

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique
Université Chadli Bendjedid
El Tarf



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشاذلي بن جديد
الطارف

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Agronomiques

جامعة الشاذلي بن جديد
UNIVERSITE CHADLI BENDJEDID

كلية علوم الطبيعة والحياة
قسم العلوم الفلاحية



Memoires Fin d'Etudes

Présenté en vue de l'obtention d'un Diplôme de Master 2 Recherche

Spécialité : "Sécurité Agro -alimentaire et Assurance Qualité

THÈME

**Optimisation des paramètres de décoloration d'une huile
végétale par l'emploi d'une terre locale Absorbante**

Présenté Par:

Aiouaz Nourhen

Zaidi Hassiba

Devant le jury composé de :

Président: Mme Medjeldi Saida Ben Rachou Université El Tarf

Promoteur: Mme Ben Rachou Université El Tarf

Examineur: Mr Beldi Moncef Université El Tarf

Année universitaire 2020 - 2021

remarecement

Je tiens en premier lieu à remercier le dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la patience pour mener ce travail à terme.

J'ai l'honneur d'exprimer ma gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à :

Ma promotrice Mme Medjeldi Saida.

Idris, pour avoir bien voulu guider ce travail, pour leurs orientations et leurs conseils.

Aux membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail

A l'équipe de l'entreprise labelle de m'avoir bien accueilli.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à mes chers parents, ma sœur, mes frères, et à tous mes proches et mes amis pour leurs soutien moral et leurs encouragement durant ce long parcours

Didicas

Je dédie mon travail à :

Mes chers parents qui se sont sacrifié pour que je réussisse mes études. Je leurs exprime toute ma reconnaissance.

-Ma très chère sœur Soumia

Mes deux frères Abderahman et Amir

Ames grand mères

A toute la famille Aiouaz et Abbas

A tous mes amis

dédie ce modeste travail :

a ma père et ma mère et tout la famille .

Résumé:

Les huiles végétales comestibles sont soumises au processus de raffinage afin de leur conférer une saveur et une odeur appréciables. La décoloration est une étape essentielle du raffinage dont le but principale est d'éliminer les pigments (chlorophylle, carotènes...). L'objectif de notre travail est de tester une terre décolorante locale. L'optimisation des paramètres de décoloration par cette terre préalablement activée à l'aide de l'acide sulfurique, a permis de retenir les facteurs suivants : un temps de contact de 40 mn, une concentration en terre de 0,04 % et une température de 90°C. L'analyse des caroténoïdes a été effectuée par spectrophotométrie et l'état d'oxydation a été estimé par le calcul de la variation de l'extinction. Les résultats ont dévoilé que l'augmentation de la température (au delà de 100 °C) et celle de la concentration en terre (au delà de 0,1%) sont responsables de la diminution de la teneur en caroténoïdes et de l'élévation de la peroxydation de l'huile.

Abstract

Edible vegetable oils are subjected to the refining process in order to give them an appreciable flavor and odor. Discoloration is an essential step in refining and the main goal is to remove pigments (chlorophyll, carotems) The objective of our job is to test a local decolorizing teme. The optimization of the discoloration parameters by this temperature peelably activated with the aid of nulfuric acid, made it possible to maintain the following factors a contact time of 40 min, a temperature concentration of 0.04% and a temperature of 90 ° C. The analysis of the carotenoids was carried out by spectrophotometer and the state of oxidation was estimated by the calculation of the variation in the extinction. The results revealed that the increase in temperature (beyond 100 ° C.) and that of the same concentration (as above 0.1) is responsible for the decrease in the carotenoid content and the increase in the peroxidation of the oil.

المخلص

تخضع الزيوت النباتية الصالحة للأكل لعملية التكرير من أجل منحها نكهة ورائحة ملحوظة. تغير اللون هو خطوة أساسية في التكرير والهدف الرئيسي هو إزالة الأصباغ (الكلوروفيل والكاروتين) الهدف من عملنا هو اختبار تيم إزالة اللون المحلي. إن تحسين معلمات تغيير اللون بواسطة درجة الحرارة هذه التي يتم تنشيطها بشكل قابل للتشهير بمساعدة حمض النوريك ، جعل من الممكن الحفاظ على العوامل التالية وقت تلامس يبلغ 40 دقيقة ، وتركيز درجة حرارة 0.04٪ ودرجة حرارة 90 درجة مئوية. تم إجراء الكاروتينات عن طريق القياس الطيفي وتم تقدير حالة الأكسدة من خلال حساب التباين في الانقراض. وكشفت النتائج أن الزيادة في درجة الحرارة (أكثر من 100 درجة مئوية) وتلك التي لها نفس التركيز (كما فوق 0.1) هو المسؤول عن انخفاض محتوى الكاروتين وزيادة أكسدة الزيت

Liste de figure

figure	Titre	page
1	Entreprise labelle	1
2	Neutralisation	07
3	Lavage et séchée	14
4	Simplifie du processus de décoloration	15
5	Décoloration de huile	16
6	Filtration	17
7	Désodorisation	18
8	Les échantillons de quatre etpe de raffinage	19
9	Activation l'argile	26
10	Filtration de huile décoloré	28
11	Appareil lovinbond	29
12	Agitation de huile décoloré	30

Liste de schémas

schéma	Titre	Page
1	Corps gras	04
2	Composé glycéride	04
3	Etape de raffinage de huile végétal	16
4	Organisation du procédé d'activation d'acide avec l'argile	30

SOMMAIRE

Présentation de la société

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION GENERALE.

1. Historique et situation géographique.....02
2. Domaine d'activité.....03
3. Capacité de production et de stockage.....03

II. Composition des huiles végétales

1. Composition de la fraction saponifiable.....04
 - 1.1. Les glycérides.....04
 - a- Les triglycérides.....05
 - b- Les glycérides partiels.....06
 - 1.2. Les acides gras.....06
 - a- Les acides gras saturés.....07
 - b- Les acides gras insaturés.....07
 - b-1- Les acides gras mono-insaturés.....08
 - b-2- Les acides gras polyinsaturés09
 - 1.3. Les phosphatides.....09
2. Composition de la fraction insaponifiable.....10
 - 2.1. Les hydrocarbures.....10
 - 2.2. Les stérols.....10
 - 2.3. Les pigments colorés.....10
 - a- Les chlorophylles.....11
 - b- Les caroténoïdes.....11
 - 2.4. Les tocophérols.....11
 - 2.5. Les alcools terpéniques.....11
 - 2.6. Les composés phénoliques.....11
 - 2.7. Les cires.....12

III. raffinage des huiles végétales

1. But du raffinage.....13

2. Etapes du raffinage chimique.....	14
a- Démucilagination ou dégommege.....	14
b- Neutralisation.....	14
c- Lavage et séchage.....	15
d- Décoloration.....	16
e- Filtration.....	18
f- Désodorisation.....	19

V. Etude du processus de la décoloration des huiles végétales

1. Principe du phénomène d'adsorption.....	21
2. Les agents adsorbants.....	22
2.1. Les charbons actifs.....	22
2.2. Les argiles.....	22
a-Terres décolorantes naturelles.....	23
b-Terres décolorantes activées.....	24
3. Les effets secondaires des agents adsorbants.....	25.
Critères de qualité relatifs à l'altération de l'huile.....	26

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES D'ANALYSE

1. Echantillonnage	
2. Préparation de la terre décolorante	
2.1. But de l'activation	
2.2. Principe de l'activation acide	
2.3. Protocole de l'activation acide	
3. Optimisation des paramètres de décoloration	
3.1. Concentration optimale de la terre absorbante	
3. 2. Température optimale	
3. 3. Temps de contact optimalel	
4. Analyses physicochimiques	
4.1. Dosage des caroténoïdes	
a/ Principe	
b/ Protocole expérimental	
4. 2. Étude de l'oxydation de l'huile	
a/ Principe	
b/ Protocole expérimental	

CHAPITRE III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1. Optimisation des paramètres de décoloration
2. Teneur en caroténoïdes

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES ABREVIATIONS

T.D : terre décoloration

P .V.A : produit végétal aromatisé

S .O.G.E.D.L.A : société de gestion et de développement desinatuistre alimentaire

