

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
**Université A. MIRA - Béjaia**

**Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie**  
**Département des Sciences Alimentaires**  
**Spécialité : Sciences Alimentaires**  
**Option : Sciences des Corps Gras**



**Réf :.....**

Mémoire de Fin de Cycle  
En vue de l'obtention du diplôme

**MASTER**

*Thème*

**Raffinage des huiles végétales: étude de la  
décoloration**

Présenté par :

**AREZKI Hassiba & AZZAR Sabrina**

Soutenu le : **20Septembre 2020**

Devant le jury composé de :

Melle. TOUATI N.

MCB

Président

Mme. BERKATI S.

MAA

Encadreur

Mme. DEFLAOUI L.

MAA

Examineur

**Année universitaire : 2019 / 2020**



## Remerciement

Nous tenons à remercier, le bon dieu le tout puissant qui nous a procuré du courage et de la volonté afin d'accomplir ce modeste travail.

Nous exprimons nos remerciements à notre promotrice madame **BERKATI Salima**, On la remercie infiniment pour ses critiques constructives, pour sa patience et pour son aide précieuse tout au long de la préparation de ce travaille.

Nous remercions Melle **TOUATI Naima** qui nous a fait l'honneur de présider le jury ainsi que Mme **DEFLAOUI Lila** pour avoir bien voulu examiner notre travail.

En fin merci à tous ceux qui ont rendu possible ce travail.



## *Dédicace*

*Je dédie le fruit de ce modeste travail comme un geste de gratitude à :*

*Mes très chères parents, qui m'ont soutenu, encouragé pour que je puisse mener à bien mes études, et qui attendent ce jour avec impatience.*

*Mes frères Louhab, Kamal et Chafaa.*

*Mes sœurs Ouahiba et Sabiha.*

*Ma belle sœur Ourida et mes beaux-frères Lyes et Boualem.*

*Mes très chères nièces: Léna, Ilina et Aniya.*

*Ma binôme Sabrina.*

*Mes enseignants et mes amies de l'étude.*

*A tout ceux qui ont attribué à la réalisation de ce travail.*

*Kassiba*



## *Dédicace*

*Je Dédie ce modeste travail à : mon marie et mes filles: Alicia et  
Alia.*

*À la mémoire de ma grand mère "Yemma ouche".*

*À mon oncle "dada lahlou".*

*À mes chère parents qui mon soutenue durant toute ces années.*

*À mes soeures, mes deux frères ,cousines et tantes et toute leur famille.*

*À toute ma belle famille.*

*Sabrina*

## **Liste des abréviations**

**A.N.C** : Congrès National Africain

**AGS** : Acide gras saturé

**AGPI** : Acide Gras Polyinsaturé

**AGMI** : Acide gras monoinsaturé

**AOCS** : American Oil Chemists' Society

**FFA** : Free Fatty Acid

**Mat (C)**: Matière Colorante

**HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

## Liste des tableaux

<b>Numéro</b>	<b>Titres</b>	<b>Page</b>
<b>Tableaux 01</b>	Composition en acide gras des huiles alimentaires fabriquées en Algérie	<b>08</b>
<b>Tableaux 02</b>	Températures maximales de quelques huiles utilisées le plus couramment en cuisine	<b>09</b>
<b>Tableaux 03</b>	Constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage	<b>23</b>

## Liste des figures

Numéro	Titres	Page
<b>Figure 01</b>	Composition des corps gras	<b>04</b>
<b>Figure 02</b>	Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras.	<b>06</b>
<b>Figure 03</b>	Consommation mondiale par type d'huile végétale en 2018.	<b>07</b>
<b>Figure 04</b>	Différentes huiles alimentaires commercialisées en Algérie	<b>08</b>
<b>Figure 05</b>	De la graine aux molécules biosourcées	<b>10</b>
<b>Figure 06</b>	Structures chimiques des principaux pigments appartenant à la famille des caroténoïdes	<b>13</b>
<b>Figure 07</b>	Spectre d'absorption des caroténoïdes	<b>14</b>
<b>Figure 08</b>	Structure chimique de la chlorophylle a et b	<b>15</b>
<b>Figure 09</b>	Spectre d'absorption des chlorophylles	<b>16</b>
<b>Figure 10</b>	Processus de dégradation des caroténoïdes	<b>19</b>
<b>Figure 11</b>	Production de l'oxygène singulet par les pigments chlorophylliens	<b>21</b>
<b>Figure 12</b>	Réaction de l'oxygène singulet avec un lipide insaturé	<b>21</b>
<b>Figure 13</b>	Raffinage des huiles par voie chimique	<b>27</b>
<b>Figure 14</b>	Schéma de l'adsorption physique	<b>30</b>
<b>Figure 15</b>	Mécanisme d'adsorption	<b>31</b>
<b>Figure 16</b>	Structure d'une montmorillonite	<b>33</b>
<b>Figure 17</b>	Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure d'un charbon actif (b)	<b>34</b>
<b>Figure 18</b>	Schéma d'un modèle de charbon actif	<b>34</b>
<b>Figure 19</b>	Mécanisme de la chimisorption du carotène sur les sites d'une argile activée	<b>35</b>
<b>Figure 20</b>	Adsorption de chlorophylle sur la terre décolorante	<b>36</b>





## Table des matières

### Liste des abréviations

### Liste des tableaux

### Liste des figures

### Introduction .....01

## Chapitre I : Huiles végétales

I-1- Définitions.....	03
I-1-1-Huiles végétales.....	03
• Huiles végétales fluides .....	03
• Huiles végétales concrètes (graisses solides) .....	03
I-1-2- Huiles végétales comestibles.....	03
I-1-3- Huiles vierges .....	03
I-1-4- Huiles pressées à froid .....	03
I-2- Composition des huiles végétales.....	03
I-3- Classification des huiles végétales.....	04
I-4- Principales huiles végétales alimentaires.....	07
I-5- Principales huiles alimentaires commercialisés en Algérie.....	07
I-6- Utilisation des huiles végétales .....	08
I-6-1-Utilisation alimentaire .....	09
I-6-2-Utilisation non alimentaire .....	09
I-7- Intérêt nutritionnel des corps gras.....	11

## Chapitre II : Pigments des huiles végétales

II-1-Caroténoïdes.....	12
II-2- Chlorophylles.....	14
II-3- Pigments et oxydation des huiles végétales.....	16
II-3-1 - Effet des caroténoïdes sur l'oxydation des huiles végétales .....	17
• Mécanisme de la photo-oxydation induite par les pigments caroténoïdes.....	18
II-3-2- Effet des chlorophylles sur l'oxydation des huiles végétales.....	19
• Mécanisme de la photo-oxydation induite par les pigments Chlorophylliens.....	21

## **Chapitre III : Raffinage des huiles végétales**

III-1-But du raffinage .....	22
III-2- Type de raffinage.....	24
III.3. Principales étapes du procédé de raffinage chimique .....	24
III.3.1. Démucilagination ou dégommege .....	24
➤ Dégommege acide.....	24
➤ Dégommege enzymatique.....	25
III-3-2-Neutralisation.....	25
III-3-3-Lavage.....	26
III-3-4-Séchage .....	26
III-3-5-Décoloration ou blanchiment.....	26
III-3-6- Désodorisation .....	26
III-4-Inconvénients du raffinage.....	28

## **Chapitre IV : Décoloration des huiles végétales**

IV- 1- But et principe de la décoloration.....	29
IV-2-Décoloration par méthode chimique.....	29
IV-3- Décoloration par méthode physique (adsorption).....	30
IV-3-1- Définition.....	30
IV-3-2- Types d'adsorption.....	30
IV-3-3-Mécanisme d'adsorption.....	31
IV-3-4-Agents décolorants : adsorbants.....	32
A- Terres décolorantes.....	32
• Terres naturelles .....	32
• Terres activée.....	32
B- Charbon actif.....	33
IV-3-5-Adsorption des pigments.....	34
IV- 4- Conduite du processus de décoloration.....	36
IV- 5- Facteurs influençant la décoloration.....	37
• Pourcentage de terre décolorante .....	37
• Temps de contact .....	37
• Température.....	37

• Agitation.....	37
• Humidité.....	37
• Vide.....	38
VI -6- Effets secondaires de la décoloration.....	38
• Effets secondaires sur la partie lipidique.....	38
• Effets secondaires sur la partie mineure.....	38
VI-7- Régénération des terres décolorantes.....	39
<b>Conclusion.....</b>	<b>40</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## Introduction

---

### Introduction

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans notre alimentation. Elles assurent tout d'abord une fonction nutritionnelle : elles contribuent à l'apport d'énergie, elles sont sources d'acides gras indispensables, en particulier d'acide linoléique, et d'acide alphalinolenique. Elles contribuent à la qualité organoleptique des produits, leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une saveurs spécifique. Enfin, elles assurent des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur en cuisson (huiles de friture), agents d'enrobage et de démoulage ou comme supports d'arômes et de colorants lipophiles (**Cuvelier et Maillard, 2002**).

Les huiles contiennent de nombreux composés, certains sont très utiles (vitamines, insaponifiables, ...), d'autres sont nuisibles à leur qualité comme les acides gras libres, les pigments, les agents odorants, les produits d'oxydation, les produits toxiques (tels que pesticides) mais également les phospholipides ainsi que les métaux présents à l'état de traces et généralement liés à des composés organiques. De ce fait, les huiles végétales brutes, issues de la trituration des oléagineux doivent être purifiées ou raffinées avant consommation, afin d'éliminer ces impuretés. En effet, les consommateurs que nous sommes et l'industrie de l'agroalimentaire réclament une huile raffinée de qualité, conforme aux spécifications établies prenant en compte la sécurité alimentaire. L'huile doit être inodore et plutôt neutre de goût, limpide et peu colorée; elle doit être également exempte de tout contaminant (**Maes et al., 2005**).

L'objectif principal du raffinage d'une huile est de réduire son contenu en éléments mineurs non triglycéridiques (phospholipides, métaux, acides gras libres, savons, pigments, produits d'oxydation...) qui ont un effet néfaste sur sa qualité en termes de stabilité oxydative. Il convient par ailleurs de ne pas endommager la fraction triglycéridique (polymérisation, transisomérisation, etc.) et de conserver un maximum de constituants reconnus comme bénéfiques (tocophérols, stérols, etc.) (**Maes et al., 2005**).

La présente étude a pour objectif de faire un tour d'horizon bibliographique sur le procédés de raffinage des huiles alimentaires est vise particulièrement à projeter la lumière sur l'une des étapes les plus délicates du raffinage chimique qui est la décoloration.

## Introduction

---

Le procédé de décoloration des huiles alimentaires est basé sur l'adsorption des pigments colorés sur un support solide (adsorbant), dont les plus utilisés sont les terres naturelles, les terres activées et à un degré moindre les charbons actifs. Ces terres permettent d'éliminer efficacement les pigments colorés et d'autres composés indésirables tels que les traces de savons, les métaux et les hydroperoxydes.

La méthodologie adoptée pour la réalisation de ce travail est organisée en quatre chapitres : tout d'abord des généralités sur les huiles végétales, suivie d'une présentation des pigments en particulier les chlorophylles et les caroténoïdes. Le troisième chapitre est consacré à la description du procédés de raffinage et enfin un intérêt particulier et une description détaillée de l'étape de la décoloration a fait l'objet du dernier chapitre.

## I-1-Définitions

**I-1-1- Huile végétale :** L'huile végétale est une matière grasse, onctueuse et épaisse, souvent liquide à température ambiante. Une huile végétale renferme en général plus de 99 % de lipides, ni glucides, ni protides et très peu ou pas de cholestérol. Quelques vitamines et antioxydants liposolubles complètent le pourcentage restant (1%) (**Debruynne, 2001**). On distingue deux principales classes :

- **Huiles végétales fluides :** huile d'arachide, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive...
- **Huiles végétales concrètes (graisses solides) :** coprah, huile de palme et de palmiste (**Cossut et al., 2002**).

**I-1-2- Huiles végétales comestibles :** sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile (**Codex Alimentarius, 1999**).

**I-1-3- Huiles vierges :** sont obtenues, sans modification de la nature de l'huile, exclusivement au moyen de procédés mécaniques, par exemple expulsion ou pression, et d'un traitement thermique. Elles peuvent avoir été purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation (**Codex Alimentarius, 1999**).

**I-1-4- Huiles pressées à froid :** sont obtenues, sans modification d'huile, exclusivement par des procédés mécaniques, par exemple expulsion ou pression, sans utilisation de procédés thermiques. Elles peuvent avoir été purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation (**Codex Alimentarius, 1999**).

## I-2- Composition des huiles végétales

Les huiles végétales se composent essentiellement de triglycérides, le reste étant l'insaponifiable (cires, glucides, stérols, Antioxydante comme la vitamine E )...ect (**Lambert, 2005**).

- **Les triglycérides (95 à 99 %) :** Ce sont des triesters de glycérol et d'acides gras, lesquels peuvent être :
  - saturés, qui ne contiennent aucune double liaison (insaturation)
  - monoinsaturés, contenant une seule double liaison
  - polyinsaturés, contenant deux, trois (ou plus) doubles liaisons. On trouve à l'état naturel entre 0 et 6 doubles liaisons. Elle(s) conditionne(nt) la réactivité chimique de la molécule, sa stabilité, ses propriétés physiques et physiologique.
- **Les constituants mineurs (1 à 5 %) :** Ils sont de nature diverse et comprennent des phospholipides, et constituants non glycéridiques tels que la vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol), les phytostérols, les caroténoïdes ( $\beta$ -carotène ou pro-vitamine A) (ITERG, 2019).

La figure 01 résume la composition générale des corps gras.

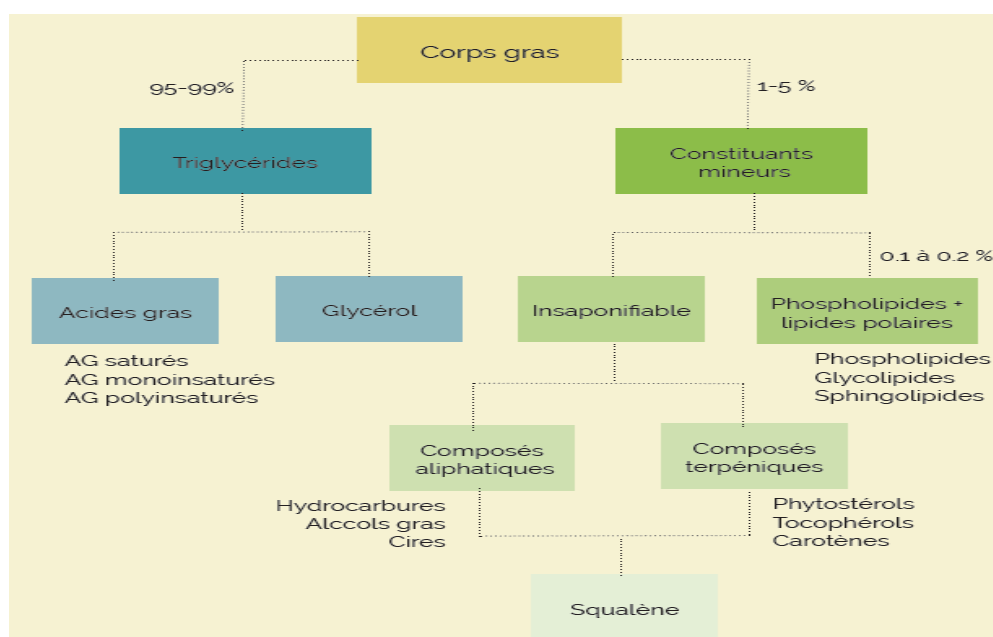


Figure 01: Composition des corps gras (ITERG, 2019).

