

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA –



Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Sciences Alimentaires
Spécialité : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire

Mémoire de Fin d'études
Pour L'obtention du Diplôme de
Master

**Les Moyens Techniques pour Préserver les Tocophérols
au cours de Raffinage de l'Huile de Soja**

Réaliser par :

HAMOUR Lamia

HASSANI Kahina

Jury d'évaluation :

Président du jury : Mme HAMRI

Professeur

Encadreur du jury : Mme GUERFI

MCA

Examineur : Mme FELLA.S

MCB

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Mon remerciement s'adresse en premier lieu à ALLAH

*Le tout puissant pour la volante, la santé et la patience qu'il m'a
donné durant ces longues années.*

*Pour cette occasion, je tente à exprimer nos plus
vifs remerciements à tous ceux qui nous ont aidé de loin ou de près à la
réalisation et à la mise au point de ce travail, en particulier :*

La promotrice : F.HAMITRI

*Nous remercions également les membres de jury qui nous font l'honneur
en acceptant d'examiner et de juger notre travail.*

Et l'équipe de l'entreprise LABELLE

Ainsi que le département génie des procédés.

Sans oublier madame TAOUZINET LAMIA.

*A tous ceux qui nous ont apporté l'aide et l'assistance durant notre
travail, et notre formation tout au long du cycle. Et par-delà de tous
mes remerciements, un grand merci à ma famille pour son soutien.*

Avec l'expression de nôtres gratitude.

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédier

Ce modeste travail à :

À mes très chers parents, un petit témoignage de reconnaissance pour toutes les souffrances qu'ils ont eu à supporter pour mon bien être.

Qu'ALLAH les protèges.

À mes chères sœurs : Souad, Tiziri, Sarah

À toute ma famille

À mon fiancé B. Mouradet à toute sa famille

À tous ceux qui me sont chers et proches

À toute personne m'ayant encouragé ou aidé tout au long de mes études.

H. Lamia

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédier

Ce modeste travail à :

À mes parents, un minime témoignage de ma reconnaissance pour les souffrances qu'ils ont eu à supporter pour mon bien être.

Qu'ALLAH les protèges.

*À ma chère sœur: **Kenza***

*À mon frère : **KhirEdine***

*À mon fiancé **S.LEYSE** et à toute sa famille*

À tous ceux qui me sont chers et proches

À toute personne m'ayant encouragé ou aidé au long de mes études.

H. Kahina

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction.....1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les huiles végétales.....2

I.1 Définition des huiles végétales2

I.2 Les huiles alimentaires2

I.3 Composition des huiles végétales3

I.3.1 Composition majeurs.....4

I.3.1.1 Triglycérides4

I.3.1.2 Acides gras 4

I.3.2 Constituants mineurs4

I.3.2.1 Phospholipides (composés phosphorés)4

I.3.2.2 Les insaponifiables [constituants non glycéridiques]5

I.4 Huile de soja5

I.4.1 Valeur nutritionnelle de l'huile de soja6

I.4.2 Procédé d'obtention d'huile brute6

I.4.2.1 Extraction de l'huile par pression (extraction physique)7

• Aplatissage7

• Pressage à froid.....7

• Cuisson7

• Le pressage à chaud7

I.4.2.2 Extraction par solvant (extraction chimique)8

I.4.3 Raffinage huile de soja8

I.4.3.1 Définition de raffinage.....9

I.4.3.2 Les étapes de raffinage :	9
I.4.3.2.1 Démucilagination ou dégommege	9
I.4.3.2.2 Neutralisation	9
• Séchage	10
I.4.3.2.3 Décoloration	10
I.4.3.2.4 Désodorisation	10
I.5 Qualité des huiles alimentaires	11
I.5.1 Les facteurs influençant la qualité d'une huile	12
Chapitre II : Les antioxydants	13
II.1 Oxydation	13
II.1.1 Les mécanismes de l'oxydation	13
II.1.1.1 Initiation	13
II.1.1.2 Propagation	14
II.1.1.3 Terminaison arrêt	14
II.1.2 Les facteurs favorisant l'oxydation ou le rancissement sont	14
II.2 Antioxydant	14
II.2.1 Définition	14
II.2.2 Mécanisme d'action des antioxydants	15
II.2.2.1 Antioxydants primaires	15
II.2.2.2 Antioxydants secondaires	15
II.2.3 Origine des antioxydants	15
II.2.3.1 Antioxydants synthétiques	15
II.2.3.2 Antioxydants naturels	15
II.3 Tocophérol	16
II.3.1 Structure chimique	16
II.3.3 Mécanismes d'actions des antioxydants	17

Partie pratique

Chapitre I : Matériel et méthodes.....	18
I.1 Méthode d'analyse	18
I.1.1 Acidité	18
I.1.2 Indice de peroxyde	19
I.1.3 Détermination du coefficient d'extinction E_{232} et E_{270} :.....	20
I.1.4 Indice de saponification	20
I.1.5 Dosage des pigments colorés :.....	21
I.1.6 Détermination de la couleur :.....	22
I.1.7 Humidité	23
I.1.8 Analyses par spectroscopie Infrarouge.....	23
I.1.9 Détermination des tocophérols par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) :.....	24
❖ Préparation des solutions étalons	24
❖ Préparation des solutions d'essais.....	24
Chapitre II : Résultats et discussion	25
II.1 Caractérisation de l'huile brute :.....	25
II.2 Effet de H_3PO_4 sur les paramètres physicochimiques	26
II.2.1 L'acidité :.....	26
II.2.2 L'indice de peroxyde et rapport E_{232}/E_{270}	26
II.2.3 L'indice de saponification:	27
II.2.4 L'humidité :	28
II.2.5 La couleur et les pigments	29
II.2.6 Analyse spectrale :	29
II.2.7 Quantification de taux de tocophérol dans l'huile de soja :	32
Conclusion	33
Références.....	33

Liste des figures

Figure 1: Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés	3
Figure 2 : Structure d'un glycérol et d'un triglycéride	4
Figure 3: Structure d'un phospholipide	5
Figure 4: Composition de la graine de soj	6
Figure 5: Schéma du procédé général de l'extraction de l'huile brute.	7
Figure 6: Structure des tocophérols et des tocotriénols.	16
Figure 7: Résultats d'analyse d'indice de saponification.	27
Figure 8: Résultats d'analyse d'humidité d'huile dégommée.	28
Figure 9: Superposition des spectres des échantillons analysés.	31
Figure 10: Schéma des spectres obtenus des 3 échantillons huile dégommé.	31
Figure 11: Courbe d'étalonnage.	32

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition en acide gras de l'huile de soja.	6
Tableau 2: Opérations élémentaires du raffinage et leurs effets sur les constituants mineurs et les contaminants	11
Tableau 3: Différentes formes de tocophérol.....	16
Tableau 4: Caractéristiques physico-chimique de l'huile brute (soja)	25
Tableau 5: Résultats physico-chimique de l'huile dégommé	26
Tableau 6: Résultat des analyses de l'humidité d'huile dégommée.....	28
Tableau 7: Résultat des analyses de la couleur et les pigments d'huile dégommée	29
Tableau 8: Principaux pics caractéristique des spectres des échantillons analysés.	30
Tableau 9: Résultats de tocophérols par l'HPLC.	32

Liste des abréviations

A% : Acidité en pourcentage.

AG : Acide gras.

AGS : Acide gras saturé.

AGI : Acide gras insaturé.

AGMI : Acide gras mono insaturé.

AGPI : Acide gras polyinsaturé.

AGL : Acide gras libre.

BHA : Butyl-Hydroxy-Anisole.

BHT : Butyl-Hydroxy-Toluène.

TBHQ : hydro-quinone tertiaire.

COGB : Corps gras de Bejaia.

CG : Corpsgras.

FAO : Food and agriculture organisation

H : Huile.

HPLC : Chromatographie à haute performance en phase liquide.

H₃PO₄ : Acide phosphorique.

IP : Indice de peroxyde.

IS : Indice de saponification.

IR : Infrarouge.

ISO : International standard organisation.

MG : Matière grasse.

Introduction

Introduction

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans notre alimentation, elles représentent un vaste ensemble très varié de corps gras d'origine, de composition, de qualité et de goûts différents. Celles-ci sont présentées selon leurs caractéristiques physico-chimiques, leur mode de fabrication, leur composition en acides gras et en vitamine (1) .

A l'état naturel, elles sont accompagnées d'antioxydants tels que les pigments caroténoïdes, les tocophérols « vitamine E » et les composés phénoliques (3) qui permettent de préserver leur qualité et de minimiser l'accumulation des composés indésirables (4) comme les phospholipides et pigments colorés... dont l'élimination est indispensable pour obtenir un produit fini répondant aux normes en vigueur (2) .

Et pour améliorer la qualité de l'huile et garantir sa consommation, les huiles brutes doivent subir un raffinage (5).

Parmi ces huiles végétales, l'huile de soja vient en première position mondiale, tant en termes de production que de consommation. L'Algérie consomme annuellement 20 tonnes de soja, dont 10 sont importées d'Italie et 10 autres collectées chez les agriculteurs qui font des essais dans la culture de cette légumineuse. Huile de soja contient essentiellement les lipides, les insaponifiables et les phosphatides (mucilages). Ces derniers ont une influence néfaste sur la qualité de l'huile. Leur élimination se fait par une opération appelée démuléination (dégommage) qui constitue la première étape du raffinage des huiles (6). La qualité de l'huile dépend essentiellement de sa composition chimique et suivant les conditions de fabrication ou de conservation et malheureusement, la plupart de ces huiles sont instables en raison de leur susceptibilité d'altérations lipidiques. Tel que l'oxydation qui peut se produire sur les acides gras insaturés (7)(8), plus ou moins importantes pouvant porter préjudice à sa qualité organoleptique et nutritionnelle.

Il est donc nécessaire que l'industriel doit préserver certains composés antioxydants tel que les tocophérols (vitamine E) en utilisant quelque moyens techniques au cours du processus du raffinage avec des concentrations différentes de H_3PO_4 (4).

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif de cette étude, qui consiste à maintenir les conditions efficaces du raffinage et suivre la variabilité des tocophérols au cours du raffinage tout en focalisant sur leur quantification et leur effet sur la qualité de l'huile raffinée.

Partie Théorique

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les huiles végétales.

I.1 Définition des huiles végétales

Les huiles sont des composantes des AG avec des structures chimiques différentes les unes des autres ; elles sont composées principalement des TG (3AG), soit les AGS, soit les AGI (AGMI et AGPI)(11).

Les huiles sont liquides à températures ordinaire et insoluble dans l'eau. Les CG culinaires que l'on appelle huiles sont d'origine végétales, extraits soit de graines (tournesol, arachide, colza, soja, sésame, coton), de fruits (olive, cornouille, noix) et de racines (souches : rhizomes de plantes aquatique comestible)(12).