H .R.A : huile raffiné Annaba

A.G.M.I : acide gras mono insaturés

M : mélange

T : température

C° : degré

% : parcentage

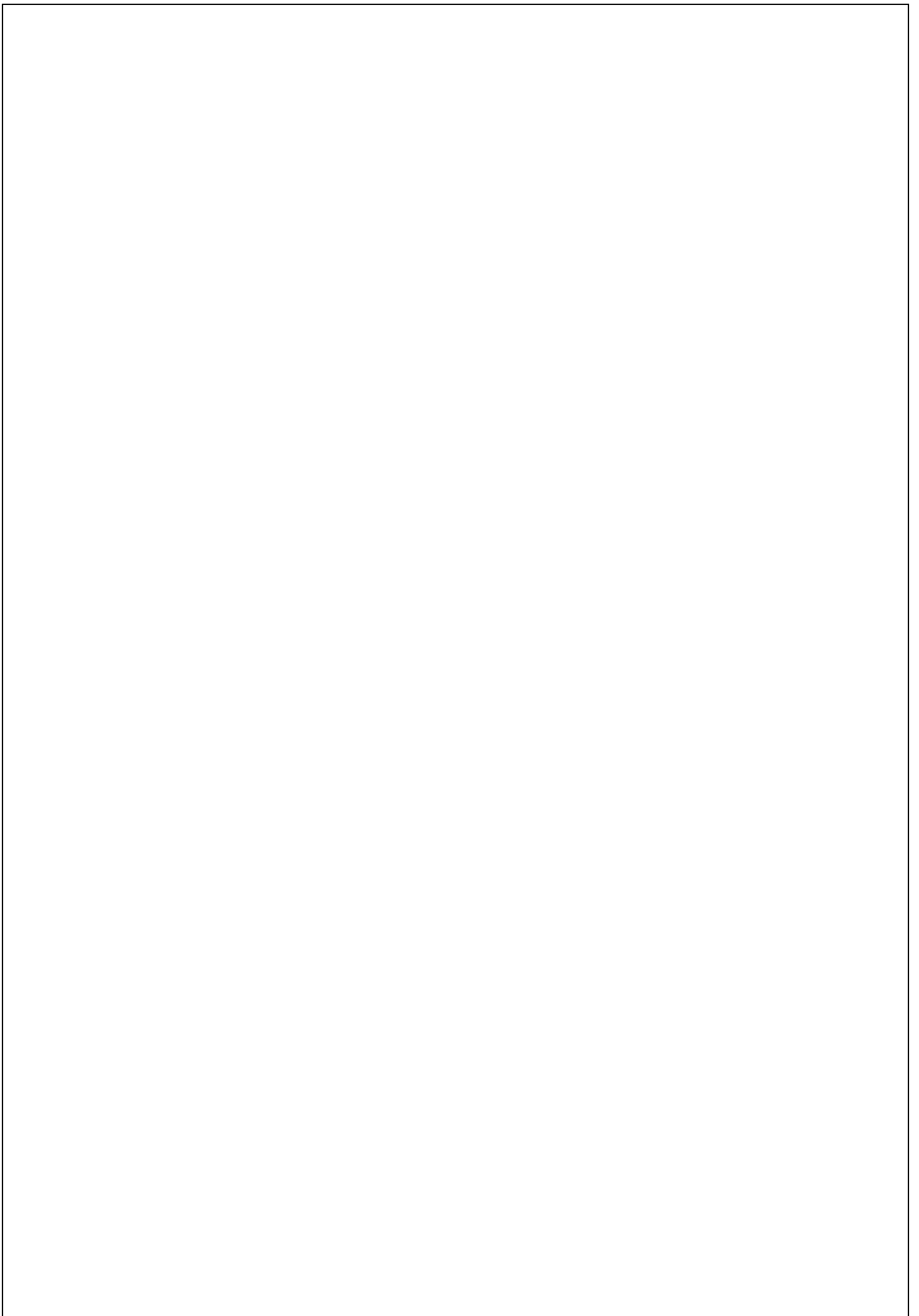
Min : minutes

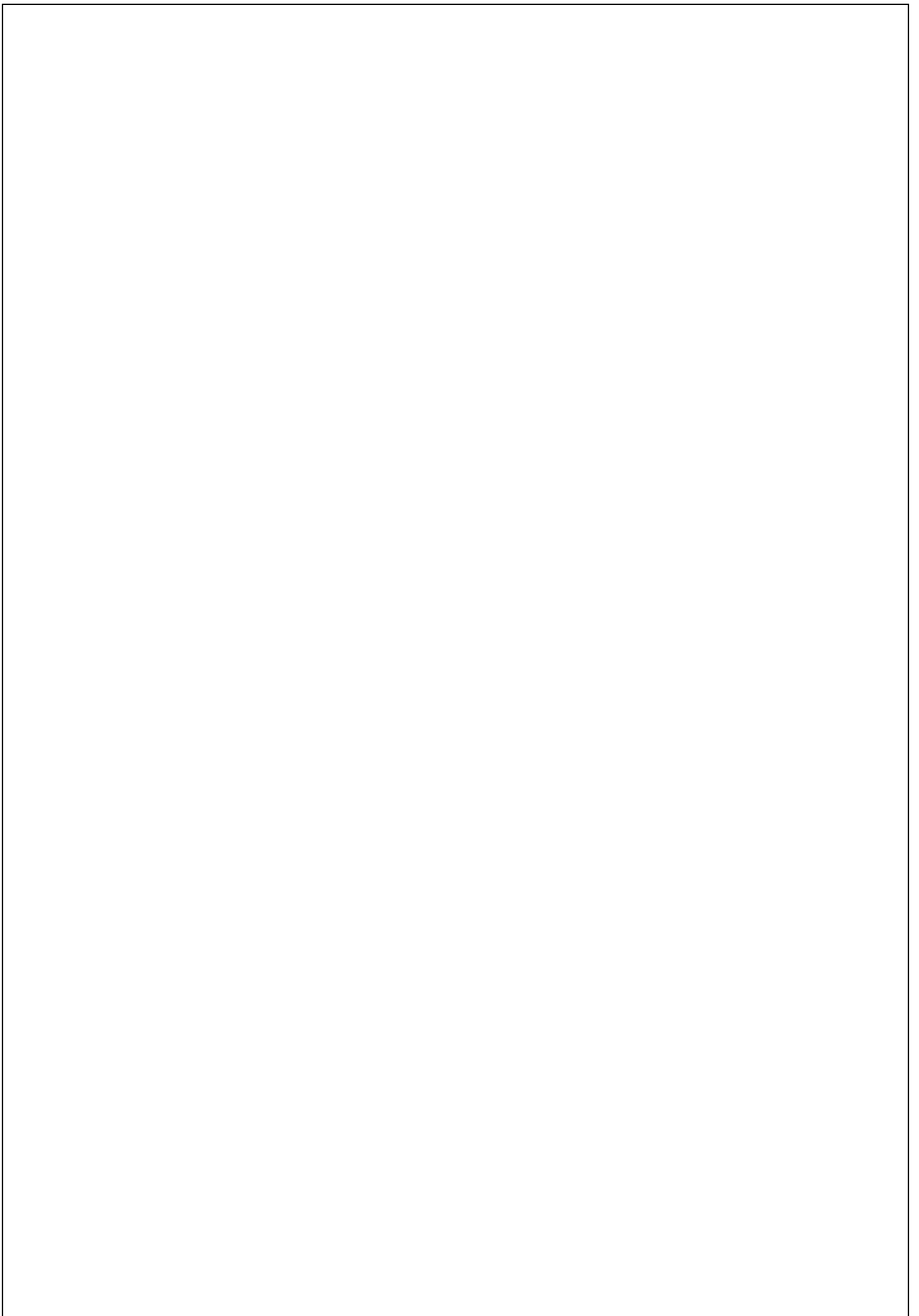
TS : temps

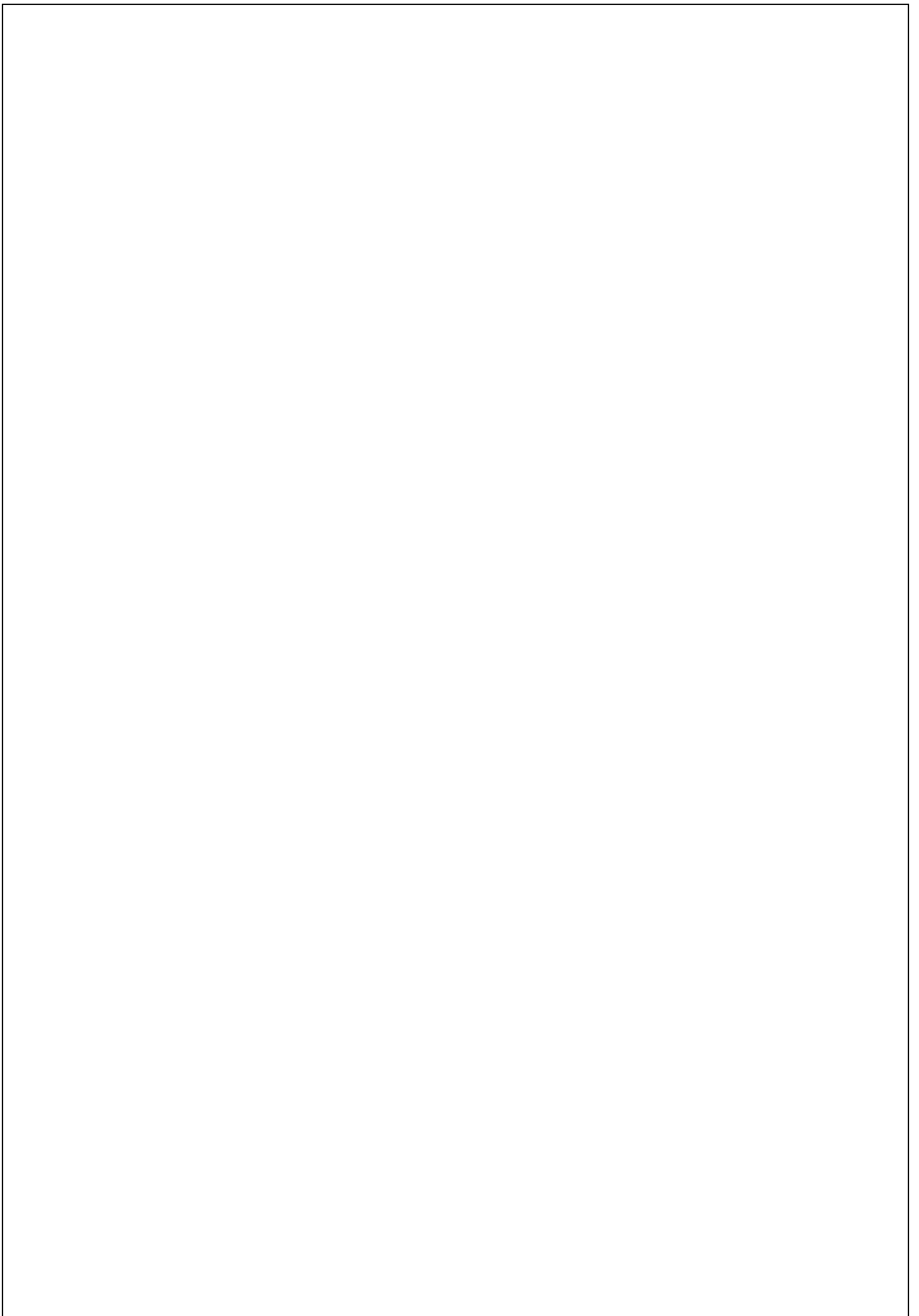
V : -Volume (ml).

