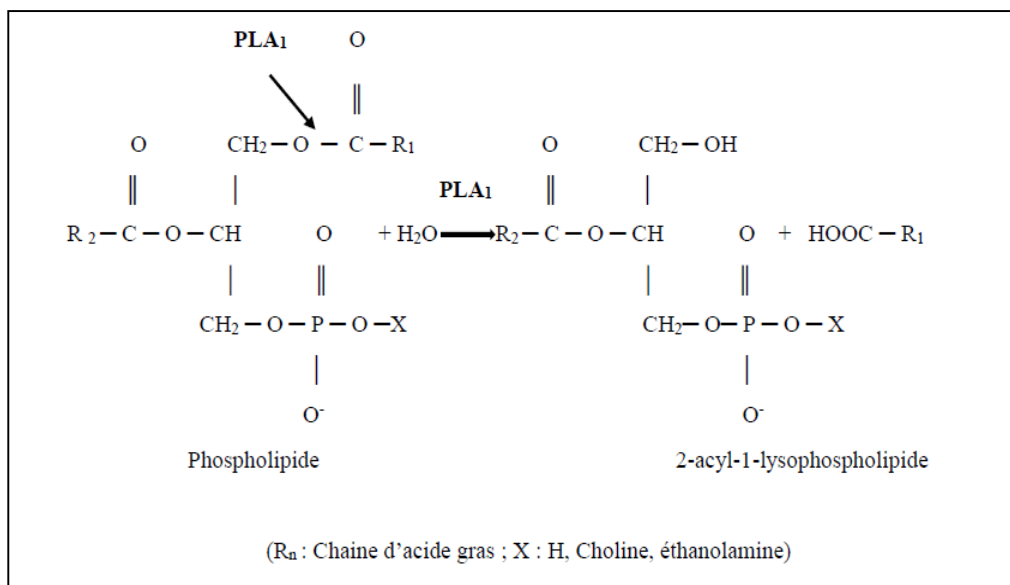


Figure II.6 : Mode d'action de lecitase ultra (PLA1)

II.4.2.6. Avantages et inconvénients du raffinage enzymatique

Tableau II.3 : Avantages et inconvénients du raffinage enzymatique [43].

Avantages	Inconvénients
-Le dégomme enzymatique ne génère pas de pates de neutralisation et permet ainsi d'éviter les pertes d'huile liée à la séparation	-Contrôle et ajustement du pH et de la température
-Bonne stabilité de l'huile finie : teneur quasiment nulle en phosphore.	-Couleur instable, avec des huiles brutes de mauvaise qualité
Consommation moindre de produits chimiques (H3PO4, NAOH).	Manque d'information sur les enzymes qui sont généralement importées des pays étrangers.
-Récupération des quantités d'AGL plus importantes par apport au procédé chimique -Pas de lavage donc pas de traitement des eaux de lavage.	-Plus grandes consommation de terre décolorante

II.5.Comparaison du raffinage chimique et enzymatique

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques des deux types de raffinage.

Tableau II.4: Caractérisation des deux types de raffinages [43]

Raffinage Caractéristique	Raffinage chimique	Raffinage enzymatique
Démucilagination	-Élimination des mucilages par des solutions acides (acide phosphorique ou citrique).	-Démucilagination par une enzyme (par exemple Lecitase Ultra)
Neutralisation	- la soude caustique de concentration élevée (45%) transformation des acides gras libres en savons appelés communément : pates de neutralisation ou soapstocks.	-Ajout de la soude caustique NAOH (14%) pour ajuster et atteindre le ph nécessaire à l'activité de l'enzyme. -Absence de pates de neutralisation.
Séparation	-l'huile neutralisée séparée des savons et d'autres impuretés a l'aide des séparateurs.	-l'huile neutralisée séparée de l'enzyme et des mucilages par centrifugation.
lavage	- Avec de l'eau purifiée pour l'élimination des traces de savon et des solutions acides.	-pas de lavage
séchage	-Utilisation d'un sécheur sous vide pour éliminer l'humidité dans l'huile lavée.	

La différence entre le procédé chimique et enzymatique c'est que le premier utilise des quantités importantes des substances chimiques (NaOH, H₃PO₄.....), par contre l'enzymatique fait appel à des phospholipase (enzyme), et malgré l'utilisation des produits chimique mais en faibles quantités.

Le présent travail a pour objectif de faire une comparaison entre deux types de procédés de raffinage de l'huile de soja à savoir le raffinage chimique et enzymatique. Cette comparaison est menée par le suivi de l'évolution de certains paramètres physico-chimiques de l'huile de soja lors des différentes étapes du raffinage chimique et enzymatique. Nous avons également réalisé le dégommeage enzymatique à l'échelle laboratoire de l'huile de soja en utilisant l'enzyme Lecitase® Ultra. Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de la raffinerie des huiles du complexe Cevital.