### I-3- Classification des huiles végétales

Les huiles végétales se distinguent les unes des autres par une répartition différente entre acides gras saturés (AGS), acides gras mono-insaturés (AGMI), acides gras polyinsaturés de la famille des oméga-6 (AGPI  $\omega$  6) et acides gras polyinsaturés de la famille des oméga-3 (AGPI  $\omega$ 3). Selon leur profil en acides gras, on peut les classer en :

- **Huiles oléiques**, dont l'acide gras majoritaire est l'acide oléique (AGMI) : huile d'olive, de colza, d'arachide, de noix. L'acide oléique joue un rôle positif vis-à-vis des marqueurs biologiques du risque cardiovasculaire. Indirectement, il permet de rééquilibrer les apports lipidiques en limitant les apports en AGS ou en AGPI plus oxydables ; (Cahuzac-Picaud, 2010 ; Morin et Pagés-Xatart-Parés, 2012).
- **Huiles linoléiques**, dont l'acide gras majoritaire est l'acide linoléique (AGPI  $\omega 6$  indispensable) : huile de maïs, de pépin de raisin, de tournesol, de soja, et de noix.
- **Huiles  $\alpha$ -linoléiques**, dont le pourcentage en acide  $\alpha$ -linoléique (AGPI  $\omega 3$  indispensable) est significatif (huile de colza, de noix, de soja, et de germe de blé) ou élevé (huile de lin) (Cahuzac-Picaud, 2010 ; Morin et Pagés-Xatart-Parés, 2012).
- **Corps gras riches en acides gras saturés (AGS)** : avec leurs principaux représentants (C12:0, C16:0, C18:0) présents en quantités moyennes à forte (huile de palme, huile de palmiste et de coprah) (Morin et Pagés-Xatart-Parés, 2012).

La classification de quelques huiles végétales est représentée dans la figure 02.

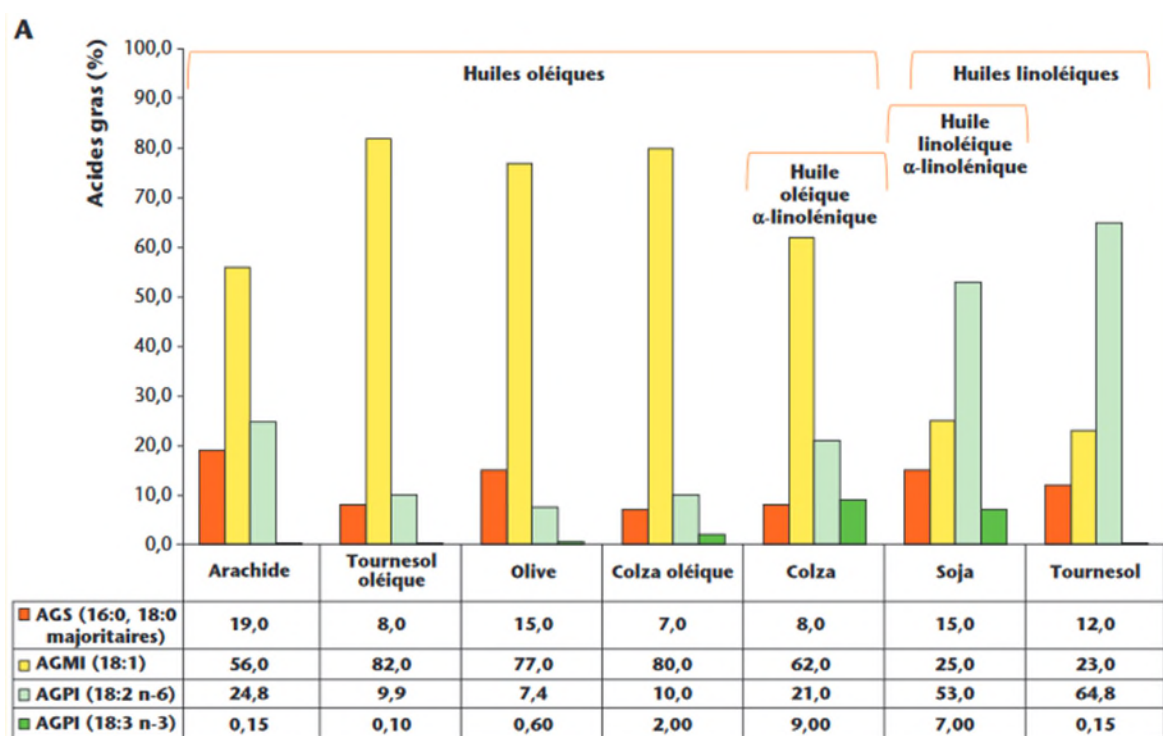


Figure 02 (A, B, C) : Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras.



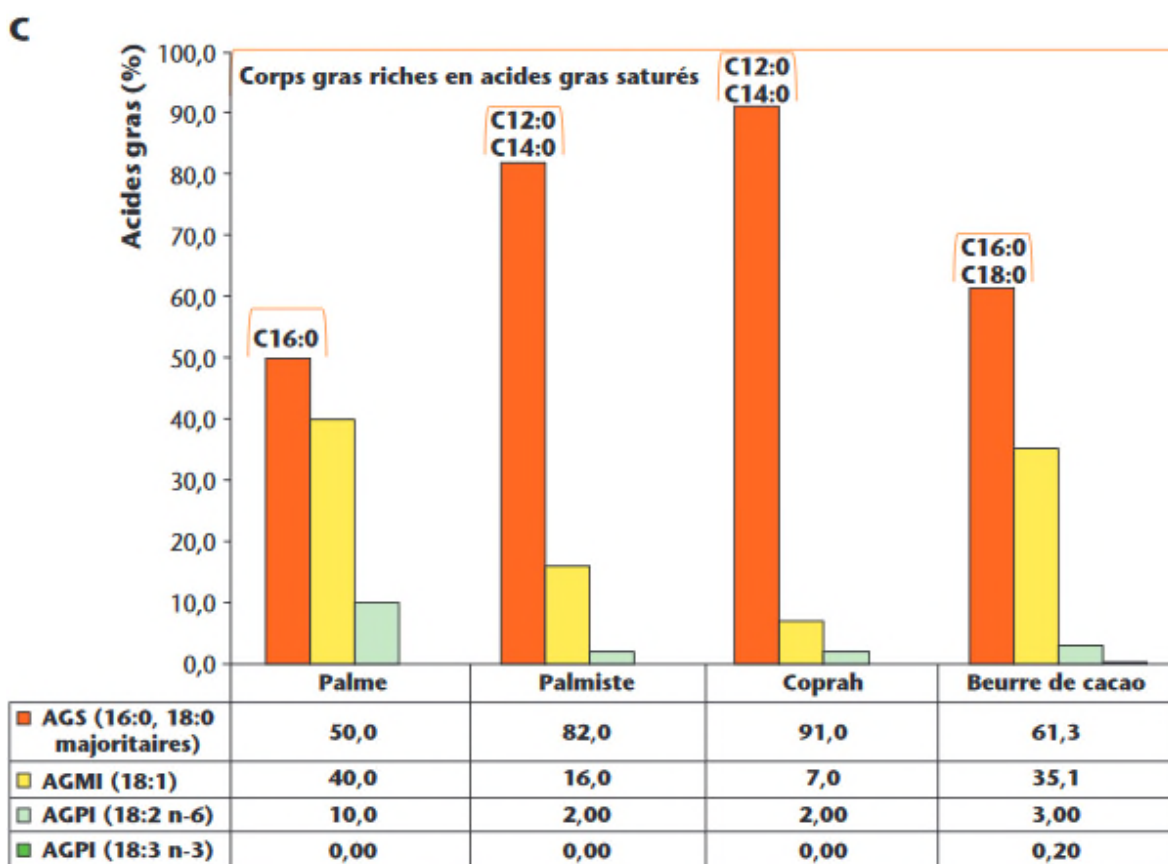
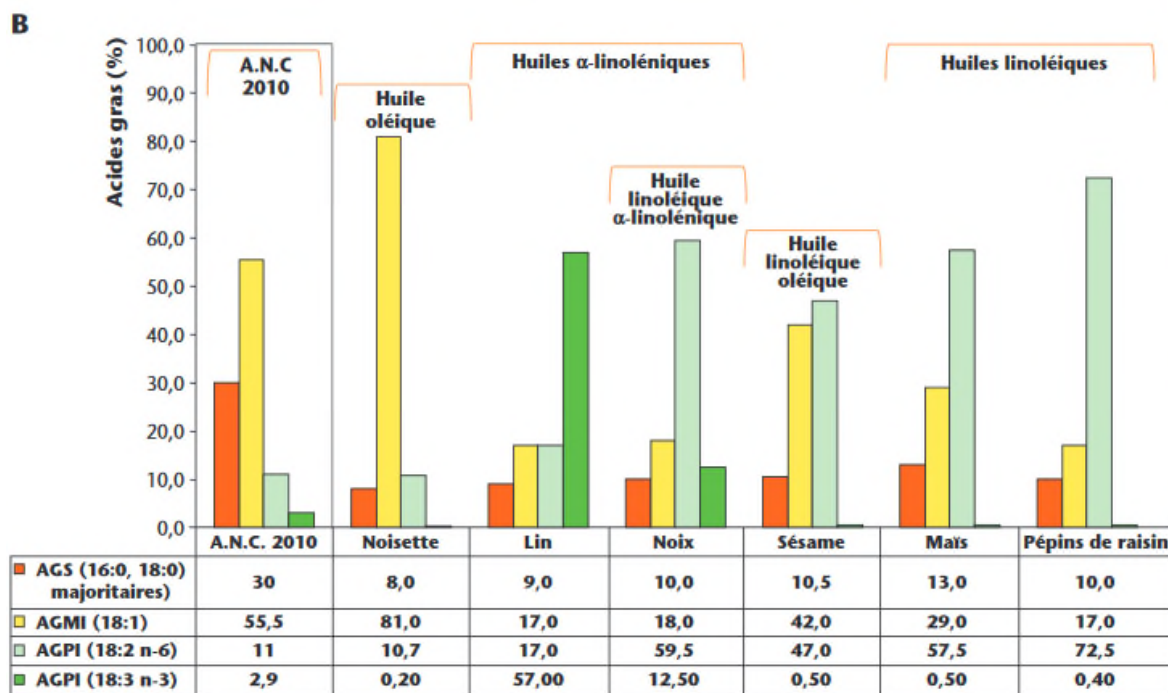


Figure 02 (A, B, C) : Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras (suite) (Morin et Pagés-Xatart-Parés , 2012).

**I-4- Principales huiles végétales alimentaires.**

La grande diversité des ressources oléagineuses met potentiellement à disposition des différents secteurs utilisateurs une grande variété de corps gras. Cependant, 90 % des productions mondiales se concentrent sur une petite dizaine d'huiles (palme et dérivés, soja, colza, tournesol, coton, arachide et olive) que les secteurs consommateurs vont utiliser selon les fonctionnalités qu'ils recherchent (Statista, 2019).

En 2018, les quatre huiles végétales qui ont dominé le marché mondial (tant aux quantités produites et aux quantités consommées et utilisées) étaient l'huile de palme, l'huile de soja, l'huile de tournesol et l'huile de colza (Figure 03). Ensemble, les huiles de palme et de soja ont formé un peu moins de 64 % de la production globale. L'huile de colza ou de colza (14 %) occupait la troisième place, suivie de l'huile de tournesol (10 %) (Olatounde, 2020).

La figure 03 représente la consommation mondiale par type d'huile végétale en 2018

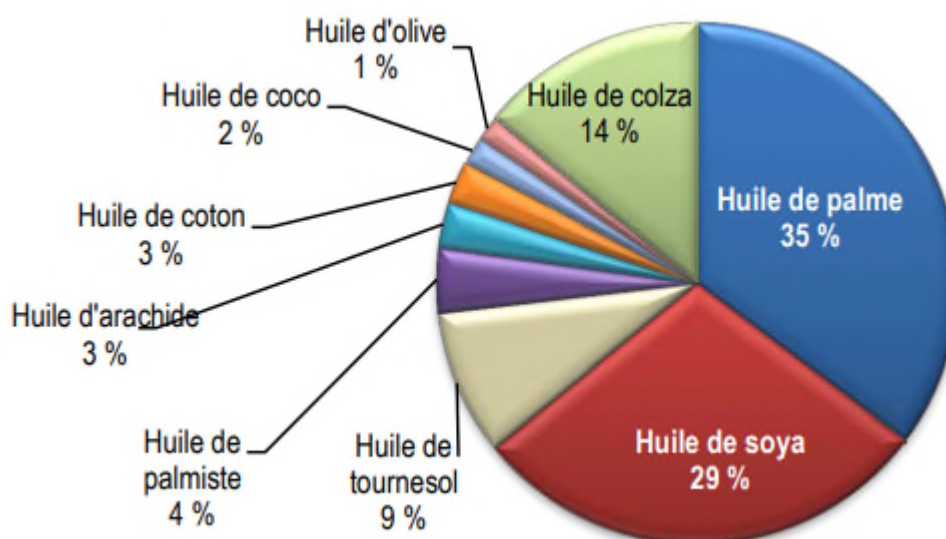


Figure 03: Consommation mondiale par type d'huile végétale en 2018 (Olatounde, 2020).

### I-5-Principales huiles alimentaires commercialisées en Algérie

Il existe sur le marché Algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires, qu'elles soient pures (huile de soja et de tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture (figure 04).



**Figure 04 :** Différentes huiles alimentaires commercialisée en Algérie.

Les différentes compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau 01:** Composition en acide gras des huiles alimentaires fabriquées en Algérie (Service de la Protection de la Consommation, 2002).

Marque	Nature de l'huile
Huile ELIO	80% Soja, 20% Tournesol
Huile FLEURIAL	100% Tournesol
Huile AFIA	95% Soja, 5% Maïs
Huile HUILOR	100% Soja
Huile BONAL	100% Soja
Huile LYNOR	90% Soja, 10 % Palme
Huile SAFIA	100% Soja

### I-6- Utilisation des huiles végétales

La plupart des huiles végétales peuvent remplir deux fonctions : elles peuvent être utilisées soit comme huile de cuisine soit dans la production de carburant, essence ou gasoil (Moyou, 2019).

### I-6-1-Utilisation alimentaire

En termes de consommation alimentaire, les huiles végétales sont perçues comme une alternative plus saine vu qu'elles contiennent plus d'acides gras non saturés que les graisses animales. Une des huiles les plus largement utilisées pour la cuisine est l'huile de canola, également connue sous le nom d'huile de colza. (Labouret, 2005).

Les corps gras sont très sensibles à la chaleur qui peut les dénaturer plus ou moins sérieusement et les faire tourner en produits toxiques ou cancérigène. Il est donc essentiel de ne pas passer la barrière des 100° C en cuisant à l'étouffée ou à la vapeur.

Une friture atteint généralement les 170°C et dans ce cas, seules les huiles d'arachides ou d'olive sont capables de la subir (pas plus de 3 fois). Cela dit, la friture à l'huile d'arachide est tout de même plus digeste (Labouret, 2005).

