

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Projet de fin d'études

En vue de l'obtention d'un diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Thème

**Etude du processus de raffinage de l'huile végétale
en vue de la valorisation des déchets générés**

Présenté par

Leila AIT KADI

Meriem GHANES

Dirigé par

Mme A. MEFTI, MCA, ENP

Mme F. SOUABI, Professeur, ENP

Promotion Juin 2013

Remerciements

Nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la force pour accomplir ce modeste travail

Nous remercions également nos promotrices, Mme A. Mefti et Mme F. Souahbi pour la qualité de leur encadrement, pour nous avoir dirigées et orientées avec leurs précieux conseils, pour leur rigueur scientifique et pour leur patience à notre égard tout au long de notre travail

Nos plus sincères remerciements et reconnaissance spécialement à notre encadreur pendant notre stage à Cevital, Béjaia, M. Idris Zerari grâce à qui nous avons pu collecter les données nécessaires à notre travail.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à :

Mme Meziani, qui a accepté de présider notre soutenance

Melle Kies et M Ahmed Zaid, pour avoir accepté d'évaluer notre travail

Nous remercions également tous les enseignants de l'école et ceux du département de génie chimique particulièrement pour nous avoir offert un bon cadre d'apprentissage durant ces années.

L.AIT KADI et M. GHANES

*A vous qui m'avez tant donné
Qui vous démenez sans vous plaignez
Qui dépensez sans compter
Qui donnez sans rien demander en retour
Après m'avoir donné la vie, vous m'avez fait don d'un Amour inconditionnel
A vous qui avez été toujours là pour moi dans les bons et mauvais moments
Votre présence, bonté et sagesse m'ont conduit ici aujourd'hui
Merci de m'avoir toujours soutenu
Je vous dois tout
Vous... Mes chers parents
A toi qui un jour est venu illuminer ma vie
Au premier abord je t'ai adoré
Je t'ai vu grandir, changer et avancer
De l'enfant que t'étais au jeune homme que t'es devenu
Je te souhaite le meilleur
Toi... Mon rayon de soleil, Mon frère de sang, Idir
A vous qui avez partagé mes cinq dernières années
Des inconnus devenus amis
Des bons moments on en a passé
Des mauvais on a dépassé
Merci à vous... Amis Polytechniciens
Mais surtout à toi qui a su te démarqué
Qui m'a toujours assisté et est resté à mes côtés
Ta présence m'a été des plus précieuses
Pour toutes ces années passées je te dis merci*

Meriem

A mes chers parents, qui ont fait beaucoup pour moi, que Dieu les garde

A mon frère et ma sœur, Amal et Ali

A Salima, et ma tendre nièce, Meriem

A la mémoire de Mimo

A Minouche, qui m'a supporté durant ces cinq années

*A Dali dot, La Blonde, Celia, Lychia, Fatima, Maryam, Walid Lak, Samia,
Sidou et tous les autres polytechniciens (je ne peux pas tous vous citer :D) qui ont
toujours été avec moi durant ces cinq années*

Pour Linda, Karima, Anis et Ania, Mamie Louda et Si moh,

A Meriem, pour M'avoir supporté pour effectuer ce modeste travail

Для тебя моя любовь, Карим

Merci à vous...

Layla

دراسة طريقة تكرير الزيوت النباتية من أجل استرداد النفايات المترتبة عنه

ملخص:

إن الزيوت و الدهون سواء كانت نباتية أو حيوانية فهي متواجدة في غذائنا اليومي. و قبل أن تكون قابلة للاستهلاك فإن الزيوت تكون خامة مستخرجة من البذور الزيتية. إن التكرير يعتبر مرحلة هامة لإزالة الشوائب والمكونات المزعجة للحصول على زيت نباتية صافية ذات قيمة غذائية أحسن. لكن التكرير مثل أي طريقة كيميائية تولد نفايات.

في عملنا هذا، سنتطرق إلى دراسة طريقة تكرير الزيت المستخرج من فول الصويا، و تحديد كمية و نوع النفايات و المنتجات الثانوية التي تترتب عنه.

هذا العمل يشمل أيضا دراسة كيفية استرداد هذه النفايات مثل مياه الصرف و ذلك لتأثير أفضل على البيئة.

أخيرا، سنقترح حلول لتحقيق وافر على المنتجات و المواد الخام.

: تكرير ' زيت نباتي, استرداد النفايات. الكلمات المفتاحية

Etude du processus de raffinage de l'huile végétale au vue de la valorisation des déchets générés

Résumé :

Les huiles et graisses, qu'elles soient d'origine animale ou végétale, font partie de notre alimentation quotidienne. Avant d'être comestible, une huile végétale est d'abord brute provenant de l'extraction de graines oléagineuses. Le raffinage de l'huile est une étape indispensable afin d'éliminer des composés indésirables et produire une huile de meilleure valeur nutritionnelle. Cependant, comme tout procédé physico-chimique, le raffinage génère des déchets.

Notre travail consiste à étudier un procédé de raffinage de l'huile de Soja, à mettre en évidence les sous- produits et déchets générés et à les quantifier lors de chaque étape du processus de raffinage.

Ce travail prévoit aussi une valorisation de ces déchets, tels que les pâtes de neutralisation et les eaux résiduaires, en vue d'un meilleur impact sur l'environnement.

Enfin, afin de réaliser des économies sur les différents intrants et produits secondaires, des solutions alternatives sont proposées.

Mots-clés : raffinage, huile végétale, déchets et valorisation.

Study of the refining process for vegetable oils for the recovery of the generated waste

Abstract:

Fats and oils, whether of animal or vegetable origin, are part of our daily diet. Before edible vegetable oil is first crude from the extraction of oilseeds. Refining is an essential step to remove undesirable compounds and produce oil with improved nutritional value. However like any physical-chemical process, refining generates waste.

Our work is to study a method of refining of soybean oil to quantify and to highlight the byproduct and the generated waste on each stage of the process.

This work also provides the recovery of such waste for example the soapstocks and waste water for a better impact on the environment

Finally, in order to achieve economies of the various inputs and the byproducts, alternative solutions are proposed.

Keywords: refining, vegetable oil, waste, recovery.