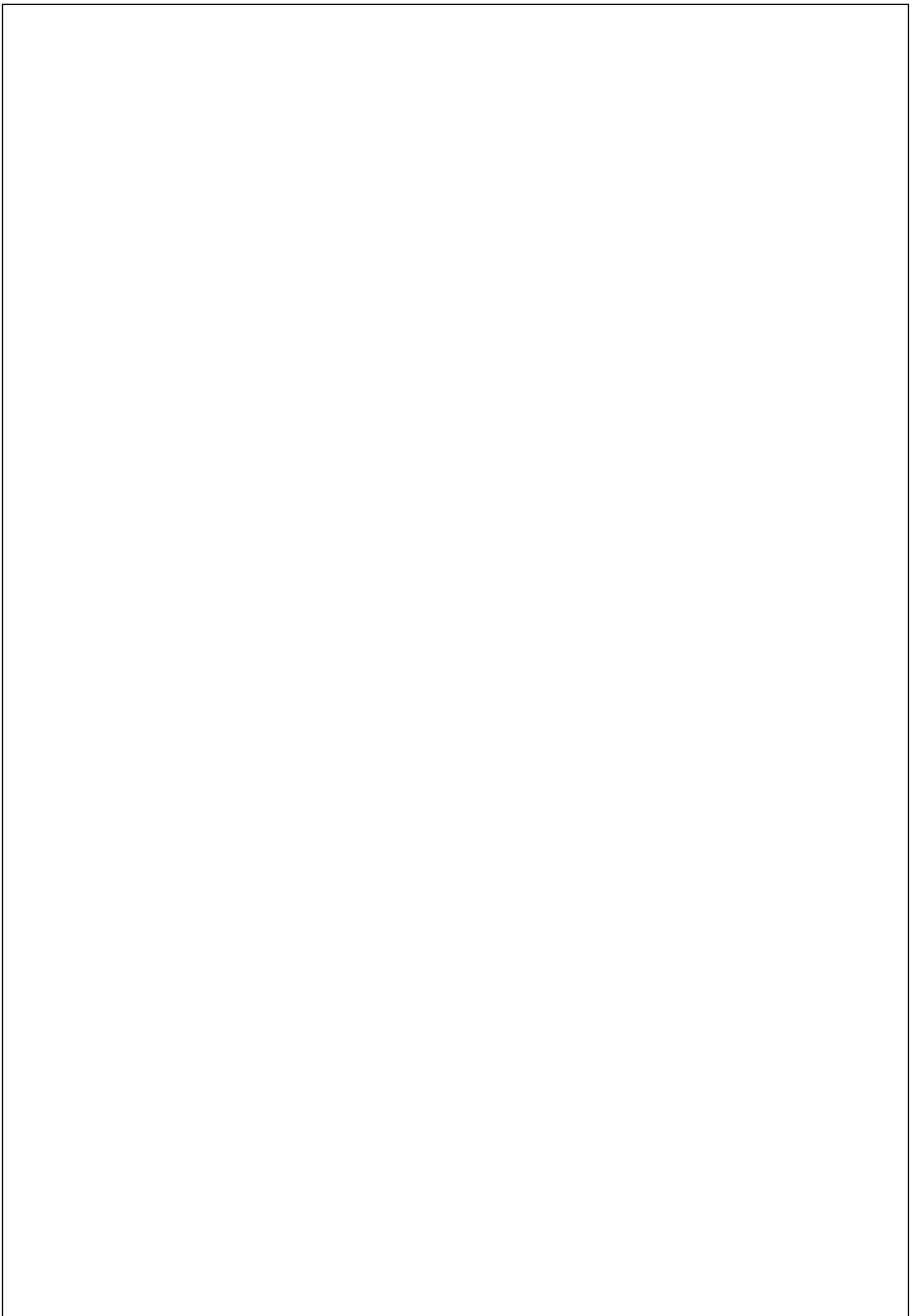
PS : -masse de l'échantillon en mg

INTRODUCTON









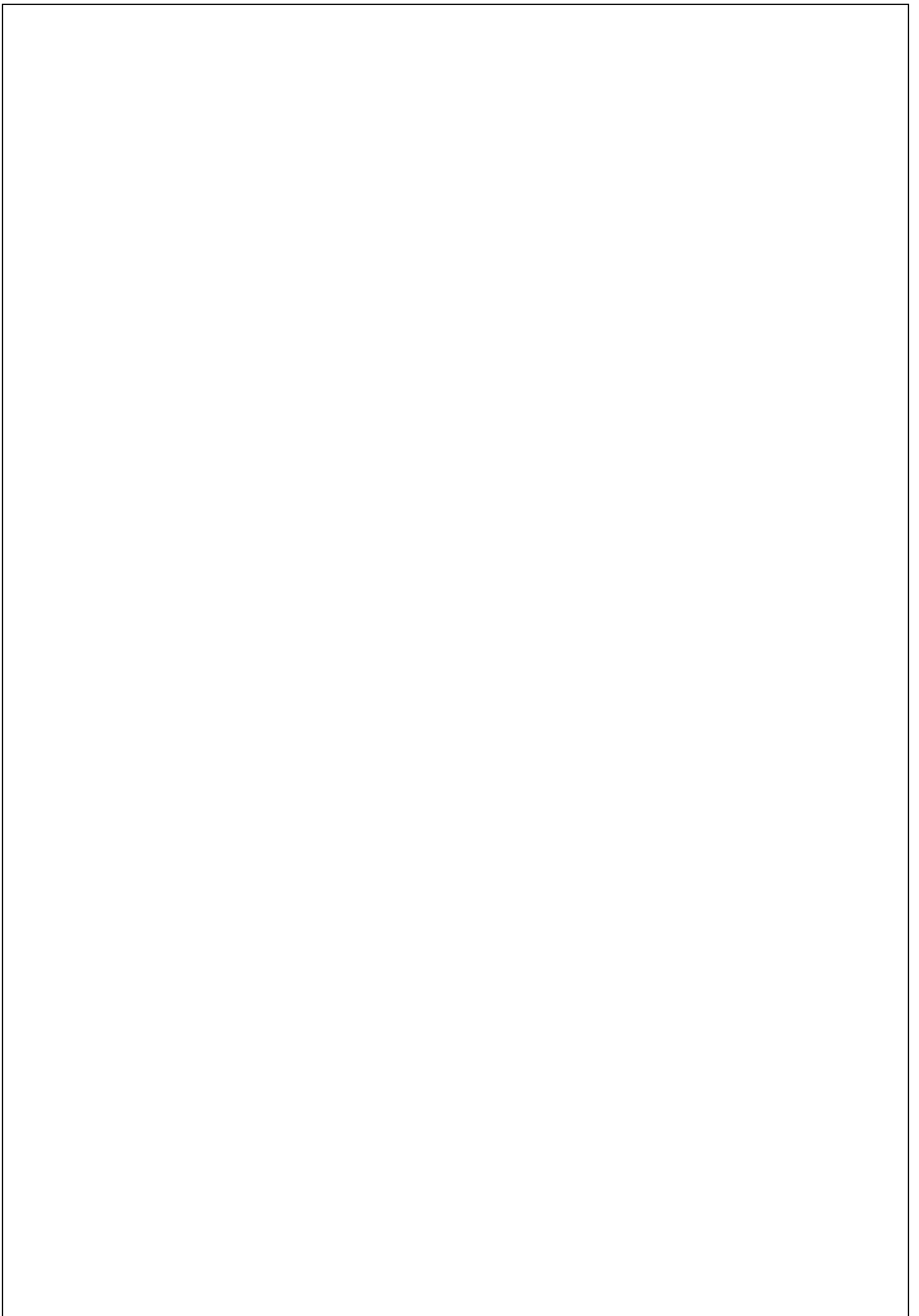
INTRODUCTION GENERALE:

Les corps gras alimentaires sont des éléments essentiels dans notre alimentation, ils comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animale, les beurres et les margarines. Ils jouent un rôle nutritionnel, grâce à l'apport énergétique d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles et un rôle organoleptique par leurs contributions à la texture et à la sapidité des aliments ainsi que par leurs emplois culinaires. Les huiles végétales brutes contiennent un certain nombre de constituants mineurs et même de contaminants qu'il faut éliminer]. Une technologie relativement récente appelée « raffinage » a été mise en œuvre, afin de fournir au consommateur un produit d'aspect engageant, au goût neutre et résiste à l'oxydation. Parmi ces produits il y a l'huile de soja et de tournesol qui nécessitent pour obtenir deux huiles comestibles, un passage obligatoire par ce traitement. La décoloration est parmi les étapes les plus délicates du raffinage chimique à mettre en œuvre. L'adsorption des pigments colorés sur des terres activées acides, 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 et les hydroperoxydes. Cependant, le caractère acide de ces terres est à l'origine de nombreuses réactions secondaires telles que l'isomérisation et l'oxydation des acides gras insaturés, la déshydratation des stérols, la dégradation oxydative et la transformation des antioxydants en composés sans activités anti oxydantes. Compte tenu de l'abondance des huiles dégradées devant subir un raffinage avant d'être consommées, les travaux de recherche n'ont pas cessé d'améliorer les performances des procédés de décoloration classiques et de développer de nouveaux procédés de plus haute efficacité. Celle-ci se résume essentiellement dans la capacité des terres d'adsorber sélectivement les composés indésirables (pigments colorés, produits d'oxydation), tout en évitant la perte de certains produits indispensables pour le maintien des propriétés organoleptiques de l'huile et de sa stabilité à l'oxydation. Les huiles et les graisses ont toujours constitué une part importante de l'alimentation humaine.

Problématique et Objectif du travail :

Au niveau de l'unité de production des corps gras « LABELLE », la décoloration des huiles comestibles au cours du raffinage, se fait par l'utilisation des pierres décolorantes importées généralement soit de la Chine ou de l'Italie ou de l'Espagne. Du point de vue économique, il est évident que l'importation de ce matériau adsorbant n'est dans l'intérêt de l'entreprise.

Pour ce faire, nous avons pensé à tester une terre adsorbant locale en provenance du gisement de Hammam Meskhoutine (Guelma) dans le but de l'utiliser à la place des pierre



*Historique et Etude
bibliographique*

I. Historique de l'entreprise:

1.Situation de l'entreprise:



FIGUERE1 : l'entreprise la belle

La raffinerie d'huile d'Annaba constitue l'une des unités de production de l'entreprise E.N.C.G.

Elle est l'unique unité de production d'huile implantée dans l'Est algérien (Annaba), elle est édifiée sur la terre pleine de l'office nationale du port, 01, Avenue BEN ABDELMALEK Ramadan sous la direction de son ex-proprétaire CRESPO.

L'usine a commencé a fonctionner au début de l'année 1960, et fut arrête au mois de décembre 1964 a la suite départ de son ex-proprétaire (nationalisation).

Après trois (03) mois d'arrêt pour raison économiques, elle a été remise en marche au mois de mars 1965 sous l'appellation de l'Huile de raffinerie d'Annaba (**H.R.A**).

Deux (02) ans plus tard, l'unité a pris le nom de société national des corps gras (**S.N.C.G.**) ou mois d'octobre 1973 ,la société fait fusion avec les autres société telles que SOGEDIA (industrie du sucre), société de gestion et de développement des jus de fruits et prend le nom de(SOGEDIA)(société de gestion et de développement des industries alimentaires).

Ce n'est qu'en date du mois de décembre 1982 que la société fut reconduite pour reprendre Désormais son premier nom **E.N.C.G** reprendre Désormais son premier nom

2. Activités:

Le raffinage des huiles végétales comestibles provenant notamment des graines de colza et tournesol.

La production de P.V.A.(produit végétale Aromatisé) dont la composition est un mélange d'huile de tournesol raffinée

A cela vient se rajouter un nouveau produit pour la préparation de mélange de produit appelé **SOUMAA** [6].

En plus de ces produits, l'unité produit :

Des bidons plastiques de 05 litres

Des bouteilles de 01 litre.

Des pots 03 kg pour le P.V.A.

3. Capacité d production:

La Capacité d productions étaient de 30Tns /j grâce aux nouvelles installations de raffinage continu. la production est passé en 1975 a 100Tns /j pour revenir en 1997a 80Tns/j en 1999 la capacité est de 100Tns/j.

La production de G.V.A. est de 2,5 Tns /j et pour le plastique (80Tns/j bidon de 05L et 20 Tns /j bouteilles 1L).

Les matières premières en huile brute sont importées des pays de l'EST et de l'Europe, ainsi que les huiles hydrogénées.

- En 1960(ancienne direction CRESPO.... 53Agents.
- En 1967 (S.N.C.G.) 85Agents.
- En 1976 /77 (implantation d'un réseau de distribution,17 dépôts et points de vente 390Agents.
- En 1978(démarrage de l'atelier plastic 595 Agents.
- ❖ 18Cadres.
- ❖ 85 Agents de maitrises.
- ❖ 301 Agents d'exécutions
- Effectifs actuels (en 1999-2000) 270Agents.

II- Composition des huiles végétales:

Les corps gras, provenant du règne végétal, correspondent à la partie « graisse neutre » de la fraction lipidique totale. Ces graisses neutres s'accumulent sous forme de microgouttelettes dans certains tissus dans les graines oléagineuses ou dans les fruits oléagineux et constituent ainsi des réserves énergétiques très importantes.

Les triglycérides, triesters d'acides aliphatiques supérieurs ou acides gras, sont les constituants essentiels de ces graisses neutres. Ils doivent aux longues chaînes hydrocarbonées des acides gras leurs propriétés physiques principales comme la polarité et l'hydrophobie.

Les techniques d'extraction des corps gras à partir des fruits ou des graines provoquent une destruction partielle des cellules oléifères. Ainsi des constituants cellulaires liposolubles sont entraînés dans les triglycérides. Ces constituants sont dits mineurs et sont toujours présents dans les corps gras bruts et raffinés. Parmi ces constituants on rencontre les phospholipides, les phosphatides les stérols, les alcools gras, les pigments colorés, les cires, les hydrocarbures ... [1].

Les techniques d'extraction provoquent également une hydrolyse partielle des triglycérides avec la formation de mono et diglycérides et des acides gras libres.

L'hydrolyse partielle des triglycérides peut se produire aussi au cours du stockage du corps gras.

On peut ainsi parler de deux fractions dans les corps gras :

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

La composition de chacune de ces deux fractions est donnée dans la figure II-1.