III.1. Echantillonnage

Les échantillons utilisés dans ce travail sont constitués de l'huile de soja. Le prélèvement des échantillons a été effectué à partir des bacs de stockages pour l'huile brute, par contre pour l'étude des différents paramètres, le prélèvement des échantillons a été effectué au niveau des différents séparateurs à savoir : la neutralisation, la décoloration et la désodorisation de l'atelier raffinage du complexe Cevital. Donc, les prélèvements s'effectuent sur :

- L'huile brute de soja dans le bac de stockage ;
- L'huile neutralisée ;
- L'huile séchée ;
- L'huile décolorée ;

III.2.Méthodes d'analyses physico-chimique

III.2.1. Analyses physiques

III.2.1.1. Densité

1. Définition

La densité relative d'une huile à 20°C est le quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de cette huile à une température T°C par la masse de même volume à 20°C d'eau .

2. Mode opératoire

- Mettre environ 200 ml d'huile à analyser dans une éprouvette de 250 ml.
- Tremper le flacon d'huile dans le densimètre et attendre jusqu'à ce qu'il se stabilise.

- Lire la valeur sur le densimètre.

3. Expression des résultats

$$\text{Densité à } 20^{\circ}\text{C} = D_{T_2} = D_{T_1} + 0,00069 (T_1 - T_2)$$

Où :

D_{T_1} : La densité lue directement sur le densimètre à une température T_1

D_{T_2} : La densité à une température T_2 qui est égale à 20°C .

T_1 : La température lue sur le thermomètre.

T_2 : 20°C .

III.2.1.2. Couleur

1. Définition

La couleur joue un rôle important dans l'évaluation de la qualité d'un aliment. En effet, elle est liée aux principaux constituants qui sont déterminés à leur maximum d'absorption. Les chlorophylles et les caroténoïdes sont les principaux pigments rencontrés dans l'huile, et qui peuvent être affectés par de mauvaises conditions d'entreposage et aussi par le processus d'oxydation.

2. Principe

La détermination de la couleur se fait par la méthode la plus couramment utilisée à l'aide d'un appareil appelé colorimètre « LOVIBOND » qui consiste à comparer la couleur de l'échantillon à un jeu de verre coloré en jaune et en rouge, dont la superposition permet de réaliser une couleur identique à celle de l'échantillon.



Figure III.1 : Colorimètre Lovibond

3. Mode opératoire

Verser l'échantillon à analyser dans la cellule du Lovibond, puis déterminer la couleur correspondante en faisant la comparaison avec les lames de couleur standard. La lecture se fait par le réglage de deux faces jusqu'à l'obtention de la même couleur des deux côtés, ensuite, il faut lire sur la planche les valeurs du jaune et du rouge.

4. Expression des résultats

Les résultats s'expriment en termes de nombre d'unités jaune et rouge nécessaires pour l'obtention de la couleur correspondante.

III.2.1.3. Humidité

1. Définition

C'est la perte en masse que l'huile subit après chauffage à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 2 heures dans l'étuve, exprimée en pourcentage massique (%).

2. Principe

Le principe est basé sur la détermination du poids de l'huile avant et après séchage à l'étuve. Toute diminution du poids après séchage indique la présence d'humidité.

3. Mode opératoire

- Peser environ 20g de l'échantillon dans une capsule préalablement séchée (P1).
- Chauffer la capsule contenant la prise d'essai dans l'étuve pendant deux heures à une température de $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- Refroidir dans un dessiccateur et peser le poids de l'huile.

4. Expression des résultats

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{(P1 - P0)}{M} * 100$$

P0 : est le poids du cristallisateur avec la matière grasse avant étuvage

P1 : est le poids du cristallisateur avec la matière grasse après étuvage

M : est la masse de la prise d'essai.

III.2.1.4 Impuretés

1. Définition

Les impuretés sont des substances autres que l'eau et les solvants, elles ne correspondent ni aux glycérides, ni aux acides gras et ni même aux insaponifiables, ce sont des matières insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques tels que l'hexane.

2. Principe

Le principe consiste à traiter le produit par un excès de solvant puis filtrer la solution et laver les résidus avec le même solvant (hexane) ensuite sécher à $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ jusqu'à une masse constante.

3. Mode opératoire

- Peser à 0.001g près environ 20g d'échantillon dans une fiole de 250 ml
- Additionnée de 200 ml d'hexane, et boucher la fiole.
- Agiter puis laisser porter à 20°C pendant 30 mn à 1 heure.
- Verser le contenu de la fiole sur un papier filtre et laver le avec 50 ml d'hexane.
- Sécher le papier filtre à une température de $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et le refroidir dans un dessiccateur.
- Peser le papier filtre.

4. Expression des résultats

$$\text{Impuretés (\%)} = \frac{P1 - P0}{M} * 100$$

M : masse en gramme de la prise d'essai.

P₀ : masse en gramme du filtre séché.

P₁ : masse en gramme du filtre et des impuretés.