Sommaire

Liste des figures :	5
Liste des tableaux :	6
Liste des annexes :	6
Liste des abréviations:	7
Introduction générale :	8

Partie A: Partie théorique

Chapitre I :Généralités sur les corps gras

I.1. Les Corps Gras : Définition et origine	11
I.1.1. Selon l'origine	11
I.1.2. Selon la consistance	11
I.2. Huiles végétales alimentaires	12
I.2.1. Définition	12
I.2.2. Composition	12
I.2.2.1. Triglycérides.....	12
a. Acides gras saturés (AGS)	14
b. Acides gras insaturés (AGI)	15
b.1. Acides gras mono-insaturés	16
b.2. Acides gras polyinsaturés (AGPI)	16
c. Isomérisation des acides gras insaturés (AGI)	19
I.2.2.2. Acides gras libres (AGL).....	20
I.2.2.3. Phosphatides ou phospholipides.....	20
I.2.2.4. Insaponifiables	22
I.3. L'huile de soja	24
I.3.1. Définition	24
I.3.2. Origine	24
I.3.3. Extraction de l'huile de Soja	25
I.3.4. Composition et caractéristiques de l'huile de Soja	27

Chapitre II:Description du processus de raffinage de l'huile végétale

II.1. Introduction	29
II.2. Historique	29
II.3. Extraction de l'huile végétale	29
II.3.1. Nettoyage des graines	29
II.3.2. Prétraitement des graines	29
II.3.3. Extraction de l'huile proprement dite	30

II.4.	Raffinage de l'huile	30
II.4.1.	Le raffinage chimique :	31
II.4.1.1.	La démucilagination (ou le dégomme)	31
II.4.1.2.	La neutralisation	34
II.4.1.3	La décoloration	35
II.4.1.4.	La désodorisatio.....	37
II.4.1.5.	Le décirage (ou winterisation)	38
II.4.2.	Le raffinage physique	39

Chapitre III:Les déchets générés au cours du raffinage

III.1.	Introduction	43
III.2.	Types de déchets générés au cours du raffinage	43
III.2.1.	Les gommes ou mucilages	43
III.2.2.	Les savons sodiques	43
III.2.2.1.	Les soapstocks	43
III.2.3.	La terre décolorante	44
III.2.4.	Distillat de désodorisation	44
III.2.5.	Les eaux de rejet	44
III.3.	Traitement des déchets du raffinage.....	45
III.3.1.	Traitement des pâtes de neutralisation (soapstocks)	45
III.3.2.	Valorisation des huiles acides	46
III.3.3.	Traitement des terres décolorantes	46
III.3.3.1.	Régénération des terres décolorantes	46
III.3.3.2.	Utilisation dans le domaine agricole	46
III.3.3.3.	Utilisation dans l'alimentation animale	46
III.3.4.	Traitement des eaux de rejet	47

Chapitre IV:La bentonite

IV.1.	Introduction	49
IV.2.	Montmorillonites	49
IV.3.	Qu'est-ce que la Bentonite ?	50
IV.4.	Origine	50
IV.5.	Types de bentonites	51
IV.5.1.	Bentonites naturelles	51
IV.5.2.	Bentonites activées	51
IV.6.	Propriétés de la bentonite	52
IV.7.	Utilisation de la bentonite	52

IV.8.	But du traitement des huiles à la terre	53
IV.9.	Influence des facteurs physiques et chimiques	53
IV.9.1.	Facteurs physiques.....	53
IV.9.2.	Facteurs chimiques	53

Partie B: Partie pratique

Chapitre V:Description du procédé de raffinage chimique de l'huile de Soja à Cévital

V.1.	Introduction	56
V.2.	Procédé de raffinage chimique pour l'huile de soja	56
V.2.1.	Le dégommeage	56
V.2.2.	La neutralisation	56
V.2.3.	Le lavage et le séchage	57
V.2.4.	La décoloration	58
V.2.5.	La désodorisation	59
V.3.	Les unités de traitement des déchets	61
V.3.1.	L'unité de traitement des pâtes de neutralisation	61
V.3.2.	La station d'épuration des eaux	65
a.	Le prétraitement	65
b.	Le traitement physico-chimique	65
c.	Le traitement biologique.....	65
d.	Le traitement des boues	66

Chapitre VI:Contrôle de qualité de l'huile

VI.1.	Introduction	68
VI.2.	Analyses physico-chimique effectuées sur les huiles	68
VI.2.1.	Les analyses physiques	68
a.	La couleur	68
b.	La teneur en impuretés	68
c.	L'humidité	68
d.	Indice de réfraction	69
e.	La densité	69
VI.2.2.	Les analyses chimiques	69
a.	L'acidité	69
b.	Les traces de savon.....	69
c.	L'indice de peroxyde	69

d.	L'indice d'iode	69
e.	L'indice de saponification	69
f.	Détermination des insaponifiables	69
VI.3.	Détermination des pertes en huile lors du raffinage	70
VI.3.1.	Méthodes d'analyse	70
VI.3.1.1.	Analyse des pâtes de neutralisation (Soap Stocks)	70
VI.3.1.2.	Analyse des eaux de lavage	71
VI.3.1.3.	Analyse de la terre décolorante	71
VI.4.	Interprétation des résultats	73
VI.4.1.	Analyse des pâtes de neutralisation:	73
VI.1.	Analyse des eaux de lavage	73

Chapitre VII: Valorisation des déchets générés lors du raffinage

VII.1.	Evaluation quantitative des déchets générés par le processus de raffinage	75
VII.1.1.	Raffinage de l'huile brute de Soja	75
VII.1.1.1.	Caractéristiques des intrants utilisés lors du Raffinage de l'huile de Soja	75
VII.1.1.2.	Quantification des Intrants et sortants lors du raffinage de l'huile de Soja	75
A.	Huile Brute, Intrants et Huile Raffinée	76
B.	Déchets accumulés (pertes de matières)	76
C.	Produit du processus de raffinage	79
VII.1.2.	Traitement des déchets	80
VII.1.2.1.	Traitement des pâtes de neutralisation (soap stocks)	80
A.	Huile acide	81
B.	Eau acide	82
VII.1.2.2.	Station d'épuration des eaux résiduaires	82
VII.1.3.	Conclusion	83
VII.2.	Evaluation qualitative des déchets générés par le raffinage	83
VII.2.1.	Résultats	83
VII.2.1.1.	Les pâtes de neutralisation	83
VII.2.1.2.	L'huile acide	84
VII.2.2.	Discussion et recommandations	84
VII.2.2.1.	Les pâtes de neutralisation	84
VII.2.2.2.	L'huile acide	85
VII.2.2.3.	La terre décolorante	87
VII.2.2.4.	La section de décomposition	87
VII.2.2.5.	La station d'épuration	89

Conclusion générale :	90
Bibliographie.....	92
Annexes.....	95

Liste des figures :

