

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira – Béjaïa
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Microbiologie



Mémoire de fin de cycle

*En vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'état en
Génie Biologique*

THEME

**Etude comparative de deux procédés de raffinage :
chimique et enzymatique des huiles végétales (soja et
tournesol) produites au niveau de la raffinerie d'huile
Cevital spa**

Réalisé par :

M^{elle} : AGOUNE Laldja

M^{elle} : BELARBI Nouara

Membres de Jury :

Présidente: M^{me} BOUCHERBA Nawel

Promoteur: M^r BOUKEROUI A/Hamid

Examinatrice : M^{elle} CHIBANE Nouara

Examineur : M^r BETTACHE Azzedine

Promotion
2012-2013

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon Dieu de nous avoir donné le courage pour mener à terme ce modeste travail.

M^r BOUKERROUI A-Hamid notre promoteur d'avoir accepté de nous encadrer.

M^{me} BOUCHARBA. Pour avoir accepté de présider ce jury

M^{lle} CHIBANE et M^r BETTACHE d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à M^r MAOUCHE, le chef de laboratoire de nous avoir accueilli dans son équipe.

Nous voudrions exprimer nos vives gratitudee et nos sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de la raffinerie d'huile de CEVITAL. Que les personnes citées ci-dessous trouvent nos sincères remerciements, plus particulièrement LAMINE, DJELLOUL, FATH et surtout

M^r ZAIDI Lyes.

Nous voulons également remercier nos familles et nos amis pour leurs soutiens moraux,

Enfin, nous remercions particulièrement nos parents, pour leurs soutiens

Inconditionnels tout au long de ces longues années d'études.

Dédicaces I

A l'aide de DIEU, le tout puissant, ce travail est achevé ;

Je le dédie à toutes les personnes qui sont chères ;

✚ *A mes parents pour leurs exprimes tout le respect et l'amour que j'ai pour eux et pour leurs témoigner ma reconnaissance pour tous les efforts et sacrifices qui ont entrepris à de me voir ce que je suis ;*

A la mémoire de mes grands parents Saaïd, Khadra, Houssin et Roumila, que dieu les bénisse dans son vaste paradis ;

✚ *A la mémoire de mon beau frère Djamel, que dieu le bénisse dans son vaste paradis;*

✚ *A mes sœurs : Salima et Djahida ;*

✚ *A mes chères freres : Kamel et Abd elghani ;*

✚ *A ma ballé sœurs Fatine ;*

✚ *A Mon adorable petit neveu : Mouhammed Abdou ;*

✚ *A mes oncles, mes tantes, mes cousin et cousines surtout : Sarha, Sousou, Kahina, Wahiba, Hanane, Khaoïla, Farhath, Massi, Anis, Aimad, Najib.*

A ma meilleure amie d'enfance Meriem et sa famille ;

✚ *A mes amies: Sabiha, Mikā, Sabiha A, Yasmina, Kahina, Nabila, Samira, Nadjma, Rabia, Sounia, Monikā, Soraya, Kahina A.*

✚ *A la promotion de Génie biologique 2012/2013 ;*

✚ *Mes spéciales dédicaces pour mon binôme (très chère amie) Noura et toute sa famille;*

✚ *A tout mes enseignants depuis le primaire jusqu'a mon cursus universitaire.*

Laldja

Dédicaces II

A l'aide de DIEU, le tout puissant, ce travail est achevé ;

Je le dédie à toutes les personnes qui sont chères ;

✚ *A mes très chère parents Zouina et Mohammed pour leurs exprimes tout le respect et l'amour que j'ai pour eux et pour leurs témoigner ma reconnaissance pour tous les efforts et sacrifices qui ont entrepris à de me voir ce que je suis ;*

A la mémoire de mes grands parents que dieu les bénisse dans son vaste paradis ;

✚ *A mes chères sœurs surtout à la petite mimi*

✚ *A mes chères freres ;*

✚ *A mes belles sœurs : Houa et Aini ;*

✚ *A mes beaux freres : Mohand arabe, Sofiane et yacine*

✚ *A Mes adorables petits neveux : Anis, Youva, Samir, Assirem, Ilyes, Assalasse et youcef ;*

✚ *A mes oncles, mes tantes, mes cousin et cousines surtout : Nadira ainsi son marie Mohand Taib.*

✚ *A mes amies: Aldjia, Touha, Salima, Naoual , Nassima, Hayet K, Kahina, Hassiba, Assia, Rabia.*

✚ *A la promotion de Génie biologique 2012/2013 ;*

✚ *Mes spéciales dédicaces pour mon binôme (très chère amie) Laldja et toute sa famille;*

✚ *A tout mes enseignants depuis le primaire jusqu'a mon cursus universitaire.*

NOUARA



Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces 1	ii
Dédicaces 2	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des figures	v
Liste des abréviations	vi
Introduction	1

Synthèse bibliographique

Chapitre I. Généralités sur les huiles végétales étudiées

I.1. Huile de soja	2
I.1.1. Teneur en insaponifiable de l'huile de soja	2
I.1.2. Principaux caractères physico-chimiques et valeurs nutritionnelles de l'huile de soja	2
I.2. Huile de tournesol.....	3
I.2.1. Teneur en insaponifiables de l'huile de tournesol	3
I.2.2. Principaux caractères physico-chimiques et valeurs nutritionnelles de l'huile de tournesol	4

Chapitre II. Technologie de l'obtention de l'huile brute

II.1. Traitement des graines.....	4
II.1.1. Extraction de l'huile par pression (extraction physique)	4
II.1.2. Extraction par solvant (extraction chimique)	4

Chapitre III : Etude du processus de raffinage des huiles végétales

III.1. But du raffinage	6
--------------------------------------	----------

Sommaire

III.2. Différentes étapes du raffinage	6
III.2.1. Démucilagination	6
III.2.1.1. Le dégommege à l'eau.....	7
III.2.1.2. Le dégommege à l'acide.....	7
III.2.1.3. Le dégommege enzymatique.....	8
III.2.2. Neutralisation.....	8
III.2.3. Lavage et séchage.....	8
III.2.4. Décoloration.....	9
III.2.5. Décirage ou winterisation.....	9
III.2.6. Désodorisation.....	9
III.3. Procédés de raffinage	9
III.3.1. Raffinage chimique.....	9
III.3.2. Raffinage enzymatique	11
III.3.2.1. Démucilagination enzymatique	11
III.3.2.1.1. Types de phospholipases	12
III.3.2.1.2. Lecitase Ultra	12
III.3.2.1.3. Mode d'action de la Lecitase Ultra.....	12
III.3.2.1.4. Process de démucilagination enzymatique	13

Partie pratique

Chapitre I : Matériel et méthodes

I.1. Analyses physico-chimiques des huiles de soja et de tournesol.....	15
I.2. Matériel et Réactifs.....	15
I.3. Echantillonnage	15

Sommaire

I.4. Distinction visuelle	15
I.5. Analyses physiques.....	15
I.5.1. Détermination de la couleur.....	15
I.5.2. Détermination de la teneur en humidité.....	16
I.5.3. Détermination de la teneur en impuretés.....	17
I.5.4. Détermination de la densité.....	17
I.5.5. Test des cires.....	18
I.5.6. Détermination du potentiel d'hydrogène.....	18
I.6. Analyses chimiques.....	18
I.6.1. Détermination de l'acidité.....	18
I.6.2. Détermination de l'indice d'iode.....	19
I.6.3. Détermination d'indice de peroxyde.....	20
I.6.4. Détermination des traces de savons.....	21
I.6.5. Détermination des phosphatides (Dosage du phosphore).....	22
I.7. Détermination des pertes en huile.....	23
I.7.1. Analyse des eaux de lavage.....	23
I.7.2. Analyse des pâtes de neutralisation.....	23
Chapitre II : Résultats et Discussion	
II.1. Distinction visuelle de l'huile brute de soja et de tournesol.....	25
II.2. Analyses Physiques.....	25
II.2.1. La couleur.....	25
II.2.2. l'humidité.....	26
II.2.3. Les impuretés et la densité.....	27

Sommaire

II.2.4. Test des cires (cas du Tournesol).....	27
II.3. Analyses chimiques.....	27
II.3.1. L'acidité	27
II.3.2. L'indice d'iode et l'indice de peroxyde.....	29
II.3.3. Traces de savon	31
II.3.4. Dosage des phosphores.....	33
II.4. Les pertes en huiles	34
Chapitre III. Etude comparative des deux procédés du raffinage	
III.1. Caractéristiques du raffinage chimique et enzymatique.....	36
III.2. Avantages du raffinage chimique et enzymatique.....	37
III.3. Inconvénients du raffinage chimique et enzymatique.....	38
III.3.1. Avantages communs	39
III.3.2. Inconvénients communs.....	39
III.4. Inconvénients du raffinage des huiles alimentaires.....	40
Conclusion	41

Références Bibliographiques

Annexe I (Composition d'huile de soja et tournesol en acide gras).

Annexe II (Etapes du raffinage des huiles végétales).

Annexe III (Matériel et Réactifs chimique utilisés).

Annexe IV (La courbe d'étalonnage de phosphore).

Liste des abréviations

AP : Acide phosphatidique.

AGL : Acides gras libres.

EDTA : Acide éthylène diamine tétra acétique.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

H₁/H₂ : Huile de soja/Huile de tournesol

ISO : international Standards Organization.

Ip : Indice de peroxyde.

NaI : Iodure de sodium

J/R : Jaune/Rouge

PLA1 : Lecitase Ultra (phospholipase A1).

MG(%) : Matière grasse en pourcentage.

meq O₂/Kg MG : Milliéquivalent d'oxygène par kilogramme de matière grasse.

ME : Manuel entreprise.

N : Normalité.

PE : Phosphatidyl-éthanolamine.

ppm : Partie par million.

pH : Potentiel d'hydrogène.

RE : Raffinage enzymatique.

Na₂S₂O₃ : Thiosulfate de sodium.

CCl₄ : Tétrachlorure de carbone.

A% : Acidité de l'huile en pourcentage.

HCl : Acide Chlorhydrique.

H₃PO₄ : Acide phosphorique.

Ce : Coefficient d'entraînement.

I₂ : Iode

KI : Iodure de potassium.

NaOH : La soude caustique.

Mbar : Millibar.

N.E : Normes de l'entreprise.

Néant : négligeable.

PI : Phospholipides.

PL : présence légère.

RC : Raffinage chimique.

Spa : Société par action.

T : Température.

V : Volume.

Liste des tableaux

Tableau I : composition de l'huile de soja en acides gras	Annexe I
Tableau II : Composition en insaponifiables de l'huile de soja.....	2
Tableau III : composition de l'huile de tournesol en acides gras	Annexe I
Tableau IV : Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol.....	3
Tableau V : Tableau comparatif entre le raffinage de l'huile de soja et de l'huile de tournesol.....	11
Tableau VI : Les analyses physico-chimiques effectuées aux différentes étapes du raffinage	Annexe IV
Tableau VII : Détermination de taux d'humidité	26
Tableau VIII : Détermination de la teneur en impuretés et de la densité	27
Tableau IX : Détermination de l'indice d'iode	30
Tableau X : Détermination des pertes d'huiles dans les eaux de lavage et la pate neutralisée.....	35
Tableau XI : Caractérisation des deux types de raffinage.....	36
Tableau XII : Avantages du raffinage chimique et enzymatique.....	37
Tableau XIII : Inconvénients du raffinage chimique et enzymatique	38

Liste des figures

Figure 1 : Etapes des traitements des graines.....	5.
Figure 2 : les différentes étapes du raffinage	Annexe II.
Figure 3 : Schéma représentative les différentes étapes du raffinage chimique.....	10
Figure 4 : Les sites d'action des différents types de phospholipase	12
Figure 5 : la réaction de la Lecitase Ultra.....	13
Figure 6 : processus de raffinage enzymatique de l'huile de soja.....	Annexe III
Figure 7 : processus de raffinage enzymatique de l'huile de tournesol.....	Annexe III
Figure 8 : La courbe d'étalonnage de phosphore.....	Annexe V.
Figure 9 : Histogramme de l'évolution de la couleur lors de raffinage chimique de l'huile de soja et de tournesol.....	25
Figure 10 : Histogramme représentatif de la teneur d'acidité pour l'huile de soja et de tournesol à différentes étapes du raffinage chimique.....	28
Figure 11 : Histogramme représentatif de la teneur d'acidité pour l'huile de soja et de tournesol à différentes étapes du raffinage enzymatique.....	29
Figure 12 : Histogramme représentatif d'indice de peroxyde pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage chimique.....	30
Figure 13 : Histogramme représentatif d'indice de peroxyde pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage enzymatique.....	31
Figure 14 : Histogramme représentatif de la teneur en trace de savon pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage chimique.....	32
Figure 15 : Histogramme représentatif de la teneur en trace de savon pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage enzymatique.....	32
Figure 16 : Histogramme représentatif de la teneur en phosphore pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage chimique.....	33
Figure 17 : Histogramme représentatif de la teneur en phosphore pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage enzymatique.....	34

Introduction

Synthèse bibliographique

Partie pratique

Matériel et méthodes

Résultats et discussion

Etudes Comparatives

Conclusion

Références bibliographiques

Annexes

Introduction

Les huiles et graisses végétales jouent un rôle majeur dans notre alimentation. Nous les consommons directement sous forme d'huile raffinée ou vierge, ou bien indirectement via de nombreux produits de l'industrie agroalimentaire. Le consommateur que nous sommes, se montre de plus en plus exigeant en termes de qualité. La sécurité alimentaire et les aspects nutritionnels sont au centre des préoccupations sociétales actuelles (**Pagés et al, 2012**).

Quelque soit la nature de l'huile, la teneur lipidique reste identique : environ 100%, soit près de 900 kcal/100 ml. La différence entre les diverses huiles réside dans la qualité des acides gras qui les composent. Selon leur nature, elles sont plus ou moins riches en certains acides gras polyinsaturés qui sont dits "essentiels", car notre organisme ne peut pas les synthétiser (**Frento et Vierling, 2001**).

Le raffinage d'un corps gras met en œuvre une série d'étapes qui présentent chacune ses objectifs. Il existe deux principaux types de raffinage : chimique et enzymatique. Le choix entre raffinage chimique et enzymatique se fait en fonction de la nature d'huile, de sa qualité et des objectifs visés (**Pagés et al, 2012**).

De la graine à l'huile raffinée et transformée, les technologies d'obtention et de transformation des huiles se doivent de garantir parfaitement la qualité du produit et de fournir en conséquence un produit répondant à des spécifications très complètes. Ces technologies ont pu évoluer pour répondre à cette problématique et intégrer les contraintes actuelles de l'industrie à savoir la rentabilité et le respect de l'environnement (**Pagés et al, 2012**).

Le stage effectué au niveau du complexe Cevital de Béjaia a pour objectif de faire une étude comparative de deux procédés de raffinage : chimique et enzymatique des huiles végétales (soja et tournesol) ainsi que la contribution à l'étude physico-chimiques à différents niveaux des deux processus (l'huile brute, dégommée, décolorée et désodorisée) en vue d'un meilleur contrôle de la qualité.

I. Généralités sur les huiles végétales étudiées

I.1. Huile de soja

Le soja dont le nom scientifique *Glycine max (L) Merrill*, appartient à la Famille des Fabacées, sous Famille des Faboideae, tribu des Phaseoleae, sous tribu des Glycininae, genre *Glycine* (Rasolohery, 2007).

Soja est originaire de la chine, et son utilisation par l'homme remonte probablement aux alentours du 15^{ème} siècle avant jésus christ. Ce n'est cependant qu'au cours du dernier siècle que le soja s'est développé comme culture au plan mondial (Pouzet, 1992).

L'huile de soja se compose essentiellement de triglycérides environ de 95% dont les teneurs en acides gras sont présentées dans le Tableau I (Annexe I), les autres composés étant les phospholipides, diacylglycérol et les insaponifiables (Pouzet, 1992).

I.1.1. Teneur en insaponifiable de l'huile de soja

La partie insaponifiable de l'huile représente 1,6% dans l'huile brute et 0,6 à 0,7% dans l'huile raffinée. Les taux d'insaponifiables dans l'huile de soja représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II: Composition en insaponifiables de l'huile de soja (Uzzan, 1992 ; Pouzet, 1992).

Type d'insaponifiable	Teneur en mg / 100g de corps gras
- Tocophérols	90 – 220
-Stérols	150 – 380
-Compéstérol	19
-Stigmastérol	250
-B – Silostérol	57

I.1.2. Principaux caractères physico-chimiques et valeurs nutritionnelles de l'huile de soja

Les Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de soja sont :

- La densité de 0,920- 0,925 à 20°C ;
- L'indice de réfraction de 1,467 – 1,470 à 40°C;
- L'indice d'iode de 132 – 139 ppm ;
- L'indice de saponification de 190 – 195 (Fiche Technique N°Réf F-QHSE-036, 2013).