III.2.2. Analyses chimiques

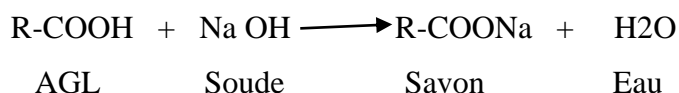
III.2.2.1. Acidité

1. Définition

L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres dans la matière grasse (huile), elle est exprimée en pourcentage d'acide oléique.

2. Principe

Le principe de cette analyse consiste à mettre en solution une quantité connue d'huile dans l'alcool puis à effectuer un titrage des acides gras libres, par une solution de NaOH (0.1N) à chaud en présence de phénophtaléine selon la réaction suivante :



3. Mode opératoire

- Préparer dans un erlenmeyer une solution de 75 ml d'alcool neutralisé (éthanol + quelques gouttes de phénophtaléine, neutralisé avec de NaOH jusqu'à apparition d'une coloration rose).
- Ajouter 10g d'huile à analyser, faire dissoudre en portant sur une plaque chauffante, puis procéder à un deuxième titrage des acides gras libres par NaOH à 0.1N jusqu'à apparition de la couleur rose persistante (10 secondes) noter ensuite le volume de la chute de la burette.

4. Expression des résultats

$$\text{Acidité \%} = \frac{N * V * M}{10 * P} * 100$$

Avec ;

M : masse molaire d'acide oléique = 282g/mol

N : normalité de NaOH à 0.1N

P : poids de la prise d'essai.

V : volume de NaOH utilisé pour le titrage.

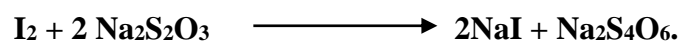
III.2.2.2. Indice de peroxyde

1. Définition

C'est le nombre de milliéquivalent gramme d'oxygène actif par kilogramme d'acide gras, oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. Sa détermination renseigne sur le degré d'oxydation de l'huile.

2. Principe

Consiste à 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 se fait par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré selon la réaction suivante :



3. Mode opératoire

- Peser 5g d'huile à 0.01g près dans un erlenmeyer.
- Ajouter 12ml de chloroforme et 18ml d'acide acétique puis incorporer à cette solution 1ml d'iodure de potassium (KI).
- Agiter la solution et mettre à l'abri de la lumière pendant une minute puis ajouter 75ml d'eau distillée et agiter vigoureusement en présence d'empois d'amidon.
- Titrer avec le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) à 0,01N et parallèlement effectuer un essai à blanc jusqu'à décoloration totale de la solution.

4. Expression des résultats

L'indice de peroxyde est donné par la relation suivante

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{N \cdot (V_1 - V_0) \cdot 1000}{P}$$

Avec ;

V_0 : volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc en ml.

V_1 : volume de thiosulfate de sodium utilisé en ml.

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium 0,01N.

P : prise d'essai en gramme

III.2.2.3. Indice d'iode

1. Définition

L'indice d'iode est le nombre en gramme d'iode fixé par 100g de corps gras.

2. Principe

Cette réaction d'addition est utilisée pour déterminer l'insaturation des corps gras.

3. Mode opératoire

- Introduire la prise d'essai exactement pesée dans un flacon de 300 à 500ml bouché, préalablement lavé et séché.
- Faire dissoudre dans 15ml de tétrachlorure de carbone.
- Puis ajouter 25ml de réactif de Wijs.
- Agiter légèrement et placer le flacon à l'obscurité pendant une heure.
- Ajouter ensuite 20ml d'iodure de potassium à 10% avec 150 ml d'eau.
- Enfin agiter et titrer l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium à 0,1N en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon
- Faire en parallèle un essai à blanc dans les mêmes conditions.

4. Expression des résultats :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(V_0 - V_1) * 1.269}{P}$$

Avec ;

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

V_1 : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode en ml.

N : normalité de thiosulfate de sodium.

P : prise d'essai en gramme.

III.2.2.4. Phosphore

1. Définition et principe

Chauffer l'huile démulcinée avec l'oxyde de zinc et la filtrer pour éliminer la matière organique, ensuite utiliser l'eau distillée et HCl concentré, et porter à l'ébullition afin d'éliminer toute matière non phosphatidique puis neutraliser l'acidité du milieu avec KOH. Pour permettre au spectrophotomètre de détecter la teneur en phosphatide,

2. Mode opératoire

Peser 3g d'huile dans une capsule, ajouter 0,5g d'oxyde de zinc chauffer dans un four à moufle (600°C) pendant 24 heures, après refroidissement ajouter 5ml de HCl concentré plus 5ml d'eau distillée, chauffer jusqu'à ébullition puis laisser refroidir, filtrer la solution dans une fiole de 100ml, neutraliser ensuite par une solution de KOH 50 %, il y'aura formation d'un précipité, ajouter quelques millilitre d'HCl concentré jusqu'à obtention d'une solution limpide, et amener à 100ml par l'eau distillée. Mettre au bain marie bouillant pendant 15mn, laisser refroidir, faire un essai à blanc exactement dans les mêmes conditions, lire l'absorption à 650nm.