Le tableau 02 représente les températures maximales utiles à connaître et ne pas dépasser :

**Tableau 02 :** Températures maximales de quelques huiles utilisées le plus couramment en cuisine (Labouret, 2005).

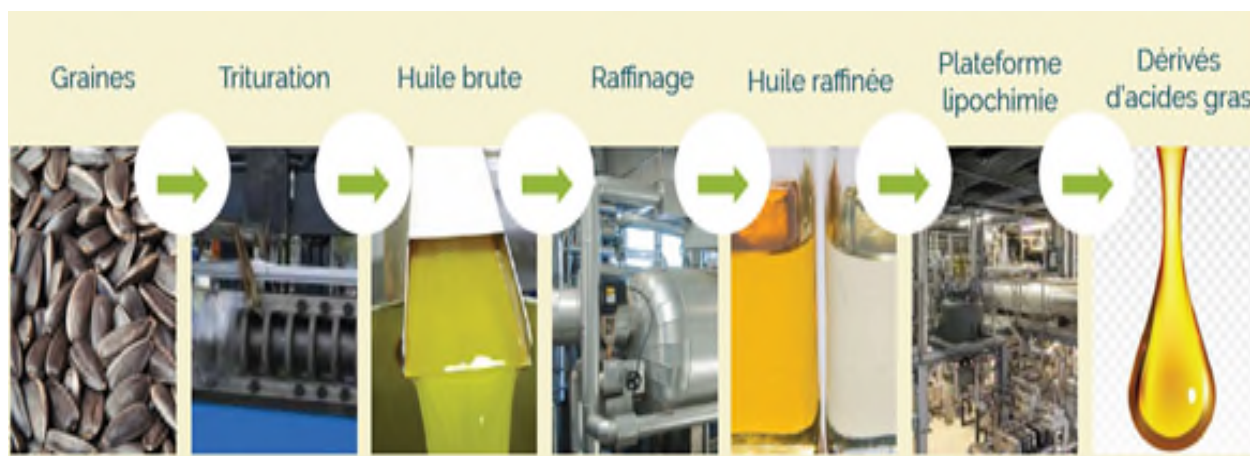
Huile	Température
Huile d'arachide	220°
Huile d'olive	210°
Huile de tournesol	160°
Huile de sésame	150°
Huile de soja	150°
Huile de noix	140°
Huile de germe de maïs	140°

### I-6-2-Utilisation non alimentaire

Le non-alimentaire constitue une part toujours croissante de l'usage qui est fait des huiles végétales et de ses dérivés car :

- Ils sont biodégradables ou compostables ;
- Ils proviennent de matières premières renouvelables ;
- Ils offrent une grande diversité moléculaire.

La figure 05 résume les principales étapes d'élaboration des molécules biosourcées



**Figure 05** : De la graine aux molécules biosourcées

Le marché actuel de la chimie verte représente 7% du marché global des huiles végétales.

Les applications non alimentaires des corps gras sont :

- Cosmétique,
- Détergents, savons, adoucissants
- Biocarburants
- Lubrifiants biodégradables
- Agrochimie, protection des cultures
- Revêtements
- Solvants
- Matériaux
- Additifs
- Plastiques
- Colles
- Peintures, encres (ITERG, 2019).

**I-7- Intérêt nutritionnel des corps gras**

L'intérêt nutritionnel des corps gras est directement lié aux quatre principaux rôles physiologiques des lipides :

- 1- Source d'énergie (1g de lipide = 9kcal).
- 2- Rôle structural important en tant que constituants des membranes cellulaires.
- 3- Précurseurs de molécules à haute activité biologique ou « médiateurs chimiques oxygénés » (prostaglandines, leucotriènes, thromboxanes) jouant un rôle important dans des fonctions vitales (agrégation plaquettaire et coagulation du sang, fonction rénale, phénomènes inflammatoires et immunitaires. . .)
- 4- Apport et véhicule de vitamines liposolubles (E, A, D principalement). Pour le rôle structural et celui de précurseur métabolique, les acides linoléique (C18:2) et alphalinoléique (C18:3) occupent une place indispensable puisque l'organisme ne peut pas les synthétiser et qu'ils sont chacun précurseur de deux voies de transformations métaboliques bien distinctes, respectivement dénommées séries oméga-6 et 3 (**Morin et Pages-Xatart-Pares, 2012**).

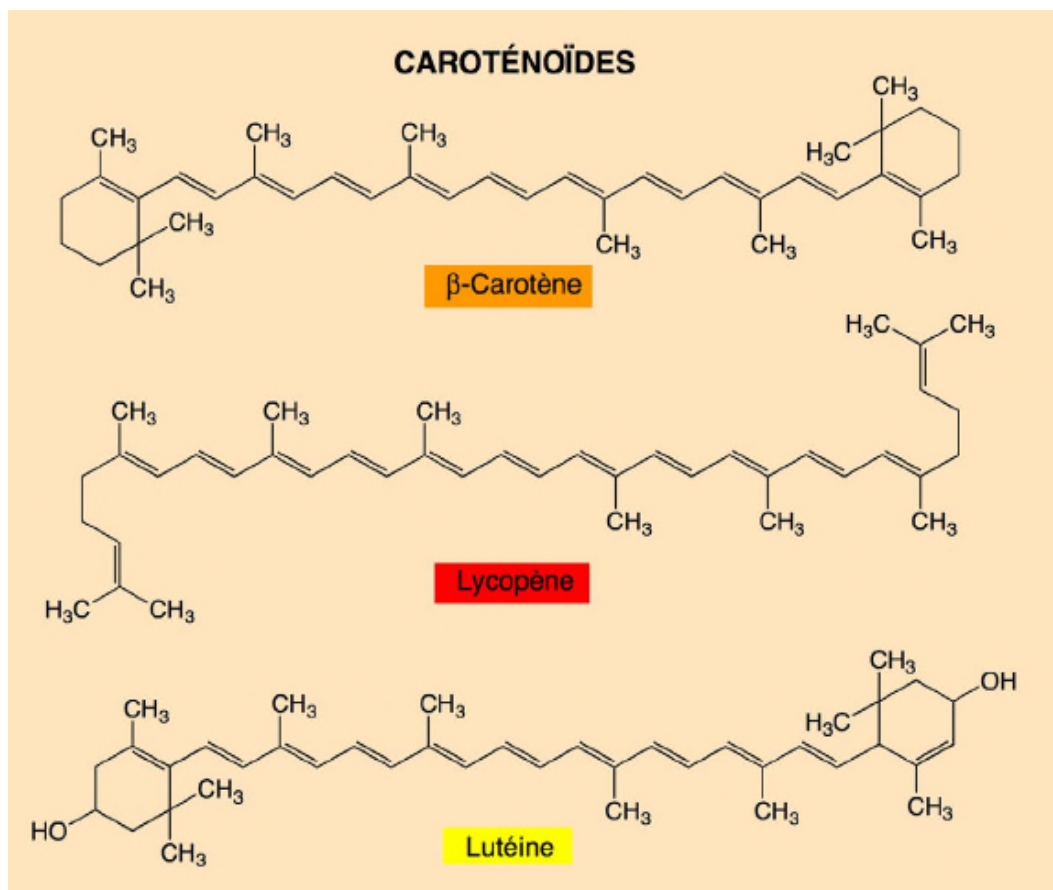
Les couleurs rencontrées dans les fruits et légumes résultent de l'accumulation de molécules colorées appelées pigments. On en trouve une immense diversité dans le monde végétal. Ils peuvent être solubles dans l'eau (anthocyanes et flavonols) ou solubles dans l'huile (chlorophylles et caroténoïdes) (INRA, 2015). Les trois familles les plus importantes sont les chlorophylles, les caroténoïdes et les flavonoïdes (Lee, 2007 ; Valeur et Bardez, 2015).

Les pigments végétaux ou leurs produits de dégradation sont responsables de la coloration spécifique des huiles végétales. Par exemple, les pigments verts contenus dans les huiles sont les chlorophylles a et b et leurs produits de dégradation, les phéophytines a et b. Certaines huiles sont riches en caroténoïdes comme l'huile de palme, tandis que d'autres sont riches en chlorophylle, comme l'huile d'olive (Siddiqui, 1968; El-Nomany et Zaher, 1987; Gonzalez-Pradas et al., 1993; Hamm et Hamilton, 2000).

## II-1-Caroténoïdes

Le motcaroténoïde est dérivé du nom latin de la carotte (*Daucus carota*) d'où fut isolé pour la première fois la bêta- carotène, le caroténoïde le plus répandu de notre alimentation (Béliveau, 2009). Ils sont synthétisés par les plantes et les micro-organismes photosynthétiques (Nicol et Maudet, 2000).

Les caroténoïdes sont des composés terpéniques conjugués, de formule brute  $C_{40}H_{56}$  (Figure 06). Ils sont très répandus dans le monde végétal, confèrent des couleurs jaune, orange et rouge. Dans cette famille, on distingue les *carotènes* et les *xanthophylles*. Les premiers ne sont constitués que d'atomes de carbone et d'hydrogène tandis que les seconds contiennent en outre des atomes d'oxygène. Le chef de file des carotènes est le  $\beta$ -carotène, responsable de la couleur orange de la carotte. Quant à la tomate, elle doit sa couleur rouge au *lycopène*. La xanthophylle la plus importante est la *lutéine* qui est de couleur jaune. On la trouve par exemple dans le maïs et surtout dans les feuilles vertes des légumes (épinards, oseille, brocoli, choux, etc.), même si sa couleur est masquée par celle des chlorophylles (Psomiadou et Tsimidou, 2001; Renoult et Valeur, 2015).

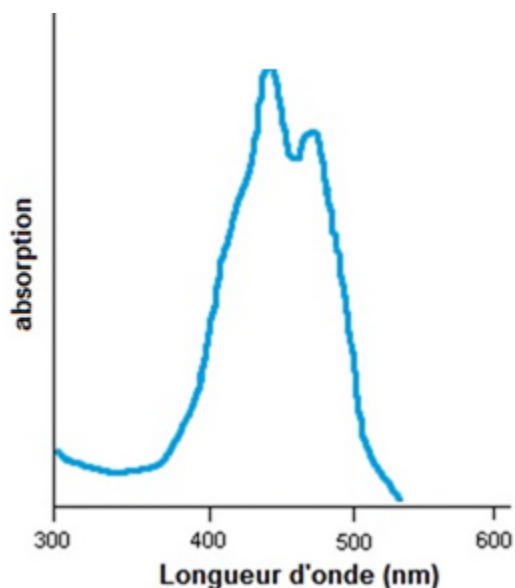


**Figure 06 :** Structures chimique des principaux pigments appartenant à la famille des caroténoïdes (**Renoult et Valeur, 2015**).

Les caroténoïdes sont des molécules extrêmement hydrophobes qui présentent donc une faible solubilité dans l'eau. La polarité des caroténoïdes varie d'un pigment à l'autre suivant le groupe fonctionnel lié aux extrémités de la chaîne polyène (**Jomova et Valko, 2013**). La solubilité des caroténoïdes dépend aussi de leur structure en trans- ou cis-isomères. Dans l'huile et la plupart des solvants organiques, les cis-isomères sont plus solubles que la forme trans (**Failla et al., 2008**).

Le système conjugué de doubles liaisons des caroténoïdes constitue le chromophore qui absorbe la lumière UV-visible. La majorité des caroténoïdes ont un spectre d'absorption généralement entre 400 et 500 nm, en relation avec leur structure chimique (**figure 07**) (**UPMC, 2000**).





**Figure 07:** Spectre d'absorption des caroténoïdes (**Higdon et al., 2009**).

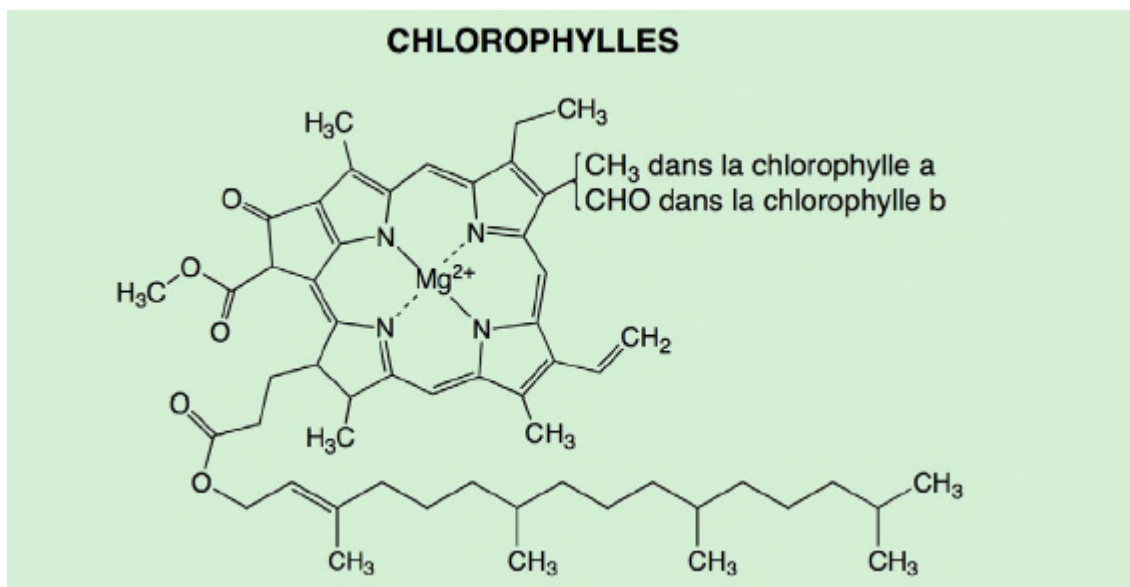
## II-2- Chlorophylles

Des trois principales classes naturelles de pigments, les chlorophylles sont les plus largement distribuées et les plus importants. Les chlorophylles sont les pigments responsables de la photosynthèse, le processus vital fondamental qui convertit l'énergie lumineuse en énergie chimique. En présence de lumière, les glucides et autres composés organiques sont produits à partir du dioxyde de carbone et de l'eau, l'oxygène moléculaire étant libéré. Toutes les plantes vertes contiennent de la chlorophylle (a) et de la chlorophylle (b). Dans les plantes supérieures, la chlorophylle (a) est le pigment principal et la chlorophylle (b) est un pigment accessoire. Les deux sont situés dans de petits organites subcellulaires, les plastes, qui sont donc verts et appelés chloroplastes (**Gross, 1991**).

Les chlorophylles sont des composés de nature terpénique, responsables de la couleur et du goût des huiles (**Wolf, 1992**). Ces composés se trouvent sous les formes (a) et (b). Elles sont constituées de quatre noyaux pyrroliques formant un système cyclique plan chélatant un atome de magnésium, origine de la couleur verte des huiles (**Psomiadou et Tsimidou, 2001**).

Les chlorophylles (a) et (b) se dégradent facilement sous l'effet de la lumière par la perte de l'atome de magnésium, en phéophytines (a) et (b) de couleur marron (**Brown et al., 1991**).

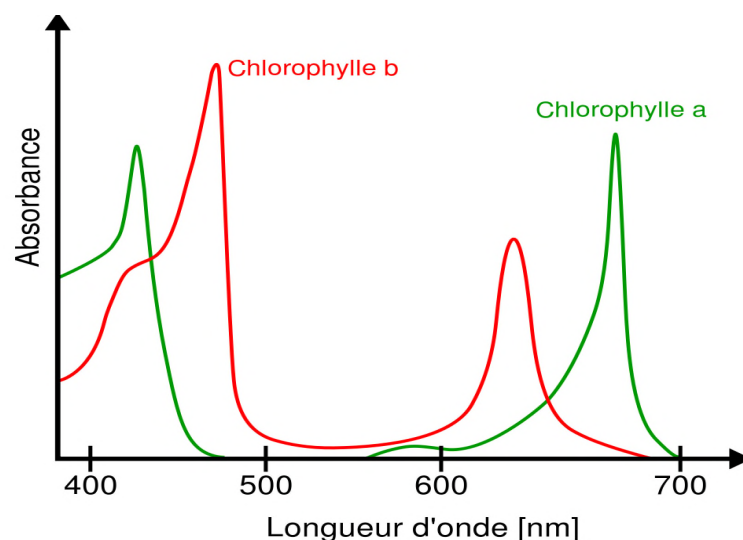
La structure chimique des chlorophylles (a) et (b) est représenté dans la figure 08 :



**Figure 08:** Structure chimique de la chlorophylle (a) et (b) (**Renoult et Valeur, 2015**).

Une coloration verdâtre des huiles végétales peut être traditionnellement acceptée (huile d'olive vierge) mais pour la majorité des huiles végétales un pourcentage excessif des chlorophylles est indésirable vu les difficultés de décoloration lors du raffinage (**Dalin, 1982**). La teneur des huiles végétales en chlorophylles et phéophytines dépend du mode utilisé pour l'extraction de l'huile, du degré de maturité des graines ou fruits, etc (**Rahmani et Saari Csallany, 1989**).