Les huiles majoritairement trouvées dans le commerce sont des huiles raffinées, plus stables, et sans arrière-goût végétal car les mucilages, les lécithines et d'autres composés végétaux indésirables ont été éliminés lors du raffinage. Plus une huile contient des AGPI, plus elle nécessite des précautions pour sa conservation.

I.2 Huiles alimentaires

Les huiles végétales sont largement utilisées en alimentaire, elles sont connues depuis longtemps par leurs rôles nutritionnels et comme source d'énergie .L'importance nutritionnelle de ces huiles est surtout liée à leur richesse en AGIP (11).

Différents types d'huiles alimentaires sont :

➤ **Huiles vierges**

Elles sont soit issues d'un seul fruit ou graine (mono-fruits ou mono-graines), comme est le cas de : olive, noix, noisette, amande, pistache, pignon, colza, grille, tournesol, etc.

Est une huile obtenue à partir des matières premières d'une qualité particulière par des moyens mécaniques (par exemple, pression à froid, centrifugation)(13).

➤ **Huiles raffinées**

Les graines : colza, tournesol, soja, maïs, arachide.

Combinées : mélange de différentes huiles végétales.

Est une huile obtenue par pression et/ou extraction au moyen de solvants, suivie soit d'un raffinage alcalin puis d'une décoloration et d'une désodorisation éventuelle, soit d'un raffinage physique (13).

I.3 Composition des huiles végétales

Un corps gras (huile ou graisse) est composé d'une grande variété de constituants que (la figure 1) présente de façon panoramique ; les triglycérides sont très largement majoritaires (95-99 %) : ils sont composés de glycérol (3-5 %) et d'acides gras (90-95 %). D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractères polaire tels que les phospholipides (0,1-0,2 %) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glycéridique (0,1 à 3 %) principalement représentés par les stérols et les tocophérols et tocotriénols mais contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalène, des composés phénoliques, etc(14).

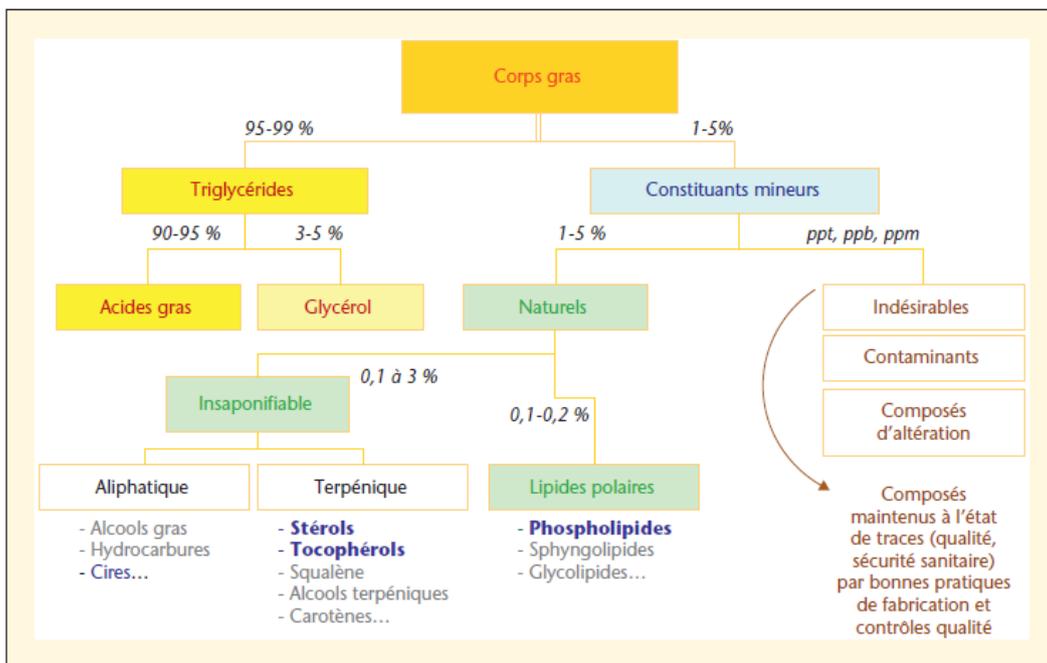


Figure 1: Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés (14)

I.3.1 Composition majeurs

I.3.1.1 Triglycérides

Les triglycérides sont très largement majoritaires « 95-99 » (15): .Ce sont des triples esters d'acides gras et de glycérol. Il s'agit de molécules très hydrophobes. Formés d'un glycérol qui est un triol, il pourra donc par estérification avec des acides gras donner des mono esters, des diester ou encore, des triesters (mono-, di- ou triglycérides) (Figure 2) (1).



Figure 2 : Structure d'un glycérol et d'un triglycéride (1).

I.3.1.2 Acides gras

Les AG sont des mono-carboxyliques, généralement à chaîne linéaire et à nombre pair d'atome de carbone. Ils peuvent être saturés ou insaturés (17):

- ✚ **Acides gras saturés (AGS) :** Ce sont des AG ayant des atomes de carbones totalement saturés en hydrogène de formule CH₃-(CH₂)_n-COOH, n allant de 2 à 20 rarement plus (18).
- ✚ **Acides gras insaturés (AGIS) :** Ils peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons, ils sont mono insaturés ou poly insaturés.

I.3.2 Constituants mineurs

I.3.2.1 Phospholipides (composés phosphorés)

Il s'agit de composés (figure3) constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en position une et deux par des acides gras et en trois par un phosphate qui peut être libre ou lié à un groupement aminé ou un sucre (19).

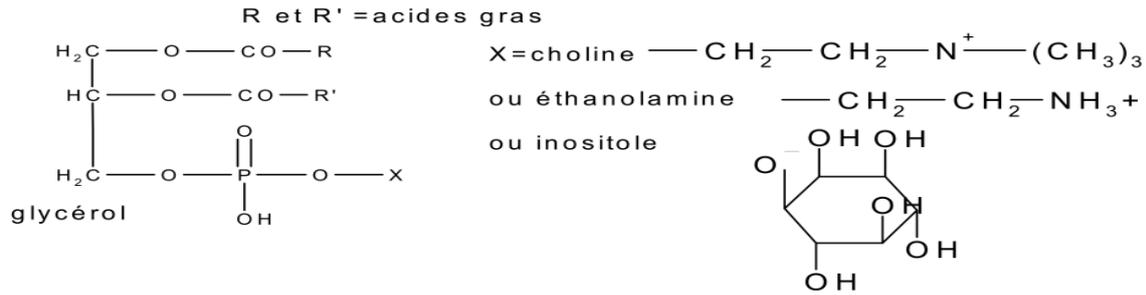


Figure 3: Structure d'un phospholipide (20).

I.3.2.2 Insaponifiables [constituants non glycéridiques]

La fraction insaponifiable représente en général 0,2 à 2% des corps gras. Elle est constituée d'un ensemble de familles de composés chimiques (hydrocarbures, tocophérols, tocotriénols, phytostéroïdes, composés phénoliques,) mais aussi de pigments comme les caroténoïdes qui peuvent avoir un pouvoir antioxydant. Ces composés ont plusieurs rôles, certains peuvent être responsables de la couleur, de l'odeur de l'huile, avoir une activité vitaminique, d'autres peuvent intervenir dans la conservation des huiles(21).

I.4 Huile de soja

Le soja constitue la principale graine oléagineuse produite dans le monde, en raison de ses caractéristiques agronomiques et de ses particularités nutritionnelles grâce à ses protéines de haute qualité ainsi que pour la valeur de son huile comestible(29). La teneur en huile de la graine de soja est relativement faible (20,5 %) par rapport à d'autres oléagineux, bien que l'huile de soja soit l'une des plus produites au monde.

La graine de soja, en comparaison avec les autres graines huileuses, est parmi les plus riches en acides gras poly insaturés (63,6% par rapport au pourcentage des acides gras totaux) et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique. Sa teneur est très variable en fonction de la variété, des conditions de cultures et de la fraction de la graine(31), elle contient aussi des tocophérols, des caroténoïdes (32) et des minéraux tels que le potassium, le magnésium et le calcium, ainsi que des oligoéléments tels que le Fer, le Zinc et le Cuivre (33).

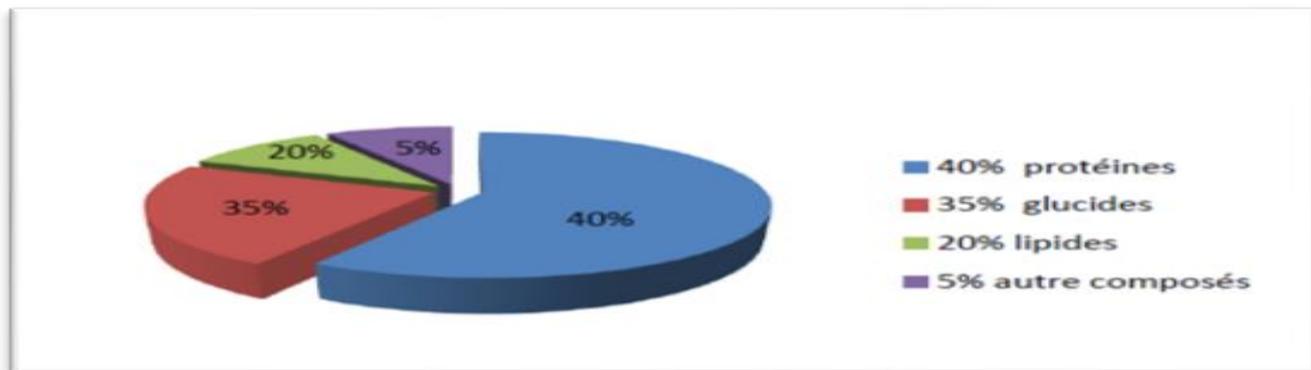


Figure 4: Composition de la graine de soja (31)

Tableau 1 : Composition en acide gras de l'huile de soja (35).

Acide gras	symbole	Acides gras %
Acide palmitique	(C16 :0)	8-13.5
Acide palmitoléique	(C16 :1)	0-0.2
Acide palmitoléique	(C18 :0)	2-5.4
Acide oléique	(C18 :1)	17-30
Acide oléique	(C18 :2)	48-59
Acide linoléique	(C18 :3)	4.5-11

I.4.1 Valeur nutritionnelle de l'huile de soja

- ✚ L'huile de soja est une huile 100 % végétale, riche en acides gras essentiels et pauvre en cholestérol.
- ✚ une huile de table excellente par sa teneur en acide linoléique qui la rend fragile à la chaleur.
- ✚ 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 (14).