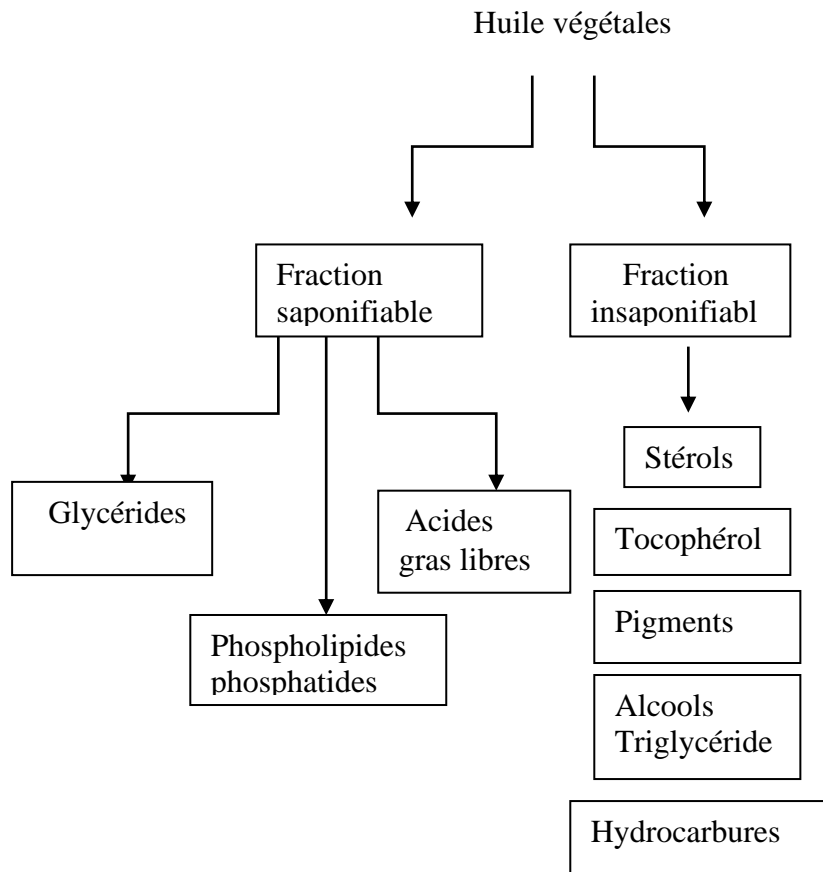


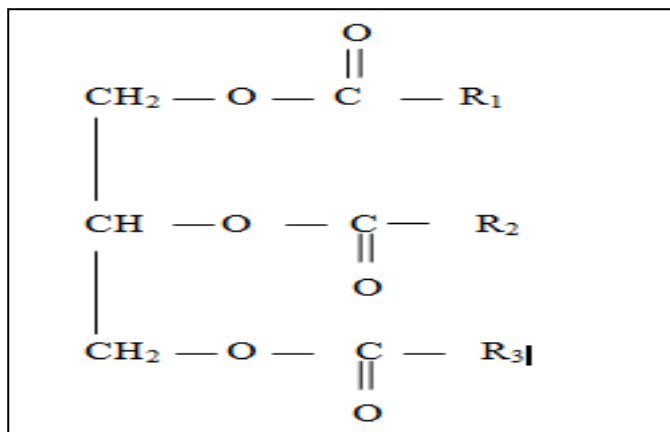
Figure I-1: Constituants des huiles végétales

1. Composition de la fraction saponifiable

1.1. Les glycérides

a- Les triglycérides

Les triglycérides sont constitués par une molécule de glycérol et trois molécules d'acide gras, qui ne sont pas toujours identiques. Il existe plusieurs type de glycérides, mono- saturés, di saturés tri saturés et les polyinsaturés .ces esters d'acide gras et de glycérol ont pour formule générale la structure :



Formule2: compose du triglycérides

Dans laquelle R1 R2 R3 sont des radicaux d'acide organiques à chaine droite, rarement ramifiée, dont le nombre d'atomes est pair et généralement composé entre 4_2 .

b- Les glycérides partiels:

L'acylation du glycérol par une ou deux chaînes grasses seulement conduit aux glycérides partiels : mono cyglycérol ou mono glycéride et diacylglycérol ou di glycéride.

Les mono glycérides, résultant de l'estérification d'une molécule de glycérol par une seule molécule d'acides gras, existent sous deux formes isomères de position selon que la chaîne grasse est portée par la fonction alcool primaire ou par la fonction alcool secondaire (mono glycéride 2). Les esters sur une fonction alcool primaire existent sous deux formes isomères optiques.

L'estérification d'une molécule de glycérol par deux molécules d'un même acide gras entraîne la formation d'un di glycéride dont deux isomères de position existent :

les deux chaînes grasses étant portées par les deux fonctions alcool primaires (di glycéride 1,3) ;

une chaîne grasse étant portée par une fonction alcool primaire et l'autre chaîne grasse par la fonction alcool secondaire.

Dans ce dernier cas deux stéréo-isomères sont possibles. Si deux acides gras différents sont combinés au glycérol, les di glycérides 1,3 existent sous forme de deux stéréo-isomères et les di glycérides 1,2 se présentent sous forme de deux isomères de position.

Les glycérides partielles ne sont pas des composants naturels des corps gras. Ils existent uniquement dans les corps gras ayant subi une hydrolyse partielle des triglycérides [5].

1.2. Les acides gras:

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe saturée ou insaturée. Appartenant à la catégorie des lipides, ils font l'objet de plusieurs nomenclatures : la nomenclature internationale normalisée, une nomenclature communément appelée «oméga» et une nomenclature usuelle.

Les acides gras sont des constituants majeurs des huiles et des graisses. Parmi les acides gras saturés, ceux en C12, C16 et C18 sont les plus largement distribués, alors que parmi les acides gras insaturés ,ceux en C18 pourvus de 1, 2 ou 3 doubles liaisons sont les plus importants au sein du monde végétal et animal terrestre. Les acides gras à 4 ou plus de 4 doubles liaisons et 20 à 24 atomes de carbone sont quant à eux majoritaires dans le monde marin.

a- Les acides gras saturés:

Dans un acide gras saturé, chaque atome de carbone a ces quatre (04) valences engagées dans des liaisons avec d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène (et d'oxygène pour le carbone carboxylique). Le tableau II-1 présente quelques exemples d'acide gras saturés existant dans l'huile végétal.

Tableau II-1 : Acides gras saturés existant dans les huiles végétal saturés existant dans les huiles

Symbole	Nom	Nom systématique
C10 :0	Caprique	Décanoïque
C12 :0	L'aurique	dodécanoïque
C14 :0	Myristique	tétradécanoïque
C16 :0	Palmitique	hexadécanoïque
C :18 :0	Stéarique	octadécanoïque
C20 :0	Arachidique	eicosanoïque
C22 :0	Béhénique	docosanoïque

b- les acides gras insaturés:

Les acides gras insaturés sont des acides carboxyliques contenant plus de 10 atomes de carbone et une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Leur formule brute est de la forme $C_nH_{2n+1-2d}COOH$ où d est le nombre de doubles liaisons. Principe Pour déterminer le nombre de doubles liaisons d de la molécule d'acide Oléique, on utilise la réactivité de la double liaison

$C = C$. Chaque double liaison est le siège d'une transformation modélisée par la réaction inéquation : Le chlorure diode ICl est introduit en excès ; le titrage de cet excès permet ensuite la détermination du nombre de doubles liaisons d dans la molécule.

Les acides gras insaturés sont des acides qui portent au minimum une double liaison.

Suivant le nombre d'insaturation, on a :

- acides gras mono- insaturés.
- Acides gras poly insaturés

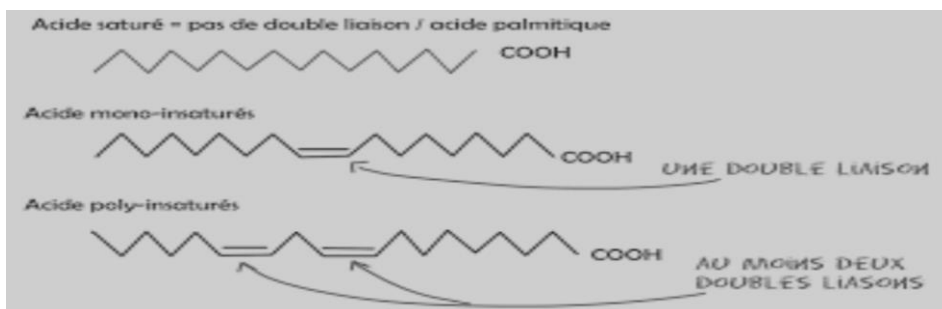


Figure2: d'acide gras

b-1- Les acides gras mono-insaturés:

A l'exception notamment de l'acide érucique (C22 : 1(13)), la majorité des acides gras mono insaturés qui ne possèdent pas leur double liaison en position 9 sont des constituants mineurs de la plupart des graisses dans lesquelles ils sont présents. Parmi les acides gras mono insaturés, l'acide palmitoléique (C16 : 1(9)) est largement représenté, tout comme l'acide oléique (C18 : 1(9)), mais il est présent en quantités bien moins importantes que ce dernier. L'acide palmitoléique est un constituant de presque toutes les catégories de plantes et d'animaux, des espèces les plus évoluées aux moins évoluées. Les huiles d'animaux marins en contiennent généralement de 15 à 20 %, les huiles de poissons entre 8 et 15 % tandis que la matière grasse du lait en contient 1,5 %. La plupart des huiles issues des graines ont des teneurs inférieures à 1 %, à l'exception de l'huile d'olive (1,6 %). L'acide oléique est l'acide gras le plus distribué de tous ; il se rencontre dans presque toutes les graisses végétales et animales et peut représenter plus de 50 % des acides gras totaux. Des sources importantes d'acide oléique sont l'huile d'olive (65 à 85 %), l'huile d'arachide (45 %) et l'huile de pécan (85 %). Peu de graisses contiennent moins de 10 % d'acide oléique. L'acide vaccénique (C18 : 1) et l'acide élitique (C18 : 1 ne se rencontrent pas dans les graisses d'origine végétale, mais constitueraient entre 5 et 10 % de la graisse de bœuf). L'acide érucique (C22 : 1(13)), quant à lui, est présent dans la matière grasse des graines de crucifères, telles que l'huile de colza. L'acide cétoléique (C22 : 1(11)) est un constituant mineur de nombreuses huiles marines, de même que l'acide sélacholéique (C24 : 1(15)) présent uniquement à l'état de traces.