3. Expression des résultats

Déduire de la courbe d'étalonnage la teneur en phosphore de la solution étudiée puis la teneur en phosphore de l'huile en tenant compte du poids d'huile mis en œuvre.

$$\text{Phosphores (\%)} = \frac{10*(A-B)}{W*v}$$

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 de la solution final (10ml).

III.2.2.5. Chlorophylle

1. Définition

Cette méthode est utilisée pour déterminer la teneur en pigments chlorophylliens dans l'huile végétale neutralisée et blanchie, et non pas à l'huile hydrogénée, désodorisée ainsi qu'au produit finis.

2. Mode opératoire

- Remplir la cuve d'huile chauffée au voisinage de 30°C.
- Lire l'absorbance d'huile par rapport au tétrachlorure de carbone dans la cuve témoin à 630, 670 et 710 nm.

3. Expression des résultats

Les chlorophylles sont exprimées en partie par million (ppm) selon la relation suivante :

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

Avec ;

A : l'absorbance à la longueur d'onde indiquée.

L : la longueur de la cuve en centimètre.



Figure III.2 : Appareil de Spectrophotomètre UV-Visible

III.3.Réalisation du dégomme enzymatique à l'échelle laboratoire

III.3.1.L'enzyme utilisée

Lecitase® Ultra (Novozymes A/S, Bagsvaerd Denmark) est commercialisée sous forme d'une solution aqueuse contenant approximativement 6,5% de protéines avec une activité de 10000 U/g.

III.3.2.Mode opératoire

Une quantité de 200g d'huile brute de soja est mise dans un ballon en agitation ; l'huile est chauffée à 70°C. Un volume de 0,21 mL d'acide citrique monohydraté à 50% est ajouté. L'huile est laissée sous agitation durant 20 min, puis, la température du bain est abaissée et maintenue à $50 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (température optimale à l'activité de l'enzyme), une quantité d'hydroxyde de sodium à 14% est ajoutée, après 3 minutes d'agitation, 5 ml d'eau sont additionnés et le mélange est laissé agiter durant 3 min.

Enfin, la quantité d'enzymes diluées à 10% est ajoutée, la réaction de catalyse se déroule pendant un temps déterminé, une fois la réaction est terminée, l'agitation est arrêtée et une centrifugation est réalisée à 4000 tr/min pendant 20 min, puis l'huile dégomme est récupérée pour le dosage de phosphore résiduel.

Les quantités des réactifs indiqués dans ce mode opératoire sont calculées sur la base des quantités recommandée par Novozyme (calculés par rapport à la quantité d'huile à dégomme) :

- 650 ppm d'acide citrique ;
- 30 ppm d'enzyme à 10%
- 5% d'eau



Figure III.3 : Dispositif de dégomme enzymatique de l'huile de soja à l'échelle laboratoire.

V.1. Analyses physico-chimique de l'huile brute de soja

Les résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur l'huile brute (huile réceptionnée) sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.1. : Résultats des analyses physicochimiques de l'huile brute de soja.

Analyse	Résultats	Norme d'entreprise
Densité à 20°C	0.919	0.919-0.925
Impuretés insolubles(%)	0.038	0.5 max
Humidités	0.16	0.5 max
Couleur Lovibon(IP)		
Jaune(J)	48	J=50
Rouge	4.7	R=5
Chlorophylle (ppm)	8.53	9
Acidité (%)	0.36	1.25
l'indice de peroxyde IP (meqO ₂ / kg)	7.2	10Max
le taux de phosphore (ppm)	156	200
l'indice d'iode	130	124-139

Les résultats des analyses physicochimiques obtenus effectuées sur l'huile de soja brute montrent que la densité à 20°C, le taux d'impuretés, l'indice de peroxyde IP, le taux de phosphore, l'indice d'iode, la couleur, l'acidité et le taux d'humidité sont conformes aux normes de l'entreprise. Ceci reflète la bonne qualité de l'huile de soja brute utilisée pour le raffinage (traitements effectués sur les graines, opération d'extraction, bonnes conditions de stockage de l'huile,...etc.).

V.2. Suivi de l'évolution de l'humidité de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique

Les résultats d'analyse de l'humidité de l'huile brute, séchée et décolorée de l'huile de soja raffinée par voie chimique et enzymatique sont représentées dans le tableau V.2 :

Tableau V.2 : Evolution de l'humidité au cours du raffinage chimique et enzymatique

Type d'huile	Huile brute	L'huile séchée	L'huile décolorée
Raffinage chimique	0.16%	0.03	Néant
Raffinage enzymatique	0.16%	0.03	Néant
Normes	0.5	<0.05	<0.01

Le taux d'humidité de l'huile brute (0.16%) est conforme aux normes grâce aux conditions favorables du stockage dans les bacs.

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. En effet, le séchage est très important, car l'humidité présente dans l'huile désactive la terre décolorante, ce qui engendre un colmatage des filtres [1].