L'huile de soja est une huile 100 % végétale, riche en acides oléique et linoléique qu'a une action bénéfique sur le taux de cholestérol total sanguin. L'acide alpha-linolénique est indispensable pour le développement des membranes des cellules du cerveau et des gaines de myéline (Allain E et al, 1999). C'est une huile de table excellente par sa teneur en acide linoléique qui la rend fragile à la chaleur. C'est une bonne source de vitamines, elle est naturellement protégée à l'oxydation par la vitamine E qu'elle contient.

La richesse de l'huile de soja en acides gras essentiels, la met en premier rang après le tournesol, et la rend très intéressante dans le cas d'hypercholestérolémie et d'athérosclérose (Paule, 2001).

I.2. Huile de tournesol

Le tournesol dont le nom scientifique *Helianthus annuus* appartient à la famille des Astéracés. Il doit son nom à sa propriété de tourner vers le soleil. Le tournesol est originaire d'Amérique du nord. Il fait son apparition en Europe vers le 18^{ème} siècle en tant qu'oléagineuse (Merrien, 1992).

L'huile de tournesol comme tout les huiles végétales se compose essentiellement de triglycérides (98 – 99%) dont les teneurs en acides gras sont présentées dans le Tableau III (Annexe I) et d'une faible proportion de substances diverses regroupées sous le terme d'insaponifiables (Kousmine, 1990).

I.2.1. Teneur en insaponifiables de l'huile de tournesol

La teneur en insaponifiable est variable selon la nature de l'huile, celle du tournesol est comprise entre 0,5 et 1,5 %, le tableau ci-dessous résume les constituants principaux d'insaponifiables.

Tableau IV: Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol (Merrien, 1992)

Insaponifiables	Taux en (mg /100 g de corps gras)
Teneur en stérols	325 – 515
Teneur en hydrocarbure	15 – 57
Teneur en tocophérols	44 – 120
Teneur en alcool	100

I.2.2. Principaux caractères physico-chimiques et valeurs nutritionnelles de l'huile de tournesol

Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol sont les suivants :

- La densité de 0,919 – 0,923 à 20°C ;
- La viscosité de 51 à 57 à 20°C ;
- L'indice de réfraction de 1,467 à 1,469 à 40°C ;
- L'indice d'iode de 129 – 141 ;
- L'indice de saponification de 189 - 194 (**Fiche Technique N° Réf F-QHSE-036, 2013**).

Utilisée comme l'huile de table, grâce à sa richesse en acides gras essentiel. L'huile de tournesol à une très bonne action sur la peau, les muqueuses, système nerveux et endocrinien, elle est importante à l'activité en cas d'hypercholestérolémie, d'athérosclérose, et d'une manière générale dans toutes les maladies cardio-vasculaires (**Cossut, 2002**).

II. Technologie de l'obtention de l'huile brute

II.1. Traitement des graines

Souvent, les procédés de trituration de graines oléagineuses riches en huile incluent les étapes suivantes : le nettoyage et la préparation des graines, le décorticage, le broyage et l'aplatissage, la cuisson, la pression et l'extraction (**Karleskind, 1992**). Dans le cas des graines de tournesol et de soja, les étapes sont décrites dans la figure 1. L'extraction se fait par deux procédés qui sont l'extraction physique et l'extraction chimique.

II.1.1. Extraction de l'huile par pression (extraction physique)

C'est un ancien procédé d'extraction de l'huilerie.les premières techniques étaient discontinues, puis on a fait appel à des procédés continus dont le principe consiste à faire passer la graine broyée et chauffée dans une vis qui provoque une pression croissante à température plus ou moins élevée. Cette technique par pression est à peu près abandonnée aujourd'hui ; elle est par fois utilisée comme étape préliminaire précédant une extraction par solvant (**Jean Adrian et al, 2003**).

II.1.2. Extraction par solvant (extraction chimique)

C'est le procédé moderne de l'huilerie, consistant à extraire la matière grasse d'un produit à l'aide d'un solvant (hexane, essence B, trichloréthylène, etc.). Dans le cas des graines oléagineuses, la matière première est d'abord broyée et chauffée pour faciliter l'extraction de l'huile. Cette technique peut être employée directement à partir de la graine

entière, ou sur un produit déjà partiellement délipidé par pression. Le solvant est éliminé de l'huile brute par distillation ou par entraînement à la vapeur. L'extraction par solvant ne laisse que 1 à 2 % d'huile dans le tourteau (Jean Adrian et al, 2003).

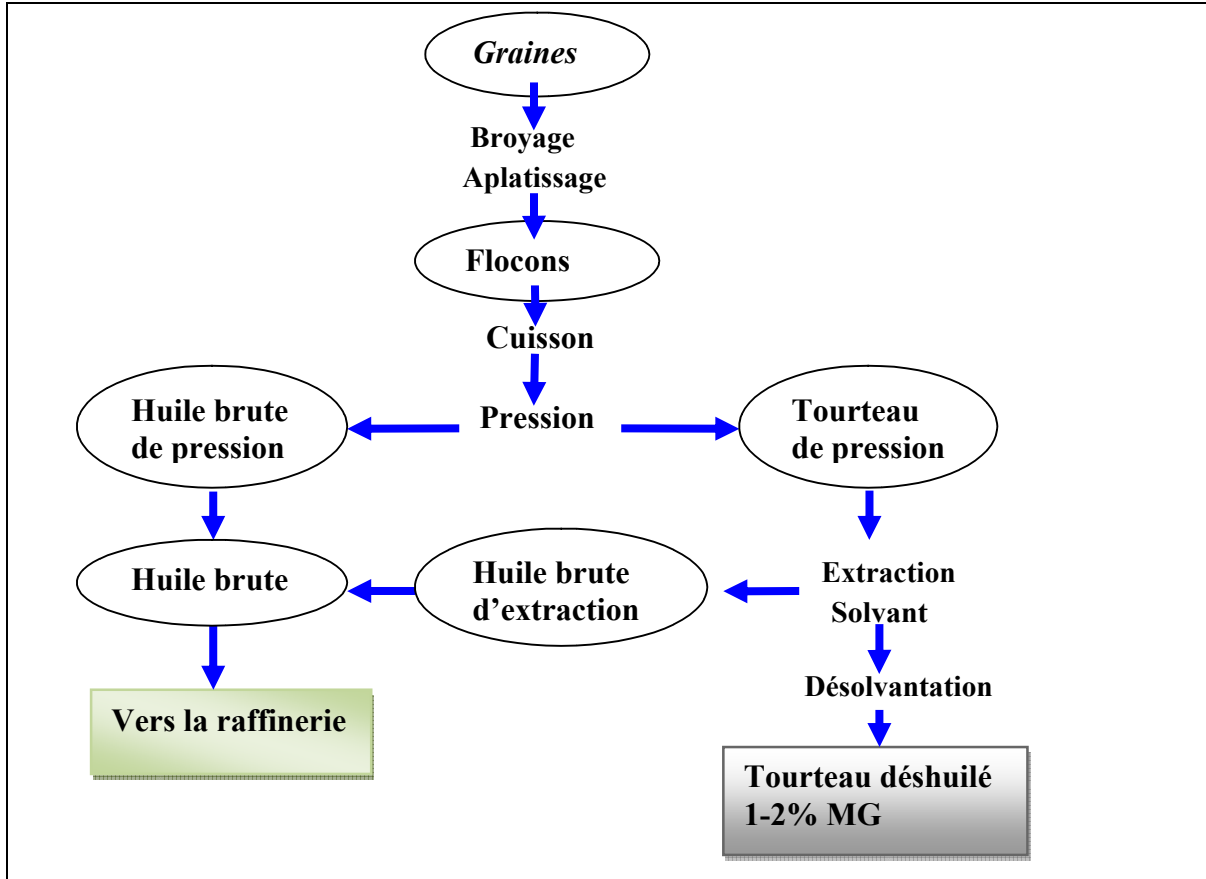


Figure 1 : Etapes des traitements des graines (Pagés et al, 2012).

III. Etude du processus de raffinage des huiles végétales

Les huiles brutes obtenues par pression ou par extraction, ou bien par combinaison des deux systèmes sont généralement inconsommables en l'état, puisque chargées d'impuretés variées telles que débris de végétaux, gommés ou mucilages, matières colorantes, produits du métabolisme de la graine, produits d'oxydation. Il faut donc les rendre comestibles, c'est le but du raffinage ; ensuite on peut envisager de modifier, d'améliorer certaines de leurs propriétés (Scriban R, 1988). Donc le raffinage constitue une étape clé de la technologie de production des huiles, il permet d'obtenir une qualité conforme aux exigences des différents utilisateurs : alimentation humaine, animale, cosmétique... (François, 1974).

III.1. But du raffinage

Le raffinage des huiles végétales a pour but :

- Traitement physico-chimique autorisé et réglementé ;
- Amélioration de la qualité et de la stabilité d'huile ;
- Amélioration des caractéristiques organoleptiques ;
- Élimination des polluants (**Karleskind, 1992**).

Les principes de base durant la fabrication afin de maintenir une excellente qualité sont :

- Éviter des contaminations ;
- Éviter le surchauffage ;
- Éviter le contact avec l'air ;
- Contrôler que chaque étape de production enlève les impuretés qu'elle est supposée enlever (**John B Woerfel, 1990**).
- Respecter la quantité de soude caustique ajoutée à la neutralisation (**Cheftel, 1977**).

III.2. Différentes étapes du raffinage

Le raffinage comprend une série de traitements qui sont : la démulcination (à l'eau ou conditionnement acide), la neutralisation, lavage, séchage, décoloration, décirage, filtration et la désodorisation (**Mohtadji-Lamballais, 1989 ; Cossut, 2002**).

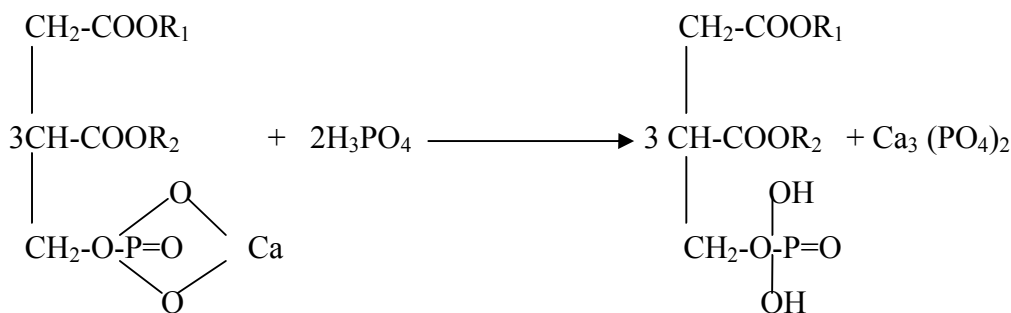
Les différentes étapes du raffinage sont schématisées dans la figure 2(Annexe II).

III.2.1. Démulcination

La démulcination ou dégomme des huiles brutes consiste à éliminer les phospholipides (Pl) et les matières mucilagineuses. Cette étape est nécessaire car les phospholipides forment en présence d'eau des précipités peu souhaitables dans le produit fini. Ils retiennent les métaux pro-oxydants, nuisent à la stabilité organoleptique de l'huile et provoquent des problèmes de coloration de l'huile au cours de son chauffage. Enfin, ils présentent des propriétés émulsifiantes bien connues entraînant une augmentation des pertes au raffinage (**Pagés et al, 2012**).

Cette opération consiste à appliquer un traitement à l'eau, aux acides dilués (citrique ou phosphorique), à l'enzyme, à SOFT, à sec, traitement miscellaire ou, plus rarement, à la soude diluée. (**Denise, 1982 ; Cmolik et Pokorny, 2000 ; Choukri et al, 2000 ; Cossut, 2002**).

Les traitements utilisés par le complexe Cevital sont résumés ci-dessous :



Phosphatide de calcium Acide phosphorique Acide phosphatique Phosphate de calcium
 Réaction des phosphatides non hydratables (Cevital, 2013).

III.2.1.3. Le dégommage enzymatique

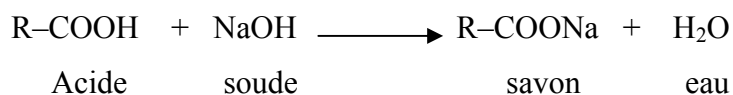
Le procédé enzymatique consiste à transformer les phospholipides non hydratables en lyso-phospholipides hydrophiles sous l'action d'une phospholipase. Il est considéré comme la méthode la plus récente, développée par Lurgi (enzymax) (Gibon et Tirtiaux, 1998).

III.2.2. Neutralisation

Les huiles prétraitées sont à cette étape débarrassées de leurs acides gras libres (AGL) par saponification. Industriellement, on introduit dans l'huile dégommée ou conditionnée à l'acide, une quantité calculée de lessive basique, généralement à la soude (NaOH).

L'étape de neutralisation est considérée comme assez « polluante » ; elle génère des effluents basiques chargés d'huile entraînée et une quantité notable de savons ou soapstocks qu'il est nécessaire de traiter par cassage acide avant valorisation, ce traitement à la soude élimine les phospholipides, certains résidus indésirables (certains composés phytosanitaires, des traces de composés protidiques, de métaux) et réduit la couleur de l'huile par destruction partielle des pigments (Pagés et al, 2012).

Les AGL sont converties en savons selon la réaction suivant :



Réaction de saponification (Cevital, 2013).

III.2.3. Lavage et séchage

Le lavage permet d'éliminer les substances alcalines (savons et soude en excès) présentes dans l'huile à la sortie de la neutralisation, ainsi que les dernières traces de métaux, des phospholipides et autres impuretés (Denise, 1992).

L'huile neutralisée et lavée doit être séchée sous vides pour éliminer toute humidité présente dans l'huile, et ainsi l'huile séchée passe vers la section de décoloration.

III.2.4. Décoloration

Le but de la décoloration (90 à 110°C) n'est pas seulement de produire une huile de couleur conforme (plutôt peu à très peu colorée) mais aussi jeu un rôle « nettoyant » essentiel dans la purification des huiles (**Pagés et al, 2012**). Elle consiste à éliminer les pigments colorés par adsorption sur la terre décolorante, suivi d'une filtration qui permet d'obtenir une huile limpide débarrassée de toutes impuretés solides (**Denise, 1992**).

III.2.5. Décirage ou winterisation

Le but de cette étape du raffinage est d'éliminer de l'huile de tournesol ces cires (qui deviennent solides à des températures ambiantes, provoquant la formation d'un trouble) par cristallisation (6 à 8°C) puis séparation (la filtration et la centrifugation sont industriellement appliquées) (**Denise, 1992 ; Pagés et al, 2012**).

III.2.6. Désodorisation

Dernière étape de raffinage, son but est essentiellement d'éliminer les saveurs (aldéhydes, des cétones, des peroxydes, des alcools et des produits organiques contenus en faible quantité et pour la plupart volatils) de l'huile afin qu'elle soit plate de goût et d'odeur, souhait du consommateur actuel (**Pagés et al, 2012**). Elle est effectuée à haute température (220 à 260°C); l'huile désodorisée doit présenter des caractéristiques physiques et chimiques qui lui garantissent une stabilité suffisante dans le temps (**Denise, 1992**).

III.3. Procédés de raffinage

Les procédés de raffinage utilisés sont : raffinage chimique, physique (décoloration et désodorisation) et enzymatique.