Exemples des acides gras mono insaturés

Nombre d'atome de carbone	Nom commun	Symbole	Structure
16	Acide palmitoléique	16 : 1 9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18	Acide oléique	18 : 1 9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
24	Acide nervonique	28 : 1 15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$

b.2)-Acides gras polyinsaturés:

Les acides gras polyinsaturés à moins de 18 atomes de carbone sont absents ou présents en quantités extrêmement faibles dans les graisses végétales et animales, mais les acides gras en C14 et en C16 ont été mentionnés dans les huiles d'animaux marins. Les acides gras polyinsaturés les plus importants et les plus

répandus sont l'acide linoléique (C18 : 2(9,12)) et l'acide α -linoléique (C18 : 3(9,12,15)). Ils appartiennent respectivement à la famille des ω -6 et des ω -3. L'acide linoléique est l'acide gras polyinsaturé le plus distribué et le plus abondant. Il est également un acide gras essentiel. Présent dans les huiles végétales, sa teneur moyenne varie : 40 % dans l'huile de tournesol, 52% dans l'huile de coton, 51 % dans l'huile, 58 % dans l'huile de maïs, 41 % dans l'huile de sésame. L'acide α -linoléique est également largement rencontré dans la nature, surtout comme composant majeur des huiles végétales hautement insaturées. Lorsque sa teneur atteint 35 %, l'huile en est plus considérée comme une huile comestible mais est dite siccativante, c'est-à-dire accélérant le séchage des vernis et des peintures. L'huile de lin contient 53%. La teneur dans les graisses animales est relativement faible (moins de 1 %), excepté chez le cheval au pâturage (10 %). L'acide arachidonique (C20: 4(5,8,11,14)) se rencontre quant à lui dans les graisses d'origine animale ; il constitue moins de 1% du lard et du suif. Enfin, les acides gras polyinsaturés à plus de 4 doubles liaisons, tels que le C20: 5(5,8,11,14,17) (acide icosapentaénoïque), le C22:5(4,8,12,15,19) (acide docosapentaénoïque) et le C22 : 6(4,7,10,13,16,19) (acide docosahexaénoïque), peuvent être isolés à partir de l'huile de hareng ou de foie de morue, où leurs teneurs atteignent 9 %, tant que le C22 : 5 se rencontre dans presque toutes les huiles d'origine marine). Le lecteur qui souhaiterait en apprendre davantage sur les sources alimentaires d'acides gras peut consulter l'ouvrage récent et très complet). (11)

1.3. Les phosphatides:

Les phosphatides ou phospholipide englobent plusieurs classes de composés. Ils sont caractérisés par la présence des acides gras, du glycérol, d'acide phosphorique et dans certains cas des bases alcooliques ou des acides aminés. I.2.1. Les phosphatides:

-Les phosphatides, présents dans les huiles végétales, sont essentiellement des dérivés du 3-phosphoryl glycérol 1 de formule: OH

-L'acylation du 3-phosphoryl glycérol par deux molécules d'acides gras conduit aux acides phosphatidiques 2 de formule générale.

Les acides phosphatidiques, par l'intermédiaire de la seconde fonction acide de leur reste orthophosphorique, forment des esters soit avec des aminoalcools (phosphatidyl-aminoalcools) soit avec les polyols (phosphatidyl-polyols). Ces esters mixtes constituent les principaux phosphatides, présents dans les corps gras bruts

L'activité antioxydante des phospholipides est attribuée à leur capacité de chélater les métaux et inhiber leur effet pro-oxydant. Ils peuvent également fonctionner en synergie avec

les composés phénoliques et les tocophérols en contribuant à l'augmentation de leur activité antioxydante (4.18).

2. Composition de la fraction insaponifiable:

Cette fraction comporte des composés mineurs de l'huile de lentisque qui ne sont pas des esters. Elle comporte les tocophérols qui sont composés d'un noyau hydroxychromane qui portent un groupe hydroxyle phénolique responsable de l'activité antioxydante. Outre que les composés phénoliques, les stéroïdes, l'hydrocarbure, les alcools terpéniques et les pigments vitamines liposolubles (A.D.E.K), ils représentent 0.2-0.5 dans le corps gras alimentaire(3)

2.1. Les hydrocarbures:

Un hydrocarbure est un composé organique contenant exclusivement des atomes de carbone(C) et d'hydrogène (H) ils possèdent en conséquence une formule brute de type : C_nH_m ;ou n,m sont deux entiers naturels.

On distingue les hydrocarbures saturés (les alcanes) des hydrocarbures possédant une ou plusieurs insaturations (les alcènes, les alcynes, et les composés aromatiques).

2.2. Les stéroïdes:

Il s'agit de molécules complexes à plusieurs cycles avec une fonction alcool, dont le principal représentant est le cholestérol. Ils sont retrouvés soit à l'état libre ou combiné avec un acide gras. Les végétaux contiennent des stéroïdes qui leur sont spécifiques. Comme le Campe stérol présent dans l'huile Une partie de ces stéroïdes est entraînée à la vapeur lors de la désodorisation.

2.3- les Pigments:

Regroupent généralement les caroténoïdes responsables de la coloration jaune, rouge des huiles brutes et la chlorophylle qui se trouve dans les huiles en faible proportion, à l'exception d'huile d'olive et de colza. Ces pigments peuvent être éliminés par hydrogénation ou par traitement à une haute température (désodorisation connue comme l'un des meilleurs outils pour lutter contre les dommages oxydatifs désodorisation (2)

a-La chlorophylle:

est un pigment liposoluble qui donne aux plantes et aux algues leur couleur verte. La chlorophylle dans son état liposoluble naturel n'est pas soluble dans l'eau et peu absorbée.

b- Les caroténoïdes:

Les caroténoïdes sont des composés terpéniques très conjugués, de formule brute $C_{40}H_{56}$. Ils absorbent fortement dans le domaine du visible. Elles se présentent sous plusieurs types (α , β et γ), le plus abondant est le β -carotène, précurseur biochimique de la vitamine A. Ce composé est bien connu comme étant un désactivant de l'oxygène et de ce fait, il est considéré parmi les inhibiteurs les plus efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments.

2.4. Les tocophérols:

Ils n'existent que dans les corps gras végétaux, ils sont des protecteurs naturels des huiles contre le rancissement [8]. Les tocophérols sont liposolubles et leur présence dans les huiles les protège du rancissement. Dans l'organisme humain, les principaux systèmes antioxydants endogènes agissent dans les parties aqueuses de la cellule. L'alpha-tocophérol (90 % des tocophérols de l'huile d'olive) est en effet connu pour être l'antioxydant lipophile le plus puissant pour limiter le processus d'oxydation radicalaire ; cet effet est lié à la qualité de l'huile. Une déficience en tocophérol dans les membranes cellulaires peut augmenter la perméabilité des cellules et donc les rendre plus vulnérables à la dégradation..

En plus de leur activité antioxydant, les tocophérols ont été associés à un ralentissement de l'agrégation plaquettaire et de l'adhésion des monocytes dans les vaisseaux sanguins. suggérait que ces effets pourraient être dus à des interactions entre l'alpha-tocophérol, certaines enzymes et des protéines structurales. En comparant l'activité antioxydant de l' α -tocophérol et des composés phénoliques extraits à partir d'olives et d'huile d'olive, ont montré que, ces extraits sont beaucoup plus actifs que l' α -tocophérol. Cette activité antioxydante dépend de sa concentration en relation avec les phénols polaires dans l'huile.

2.5. Les alcools terpéniques:

On apprend que l'alcool est un composé hydrocarburé, ce qui signifie que l'un des atomes de carbone est relié à un groupement hydroxyle -OH.

On peut ainsi simplifier la formule de l'alcool, en le désignant par R-OH.

Le R désigne un radical organique. Ce radical peut être une chaîne carbonnée, un groupement alkyle mais ne peut pas être un simple atome d'hydrogène H. Pour les alcools terpéniques, le radical est soit un monoterpène, un sesquiterpène, ou un diterpène.

Les alcools peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires selon le nombre de radicaux organiques et d'hydrogène relié au carbone portant la fonction hydroxyde.

2.6- Les composés phénoliques:

Les composés phénoliques sont d'une grande diversité. On rencontre des phénols acides mono-di-tri hydroxylés, des phénols neutres (esters, éthers...) mais les plus connus sont le tyrosol (4-hydroxyphényléthanol) 21, l'hydroxytyrosol (3,4-dihydroxyphényléthanol) 22, l'acide caféique (acide 3,4-dihydroxycinnamique) 23 et l'oleuropéine 24 qui est le composé phénolique principal de la graine d'olive

Des études du pouvoir anti-oxydant de divers composés phénoliques ont montré qu'à concentrations molaires égales dans l'huile d'olive, l'hydroxytyrosol possède le pouvoir antioxydant le plus élevé [33] :

Hydroxytyrosol > acide caféique > oleuropéine > tyrosol .

En plus de son pouvoir anti-oxydant assez important, l'hydroxytyrosol possède des propriétés hypotensives cicatrisantes, anti-inflammatoires et hypoglycémiantes (8)

2.7- Cires:

Les cires sont des esters d'acides gras et de mono alcool aliphatique chez les végétaux. Elles contribuent à la formation des pellicules protectrices des graines et des fruits.

***RAFFINAGE ET
DECOLORATION DES
HUILES***

III. Raffinage des huiles végétales

1. But du raffinage:

Les huiles brutes obtenues renferment un certain nombre d'impuretés indésirables, responsables du goût et d'odeur désagréables et de leur mauvaise conservation.

Le raffinage a pour but, d'éliminer les acides gras libres, les produits d'oxydations, les arômes désagréables, les pigments colorés, les produits toxiques (tels que les pesticides, les glycosides) mais également les phospholipides ainsi que les métaux (tels que le fer et le cuivre) présents à l'état des traces et généralement liés à des composés organiques [4]

Le raffinage chimique comprend une série de traitement ayant pour objectif de purifier l'huile des matières indésirables et d'aboutir à un produit neutre de goût, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ces substances nocives.

2. Etapes du raffinage chimique

a- Démucilagination ou dégomme:

Les phospholipides présents dans l'huile brute sont des substances naturelles provenant des graines végétales qu'il faudrait enlever totalement de l'huile pour qu'elle reste limpide.

Pour cela, de l'eau acidulée est ajoutée à l'huile brute provoquant la précipitation des phospholipides avec formation de mucilages (substances présentes chez de nombreux végétaux qui gonflent au contact de l'eau donnant une solution visqueuse plus lourde que l'huile) ; c'est la démucilagination. Ensuite, ces mucilages sont éliminés par centrifugation

b- Neutralisation:

Il convient également d'éliminer de l'huile les acides gras libres qui lui donnent un -mauvais goût et nuisent à sa conservation. La neutralisation à la soude reste la méthode la plus employée pour séparer les acides gras libres.

En plus de son effet neutralisant, la soude permet de débarrasser l'huile de la quasi-totalité des phospholipides restant, et d'éliminer les traces métalliques (fer et cuivre) qui sont des catalyseurs d'oxydation, donc des accélérateurs du rancissement.

Aussi, la soude a un effet décolorant parce qu'elle détruit un grand nombre de pigments et de composés colorés d'origine oxydative.

La neutralisation par la soude élimine les acides gras libres en formant des savons insolubles dans l'huile. Ceux-ci sont séparés par centrifugation.

Il est possible de coupler la démucilagination et la neutralisation. Dans ce cas, les phospholipides et le savon sont séparés en une seule étape de centrifugation. Les deux opérations sont effectuées en continu à 85 - 90°C environ. Ces deux étapes du raffinage ont donc une action de purification très importante.

Réaction de neutralisation alcaline





Figure3:neutralisation

C- Lavage et séché:

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

Le but de cette opération est d'éliminer l'excès d'humidité dans l'huile lavée avant décoloration qui peut provoquer un colmatage rapide. Le séchage est réalisé à une température de $80-90^{\circ}\text{C}$.

La présence de l'humidité dans l'huile augmente son acidité qui se traduit par la dégradation de l'huile.



Figure6 : lavage et séché

d- Décoloration :

La décoloration des huiles est obtenue par adsorption des pigments sur une terre décolorante (argile) maintenue en contact avec l'huile environ 20 à 30 minutes, sous vide 60-80 mmHg , 95-105°C.