Figure I.1: Représentation d'un triglycéride	12
Figure I.2: Schéma représentatif d'un triglycéride	13
Figure I.3: Température de fusion des acides gras saturés	14
Figure I.4: Acide Palmique C16:0.....	15
Figure I.5: Acide Stéarique C18:0.....	15
Figure I.6: Acide Oléique C18:1	16
Figure I.7: Acide Alpha Linoléique C18:3.....	17
Figure I.8: Acide Linoléique C18:2.....	18
Figure I.9: Configuration Cis d'un AGI : Forme bateau.....	19
Figure I.10: Configuration Trans d'un AGI : Forme chaise	19
Figure I.11: Structure d'un phospholipide	20
Figure I.12: Schéma représentatif d'un phospholipide	21
Figure I.13: Couche mono-moléculaire formée par des phospholipides au contact de l'eau	21
Figure I.14: Micelle formée par des phospholipides en solution aqueuse.....	21
Figure II.1: Procédé de dégommeage à l'acide.....	33
Figure II.2: Procédé de neutralisation	34
Figure II.3: Lavage et séchage.....	35
Figure II.4: La décoloration.....	36
Figure II.5: Filtre Niagara	36
Figure II.6: Désodoriseurs	38
Figure II.7: Schéma récapitulatif des étapes du raffinage chimique	39
Figure II.8 : Schéma récapitulatif des procédés de raffinage de l'huile végétale.....	41
Figure V.1: Le dégommeage et la neutralisation	57
Figure V.2: Le lavage et le séchage.....	58
Figure V.3: La décoloration	59
Figure V.4: Filtration de l'huile décolorée.....	59
Figure V.5: La désodorisation	60
Figure V.6: Schéma récapitulatif du procédé de raffinage de l'huile de soja	61
Figure V.7: Section de saponification des pâtes	63
Figure V.8: Section de décomposition des pâtes.....	64
Figure VII.1: Débouchés des acides gras pour la synthèse de tensioactifs	85
Figure VII.2: Quantité de soude utilisée dans la section de décomposition.....	88
Figure VII.3: cout de la soude utilisée en incluant les pertes.....	88

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Effet de l'insaturation sur le point de fusion.....	15
Tableau I.2: Composition de l'huile de Soja.....	27
Tableau I.3: Caractéristiques de l'huile de Soja.....	27
Tableau II.1: Constituants indésirables éliminés au cours du raffinage	31
Tableau II.2: comparaison entre les procédés physique et chimique	40
Tableau VI.1: résultats d'analyses des pâtes de neutralisation	73
Tableau VI.2: résultat de l'analyse des eaux de lavage	73
Tableau VII.1: Composition de l'huile brute de Soja	75
Tableau VII.2: Conditions opératoire de l'usage de la terre décolorante.....	75
Tableau VII.3: quantité d'HB, intrants et HR	76
Tableau VII.4: teneur en phospholipides dans l'huile brute et dégommée	76
Tableau VII.5: teneur en acides gras dans l'huile brute et neutralisée.....	77
Tableau VII.6: quantité de différents produits issus de la neutralisation	80
Tableau VII.7: composition des pâtes de neutralisation.....	81
Tableau VII.8: Composition de l'huile acide	81
Tableau VII.9: quantité mensuelle de produit utilisés par la step	83
Tableau VII.10: caractéristiques des pâtes de neutralisation.....	84
Tableau VII.11: caractéristiques de l'huile acide	84

Liste des annexes :

Annexe 1: les analyses physico- chimiques effectuées au niveau de CEVITAL.....	95
Annexe 2: fiche technique des pates de neutralisation	101
Annexe 3: fiche technique de l'huile acide	102
Annexe 4: caractéristiques des produits utilisés lors de la neutralisation.....	103
Annexe 5: Caractéristiques de la terre décolorante	104
Annexe 6: exemple du bulletin d'analyse de l'huile brute	104

Liste des abréviations :

HB : Huile Brute

HR : Huile Raffinée

A : Acide citrique

B : Soude Caustique

AGL : Acide Gras Libre

HN : Huile Neutre

TD : Terre Décolorante

I : Insaponifiables

PN : Pates de Neutralisation

E : Eau

EL : Eaux de Lavage

HA : Huile Acide

EA : Eaux Acides

DAF : Dissolved Air Flottation

Introduction générale :

Les huiles sont des liquides gras, visqueux, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Elles se différencient des graisses qui sont pâteuses dans les conditions normales d'utilisation.

Les huiles alimentaires sont constituées à 100 % de lipides (environ 99 % de triglycérides, le reste étant composé principalement de lécithines - suivant l'huile - et de vitamine E), elles ne contiennent pas d'eau et sont très caloriques. Les huiles sont un mélange de triglycérides différents dont la composition moyenne est connue. Leur teneur élevée en acides gras mono-insaturés ou polyinsaturés est bénéfique pour la santé. Chaque huile a une composition en acides gras différente.

L'huile de soja par exemple est une huile végétale très riche en acides gras insaturés ainsi qu'en lécithines. Elle est très présente dans notre alimentation principalement comme huile d'assaisonnement ou de friture, seule ou mélangée à une autre huile.

Les huiles végétales ont toujours fait partie de l'alimentation humaine. Autrefois, on la consommait directement après son extraction à partir de graines ou de fruits oléagineux. Depuis deux siècles environ, avec le développement de l'industrie chimique et la découverte des éléments constitutifs de l'huile, le raffinage vit le jour.

Le raffinage est un procédé physico-chimique appliqué pour conférer aux huiles destinées à la consommation des caractéristiques organoleptiques satisfaisantes pour le consommateur, (gout, odeur, aspect...). En éliminant toutes les substances indésirables.

Bien qu'il soit indispensable au traitement de l'huile avant sa consommation, le raffinage génère comme tout procédé chimique une quantité de sous-produits et de déchets qu'on ne peut négliger : les pâtes de neutralisation, la terre décolorante et les eaux de rejets. Ces déchets diffèrent d'un type de procédé à un autre en termes de quantité et de composition.

Le présent travail consiste en l'étude du procédé de raffinage en général et du raffinage chimique de l'huile de soja en particulier, effectué au niveau de la raffinerie de Cevital afin de déterminer et quantifier les déchets générés au cours du procédé.

Une caractérisation de ces déchets permettra d'envisager et de suggérer leur éventuelle valorisation comme produit secondaire pour l'alimentation animale ainsi que pour l'industrie chimique afin de s'inscrire dans une optique de développement durable où tout doit être économisé et valorisé.

Dans le cas où ces déchets ne sont pas valorisables, ils seront traités pour en tirer un bénéfice et minimiser leur impact sur l'environnement.