I.4.2 Procédé d'obtention d'huile brute

L'huile brute désigne l'huile non raffinée, mais cela ne signifie pas qu'elle ne subit aucun traitement chimique. Elle peut être obtenue selon deux procédés, l'un physique (la pression), et l'autre chimique (l'extraction par solvant) (36).

I.4.2.1 Extraction de l'huile par pression (extraction physique)

La première étape de l'extraction proprement dite consiste à nettoyer et à décortiquer la graine oléagineuse. Puis à broyages qui transforme la substance en pâte qui subira alors une extraction mécanique par pressage à froid ou à chaud(36).

Le procédé d'extraction de l'huile brute est résumé dans la figure suivante(19) :

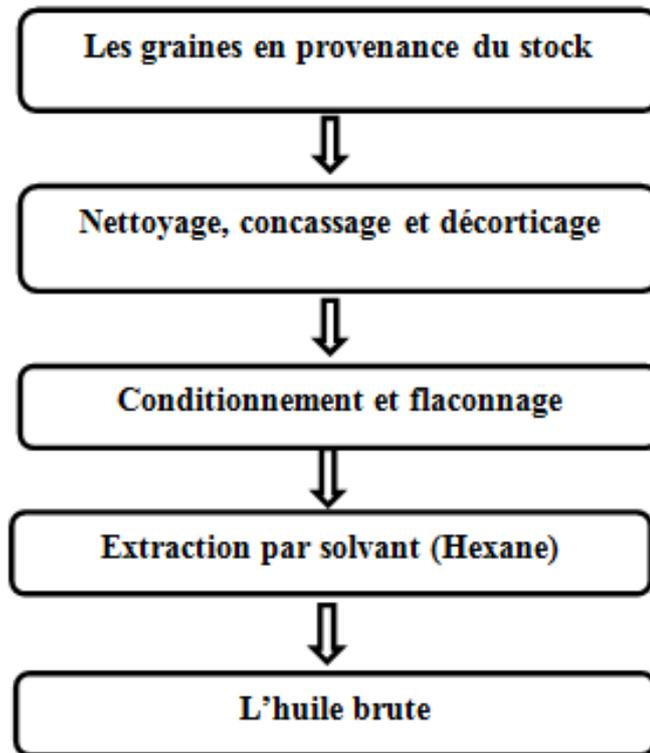


Figure 5: Schéma du procédé général de l'extraction de l'huile brute (37).

✚ Aplatissage

Les graines passent entre deux cylindres lisses et ressortent sous forme de «flacons» (38)

✚ Pressage à froid

Il s'effectue à l'aide de presses hydrauliques à une température maximale ($T 60^{\circ} C$)(38).

✚ Cuisson

Les flocons sont chauffés à une température de $80^{\circ} C$. Cette cuisson a pour but de faciliter l'extraction de l'huile des flacons au cours de la pression (36).

✚ Le pressage à chaud

Il s'effectue uniquement par le passage de la pâte dans des presses à une température (80° à $120^{\circ}C$). Les flacons séchés passent dans les presses (pression). L'huile s'écoule tandis que «

les écailles de presse » sont recueillies à la sortie. L'huile obtenue « l'huile de pression) est tamisée et séchée par pulvérisation sous vide pour conserver ses qualités au cours de stockage (37).

I.4.2.2 Extraction par solvant (extraction chimique)

Les écailles de presse contiennent 12 à 15 % d'huile. Elles sont appelées « tourteau gras » ou « ex peller ». La récupération de cette huile résiduelle contenue dans le tourteau se fait par extraction chimique. Les industries utilisent un solvant de qualité alimentaire (hexane), celui-ci est pulvérisé sur le tourteau qui se déplace à contre-courant sur un tapis au cours de ce déplacement, le solvant percole dans le tourteau puis est recyclé plusieurs fois. Il s'enrichit progressivement en l'huile tandis que le tourteau s'appauvrit en matières grasses. A la sortie de l'extracteur, le solvant qui se trouve d'une part de façon résiduelle dans le tourteau et d'autre part dans le miscella (mélange de solvant et de l'huile), doit être récupéré (30).

✚ Distillation du miscella

Elle permet de récupérer une huile pure dite (l'huile d'extraction), elle consiste en une succession de chauffage sous vide suivie de condensation pour séparer les deux fluides. L'huile brute d'extraction est ensuite séchée par pulvérisation sous vide afin de conserver ses qualités.(36).

✚ Désolvantisation

Elle se fait à la vapeur dans une tour à étages appelée «désolvantateur». Le tourteau en grande partie déshuilé il reste environs 2% de matière grasse et généralement mise sous forme de granules ou «pellets». Le solvant est récupéré pour être réutilisé de nouveau.(36).

I.4.3 Raffinage huile de soja

Les huiles brutes obtenues renferment un certain nombre d'impuretés indésirables, responsables du goût, de l'odeur désagréable, de leur mauvaise conservation et enfin d'une couleur peu agréable à l'œil donc peu commerciale.

La préparation d'une huile brute en vue de sa commercialisation en alimentation humaine nécessite une série d'opérations dénommées raffinage (39).

I.4.3.1 Définition de raffinage

Le raffinage c'est l'ensemble des opérations nécessaires pour passer de l'huile brute en huile alimentaire de qualité et de caractéristiques bien déterminées. Les huiles brutes obtenues renferment un certain nombre d'impuretés indésirables, responsables du goût, de l'odeur désagréable, de leur mauvaise conservation et enfin d'une couleur peu agréable à l'œil donc peu commerciale. La préparation d'une huile brute en vue de sa commercialisation en alimentation humaine nécessite une série d'opérations dénommées raffinage(40).

I.4.3.2 Les étapes de raffinage :

Le raffinage de huile brute s'effectué en plusieurs étape qui sont résumé dans le tableau(2) :

I.4.3.2.1 Démucilagination ou dégomme

C'est la première étape du raffinage. Cette opération consiste à éliminer une faible quantité de produits dont l'ensemble est désigné sous le nom « mucilage » et comprend surtout des phospholipides (phosphatides)(30).

L'huile brute est portée à une température de 80°C avec de l'eau (2 à 3%) additionnée de l'acide phosphorique (0,1 à 0,3%). Les deux phases ainsi obtenues sont séparées par centrifugation.

I.4.3.2.2 Neutralisation

L'huile est portée à 80-90°C puis agitée avec la soude (NaOH). Les acides gras libres responsables de l'acidité et l'oxydabilité de l'huile, passent dans la phase aqueuse sous forme de savons, et sont éliminés lors de la centrifugation qui suit .D'autres impuretés (phospholipides résiduels, une partie des colorants) sont enlevées également avec la partie aqueuse alcaline.



AG libre Soude Savon Eau

La solution de la soude est ajoutée avec précaution pour ne pas exercer la saponification des triglycérides (saponification parasite). L'huile est ensuite lavée à l'eau pour éliminer les résidus d'alcali et de savon, puis déshydraté sous vide(2).

Lavage

Cette opération permet d'éliminer les savons résiduels et la soude en excès présents dans l'huile sortant de la centrifugeuse, ainsi que les traces de métaux et des phospholipides.

Le lavage est plus efficace lorsqu'il est effectué en deux stades, il est préférable d'utiliser de l'eau décalcifiée et la plus chaude possible à 90°C pour éviter l'encrassement des bols par dépôt de savon et phosphate de calcium(16).

Séchage

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

L'huile neutralisée sortant du lavage à une température de 90°C est séchée sous vide par pulvérisation dans une tour verticale (16).

I.4.3.2.3 Décoloration

La décoloration vise à éliminer ces pigments que la neutralisation n'a que très partiellement détruit, elle fait intervenir un phénomène physique d'adsorption sur la terre décolorante ou sur le charbon actif.

La terre est additionnée à l'huile, le mélange est chauffé à 90°C sous pression réduite après contact de quelques minutes, le mélange est séparé par filtration est réalisée par des filtres automatiques de type NIAGARA(17).

I.4.3.2.4 Désodorisation

Elle est destinée à éliminer les produits odorants présents dans les huiles brutes. La désodorisation consiste à envoyer un courant de vapeur sèche au travers de l'huile portée à environ 200°C et maintenue sous vide afin que les produits volatils comme aldéhydes, cétones responsables du goût et d'odeurs désagréables de l'huile soient entraînés par la vapeur, après désodorisation l'huile doit être refroidie (18).

A la fin de cette opération, on ajoute un antioxydant tel que l'acide citrique qui a le rôle de complexant des traces de métaux (18).

Tableau II: Les opérations élémentaires du raffinage et leurs effets sur les constituants mineurs et les contaminants (41).

Opération	Condition	Constituants éliminés
Démucilagination ou Dégommage	Traitement par l'eau à 70-80°C + H ₃ PO ₄ centrifugation.	« Mucilages », phospholipides, glycolipides, fraction protidique.
Neutralisation	Voie chimique : addition de la soude (NaOH). Voie physique : entraînement à la vapeur	Acides gras libres, phospholipides résiduels, composés de dégradation oxydatifs, gossypol, pesticides, pigments (partiellement), composés métalliques.
Décoloration	Adsorption des pigments sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ses substances.	Pigments caroténoïdes et chlorophylliens, savons, hydrocarbures, composés métalliques.
Désodorisation	L'injection de vapeur sèche dans l'huile maintenue sous vide à haute température (200-230 °C) pendant 90-180 mn ou (240-250 °C) pendant 30 mn.	Acides gras libres, composés volatils responsables de l'odeur et du goût, peroxydes et produits de dégradations, stérols, tocophérols réduits, résidus de pesticides.

I.5 Qualité des huiles alimentaires

La qualité des huiles alimentaire est caractérisée par leurs propriétés physiques, nutritionnelles, organoleptiques parmi les aspects qualitatifs d'une huile. Les plus importants sont sa composition et sa stabilité oxydative. Du fait de leur richesse en acides gras mono insaturés et /ou polyinsaturés, les huiles sont sujettes à des réactions chimiques telles que l'isomérisation et l'oxydation responsables d'odeurs et composés indésirables rendant l'huile impropre à la consommation (14). Elles peuvent aussi subir des dégradations par hydrolyse chimique et/ ou enzymatique, par polymérisation (dans le cas des huiles de friture) et plus rarement par isomérisation ou cyclisation (25).

I.5.1 Facteurs influençant la qualité d'une huile

La qualité d'une huile est favorable on introduisant les facteurs suivants :

- ✚ Présence des acides gras libres et la chlorophylle : Ces composés présents dans l'huile ont un effet promoteur de l'oxydation (14).
- ✚ Le degré d'insaturation des acides gras : Plus les huiles sont riches en acides gras insaturés, plus l'huile sera sensible à l'oxydation (22) ce qui peut limiter la durée de conservation de l'aliment (23).
- ✚ Les composés antioxydants : la présence des antioxydants « ex vitamine E appelée tocophérol » ralenti la vitesse d'oxydation (14).
- ✚ La présence de bêta-carotènes : En captant l'énergie lumineuse elle aide à protéger l'huile contre l'oxydation.
- ✚ L'exposition de l'huile à la lumière : Elle favorise la formation de radicaux libres, initiateurs de réactions radicalaires en chaîne.
- ✚ Présence de corps étrangers dans les récipients et particulièrement les métaux comme le fer et le cuivre.