La terre chargée en pigments, est alors séparée de l'huile par filtration. La décoloration permet également l'élimination parfaite des dernières traces de métaux et de savons.

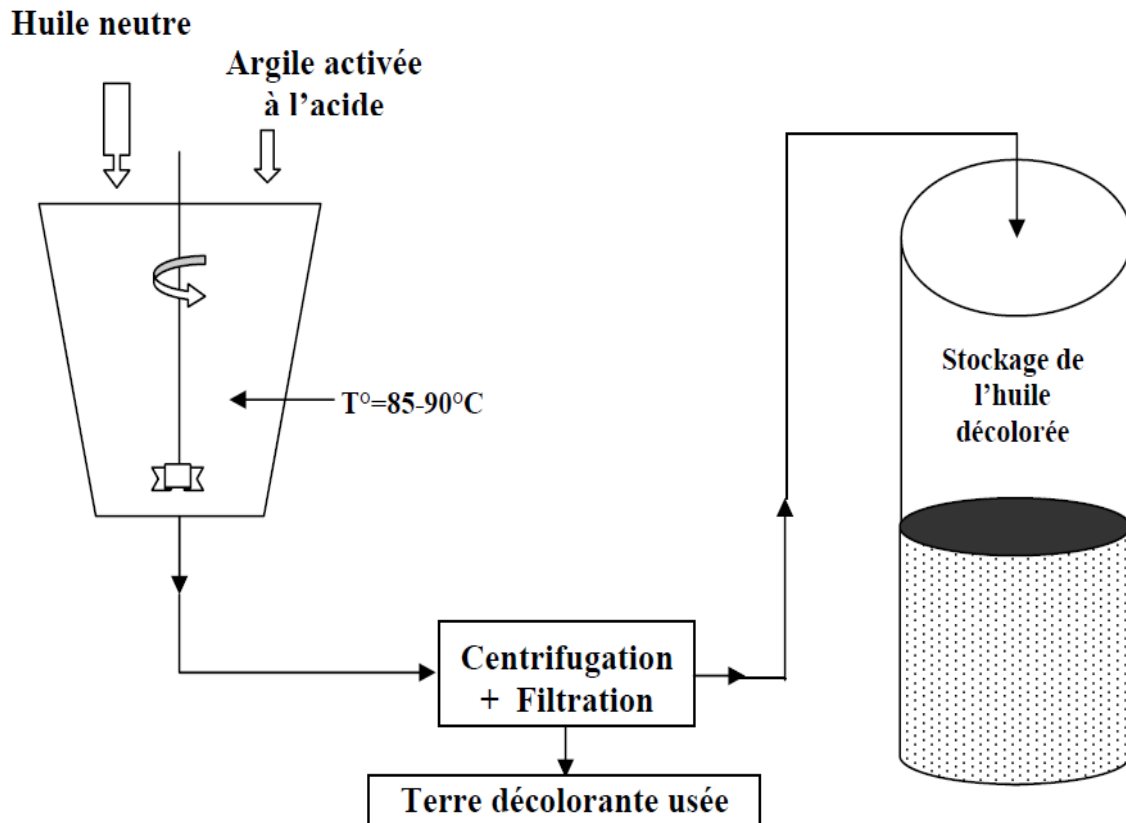


Figure3: simplifié du processus de décoloration.

Les paramètres à vérifier pour assurer une bonne décoloration :

Pour assurer une bonne décoloration il faut vérifier que :

la température supérieure à 90 °C.

la pression de vide est inférieure à 100 mbar.

un temps de contact entre 20 et 30 m



Figure5 : décoloration des huiles

e- Filtration:

Le but de filtration est la séparation de terre décolorant d'huile décolorée directement après la décoloration, la filtration de l'huile chargée de terre décolorante est réalisée dans filtres NIAGARA à élément filtrant en acier inoxydable, la terre se forme graduellement sur la face filtrante dépasser les 4,5bars effectifs, il faut changer de filtre.



Figure6 : filtration

Les paramètres à vérifier pour assurer une bonne filtration :

La pression est égale à 3 bars.

La température au delà de 85 °C.

L'état des plaques filtrantes.

f- Désodorisation:

La désodorisation se fait par un entraînement à la vapeur d'eau des flaveurs indésirables, de 240 -250°C à l'abri de l'air sous vide poussé de 3-5mmHg

La désodorisation permet donc d'éliminer les traces de produits volatils qui donneraient à l'huile une saveur et odeur de s'agréable.



Figure6: Désodorisation

Les paramètres à vérifier pour assurer une bonne désodorisation

Avoir une huile décolorée ne contenant plus de traces de savon et des terres de blanchiment, de l'ordre de 3 ppm de phosphore, de l'ordre de 0,02 ppm de chlorophylle et pratiquement plus des traces métalliques.

Utiliser des températures de l'ordre de 240- 251°C, dans un désodoriseur en acier inox.

g- Refroidissement:

L'huile à ce stade subit les dernières retouches pour cela elle passe à travers un échangeur de chaleur.

Pour avoir une longue et bonne conservation de l'huile on lui

ajoute de l'acide citrique elle traverse le filtre et gagne le réservoir d'huile raffinée, l'huile finie possède une acidité de <0.05 L'huile doit être refroidit à une température de 45-40°C en suite elle est dirigée vers le conditionnement [13].



Figure7: Les échantillons de quatre étapes de raffinage

*Etude du processus de la
décoloration des huiles
végétales*

V. Etude du processus de la décoloration des huiles végétales:

La décoloration succède à l'étape de neutralisation au cours du raffinage. C'est une opération qui vise à éliminer les pigments colorés (chlorophylles et caroténoïdes) que la neutralisation n'a que partiellement détruits. Cette opération permet en outre, d'éliminer les savons résiduels, les traces de mucilage, les métaux lourds et les peroxydes]. Elle fait intervenir un phénomène physique: l'adsorption sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances (9).

La quantité de terre décolorante utilisée à l'échelle industrielle dépend de la nature de l'huile à traiter. Ces quantités varient de 0.2 à 0.9 % pour les huiles d'arachide, de tournesol, de maïs, de soja, de colza et de coton. Pour l'huile de palme et l'huile grignon d'olive (contenant plus que 20 ppm de chlorophylles), la quantité de terre activée peut aller jusqu'à 2 %

1- Phénomène d'adsorption:

L'adsorption est utilisée généralement dans le cas des phases liquides dans le but de la décoloration. Il s'agit d'un phénomène physique de fixation des molécules sur la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat ou soluté. Elle peut être liquide ou gazeuse. Quant à la surface sur laquelle se produit ce phénomène, elle reçoit le nom d'adsorbant. La capacité d'adsorption dépend de la température du soluté et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant. L'adsorption est dite physique (physisorption) lorsque les forces qui fixent l'adsorbat, sont de même ordre que les forces de Van der Waals]. Elle consiste essentiellement à la condensation des molécules d'adsorbat à la surface d'un solide adsorbant et elle est favorisée par un abaissement de la température. Ce type d'adsorption est très rapide et réversible. Par ailleurs, l'adsorption chimique (la chimie sorption) se caractérise par des forces bien plus intenses que celles de Van der Waals et par conséquent par des liaisons comparables à celles qui relient les atomes entre eux. A ce type de liaison correspond une chaleur, d'adsorption environ dix fois plus élevée que dans le cas de l'adsorption physique [9]. La chimie sorption est, généralement, favorisée par une augmentation de la température. C'est ce type d'adsorption qui intervient en catalyse.

2)-Les agents décolorants: adsorbants:

Les adsorbants les plus utilisés sont les terres naturelles, les terres activées et à un degré moindre les charbons actifs [10].

Les terres naturelles sont employées telles quelles car elles possèdent un pouvoir décolorant naturel. Ce sont des argiles plastiques simplement séchées et finement broyées pour accroître leur surface de contact. Ces terres sont peu actives et ne sont pas activables. Leur emploi est limité aux huiles très faciles à décolorer.

Les terres activables possèdent un pouvoir décolorant faible à l'état naturel. Ce sont des argiles plastiques de type "Montmorillonites" et leur composition chimique

ne permet pas de dire, à priori, si elles sont activables ou non.

2.1- les charbons actifs:

Les charbons actifs, renfermant 95 à 98% de carbone, sont caractérisés par leur surface spécifique très importante (600 à 1000 m²pour 1g de charbon actif] et sont doués de propriétés adsorbantes particulières en raison de leur grande porosité .L'activation des charbons développe une structure capillaire et débouche les pores obstrués par les goudrons.(14)

Elle est réalisée, en général, par l'utilisation des acides inorganiques peu volatils tel que l'acide phosphorique ou des sels d'halogènes tels que le chlorure de zinc.

Le charbon actif est un adsorbant carboné qui possède une forme cristalline très.développée avec une structure interne extrêmement poreuse. L'activation du charbon actif est réalisée :

- Par activation chimique, on emploi, l'acide phosphorique, ou le chlorure de zinc à des températures allant de 400-800°C

- Par une activation au gaz, on utilise la vapeur et le dioxyde de carbone, à des

températures de 800-1000°C (8).adsorbants hydrophobes et organophiles .

III-2-1-2- Les argiles

L'application des argiles à la décoloration des huiles végétales puis des huilesminérales, est très ancienne. Les terres naturelles à pouvoir adsorbant élevé, dite terres à foulon ont été tout d'abord utilisées [7].

Les terres activées, dont la consommation demeure importante, sont apparues parallèlement à ces produits. Ces terres sont obtenues à partir d'argile de faible pouvoir adsorbant à l'état naturel. Cependant ce pouvoir est accru d'une manière remarquable après traitement acide en suspension aqueuse de ces argiles

2-1-2-a- Terres décolorantes naturelles « Terres à foulon »

Elles sont constituées par environ 90% d'attapulгите, de sépiolite ou de montmorillonite. Elles peuvent renfermer également, en faible proportion des minéraux tels que le quartz, la muscovite, la glauconite, la biotite, etc

Ces terres étant naturellement décolorantes ne subissent après extraction et avant usage qu'un simple conditionnement physique, comme le traitement thermique à une température pouvant atteindre 400 à 650°C et le traitement granulométrique.

L'élimination de l'eau libre et d'une partie de l'eau de constitution dans la phase de séchage développe dans le produit une porosité importante submicroscopique de diamètre moyen de 190 à 200 Å et une surface de 120 à 140 m²/g.

C'est ce grand accroissement de surface qui engendre le pouvoir adsorbant du produit.

Ces terres ont en général un pH compris entre 6,5 et 7,5. Malgré ce pH, elles peuvent agir comme agent neutralisant des acides forts par un mécanisme d'adsorption sélective.

2-1-2- b)- Terres décolorantes activées

Les terres activées, ne possèdent aucun pouvoir décolorant à l'état naturel. Ce sont des argiles plastiques de type "Montmorillonites".

Les principaux gisements sont situés en Allemagne (Bavière), en Italie, en grande Bretagne (sud ouest de l'Angleterre), en Amérique du Sud (Brésil) et en Afrique du Nord (Algérie) (12)

L'activation acide consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant. Cette transformation est réalisée par voie chimique par l'action d'acides forts (l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique).