D'autre part, une étude approfondie du process pourrait permettre le remplacement d'intrants importés par des produits locaux de qualité équivalente tels que les terres décolorantes (bentonite), ainsi que la valorisation locale de certains sous-produits au lieu et place de leur exportation pour un prix dérisoire, tels les huiles acides.

Partie A

Partie théorique

Chapitre I :

Généralités sur les corps gras

I.1. Les Corps Gras : Définition et origine :

Un **corps gras** est une substance composée de molécules ayant des propriétés hydrophobes, ce qui lui confère la possibilité de se solubiliser dans les solvants organiques.

Les corps gras, riches en lipides, sont classés à la fois :

- Selon leur origine (animale, végétale, ou mixte) et
- Selon leur consistance.

I.1.1. Selon l'origine : (LES EPICURIENS DE MONTBBRISON, 2011)

➤ **Les corps gras d'origine végétale :**

Ce sont des corps gras issus de pulpes de certains fruits oléagineux ou des graines d'oléagineux par exemple :

- **Huiles fluides :** arachide, tournesol, colza, soja, olives...
- **Huiles concrètes :** palme (pulpe de fruit), palmiste (amande du noyau), coprah (pulpe de noix de coco), margarines végétales, ...
Sont dites « Concrètes », les huiles qui sont solides ou semi solides à température ambiante.

➤ **Les corps gras d'origine animale :**

Ils sont issus de tissus adipeux, de graisses sous cutanée, ou d'organes.

Exemples :

Beurre, saindoux, graisse de rognon, d'oie, de canard, ou produits blancs animaux (graisses raffinées et hydrogénées industriellement).

➤ **Les corps gras mixtes :**

Ce sont des huiles végétales hydrogénées comme la margarine, par exemple, mais aussi certaines huiles de poissons issus de mélange pour des fritures profondes dans l'agro-alimentaire.

I.1.2. Selon la consistance : (LES EPICURIENS DE MONTBBRISON, 2011)

➤ **Corps gras durs :**

Sont considérés comme durs les corps gras ayant un point de fusion élevé, environ 40 ° C. Ces derniers sont riches en acides gras saturés, soit par leur composition naturelle, soit par hydrogénation. Sont considérées dans cette catégorie, les matières grasses animales notamment, ainsi que les matières grasses mixtes.

➤ **Corps gras fluides :**

À température ambiante, les corps gras fluides sont riches en acides gras insaturés. Seules les matières grasses végétales comportent des huiles qui peuvent être fluides à température ambiante.

Les corps gras sont sur le plan nutritionnel les éléments ayant la valeur énergétique la plus élevée :

1 g de corps gras = 9 kcal = 37,6 kJ

Les corps gras d'origine végétale peuvent être classés de deux manières :

- Huiles végétales comestibles.
- Huiles végétales à usage industriel.

I.2. Huiles végétales alimentaires:

I.2.1. Définition : (LEXIQUE DE L'ALIMENTATION ET DE LA SANTE, 2013)

Une huile alimentaire est une huile végétale comestible, par définition liquide à la température de 15°C.

Les huiles alimentaires sont riches en matières grasses, principalement en triglycérides environ 99%. Elles ne contiennent pas d'eau et sont très caloriques.

I.2.2. Composition:

L'huile est principalement composée de :

- Triglycérides (triesters d'acides gras),
- Phospholipides,
- Acides gras libres,
- Insaponifiables.

I.2.2.1. Triglycérides:

Aussi connu sous le nom de Triacylglycérol ou Triacylglyceride, le Triglycéride est un triester composé d'un glycérol combiné à trois acides gras. Il est le principal constituant de l'huile végétale et de graisses animales.

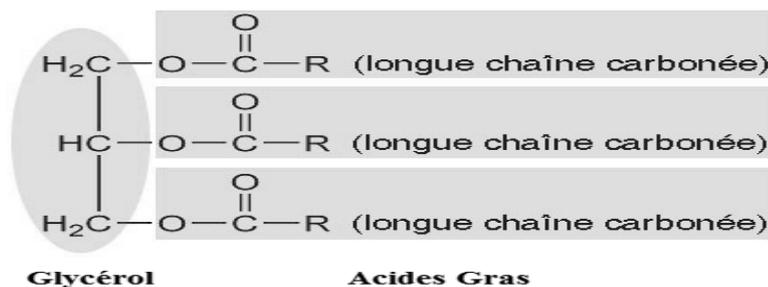


Figure I.1: Représentation d'un triglycéride

➤ **Composition d'un triglycéride :**(BOURBONNAIS, 2009)

Le **glycérol**(CH₂OH-CHOH-CH₂OH), aussi appelé glycérine, est une petite molécule formée de trois carbones. Chaque carbone porte un groupement (-OH).

Un **acide gras**(R-COOH)est une molécule formée d'une chaîne de carbones (comprenant 6 à 24 atomes de carbones) liés à des hydrogènes (c'est ce qu'on appelle un hydrocarbure en chimie organique 'R') terminée par un groupement acide (-COOH).

- La chaîne latérale hydrocarbonée (**R**) n'est ni polaire ni chargée ⇒ chaîne latérale hydrophobe (**acides gras insolubles dans l'eau**),
- Le groupement acide (**-COOH**) est ionisable et peut être chargé ⇒ tête hydrophile (soluble dans l'eau).