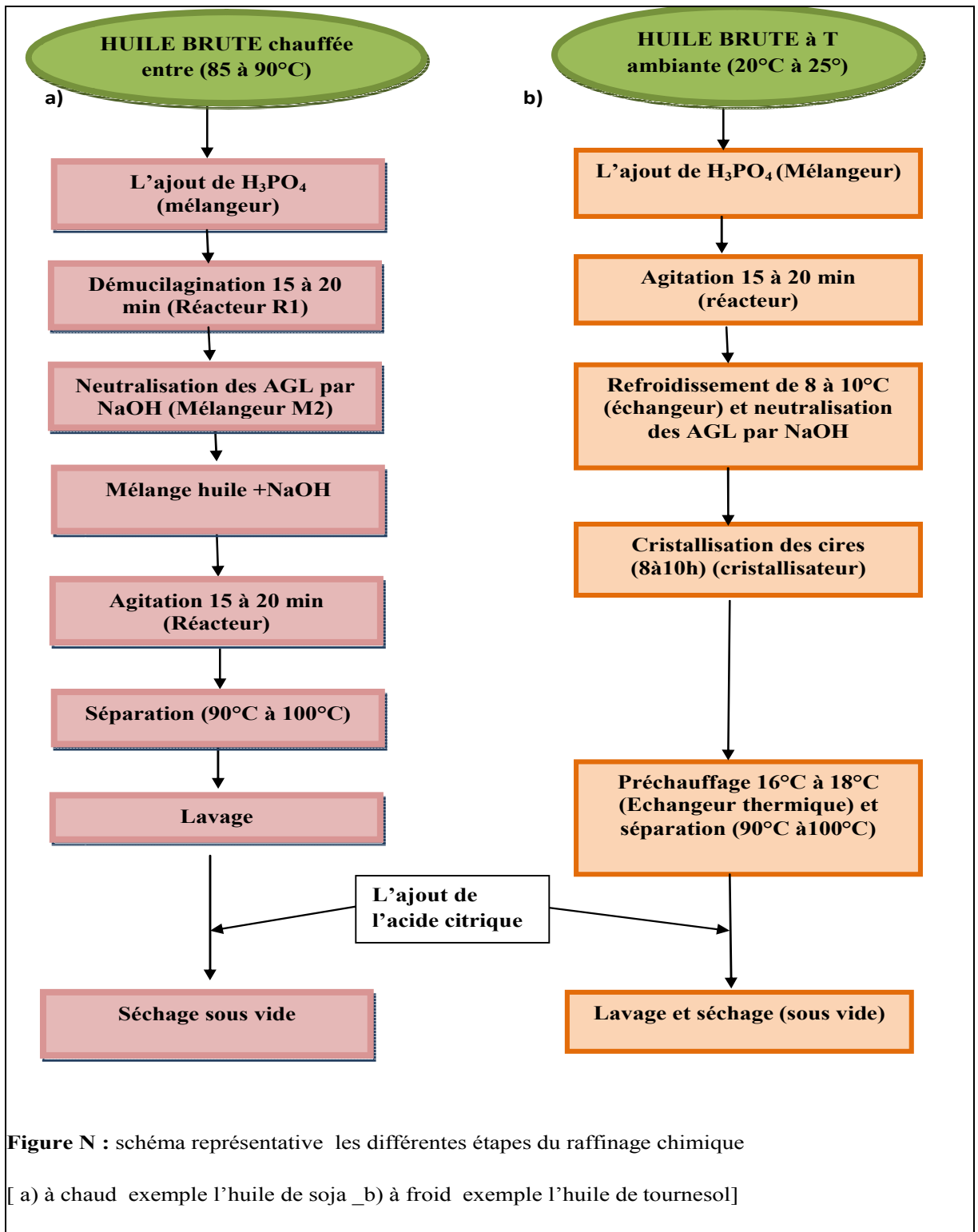
III.3.1. Raffinage chimique

Ce procédé s'effectue par deux méthodes différentes :

- Neutralisation à chaud (Huile de soja).
- Neutralisation à froid (Huile de tournesol).

Le raffinage à chaud est un traitement destiné pour l'huile de soja(a), et le raffinage à froid est un procédé spécifique de l'huile de tournesol(b). Les principales étapes du

raffinage à chaud et à froid sont schématisées dans la figures 3 :



La comparaison entre le raffinage de l'huile de soja et de tournesol est résumée dans le Tableau ci-dessous :

Tableau V : Tableau comparatif entre le raffinage de l'huile de soja et de l'huile de tournesol (Cevital, 2013).

	Huile de soja	Huile de tournesol
Type du raffinage	A chaud	A froid
Température de l'huile brute	Chauffée à une température 85°C à 90°C	Température ambiante (20 à 25°C)
Démucilagination	-Dosage H ₃ PO ₄ (0,12 à 0,13%) 15 à 20 min	- Dosage H ₃ PO ₄ (0,06 à 0,08%) 15 à 20 min
Neutralisation	-Ajout de NaOH - Vers les séparateurs 90°C	-Refroidissement (8 à 10°C) et ajout de NaOH. -Vers les cristalliseurs (5 à 8°C) -Préchauffage de 16 à 18°C. -Séparation.
Lavage	-Avec l'ajout d'acide citrique. -Elimination des savons.	
Séchage	Sous vides	
Décoloration	Injection de la terre décolorante selon la teneur de l'huile en pigments colorés	
Désodorisation	Elimination des pigments odorants et les AGL par hautes pressions et à températures 220 à 240°C	

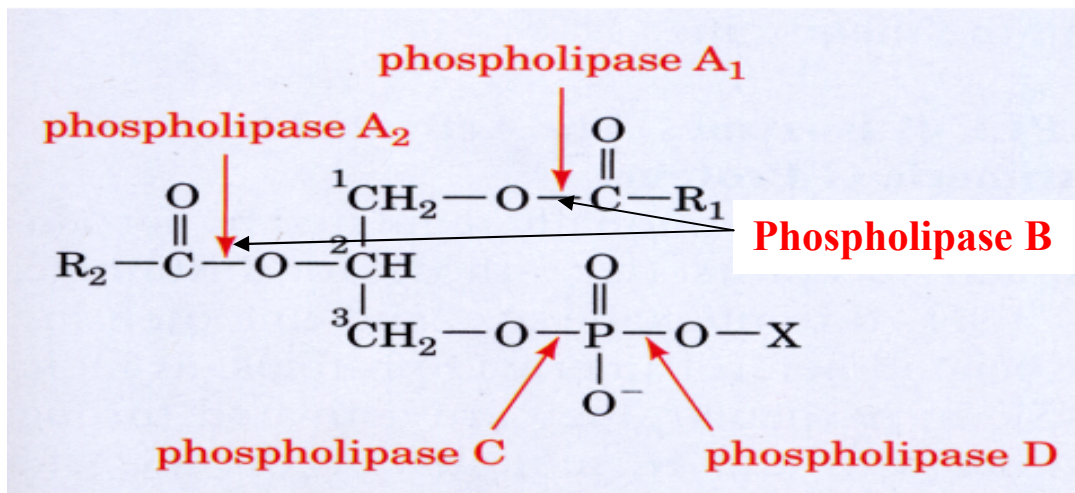
III.3.2. Raffinage enzymatique

III.3.2.1. Démucilagination enzymatique :

C'est une méthode de dégomme qui utilise des enzymes pour convertir les phosphatides hydratés et non hydratés en lyso-phospholipides qui seront éliminés avec les mucilages. Par centrifugation. (Ernst W. Münch, 2004 ; Andersen et Kioverpris, 2004).

III.3.2.1.1. Types de phospholipases :

Selon le site d'action de l'enzyme On distingue cinq sous-classes de phospholipase A₁, A₂ (les plus utiliser), B, C et D (figure 4) : (Münch, 2003 ; Bornscheuer et Kazlauskas 2004; Kazlauskas 2005)



X = Hydrogène, choline, éthanolamine, serine, inositol, etc.

Figure 4: Les sites d'action des différents types de phospholipase (Münch, 2004).

III.3.2.1.2. Lecitase Ultra

La Lecitase Ultra, une phospholipase de troisièmes générations A₁ d'origine microbienne (*Thermomyces lanuginosus/Fusarium oxysporum*). Cette enzyme est produite par fermentation submergée d'*Aspergillus oryzae* génétiquement modifiée. Elle possède un ester carboxylique hydrolase capable de transformer des phospholipides hydratés et non hydratés en lyso-phospholipides, son activité est prédominante sur les phospholipides et négligeable sur les triglycérides (Novozyme, 2004 ; Yang et al, 2006).

III.3.2.1.3. Mode d'action de la Lecitase Ultra

La Lecitase Ultra (phospholipase A₁) utilisée par le complexe Cevital, est une enzyme hydrolytique qui catalyse le déplacement du groupe acyle de la position 1 du phospholipide pour former un lysophospholipide et un acide gras libre (figure 5). L'enzyme hydrolyse, à l'interface, les phospholipides en libérant les acides gras dans la phase huileuse, rendant

ainsi la molécule plus hydrophile. Cette dernière est éliminée par centrifugation dans la phase aqueuse (Münch, 2004).

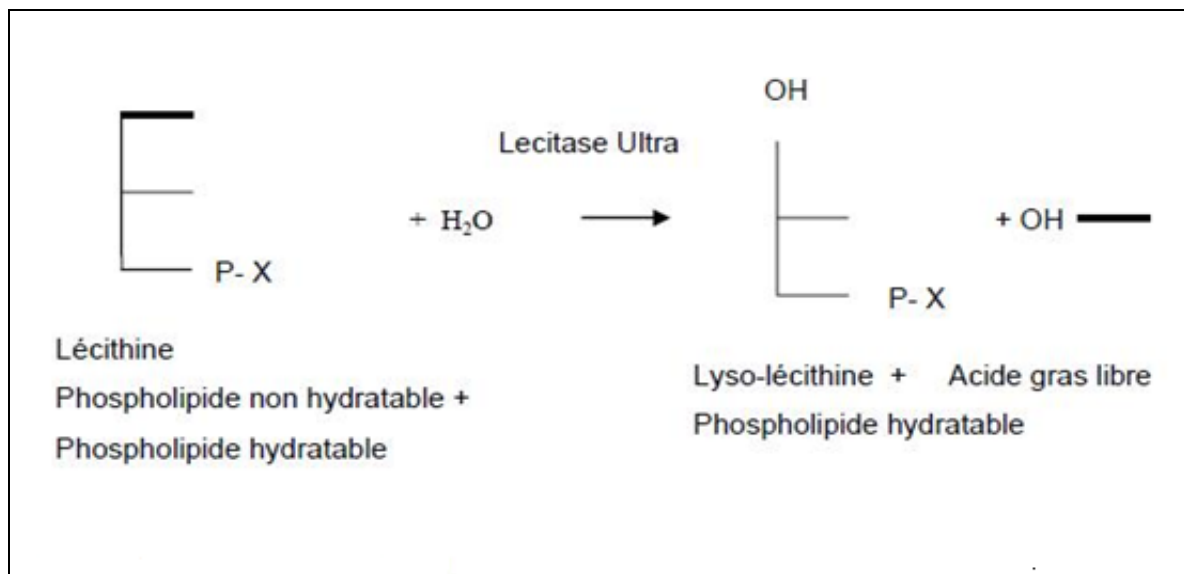


Figure 5 : Réaction de la Lecitase Ultra (Cowan D, Christan H, Novozyme 2004).

III.3.1.4. Process de démucilagination enzymatique

Le process de démucilagination enzymatique peut être divisée en quatre étapes différentes. Les différentes étapes de processus du raffinage enzymatique des deux huiles soja et tournesol sont schématisés dans les figures 6 et 7 de l'annexe III (Documentation CEVITAL, 2013) :

1- Ajustement des conditions optimales pour la réaction enzymatique :

- pH = 4,5 à 5,5.
- la température optimale de 45-55°C. (ErnstW .Münch, 2004).

2- L'ajout de l'enzyme.

3- La réaction enzymatique pendant 4-6 heures.

4- La séparation des lyso-phosphatides de l'huile à environ 70°C.

- L'huile brute chauffée à 70°C est mélangée avec une solution de l'acide citrique puis refroidie à 45-55°C et mélangée avec une solution de la soude caustique.
- L'huile contenant le tampon à l'acide citrique / soude caustique est mélangée avec l'eau (1 à 3%) et une quantité d'enzyme (30g /1tonne d'huile) dans un mélangeur puissant, l'importante force de cisaillement de ce mélangeur permet d'obtenir une émulsion mécanique très stable.

- Au sein de cette émulsion, l'enzyme réagit avec les phospholipides pour les transformer en lyso-phospholipides hydrosolubles.
- Une fois la réaction est terminée, après 4 à 6 heures a une température de 45 à 55 °C, l'huile est réchauffée à 70°C afin de désactiver l'enzyme puis séparer l'émulsion mécanique par centrifugation et éliminer les mucilages pour produire une huile quasiment exempte de phosphore.
- La démucilagination enzymatique est suivi d'un raffinage physique (décoloration, décirage (pour tournesol) et désodorisation) qui sont similaires à ceux de raffinage chimique, la seule différence existe dans l'élimination des acides gras libres de l'huile dégommée au niveau de la colonne de désodorisation. Après désodorisation, l'huile est refroidie, est ensuite acheminée vers l'atelier de conditionnement (**Uzzan, 1980**).

I.1 Analyses physico-chimiques des huiles de soja et de tournesol

Les méthodes d'analyses utilisées sont inspirées de la littérature scientifique particulièrement la méthode normalisée American Oil Chemical System (**A.O.C.S, 1982 et 1989**) et celles contenues dans le manuelle de l'entreprise **CEVITAL**

I.2. Matériel et Réactifs utilisés

Les différents matériel et réactifs utilisés pour réaliser les différentes analyses sont résumés dans annexe IV.

I.3. Echantillonnage

Afin d'assurer un bon déroulement des étapes de raffinage et une bonne qualité d'huile raffinée, des prélèvements d'échantillons d'huile ont été régulièrement effectués à l'atelier de raffinage de Cevital au cours du procès (l'huile brute, neutralisée, lavée, séchée, décolorée, désodorisée, finie), ainsi que sur, la pâte de neutralisation, les eaux de lavage et l'huile acide.

Les analyses physico-chimiques effectuées aux différentes étapes du raffinage sont résumé dans le tableau VI (Annexe IV) (**Van Eys et al, 2005**).

I.4. Distinction visuelle

Avant d'arriver aux analyses physico-chimiques, réaliser une distinction visuelle sur l'huile brute afin de voir le type d'huile brute à analyser.

I.5. Analyses physiques

I.5.1. Détermination de la couleur (American Oil Chemical System, 1989)

Principe

Comparer la couleur de la lumière transmise à travers l'huile contenue dans une cuve à faces parallèles à la couleur de la lumière provenant toujours de la même source transmise à travers des lames colorées standardisées. A l'aide d'un monoculaire, les verres et l'échantillon sont éclairés par réflexion sur un bloc de carbonate de magnésium.

Mode opératoire

Déplacer le bouton des jaunes jusqu'à obtention de deux plages identiques au Lovibond (X jaune), on verser l'huile à analyser dans une cellule en verre et on Placer la cellule dans le colorimètre. Ensuite on déterminera la couleur de l'échantillon par une meilleure comparaison possible avec les lames standard (**M.E, 2001**).

Expression des résultats

La valeur de la couleur d'huile serait égale au rapport suivant:

$$(Y - X)_J / Z_R$$

X : La valeur de la couleur jaune lue au Lovibond avant de placer l'échantillon ;

Y : La valeur de la couleur jaune après placement de l'échantillon ;

(Y - X)_J : La valeur de la couleur jaune de l'échantillon ;

J : Jaune ; **R** : Rouge ;

Z_R : La valeur de la couleur rouge lue au Lovibond après placement de l'échantillon (**M.E, 2001**).

I.5.2. Détermination de la teneur en humidité (A.O.C.S, 1989)

Principe

Consiste à provoquer l'élimination complète d'eau par chauffage d'une quantité d'huile connue dans une étuve maintenue à une température 103°C pendant une heure (**ISO N°934,1980 ; M.E, 2001**).

Mode opératoire

Peser 20g de l'huile à analyser (**M₁**) dans un cristalliseur préalablement séché à l'étuve, refroidi dans un dessiccateur et taré (**M₀**). Introduire le cristalliseur contenant le corps gras dans l'étuve réglée à 103°C, l'y maintenir pendant une heure, sortir le cristalliseur, le laisser refroidir dans le dessiccateur et peser (**M₂**).

Expression des résultats

L'humidité est donnée par la relation suivant :

$$H \% = (M_1 - M_2) \times 100 / (M_1 - M_0)$$

H % : Taux d'humidité en pourcentage ;

M₁ : Poids du bécher et de la prise d'essai en gramme avant chauffage.

M₂ : Poids du bécher et de la prise d'essai en gramme après chauffage.

M₀ : Poids du bécher vide en gramme.

I.5.3. Détermination de la teneur en impuretés (A.O.C.S, 1989 ; Van Eys *et al*, 2005).

Principe

Traitement d'une prise d'essai par excès de solvant, filtration de la solution obtenue, lavage du résidu avec le même solvant et séchage à 103°C jusqu'à masse constante (M.E, 2001).

Mode opératoire

Peser 20g de l'échantillon dans une fiole de 250ml. Ajouter à la prise d'essai 200ml d'hexane ou d'éther de pétrole, boucher, agiter, puis laisser reposer à 20°C pendant environ 30mn. Sécher à 103°C, laisser refroidir dans le dessiccateur, filtrer le contenu de la fiole à travers le filtre en papier puis laver le filtre par de petites additions du solvant jusqu'à ce que le filtrat soit exempt de corps gras. Egoutter le filtre et le mettre à l'étuve jusqu'à séchage, laisser refroidir puis pesé (M.E, 2001).

Expression des résultats

La teneur en impuretés insolubles est obtenue :

$$\text{Impuretés \%} = (M_1 - M_0) \times 100 / E$$

E : La masse de la prise d'essai en g.