L'humidité au niveau de décoloration est négligeable. Ceci est dû à la haute température de décoloration (90°C-110°C) [2].

V.3. Suivi de l'évolution de la couleur de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique

Les résultats d'analyse de la couleur de l'huile séchée et décolorée de l'huile de soja raffinée par voie chimique et enzymatique sont représentées sur la figure V.1.

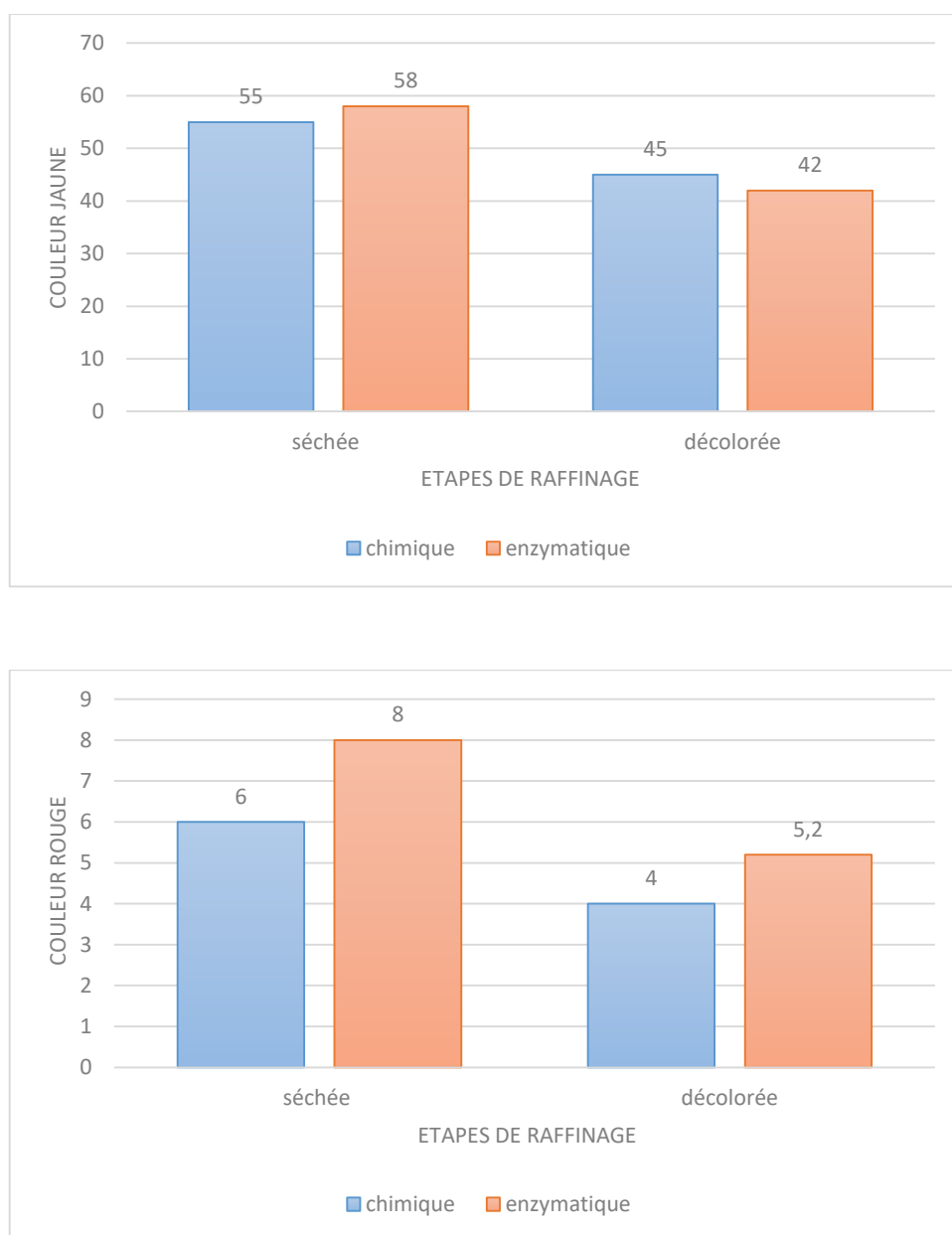


Figure V.1 : L'évolution de la couleur lors du raffinage chimique et enzymatique d'huile de soja

D'après les résultats obtenues, on constate une diminution progressive de la couleur pour les huiles analysées à différentes étapes pour les deux procédés. Pour les huiles séchées et décolorées, l'intensité de la couleur diminue de 55/6 jusqu'à 45/4 pour le raffinage chimique et de 58/8 jusqu'à 42/5.2 pour le raffinage enzymatique. Cette analyse de la couleur va être justifiée par l'analyse de taux de la chlorophylle.