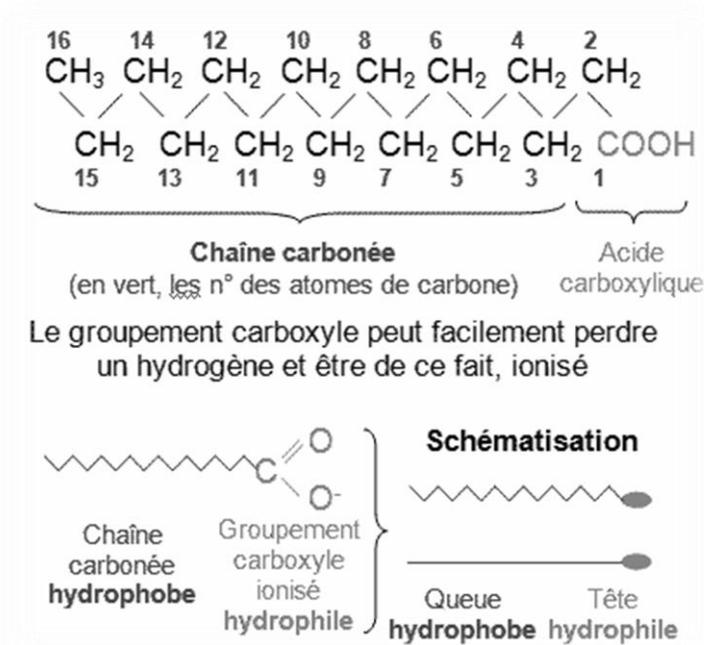
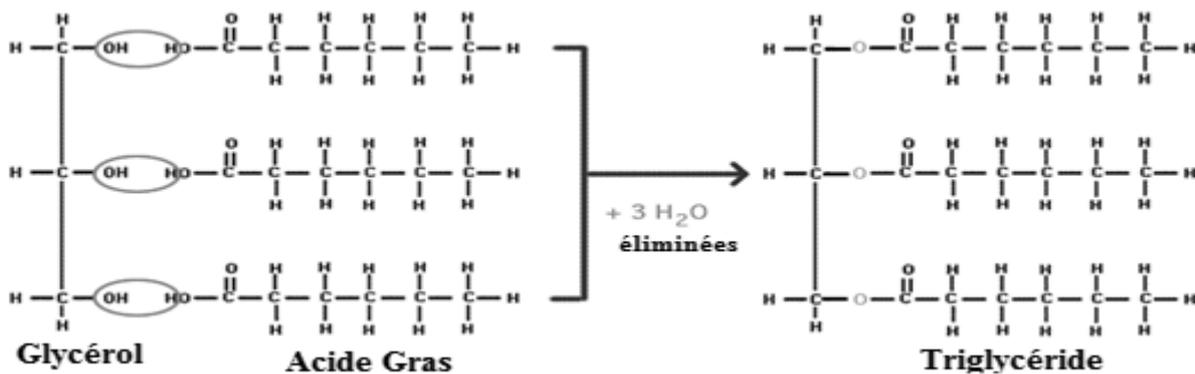


Figure I.2: Schéma représentatif d'un triglycéride

✓ Formation d'un triglycéride : (BOURBONNAIS, 2009)

L'acide gras peut se lier au glycérol par l'intermédiaire de son groupement (**-COOH**). Le (**-OH**) d'une molécule réagit avec le (**-H**) de l'autre pour former de l'eau (**H₂O**) et des liaisons esters. C'est la réaction d'estérification, représentée par la réaction qui suit :



➤ Les acides gras :

Les triglycérides peuvent être saturés, mono-insaturés ou polyinsaturés. Ces trois termes désignent la **saturation en hydrogène** des acides gras. (BOURBONNAIS, 2009)

Les acides gras sont des composés amphiphiles, insolubles dans l'eau, solubles entre eux et dans les solvants organiques, mais aussi oxydables.

Les AG sont classés selon la nature de la chaîne **R** c'est-à-dire selon : (PR OUFDOU, 2002)

- ✓ Sa longueur (nombre de carbone),
- ✓ Présence ou absence des doubles liaisons (degré d'insaturation),
- ✓ Positions des doubles liaisons,
- ✓ La stéréo-isomérisation des doubles liaisons (cis ou trans).

a. Acides gras saturés (AGS) :

Formule générale : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n \geq 2$)

Un acide gras est dit saturé quand toutes les liaisons entre les carbones sont simples (pas de liaisons doubles).

Les AGS sont des acides se trouvant principalement dans les matières grasses d'origine animale :

- Sous forme visible (beurre, crème ...) ou
- Sous forme cachée (viandes, plats cuisinés et surgelés, fromages, pâtisseries, viennoiseries,...).

On les trouve aussi dans certains corps gras d'origine végétale : coprah, palmiste, palme. (GRAILLE, 2012)

Ils sont solides (graisse) à température ambiante.

- Leur point de fusion augmente au fur et à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente. (HININGER-FAVIER, 2010/2011)

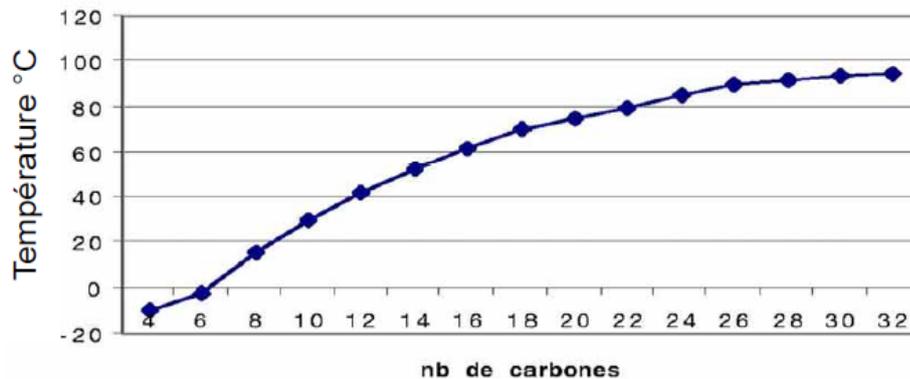


Figure I.3: Température de fusion des acides gras saturés

➤ **Nomenclature :** (SWISSMILK, 1999), (HININGER-FAVIER, 2010/2011)

Les acides gras peuvent être désignés :

- Par leur nom courant (ex : acide stéarique, C=18), mais aussi
- Par le nombre d'atomes de carbone qu'ils contiennent par substitution de « oïque »

Exemple : C = 18 :

- Nom de l'hydrocarbure octadécane, du grec : 18 = octadeca.

⇒ Nom de l'acide gras saturé : octadécanoïque.

- Ils possèdent aussi un nom chimique abrégé (ex : **C18:0**, le zéro indiquant que cet acide gras ne comporte pas de double liaison).

Exemples : (PR OUFDOU, 2002)

Acide Palmitique : (nombre de C = 16) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

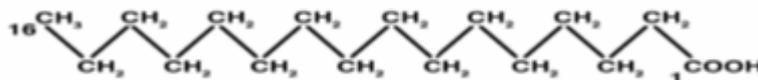


Figure I.4: Acide Palmique C16:0

Acide Stéarique : (nombre de C = 18) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

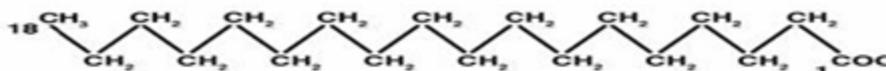


Figure I.5: Acide Stéarique C18:0

b. Acides gras insaturés (AGI) :

Un acide gras insaturé est un acide qui contient une ou plusieurs doubles liaisons (C=C).