Les chlorophylles et phéophytines correspondantes peuvent être dosées directement dans le corps gras par spectrophotométrie visible (**Psomiadou et Tsimidou, 2001**). L'absorption de la lumière par la chlorophylle est due à la présence de nombreuses doubles liaisons conjuguées dans sa structure. La chlorophylle (a) absorbe la lumière dans les longueurs d'ondes bleues (478- 483 nm) et rouges (660 nm); la chlorophylle (b) absorbe la lumière dans les longueurs d'ondes bleues (445 nm) et rouges (645 nm) (**figure 09**) (**UPMC, 2000**).



**Figure 09** : Spectre d'absorption des chlorophylles (Jacobs *et al.*, 2016).

La méthode adoptée par l'AOCS (American Oil Chemists' Society) comme méthode standard pour la détermination des chlorophylles dans les huiles végétales consiste à mesurer l'absorption à 670 nm d'un échantillon d'huile. Cependant, cette méthode a l'inconvénient de ne pas distinguer entre les pigments isomères : les chlorophylles (a) et (b) d'une part et les phéophytines (a) et (b) d'autre part ont toutes un maximum d'absorption voisin de 670 nm. De plus, la méthode officielle ne peut être appliquée aux huiles hydrogénées ou désodorisées car l'absorption des chlorophylles à 670 nm est très faible dans ces huiles (Dalin, 1982).

### II-3- Pigments et oxydation des huiles végétales

Les pigments sont impliqués dans les mécanismes d'auto-oxydation et photo-oxydation (Guerfel *et al.*, 2009). Ainsi, les pigments végétaux peuvent être des catalyseurs ou des inhibiteurs de l'oxydation (Cafiero, 2020). La présence de chlorophylles dans les huiles végétales est considérée comme indésirable en raison de leurs effets néfastes sur la détérioration oxydative, le blanchiment et l'hydrogénation (Low et chong, 1994). Alors que la structure polyène étendue des pigments caroténoïdes leur confère de précieuses propriétés antioxydantes, il provoque également une dégradation facile des composés en présence de lumière et /ou de chaleur (Marty et Berset, 1988; Minguez-Mosquera et Jaren-Galan, 1995).

Les huiles subissent de nombreuses transformations sous l'action de la lumière, de l'oxygène et des températures élevées. Ces changements sont en général provoqués par diverses réactions chimiques dont l'oxydation (**Kondratowicz et Ostasz, 2000**).

L'autoxydation est la cause majeure de détérioration des huiles au cours du stockage. Elle dépend de plusieurs facteurs comme la composition initiale de l'huile, la présence et la teneur en composés mineurs à activité pro ou antioxydante (minéraux, tocophérols, carotènes, chlorophylles) et les conditions de stockage (**Crapiste et al., 1999**).

L'autoxydation altère les huiles alimentaires par dégradation des acides gras essentiels dont les conséquences sont une baisse de la valeur nutritionnelle et la formation de produits de décomposition. Ces derniers leur donnent une odeur et une saveur indésirables voir une certaine toxicité (**Pascaud et al., 1985 ; Crapiste et al., 1999 ; Pokorny, 2003**).

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la stabilité des huiles conventionnelles, dont celle de l'huile d'olive (**Ben Milled et al., 2000; Cinquanta et al., 2001; Okogeri et Tasioula–Margari, 2002; Psomiadou et Tsimidou, 2002a, 2002b**), de tournesol (**Crapiste et al., 1999**) et d'argan (**Chimi et al., 1994**).

### II-3-1 - Effet des caroténoïdes sur l'oxydation des huiles végétales

Les caroténoïdes sont une famille de molécules thermolabiles, sensibles à la température et à l'oxygène. Leurs structures chimiques insaturées les rendent peu stables et très réactives (**Lemmens et al., 2013**). Les caroténoïdes se présentent sous plusieurs formes ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) dont la plus abondante est le  $\beta$ -carotène (précurseur biochimique de la vitamine A) (**Psomiadou et Tsimidou, 1998**). Ce dernier se rencontre dans toutes les huiles végétales. Certaines variétés d'huile de palme peuvent en contenir plus de 0,1%. C'est un colorant particulièrement sensible à la chaleur et à l'oxydation (**Denise, 1992**).

Le bêta-carotène est bien connu comme un désactivant de l'oxygène singulet et de ce fait compte parmi les inhibiteurs les plus efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens dans les huiles alimentaires (**Psomiadou et Tsimidou, 1998**). L'effet protecteur du  $\beta$ -carotène ne se manifeste qu'à des teneurs supérieures à 1mg par Kg d'huile, soit 1 ppm (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

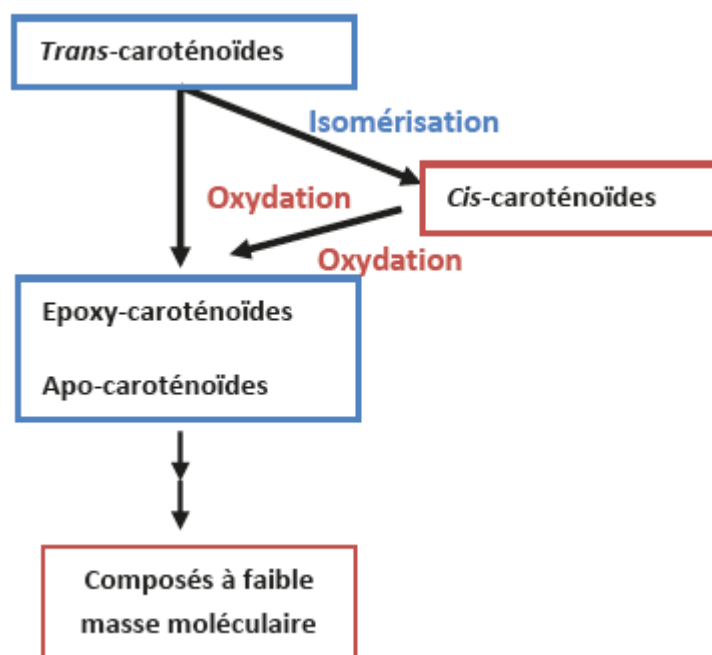
**Kiritsakis et Dugan (1985)** ont trouvé que des concentrations en bêta-carotène de 4 mg /kg d'huile retardent de façon significative le processus de photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens dans l'huile d'olive décolorée. **Fakourelis et al. (1987)** rapportent que cet effet inhibiteur du bêta-carotène augmente avec sa concentration dans l'huile d'olive décolorée.

**Kiritskisetet Osman (1995)** ont montré que l'effet anti-oxydante du bêta-carotène diminue progressivement au cours de l'exposition de l'huile à la lumière. Les pigments caroténoïdes sont facilement dégradés en présence de la lumière et de températures élevées (**Marty et Berset, 1988; Minguez-Mosquera et Jaren-Galan, 1995**).

En absence de la lumière, les caroténoïdes et leurs produits d'oxydation, agissent comme des pro-oxydants dans les huiles végétales (**Lee et Kim, 1992**). Les travaux de **Stenson et Min (2000)** effectués sur l'huile de soja ont montré que les produits de dégradation thermique du bêta-carotène agissent comme prooxydants à l'obscurité alors qu'ils n'ont pas d'effet significatif à la lumière.

- **Mécanisme de la photo-oxydation induite par les pigments caroténoïdes**

La chaîne polyène des caroténoïdes est sujette à l'isomérisation des *trans*-caroténoïdes en *cis*-caroténoïdes. Leur oxydation, la température, l'exposition à la lumière, la présence d'acides et l'adsorption sur des surfaces actives facilitent l'isomérisation. La dégradation oxydative représente la cause principale de dégradation des caroténoïdes, liée à la présence d'oxygène, d'enzymes, de métaux, et la co-oxydation en présence des hydro-péroxydes lipidiques (**Rodriguez-Amaya et Kimura, 2004**). Les processus de dégradation des caroténoïdes sont résumés dans la figure suivante.



**Figure10:** Processus de dégradation des caroténoïdes (Rodriguez- Amaya, 1999c).

### II-3-2- Effet des chlorophylles sur l'oxydation des huiles végétales

La chlorophylle est présente en grande quantité dans les huiles d'olive et de colza et à un degré moindre dans les huiles de soja et de tournesol (Denise, 1992).

Les chlorophylles (a) et (b) et leurs produits immédiats de dégradation, phéophytines (a) et (b), sont des photosensibilisateurs. En présence de lumière, ces pigments passent de leur état singulet fondamental à un état singulet excité puis à un état triplet excité métastable. Les pigments ont alors tendance à revenir à l'état singulet fondamental en transformant l'oxygène atmosphérique en oxygène singulet très réactif. Ce dernier réagit directement sur les acides gras insaturés de l'huile en donnant des hydroperoxydes très instables qui peuvent se décomposer pour donner des composés volatils à faible poids moléculaire qui sont à l'origine du rancissement de l'huile (Rawls et Van Santen, 1970; Carlsson et al., 1976; Rahmani, 1989).

En raison de leur effet négatif sur la stabilité des huiles végétales notamment à l'oxydation, ces pigments doivent partiellement être éliminés pendant l'étape de décoloration (Tan et al., 1994). En effet plusieurs travaux de recherche ont montré qu'à forte concentration, ces pigments sont dotés d'un pouvoir prooxydant lorsque l'huile est

exposée à la lumière. Ils sont par ailleurs dotés d'une action antioxydante à l'obscurité (**Interesse et al., 1971; Rahmani et Saari Csallany, 1985; Rahmani, 1987; Brown et al., 1991**). Il est donc nécessaire, lors de l'évaluation de la stabilité photo-oxydative de l'huile raffinée, de contrôler les teneurs en chlorophylles et en phéophytines (**Interesse et al., 1971 et Rahmani, 1987**).

**Coe (1938)**, a été l'un des premiers chercheurs à mentionner les effets néfastes et conjugués de la lumière et des pigments chlorophylliens sur la stabilité oxydative des huiles alimentaires. Beaucoup plus tard, **Interesse et al. (1971)**, ont suivi l'état d'oxydation d'échantillons d'huile d'olive décolorée auxquels ont été ajoutées des quantités différentes de chlorophylle (a) ou (b), ou de phéophytine (a) ou (b). La moitié de chaque échantillon est placée à l'obscurité et l'autre moitié à la lumière diffuse du jour pendant une durée de 220 jours. Les résultats de cette étude montrent que les quatre pigments ont un pouvoir prooxydant dans les échantillons d'huile exposés à la lumière, bien que cette capacité prooxydante ne paraisse pas augmenter proportionnellement avec la concentration du pigment. Par contre ces pigments ont un pouvoir antioxydant à l'obscurité, qui dépend de façon remarquable de leur concentration dans l'huile. La phéophytine (b) a montré l'activité la plus marquée, à la lumière en tant que prooxydant, et à l'obscurité en tant qu'antioxydant.

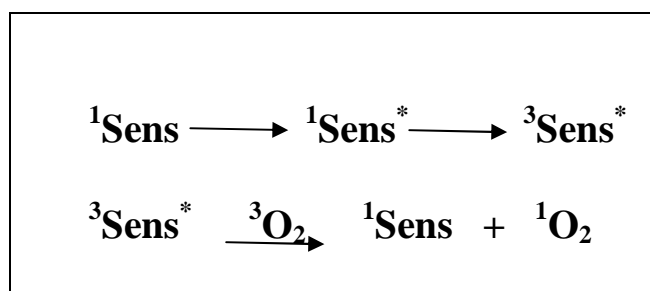
Le rôle photosensibilisateur des pigments chlorophylliens dans l'huile d'olive vierge, a été ensuite bien démontré dans une série d'expériences par **Sanelli (1981) et Werman et Neeman (1986)**. Quoique les huiles raffinées de soja et de lin soient beaucoup plus insaturées que l'huile d'olive vierge, ces deux huiles se révèlent plus résistantes à l'action de la lumière du jour. Ce résultat peut être expliqué par l'effet photosensibilisateur des pigments chlorophylliens dans l'huile d'olive vierge. Lorsque ces pigments ont été éliminés par raffinage, l'huile d'olive raffinée a montré une stabilité photo-oxydative supérieure à celles des deux autres huiles.

Selon les travaux de **Rahmani (1987)** et ceux de **Kiritsakis et Dugan (1985)**, la vitesse de photo-oxydation de l'huile d'olive décolorée croît avec les concentrations de chlorophylle ou de phéophytine qui lui sont ajoutées. De même, les huiles d'olive vierges, de fin de campagne oléicole montrent une plus grande résistance à la photo-oxydation que les huiles du début de campagne, généralement plus riches en pigments chlorophylliens.

- Mécanisme de la photo-oxydation induite par les pigments Chlorophylliens

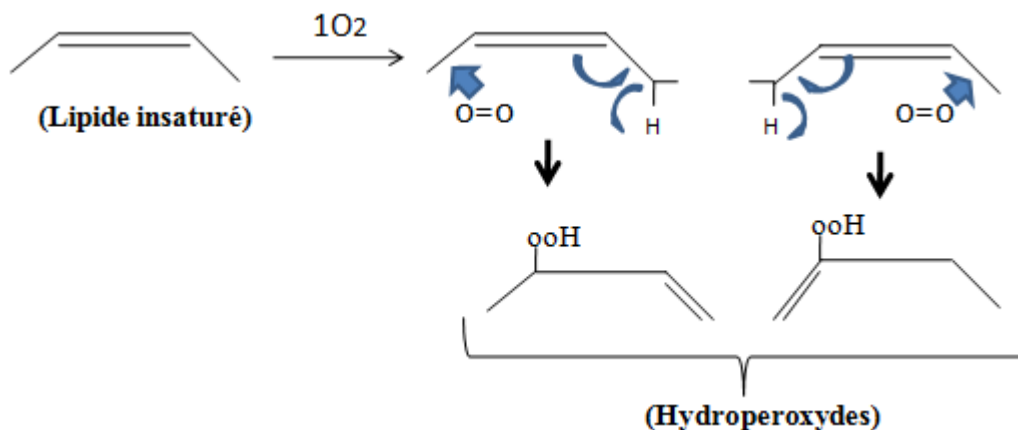
En solution dans l'huile, les pigments chlorophylliens jouent le rôle de photosensibilisateurs, (Sens) et catalysent la production de l'oxygène singulet selon le schéma réactionnel indiqué en **figure 11**.

Après absorption, d'un photon lumineux(hv), la molécule de chlorophylle ou de phéophytine passe d'un état singulet fondamental ( $^1\text{Sens}$ ) à un état singulet excité ( $^1\text{Sens}^*$ ) puis, par transmission électronique, à un état triplet excité ( $^3\text{Sens}^*$ ). Cet état Métastable est de courte durée de vie et a tendance à revenir à l'état singulet fondamental en transférant l'excès d'énergie d'excitation à l'oxygène atmosphérique dissous dans l'huile pour donner l'oxygène singulet. Cette dernière espèce a un surplus d'énergie d'excitation d'environ 22kcal/ mole, relativement à l'oxygène atmosphérique (**Rahmani, 1987**).



**Figure 11** : Production de l'oxygène singulet par les pigments chlorophylliens (**Rahmani, 1987**).

L'oxygène singulet ainsi produit réagit directement, par simple addition sur chaque carbone de la double liaison de l'acide gras insaturé de l'huile (réaction dite "ène" pour donner des hydroperoxydes (**Figure 12**) (**Rahmani, 1987**).