M₀ : La masse en gramme de filtre séché.

M₂ : La masse en gramme du filtre et des impuretés insolubles après séchage jusqu'à masse constante.

I.5.4. Détermination de la densité (A.O.C.S, 1989)

Principe

La densité des huiles est en fonction non seulement de l'instauration mais aussi de l'état d'oxydation ou de polymérisation.

Pour déterminer le poids d'un volume connu, il est nécessaire de procéder à le mesurer avec un densimètre à une température parfaitement déterminée.

Mode opératoire

Mettre 200ml d'huile à analyser dans une éprouvette de 250ml, tremper le densimètre dans l'éprouvette et attendre qu'il se stabilise, lire directement sur le densimètre (M.E, 2001).

Expression des résultats

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

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

D_T : Densité à la température de 20°C.

T : Température lue sur le thermomètre.

T' : 20°C.

I.5.5. Test des cires (A.O.C.S, 1982 ; Soulier et Farine, 1992).

Principe

Consiste à cristalliser les cires à de basses températures (2°C à 3°C).

Mode opératoire

Mettre dans le bécher une quantité d'huile désodorisée et la maintenir pendant 3 à 6 heures à une basse température, la présence des cires se caractérise par l'apparition d'un trouble.

Expression des résultats

L'absence des cires donne l'aspect clair et limpide à l'huile finie.

I.5.6. Détermination du potentiel d'hydrogène (pH)

Principe

Symbole du coefficient d'acidité ou d'alcalinité d'une solution, il déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogènes libres (H^+) contenue dans l'huile (**Audigié et al, 1984**).

Mode opératoire

Prendre 200ml d'huile à analyser dans un erlenmayer, immerger la bandelette de papier pH (pH STUPHAN4 dont l'intervalle de pH est 3,9- 5,4), sortir la bandelette qui change la couleur.

Expression des résultats

La lecture se fait en comparant la couleur obtenue avec celle de référence (**M.E, 2001**).

I.6. Analyses chimiques

I.6.1. Détermination de l'acidité (A.O.C.S, 1989 ; Pardo et al, 2007).

Principe

Consiste à titrer les AGL par NaOH en présence de Phénophtaléine (**ISO N°660, 1996**).

Mode opératoire

Mettre 75 ml d'alcool neutralisé (éthanol + phénolphtaléine + NaOH) dans un erlenmayer de 250ml, ajouter 10g de l'huile à analyser, chauffer sur une plaque chauffante et titrer avec le NaOH jusqu'apparition de la couleur rose persistante (**M.E, 2001**).

Expression des résultats

L'acidité est donnée par la relation suivant :

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

A : Acidité de l'huile en %.

N : Normalité de NaOH (0.1N).

V : Volume de NaOH (ml).

m : Poids de la prise d'essai (m = 10g).

M : équivalent gramme de l'acide oléique (masse molaire de l'acide oléique M=282g/mol).

La relation est simplifiée, on aura :

$$A\% = V \times 0,282$$

I.6.2. Détermination de l'indice d'iode (A.O.C.S, 1989 ; N.E : 8242-11-87.édition 22-12-2004).

Principe

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

Mode opératoire

Peser 3g de l'huile dans un flacon, ajouter 20ml de tétrachlorure de carbone (C₄Cl₄) et 25 ml de réactif de wijs (est une solution de monochlorure d'iode « I₂Cl₂ »). Agiter la solution et laisser le flacon à l'abri pendant une heure. Au bout de ce temps, ajouter 20ml d'iodure de potassium (KI) (10%) et 150ml d'eau distillée. Agiter et titrer l'iode libéré avec une solution de thiosulfate de sodium (0,1N) en présence d'empois d'amidon.

Expression des résultats

L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode} = [(V-V_0) 1,269] / P$$

V : le volume en ml de thiosulfate (0,1N) utilisé pour l'essai à blanc.

V₀ : le volume de thiosulfate de sodium (0,1N) utilisé pour titrer l'excès d'iode.

P : Prise d'essai d'iode qui correspond à 0,1ml de thiosulfate de sodium (0,1N).

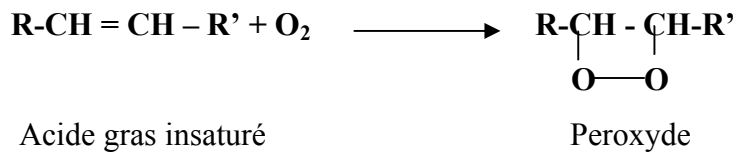
1,269 : Nombre de gramme d'iode.

I.6.3. Détermination d'indice de peroxyde (A.O.C.S, 1989 ; CEE N°2568/91, 1991 ; Rohani Binti, 2006)

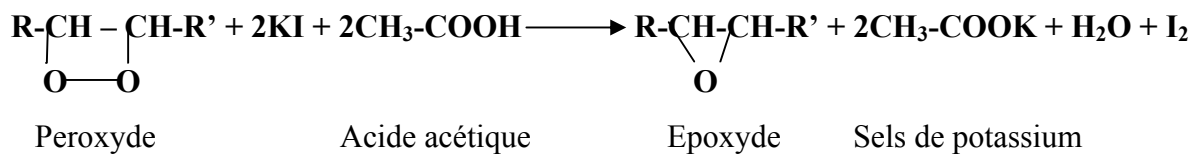
Principe

Traitement d'une prise d'essai, en solution dans l'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium, puis titrant l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon (CEE N°2568/91, 1991 ; Pardo *et al*, 2007).

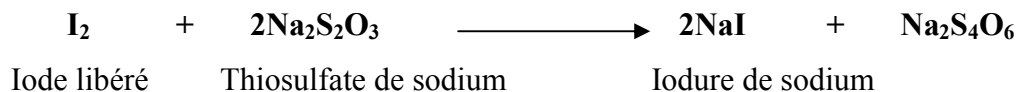
La réaction d'oxydation est donnée comme suit (Frias Ruiz *et al*, 1999) :



Réaction d'iodure de potassium en milieu acide :



L'iode libéré va agir avec le thiosulfate de sodium :



Mode opératoire

Peser 5g d'huile dans un flacon, ajouter 12 ml de chloroforme et 18 ml d'acide acétique puis 1ml de la solution d'iodure de potassium (1ml d'eau distillée + 0,5g de KI). Boucher le flacon, l'agiter durant 1min et le laisser durant 1min à l'abri de la lumière, à une température comprise entre 15 et 20°C. Ajouter 75ml d'eau distillée, agiter et ajouter quelques gouttes de l'empois d'amidon, titrer l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ à 0,01N (M.E, 2001).

Expression des résultats

L'indice de peroxyde est donné par la relation suivante :

$$\text{I}_p = (V_1 - V_0) N \times 1000/m = 2 \times (V_1 - V_0)$$

Ip : Indice de peroxyde (meq d'O₂ / Kg d'huile) ;

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisé ;

V : Volume en (ml) de la solution de thiosulfate utilisé pour la neutralisation ;

Vo : Volume en (ml) de la solution de thiosulfate utilisé pour l'essai à blanc ;

m : Masse en gramme pour la prise d'essai (**M.E, 2001**).

I.6.4. Détermination des traces de savons (A.O.C.S, 1982)

Principe

Les savons sont libérés directement dans l'acétone en présence du bleu de bromophénol comme indicateur coloré de pH, ils sont ensuite titrés par l'acide chlorhydrique à 0,01N.

La réaction est la suivante :



Mode opératoire

Prendre 48,5ml d'acétone et 1,5ml d'eau distillée dans une éprouvette. Verser la solution dans un ballon à plat et additionner quelques gouttes de bleu de bromophénol et neutraliser avec une goutte de NaOH 0,1N, peser 10g d'huile dans le même ballon, agiter et verser dans une ampoule à décanter afin que l'émulsion se sépare en deux couches. En récupérer la phase verte et la titrer avec l'acide chlorhydrique (HCL) acétonique (0,01N) jusqu'apparition de la couleur jaune (**M.E, 2001**).

Expression des résultats

Les traces de savon sont données par la réaction suivante :

$$\text{Traces de savon} = V \times N (304 \times 1000 / m)$$

V : Volume en ml de HCL acétonique utilisé ;

N : Normalité de HCL acétonique (0, 01N) ;

m : Prise d'essai en gramme ;

304 : Masse équivalente d'oléate de sodium = 281+23.

I.6.5. Détermination des phosphatides (Dosage du phosphore) (ISO 10540-1 : 2003).

Principe

L'huile et les phosphatides qu'elle contient sont calcinés en présence de zinc. Le phosphore organique est transformé en phosphate de zinc qui est ensuite dosé par la technique de la chimie minérale (Dosage colorimétrique du phosphomolybdate « Colorimétrie bleue »).

Mode opératoire

Peser + ou - 3 à 3,2g d'huile dans une capsule puis ajouter 0,5g d'oxyde de zinc. Calciner à 600°C dans le four à moufle pendant 2 heures jusqu'à obtention des cendres blanches, après refroidissement, ajouter 5ml de HCl concentré plus 5ml d'eau distillée, chauffer à ébullition, laisser refroidir et filtrer la solution dans une fiole de 100ml, neutraliser la par une solution de KOH à 50 %, il y'aura formation d'un précipité, ajouter quelques ml d'HCl concentré jusqu'à obtention d'une solution limpide et amener à 100ml avec de l'eau distillée. Pipeter 10ml de ce solution dans une fiole de 50ml, ajouter 8ml sulfate d'hydrazine et 2ml de molybdate de sodium et ajuster à 50ml avec l'eau distillée, mettre au bain marie bouillant pendant 15mn et laisser refroidir. Ensuite lire l'absorbance par rapport au blanc à une longueur d'onde de 650nm (**M.E, 2001**).

Expression des résultats

A l'aide de la courbe d'étalonnage (figure 8, Annexe V) déterminer la masse de phosphore correspondant à la valeur d'absorbance de la solution d'essai. Calculer la teneur en phosphore total, exprimée en pourcentage, en utilisant la formule suivant :

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

A : Quantité de phosphore dans l'échantillon en mg ;

B : Quantité de phosphore dans la solution de l'essai à blanc ;

W : Quantité de la prise d'essai ;

V : Volume de la solution finale (10ml).

$$\text{Phosphatides \%} = \text{phosphore \%} \times 30$$

30 : Masse molaire en g/mol de phosphore (**M.E, 2001**).

I.7. Détermination des pertes en huile (A.O.C.S, 1989)

I.7.1. Analyse des eaux de lavage

Mode opératoire

Verser un volume d'eau de lavage dans une éprouvette de 100ml, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique (H₂SO₄) qui favorise la séparation des deux phases et casse les émulsions, puis lire les volumes de chaque phase.

Expression des résultats

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

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

Pertes en MG(%) : Pertes en matière grasse en pourcentage ;

V_{MG} : Volume en ml de matière grasse ;

V_{Total} : Volume en ml d'eau de lavage ;

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

I.7.2. Analyse des pâtes de neutralisation

Principe

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

Mode opératoire

Peser 100g de pâte, additionner de 200 ml d'eau distillée chaude dans un bécher, chauffer et agiter jusqu'à décomposition complète de la pâte. Ajouter quelques gouttes de méthyle orange et 20ml d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 20% en excès jusqu'à apparition d'une couleur rouge. Verser le mélange dans une ampoule à décanter pour séparer la phase organique (huile acide) de la phase aqueuse, puis récupérer la phase légère et lavée à plusieurs reprises avec de l'eau chaude

salée jusqu'à apparition d'une phase claire (élimination de H₂SO₄ et du méthyle orange). Remplir deux tubes par la phase légère et centrifugés pendant 5 minutes, peser 10g de l'huile acide récupérée puis ajouter l'alcool et quelques gouttes de phénolphaléine. Ensuite chauffer le mélange puis titrer avec NaOH à 1N (M.E, 2001).

Expression des résultats

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

$$\text{Perte à la neutralisation} = C_e \cdot \text{Acidité neutralisée}$$

C_e : Coefficient d'entraînement = 100/ Acidité des pâtes.

Acidité de la pâte neutralisée = Acidité d'huile brute - Acidité de l'huile lavée.

II. Résultats et discussions

II.1. Distinction visuelle de l'huile brute de soja et de tournesol

Les résultats de la distinction visuelle entre les deux huiles brutes soja et tournesol, sont résumés comme suit :

1. L'huile brute de soja a une couleur foncé due à la présence des β carotènes et est riche en phospholipides, se caractérisant sous forme de mousse.
2. L'huile brute de tournesol a une couleur jaunâtre et riche en cires qui se caractérise par un dépôt blanchâtre.

II.2. Analyses physiques

II.2.1. La couleur

Les résultats du paramètre couleur des trois huiles ; brute, décolorée et désodorisée sont représentés dans la figure 12 avec un dosage de 1% de terre décolorante.

H₁ : Huile de soja.

H₂ : Huile de tournesol.

J : L'intensité de la couleur jaune.

R : L'intensité de la couleur rouge.

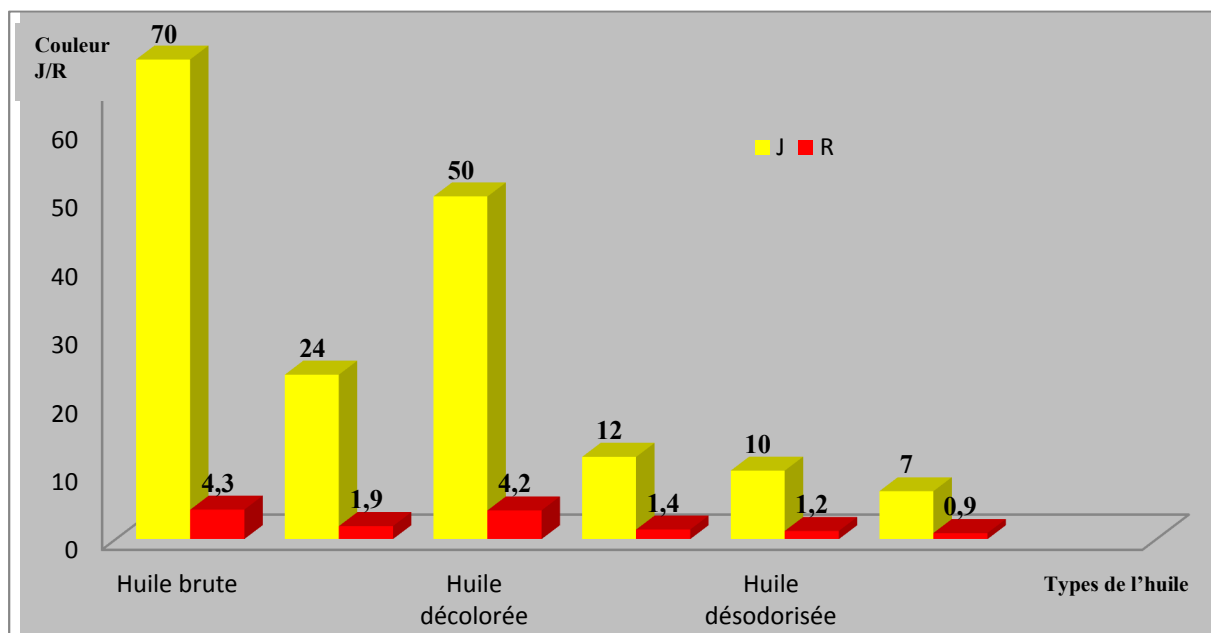


Figure 9 : Histogramme de l'évolution de la couleur lors de raffinage chimique de l'huile de soja et de tournesol (on obtient le même graphe pour le raffinage enzymatique).

D'après les résultats du la figure 9 on constate :

-Une diminution progressive de la couleur pour les deux huiles analysées à différentes étapes dans les deux procédés utilisés :

- Pour l'huile brute H₁ et H₂ : l'intensité de la couleur est élevée (70/4,3 pour le soja et 24/1,9 pour le tournesol), cela est dû à la présence des pigments colorés telle que la chlorophylle, les xanthophylles et la β Carotène.

- L'huile décolorée et désodorisée H₁ et H₂ : l'intensité de la couleur diminue (50/4,2 jusqu'à 10/1,2 pour le soja et 12/1,4 jusqu'à 7/0,9 pour le tournesol) lors des deux procédés cela s'explique par :

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

Dans les deux procédés utilisés l'huile obtenue est de couleur conforme aux normes de l'entreprise, dans ce cas on observe l'efficacité des deux procédés chimique et enzymatique.

II.2.2. l'humidité

Les résultats du test d'humidité de l'huile brute, séchée et décolorée pour le soja et le tournesol chimiquement et enzymatiquement raffinée sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau VII : Détermination de taux d'humidité (%).