La présence des doubles liaisons fait que le point de fusion d'un acide gras s'abaisse avec l'augmentation du nombre de ces dernières. (SWISSMILK, 1999)

Tableau I.1: Effet de l'insaturation sur le point de fusion

Nom commun	Formule simplifiée	Point de fusion
Acide myristique	C14 :0	+54°C
Acide palmique	C16 :0	+63°C
Acide stéarique	C18 :0	+70°C
Acide oléique	C18 :1	+13,7°C
Acide linoléique	C18 :2	-9°C
Acide α -linoléique	C18 :3	-17°C
Acide arachidonique	C20 :4	-50°C

Ainsi, les acides gras insaturés et les corps gras qui en sont riches présentent un point de fusion très bas. Ce qui permet de conclure que : (SWISSMILK, 1999)

- Les acides gras insaturés sont des composés plus réactifs que les acides gras saturés.
- Plus une matière grasse est riche en acides gras insaturés, plus elle va être fluide à basse température. (ENCYCLOPEDIE, 2011)
- Une huile restera liquide même si elle est gardée dans le réfrigérateur.

➤ **Nomenclature des acides gras insaturés:** (SWISSMILK, 1999)

Il existe deux nomenclatures pour les acides gras insaturés :

- Soit on compte les atomes de carbone par ordre croissant à partir du carboxyle terminal ; les doubles liaisons étant désignées par un "**delta : Δ** " avec l'indice en exposant. (notation utilisée par les chimistes)
- Soit on compte les atomes de carbone à partir du groupe méthyle, et les doubles liaisons sont indiquées par la lettre "**oméga : ω** ". Cette désignation est de nos jours la plus fréquente. (notation utilisée par les biologistes)

➤ **Types d'acides gras insaturés:**

On distingue deux types d'acides gras :

a. Acides gras mono-insaturés : (PASSEPORTSANTE)

Formule générale : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

Un acide gras est dit mono-insaturé, quand il contient une seule double liaison (C=C).

Les acides gras mono-insaturés, aussi appelés **oméga 9**, se trouvent dans les huiles végétales, et principalement dans l'huile d'olive (**76%**). L'huile de colza, d'arachide, les noisettes, les amandes, l'avocat, la graisse d'oie, les viandes et poissons gras et les charcuteries en renferment de bonne quantité également. Ils peuvent aussi être synthétisés par l'organisme à partir d'autres acides gras (les gras saturés).

Ils sont liquides (huile) à température ambiante, supportent bien la chaleur et donc peuvent très bien être utilisés pour la cuisson.

Exemple : L'acide gras mono insaturé (oméga 9) le plus fréquent est :

L'Acide Oléique : (nombre de C=18) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

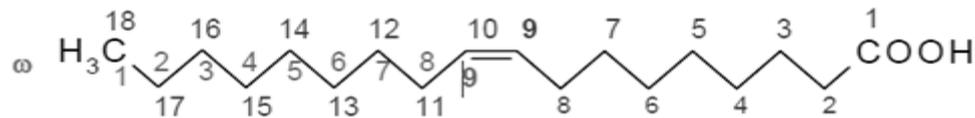


Figure I.6: Acide Oléique C18:1

b. Acides gras polyinsaturés (AGPI):

Formule générale: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dots-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

Un acide gras est dit polyinsaturé, quand il contient plusieurs doubles liaisons (C=C).(ENCYCLOPEDIE, 2011)

Les acides gras polyinsaturés trouvent leur origine dans les végétaux et le poisson gras.(NUTRI FACTS, 2012)

Ils sont liquides à température ambiante et fragiles à l'oxydation.(PASSEPORTSANTE)

La plupart des acides gras polyinsaturés peuvent être synthétisés par l'organisme, à l'exception de 2 acides gras polyinsaturés qui doivent être obligatoirement apportés par l'alimentation. On les appelle : **les acides gras essentiels (ou indispensables)** :(NUTRI FACTS, 2012)

1. Les Omégas 3
2. Les Omégas 6

1. Les Omégas 3 :(RUBY, 2008), (LARRUE, 2012)

Un acide gras polyinsaturé appartient à la famille des omégas 3, si sa première double liaison est positionnée sur le troisième carbone en comptant à partir du groupe méthyl. (ENCYCLOPEDIE, 2011)

Les omégas 3 se trouvent essentiellement dans les poissons gras (sardine, hareng, maquereau, saumon, truite de mer, thon blanc), mais aussi dans l'huile de colza, de lin, de soja, graine de noix...

Les matières grasses riches en Oméga-3 ne doivent surtout pas être chauffées si on veut préserver ces fragiles acides gras.

Les omégas 3 sont répartis en 3 sous-produits, ayant chacun leur spécificité et une action qui leur est propre :

✓ L'Acide Alpha-Linolénique (AAL : (C18 :3)) :

Connu comme étant le précurseur de la famille Oméga-3, c'est le seul de cette grande famille à être qualifié d'essentiel.

Il est particulièrement présent dans les poissons gras, l'huile et les graines de lin et de chanvre, ainsi que dans les graines de colza et de soja.

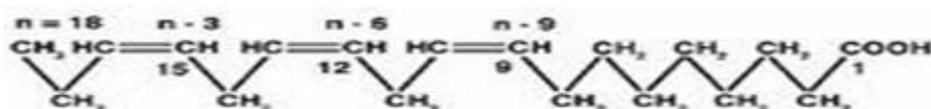
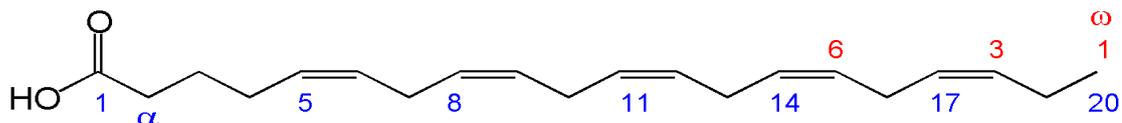


Figure I.7: Acide Alpha Linoléique C18:3

A partir de l'AAL, le corps peut synthétiser à l'aide de plusieurs enzymes des acides gras polyinsaturés à longue chaîne tels que :

✚ L'Acide Eicosa-Pentaénoïque (AEP : (C20 :5)) :

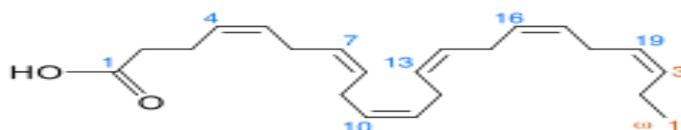
L'Acide Eicosa-Pentaénoïque(AEP) est non-essentiel, car il peut être synthétisé à partir de L'Acide Alpha-Linolénique (AAL), mais le taux de conversion est faible (beaucoup de pertes). C'est pourquoi, il est nécessaire de consommer des aliments riches en AEP, notamment certains poissons gras.