**Figure 12** : Réaction de l'oxygène singulet avec un lipide insaturé (**Rahmani, 1987**).



### III.1. But du raffinage

Le raffinage a pour but de maintenir ou d'améliorer les caractères organoleptiques (goût et odeur neutres, limpidité, couleur jaune clair), nutritionnels et la stabilité des corps gras. (Pages *et al.*, 2010).

Pour ce faire, il met en œuvre plusieurs étapes pour éliminer des composés indésirables (gommes, cires, acides gras libres, pigments, traces métalliques, composés odorants volatils) et les contaminants potentiellement présents dans les matières premières, tout en maîtrisant la formation de nouveaux composés indésirables par hydrolyse, oxydation ou isomérisation (Pages *et al.*, 2010).

Le raffinage d'un corps gras met en œuvre une série d'étapes qui présentent chacune ses objectifs. La conduite du procédé peut au besoin s'adapter aux usages ultérieurs des huiles raffinées produites : un usage alimentaire (ou cosmétique/pharmaceutique) conduira le raffineur à optimiser son procédé afin de conserver les constituants d'intérêt nutritionnel (acides gras polyinsaturés, vitamine E) ; pour un usage technique, le procédé s'adaptera aux emplois visés, (par exemple, dans le cas d'un procédé ultérieur de transestérification pour la production d'esters méthyliques d'huiles végétales, biocarburant...).

(Pages *et al.*, 2010).

Le tableau III résume les constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage.

Tableau III : Constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage (Pagès-Xatart-Pares, 2007).

Nature des constituants	Pourcentage ou teneur	Origine	Inconvénients de leur présence
Acides gras libres	0,3 à 5 %	Constituants naturel libérés par hydrolyse	<input type="checkbox"/> Goût fumé à chaud <input type="checkbox"/> Hydrolyse <input type="checkbox"/> Instabilité organoleptique
Phospholipides	0,2 à 1,8 %	Constituants naturels	<input type="checkbox"/> Aspect trouble <input type="checkbox"/> Instabilité organoleptique <input type="checkbox"/> Dépôt, brunissement à chaud
Produits d'oxydation	Variable avec l'état de la matière première	Auto-oxydation	<input type="checkbox"/> Instabilité organoleptique <input type="checkbox"/> Couleur
Flaveurs	< 0.1%	Naturelle auto-oxydation	<input type="checkbox"/> Odeur et goût
Cires	N x 100 mg/kg	Constituants naturels	<input type="checkbox"/> Aspect trouble
Pigments	N x 10 mg/kg	Constituants naturels	<input type="checkbox"/> Couleur <input type="checkbox"/> Instabilité organoleptique
Métaux (fer, cuivre)	N x en mg/kg	Constituants naturels Contamination	<input type="checkbox"/> Catalyseurs d'oxydation
Contaminants : Métaux lourds pesticides, HAP Mycotoxines	N x 10 mg/kg tonne	Contamination	<input type="checkbox"/> Hygiène alimentaire <input type="checkbox"/> Santé

*N: entier naturel compris entre 0 et 9.*

### III.2. Type de raffinage

Le processus de raffinage comprend une série d'étapes distinctes qui peuvent s'opérer de deux manières différentes : le raffinage chimique et le raffinage physique. (De Cock *et al.*, 2005).

En raffinage chimique, les acides gras libres et la plupart des phospholipides et autres impuretés sont enlevés dans l'étape de neutralisation alcaline ; une étape séparée de dégomme n'est donc pas nécessaire. En raffinage physique, les acides gras libres sont éliminés par une distillation conjointe à la désodorisation ; une étape préalable de dégomme est en conséquence indispensable. (De Cock *et al.*, 2005).

Le choix entre raffinage physique et chimique se fait en fonction de la nature de l'huile, de sa qualité et des objectifs visés. Il est clair que, quelle que soit la voie choisie (chimique ou physique), le procédé de raffinage doit être adapté pour permettre en outre une élimination optimale des composants mineurs à effet contaminants (De Cock *et al.*, 2005).

### III.3. Principales étapes du procédé de raffinage chimique

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).

#### III.3.1. 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).

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).

##### ➤ 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 est

effectué pour permettre l'hydratation des phospholipides (Denise, 1992).

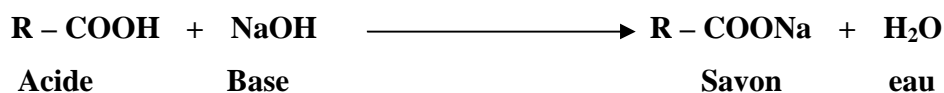
#### ➤ **Dégommage enzymatique**

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 hydratables sous l'action d'une phospholipase (Gibon et Tritiaux, 1998).

### III.3.2. Neutralisation

La neutralisation est également décrite comme une désacidification ou un raffinage caustique. Elle est obtenue en traitant l'huile avec une solution alcaline aqueuse (généralement de l'hydroxyde de sodium) pour neutraliser les acides gras libres (AGL) dans un système batch ou continu. Le savon formé dans la réaction adsorbe également les pigments naturels, la gomme non hydratée et les substances mucilagineuses contenues dans l'huile (Raman *et al.*, 1996).

La neutralisation des acides gras libres se fait selon la réaction suivante :



Si l'opération est mal conduite, la soude peut non seulement neutraliser les acides gras libres, ce qui est le but recherché, mais aussi attaquer l'huile neutre par une saponification dite "parasite" qui diminue également le rendement, suivant la réaction :



Le but n'est pas seulement d'obtenir une huile parfaitement neutralisée avec un entraînement d'huile dans les soapstocks aussi faible que possible mais aussi de laisser le moins possible de savon dans l'huile neutralisée, pour éviter les émulsions au cours des opérations ultérieures (lavage en particulier) (Denise, 1992).

### III.3.3. Lavage

Cette opération permet d'éliminer les savons résiduels et la soude en excès présents dans

l'huile sortant de la centrifugeuse, ainsi que les traces de métaux et des phospholipides. Le lavage est plus efficace lorsqu'il est effectué en deux stades, il est préférable d'utiliser de l'eau décalcifiée et la plus chaude possible à 90°C pour éviter l'encrassement des bols par dépôt de savon et phosphate de calcium (**Denise, 1992**).

### III.3.4. 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 (**Denise, 1992**).

### III.3.5. Décoloration ou blanchiment

Les huiles déémucilaginées, neutralisées ont également acquis une teinte plus ou moins foncée due à la présence de pigments colorés qui peuvent accentuer cette teinte au cours du stockage ultérieur (**François, 1974**). La décoloration vise à éliminer ces pigments que la neutralisation n'a que très partiellement détruit, elle fait intervenir un phénomène physique d'adsorption sur la terre décolorante ou sur le charbon actif (**Helme, 1984**). La terre est additionnée à l'huile, le mélange est chauffé à 90°C sous pression réduite après contact de quelques minutes, le mélange est séparé par filtration qui est réalisée par des filtres automatiques de type NIAGARA (**Adrian et Potus, 1998**).

Une description détaillée de l'étape de décoloration fera l'objet du chapitre IV.

### III.3.6. Désodorisation

La désodorisation est destinée à éliminer les produits odorants présents dans les huiles brutes. Elle consiste à envoyer un courant de vapeur sèche au travers de l'huile portée à environ 200°C et maintenue sous vide afin que les produits volatils comme aldéhydes, cétones responsables du goût et d'odeurs désagréables de l'huile soient entraînés par la vapeur, après désodorisation l'huile doit être refroidie (**Mohtadji-Lamballais, 1989**).

A la fin de cette opération, on ajoute un antioxydant tel que l'acide citrique qui a le rôle de

complexant des traces de métaux (Henri et Jean-Claude, 1977).

Les principales étapes de raffinage chimique sont résumées dans la figure suivante :

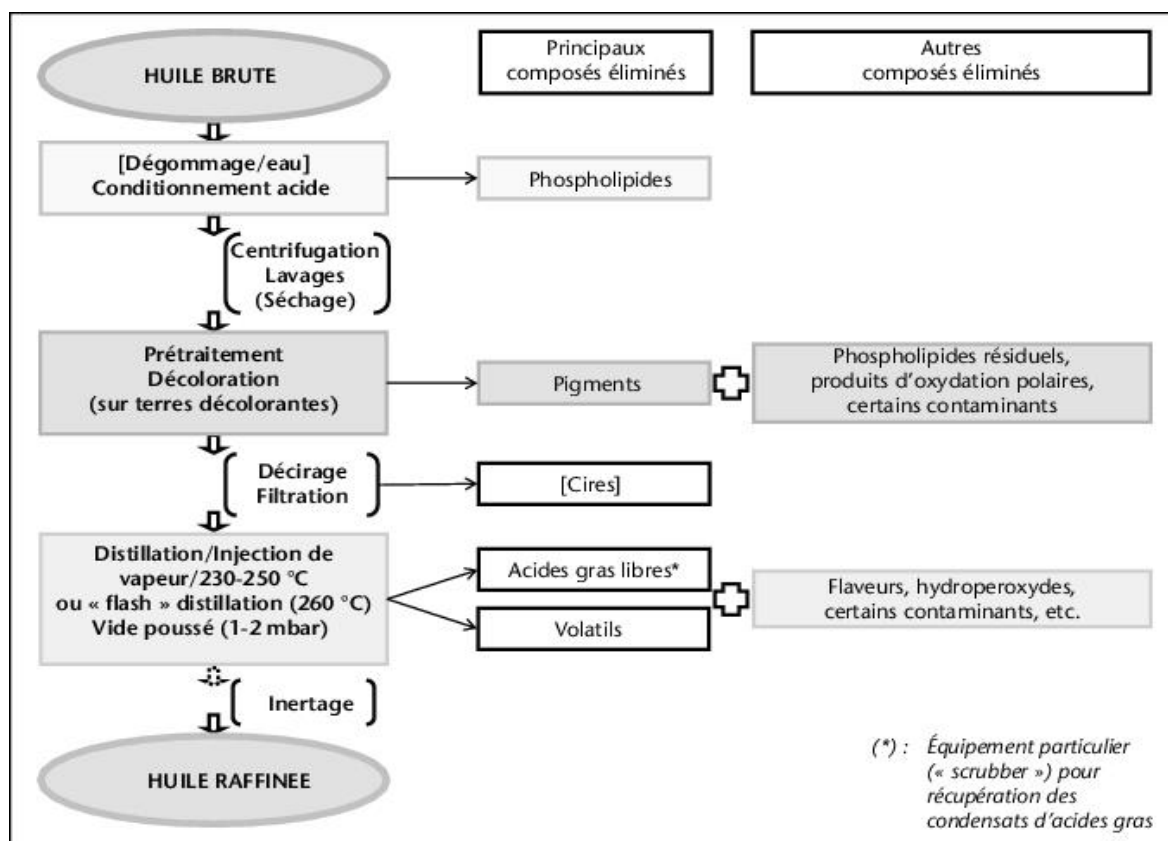


Figure 13: Raffinage des huiles par voie chimique (Devillers *et al.*, 2010).

#### III-4-Inconvénients du raffinage

En dépit de son rôle important pour donner une meilleure qualité d'huile, le raffinage présente toutefois certains inconvénients :

- Destruction partielle de l' $\alpha$ -tocophérol au cours du raffinage surtout à la désodorisation
- Une perte de l'huile par entraînement dans les pâtes de neutralisation, dans les eaux de lavage et dans les terres décolorantes.
- Saturation d'une partie des acides gras insaturés, qui deviennent inactifs sur le plan

biologique par inversion de configuration spatiale de la molécule autour de la double liaison (forme *cis* et *trans*), la majorité des acides gras insaturés naturels sont de configuration « *cis* ». Les études épidémiologiques font suspecter les graisses « *trans* » de favoriser certains cancers.

- Il est prouvé qu'une huile mal dégommée s'acidifie, s'oxyde et prend rapidement une saveur forte et amère (**François, 1974 ; Helme, 1984**).

Les huiles raffinées, dans la plupart des cas, sont encore fortement colorées dans des teintes allant du jaune au rouge ; par conséquent, elles doivent être soumises à un traitement additionnel pour éliminer toute pigmentation indésirables et pour obtenir un produits de coloration uniforme et contrôlée (Brisson, 1982).

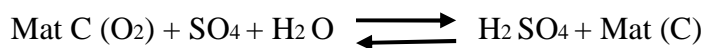
### IV-1 - But et principe de la décoloration

La décoloration succède l'étape de neutralisation au cours du raffinage. C'est une opération qui vise à éliminer les pigments colorés que la neutralisation n'a que partiellement détruits. Elle fait appel, soit à des réactions chimiques (oxydation, réduction, carbonisation), soit à des réactions physiques (adsorption sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances) (Karleskind, 1996; Gannouni, 1999; Gannouni, 2001).

### IV-2- Décoloration par méthode chimique

Cette méthode utilise l'oxydation, la carbonisation et la réduction pour traiter l'huile.

- ❖ **Par oxydation** : ce traitement consiste à oxyder le groupement chromophore des pigments au moyen des oxydants usuels comme l'oxygène, l'ozone, et les peroxydes.
- ❖ **Par carbonisation** : Ce mode de décoloration consiste à traiter l'huile par une quantité limitée d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré, ce traitement peut provoquer la formation de substances colorées. Une grande quantité de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conduit à la carbonisation de l'huile elle-même.
- ❖ **Par réduction** : cette méthode consiste à fixer l'oxygène des matières colorantes par l'emploi de réducteur classique tel que l'anhydre sulfureux.



*Mat (C): matière colorante*



Par ce procédé, il s'avère que seules les matières colorantes oxydées sont attaquées. D'autre part, les matières colorantes peuvent s'oxyder au contact de l'air et redonner à l'huile sa couleur initiale, la stabilité de la couleur n'est pas préservée (Mezzai et Mizi, 2013).

### IV-3- Décoloration par méthode physique (adsorption)

#### IV-3-1- Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (Sun et al., 2016).

#### IV-3-2- Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

- L'**adsorption physique réversible (ou physisorption)** mettant en jeu des forces intermoléculaires de faible énergie (Forces de Van Der Waals ou électrostatiques) entre la surface de l'adsorbant et les molécules d'un soluté, gouvernée par la distribution de la taille des pores et celle du composé cible.

La figure 14 représente le schéma de l'adsorption physique

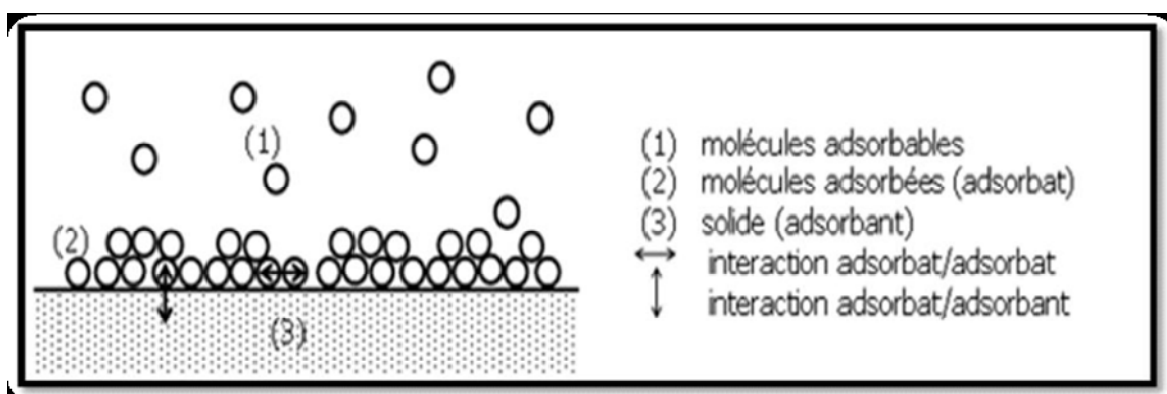


Figure 14: Schéma de l'adsorption physique (koller, 2005).