Type d'huile	L'huile brute		L'huile séchée		L'huile décolorée	
	H ₁	H ₂	H ₁	H ₂	H ₁	H ₂
Résultats de RC	0,065	0,2	PL	PL	Néant	Néant
Résultats de RE	0,035	0,1	PL	PL	Néant	Néant
Normes	0,5	0,5	□ 0,05	□ 0,05	□ 0,01	□ 0,01

- Le taux d'humidité de l'huile brute de soja (0,065 et 0,035) et de tournesol (0,2 et 0,1) est conforme aux normes à cause des conditions favorables du stockage dans les bacs.

- L'efficacité du séchage sur l'huile lavée dans les deux procédés entraîne la diminution du taux d'humidité (présence léger) pour les deux huiles H₁ et H₂.

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

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

II.2.3. Les impuretés et la densité

Les résultats du taux d'impuretés et de la densité de l'huile brute de soja et de tournesol, sont exprimés dans le tableau suivant :

Tableau VIII : Détermination de la teneur en impuretés et de la densité.

Type d'huile	L'huile brute			
	Impuretés (%)		Densité à 20°C	
Echantillons	H₁	H₂	H₁	H₂
Résultats	0,062	0,13	0,920	0,920
Normes	0,5	0,5	0,919-0,925	0,918-0,923

D'après les résultats de tableau on constate :

- Le taux d'impuretés dans l'huile brute de soja (0,062%) et de tournesol (0,13%) ne dépasse pas les normes, et leurs élimination est l'un des objectifs du raffinage permettant de purifier l'huile.

- La densité des deux huiles brutes H₁ (0,920) et H₂ (0,920) est conforme aux normes, ce qui explique les bonnes conditions de stockage.

II.2.4. Test des cires (cas du Tournesol)

L'aspect obtenu est une huile claire et limpide, dans les deux procédés de raffinage. Cela est dû à la bonne cristallisation dans les cristalliseurs à des températures basses (6 à 8°C) des cires qui explique l'efficacité du décirage effectué.

II.3. Analyses chimiques

II.3.1. L'acidité

L'analyse de l'acidité de l'huile brute et des huiles traitées (séparée, décolorée et désodorisée) obtenues lors du raffinage chimique et enzymatique de l'huile de soja et de tournesol, a donné les résultats ci dessous (figures 10 et 11) :

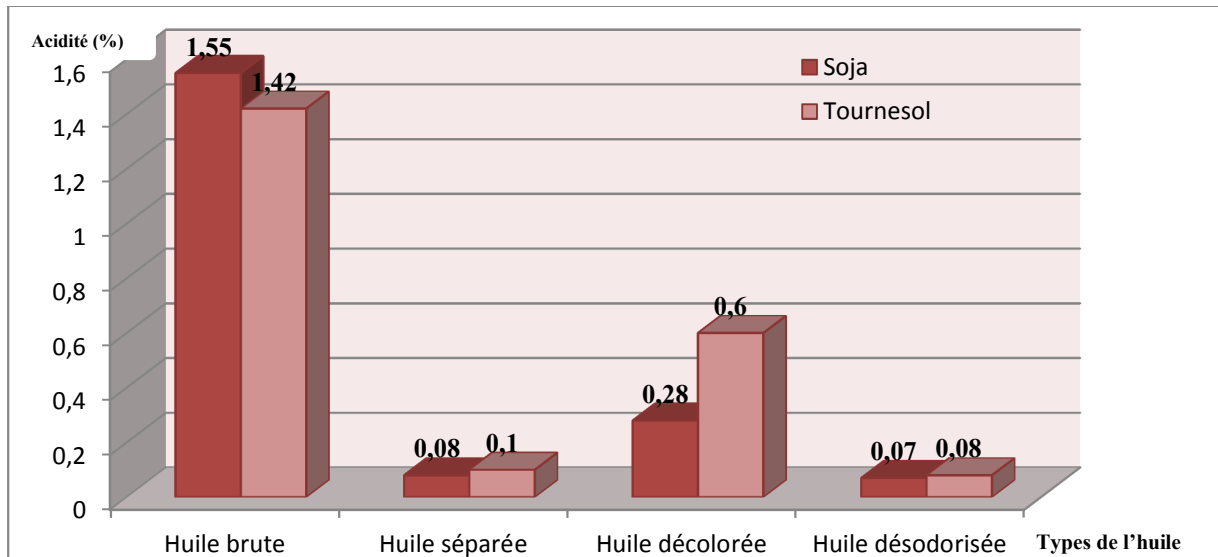


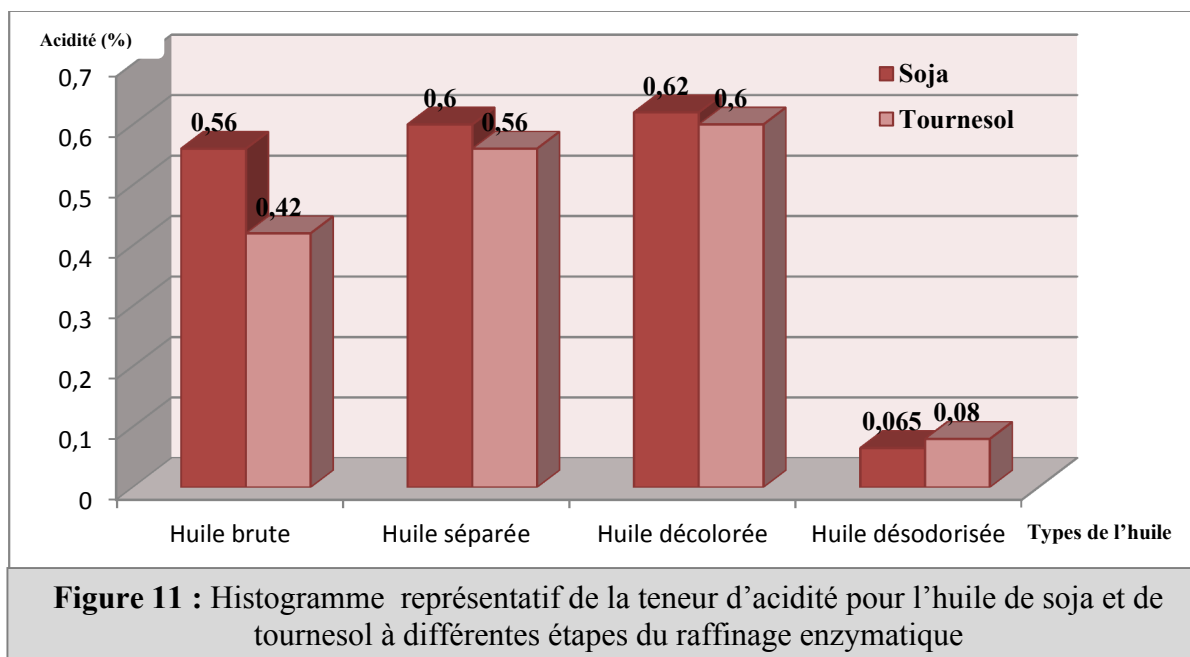
Figure 10 : Histogramme représentatif de la teneur d'acidité pour l'huile de soja et de tournesol à différentes étapes du raffinage chimique

D'après les résultats de la figure 10 on constate :

1- Pour le procédé chimique : Une diminution marquée de l'acidité de 1,55% à 0,08% pour le soja et de 1,42% à 0,1% pour le tournesol après les premières étapes du raffinage, puis une augmentation légère de 0,28% à 0,60% dans la décoloration qui diminue par la suite jusqu'à atteindre respectivement les valeurs de 0,07% et 0,08% dans la désodorisation.

-Ces données peuvent être expliquées par :

- ❖ L'huile brute a une forte acidité grâce à la présence des acides gras libres dans sa constitution.
- ❖ L'huile séparée : la diminution de l'acidité due à l'élimination des AGL durant la neutralisation par ajout de la soude.
- ❖ L'huile décolorée : L'augmentation de l'acidité de l'huile, due à l'ajout de l'acide citrique pendant le lavage et aussi grâce à l'acidité de la terre décolorante.
- ❖ L'huile désodorisée : La diminution de l'acidité qui peut s'expliquer par la volatilisation des AGL engendrée par la distillation sous vide et sous l'effet des températures élevées (235-250°C) ainsi que le barbotage au niveau de la colonne.



2- Pour le procédé enzymatique : Une augmentation continue de l'acidité de 0,56% à 0,62% pour le soja et de 0,42% à 0,60% pour le tournesol, durant la séparation et la décoloration qui diminue par la suite dans la désodorisation jusqu'à atteindre respectivement les valeurs de 0,065% et 0,08%.

-Ces données peuvent être expliquées par :

- ❖ L'huile brute a une forte acidité grâce à la présence des acides gras libres dans sa constitution.
- ❖ L'acidité de l'huile séparée et décolorée par le procédé enzymatique est supérieure à celle de l'huile séparée et décolorée chimiquement, cela pourrait s'expliquer selon **Jahani et al, (2007)** par la libération des acides gras lors de l'hydrolyse enzymatique des phospholipides présents dans l'huile (l'augmentation de l'acidité due à la libération des AGL dans l'huile sous l'action de l'enzyme (Lecitase Ultras A₁)).
- ❖ L'huile désodorisée : La diminution de l'acidité s'explique par la volatilisation des AGL engendrés par la distillation sous vide et sous l'effet des températures élevées ainsi que le barbotage au niveau de la colonne.

II.3.2. L'indice d'iode et l'indice de peroxyde

Les résultats de la détermination de l'indice d'iode et de l'indice de peroxyde sont résumés dans le tableau et les figures ci dessous :

➤ Indice d'iode

Tableau IX : Détermination de l'indice d'iode.

Type d'huile	L'indice d'iode pour l'huile brute	
Echantillons	H ₁	H ₂
Résultats	135	129
Normes	124-139	118-141

L'indice d'iode trouvé sur les deux huiles brutes (135 pour le soja et 129 pour le tournesol) est conforme aux normes, ainsi que les insaturations restent stables au cours du raffinage.

➤ Indice de peroxyde

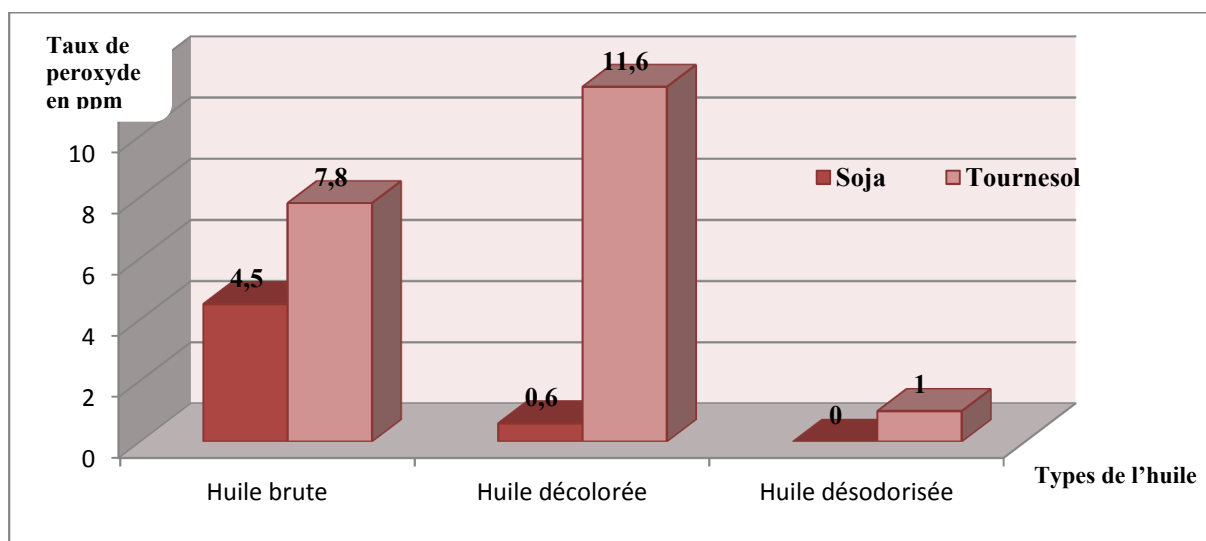
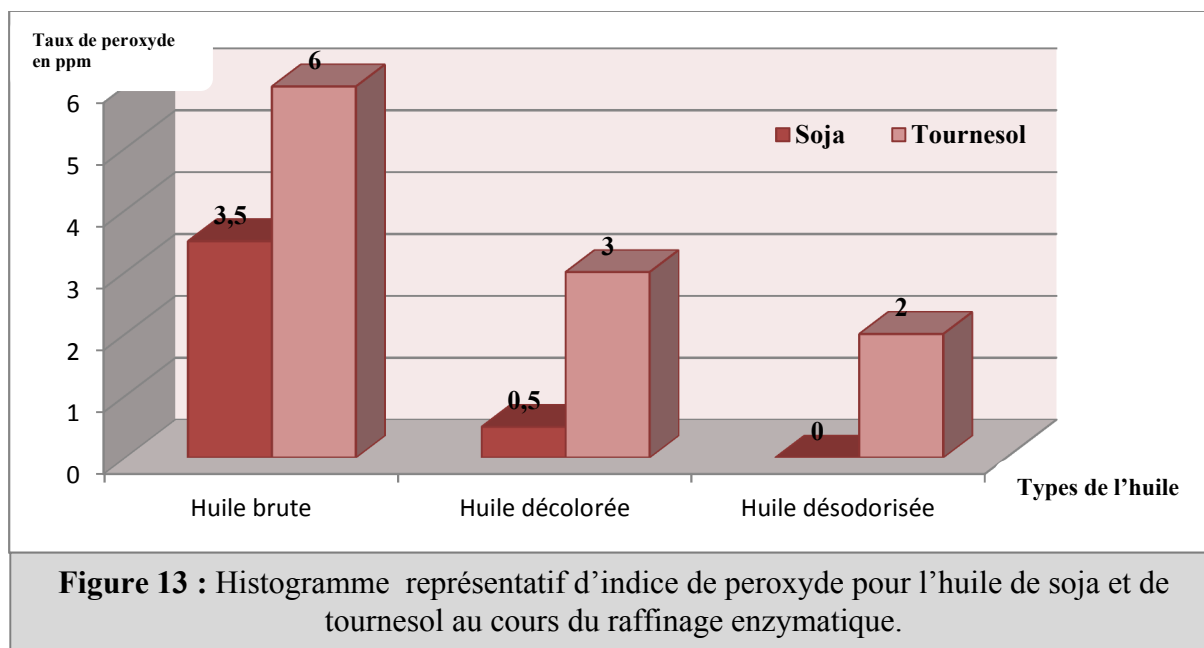


Figure 12 : Histogramme représentatif d'indice de peroxyde pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage chimique.



D'après les résultats des figures 12 et 13 on constate :

Pour les huiles brutes du soja et de tournesol, l'indice de peroxyde est élevé. Ceci est dû à la durée et aux conditions du stockage de la matière première de l'huile.

L'huile décolorée : une diminution de l'indice de peroxyde pour l'huile de soja dans les deux procédés de raffinage, ainsi que le tournesol enzymatiquement dégommé qui s'explique par l'élimination d'agents oxydant, tel que les métaux et les AGL présentes dans l'huile brute.

Pour le tournesol chimiquement dégommé, on constate l'augmentation de l'indice de peroxyde qui est dû à la longue durée de stockage (10 à 12h) dans les cristalliseurs (présence de l'air libre).

L'huile désodorisée : Une teneur très faible en indice de peroxyde (cassage des liaisons et libération de l'O₂ sous l'effet de la température 235 à 250°C dans la colonne) pour les deux huiles et dans les deux procédés de raffinage, ce qui signifie l'absence d'altération de la matière grasse (oxydation des acides gras libres).