V.4. Suivi de l'évolution du taux de la chlorophylle de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique

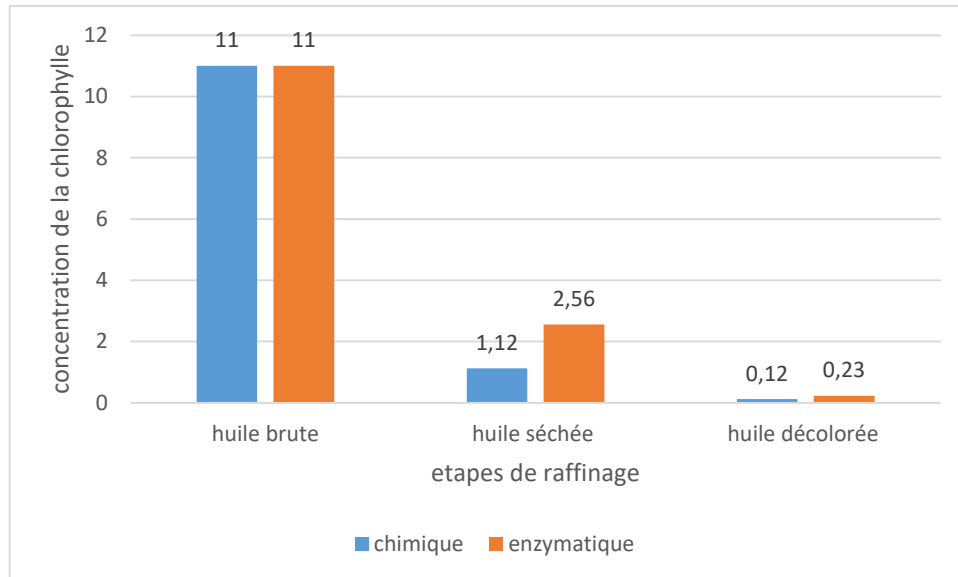


Figure V.2 : L'évolution de la chlorophylle lors du raffinage chimique et enzymatique d'huile de soja

D'après la figure V.2, on constate que le taux de la chlorophylle diminue au fur à mesure qu'on avance dans le procédé de raffinage chimique ou enzymatique. On observe également que la teneur de la chlorophylle pour une huile séchée issue de raffinage chimique est inférieure celle de l'huile séchée issue du raffinage enzymatique. Cela peut être expliqué par la décoloration chimique partielle au cours de la neutralisation, sous 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 [5].

Pour l'huile décolorée, la diminution du taux de la chlorophylle est due à l'adsorption de ces pigments colorés par la terre décolorants. Les pigments colorés s'adsorbent sur la surface des terres décolorante par des liaisons de type Vander Waals [4].

V.5 Suivi de l'évolution de l'acidité de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique

Les résultats d'analyse de l'acidité de l'huile brute, l'huile neutralisée et séchée sont représentés sur la figure suivante.

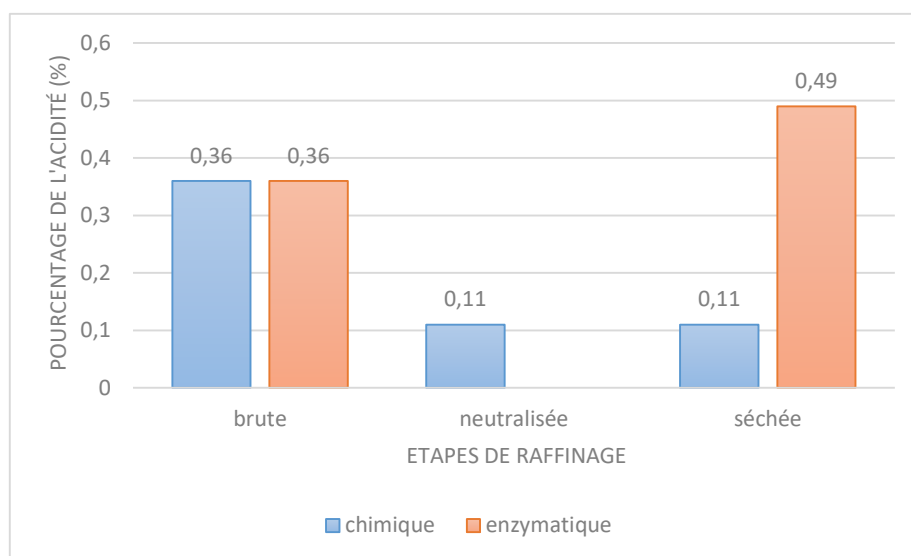


Figure V.3 : Suivi de l'acidité pour l'huile de soja à différentes étapes de raffinage chimique et enzymatique

D'après les résultats obtenus, on constate une diminution nette de l'acidité au cours du raffinage chimique due à la neutralisation des acides gras libres par l'ajout de la soude. Par contre, dans le cas du raffinage enzymatique, on constate une augmentation de l'acidité de 0.36% jusqu'à 0.49%. En effet, cela peut être expliqué par l'utilisation de l'acide citrique (pour obtenir un pH favorable à l'action de l'enzyme) et libération d'AGL au cours de la catalyse enzymatique.