Chapitre II : Antioxydants

II.1 Oxydation

C'est la principale altération des matières grasses. Elle résulte de l'action de l'oxygène sur les doubles liaisons des acides gras insaturés. La réaction est auto catalytique et nécessite des quantités infimes d'oxygène pour se déclencher(14).

L'oxydation des lipides se traduit par une perte de la valeur nutritionnelle des produits alimentaires et par la détérioration de leurs qualités sensorielles. L'oxydation rend non seulement la nourriture moins acceptable ou inacceptable par le consommateur, mais aussi, cause de grandes pertes économiques à l'industrie alimentaire.

L'oxydation a des conséquences sur les qualités alimentaires (20).

La perte en acides gras libres et insaturés, pose problème car certains ne peuvent être synthétisés par l'homme. Les plus importants sont les plus insaturés donc les plus fragiles. Il y a également des pertes en vitamines et en protéines.

Apparition de saveurs rances dues aux acides et aux cétones, ainsi qu'aux aldéhydes. Afin de prévenir cette dégradation, quelques facteurs sont à considérer :

- ✚ **Degrés d'insaturation** : plus il y a de doubles liaisons, plus la vitesse de dégradation des acides gras est grande.
- ✚ **Catalyseur** : La décomposition des lipides peut être significativement accélérée par la présence des métaux tels que le fer, le cuivre.
- ✚ **L'oxygène O₂** : Les industriels sont donc forcés de trouver des moyens de prévention contre ces dégradations. Les procédés de fabrication peuvent donc être précédés d'une ou plusieurs étapes de prétraitement des matières premières

II.1.1 Mécanismes de l'oxydation

Traditionnellement, l'oxydation est décrite en trois phases distinctes, mais pratiquement simultanées :

II.1.1.1 Initiation

Formations d'hydroperoxydes. L'oxygène n'oxyde pas directement les molécules.

Le mécanisme réactionnel initial peut être initié par la chaleur les UV ou les ions métalliques. De même, l'oxygène triplet, stable, peut être activé en oxygène singlet, réactif, par l'intermédiaire d'un photosensibilisateur.

La phase d'initiation aboutit donc à la formation d'espèces très réactives : **ROOH** et **R[•]**.

II.1.1.2 Propagation

Destruction des hydroperoxydes et apparition des composés responsables des goûts et odeur de rance. La liaison **O-O** dans un hydroperoxyde est faible et peut être facilement rompue. Les deux dernières réactions sont en boucles, ce qui explique que des traces d'ions métalliques suffisent à générer une grande quantité de radicaux libres. Les espèces radicalaires produites par les premières réactions sont hautement réactives et vont à leur tour arracher un hydrogène à une autre molécule ou réagir avec un oxygène triplet.

II.1.1.3 Terminaison arrêt

Apparition de nouvelles espèces moléculaires anarchiques. La chaîne de propagation peut s'arrêter par la formation de polymères ou au contact avec un autre radical. Les molécules créées n'ont plus de fonction biologique(8).

II.1.2 Facteurs favorisant l'oxydation ou le rancissement sont

Un phénomène purement chimique et spontané lorsque les AGI sont en présence d'oxygène atmosphérique, on parle du rancissement oxydatif, notons aussi que la lumière ou la température sont des facteurs accélérateurs mais ne sont pas des éléments nécessaires et suffisants pour déclencher des phénomènes d'oxydation. (36), et aussi la présence de certains métaux et les facteurs microbiologiques(14).

II.2 Antioxydant

II.2.1 Définition

Les antioxydants sont définis comme toute substance qui, lorsqu'elle est présente à faible concentration par rapport à un substrat oxydable, retarde ou empêche de façon significative l'oxydation de ce substrat.

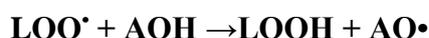
Les antioxydants sont largement présents dans nos aliments, soit sous forme naturelle, soit sous forme d'additifs utilisés dans l'industrie agroalimentaire(38).

II.2.2 Mécanisme d'action des antioxydants

Il y a deux options pour retarder la réaction d'oxydation: Soit intercepter les radicaux libres responsables de la réaction en chaîne (antioxydants primaires) ou alors éviter la décomposition des hydroperoxydes dans les radicaux libres (antioxydants secondaires)(37).

II.2.2.1 Antioxydants primaires

Également appelés anti radicalaires, sont des molécules capables de bloquer les radicaux lipidiques $L\cdot$, $LO\cdot$ et $LOO\cdot$ par transfert d'un hydrogène, l'antioxydant devient alors lui-même porteur d'un radical mais à la différence des radicaux lipidiques, il est peu réactif, ce qui stoppe la propagation radicalaire(42).



II.2.2.2 Antioxydants secondaires

Ils agissent par des mécanismes indirects tels que la chélation des ions métalliques ou la réduction d'oxygène. On les appelle aussi antioxydants préventifs car ils viennent compléter les moyens de prévention de l'oxydation, ou encore synergique car ils sont souvent employés en combinaison avec les anti-radicalaires dont ils renforcent l'action(42).

II.2.3 Origine des antioxydants

II.2.3.1 Antioxydants synthétiques

Afin de préserver la couleur de l'huile végétale et éviter la destruction des oligoéléments ; l'ajout des antioxydants est nécessaire. Les types synthétiques, les plus souvent utilisés en l'industrie des corps gras sont hydroxyanisolebutylé (BHA), hydroxytoluènebutylé (BHT) et l'hydroquinone de tert-butyle (TBHQ)(43).

II.2.3.2 Antioxydants naturels

Les matières végétales contiennent de nombreux composés ayant une activité antioxydant. Plusieurs plantes ont été étudiées en tant que sources d'antioxydants naturels potentiellement sûrs pour l'industrie alimentaire; divers composés ont été isolés, dont beaucoup sont des polyphénols. Une large gamme de composés polyphénoliques végétaux de bas et de haut poids moléculaire présentant des propriétés antioxydantes a été étudiée et proposée pour la protection contre l'oxydation des lipides(44).

II.3 Tocophérol

Les tocophérols sont des composés minoritaires des lipides qui jouent un double rôle : ils disposent d'un pouvoir vitaminique important et possèdent également des propriétés antioxydantes en raison de leur contribution à la stabilité oxydative et à la qualité nutritionnelle (44).

II.3.1 Structure chimique

La vitamine E fait partie de la famille des tocophérols, nom proposé pour la première fois en 1936 par Evans et collaborateurs. Ce nom provient du grec tokos pour progéniture et pherein pour porter. Cette famille comprend 4 substances : l' α -tocophérol, qui est la vitamine E proprement dite, le β -tocophérol, le γ -tocophérol et le δ -tocophérol, (Figure 6) qui se distinguent entre elles par le nombre et la position des groupements méthyles fixés sur le noyau (45), (46). Ces composés ont, par ailleurs, beaucoup de similitudes structurales avec 4 autres molécules appartenant à la famille des tocotriénols : l' α -tocotriénol, le β -tocotriénol, le γ -tocotriénol et le δ -tocotriénol (47).

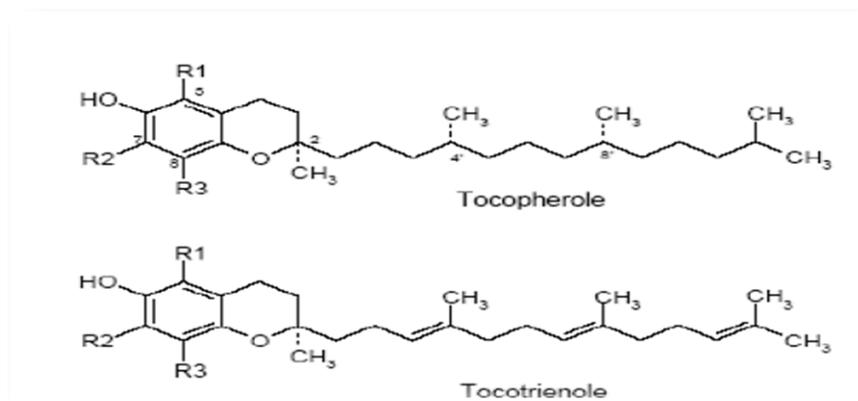


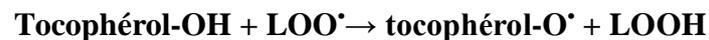
Figure 6: Structure des tocophérols et des tocotriénols. (42)

Tableau 2: les différentes formes de tocophérol.

	R ₁	R ₂	R ₃
l' α -tocophérol	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β -tocophérol	CH ₃	H	CH ₃
γ -tocophérol	H	CH ₃	CH ₃
δ -tocophérol	H	H	CH ₃

II.3.2 Mécanismes d'actions des antioxydants

Ce sont des antioxydants alimentaires, mais surtout leur rôle physiologique chez l'homme, comme protecteurs des structures membranaires et des lipoprotéines ou pour lutter contre le stress oxydant. Ils agissent soit comme donneur d'électrons, retardant les réactions d'oxydations, ou comme accepteurs d'électrons agissant sur l'oxygène singulet, inhibant ainsi l'oxydation induite par ce dernier, prévient l'apparition d'hydroperoxydes en piégeant les radicaux LOO• (44)(29). Ainsi, la vitamine E a la capacité de capter et de stabiliser (par résonance) l'électron célibataire des radicaux libres suivant la réaction :



La vitamine E est souvent utilisée comme conservateur alimentaire (SIN 306 à SIN 309) pour éviter le rancissement des aliments par les radicaux libres (48).

Les tocophérols protègent les acides gras polyinsaturés(AGPIS), contre l'oxydation naturelle. Une molécule de tocophérol peut protéger 103 à 106 molécules d'AGPIS. L'activité antioxydant des tocophérols repose principalement sur l'existence du système de réduction tocophérol-tocophérylquinone. En effet, une molécule de tocophérols peut réduire deux radicaux lipidiques en formant une molécule de l' α -tocopherolquinone, en revanche, deux radicaux tocophéryls peuvent s'associer entre eux pour former des dimères qui peuvent avoir des propriétés antioxydantes.(44).