II.3.3. Traces de savon

La détermination de la teneur en traces de savons (en ppm) formées à l'étape de neutralisation pour les huiles analysées (soja et tournesol) chimiquement et enzymatiquement est indiquée dans les figures ci dessous :

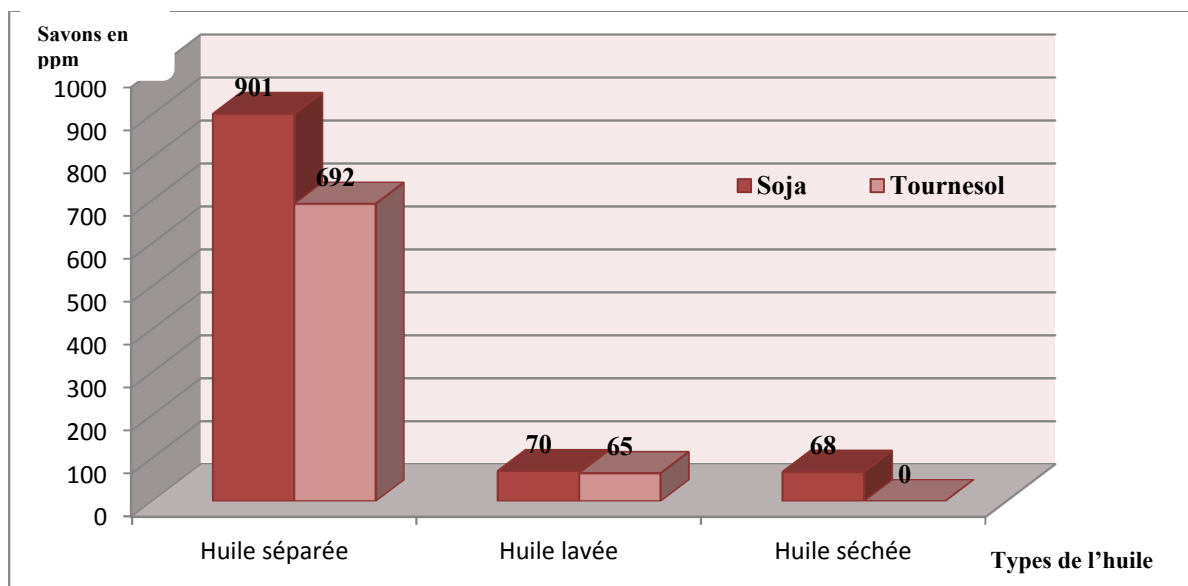


Figure 14 : Histogramme représentatif de la teneur en trace de savon pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage chimique.

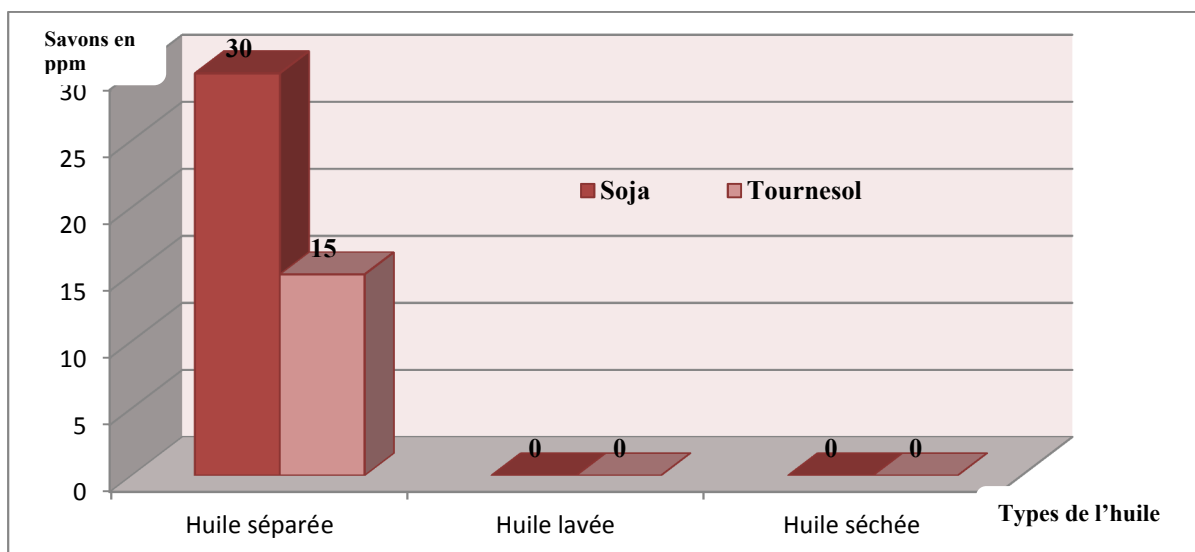


Figure 15 : Histogramme représentatif de la teneur en trace de savon pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage enzymatique.

- D'après les résultats des figures 14 et 15 on constate :

Que l'apparition des savons à la neutralisation est due à la réaction de saponification des acides gras libres par la soude (NaOH) de l'huile déémucilaginé à l'acide.

- ❖ L'huile séparée contient une teneur importante (901ppm et 692ppm) en traces de savons qui sont formées durant la neutralisation dans le raffinage chimique.

- ❖ Après le lavage la quantité de savon diminue d'une façon importante (70ppm et 65ppm), ceci est dû à l'ajout de l'acide citrique, qui réagit avec les savons en donnant un sel facilement éliminé. Ce qui explique la valeur nulle au niveau de l'huile décolorée (00ppm).
- ❖ Dans le raffinage enzymatique : A la démulcination, il y a peu de traces de savon (30 à 15ppm) car la quantité de la soude ajoutée n'est pas destinée à la neutralisation mais pour obtenir une solution tampon pH = 5 nécessaire pour assurer de bonnes conditions à l'activité phospholipasique pour la Lecitase Ultra.
- ❖ La quantité des traces de savon baisse pour atteindre 0 ppm. Vu que dans le procédé enzymatique il n'y aura pas formation de la pâte de neutralisation.

II.3.4. Dosage des phosphores

Les résultats de la teneur en phosphores (ppm) des deux huiles soja et tournesol raffinée chimiquement et enzymatiquement pour les types d'huiles : brute, séchée, décolorée et désodorisée présentés dans les figures suivant :

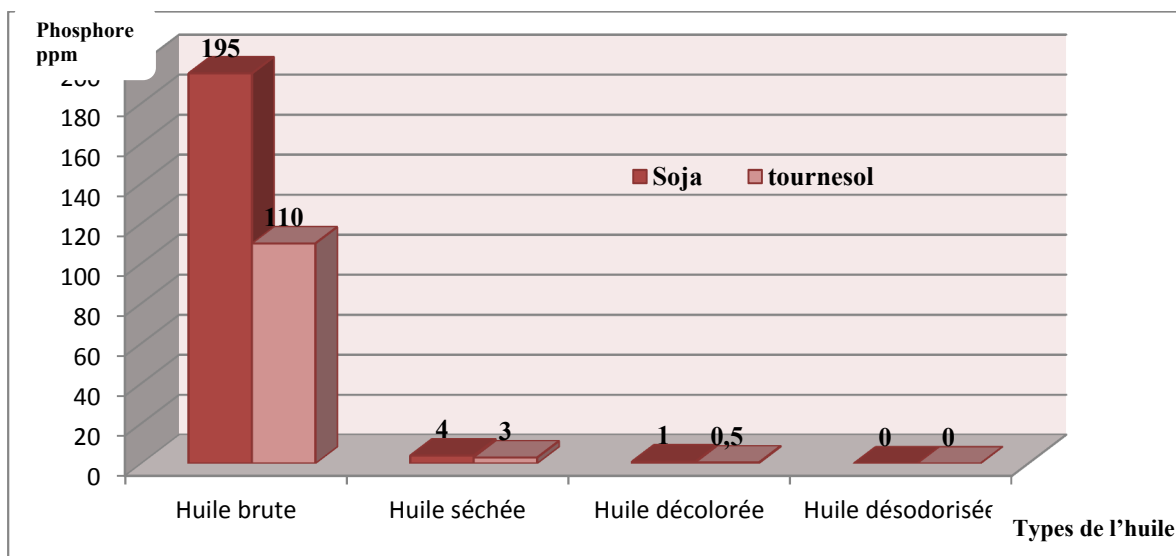


Figure 16 : Histogramme représentatif de la teneur en phosphore pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage chimique.

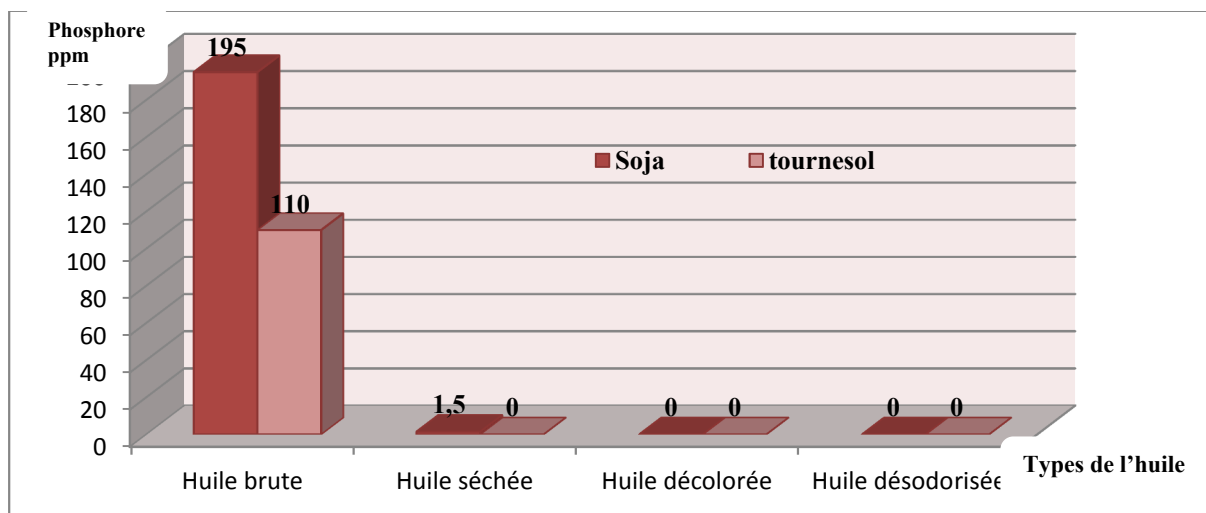


Figure 17 : Histogramme représentatif de la teneur en phosphore pour l'huile de soja et de tournesol au cours du raffinage enzymatique.

D'après les résultats des figures 16 et 17 on constate :

La teneur en phosphore est d'abord de 195ppm pour l'huile brute de soja et de 110ppm pour l'huile brute de tournesol, puis elle diminue après séparation et lavage jusqu'à atteindre 4 à 3ppm dans le séchage et enfin s'annule (00ppm) dans la désodorisation dans le procédé chimique. Elle atteint 1,5ppm dans le séchage enzymatique et enfin s'annule à la décoloration.

- Pour le procédé chimique l'élimination des phosphatides se fait dans plusieurs étapes (au niveau du dégommeage et dans la décoloration) par l'ajout d'une concentration minimale d'acide citrique monohydraté ou d'acide phosphorique (H_3PO_4) qui joue un rôle de chélate (en formant des complexes chélatés avec des ions métalliques) et transforme les phosphatides non hydratables en hydratables.

- Pour le procédé enzymatique l'élimination des phosphatides se fait complètement en une seule étape sous l'action de Lecitase Ultra qui agit directement sur les phosphatides.

II.4. Les pertes en huiles

Les résultats des pertes en huiles dans les eaux de lavage et les pâtes de la neutralisation sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau X : Détermination des pertes d'huiles dans les eaux de lavage et la pâte neutralisée.

Analyses	Eaux de lavage (%)		Pâte de neutralisation (acidité en %)	
	H ₁	H ₂	H ₁	H ₂
Résultats de RC	0,25	0,09	62,5	54,5
Résultats de RE	Traces	Traces	/	/
Normes	1	1	□ 50	□ 50

1- Lors du raffinage chimique :

- ❖ Les pertes d'huiles entraînées dans les eaux de lavage sont négligeables (0,25% pour le soja et 0,09% pour le tournesol), ce qui met en valeur l'efficacité du traitement dans le lavage.
- ❖ Au niveau des pâtes de la neutralisation, l'acidité d'huile de soja et de tournesol est supérieure à 50%. Ce qui explique une séparation presque complète (entraînement d'huile neutre dans les pâtes de neutralisation en faibles quantités). Plus l'acidité dans les pâtes de neutralisation est élevée, moins il y a de pertes en huile.

2- Lors du raffinage enzymatique, l'étape de lavage n'existe pas dans le procédé. La même chose pour la neutralisation. Ce qui explique l'absence de perte d'huiles dans les eaux de lavage et l'absence de pâtes de neutralisation.

III. Etude comparative des deux procédés du raffinage

Dans les chapitres précédents, on a vu les deux types du raffinage pour produire une huile raffinée de soja et de tournesol. Et pour bien comprendre la différence entre les deux procédés chimique et enzymatique, on va présenter les caractéristiques, les avantages et les inconvénients de chaque procédé et cela durant les étapes du raffinage et les comparer ensuite.

III.1. Caractéristiques du raffinage chimique et enzymatique

Tableau XI: caractérisation des deux types de raffinages

Raffinage Caractérisation	Raffinage chimique	Raffinage enzymatique
Démucilagination	- Utilisation des solutions chimiques telles que l'acide citrique de 0,1 à 1%, phosphorique de 0,1 à 0,3%.	- Démucilagination avec des enzymes « Lecitase Ultra » 30g/1tonne d'huile.
Neutralisation	-Avec la soude caustique de 2,86litre pour 1tonne d'huile à une concentration de 45-50%. -création des pâtes de neutralisation (savons de 692 à 901ppm).	- NaOH de 0,307litre pour 1tonne à 15-20%, une petite quantité d'acide citrique. L'ajout de NaOH c'est pour ajuster le pH pour l'enzyme entre 4,5 à 5,5.
Séparation	- l'huile neutralisée séparée des savons et d'autres impuretés à l'aide des séparateurs (03).	- l'huile neutralisée séparée de l'enzyme et des mucilages par centrifugation (01).
Lavage	- Avec de l'eau purifiée 141,12litre pour 1tonne d'huile afin d'éliminée les traces de savons et d'autres métaux.	- pas de lavage 28,61litre de l'eau pour 1tonne d'huile mélangée avec l'enzyme.
Séchage	- Utilisation d'un sécheur sous vide (30-60mbar à 90°C) pour éliminer l'humidité dans l'huile lavée.	- séchage sous vide (40-60mbar à 90 à 100°C)

III.2. Avantages du raffinage chimique et enzymatique

Les avantages du raffinage chimique et enzymatique sont représenté dans le tableau suivant :
Tableau XII : Avantages du raffinage chimique et enzymatique (Münch, 2003 ; Dayton et al, 2004; Münch, 2004 ; Rohani Binti, 2006 ; Jahani et al, 2008).

Avantages de procédé chimique	Avantages de procédé enzymatique
- Elimination totale des substances indésirables tel que : les traces métalliques, avec une présence de 2 à 5ppm / kg de phosphore.	- Elimination totale des traces métalliques avec une présence de 0 à 2ppm / kg de phosphore après le raffinage.
- L'action de la soude (NaOH) élimine une partie de la matière colorante et facilite la désacidification jusqu'au dessous de 0,5% (décoloration partielle).	- La démuçilagination enzymatique permet d'éviter la dégradation de la vitamine E (90 à 150mg/100g d'huile), elle est donc mieux préservée dans l'huile. - procédé simple à mettre en œuvre, il ne nécessite pas beaucoup d'ajustement.
- Le dosage de la terre décolorante (7Kg/t) est inférieur à celui du raffinage enzymatique.	- Récupération de l'huile acide à partir du distillat. - Consommation moins d'énergie (19,41KW/h).
/	- Bonne stabilité d'huile finie : teneur quasiment nulle en phosphore (0ppm).
- Récupération des huiles acides (□ 50%) d'une acidité moindre que celle du raffinage enzymatique.	- Consommation moins de produits chimiques tel que la soude (0,307litre/t). - Le Procédé enzymatique est plus écologique. pas de traitement biologique. - Elle ne génère pas de pâtes de neutralisation 32kg pour le chimique et 7kg /tonne de lyso- mucilages secs pour l'enzymatique. - Pas de pertes en huile (□ 0,01%).
	- Enzyme désactivée à 70°C durant le procédé.

III.3. Inconvénients du raffinage chimique et enzymatique

Les différents inconvénients du raffinage chimique et enzymatique sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau XIII: Inconvénients du raffinage chimique et enzymatique (Denise, 1992; Münch, 2003).

Inconvénients de procédé chimique	Inconvénients de procédé enzymatique
- Produit d'importants volumes de pâtes de neutralisation 32Kg/1tonne d'huile.	- Couleur instable, avec des huiles brutes de mauvaise qualité.
- Le raffinage chimique pose des problèmes écologiques (la pollution dû aux produits chimiques et au traitement des eaux de lavage).	- Dégommage efficace et peu coûteux (1776,86 Da/t), mais pas avec tous les types d'huiles. - Le coût des enzymes (98,9Da/tonne) et ainsi leur manutention qui exige un milieu adéquat (pH = 4,5-5,5, T= 45-55°C)
- Une quantité de soude caustique on excès □ 2,86litre/t peut causer une saponification et des pertes d'huile supplémentaires.	- L'huile désodorisée contient peu de tocophérols 0,11- 0,18%.
- utilise d'importantes quantités de produits chimiques agressifs (0,49litre de H ₃ PO ₄ , 2,86litre de NaOH et 1,07litre de C ₆ H ₈ O ₇ pour 1tonne d'huile) qui peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement.	- Plus grande consommation de terre décolorante 8-15Kg/1tonne d'huile.
- Les pertes d'huile par entraînement dans les pâtes de neutralisation (0,350Kg/t), dans les eaux de lavage (0,972Kg/t) et dans les terres décolorantes (1,76Kg/t).	- L'utilisation non parfait des enzymes peut achever la démucilagination dont on aura un mauvais rendement des huiles finies.