V.6. Suivi de l'évolution de la teneur en phosphore au cours de raffinage chimique et enzymatique

Les résultats d'analyse de la teneur en phosphore de l'huile de soja aux cours du raffinage chimique et enzymatique pour l'huile brute et séchée sont représentés sur la figure suivante.

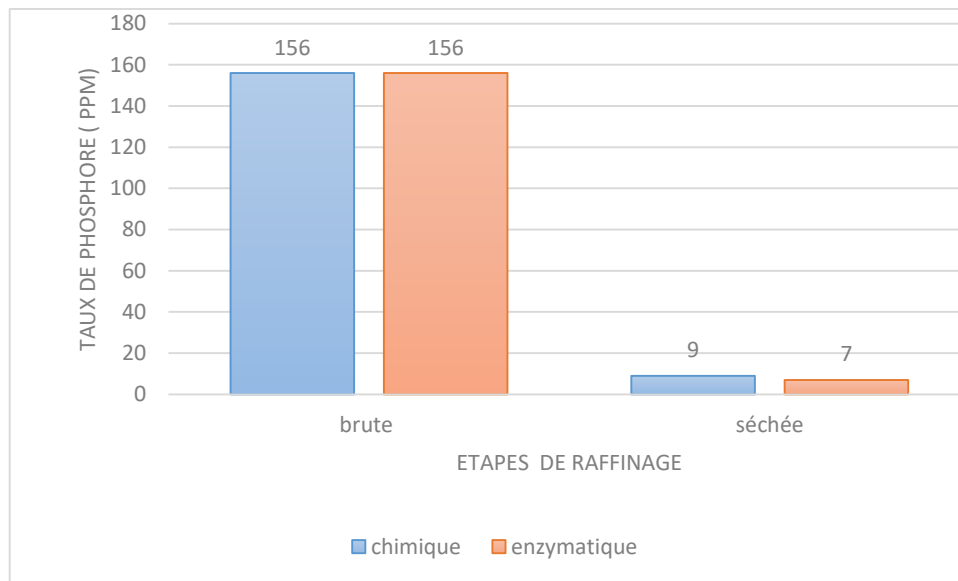


Figure IV.4 : La teneur en phosphore de l'huile de soja au cours de raffinage chimique et enzymatique

D'après les résultats obtenus, on constate une diminution importante de la teneur en phosphore pour les deux cas de raffinage (de 156 ppm à 9 et 7 ppm pour le raffinage chimique et enzymatique respectivement). Cela peut être expliqué par l'élimination des phospholipides sous l'action des acides forts tels que l'acide phosphorique et l'acide citrique pour donner des sels monovalents qui sont des substances hydratables (raffinage chimique) et l'action des phospholipase (tel que lecitase Ultra) qui agit directement sur les phosphatides [[6].

Conclusion générale

Ce présent travail a été réalisé au niveau du complexe Cevital, et qui a pour objectif de comparer les le raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja, en tant que matière première, en se basant sur le suivi de certains paramètres physico-chimique lors des différentes étapes du raffinage, chimique et enzymatique.

Cette étude montre globalement que le procédé du raffinage enzymatique présente un rendement plus élevé que le raffinage chimique (moins de pertes). Il est également moins polluants (l'utilisation de produits chimiques en petites concentration), plus respective de l'environnement est surtout facile à mettre en œuvre.

Le raffinage des huiles brutes (chimiques et enzymatique) nous permet d'avoir une Bonne et douce huile pour la consommation et le complexe CEVITAL avec toute l'expérience De ces employés veille à la satisfaction de ces clients.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cheftel. J-C & Cheftel. H. Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Edition : Tec et doc. Lavoisier. Paris. p 303, (1977)
- [2] Gibbon V et Tirtiaux A. Un raffinage S.O.F.T. Oléagineux, corps gras, lipides. 5, P. 371-377.1998.
- [3] J.F. Platon. Raffinage de l'huile de soja, americanSoybean Association U.S.A, (1988).
- [4] J.F.Platon. Raffinage de l'huile de soja, americanSoybean Association U.S.A, (1988).
- [5] FRENOT M et VIERLING E, (2001) Biochimie des aliments. Diététique du sujet bien portant. Ed : Doin éditeurs, centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine. Bordeaux. P297.
- [6] Cheftel, 1979 : Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Volume 2. Edition Paris. p295.
- [7] DILMI-BOURAS, A : (2004).Biochimie alimentaire, édition : Office des publications universitaires : p. 36-72.
- [8] DESAGHER, S. (1998).Métabolisme, édition : Ellipses, Marketing, p .41
- [9] OLIVIER, M. (2005). Biochimie, édition : technique et documentation, Paris : p. 85- 98
- [10] GRUILLOTON, M et BERNADETTE, Q. (2003).Biochimie, édition : Dunod, Paris : p. 95-101.
- [11] HENNEN, G. (2006).Biochimie, édition : Dunod, Paris : p. 135
- [12] MARLEN, F ET ELISABETH, V. (2001). Biochimie des aliments, édition : Doin ,p . 79
- [13] Anonyme V. (1996). La biologie du Glycine max (L.) Merr. (soja). Cahier parallèle à la Directive 94-08, Critères d'évaluation du risque environnemental associé aux végétaux à caractères nouveaux: 4-5.
- [14] Hubert, J. (2006). Caractérisation biochimique et propriétés biologiques des micronutriments du germe de soja- Etude des voies de sa valorisation en nutrition et santé humaines. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse: 13-52.
- [15] Jacques B. Le soja. Boislève. Année 2010 P:4,5.