Partie Pratique

Partie pratique

Chapitre I : Matériel et méthodes

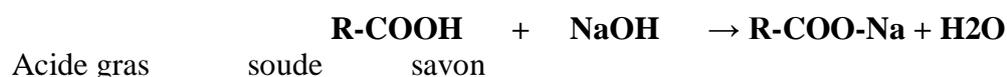
L'objectif de ce travail est d'étudier les moyens techniques pour préserver les tocophérols (vitamine E) au cours de raffinage de l'huile de soja. Lors de la première étape de raffinage (démucilagination) de l'huile brute. Ce suivi consiste en une série d'analyses effectuées au niveau du laboratoire de la raffinerie d'huile CO. G.B-LaBelle Bejaia.

I.1 Méthode d'analyse

I.1.1 Acidité (NE 1.2-43-85) :

+ **Définition** : c'est le pourcentage d'acide gras libres exprimés conventionnellement selon la matière du corps gras : en acide oléique.

+ **Principe** : consiste en une neutralisation des acides gras présents dans l'huile par une solution de soude (NaOH) en présence d'un indicateur coloré phénolphtaléine selon, la réaction suivante :



+ **Mode opératoire**: Dissoudre 10g d'huile avec 75ml d'alcool éthylique neutralisé en présence de phénolphthaléine, puis titrage de la solution avec NaOH de normalité 0.0365N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose.

+ Expression des résultats

Le taux d'acidité est déterminé selon la formule suivante:

$$\mathbf{A(\%) = (V.N.M) / 10.m}$$

Avec :

A% : Acidité exprimée en pourcentage

M:Masse molaire d'acide adapté pour l'expression utilisé (282 g/mol)

N:Normalité de NaOH (0,0365N)

V:Volume de NaOH nécessaire au titrage (ml)

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

I.1.2 Indice de peroxyde : (ISO 3960 quatrième édition 2007)

+ **Définition :** L'indice de peroxyde est la quantité d'oxygène actif, exprimé en milli équivalent, contenu dans un 1g de corps gras et oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. Sa détermination définit le degré d'oxydation de l'huile.

+ **Principe :** Repose sur le traitement d'une prise d'essai huile en solution d'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium (KI). Le titrage d'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré selon la réaction suivante :



+ **Mode opératoire:** Dissoudre 2g d'huile avec un mélange de 10ml chloroforme, 15 ml d'acide acétique et un titrage par une solution aqueuse avec l'ajout de 1 ml d'iodure de potassium (KI saturé) par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (0,002N) jusqu'à ce qu'elle soit transparente. Parallèlement, un essai à blanc (sans huile) a été effectué.

+ **Expression des résultats :** La valeur de l'indice de peroxyde a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{IP (még g O}_2\text{/kgMG)} = \text{N} \cdot (\text{V}_1 - \text{V}_2) \cdot 1000 / \text{P}$$

Avec,

IP: Indice de peroxyde en mgO_2/Kg

N: Normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0,002 N).

V₁: Volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le titrage (ml)

V₀: Volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai à blanc (ml)

P: Poids de la prise d'essai (g).

I.1.3 Détermination du coefficient d'extinction E_{232} et E_{270} :

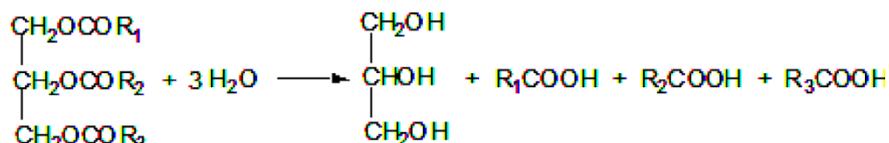
Détermination du coefficient d'extinction E_{232} et E_{270} : Pour la détermination du coefficient d'extinction, On pèse exactement 0.1 gramme de l'échantillon ainsi préparé dans une fiole jaugée de 9 millilitres de cyclo hexane de pétrole et homogénéiser. La solution obtenue doit être parfaitement limpide, homogène et exempt d'impuretés en suspension. Au cas où la solution présenterait une opalescence ou un trouble, on filtre rapidement sur papier. Ensuite, on remplit une cuve avec la solution obtenue et on passe à la mesure des extinctions, en utilisant comme référence le solvant employé, aux longueurs d'ondes comprises entre 232 nm et 270 nm.

Elle correspond à l'absorption maximale des systèmes diénique et triénique conjugué qui résultent de la décomposition de l'huile. Les hydro peroxydes absorbent à 232 nm alors que les produits d'oxydation absorbent à 270 nm.

I.1.4 Indice de saponification : (NE.1.2.49.19985)

+ **Définition** : L'indice de saponification est la quantité en milligramme (mg) d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour saponifier les acides gras libres présents dans un (1) gramme de corps gras.

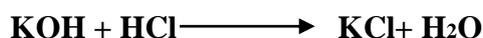
+ **Principe** : Le principe de la méthode repose sur l'ébullition de l'huile à analyser avec un volume précis et en excès de la solution standard de KOH selon les réactions suivantes :



Les acides gras libérés réagissent avec le KOH :



L'excès de KOH est titré par une solution titrée de HCl :



+ **Mode opératoire** : On pèse 2g d'huile à analyser que l'on introduit dans le ballon à colle rode puis en ajoute 25 ml de solution KOH dans l'éthanol à 0.5N avec trois pierres

pense, on porte le mélange à l'ébullition dans un chouffe ballon surmonter d'un réfrigérant à reflux pendant une heure.

Après refroidissement on récupère le mélange on ajoute quelque gouttes de l'indicateur coloré (phénolphtaléine) on titrer la solution avec l'acide chlorhydrique HCL à 0.5N jusqu'à la disparition de la couleur rose et réapparition de la couleur initiale du mélange (transparente), on noter la chute de volume de HCL.

✚ **Expression des résultats :** L'indice de saponification est donné par la fomule établie ci-dessous :

$$IS=(V_0-V).N.M)/P$$

Ou :

V₀: volume en ml de HCL utilisé pour l'essai à blanc.

V : volume en ml de HCL utilisé pour l'échantillon à analyser.

P : prise d'essai en gramme.

N : la normalité de l'acide chlorhydrique HCL 0.5N.

I.1.5 Dosage des pigments colorés :

✚ **Principe :** Il est basé sur la mesure de l'absorbance de ces pigments dans le visible (à 470nm pour les caroténoïdes et à 670nm pour les chlorophylles).

➤ Chlorophylle :

▪ Mode opératoire :

Une quantité de 7.5g d'huile est introduite dans une fiole de 25ml qui est ajutée avec du cyclohexane jusqu'à trait de jauge, puis agiter pendant 10 minutes. Une lecture spectrophotométrique est mesurée a une longueur d'onde de 670nm qui correspond à la longueur d'onde a fraction chlorophyllienne absorbe au maximum.

▪ Expression des résultats :

La teneur en chlorophylle est déterminée comme suit :

$$\text{Teneur en chlorophylle a (mg/kg)} = A_{670} \times 10^6 / 613 \times 100 \times d$$

A : l'absorbance à la longueur d'onde 670nm.

630 : extinction spécifique de chlorophylle.

d : largeur de la cuve (1cm)

➤ **β – carotène :**

La même opération est répétée pour le dosage en β – carotène.

• **Expression des résultats :**

La teneur en β – carotène est déterminée comme suit :

$$\text{Teneur en } \beta \text{ – carotène : } a \text{ (mg/kg)} = A_{455} \times 10^6 / 2590 \times 100 \times d$$

A : l'absorbance à la longueur d'onde 455nm.

2590 : extinction spécifique de β – carotène.

I.1.6 Détermination de la couleur :

✚ **Principe :** Consiste à comparer la couleur de la lumière transmise à travers une certaine couche d'huile à la couleur de la lumière provenant toujours de la même source transmise à travers des lames colorées standardisées (NE 1.2-364-1989).

✚ **Mode opératoire :** Verser notre échantillon dans la cellule en verre d'un cinq pouces qu'on place dans l'appareil LOVIBOND, la couleur de l'échantillon est déterminée par une comparaison avec les lames de couleur standard.

✚ **Expression des résultats**

La couleur de l'huile est obtenue par : **J/R /B**

Où :

J : la valeur de la couleur jaune.

R : la valeur de la couleur rouge.

B : la valeur de la couleur bleue. Dans le cas de l'huile de soja, B=0.

I.1.7 Humidité :(NA272/1990)

✚ **Principe** : Il s'agit de la détermination du poids d'une prise d'essai après séchage à l'étuve et toute différence du poids indique la présence d'eau ou de matière volatile.

✚ **Mode d'opérateur** : après la pesée à vide et on note son poids P1 et on verse 20g d'huile tout en notant le poids de cette huile P2.

On met cet échantillon dans une étuve réglée à une température de 103°C pendant 1 à 2 heures. On prend l'échantillon de l'étuve et on le met dans un dessiccateur pour empêcher la reconstitution de l'humidité de nouveau.

On pèse donc le poids de l'échantillon P3, et on remet dans l'étuve à chaque fois jusqu'à ce que le poids P3 soit stable.

✚ **Expression des résultats** : La formule exprimant l'humidité est :

$$\text{Humidité} = \frac{(P1 + P2 - P3) \times 100}{P2}$$

P1 : Poids de bécher à vide.

P2 : Poids de l'huile à sécher.

P3 : Poids de l'échantillon après séchage.

I.1.8 Analyses par spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) permet d'identifier la présence de groupements chimiques spécifiques. Les liaisons entre atomes vibrent selon une fréquence spécifique qui dépend de la masse des atomes engagés et de la rigidité relative de la liaison. Ces liaisons absorbent des ondes infrarouges d'énergie spécifique selon la fréquence de leur vibration.

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet d'identifier les plages de fréquence d'absorption des infrarouges d'un échantillon et de déterminer par la suite les groupements fonctionnels (49).

✚ **Principe** : Cette méthode est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge (Nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}). Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface.

I.1.9 Détermination des tocophérols par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) :

Le principe de la manipulation consiste à dissoudre une prise d'essai de 2g d'huile dans l'hexane. La préparation des tocophérols se fait. A partir de cette solution, par HPLC mais l'identification est réalisé par un spectromètre UV (l'absorbance s'effectue à 292 nm)

Les différentes étapes caractérisant cette analyse peuvent être résumées comme suit :

❖ *Préparation des solutions étalons*

La préparation d'une solution standard mère (alpha-tocophérol) en faisant dissoudre 1µl de l'étalon dans 10 ml d'hexane. En partant de la solution mère, des solutions standard de travail ont été préparé.

Après cette préparation l'absorbance de la solution standard de travail doit être déterminée à la longueur d'onde de 292 nm.

❖ *Préparation des solutions d'essais*

Les solutions d'essais sont préparées en dissolvant (méthanol et acetonitrile) 2g d'huile dans 8ml d'hexane. Une fois réalisé, un volume de 20 µl sera prélevé de la solution puis injecté dans l'HPLC.