➤ La différence entre le procédé chimique et enzymatique c'est que le premier utilise des quantités importantes de substances chimiques (NaOH, H₃PO₄, Acide citrique...), par contre l'enzymatique fait appel à des phospholipases qui sont biodégradables (enzymes), et malgré l'utilisation des produits chimique mais en faibles quantités.

➤ On constate que les avantages du raffinage enzymatique sont plus importants et supérieurs que ceux du raffinage chimique et cela en comparant les paramètres des différentes étapes du raffinage et la facilité d'ajustement pour le procédé enzymatique, on peut ainsi citer d'autres importants avantages pour ce dernier :

➤ **Intérêts économiques** : - une élévation de 1% des rendements suffit à augmenter les bénéfices nets de 20%.

- Des économies réalisées sur le traitement des eaux usées, la réutilisation des sous produits.

➤ **Respect de l'environnement** : - la démulcination enzymatique produit peu d'eaux usées car il suffit d'ajouter 1 à 3% d'eau pour une action efficace, ces eaux usées sont récupérées par évaporation, par contre le procédé chimique utilise d'importantes quantités de produits chimiques agressifs, qui peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement. Le procédé enzymatique est sans déchets.

➤ **Qualité d'huile** : l'huile finie présente des qualités plus stables.

III.3.1. Avantages communs

- Les deux raffinages ont le même principe dont le but est d'éliminer les substances indésirables et maintenir ou améliorer les caractères organoleptiques des huiles et leur stabilité.

- Le raffinage chimique et enzymatique est les seuls capables d'éliminer certains contaminants apportés éventuellement dans quelques cas par la matière première telle que les pesticides et les aflatoxines (**Denise. J, 1992**)

- Prévenir l'altération des aliments et des huiles en particulier en supprimant des substances réactives et ainsi de pouvoir les stocker facilement (**Le Goff. L, 1998**).

- Le raffinage chimique et enzymatique est suivi d'un raffinage physique c'est-à-dire la décoloration et la désodorisation, le principe est le même pour les deux procédés précédents dont le but est d'enlever les couleurs déplaisantes des huiles brutes et aussi d'éliminer les composants responsables du goût et de l'odeur.

III.3.2. Inconvénients communs

- Les aliments raffinés perdent un certain pourcentage de vitamines et d'oligo-éléments.

III.4. Inconvénients du raffinage des huiles alimentaires

Les inconvénients liés au raffinage sont :

- Modification qualitative de la composition de l'huile au préjudice des nutriments essentiels (protéines, acides gras insaturés, minéraux, fibres, etc.) ;
- Destruction de la vitamine E à fort pouvoir antioxydant ;
- Transformation de la structure moléculaire des acides gras :
 - Saturation d'une partie des acides gras insaturés, qui deviennent inactifs sur le plan biologique (perte de l'activité vitaminique E) ;
 - Inversion de configuration spatiale de la molécule autour de la double liaison (formes "Cis" & "Trans") : La majorité des acides gras insaturés naturels sont de configuration "cis", ils pivotent en position "Trans", qui a deux inconvénients majeurs: D'une part, elle favorise l'athérosclérose, d'autre part, certains cancers (notamment du sein, côlon et prostate) (**Le Goff. L, 1998**).

Conclusion

Ce présent travail qui a pour objectif de faire une comparaison des paramètres physico-chimiques au cours de raffinage chimique et enzymatique des huiles de soja et de tournesol au sein de la raffinerie de Cevital, permet d'avancer que les conditions du raffinage enzymatique aboutissent à une huile finie répondant aux critères généralement utilisés par l'organisme pour apprécier la qualité : l'acidité de l'huile décolorée par le procédé enzymatique (0,62% pour le soja et 0,60% pour le tournesol) est supérieure à celle de l'huile décolorée chimiquement (0,28% pour le soja et 0,60% pour le tournesol), cela s'explique par l'élimination des acides gras libres par l'hydroxyde de sodium durant le procédé chimique, cependant lors du procédé enzymatique il ya distillation neutralisante pendant le traitement de désodorisation. Les critères qui sont basés sur les indices physico-chimiques en particulier le taux de phosphore (pour l'huile décolorée chimiquement 1-0,5ppm et 0-0ppm pour l'huile décolorée enzymatiquement), de peroxyde (pour l'huile décolorée chimiquement 0,6 et 11,6meq O₂/Kg MG de soja et de tournesol est supérieure à celle de l'huile décolorée enzymatiquement 0,5 et 3meq O₂/Kg MG de soja et de tournesol), de la couleur et de la teneur en traces de savons (une teneur importante 901ppm - 692ppm pour l'huile séparée chimiquement et peu de traces pour celle séparée enzymatiquement 30-15ppm) démontrent que l'huile enzymatique est plus stable que l'huile chimique.

En conclusion, nos observations révèlent que le dégommage enzymatique présente un rendement plus élevé que le dégommage chimique. Il est également moins polluant (l'utilisation de produits chimiques en petite concentration), plus respectueux de l'environnement et surtout facile à mettre en œuvre. Tout cela lui vaut la place du procédé le plus favorisé.

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

A l'avenir, nous souhaiterions qu'il serait plus judicieux de compléter ce travail par d'autres études.

Références bibliographiques

A

Adrian Jean, Potus Jacques, Frangne Régine. (2003). La science alimentaire de A à Z. 3^e édition. Technique et Documentation. Lavoisier Paris, pp.320-369.

Allain E, Comeaux L, Gorlier P, Lemarchand S, Le Strat P, Merlot M et Najman R. (1999). Le Soja. Projet de première année 1999, Ecole Nationale Supérieure De Chimie De Rennes. France, pp. 1- 32.

Andersen J-T et Kioverpris J. (2004). Environmental assessment of enzymatic biotechnology. Department of Manufacture Engineering and Management, Technical University of Denmark, August, 2004. Case Study Report. 04, pp. 1-198.

Audigie Cl, Dupont G, et Zouszain F. (1984). Principes des méthodes d'analyse biochimique. Tome1. Ed: Doin. Paris. pp. 136-155.

B

Badey L, Torrijos M, Soubie P, Pouech P, Bosque F. (2012). La valorisation des coproduits de l'huilerie par méthanisation. OCL; 19(6): 358-369

Bornscheuer UT, Kazlauskas RJ (2004). Catalytic promiscuity in biocatalysis: using old enzymes to form new bonds and follow new pathways. Angew Chem Int Ed Engl 43 6032–6040.

C

Cmolik J et Pokorny J. (2000). Physical Refining of Edible Oils. Eur. J. lipid. Sci. Technol, 102. pp. 472 – 486.

Choukri A, Kinany MA, Gibon V, Tirtiaux A et Jamil S. (2000). Improved oil treatment conditions for soft degumming, Journal of The American Oil Chemist's Society, 78 1157-1160

Cheftel J-C et Cheftel H. (1977). Introduction à la biochimie et la technologie des aliments. Tome 2. 7^{ème} éd : Tec et Doc. Lavoisier, Paris,. pp. 252-254

Cossut J, Defrenne B, Desmedt C, Ferroul S, Gramel S, Humbert S, Rostestraet L, Vanuxeen M et Vidal D. (2002). Les corps gras entre tradition et modernité . Thèse de DESS. Université de Lille, France, pp. 30-31.

Cossut J. (2002). Les corps gras entre tradition et modernité. Projet réalisé à l'institut agroalimentaire de Lille, France, pp. 1-111.

Cossut J, Defrenne B, Desmedt C, Ferroul S, Garnet S, Roelstraete L, Vanuxeem M, Vidal D. (2002). Les Corps Gras : Entre Tradition et Modernité. Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires. pp. 1-140

Cowan D, Christan H. Production of enzymes and industrial usage-special focus on oils and fats processing; Join the industrial Evolution. 24p. "<http://www.dtu.dk/>", Consulted le 20-05-2013

D

Denise J, (1992). Raffinage des corps gras in manuel des corps gras. In : Karleskind Tome 2. Edition : Tec et Doc- Lavoisier. Paris, pp789- 881

Debruyne I. (2001). Transformation et aspects industriels, Technique de L'ingénieur, traité agroalimentaire. F6030. pp. 1-12.

Denise J, (1982). Raffinage des corps gras. Édition : Technique et Document, Lavoisier, Paris. Tome 2.pp. 279-881.

E

Ernst W. Münch, Dr. -Ing. (2004). Enzymatic Degumming Processes for Oils from Soya, Rape and Sun (September 2004). pp.1- 47. “ <http://www.novozymes.com/enzymes4oils-fats> consulted 04 2013

F

Frento M et Vierling E. (2001). Biochimie des aliments. Diététique du sujet bien portant. Science des aliments. 2^{ème} Ed : Doin, Paris. pp. 79-102.

Frias Ruiz L, Garcia-Ortiz Rodriguez A, Hermonso Fernandez M, Jimenez Marquez A, Llaverro Del Pozo P, Morales Bernarrdino J, Ruano Ayuso T et Uceda Ojeda M. (1999). Analista de laboratorio d'almazara. Comunidad europea. 2^{ème}Ed. junta d'andalucia. pp 61-88.

François R. (1974). Les industries des corps gras. Edition : Technique et Document, Lavoisier, Paris. pp.316- 430.

G

Gibon V, Tirtiaux A. (1998). Un raffinage SOFT, Oléagineux Corps Gras Lipide, 5. pp. 371-377.

J

Johan B, Woerfel. (1990). Techniques de production de l'huile de Soja et produit dérivés de hautequalité. American Soybean Association.pp.4-6.“www.asaim.europe.org/pdf/techniques.pdf” consulted 21 Mai 2013

K

Karleskind A. (1992). Manuel des corps gras. Tome2. Ed : Tec et Doc, Lavoisier, Paris. pp. 1571-1578.

Kazlauskas RJ. (2005). Enhancing catalytic promiscuity for biocatalysis. Curr Opin Chem Biol 9. pp.195–201.

Kousmine Catherine. (1990). Exigences pour la fabrication de l'huile de tournesol pressée 100 % à froid, Fondation Dr. Catherine Kousmine CH- 1095.

L

Le Goff L. (1998). Raffinage des céréales, sucre, sel, huiles végétales <Médecine nouvelle> 4^{ème} trimestre :91. pp.13-28.

« <http://www.biogassendi.ifrance.com/biogassendi/denatures.htm> » consulted Mai 2013

M

Mohtadji-Lambillais C. (1989). Les aliments. Ed : Maloine, Paris. pp 94-103.

Merrien A. (1992). Manuel des corps gras. Tome 1.Ed : Lavoisier, Paris. pp65-78.

Münch E-W. (2003). Experiences with refining processes. Lippro consulting : pp1-32.

N

Novozyme. (2004). Enzymatic degumming/refining of vegetable oil. Discover the industrial evolution in oils and fats. pp1-43.

P

Pardo JE, Cuesta MA et Alvarruiz A, (2007). Evaluation of potential and real quality of virgin olive oil from the designation of origin. Food Chemistry 100 pp 977-984.

Paule N. (2001). Diététique, les aliments, les huiles : huile de soja, valeur nutritionnelle de l'huile de soja.

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

Pagés- Xatart- Parés Xavier, Alfos Carine et Morin Odile. (2012). Technologies des corps gras (huiles et grasses végétales). Editions: T.I. F6070. pp: 1-25.

R

Rasolohery C.A. (2007). Etude des variations de la teneur en isoflavones et de leur composition dans le germe et le cotylédon de la graine de soja. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France. pp. 13-43.

Rohani Binti, M.Z. (2006). Process design in degumming and bleaching of palm oil. Centre of Lipids Engineering and Applied Research : 9 - 45.

S

Scriban René. (1988). Les industries agricoles et alimentaires, progrès des sciences et technique. Ed : Tec et Doc : Lavoisier, Paris. pp. 264-289.

Soulier J, Farines M. (1992). Manuel des corps gras .Tome 1.pp : 361-365.

Snape J.B, Nakajima M. (1996). "Processing of agricultural fats and oils using membrane technology", Journal of Food Engineering, 30.pp. 1- 41.

U

Uzzan A. (1980). Corps gras in les aliments. In: Trémolieres J, Serville Y, Jacquot R, Dupin H. Edition: ESF. Paris, pp. 212-238.

Uzzan A et al. (1992). In manuel d'alimentation humaine. Tome2.Ed: DUNOD. pp.216-220.

V

Van Eys J.E, Offner A et Bach A. (2005). Analyse de la qualité des produits de soja utilisé en alimentation animale. Global Animal Nutrition Solutions : 112p.

Y

Yang J-G, Wang Y-H, Yang B, Mainda G et Guo Y. 2006. Degumming of Vegetable Oil by a New Microbial Lipase. Food Technol Biotechnol. 44, 101-104.

A.O.C.S. (1989). American Oil Chemist's Society (4th ed.), USA.

A.O.C.S. (1982). American Oil Chemist's Society (4th ed.), USA.

CEE N°2568/91. (1991). Détermination de l'indice de peroxyde. Journal Officiel de la Communauté Européenne : 29-30.

Cevital. (2013). Documents fournie par Cevital. Le procédé de raffinage enzymatique.

www.cevital.com-info@cevital.com

Fiche technique N° Réf F-QHSE-036. (2013). Bulletin d'analyses physico-chimique matière première (Huile brute de tournesol) (Date de révision 16/03/2010).

Fiche technique N° Réf F-QHSE-036. (2013). Bulletin d'analyses physico-chimique matière première (Huile brute de soja) (Date de révision 16/03/2010).

ISO 10540-1. (2003). Corps gras d'origines animale et végétale. Détermination de la teneur en phosphore.

ISO 934. (1980). Corps gras d'origines animale et végétale. Détermination de la teneur en eau.

ISO 660 (1996). Corps gras d'origines animale et végétale. Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité. 2^{ème}Ed. pp.1-8.

M.E. (2001). Manuel Interne de L'entreprise (Cevital).

N.E N°8242-11-87 (édition 22-12-2004). Normes de l'entreprise Cevital.

Tableau I : composition de l'huile de soja en acides gras (Debruyne, 2001).

Acide gras			Teneur	Teneur moyenne (% masse) (1)
Saturé	Laurique	C12	traces	0,1
	Myristique	C14	□ 0,5	0,2
	Palmitique	C16	7 à 12	10,7
	Stéarique	C18	2 à 5,5	3,9
	Arachidique	C20	1,0	0,2
	Béhénique	C22	0,5	traces
	Total		10 à 19	15,0
Insaturé	Palmitoléique	C16.1	□ 0,5	0,3
	Oléique	C18.1	20 à 50	22,8
	Linoléique	C18.2	35 à 60	50,8
	Linoléinique	C18.3	2 à 13	6,8
	Eicosénoïque	C20.1	1,0	Traces
	Total		81 à 90	85,0
(1) % masse équivalent d'acide oléique.				

Tableau III : composition de l'huile de tournesol en acides gras (Kousmine, 1990).