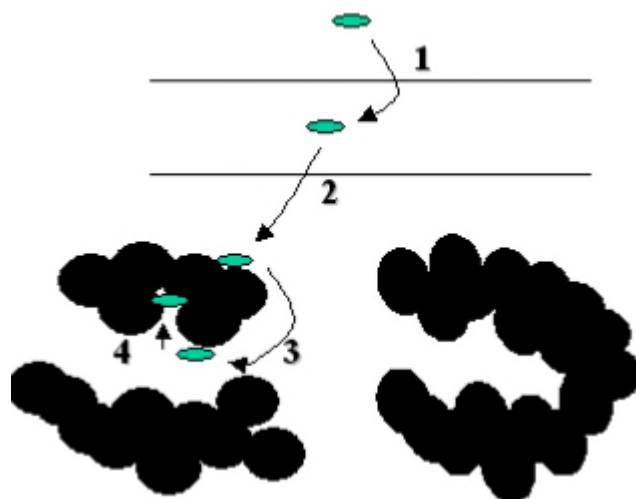
- L'**adsorption chimique irréversible (ou chimisorption)** qui se traduit par la formation de liaisons chimiques ou ioniques entre les molécules de soluté et les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant. La chimisorption correspond à une adsorption sur sites spécifiques et dépend de la nature chimique de la surface de l'adsorbant, de l'adsorbant et du solvant (**Al mardini, 2006**).

Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption (**Sun et al., 2016**).

#### IV-3-3- Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en quatre étapes (**figure 15**) et qui peuvent être résumées ainsi :

1. Transfert de la particule (phénomène très rapide)
2. Déplacement de la particule jusqu'à être au contact du charbon (rapide)
3. Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (étape assez lente)
4. Adsorption dans un micropore du charbon (très rapide) (**Weber et Smith, 1987; Cardot, 2002; Lenntech, 2004**)



**Figure 15** : Mécanisme d'adsorption (**Cardote, 2002**).

**IV-3-4-Agents décolorants : adsorbants**

Les adsorbants les plus utilisés sont les terres naturelles, les terres activées et à un degré moindre les charbons actifs (**Karleskind, 1996**).

**A- Terres décolorantes**

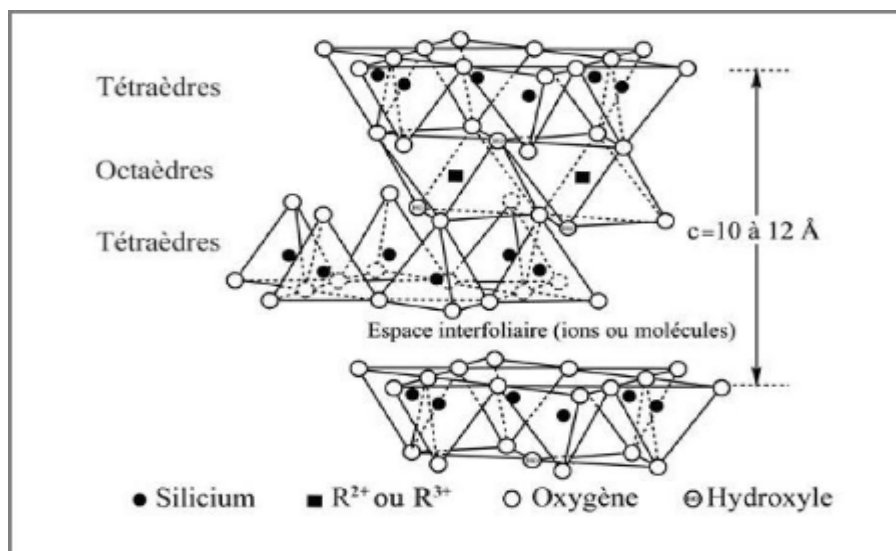
- **Terres naturelles :** Les terres naturelles ou terres à foulon sont employées telles quelles, car elles possèdent un pouvoir décolorant naturel. Ce sont des argiles plastiques très communes dans le bassin parisien. On en trouve aussi aux États-Unis, en Allemagne, au Japon et en Espagne. Elles sont séchées et finement broyées pour accroître la surface du contact.

Ces terres sont peu activées et ne sont pas activables, leur emploi est donc limité aux huiles très faciles à décolorer (**Denis, 1992**).

- **Terres activées :** Les terres activées, en général, ne possèdent aucun pouvoir décolorant à l'état naturel. Ce sont des argiles plastiques de types "MONTMORILLONITES" (Figure 16).

Les principaux gisements sont situés en Allemagne, en Italie, en Grande-Bretagne (sud et ouest de l'Angleterre), en Amérique du sud (Brésil), en Afrique du nord (Algérie) (**Denis, 1992**).

Lorsque le pouvoir décolorant du matériau naturel est nul ou faible on procède alors à une opération d'activation. Cette dernière consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant. La transformation est réalisée par voie chimique par un acide fort. Celui-ci agit en remplaçant des cations par des protons tout en augmentant considérablement la surface spécifique (**Ganouni et al., 1999**).

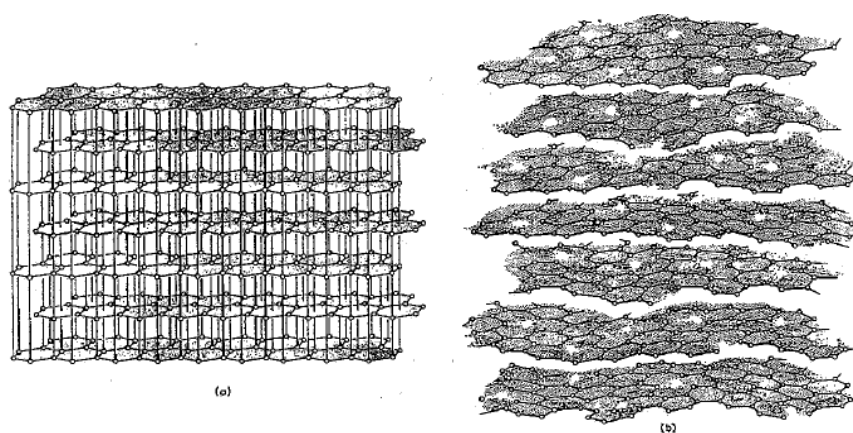


**Figure 16:** Structure d'une montmorillonite (Hubert, 2008).

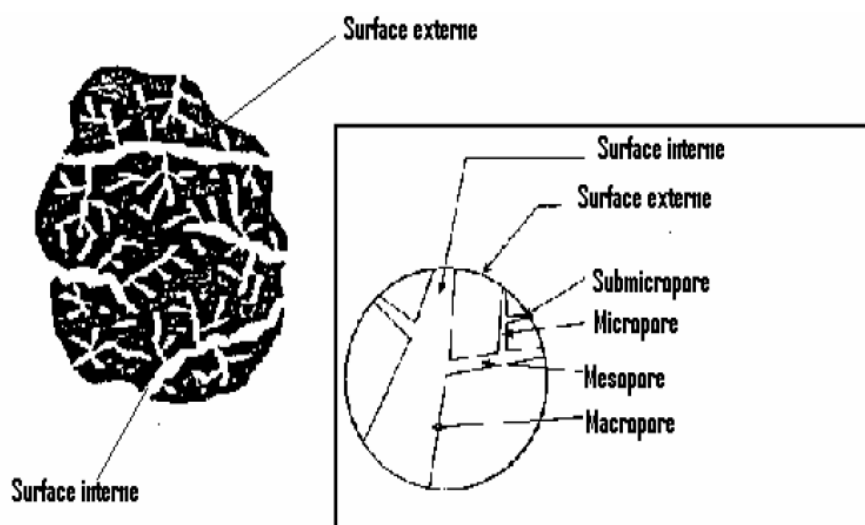
### B- Charbon actif

C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile) (Baudu *et al.*, 1989 ; Brasquet *et al.*, 1996).

Le charbon actif est un squelette carboné qui, par oxydation ménagée, a acquis une intense porosité. Sa structure est voisine de celle du graphite (figure 17). Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes, d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers (Jinyan, 2005).



**Figure 17:** Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure d'un charbon actif (b) (Smisek et Cerny, 1970; Cookson, 1978).



**Figure 18** : Schéma d'un modèle de charbon actif (Al Mardini, 2006).

L'activation des charbons développe une structure capillaire et débouche les pores obstrués par les goudrons. Elle est réalisée, en général, par l'utilisation des acides inorganiques peu volatils tels que l'acide phosphorique ou des sels d'halogènes tels que le chlorure de zinc.

Les charbons actifs sont seuls capables d'éliminer les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui peuvent être présents en quantité non négligeable dans certaines huiles végétales (Denise, 1992).

#### IV-3-5-Adsorption des pigments

Le processus de décoloration des huiles végétales s'effectue par l'adsorption et /ou la transformation des pigments colorés (chlorophylles et caroténoïdes). Ces pigments ne sont pas, en effet, retenus sur l'argile uniquement par simple adsorption physique mais par la formation de liaisons chimiques relativement fortes telles que leur protonation sur les sites acides de Brönsted et/ou la formation de liaison de coordination sur les sites acides de Lewis (Rahmani et Saari Csallany, 1985).

Le carotène, connu comme un excellent accepteur et donneur d'électron, peut s'attacher à la surface de l'argile sous forme de carbo-ion. Lorsqu'il se fixe sur un site de Lewis, il présente un caractère nucléophile par contre il présente un caractère électrophile lorsqu'il réagit sur site acide de Brönsted (Rahmani et Saari Csallany, 1985). Le mécanisme de

chimisorption du carotène, sur les sites actifs de l'argile, peut être représenté par la figure 19.

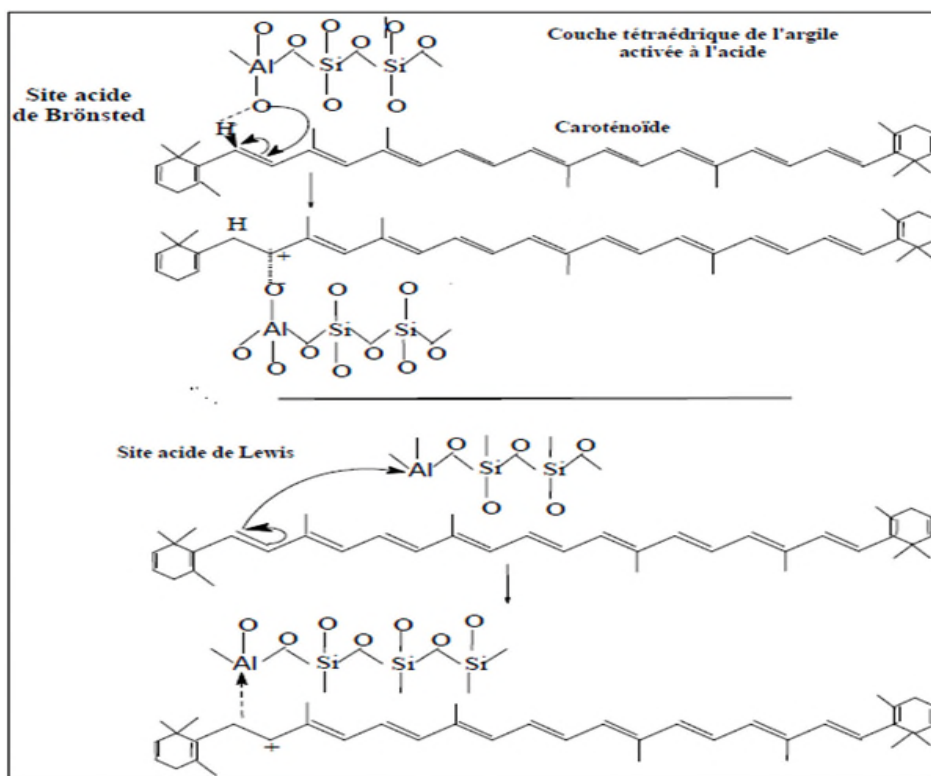


Figure 19 : Mécanisme de la chimisorption du carotène sur les sites d'une argile activée (Srasra, 2002).

Mokaya (1983), a suggéré que le mécanisme d'adsorption de chlorophylle était lié à l'acidité de Brønsted. Il propose ce mécanisme d'adsorption de la chlorophylle sur la terre décolorante comme le montre la figure 20.

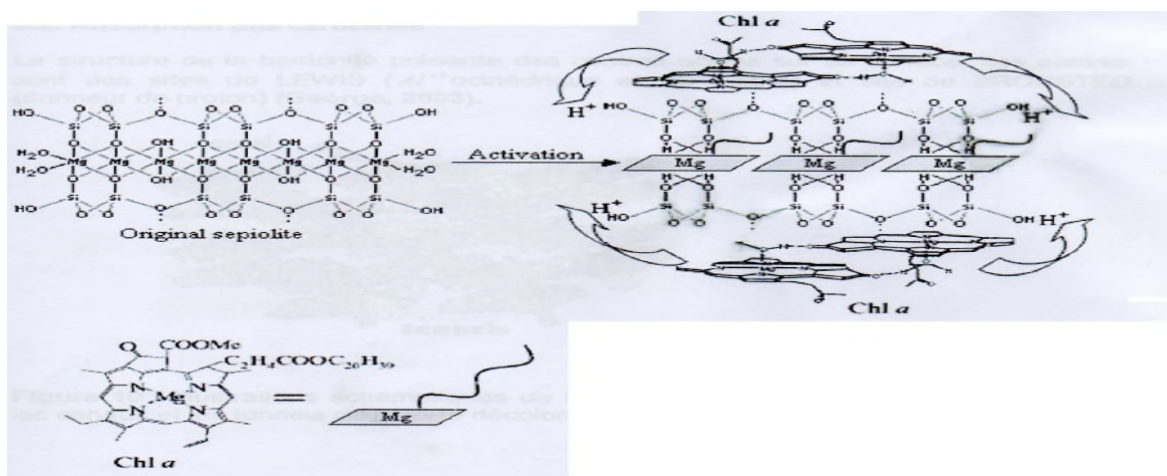


Figure 20: Adsorption de chlorophylle sur la terre décolorante (Mokaya, 1983)

#### IV- 4- Conduite du processus de décoloration

Les huiles, qui doivent être décolorées, montrent des caractéristiques différentes selon le type, l'origine, les conditions de stockage et le prétraitement. Un contrôle de qualité pendant la production et avant la décoloration est nécessaire (**Patterson, 1992**).

Pour une bonne décoloration, des paramètres comme la quantité d'acides gras libres, de savons, de phospholipides et de la teneur en eau sont contrôlés. Ces paramètres sont importants pour l'huile à décolorer; les grandes quantités de savon ou bien de phospholipides bloquent les centres actifs de la terre décolorante réduisant ainsi le pouvoir d'adsorption des autres impuretés. Il devient donc nécessaire d'utiliser un pourcentage élevé de terre décolorante pour éviter une coloration foncée du produit final. Une teneur élevée en eau influe sur la vitesse de décoloration et cause l'hydrolyse des triglycérides (**Patterson, 1992**).

Il existe des limites supérieures pour chaque paramètre. Les valeurs recommandées sont les suivantes (**Podmore, 1992**).

Savon	50 mg/kg
Phospholipides	5 mg/kg
Acides gras libres	0,05 %
Eau	0,10 %

L'huile est mise en contact avec des adsorbants pendant une période variant de 15 à 30 minutes, à des températures de 80 à 90°C ou même 100°C (**Brisson, 1982**). Une agitation efficace favorise le contact et permet de limiter le temps de réaction entre 20 à 30 minutes. L'opération s'effectue sous vide de façon à empêcher l'oxydation qui est favorisée par la dispersion de l'huile sur les particules d'adsorbant (**Denise, 1992 ; Kartika, 2005**).