L'analyse s'effectue selon les conditions opératoires suivant :

- La colonne en acier de longueur de 25 cm.
- Débit : 0.8 ml/min.
- Longueur d'onde : 292 nm.
- Quantité injecté : 20 µl.
- Détecteur : UV visible.
- Intégration se fait par logiciel BREEZE.

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1 Caractérisation de l'huile brute :

Les résultats des caractéristiques physico-chimiques de l'huile brute qui sont représentés dans le tableau ci-dessous (tableau 4).

Tableau 3: Les caractéristiques physico-chimique de l'huile brute (soja)

des caractéristiques		Huile brute	Norme de l'entreprise
Acidité %		0.88	<1.5
Indice de peroxyde(Meq O ₂ /Kg)		3.8	8-10
Indice de saponification		196.35	191-192
Humidité%		0.57	1%
La couleur	Jaune	70	70
	Rouge	1.9	<3.5
Chlorophylle (ppm)		2.7	2-4
β-carotène (ppm)		9.03	140

➤ **L'acidité :**

L'acidité de l'huile brute de soja est de 0.88% ce qui confirme que l'huile n'a pas subi une hydrolyse qui donne naissance aux acides gras libres.

➤ **Indice de peroxyde :**

Le teneur des peroxydes dans l'huile brute est de 3.8Meq O₂/Kg, cette teneur est largement inférieur à la norme fixé par l'entreprise qui est (8-10 Meq O₂/Kg).

➤ **La couleur :**

La couleur de l'huile brute est conforme à la norme interne de l'entreprise, que ce soit pour le rouge ou pour le jaune, qui dus à la présence des pigments colorés (chlorophylle, β -carotène). Et aussi nous remarquons qu'il ya des petites quantités d'humidité (0,57%) qui seront éliminées au cours du raffinage.

Selon les résultats de l'analyse effectuée sur les huiles brutes (soja), nous constatons que l'ensemble des résultats obtenus sont conformes aux normes de l'entreprise.

II.2 Effet de H_3PO_4 sur les paramètres physicochimiques :

On a utilisé H_3PO_4 avec des trois doses différents (a, b, c) comme un moyen pour étudier leur efficacité sur la présentation des tocophérols au cours de la première étape du raffinage (démucilagination), qui sont présenter dans le tableau ci-dessous (tableau 5) :

Tableau 4: les résultats physico-chimique de l'huile dégommé

Huile	Huile dégommé (a)	Huile dégommé (b)	Huile dégommé (c)
Acidité	1.15± 0.01	1.03± 0.01	1.3 ±0.01
Norme de l'entreprise	0.10%		
Indice de peroxyde	6.5± 0.1	6.6± 0.05	7.6 ±0.15
Rapport E_{232}/E_{270}	6.572±3.680	6.541±3.284	6.821±3.429

II.2.1 L'acidité :

D'après les résultats, on constate qu'il y a une augmentation de l'acidité il passe d'une 0.88% pour l'huile brute à 1.15%, 1.03% et 1.3% pour l'huile dégommée. Ces résultats sont supérieures aux normes s'explique à la présence d'acide phosphorique (solution H_3PO_4) qui est nécessaire à la réalisation de la démucilagination.

II.2.2 L'indice de peroxyde et rapport E_{232}/E_{270}

L'indice de peroxyde a augmentée au cours de dégommage, car sa valeur est supérieure par rapport à l'huile brute (3.8 meq d' O_2 /kg),

La détermination des absorbances au voisinage de 232 nm et au voisinage de 270 nm permet de détecter et d'évaluer les quantités des produits d'oxydations. Et nos résultats

indiquent que l'huile dégommée (a) a une valeur plus élevée (6.821nm) par rapport aux restes des huiles. Et la valeur plus faible est l'huile dégommée (b) à (6.541nm).

II.2.3 L'indice de saponification:

L'indice de saponification nous renseigne sur la masse moléculaire moyenne des AG entrant dans la composition des huiles. Il est inversement proportionnel à la longueur des chaînes des AG estérifiant le glycérol (51).

Les résultats de la détermination de l'indice saponification sont résumés dans la figure ci-dessous :

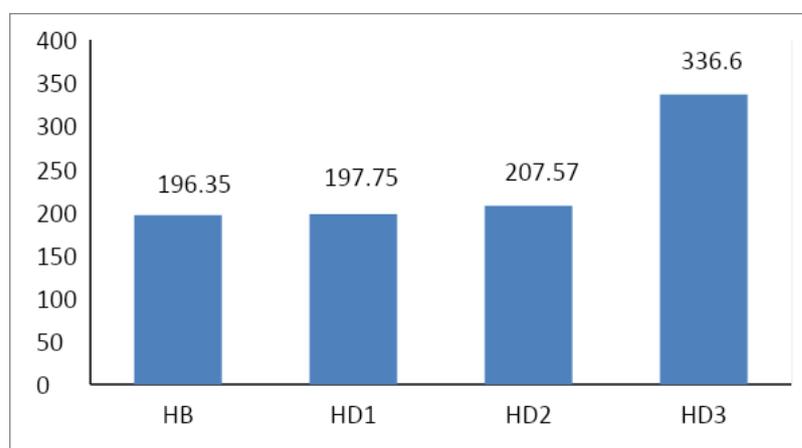


Figure 7: Les résultats d'analyse d'indice de saponification.

HB : Huile brute.

HD1 : Huile dégommé 1.

HD2 : Huile dégommé 2.

HD3 : Huile dégommé3.

D'après la figure on remarque que l'indice de saponification de l'huile dégommé a augmenté par rapport à l'huile brute qui est 196.35.

L'indice de saponification, nous renseigne sur la richesse d'huile en acides gras à chaînes longues pour un poids donné de triglycérides. La quantité de potasse nécessaire pour la saponification augmente donc avec la diminution de la longueur de chaîne des acides gras. Il est le reflet de l'inverse du poids moléculaire moyen des acides gras. Plus la masse molaire d'un lipide est basse, plus l'indice de saponification est, élevé (52) plus que les chaînes de carbones sont longues, moins il y a de KOH alcoolique qui se fixe.

II.2.4 L'humidité :

Dans le tableau est représenté les résultats obtenus pour l'humidité des huiles dégommées:

Tableau 5: résultat des analyses de l'humidité d'huile dégommée

Huile	Huile dégommé dose (a)	Huile dégommé dose (b)	Huile dégommé dose (c)
Humidité	0.96	1.17	0.76
Norme de l'entreprise	0.5-1%		

La présence d'humidité confirme qu'il y a une activité de l'eau (a_w) importante qui favorise l'hydrolyse des triglycérides(53).

Les résultats de la détermination de l'humidité sont résumés dans la figure ci-dessous :

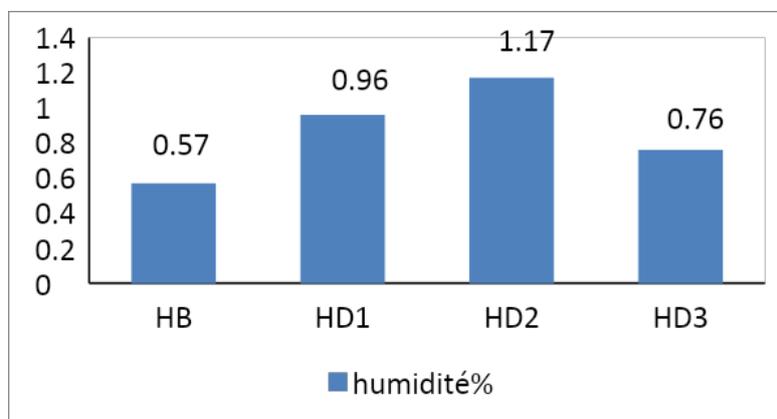


Figure 8: les résultats d'analyse d'humidité d'huile dégommée.

HB : Huile brute.

HD1 : Huile dégommé 1.

HD2 : Huile dégommé 2.

HD3 : Huile dégommé 3.

Le taux d'humidité de l'huile dégommée a augmenté par rapport à huile brute (0.57%) mais il reste conforme à la norme de l'entreprise (<0.5-1%) : dégommée (a) (0.96%) et huile

dégommée (c) (0.76%), par contre l'huile dégommé (a) est légèrement supérieure à la norme (1.17%).

II.2.5 La couleur et les pigments

Dans le tableau 7 sont représentés les résultats obtenus pour la détermination de la couleur et les pigments des huiles dégommées.

Tableau 6: résultat des analyses de la couleur et les pigments d'huile dégommée

Huile		Huile dégommé (a)	Huile dégommé (b)	Huile dégommé (c)
La Couleur	Rouge	1.1	1.2	1
	Jaune	70	70	70
Pigment	Chlorophylle	2.17	1.74	2.12
	β -carotène	4.62	4.4	4.62

La mesure de la couleur, qui est un caractère de qualité est exprimée en terme d'unité rouge et jaune pour toutes les huiles.

La diminution de l'intensité de la couleur rouge de (1.9) d'huile brute à (1) de l'huile dégommée (c) qui est un indice de diminution de β -carotène de l'huile dégommé (a) (4.62ppm) et huile dégommé(b)4.4 ppm) et huile dégommée(c) (4.62 ppm) par rapport l'huile brute (9.03 ppm).

Les résultats obtenus montrent une diminution remarquable de chlorophylle d'huile dégommé (a) (2.17ppm) et huile dégommé(b) (1.74ppm) et huile dégommé(c) (2.12ppm) par rapport l'huile brute (2.7ppm), qui indique la couleur jaune.

II.2.6 Analyse spectrale :

L'importance de la spectroscopie IR dans l'identification des structures moléculaires provient des informations de contenu et de la possibilité d'assigner certaines bandes de transmittances liées à ses groupements fonctionnels. Dans les graisses et les huiles, la plupart des pics et des épaules du spectre sont attribuables aux groupements fonctionnels spécifiques.

Les principaux pics caractéristiques enregistrés sont identifiés et résumé dans le tableau ci-après :

Tableau 7: les principaux pics caractéristique des transmittance des spectres obtenus pour des échantillons analysés.

Nombre d'onde cm^{-1}	Type de liaison
730	CH_2
1099	$=\text{CH}$
1160	$-\text{C}-\text{O}$
1230	$-\text{C}-\text{O}$
1377	CH_3
1465	CH_2
1750	$\text{C}=\text{O}$
2850	CH_2
2925	CH_2
3010	$=\text{CH}$

La plage **[3040-3000] cm^{-1}** contient des vibrations fondamentales d'élongation des groupements $=\text{CH}$. Une bande est observable vers 3010 cm^{-1} , indique la présence d'acide gras insaturés, sachant que l'intensité de l'absorption dans cette région est proportionnelle au nombre de double liaison(54).