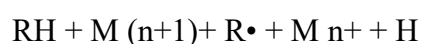
L'acide fort agit en remplaçant les cations de l'argile par des protons tout en augmentant la surface adsorbante

Toutes les argiles smectiques n'ont pas un pouvoir décolorant susceptible d'être amélioré par traitement acide. Seuls quelques types, en particulier les bentonites « argiles contenant 50% au moins de fraction smectitique », peuvent être activés pour produire des adsorbants de haute efficacité. D'autres types d'argiles tels que la glauconite, la nontronite, l'attapulgite et la sépiolite ont pu être activées à l'acide, mais les terres obtenues sont d'efficacité moindre que celles préparées à partir des montmorillonites calciques

3-Les effets secondaires des agents décolorants

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'auto oxydation 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. L'emploi des terres acides, à haute température pendant l'opération de décoloration, favorise les réactions secondaires telle que l'isomérisation cis/trans des acides gras insaturés.

Ces conditions opératoires entraînent par ailleurs la conjugaison des doubles liaisons dans les acides gras polyinsaturés avec la formation de diènes et de trines conjugués. Ces transformations sont rencontrées souvent dans le cas des huiles végétales contenant des teneurs importantes de pigments colorés et qui nécessitent l'utilisation de grandes quantités d'adsorbants. Plusieurs travaux de recherche ont montré que la sensibilité des acides gras insaturés à l'oxydation dépend de la capacité de l'hydrogène allylique à réagir avec un radical hydro peroxyde (propagation). Ici les métaux jouent un rôle important car ils peuvent agir avec les hydro peroxydes et libérer des peroxydes et des oxyacides, selon le schéma réactionnel suivant:



Ce type de réaction secondaire peut avoir lieu par exemple avec le fer susceptible d'être libéré par les terres décolorantes. Les traces de métaux oxydants libérés par les terres décolorantes

(fer) sont également à l'origine de la diminution de la stabilité thermique des huiles végétales traitées []. Ainsi la nature, la qualité et la quantité de terre décolorante sont des paramètres qui doivent être tenus en considération pour éviter les effets nocifs pouvant se produire par les métaux

susceptibles d'être libérés

4. Critères de qualité relatifs à l'altération de l'huile

La qualité d'une huile comestible repose sur un ensemble de caractéristiques chimiques, physiques et sensorielles, permettant d'évaluer l'huile sur les plans nutritionnel et organoleptique, conformément à la norme commerciale optée par le Conseil Oléicole International COI. Ces critères de qualité et d'authenticité sont influencés par plusieurs facteurs et par leurs combinaisons, à savoir : la variété, la période et les méthodes de récolte, le mode d'extraction, l'environnement, les techniques culturales ainsi que les conditions de raffinage de stockage et de conservation.

L'oxydation est un phénomène naturel long qui se développe spécialement au cours :

- d'une mauvaise conservation (exposition à l'air, à lumière ou chaleur) ;
- d'une utilisation gastronomique mal appropriée (fritures répétées avec la même huile) ;
- d'une utilisation gastronomique mal appropriée (fritures répétées avec la même huile) ;
- d'un raffinage non approprié (par exemple, température élevée au cours de la décoloration...).

Ce phénomène d'oxydation est à la base de la formation des peroxydes qui vont subir ensuite d'autres réactions pour donner naissance à des aldéhydes, des cétones et des acides responsables de l'altération des huiles d'olive (Ryan et al., 1998). Le phénomène d'oxydation se déroule simultanément en trois réactions :

- Réaction d'initiation qui permet le déclenchement et la formation des premiers radicaux libres à partir d'un acide gras insaturé, cette phase peut être déclenchée sous l'effet de plusieurs facteurs tels que l'oxygène activé, les enzymes, la température, la lumière ou les traces de métaux (Brimberg et Kamal-Eildin, 2003 ; Andreo et al., 2003 ; Marc et al., 2004) ;
- Réaction de propagation aboutissant à une accumulation de peroxydes lipidiques ;
- Réaction finale donnant des composés non radicalaires (aldéhydes et cétones) responsables de l'odeur de rance issus de l'adjonction des radicaux libres (Dilmi-Bouras 2004).

CHAPUTER II

MATERIEL ET

METHODES

D'ANALYSE

1.Echantillonnage:

Les échantillons utilisés dans ce travail sont constitués de l'huile de tournesol. L'huile prélevée après l'étape de lavage et séchage pour réaliser des expériences de décoloration avec la terre activée afin de connaître la température et le temps de contact et la concentration de la terre décolorante pour obtenir une huile humaine saine.

I-1 But de l'activation

Le pouvoir décolorant de la bentonite naturelle est peu élevé. Il peut être considérablement amélioré par un traitement acide. Cette activation acide génère des terres dotées d'un pouvoir adsorbant très important par une augmentation de leur surface spécifique.

I-2 Principe de l'activation acide

Le principe du procédé de l'activation consiste à l'attaque des terres brutes par les acides minéraux, pour échanger les ions de la série alcaline et alcalino-terreuse et les éléments du 3^{ème} groupe du tableau périodique, contre des ions H^+ .

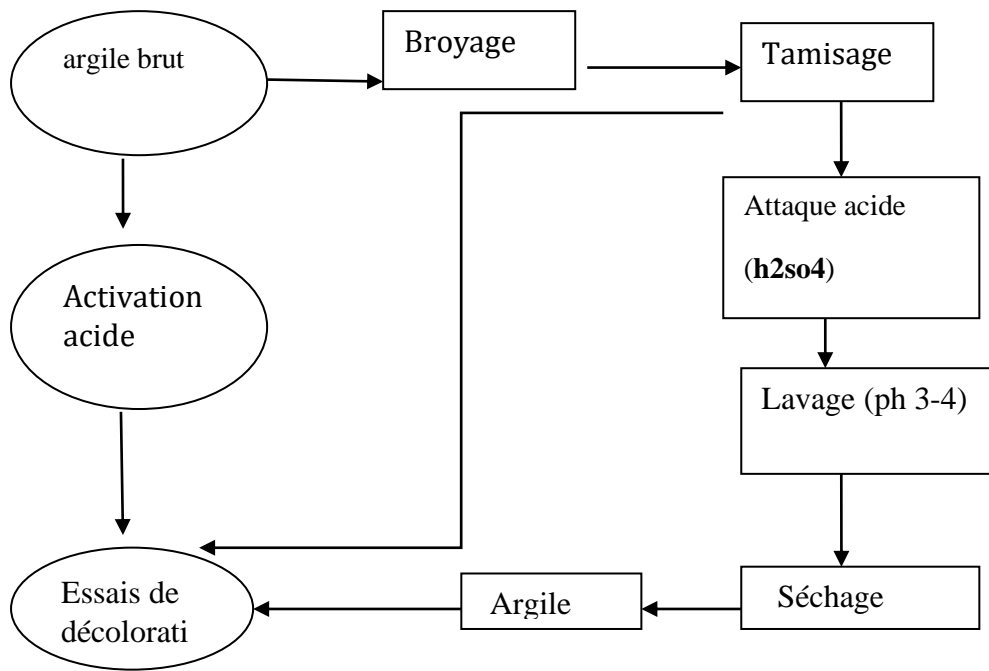
Il a été en particulier montré que cette étape s'accompagne d'une dissolution progressive du solide du départ uniforme (un atome de silicium pour un atome d'aluminium, un atome de magnésium et un atome de fer). Cette dissolution peut conduire à la dislocation, voire l'effondrement sous des conditions sévères d'attaque du réseau cristallin et la formation de silice amorphe. Les cations structuraux de l'argile (Al^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{3+}) sont remplacés au cours de l'activation par des protons H^+ (17)

2. Préparation de la terre décolorante

2.3- Protocole de décoloration au laboratoire:

Protocole de l'activation d'acide:

On mélange $m(g)$ d'argile avec $V(ml)$ d'acide sulfurique H_2SO_4 de normalité N dans un ballon adapté à un réfrigérant. On chauffe à une température T pendant un temps t sous agitation constante. La séparation des deux phases se fait par centrifugation. La phase solide est lavée par de l'eau chaude plusieurs fois jusqu'à avoir un pH compris entre 3 et 4. L'argile est ensuite séchée puis broyée. Les étapes d'activation à l'échelle du laboratoire sont schématisées sur la figure VI-4.



Schémas4:Organisation du procédé d'activation acide de l'argile (hammam maskhotin)



Figure9: activation d'argile avec l'acide

Matière utilisé pour l'activation d'argile:

- une balance de pression
- une plaque chauffant
- des bouteilles en plastique
- un thermomètre de 110c°
- barreaux magnétique
- papier filtre
- loviband.

le Mode opératoire:

Le travail a été effectué sur huile brut après les étape de décoloration(huile lavée et séchée). Le but est d'optimiser les paramètres de décoloration (la quantité de la terre décolorante, la température et le temps de contact) de cette huile. Premièrement avec l'huile par la fixation de ces trois paramètres, deuxièmes déterminée le paramètre le plus influent et le plus efficace pour la décoloration Les paramètres variés pour l'huile sont :

- Le pourcentage de la terre décolorant
- La température

- Le temps de contact.

Décoloration de huile lavée et séchée par terre activée:

Réalisation des décolorations:

On prend 100ml d'huile dans un bêcher, on chauffe jusqu'à 50°C et 90°C et 110°C.

On ajoute un pourcentage de terre décolorante et on laisse sous agitation pendant 25.40.60 minutes.

Après, on procède à la filtration pour récupérer l'huile décolorée.

Enfin, la détermination de la couleur par un appareil appelé Lovibond permet d'évaluer la quantité de pigments responsables de la couleur de l'huile et par conséquent la qualité d'huile



Figure10:filtration des huiles décoloré

3. Optimisation des paramètres de décoloration

3.1. Concentration optimale de la terre absorbante:

Les études des les effets de la concentration de la terre de colorante(0.04%.,0.06 %et 0.08 %)sur l'huile a été effectue en maintien température de 90°Cet temps contacte 40min

3.2 température de contact:

Les études de la température (50°C, 90°C et 110°C) a été effectuée en maintenant stable la concentration 0.04% et temps de contact 40min.

3.3 temps de contact:

Les études de temps de contact (25min, 40min et 60min) a été effectuée en maintenant stable la concentration 0.04 % et température 90°C.

Objectif

La couleur est un facteur important dans l'évolution de la qualité d'une huile. Elle révèle la nature de traitement technologique effectuée sur l'huile.

Principe:

La détermination de la couleur se fait à l'aide d'un colorimètre Lovibond. Constitué de trois séries de verres : jaune, rouge et bleu.

Cette méthode consiste à comparer la couleur de la lumière transmise à travers une certaine couche de corps gras à celle revenant de la même source et transmise des lames colorées.



Figure 11: appareil Lovibond

a/ Principe

Les pigments caroténoïdes présentent des structures voisines et possèdent donc tous la propriété d'absorber la lumière entre 400 et 500 nm avec un maximum d'absorbance à 450 nm et ceci de façon assez semblable.

b/ Mode opératoire

On pèse 0.2 g d'huile dans une fiole de 20 ml et on ajoute on le solvant cyclohexane jusqu'à atteindre une dilution de 1%. A l'aide d'un spectrophotomètre on détermine l'absorbance entre 405 et 500 nm, la cuve témoin étant remplie de cyclohexane.

La concentration en caroténoïdes est exprimé en ppm (mg /kg) :

$$C \text{ (ppm)} = (A * V) / (PS * 0.261)$$

A-----Absorbance à 450 nm.

V-----Volume (ml).

PS-----masse de l'échantillon en mg.