- [16] Serville Y. et al 1980. Corps gras. Ln : manuel d'alimentation humaine .2 : 208-225.Ed :E.S.F-Paris.ISBN :2-225-85688-5.
- [17] J.F. Platon. Raffinage de l'huile de soja, americanSoybean Association U.S.A, (1988)
- [18] Merrien A et pouzet A. 1992.sources et monographies des principaux corps gras. In : manuel des corps gras .I. 115-316. Ed : techniques et documentation. Londres Paris New york .ISBN : 2-85206-662-9.
- [19] Denise. J. Manuel des corps gras. in: raffinage des corps gras. Tome 2éme Ed .Paris. Ed : Lavoisier : 88, (1998).
- [20] Pouzet. A. Raffinage des corps gras. In : manuel des corps gras. Tome 1. éd tec doc. Paris : Lavoisier, 787 p. ISBN 2 – 85206 – 662 – 9, (1992).
- [21] CHETEL, Henri. , Technique et doc –Lavoisier, pp 243-265. (1977)
- [22] Carr.R. A, and Wesson.H, Refining and degumming systems for edible fats and oils. Journal of the American oil Chemists Society. 55(1978) 765.
- [23] FAUR, L. (1988). Les industries agricoles et alimentaires : Tec Doc
- [24] Pages-Xatar-Pares X. Technologies des corps gras (huile et graisses végétales). Université Claude Bernard Lyon 1 agence comptable SCE facturier. Ed Technique de l'ingénieur. Paris. 1-19p. (2012).
- [25] Vierling. E. Aliments et boisson : filières et produits. Troisième édition, CRDP d'Aquitaine. France, p 281 (2008).
- [26] Maes. J; De Meulenaer. B; Van Heerswyn-Ghels. P ; De Greyt. W ; Eppe. G., De Pauw. E; Huyghebaert. A. Removal of dioxins and PCB from fish oil by activated carbon and its influence on the nutritional quality. Jam. Oil .Chem Soc; 82(8): 593-7. (2005).
- [27] Pages-Xatar-Pares X. technologies des corps gras (huile et graisses végétales). Ed. T. I. : p 1-19.(2008).
- [28] Matthauss, Bertrand. (2012). Oil Technology, Technological innovations in Major world oil. Crops, Volume 2 ,23-92. Doi : 10. 1007/978-1-4614-0827-7-2.
- [29] Graille J. (2003). Lipides et corps gras alimentaires .Tec et Doc, Lavoisier, Paris. ISSN : 0243-5624. ISBN : 2-7430-0594-7. pp :1-183.

- [30] 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.
- [31] Denise. J. Raffinage des corps gras in manuel des corps gras tom I. In : Karleskind A. Edition : Tec et Doc- Lavoisier. Paris, p. 789- 881, (1992).
- [32] J.DENISE, « le raffinage des corps gras », Edition BEFFROIS (1983).
- [33] W. ZSCHAU, Bleaching of fats and oils, European Journal of lipid science and technology, vol: 103, N° (8), pp 499-558, 1438-769. Aout (2001).
- [34] A.KARLESKIND ''Manuel des corps geas'',tone II, edition Lavoisier, p1174.
- [35] François.R, Les industries des corps gras : biochimie-extraction-raffinage- nuisances et réglementation .paris : Lavoisier(1974)431
- [36] Munch E- W.Expériences with refining processes. Lippro consulting: p 1-32. (2003).
- [37] IKA. A ; Kartika. Nouveau procédé de fractionnement des graisses de tournesol. N° d'ordre 2223, 288 p. Thèse de doctorat : Toulouse, Institut polytechnique de Toulouse. (2005).
- [38] Gibon. V ;Tirtiaux. A. Un raffinage S.O.F.T. Oléagineux, corps gras, lipides. 5, 371-377, (1998).
- [39] Strayer. D. Food fats and oils. Institute of shortening and edible oils. Ed 9.p.335-356. (2006).
- [40] Lorenz. P., Industrielle Herstellung Von Enzymen fur Lebensmittel, p: 1-17, (2012).
- [41] Munch E.W. (2004).enzymatic degumming process for oils from soya, rape and sun. Liproconsulting : 1-47.
- [42] Novozyme. (2004).Enzymztic degumming /reffining of vegtebles oil.discover the industrial evolution in oil and fats. P1-43.
- [43] KARLESKIND, Alain, J.Denise. (1992). Manuel des corps gras (Vol. 2) Paris, France : Tec Doc-Lavoisier.