La partie du spectre **[3000-2800] cm^{-1}** est caractéristique des vibrations d'élongation du type C-H, ainsi deux bande sont détecté : l'une 2925 cm^{-1} , elle est attribuable à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , et l'autre est à 2850 cm^{-1} , celle-ci est associée à l'élongation symétrique du groupe CH_2 (54) .

En ce qui concerne la bande **[1755-1700] cm^{-1}** , une élongation de groupe $\text{C}=\text{O}$ des asters. Le groupe carbonyle absorbe très fortement autour de 1750 cm^{-1} , sachant que le groupe $\text{C}=\text{O}$ fait partie d'un groupe carbonyle ester de triglycéride.

Sur la zone **[1500-1300] cm^{-1}** deux banses à 1465 cm^{-1} et 1377 cm^{-1} sont absorvable et respectivement attribuables aux vibrations de déformation des groupes $-\text{C}-\text{H}$ (CH_2 et CH_3).

La bande **1250 cm^{-1}** est liée aux vibrations de déformation de cisaillement en dehors du plan de groupement $-\text{CO}$.

La fréquence **1165 cm^{-1}** correspond aux vibrations d'élongation du groupe C-O ester.

La bonde **1099 cm^{-1}** est attribuable aux vibrations d'élongation du groupe C-O ester. Cette vibration se compose de deux vibration asymétrique couplées C-C ($=\text{O}$) et O-C-C.

723 cm^{-1} : l'intensité de cette bande est directement liée aux vibrations de déformation du groupe CH_2 .

La figure ci-après les spectres des échantillons analysés.

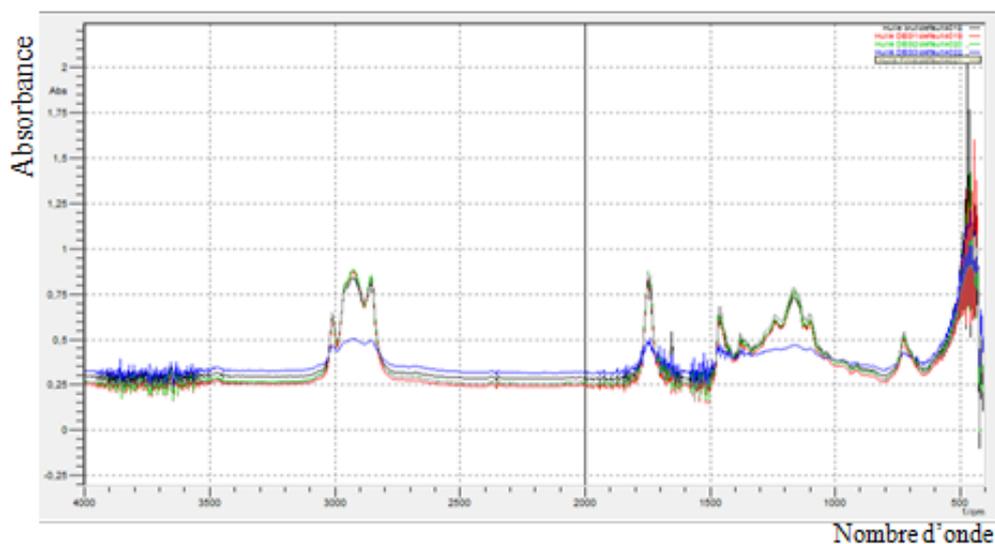


Figure 9: Superposition des spectres des échantillons analysés.

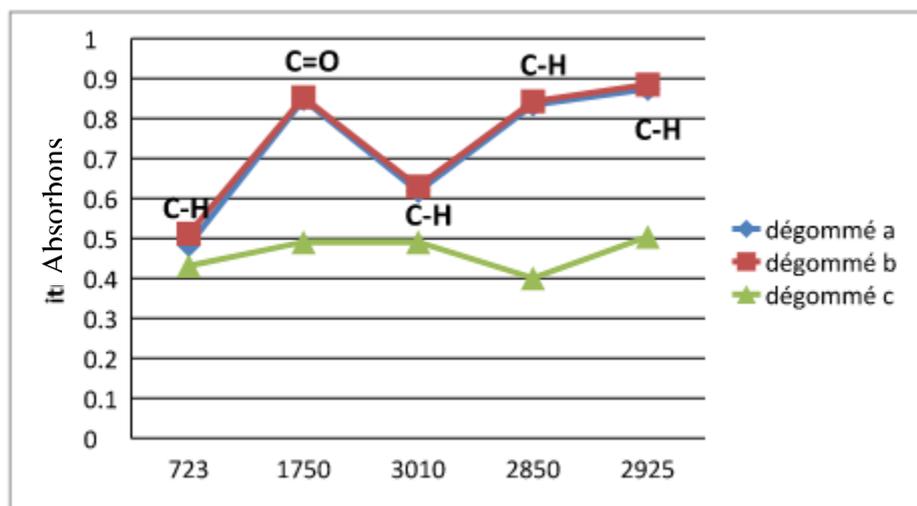


Figure 10: schéma des spectres obtenus des 3 échantillons huile dégommé.

Pour le dosage (a) et (b) on voit que les longueurs d'ondes ils n'y'a pas une différence y'a une superposition par contre la dose (c) montre des absorbances inférieure que les deux autres donc on conclut que la meilleure concentration de H_3PO_4 c'est la concentration (c).

II.2.7 Quantification de taux de tocophérol dans l'huile de soja :

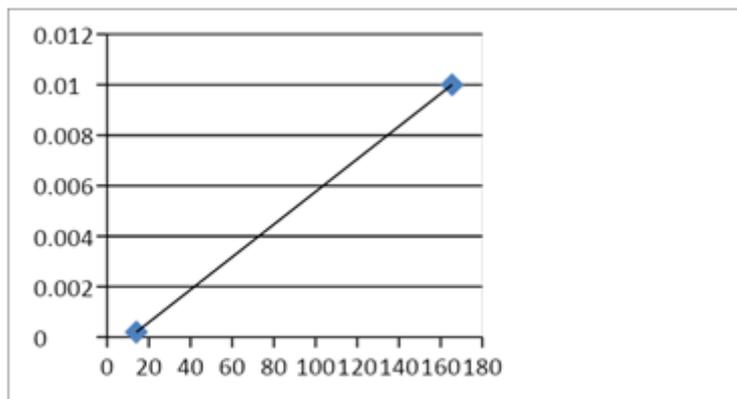


Figure 11: courbe d'étalonnage.

D'après cette courbe d'étalonnage on a obtenu les concentrations de tocophérol dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8: les résultats de tocophérols par l'HPLC.

Echantillon	L'air	Concentration mg
H. brute	3.569	5.948
Dégommée (a)	2.047	4.078
Dégommée (b)	0.731	1.218
Dégommée (c)	1.204	2.006

Dans ce tableau on remarque que les résultats de la concentration de tocophérols sont diminués par rapport à l'huile brute de (5.948mg) à (4.078 mg) pour l'huile dégommé a, (1.218 mg) pour l'huile dégommé b, (2.006 mg) pour l'huile dégommée c et pour l'huile fini (3.243mg).

D'après ces résultats nous concluons qu'avec la concentration (a) et (c) qu'on préserver les tocophérols.

Conclusion

Conclusion

Cette étude effectuée au niveau de la raffinerie « CO.G.B Labelle » a pour but d'étudier l'un des moyens techniques pour préserver les tocophérols au cours de raffinage de l'huile de soja en se focalisant sur l'étape de la démulagination. Cependant trois concentrations d'acide phosphorique (H_3PO_4) ont été choisies.

En se référant aux résultats obtenus, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- ✚ Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile varient avec la variation de la concentration d'acide phosphorique.
- ✚ Le dosage caroténoïdes, inhibiteurs très efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens, la variété qui présente la valeur maximale est de dégommée (a) et (c) (4.62ppm) et la valeur minimale est enregistrée chez l'huile dégommée (b) (4.4 ppm).
- ✚ La caractérisation en spectroscopie infrarouge le dosage (a) et (b) on voit que les longueurs d'ondes ils n'y'a pas une différence y'a une superposition par contre la dose (c) montre des absorbances inférieure que les deux autres donc on conclut que la meilleure concentration de H_3PO_4 c'est la concentration (c).
- ✚ La quantification de taux de tocophérol dans notre échantillon a donné le meilleur résultat est remarqué dans l'huile dégommée(a).

Afin d'enrichir cette étude, il serait intéressant d'étudier d'autres techniques de préservation de tocophérol à travers les autres étapes du raffinage comme la décoloration, la désodorisation. Toutefois, nous signalons l'importance de tracer des perspectives vers de la maîtrise de l'extraction d'huile brute et sa caractérisation structurale, car la qualité de la matière première conditionne l'impact de l'utilisation d'autres moyens de préservation des constituants d'importance nutritionnelle et technologiques.

Références

1. **LECERF et J.M.** *Les huiles végétales : particularités et utilités. Médecine des maladies.* 5. pp. 257-262.
2. **CUVELIER M.E et MAILLARD M.N.** *Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage.* 2. 2012. pp. 125-132.
3. **SCHMIDT.S et POKORONY J.** *Potentiel application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids.* pp. 93-102.
4. **LI , J.LIU , J.SUN , X.LIU et Y.** *The mathematical prediction model for the oxidative stability of vegetable oils by the main fatty acids composition and thermo gravimetric analysis.* 2018. pp. 51–57. Vol. 96.
5. **AGGAZ.S et L.HANIFI.** *Etude comparative entre le procédé chimique et le procédé enzymatique pour le raffinage de l'huile.* 2007.
6. **FAIZA.Met NESRINE.B.** *Identification des aspects et impacts environnementaux du raffinage d'huile de soja (étape démucilagination) de CO.G.B « LaBelle ».* 2014.
7. **COMBE.N,ROSSIGNOL.A et CASTERA.** *Huiles végétales et friture. Cahiers de Nutrition et de Diététique.* 2010. pp. 44-51. Vol. 6.
8. **ALAIS.C , LINDEN.G et MICLO.R.** *lipides. In: Biochimie alimentaire.* 6. 2008. pp. 51-71.
9. **KARLESKIND.A.** *Principaux constituants chimiques des corps gras, propriétés chimiques des corps gras.. In : Manuel des corps gras Tome 1.: Tec & Doc.* pp. 95-358.
10. **ROBERFROID M.B , COXAM.V et DELZENNE.N.** *Aliments fonctionnels.* Lavoisier, Paris : Tec & Doc. pp. 186-195.
11. **ANONYME 2.** *IFN. Dossiers scientifiques de l'institut français pour la nutrition.* : 1992. p. 5.
12. **APFELBAUM.M et ROMON.** *Diététique et nutrition .* 6e édition . 2004. p. 357.
13. **ANONYME 1.** *Par groupe du lipide huilerie du France, les huiles végétales consommation directe.* 7-9 Azoulay. 2008. pp. 259-266.
14. **MORIN.O ,PAGES , XATART et PARES.X.** *Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel.* OCL 2012. pp. 63-75 ,doi : 10.1684/ocl.2012.0446.
15. **ARMAGNAC.C et AL.** *« Sciences appliquées, Nouveau référentiel 2nde, 1ere, Tle.Bac Pro Cuisine, Commercialisation et Services en Restauration, Métiers de l'Alimentation ».* éditions LT Jacques Lanore. france , 2011.