✚ L'Acide Docosa-Héxaénoïque (ADH : (C22 :6)) :

➔ L'Oméga-3 majeur du cerveau

L'ADH est également présent dans les produits marins, plus particulièrement dans certains poissons gras.



2. Les omégas 6 : (RUBY, 2008), (LARRUE, 2012)

Un acide gras polyinsaturé appartient à la famille des omégas 6, si sa première double liaison est positionnée sur le sixième carbone en comptant à partir du groupe méthyl.

Les omégas 6 se trouvent spécialement dans les huiles végétales (l'huile de tournesol, de pépins de raisin, de noix, de germe de blé, de maïs, de soja), mais aussi dans les œufs entiers, le beurre et la viande mais en quantité moindre.

Les matières grasses riches en Oméga-6 résistent mal aux hautes températures et devraient être réservées à la cuisson au four.

Les omégas 6 sont répartis en 4 sous-produits, ayant chacun leur spécificité et une action qui leur est propre :

✓ L'acide linoléique (AL : (C18 :2)) :

Connu comme étant le **précurseur** de la famille Oméga-6, c'est le seul de cette grande famille à être qualifié d'essentiel.

L'AL est présent dans quasiment toutes les huiles végétales. On le trouve dans l'huile de lin (80%), de maïs, de tournesol, de soja, de carthame, de pépins de raisin, etc.

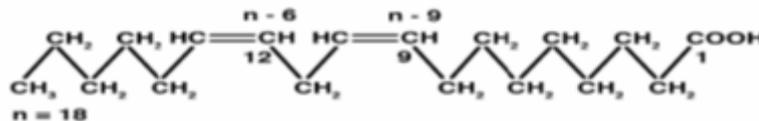


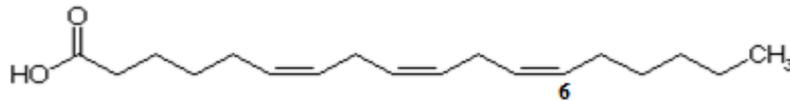
Figure I.8: Acide Linoléique C18:2

Ainsi, à partir de l'AL, le corps peut synthétiser à l'aide de plusieurs enzymes des acides gras polyinsaturés à longue chaîne tels que :

✚ L'acide Gamma-Linolénique (AGL : (C18 :3)) :

L'acide Gamma-Linolénique (AGL) est non-essentiel, car il peut être synthétisé à partir de l'acide gras Linoléique (AL), mais le taux de conversion est faible (beaucoup de pertes).

Heureusement que, comme tous les omégas 6, l'AGL est très présent dans l'alimentation, notamment dans : huile de bourrache (24 % d'AGL), d'onagre (8 % d'AGL), de cassis (18 % d'AGL) et spiruline ; ce qui permet de combler ce faible taux de conversion.



✚ L'acide Dihomo-Gamma-Linolénique (ADGL) :

L'acide Dihomo-Gamma-Linolénique (ADGL) est non-essentiel, car il peut être synthétisé à partir de l'acide Gamma Linolénique (AGL) et donc à partir de l'acide Linolénique (AL).

Comme le taux de conversion de l'AL en AGL est faible, la synthèse de l'AGL en ADGL est elle aussi non performante. Autant dire que la production d'ADGL depuis l'AL n'est vraiment pas bonne.

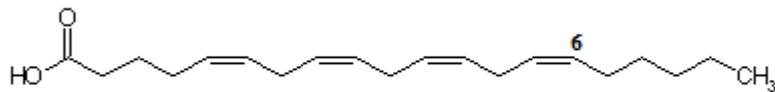
Ce faible taux de conversion n'est pas près de s'améliorer par apport alimentaire, car l'ADGL a une seule et unique source naturelle qui est le lait maternelle.

✚ Acide Arachidonique (AA : (C20 :4)) :

L'acide Arachidonique (AA) est non-essentiel, car il peut être synthétisé à partir de l'acide Dihomo-Gamma-Linolénique (ADGL) et donc à partir de l'acide linoléique (AL) par transition.

Ces multiples productions et transformations ne sont pas optimales, et le taux de conversion est toujours aussi faible.

L'AA se trouve principalement dans le jaune d'œuf et la graisse de viande.



c. Isomérisation des acides gras insaturés (AGI) :

Les acides gras insaturés existent soit sous la forme **Cis** soit sous la forme **Trans** selon la position des atomes d'hydrogène attachés aux atomes de carbone doublement liés (C=C). (PERIAULT, 2010)

c.1 Acides gras Cis:

Dans ce type d'acides gras, les atomes d'hydrogène sont du même côté de la chaîne carbonée. Leur structure est sous forme courbée, appelée : **bateau**.

Ils sont liquides à température ambiante.

Les acides gras Cis se trouvent dans les graisses naturelles, notamment : les acides gras essentiels (AGE). Ils sont bénéfiques pour la santé.



Figure I.9: Configuration Cis d'un AGI : Forme bateau

c.2 Acides gras Trans:

Dans ce type d'acides gras, les atomes d'hydrogène sont de part et d'autres de la chaîne carbonée. Leur structure est sous forme rectiligne, appelée : **chaise**.



Figure I.10: Configuration Trans d'un AGI : Forme chaise

Ils sont obtenus via plusieurs procédés : (EUSTACHE, 2009)

✓ L'hydrogénation (Origine Technologique):

Il est courant, dans l'industrie alimentaire, d'hydrogéner complètement ou partiellement des huiles insaturées.

L'hydrogénation des acides gras insaturés sera utilisée pour rendre solide ou semi-solide une matière grasse liquide à température ambiante, pour diminuer les réactions d'oxydation et de dégradation de la matière grasse.(PR WALRAVENS, 2011)

✓ Le chauffage à haute température :

- **Procédé industriel de transformation :** Des acides gras *Cis* peuvent être transformés en acides gras *Trans* lors du raffinage des huiles à haute température (la désodorisation). Plus l'huile est raffinée plus la teneur en ces acides augmentent.
- **Usage domestique :** Au-delà d'une température critique, les acides gras *Trans* se forment (cas des huiles de friture notamment, $T_C=180^\circ\text{C}$) et la teneur augmente encore lors d'un usage répétitif de cette huile (l'idéal serait de se limiter à 10 utilisations environs).

✓ Biohydrogénation ruminale(Origine naturelle):

Elle se définit par la transformation bactérienne des acides gras insaturés dans le rumen des ruminants (vache, mouton, brebis, etc.);

Les acides gras *Trans* ainsi formés passent dans la graisse, la viande et le lait de ces ruminants.