L'opération de décoloration permet d'éliminer outre les pigments colorés (chlorophylles et caroténoïdes), les savons résiduels, les traces de mucilage, des métaux lourds. Les peroxydes sont largement détruits par les terres activées (**Karleskind, 1996**).

La quantité des terres décolorantes utilisée dans l'industrie des corps gras dépend à la fois de l'objectif poursuivi et de la nature de l'huile à traiter. Ces quantités varient de

0.20 à 0.5 % pour les huiles d'arachide et de tournesol ; de 0.4 à 0.7 % pour l'huile de maïs ; de 0.6 à 0.9 % pour les huiles de soja, de colza et de coton. Pour l'huile de palme et l'huile de grignon d'olive (pouvant contenir plus que 20 ppm de chlorophylles), la quantité des terres activées peut atteindre et même dépasser 2 % (**Karleskind, 1996**).

#### IV- 5- Facteurs influençant la décoloration

- **Pourcentage de terre décolorante** : La quantité de terre décolorante à employer dépend de l'objectif de l'utilisation et de la nature de l'huile à traiter. Un pourcentage élevé colore l'huile, contrairement à un faible pourcentage qui n'a presque pas d'effet sur la décoloration, donc il faut déterminer un rapport optimal pour chaque terre et huile pour avoir un rendement maximal de décoloration (**Denise, 1992**).
- **Temps de contact** : En général, un temps de contact de 15 à 20 minutes suffit pour une bonne décoloration ; la prolongation de la durée de chauffage peut conduire à la réversion de l'adsorption (**Ericksson et widermann, 1989**).
- **Température** : La décoloration des huiles végétales fluides par les terres activées donne les meilleurs résultats lorsque l'opération est conduite à une température voisine de 90°C (**Denise, 1992**).
- **Agitation** : une agitation efficace favorise le contact et permet de limiter le temps de réaction à une demi-heure (**Denise, 1992**).
- **Humidité** : Les argiles blanchissantes contiennent normalement 10 à 18% d'humidité. Si l'argile est complètement séchée avant utilisation, sa structure s'effondre, entraînant une réduction du pouvoir de blanchiment en raison d'une diminution de la surface. En plus de ceux-ci, la capacité d'adsorption de l'argile activée à l'acide est réduite si de l'argile est ajoutée à l'huile chaude. Cela est dû au fait que l'humidité de l'argile est chassée trop rapidement, provoquant un effondrement de la structure argileuse (**Wiedermann, 1981**).



- **Vide :** L'opération de décoloration s'effectue sous vide léger pour empêcher l'oxydation, qui est favorisée par la dispersion de l'huile sur les particules de terre (**Denise, 1992**). Une grande quantité d'air (O<sub>2</sub>) en contact avec l'huile, à une température élevée, favorise l'oxydation de l'huile (**Rodriguez, 1999**).

## VI -6- Effets secondaires de la décoloration

- **Effets secondaires sur la partie lipidique**

Pendant les traitements thermiques sévères, appliqués au cours du raffinage chimique, les huiles végétales subissent un ensemble de réactions chimiques comme l'oxydation, la polymérisation, l'hydrolyse, l'isomérisation et la cyclisation. Ces réactions ont des effets néfastes sur les caractéristiques fonctionnelles, nutritionnelles et organoleptiques de l'huile, pouvant aboutir à la formation de composés ayant des effets nocifs sur la santé. L'autooxydation par exemple est à l'origine de la transformation des huiles qui conduit à une diminution de leur valeur nutritionnelle par la dégradation des acides gras essentiels, notamment l'acide linoléique. Elle conduit en outre à la formation de divers produits de décomposition qui confèrent aux huiles une odeur et un goût indésirables (**Chimi et al., 1970; Gertz et al., 2000**).

Les agents décolorants entraînent un certain nombre d'effets secondaires : ils transforment en acides gras les savons encore présents dans l'huiles après lavage, bloquent les phospholipides, les polymères et les oxypolymères, créent des systèmes de double liaison conjuguées, probablement par action sur les peroxydes (les charbons actifs ne provoquent pas ce genre d'effet), forment des colorants non adsorbables, par action chimique sur les glycérides oxydés (**Denise, 1992**).

- **Effets secondaires sur la partie mineure**

On montre généralement qu'au cours de la décoloration sur des terres fortement acide, la teneur en tocophérols subit une diminution importante, résultant de l'adsorption ou de la décomposition de ces produits par thermo-oxydation. Ces antioxydants sont très sensibles aux traitements thermiques, notamment chauffage en milieu acide, qui est à l'origine de la transformation de l' $\alpha$ -tocopherol en  $\alpha$ -tocopherolquinone et en

epoxy- $\alpha$ -tocopherolquinones, dépourvus de toutes activités antioxydantes (**Jung et al., 1989; Kamal-Eldin et Appelqvist, 1996; Verleyen et al., 2001**).

D'après les résultats de plusieurs travaux de recherche (**Ferrari et al., 1996; Piironen et al., 2000; Verleyen et al., 2002**) concernant l'influence de l'étape de décoloration sur la composition en stérols totaux (libres et estérifiés) dans les huiles végétales, les pertes constatées ont été attribuées essentiellement aux conditions de mise en œuvre de cette étape. Ces pertes, ne dépassant pas 11.5 % dans le cas de l'huile d'olive et ses dérivés et pouvant atteindre plus que 16 % dans le cas des huiles de graine sont dues à la réduction des stérols libres qui s'adsorbent tout d'abord sur les terres activées, puis se transforment en composés volatils (défauts d'arômes) (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

#### **IV-6- Régénération des terres décolorantes**

Ne se pose que pour les terres naturelles d'un pouvoir décolorant assez élevé.

En effet, les procédés classiques de régénération détruisent en majeure partie l'efficacité des terres activées. (**Alexanian, 1958**).

Dans certaines raffineries la terre (naturelle ou activée) est d'abord employée à la décoloration des huiles légères, ensuite à celles des huiles lourdes, et enfin, dans les opérations de catalyse ou de cracking à une température relativement élevée (**Alexanian, 1958**).

Du reste vu les prix élevés des solvants, on enlève en générale la majeure partie de l'huile adsorbée sur la terre (de l'ordre du poids de la terre employée) avec de l'eau surchauffée ; la terre est ensuite abandonnée dans des fossés (**Alexanian, 1958**).

## Conclusion

---

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire est une contribution à l'étude du procédé de raffinage des huiles végétales et plus particulièrement le phénomène de décoloration.

Les huiles brutes contiennent un certains nombres de composés indésirables, responsables du goût et de l'odeur désagréable et de la mauvaise conservation, Le raffinage a pour but, d'éliminer ces composés afin d'améliorer leur caractéristiques organoleptiques et d'augmenter leur stabilité à l'altération.

La décoloration est parmi les étapes les plus délicates du raffinage chimique à mettre en œuvre. Elle vise à éliminer ou à réduire la couleur indésirable des huiles végétales due à la présence des pigments colorés (chlorophylles et caroténoïdes) qui sont aussi nuisibles à la conservation de l'huile.

La décoloration des huiles végétales fait appel, soit à des réactions chimiques (oxydation, réduction, carbonisation), soit à des réactions physiques (par adsorption sur des terres naturelles, terres activées, charbon actifs). L'adsorption des pigments colorés sur des terres activées, est la méthode la plus utilisée à l'échelle industrielle.

Ces terres permettent d'éliminer efficacement les pigments colorés et d'autres composés indésirables tels que les traces de savons, les hydroperoxydes, les traces de mucilage et les métaux lourds.

L'efficacité de la réduction de la couleur des huiles n'est pas nécessairement proportionnelle à la quantité de terres décolorantes utilisées. La meilleure température et le temps d'agitation doivent être choisis empiriquement. L'élévation de température a pour effet d'abaisser la viscosité de l'huile pendant le traitement, par conséquent avoir un meilleur contact entre l'huile et la terre décolorante, l'exposition de l'huile à l'oxygène provoquera une fixation de la couleur et une stabilité de l'huile considérablement réduite, donc la décoloration sous vide est plus efficace que la décoloration dans des conditions atmosphériques.

Durant cette recherche bibliographique nous avons pu approfondir nos connaissances sur le mécanisme de décoloration des huiles végétales et les facteurs influençant cette étape, mais il serait plus intéressant de compléter l'étude par un travail pratique. Cet aspect était envisagé en début de l'étude mais malheureusement nous n'avons pas pu le réaliser en raison de la situation liée à la pandémie du Covid19.

### A

**Adrian J. et Potus J. 1998.** Méthodes physicochimiques générales. Introduction à l'analyse nutritionnelle des denrées alimentaires. Paris. p.254.

**Alexanian C. 1958.** L'argile et la décoloration des huiles ménérales, 7-2 pp. 39-44.

**Al Mardini F. 2006.** Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau . Université de poitiere, 223p.

### B

**Baudu M., LE Cloirec P. et Martin G. 1989.** Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés organiques en solution aqueuse- *Chemical Engineering*, 41, 81-89.

**Belitz H.D., Grosch W., Schiiberle P. 2009.** Edible fats and oils. In food chemistry, 640 655.

**Béliveau R. 2009.** Les caroténoïdes des pigments essentiel a la santé, p53.

**Ben Milled D.D., Smaoui A., Zarrouk M. Et Chérif A. 2000.** Does extraction method affect olive oil quality and stability, *Bioch Soc Transactions*, 28(6): 929 – 933.

**Brasquet C., Oussy J., Subrenat E. et Le Cloirec P. 1996.** Adsorption and selectivity of activated carbon fibers application to organics, *Environmental technology*, 17, 1245-1252.

**Brisson G. 1982.** Lipides et nutrition humaine, analyse des données récentes sur les corps gras alimentaires. Les presses de l'université laval, Québec, Masson, Paris. p38.

**Brown S.B. Houghton J.D. et Hendry G.A.F. 1991.** Chlorophyll breakdown in H Scheer (ed.), *Chlorophylls CRC*, press, Boca Raton, FL, pp. 641-489.

### C

**Cahuzac-Picaud M. 2010.** Les huiles végétales, intérêt diététique et gastronomique, 8 (2): 113-117.

**Cafiero M. 2020.** l'oxydation des huiles végétales disponible sur :

<https://www.odn.fr/oxydation-des-huiles-vegetales/>

**Carlsson D.J., Suprunchuk T. et Wiles D.M. 1976.** J Amer. Oil Chem. Soc, 53, 656–660 .

**Cardot C. 2002.** Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses. France.

**Chimi H., Cillard J et Cillard P. 1994.** Autoxydation de l'huile d'argan *Argania spinosa* L. du Maroc. Sci Alts, 14: 117- 124.

**Cinquanta L., Esti M et Di Matteo M. 2001.** Oxidative stability of virgin olive oils. JAOCS, 78(12): 1197 – 1202.

**Ciofalo V., Barton N., Kreps J., Coats I. et Shanahan D. 2006.** Évaluation de l'innocuité d'une préparation d'enzyme lipase, exprimée dans *Pichia Pastoris*, destinée à être utilisée dans le dégommeage d'huile végétale comestible. Toxicologie et pharmacologie réglementaires, 45 (1), 1–8.

**Codex Alimentarius. 1999.** Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique CODEXTAN, 210-1999 Adoptée en 1999. Révisée en 2001, 2003, 2009, 2017. Amendée en 2005, 2011, 2013, 2015. p3.

**Coe M. R. 1938.** " Photochemical studies of rancidity : the mechanism of rancidification ". Oil & Soap 15, pp. 230 - 236.

**Cookson J.T. 1978.** Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in: carbon adsorption Handbook. Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLERBUSH F, *Ann Arbor Science-USA*, 7, 241-279.

**Cossut J., Defrenne B., Desmedt C., Ferroul S., Garnet S., Roelstraete L., Vanuxeem M. et Vidal D. 2002.** Les Corps Gras: Entre Tradition et Modernité. Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires. pp: 2 1-64.

**Crapiste GH., Bredvan MIV. Et Carelli AA. 1999.** Oxidation of sunflower oil during storage. JAOCS , 76(12): 1437 – 1443.

**Cuvelier M.E. et Maillard M.N. 2012.** Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. Oil seeds Fats Crops and Lipids, 19(2): 125-132.

**Dalin J.K. 1982.** J.a mer. Oil Chem. Soc., 59, 15.

**Debruyne I. 2001.** Soja : transformation et aspects industriels. Techniques de l'Ingénieur, F6030: 1-12.

**Deffence E. 2009.** From organique chemistry to fat and oil chemistry. Oleagineux, corps gras, lipides. Volume 16(1), 14-24.

**De Kock J., De Greyt W., Gibon V. et Kellens M. 2005.** Développements récents en matières de raffinage et de modifications : élimination des contaminants dans les huiles alimentaires et réduction du taux d'acides grastrans. Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 12(5-6).

**Denise J. 1992.** Raffinage des corps gras. In Manuel des corps gras. Volume 2. Ed. Tec et doc Lavoisier. pp: 789-881.

**Devillers PH., Thébault J. et Mathellier B. 2010.** Huiles végétales: Guide d'aide à l'application des meilleures technologies, disponibles en :  
[http://iterg.com/IMG/pdf/guide\\_mtd-iterg-2.pdf](http://iterg.com/IMG/pdf/guide_mtd-iterg-2.pdf)

**Dijkstra A.J. 1998.** degumming revisited. Oleagineux, corps gras, lipides. Synthèse 5. p. 367 -370.

### ε

**El-Nomany H.M. et Zaher F.A. 1987.** Teneur en pigments de l'huile de coton affectée par le raffinage du miscella et le stockage de l'huile. Seifen Ole Fette Wachse, 113: 74-75.

**Ericksson D.R et Widermann L.H. 1989.** Huile de soja, Méthode de traitement et utilization Actuelle, ASA.

### ζ

**Facourelis N., Lee E.C. et Min D.B. 1987.** " Effects of chlorophyll and beta-carotene on the oxidation stâbility of olive oil" . J. Food Sci. 52, pp.234 – 235.

**Failla M. L., Chitchumroonchokchai C. et Ishida B. K. 2008.** In Vitro Micellarization and Intestinal Cell Uptake of cis Isomers of Lycopene Exceed Those of All-trans Lycopene. Journal of Nutrition, 138: 482-486.

**Ferrari R. A., Schulte E., Esteves W., Brühl L. et Mukherjee K. D. 1996.** Minor constituents of vegetable oils during industrial processing, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73: 587-592.

**Fine F., Vian MA, Tixier A.-SF, Carré P., Pages X. et Chemat F. 2013.** Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses. *OCL*, 20 (5), A502.

**François R. 1974.** Les industries des corps gras, biochimie, extraction, raffinage, nuisances et réglementations. Ed: Tec et Doc. Lavoisier, paris. pp. 36-51.

9

**Gannouni A., Bellagi A. et Bagane M. 1999.** Préparation d'une argile activée pour la décoloration de l'huile d'olive, *Ann. Chim. Sci. Mat. Fr.*, 24, 407-416.

**Gannouni A. et Bellagi M. 2001.** Activation acide de quelques argiles du sud tunisien: Préparation de terres décolorantes pour huiles végétales, *J. Soc. Chem. De Tunisie*, 4: 1357-1369.

**Gautier M. 2008.** Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans , 276 p.

**Gertz C., Klostermann S. et ParkashKochhard S. 2000.** Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature, *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 102: 543-551.

**Gibon V. et Tirtiaux A. 1998.** Un Raffinage SOFT. Oléagineux, corps gras, lipides. Vol 5, Num 5, p. 371-377. ISSN 1258-8210.

**Gonzalez-Pradas E., Villafranca-Sanchez M. et Gallego-Campo A. 1993.** Influence des propriétés physico-chimiques d'une bentonite activée par un acide dans le blanchiment de l'huile d'olive. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 57: 213-216.