16. **WERNER.J , B.RAPHAEL B, JURG L et ALAIN E.***Science et technologie des aliments. Principes de chimie des constituants et de technologie des procédés.* Ed Presse polytechniques et universitaires romandes. 2010.
17. **MALEWIAK.M ,LEYNAUD.I, ROUAUD.C , BERTHIER.A M et YVONNE.S.** 1992.
18. **MENDY et FRANÇOIS.***Un regard passionné sur les lipides et les matières grasses EDP Sciences .* 2016.
- 19.**DENIS.J.***Manuel des corps gras. In : Raffinage des corps gras.* Tome 2ème éd. 1998. p. 88.
- 20.**C.COUET.***Les lipides.* 1998. p. 60.
21. **ODILE MORIN , XAVIER PAGES , XATART et PARES.***Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel.* ITERG, France. : s.n., 2012.
22. **WEIL et J.H.***Biochimie générale.*, édition : Dunod. 2005. p. 274.
23. **DILMI et BOURAS.A.***Biochimie alimentaire.* édition : Office des publications universitaires . 2004. pp. 36-72.
24. **ROUSSEL.M.***De l'aliment au complément alimentaire, les miracles du soja.* AlpenEditions. 2005.
25. **JEAN , CLAUDE.CH ,HENRI et CH.***Graisses et huiles. In : Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments.* Tome 2.7ème édition. 1977. p. 79.
26. **FOLLY.P.***Catabolisme de la chlorophylle b: structure, mécanismes et synthèse.* Institut de chimie organique. Doc. Science naturel. n°1287,suisse : s.n., 2000. p. 7.
27. **J.L et GUIGNARD.***Bases de l'autotrophie végétale .In «Biochimie végétale».* Ed 2. Bases de l'autotrophie végétale .In «Biochimie végétale» : s.n., 2000. p. 8.
28. **ALAIS.C , LINDIN.G et MICLO.L.***Biochimie alimentaire.* DUNOD : s.n., 2003.
29. **GUNSTONE , FRANK.D, WANG et TONG.***Vegetable oils in food technology composition, properties and USes.* 2002.
30. **FRANÇOIS et ROGER.***« les industries des corps gras : biochimie-extraction-raffinagenuisanceset réglementation ».* Edition Lavoisier. 1974.
31. **RASOLOHERY.A C.***Etude de la variation de la teneur en isoflavons et de leur composition dans le germe et le cotyledon de la graine de soja .These de doctorat de l'institut National Polytechnique de Toulouse.* 2007. pp. 13 -43.

32. **CRAVOTTO.G , BOFFA.L , MANTEGNA.S , PEREGO.P , AVOGADRO.M. et CINTAS.P.***Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves.**Ultrasonics Sonochemistry.* 2008. p. 8. Vol. 15.
33. **BERK.Z.***the soybean.* In «*Technology of production of edible flours and protein products from soybeans*». *FAO agricultural services bulletin.* . N°97. 1992.
34. **GORNAY et Julien.***Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras.**Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques.* Thèse doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. France : s.n., 2006.
35. **TREMOLIERE.J , SEVILLE.Y, JACQUOT R et DUPIN H.***Manuel del'alimentation humaine.* Ed.E .S.F. 1984.
36. **SCRIBEN.D.***Les industries agricoles et alimentaires, TEC et DOC Lavoisier.* 1988.
37. **FRITSCH.J.***< Fabrication et Raffinage des huiles végétales>, Librairie Générale Scientifique & Industrielle.* Paris VI : s.n., 1905. pp. 432-479 .
38. **OLEAGINEUX.***Revue internationale des corps gras.* 1988.
39. **FAO.** 1993.
40. **ARMAGNAC.C et AL.**« *Sciences appliquées, Nouveau référentiel 2nde, 1ere, Tle.* 2011.
41. **PELLEGRINI.N, VISIOLI.F, BURATTI.S et BRIGHENTI,F.***Direct analysis of total antioxidant activity of olive oil and studies on the influence of heating.* *Journal of gricultural and Food Chemistry,* 49: 2532-2538. 2001.
42. **FARINES.M, SOULIER.J, CHARROUF.M et CAVE.A.***Etude de l'huile des graines d'arganiaspinosa(L), spotaceae.**Il stérols, alcool triterpénique et méthylsterols de l'huile d'argan.* *Rev.Fr des corps gras Vol 31n°11, novembre.* 1984. pp. 443-448.
43. **OWEN .R.W, HAUBNER.R, WURTELE.G, HULL.W.E, SPIEGELHALDER et B. BRATSCH H.***Olives and olive oil in cancer prevention.* *EuropeanJournal of Cancer Preventions.* 13 (4). 2004. pp. 319-326.
44. **SEBEL.K, BOUKHCHINA.S, et KALLEL.H.***Evolution des tocophérols en relation avec les acides gras insaturés au cours de la maturation des grains de colza de printemps (Brassicnapus L.).* *Comptes Rendus Biologies.* 330 (1). 2007. pp. 55-61.
45. **POISSON.M., J.P. et NORCE.***Corps gras alimentaires: Aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels.*In. *Lipides et corps gras alimentaires.* Ed. Technique et Documents. 2003. pp. 1-50.
46. **SOULIER.M.J, et FARIUNE.L***l'insaponifiable.* In : *Manuel des corps gras.* Lavoisier, Ed.Technique et Documents. 1992. pp. 95-112.

-
47. **PENNOCK J.F, HEMMING.F.M et KERR.J.D.***PENNOCK J.F., HEMMING F.M., KERR J.D. Areassessment of tocopherolchemistry. Biochem. Biophys. Res.Commun., 1964, 17, 542-548.*
48. **CHOE.E, LEE.J, et MIN D.B.***Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. Comprehensive Reviews in Food Sci. Food Safety. 2009. pp. 345-358. Vol. vol. 8.*
49. **ROUESSAC, FRANCIS,ROUESSAC et ANNICK.***ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques modernes. 6em édition . 2004. pp. 102-105 143-150,175-184.*
50. **DRISSIA, BENNANLH, GITON.F, CHARROUF.Z, FIET.J, et ASLOUNIA.***Tocopherol and Saponins Derived from arganiaspinosa Exert, an AntiproliferativeEfhey on Human Prostate Cancer Investigation. N°24 . 2006. pp. 588-592.*
51. **LEDOUX.M, LALOUX.L et ADRIAN.J.***Les isomères trans d'acides gras. Conséquences métaboliques et biologiques. Mcd. Nut(Ed).Vol.35; n°4. 1999. pp. 127- 133.*
52. **DEBBOU, B.CHOUANA.T.***Technologie Alimentaire :Extraction et caractérisation biochimique de l'huile d'argane,Arganiaspinosa (L.) Skeels,. Science et Tee. 2003. pp. 45-50.*
53. **BORDIN.K, KUNITAKE.M.T, ARACAVAL K K.TRINDADEet C.S.***Changes in food caused by deep fat frying. OrganoOficial de la SociedadLatinoamericana de Nutricion. 63. 2013. pp. 5-12.*
- 54.**N.GUILLEN.MD et CABO.***some of the most significant changes in the fourier transform ifrared spectra of edible oil sunder oxidative conditions.journal of thescience of Food and Agriculture.80.2028-2036.*

Résumé :

Les huiles brutes végétales de soja extraites à partir des graines de soja nécessitent le passage obligatoire par le traitement de raffinage, pour pouvoir être consommée car la quantité d'impuretés qu'elles contiennent peut être nocive à la santé humaine. Le présent travail réalisé au niveau du complexe COGB labelle a pour objectif d'étudier l'un des moyens techniques pour préserver les tocophérols au cours de raffinage précisément lors de l'étape de la démucilagination au on a effectué des analyses comme (acidité, indice de peroxyde, rapport E_{232/270}, la couleur, les pigments, HPLC...) avec trois concentrations différentes.

Au terme de cette période expérimentale, on constate que les résultats obtenue pour l'huile brute sont conformes aux normes de l'entreprise, et celle d'huile dégommee on a obtient les deux meilleurs concentrations (a) et (c) mais la plus efficace pour préserver les tocophérols c'est la concentration (a).

Mots clés : huile brute de soja, démucilagination, tocophérols, acide phosphorique, acidité, indice de peroxyde.

Abstract:

The crude vegetable oils of soya extracted from the seeds of soya require the obligatory passage by the treatment of refining to be able to be consumed because the quantity of Impurities which they contain can be harmful to the human health. The present work carried out at the COGB Labelle complex has the objective of studying one of the technical means to preserve tocopherols during the refining process, precisely during the stage of degumming, in which analyses were carried out such as (acidity, peroxide index, E_{232/270} ratio, color, pigments, HPLC...) with three different concentrations.

At the end of this experimental period, it is observed that the results obtained for the crude oil are in accordance with the standards of the company, and that of degummed oil the two best concentrations (a) and (c) were obtained, but the most effective for preserving the tocopherols is the concentration (a).

Key words: Soybean crude oil, demucilagination, tocopherols, phosphoric acid, acidity, peroxides value

ملخص

تتطلب زيوت فول الصويا النباتية الخام المستخرجة من فول الصويا معالجة تكرير إلزامية ليتم استهلاكها لأن كمية الشوائب التي تحتويها يمكن أن تكون ضارة بصحة الإنسان. يهدف العمل الحالي الذي تم تنفيذه على مستوى مجمع COGB labelle إلى دراسة إحدى الوسائل التقنية للحفاظ على التوكوفيرول أثناء التكرير، على وجه التحديد أثناء خطوة إزالة الصمغ، حيث تم إجراء التحليلات مثل (الحموضة، مؤشر البيروكسيد، E_{232 / 270} نسبة، لون، أصباغ، HPLC...) بثلاث تراكيز مختلفة في نهاية هذه الفترة التجريبية، لاحظنا أن النتائج التي تم الحصول عليها للزيت الخام تتوافق مع معايير الشركة، وأن للزيت منزوع الصمغ حصلنا على أفضل تركيزين (أ) و (ج) ولكن الأكثر فعالية في الحفاظ على توكوفيرول هو التركيز (أ).

الكلمات المفتاحية: زيت فول الصويا الخام، الصمغ، توكوفيرول، حمض الفسفوريك، حموضة، قيمة البيروكسيد.