Acide gras	Nature	Pourcentage d'AG
Acide palmitique	C ₁₆ :0	6,3-7,2%
Acide Palmitoléique	C ₁₆ :1	<0,4
Acide stéarique	C ₁₈ :0	4,2-5,6%
Acide oléique	C ₁₈ :1	16,3-22,4%
Acide linoléique oméga 6	C ₁₈ :2	64,9-71,5%
Acide alpha linoléique oméga 3	C ₁₈ :3	<0,2%
Acide arachidonique	C ₂₀ :0	<1%
Acide gadoléique	C ₂₀ :1	<0,5%
Acide behénique	C ₂₀ :2	<1%

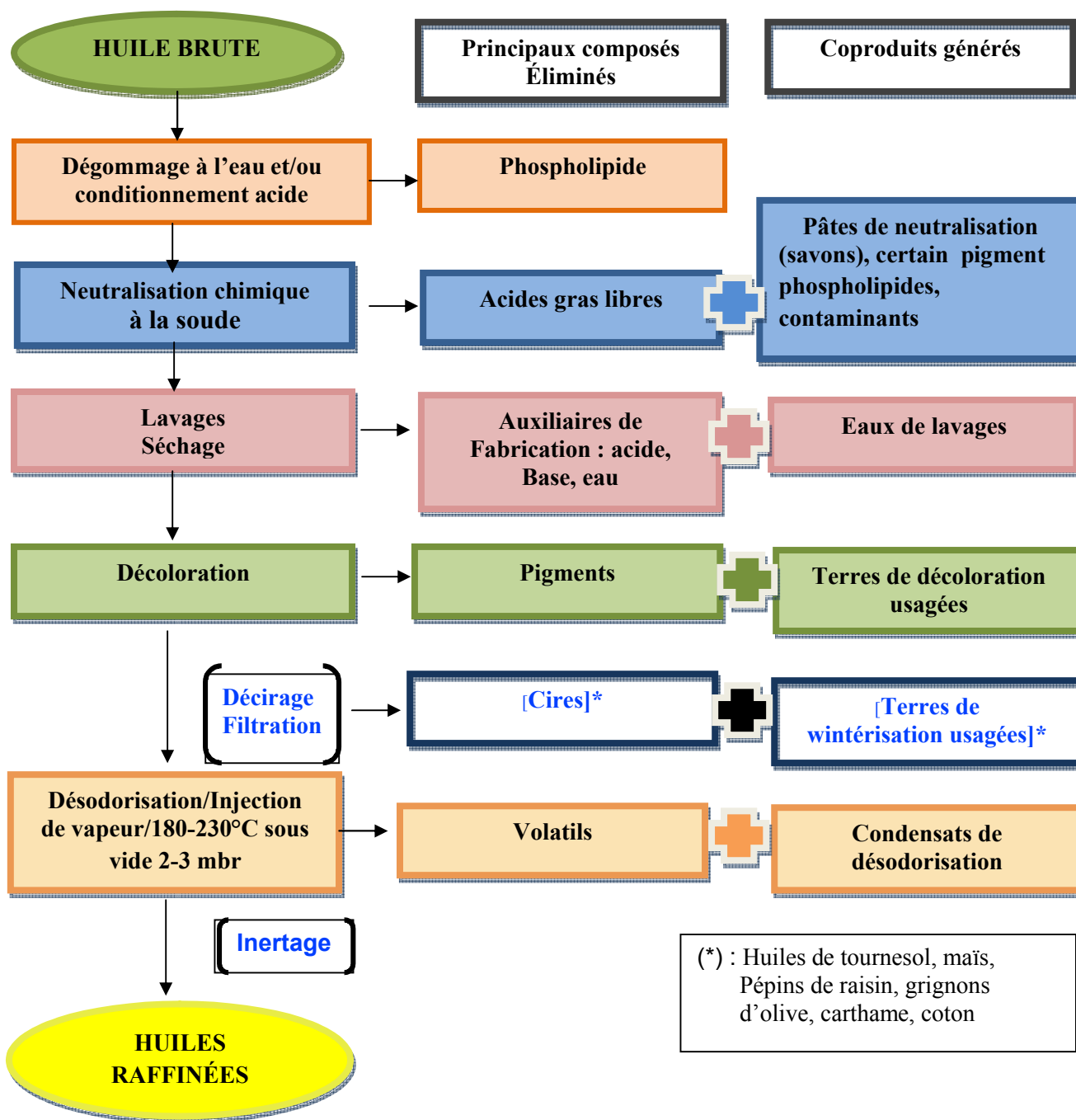


Figure 2: les étapes du raffinage des huiles végétales (Badey L et al, 2012).

Schéma représentative du processus du raffinage enzymatique pour l'huile de soja et de tournesol :

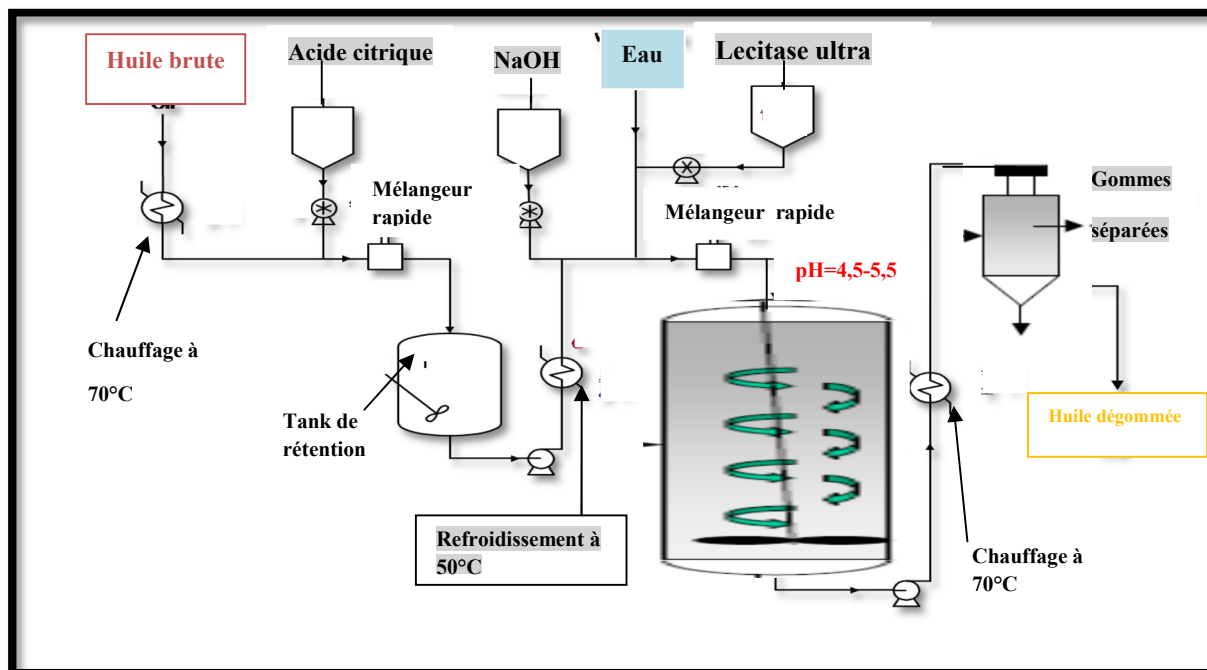


Figure 6 : Processus du raffinage enzymatique de l'huile de soja (Münch, 2004).

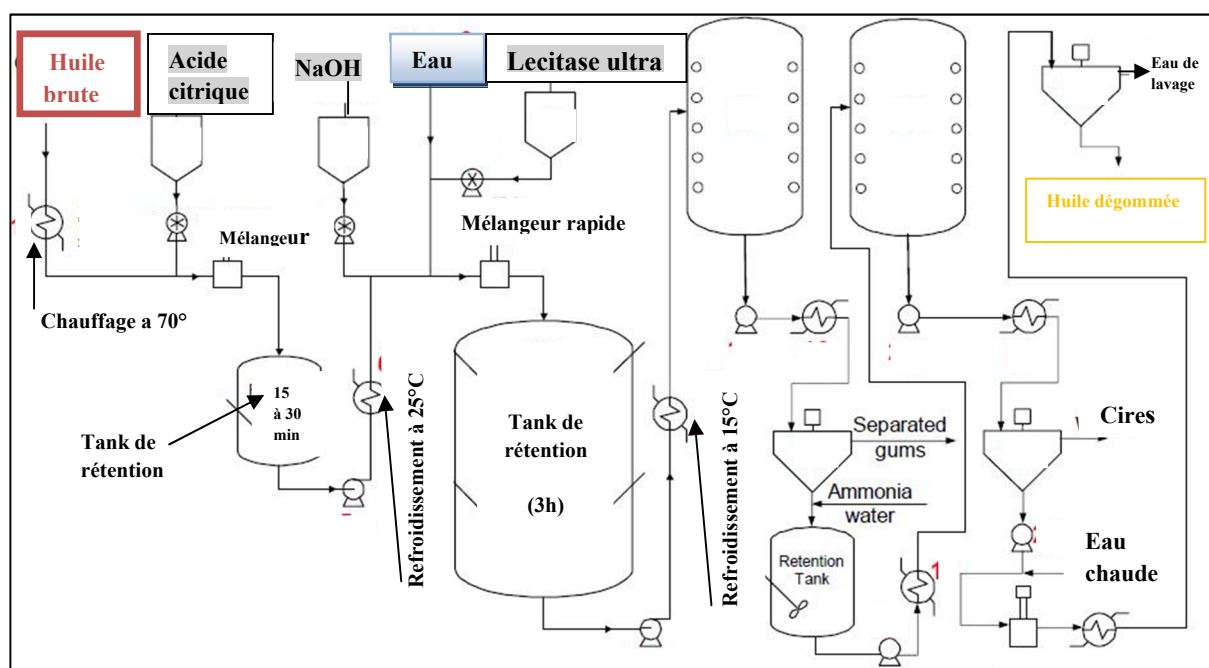


Figure 7 : processus du raffinage enzymatique de l'huile de tournesol (Ernest W. münch, 2004)

Matériel utilisés

-Spectrophotomètre visible, Etuve, Colorimètre (Lovibond), Densimètre, Balance électrique de paillasse (0,01g de précision), Réfractomètre.

-Verrerie : ampoule à décantation, ballon à fond plat, béchers, burettes, fiole conique, flacon de verre, éprouvette, fioles jaugées, cuves.

Réactifs chimiques utilisés

-Acétone, Acide acétique, Bleu de bromophénol, Chloroforme, Empois d'amidon, Ethanol, Iodure de potassium (KI), Phénolphtaléine, Potasse alcoolique (KOH), Réactif de « mono chlore d'iode » ou « wijs », Solution de la soude (NaOH) à (0.1 N), Tétrachlorure de carbone (CCl_4), Thiosulfates de sodium ($Na_2 S_2 O_3$), Acide chlorhydrique acétonique, Molybdate de sodium, Acide sulfurique, Sulfate d'hydrazine, Oxyde de zinc, Hcl concentré, KOH.

Tableau VI: Analyses effectuées aux différentes étapes du raffinage.

Les étapes	Procédé chimique	Procédé enzymatique
Huile brute	Acidité, humidité, impuretés, taux de phosphores, couleur, indice de peroxide, saponification, insaponifiable, densité, indice de refraction.	
Huile déémucilaginée et neutralisée	Acidité, traces de savons, pâte de neutralisation.	Trace de savon, pH.
Huile lavée	Acidité, traces de savons, matières grasses.	/
Huile séchée	Acidité, humidité, taux de phosphores, traces de savon, cold test.	Acidité, humidité, phosphore, traces de savon.
Huile décolorée	Couleur, traces de savons, taux de phosphores, aspect visual, acidité, humidité, impuretés.	
Wintérisation	/	Cold test à 0°C.
Huile désodorisée (Huile finie)	Acidité, couleur, impuretés, indice de peroxide, aspect visuel, humidité.	

Courbe d'étalonnage de phosphore

Construire la courbe d'étalonnage de la teneur en phosphore à l'aide d'une solution mère (1,0967g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) dans 250 ml d'eau distillée, cette solution comprend 1mg de phosphore par ml) à partir de cette solution on prélève 5ml dans une fiole de 500 ml qu'on ajuste avec de l'eau distillée c'est la solution fille. Cette solution est à 0,01mg de phosphore par ml.

Préparation des solutions standards

Pipeter 1ml, 2ml, 4ml, 6ml, 8ml et 10ml de la solution fille dans une fiole de 50 ml. Ajouter 8ml de sulfate d'hydrazine et 2ml de molybdate de sodium, amener à 50 ml avec de l'eau distillée. mettre au bain marie bouillant pendant 15mn, laisser refroidir, lire l'absorbance à 650nm et tracer la courbe (M.E, 2001).

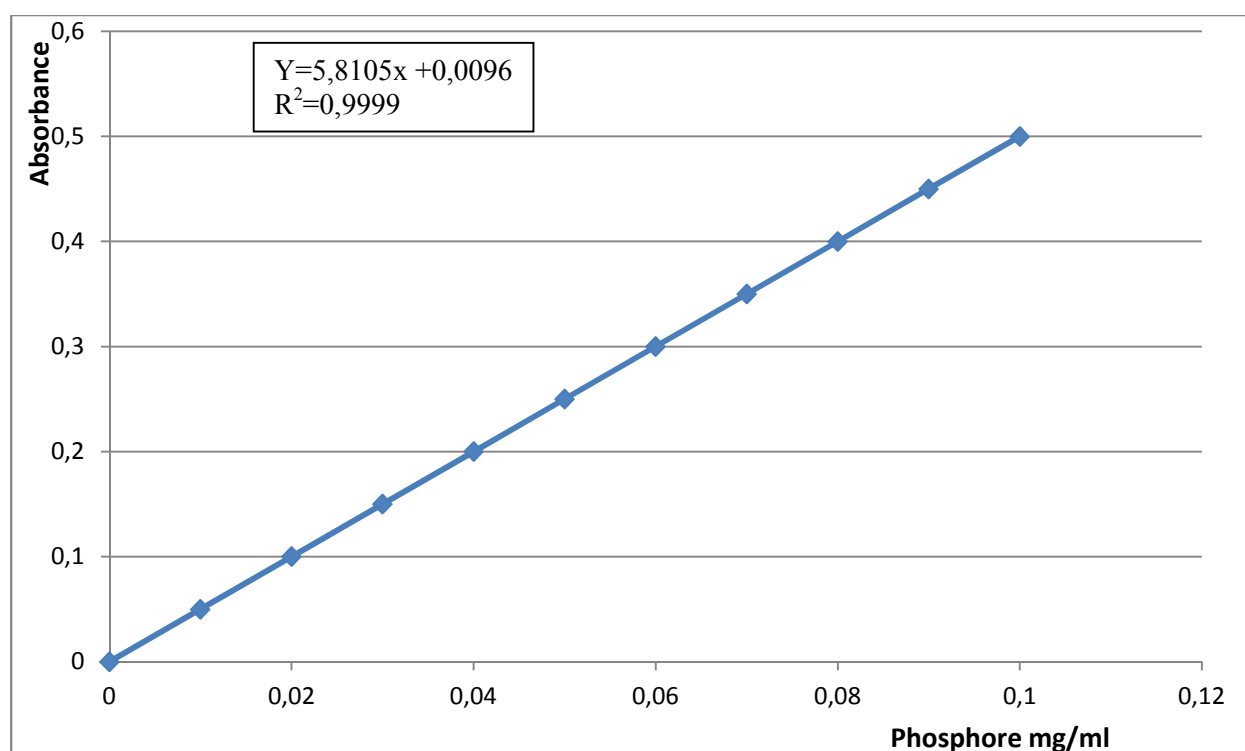


Figure 8 : courbe d'étalonnage de phosphore (M.E, 2001).

Résumé

Le présent travail réalisé au niveau du complexe Cevital comprend l'étude comparative ou nous avons aboutis aux résultats suivants :

Diverses analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les huiles produites selon les deux procédés (chimique et enzymatique) afin de contrôler leur qualité.

Les principales différences constatées entre les deux procédés se situent au niveau des étapes de dégommage et de neutralisation.

Il y a élimination des mucilages (phospholipides) par Lecitase Ultra (enzyme) dans le cas du procédé enzymatique, et par l'acide phosphorique dans le cas du procédé caustique classique. L'acidité de l'huile décolorée par le procédé enzymatique (0,62% pour le soja et 0,60% pour le tournesol) est supérieure à celle de l'huile décolorée chimiquement (0,28% pour le soja et 0,60% pour le tournesol), cela s'explique par l'élimination des acides gras libres par l'hydroxyde de sodium durant le procédé chimique, cependant lors du procédé enzymatique il y a distillation neutralisante pendant le traitement de désodorisation.

Egalement, les résultats concernant les traces de savons (0ppm) et les taux de phosphore (0ppm) démontrent que l'huile enzymatique est plus stable que l'huile chimique.

La démucilagination enzymatique ne génère pas d'eaux usées ni de pâtes de neutralisation. Ainsi, ce procédé réduit non seulement les rejets mais aussi les dépenses dans le traitement des eaux usées.

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

Abstract

The present work done at the Cevital complex includes comparative or aboutis we study the following results :

To assess the quality of such oil, several physico-chemical analysis were realized during the training.

It's noteworthy that the main differences between the two ways of proceedings are located in steps of degumming and neutralization.

There is elimination of phospholipids by Lecitase Ultra in the enzymatic process and by the phosphoric acid in the caustic one. The acidity of the decolorized oil by the enzymatic process (0,62% for the soya and 0,60% for the sunflower) is higher than the acidity of the decolorized oil (0,28% for the soya and 0,60% for the sunflower) with the chemical process. This can be explained by the elimination of free fatty acids with sodium hydroxide during the chemical process, however, in the enzymatic treatment there is a neutralizing distillation during the deodorization treatment.

Furthermore, results concerning mark of soap (0ppm) and rates of phosphorus (0ppm), confirm that the enzymatic oil is more stable than the chemical one.

The enzymatic degumming does not generate waste water nor soapstocks. Thus, this process reduces emissions and also expenses on waste water treatment.

Key Words: soya oil, sunflower oil, enzymatic rafining, chemical rafining.