4.2. Absorbance dans l'UV

a/ Principe

Cette analyse permet de calculer les coefficients d'extinction K232 et K270 à partir des absorptions à 232 et 270 nm qui correspondent respectivement au maximum d'absorbance des hydroperoxydes et des produits secondaires d'oxydation (18)

b/ Protocole expérimental

Le coefficient d'extinction spécifique est déterminé selon la méthode officielle décrite par le Conseil Oléicole International (COI) [x]. L'échantillon examiné doit être parfaitement homogène. La filtration est faite à l'aide d'un papier filtre. Peser 0.25 g d'huile dans une fiole de 25 ml, compléter avec du cyclohexane pour atteindre une dilution de 1%, la solution obtenue doit être parfaitement limpide. La lecture est faite dans des cuves en quartz de 1cm d'épaisseur, aux longueurs d'onde de 232 et 270 nm en employant comme blanc le solvant cyclohexane. Les extinctions spécifiques rapportées aux différentes longueurs d'onde sont calculées comme suit :

$$E = A\lambda / C * l$$

E : extinction spécifique à la longueur d'onde λ .

$A\lambda$: absorbance mesurée à la longueur d'onde λ .

C : concentration de la solution en gramme par 100 millilitres.

l : épaisseur de la cuve en centimètre (1cm).

VII)-Résultats et interprétations:

Optimisation de paramètre:

3.1. Concentration optimale de la terre absorbante

Tableau temps 40min ;température 90 C°

Temps(min)	température C°	Concentration de terre	$C=xJ+yR+zB$
40	90	TD=0.04%	$C=20J+2.4R$
		TD=0.06%	$C=20J+2.9R$
		TD=0.08%	$C=20j+3.4R$

On fonction de la concentration de la terre de couleront, on remarque changement le couleur de huile levée et séchée a la quantité de terre 4g du jaune foncé au jaune clair. Ce changement est d'un a l'absorbation du pigment du colorant (chlorophylle et caroténoïdes).

3.2 Le temps de contact

Tableau TD=0.04%. température 90 C°

Concentration de terre	température C°	Temps(min)	$C=xJ+yR+zB$
TD=0.06%	90	25	$C=20J+3.6R$
		40	$C=20J+2.9R$
		60	$C=20R+1.5R$

Tableau TD=0.04%. température 50 C°

Concentration de terre	température C°	Temps(min)	$C=xJ+yR+zB$
TD=0.06%	50	25	$C=20J+3.9R$
		40	$C=20J+2.6R$
		60	$C=20J+2.9R$

Tableau :TD=0.04%. température 110 C°

Concentration de terre	température C°	Temps(min)	$C=xJ+yR+zB$
TD=0.06%	110	25	$C=20J+3.7R$
		40	$C=20J+2.4R$
		60	$C=20J+10j+2.9R$

A prés les tableaux. En remarque Le temps de contact de l'argile de l'huile lavée et séchée ne présent pas des résultats positif. d'abord aucun élimine de pigment de couloront

3-3-Température de huile lavée et séchée:

Tableau : TD=0.04%.temps 40min

Concentration de terre	Temps(min)	température C°	C=xJ+yR+zB
0.04%.	40	50	C=20J+2.5R
		90	C=20J+2.4
		110	C=20J+2.7R

Tableau : TD=0.04%.temps 60min

Concentration de terre	Temps(min)	température C°	C=xJ+yR+zB
0.04%.	60	50	C=20J+3.5R
		90	C=20J+2.7 R
		110	C=20J+1.4R

Après les tableaux ;on remarque le température90 C° de huile lavée et séchée l'idéal pour le processus de blanchiment à l'huile, où diminution ou une augmentation de la température nous donne des résultats négatifs pour élimines les pigment de couleront (chlorophylle, caroténoïdes)

Le tableau résumé tous les résultats obtenus.

P C	Le temps25 min			Le temps 40min			Le temps 60min		
	50	90	110	50	90	110	50	90	110
TD=0. 04%	C=20J +3.9R	C=20J +3.7R	C=20J +2.7R	C=20J +2.5R	C=20J +2R	C=20J +2.7R	C=20J +3.5R	C=20J +2.7R	C=10J +1.4R
TD=0. 06%	C=20J +3.9R	C=20J +3.6R	20J+2. 4R	20J+2. 9R	C=20J +2.9R	C=20J +2.4R	C=20J +2.9R	C=20J +1.5R	C=10J +1.2R
TD=0. 08%	C=20J +3.8R	C=20J +3.5R	C=20J +3.4R	C=20J +3R	C=20J +3.1R	C=20J +3.4R	C=20J +3.9R	C=20J +2.6R	C=10J +1.1R

D'après les résultats obtenus en la faisant bouillir dans un tableau, nous remarquons que le processus de blanchiment à l'huile est affecté par la température et la quantité du sol, car il est activé à une température de 50 et à des moments différents (25 40 60 60). le changement de la quantité de terre, nous n'avons pas remarqué de changement dans les résultats du changement de couleur de l'huile, ce qui signifie que les verts n'ont pas été éliminés.

A une température de 90, on constate une amélioration de la couleur de l'huile, et à 40 minutes et une quantité de 0,04, on obtient l'huile qui correspond aux paramètres recherchés.

Une température élevée de 110 détruit complètement l'huile. Ce qui le rend aqueux et impropre à l'usage humain et affecte sa santé

2. Teneur en caroténoïdes

Tableau : résultats obtenus sous l'effet de terre décolorante

terre%	temps	température	k 232nm	Le carotène ppm	K270nm	Delta-E(état d'oxydation)
0.04%	40min	90 C°	0.02	0.765	0.896	0.160
0.06%	40min	90 C°	0.01	0.381	1.269	0.215
0.08%	40min	90 C°	0.01	0.381	1.515	0.279

La concentration du carotène dans l'huile brute : 2.29ppm puis a baissé dans l'huile séchée à : 1.53ppm.

L'ajout de la terre provoque une diminution importante du carotène, un pourcentage de 0.4% donne une concentration= 0.76ppm et un pourcentage de 0.6-0.8% donne une concentration du carotène=0.38ppm.

Pour les produits secondaires on constate une augmentation moyenne de Delta-E= 0.003 dans l'huile brute, à 0.025 dans l'huile séchée.

L'augmentation du pourcentage de la terre donne un accroissement de ces produits : le Delta-, le %0.4 donne Delta-E=0.160, le %0.6 donne Delta-E=0.215 et le %0.8 donne Delta-E=0.279.

- le carotène est bien connu comme étant un désactivant de l'oxygène et de ce fait, il est considéré parmi les inhibiteurs les plus efficaces de la photo-oxydation c'est pourquoi la diminution de la concentration du carotène est accompagnée par l'augmentation des produits secondaires.

CONCLUSION

L'analyse du processus de décoloration qui a été réalisée nous a permis de repérer l'ensemble des facteurs ayant une influence sur celui-ci, à savoir le taux de décolorant (pourcentage de la terre décolorante), la température et le temps de séjour.

En effet d'après cette étude on conclut que pour avoir une décoloration maximale et optimal:

Le pourcentage de la terre décolorante : doit être dans le niveau affiché, donc on doit travailler avec un pourcentage égal à 0.4 % ; afin de pouvoir éliminer les pigments et les impuretés qui fournissent à l'huile sa coloration.

- Le temps de séjour : doit être dans un niveau moyen, c'est-à-dire on doit laisser l'huile en contact avec la terre décolorante pendant 40min, car il doit avoir un temps suffisant pour le transfert de la quantité maximale des colorants.

-la température : la décoloration doit être réalisée à une température de 90°C, car une augmentation excessive influence, d'une part, la structure des colorants, d'autre part, la vitesse d'oxydation des huiles .La température approximativement est doublée pour chaque augmentation de 90°C et

et les pigments les plus influencés par la chaleur sont des caroténoïdes qui peuvent se transformer en stéréo-isomères qui peuvent provoquer l'auto-oxydation et donner naissance à de nouveaux pigments colorés.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

References bibliographiques

- 1 - B. J. F. Hudson, M. Ghovami, Phospholipids as antioxidant synergists for tocopherols in the autoxidation of edible oils. *Lebensm. Wiss. Technology*, 17, 191-194 (1984)
- 2- BERRIM HAMZA, 2012/2013. Analyse et Contrôle de la Qualité: Mise en valeur des huiles de soja, Mémoire Master Académique
- 3- Boki M. Kubo. N Kawasaki. H. Mon Adsorption Isotherms of Pigments from Alkali-Refined Vegetable Oils with Clay Minerals. *J. Am Oil Chem. Soc* 69 (1992) 372-378
- 4- Ch. Henri et Ch. Jean-Claude. Graisses et huiles. In : Introduction à la biochimie et à la Technologie des aliments. Tome 2. 7^{ème} édition. Ed. Lavoisier, Paris, (1977.79)
- 5- Conseil Oléicole International (COI, 2013) - Estimations pour 2013/14, market newsletter no 76 – October 2013, P 6
- 6- Denise J. Manuel des corps gras, le raffinage des corps gras, édition des beffrois. Ed. Technique et documentation. Lavoisier. Paris, 2 (1982) 795
- 7- Document de l'usine.
- 8- Dilmi-Bouras AK. (2004). Lipides. In Biochimie alimentaire. Ed: Office des Publications Universitaires, Alger, PP 35-106
- 9- E. Psomiadou, M. Tsimidou, Stability of virgin olive oil. 1- Autoxidation studies. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 716-721, (2002)
- 8- F. ANNABI-BERGA Y A, « Organisation de molécules polaires adsorbées par La montmorillonite », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (1978).
- 9- F. Poisson et L. Nacre. Corps gras alimentaires, aspects chimiques, biochimique et Nutritionnels. In lipides et corps gras alimentaires. Ed. Tec et Doc, Lavoisier, (2003).
- 10- J.P. Helme. Soybean oil refining. Ed. ASA. USA. Paris, (1984) 37
- Une perte de l'huile par entraînement dans les pâtes de neutralisation, dans les eaux de lavage et dans les terres décolorantes [5].
- 11- J.F. Platon. Raffinage de l'huile de soja, American Soybean Association U.S.A, (1988)
- 12- J. F. Hudson, M. Ghovami, Phospholipids as antioxidant synergists for tocopherols in the autoxidation of edible oils. *Lebensm. Wiss. Technology*, 17, 191-194 (1984)
- 13- Halouane Sabiha. 2016. Université de Bejaia. Production de huile de soja et ses analyse physico-chimique. 715 Nuisances- Réglementation, I.P.E. p 132, éd- Lavoisier, Paris (1974)
- 14L. FAUR, Rev. Fr. Corps Gras, n06, 270 (1989).
- 15 J.P. EMANGEARD, D. MARCHAND, Rev. Fr. Corps Gras, nOUII2 (1991)

16 Seladji W., Mémoire d'ingénieur, décoloration d'une huile végétale de colza par différentes terres activées, Université de Tlemcen, Octobre (2004).

17- R. François. Les industries des corps gras, biochimie, extraction, raffinage, nuisances et Réglementations. Ed.: Tec et Doc. Lavoisier, Paris, (1974) 36-51

18-Ryan D. et Robards K. (1998). Phenolics compounds in olives. Analyst, 123:41-44.

19-Tsimidou M Z, Georgiou A, Koidis A and Boskou D. (2005). Loss of stability of "veiled" (cloudy) virgin olive oils in storage. J.Food Chemistry. Vol.93- Issue 3, p: 377 - 383

20- Wolf.p, Manuel des corps gras, Ed. Lavoisier, Paris (1992).

<http://www.chups.jussieu>