**Gross J. 1991.** Chlorophylles. Pigments in Vegetables, 3-74. doi: 10.1007 / 978-1-4615-2033-7\_2

**Guerfel M., Ouni Y., Taamalli A., Boujnah D., Stefanoudaki E et Zarrouk M. 2009.** Effect of location on virgin olive oils of the two main Tunisian olive cultivars. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 111, 926-932.

7

**Hamn W. et Hamilton RJ. 2000.** Traitement des huiles comestibles. Sheffield Academic Press, Royaume-Uni.

**Heather M. 2016.** Photonic multilayer structure of *Begonia* chloroplasts enhances photosynthetic efficiency. *Nature Plants* 2.

**Helme J.P. 1984.** Soybean oil refining. Ed. ASA. USB. Paris. p.37.

**Henri CH et Jean-Claude CH. 1977.** Graisses et huiles. Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Tome 2. 7<sup>ème</sup> édition. Ed. Lavoisier, Paris. p. 79.

**Higdon J., Victoria J., Drake et Elizabeth J. Johnson. 2009.** *Carotenoids*, Linus Pauling Institute Micronutrient Information Center.

**Hubert F. 2008.** *Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique.* Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 223 pages.

9

**INRA. 2015. Institut National de Recherche Agronomique.** La chimie colorée des fruits et légumes. Disponibles sur :

[https://www6.paca.inrae.fr/sqpov/content/download/4126/38292/version/1/file/Poster\\_C%26T15\\_Chimie%20Color%C3%A9e%20F%26L.pdf](https://www6.paca.inrae.fr/sqpov/content/download/4126/38292/version/1/file/Poster_C%26T15_Chimie%20Color%C3%A9e%20F%26L.pdf)

**Interesse F. S., Ruggiero P. et Vitaglia - NO. M. 1971.** " L'autossidazione dell'olio di oliva : influenza dei pigmenti clorofillici". *Industrie Agrarie* 9, pp. 318 -324.

**ITERG. 2019.** l'institut des corps gras. Les huiles végétales. p1-4.

9

**Jacobs, M., Lopez-Garcia, M., Phrathep, O.-P., Lawson, T., Oulton, R., et Whitney, HM (2016).** *La structure multicouche photonique des chloroplastes de bégonia améliore l'efficacité photosynthétique.* *Plantes naturelles*, 2 (11).

**Jinyan L. 2005.** Etude comparative sur les charbon actif. p7.



**Jomova K., Valko M. 2013.** Health protective effects of carotenoids and their interactions with other biological antioxidants. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 70: 102-110 .

**Jomova K. Et Valko M. 2016.** Photonic multilayer structure of *Begonia* chloroplasts enhances photosynthetic efficiency. *Nature Plants* 2.

**Jung M.Y., Yoon S.H. et Min D.B. 1989.** Effects of processing steps on the content of minor compounds and oxidation of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66: 118-120.

### K

**Kartika, ika. Amalia 2005.** NOUVEAU PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT DES GRAINES DE TOURNESOL : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse de doctorat, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE. N° d'ordre : 2223, 288p.

**Kamal-Eldin A. et Appelqvist L. 1996.** The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols, *Lipids*, 31: 671-701.

**Karleskind A. 1996.** Manuel des Corps Gras, Tome II, Edition Lavoisier, p. 1174 .

**Kiristakis A. et Dugan L.R. 1985.** "Studies in photooxidation of olive oil". *J. Amer. Oil Chem Soc.* 62, pp.892 - 896,

**Kiristakis A. et Osman M. 1995.** Effets du bêta-carotène et de l'alpha-tocophérol sur la stabilité photo-oxydative de l'huile d'olive. *Olivae* ; 56 : 25-8.

**Koller E. 2005.** Aide-mémoire Génie chimique, 2<sup>ème</sup> Edition DUNOD. 364- 366

**Kondratowicz EP. Et Ostasz L. 2000.** Quality changes in edible oils at high temperature kinetic analysis. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*: 276 – 281.

**Kovari K. 2004.** recent developments new trends in seed crushing and oil refining. volume 11(6). p.7-381.

### L

**Labouret P. 2005.** vegetal oil : the different advantages of different oil on health. ( article in french): les huiles alimentaires. Disponible sur:

<https://patissmania.pagesperso-orange.fr/techno/huilesaliment.pdf>

**Lambert J. 2005.** les huiles végétales : 2000 plantes oléagineuses repertoriées. IFHVP.1. institut française des huiles végétales pures. p8.

**Lee D. 2007.** *Nature's Palette. The Science of Plant Color*, Chicago Press.

**Lee S.H. et Kim D.H. 1992.** Effects of  $\beta$ -carotene on the stability of soy bean oil subject to autoxidation and photosensitised oxidation, *Food Biotechnology*, 1: 1-7.

**Lemmens L., Tchuenche E.S., Van Loey A. et Hendrickx M. 2013.** Beta-carotene isomerisation in mangopuree as influenced by thermal processing and high-pressure homogenisation. *European Food Research and Technology*. 236: 155-163.

**Lenntech. 2004.** Adsorption/Charbon actif [online]. Disponible sur:  
<<http://www.Lenntech.com/français/adsorption.htm>>;



**Maes J., DE Meulenaer B., Van Heerswynghe P., De Greyt., Eppe G., De Pauw E., Huyghebaert A. 2005.** Removal of dioxins and PCB from fish oil by activated carbon and its influence on the nutritional quality. *J Am Oil Chem Soc* ; 82(8) : 593-7.

**Marty C. Et Berset C. 1988.** Degradation Products of *trans*- $\beta$ - Carotene Produced During Extrusion Cooking, *J. Food Sci.* 53:1880–1886.

**Mezzai K. et Mizi N. ( 2013).** influence des phospholipides de l'huile de soya sur l'activité de la terres décolorantes. mémoire d'ingénieur d'état en contrôle de qualité et analyse. université de Abderrahmane MIRA de bejaia, faculté Des Sciences de la Nature et de la Vie, 39p.

**Minguez-Mosquera M.I. et Jaren-Galan M. 1995.** Kinetics of the Decoloring of Carotenoid Pigments, *J. Sci. Food Agric.* 67:153–161.

**Mohtadji-Lamballais C. 1989.** les corps gras. les aliments paris. Ed Maloine, Paris. p. 93.

**Morin O., Birot C., Pages X., Gaud M., Fazeulh S., Gouband M. 2010.** *Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants*. Institut des corps gras. France.

**Morin O. et 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 .chapitre 27. p: 627-637.

**Morin O. Et Pages-Xatart-Pares X. 2012.** Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *OCL*, 19(2): 63-75.

### N

**Nicol M. et Maudet M. 2000.** Caroténoïdes et vitamine A. Actualités. Dossier : Les vitamines liposoluble . *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*. Volume 7, Numéro 3, 266-70,

### O

**Okogeri O et Tasioula–Margari M. 2002.** Changes occurring in phenolic compounds and  $\alpha$ -tocopherol of virgin olive oil during storage. *J. Agric. Food Chem.*, 50(5): 1077 – 1080.

**Olatounde J. 2020.** les facteurs déterminants du marché mondial des huiles végétales, Vol. 28, n° 1. p1.

### P

**Pagès-Xatart-Pares X. 2007.** Le raffinage ou la purification des huiles végétales *in J. Evrard, X. Pagès-Xatart-Pares, C. Argenson, O. Morin, 2007, PROCÉDÉS D'OBTENTION ET COMPOSITIONS NUTRITIONNELLES DES HUILES DE TOURNESOL, OLIVE ET COLZA. Cah. Nutr. Diét.*, 42, Hors série 1. pp. 1515-1523.

**Pages X., Morin O., Birot C., Gaud M., Fazeuilh S. et Gouband, M. 2010.** *Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants. Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 17 (2), 86–99.

**Pascaud A., Ben Nasser I., Bridonneau P et Pascaud M. 1985.** Acides gras polyinsaturés indispensables, éicosa- noïdes et cancer. *Cah. Nutr. Diet*, 20: 443-450.

**Patterson H. B.W. 1992.** Bleaching and Purifying Fats and Oil Theory and Practice. AOCS Press.( USA). p 221.

**Podmore J. 1992.** Controlling quality in edible oil refinery *INFORM* , 3, 374-379.

**Pokorny J. 2003.** Problèmes de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In *Lipides et Corps Gras Alimentaires*, Graille J (éd). Collection Sciences & Techniques Agroalimentaires, Editions Tec & Doc: Paris (France); p 470.

**Psomiadou, E. et Tsimidou, M. 1998.** Détermination HPLC simultanée des tocophérols, des caroténoïdes et des chlorophylles pour surveiller leur effet sur l'oxydation de l'huile d'olive vierge. *Journal de chimie agricole et alimentaire*, 46 (12), 5132–5138.

**Psomiadou E. et Tsimidou M. 2001.** Pigments dans les huiles d'olive vierges grecques: occurrence et niveaux. *Journal de la science de l'alimentation et de l'agriculture*, 81 (7), 640–647.

**Psomiadou E. et Tsimidou M. 2002a.** Stability of virgin olive oil. 1. Autoxydation studies. *J. Sci. Food Agric.*, 41: 640 – 647.

**Psomiadou E et Tsimidou M. 2002b.** Stability of virgin olive oil. 2. Photo–oxidation studies. *J. Agric. Food Chem.*, 50: 722– 727.

### R

**Rahmani M. 1987.** "Studies of factors affecting olive oil quality with special reference to Morocco" Thèse Ph.D., Université de Minnesota (USA).

**Rahmani M. 1989.** Mise au point sur le rôle des pigments chlorophylliens dans la photo-oxxydation de l'huile d'olive vierge. *Olivae*, 26 : 30-2.

**Rahmani M. et Saaricsallany A. 1989.** MISE AU POINT D'UNE METHODE DE CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (CLHP) POUR LA DETERMINATION DES PIGMENTS CHLOROPHYLLIBNS DANS LES HUILES YEGETALES .

**Raman L.P., Cheryan M. et Rajagopalan N. 1996.** Deacidification of soybean oil by membrane technology. *Journal de l'American Oil Chemists 'Society*, 73 (2), 219-244.

**Rawls J.R. et Van santen P.J. 1970.** " A possible role for singlet oxgen in The initiation of fatty acid autoxidation. J. Amer. Oil Chem. Soc. 47, pp. 121 – 125.

**Rawls J.R. et Van santen P.J. 1970.** Singlet oxygen: a possible source of The original hydroperoxides in fatty acids. Ann.N.Y.Acad. Sci.171, pp.135-137.

**Renoult J.P et valeur B. 2015.** Les couleurs de la vie : Mécanismes de production, fonctions et diversité, l'actualité chimique n° 397-398.13.

**Rodriguez-Amaya DB. 1999c.** Changes in carotenoids during processing and storage of foods. Arch Latinoamer Nutr 49:385-475.

**Rodriguez-Amaya DB et Kimura M. 2004.** Harvestplus Handbook for Carotenoid Analysis. International Food Policy Research Institute, Washington DC.

**Rodriguez Garrido J.R. 1999.** Décoloration, Institut Grasas y Aceites SEVILLE .

## S

**Sanneli B. 1981.** "La conservabilidad egli oli vegetâlii n rapporto al grado di insaturazione e delcontenuto di clorofilla. Nota I : irrancidimento, R" iv. It. Sost. Grasse 58, p1p2. 5 – 131.

**Siddiqui MKH. 1968.** Blanchiment de la terre. 1st Edn., Pergamon Press, Londres, ISBN-13: 9780080127385, p 96.

**Smisek M. et Cerny S. 1970.** Active Carone; Manufacture, properties and applications. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

**Srasra E. 2002.** Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes, Thèse de Doctorat d'Etat Es-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Tunis.

**Statista. 2019.** Statista research departement, Huiles végétales : consommation mondiale par type d'huile 2013-2017.

**Stenson DF. et Minsi DB. 2000.** Effects of beta-carotene and lycopene thermal degradation products on oxidative stability of soy bean oil. J am Oil Chem Soc. 27 : 1153-60.

**Sun L-M, Meunier F, Bsrodu N, Manero M-H. 2016.** Adsorption et adsorbants, adsorption- aspects théoriques. J2730 v2.

7

**Tan YA., Low KS. et Chong CL. 1994.** Détermination rapide des chlorophylles dans les huiles végétales par fluorométrie laser. *Journal de la science de l'alimentation et de l'agriculture*, 66 (4), 479–484.

U

**UPMC, 2000.** *Laboratoire "BIOLOGIE ET MULTIMÉDIA"* : Nutrition carbonée - Photosynthèse – Pigments, disponible sur : <http://www.edu.upmc.fr/uel/biologie/module1/apprendre/chapitre2/photosynt/photosynt3det.htm> . consulté le: 01/07/2020.

V

**Valeur B. et Bardez E. 2015.** *La lumière et la vie. Une subtile alchimie*, Belin. n° 397-398 p13.

**Velasco J. et Dobarganes M. C. 2002.** Oxidative Stability of Virgin Olive Oil, *Eur. J. LipidSci. Technol.*, 104: 661-676.

**Verleyen T., Sosinska U., Ioannidou S., Verhé R., Dewettinck K., Huyghebaert A. et De Greyt W. 2002.** Influence of vegetable oil refining process on free and esterified sterols, *J. Am. OilChem. Soc.*, 79, 947-953.

**Verleyen T., Verhé R., Huyghebaert A., Dewettinck K. et De Greyt W. 2001.** Identification of  $\alpha$ - tocopherol oxidation products in triolein at elevated temperatures, *J. Agric. Food Chem.*, 49:1508-1511.

W

**Weber W.J. et Smith E.H. 1987.** Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.* 21: 1040-1050.

**Werman M.J. et Neeman I. 1986.** "Oxidative stability of avocado oil". *J. Amer. Oil Chem.Soc.* 63, pp. 355 – 360.

## Références bibliographiques

---

**Wiedermann LH. 1981.** « Dégommage, raffinage et blanchiment de l'huile de soja », *Journal de l'American Oil Chemists'Society* , vol. 58, non. 3, pp. 159-166.

**Wolf J. P. 1992.** Manuel des corps gras, Ed. Lavoisier, Paris .

## **Résumé**

Les huiles brutes contiennent un certains nombres de composés indésirables, responsables du goût et de l'odeur désagréables et de la mauvaise conservation, Ces huiles doivent de ce fait subir un raffinage chimique ou physique pour leur donner la qualité correspondante aux usages alimentaires et industriel. Le procédé de raffinage chimique est couramment utilisé dans le cas des huiles alimentaires.

Dans le cadre de ce mémoire de fin d'étude on s'est intéressé plus particulièrement à l'étape de décoloration. Le but principal de cette opération est d'éliminer les pigments colorés contenus dans l'huile par l'intervention d'un agent d'adsorption mettant en jeu des phénomènes de nature physique.

L'efficacité de la réduction de la couleur des huiles n'est pas nécessairement proportionnelle à la quantité de terres décolorantes utilisées. La température, le temps de contact, l'agitation, le vide et l'humidité sont des paramètres importants à maîtriser pour l'amélioration du rendement du processus de décoloration des huiles végétales.

**Mots clés** : raffinage, pigments, décoloration, adsorption, huiles brutes.

## **Abstract**

Crude oils contain a number of undesirable compounds responsible for the unpleasant taste; smell and poor storage. These oils must therefore undergo chemical or physical refining to give them the quality corresponding to food and industrial uses. The chemical refining process is commonly used in the case of edible oils.

In this study, we are particularly interested in the coloring stage. The main purpose of this operation is to remove the colored pigments contained in the oil by the intervention of an adsorption agent.

The effectiveness of oil color reduction is not necessarily proportional to the amount of bleaching earth used. Temperature, contact time, agitation, vacuum and humidity are important parameters to control for improving the yields of the vegetable oil color process.

**Key words**: refining, pigments, decoloration, adsorption, crude oils.