Les acides gras *Trans* se trouvent donc dans les aliments industriels, ainsi que dans les laitages de vaches, de chèvres, brebis ou autre ruminant.

c.3 Acides gras conjugués:

Dans ce type d'acides gras, les liaisons doubles partent d'atomes de carbone successifs, elles ne sont pas séparées par des ponts méthylène.

I.2.2.2. Acides gras libres (AGL): (SENTEUR-BIEN ETRE, 2010)

On appelle acides gras libre (AGL), les acides gras qui ne sont pas liés à une molécule de glycérol.

Les acides gras libres procurent son acidité à l'huile, dont sa teneur en ces derniers s'exprime à partir de l'acidité oléique.

Les acides gras libres sont peu assimilables par l'homme, c'est pourquoi le passage par l'étape de raffinage est nécessaire afin d'éliminer ces derniers.

I.2.2.3. Phosphatides ou phospholipides: (BOURBONNAIS, 2009)

Les phospholipides sont constitués d'une molécule de glycérol liée à deux acides gras et un groupe phosphate.

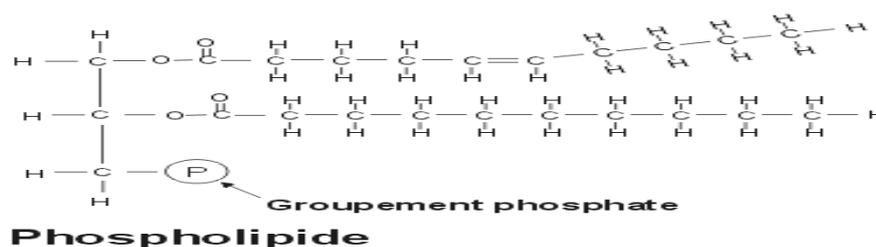


Figure I.11: Structure d'un phospholipide

Un phospholipide est un lipide amphiphile, la partie (glycérol - phosphate) est hydrophile, tant dis que les acides gras sont hydrophobes.

Il est schématisé de la sorte :

- ✓ **Une boule (tête)** : représentative de la partie hydrophile (affinité avec l'eau).
- ✓ **Deux pattes (queue)** : représentatives de la partie hydrophobe (affinité avec les lipides).

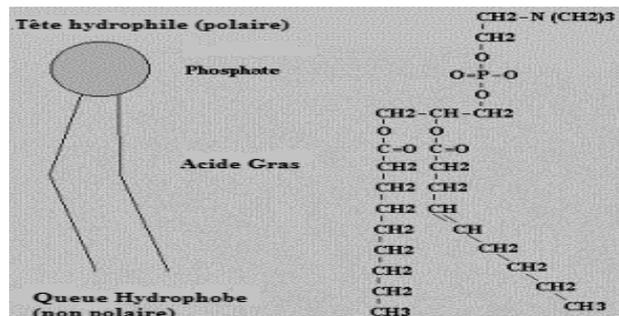


Figure I.12: Schéma représentatif d'un phospholipide

Au contact de l'eau, les molécules de phospholipides tendent à former une couche mono-moléculaire où seules les parties hydrophiles sont en contact avec l'eau.

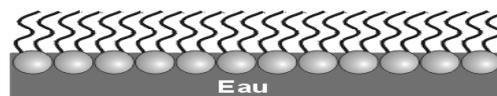


Figure I.13: Couche mono-moléculaire formée par des phospholipides au contact de l'eau

Imprégnés dans le milieu aqueux, la partie hydrophile des phospholipides reste au contact de l'eau, tant dis que les acides gras hydrophobes, se lient entre eux ou aux lipides, induisant ainsi la formation de : Micelles.

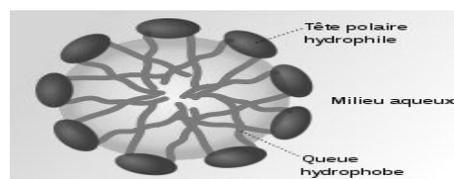


Figure I.14: Micelle formée par des phospholipides en solution aqueuse

Il existe différents types de phospholipides, qui se distinguent entre eux par :

- **Le type d'acides gras rattachés au glycérol** :
Généralement, l'un des deux acides gras est saturé, l'autre ne l'est pas.
- **Le groupement phosphate** :
Il peut se lier à différents groupements chimiques.

La plus part des phospholipides sont: **des Phosphoglycérides**.

Un phosphoglycéride est un phospholipide dans lequel un H libre de l'acide phosphorique est remplacé par un groupe amino-alcool.

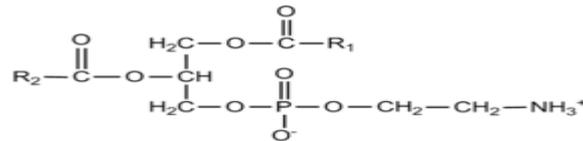
On dit des phosphoglycérides, qu'ils sont amphotères car ils possèdent à la fois : (FACULTE DE MEDECINE PMC, 2012)

- Une fonction acide apportée par H_3PO_4 ,
- Une fonction basique apportée par l'alcool.

On cite les plus fréquents :

✓ Groupe des Phosphatidyl-éthanolamines ou céphalines :

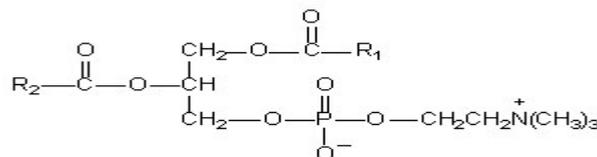
C'est un phospholipide dans lequel le groupement phosphate est associé à une amine, l'éthanolamine.



✓ Groupe des phosphatidyl-cholines ou lécithines :

C'est un phospholipide dans lequel le groupement phosphate est associée à une choline.

Le terme lécithine est aussi utilisé par extension pour désigner l'ensemble des phospholipides extraits du vivant (ex : le soja), dans la mesure où ils sont majoritairement constitués de phosphatidyl-choline.



1.2.2.4. Insaponifiables :

On appelle insaponifiable, la fraction d'huile qui ne peut pas être transformée en savon (ester), mais peut l'être en tout autre produit de constitution plus ou moins complexe.

Ils se composent selon les huiles de :

✓ Carbures d'hydrogènes :

Ils sont divers, on en cite les plus fréquents :

- a. Hydrocarbures terpéniques : ex : Squalène ($C_{30}H_{50}$)

Le Squalène est un lipide produit naturellement par tous les organismes dont le corps humain (composant du sébum humain notamment), c'est aussi un excellent intermédiaire dans la biosynthèse du cholestérol, des hormones stéroïdes et de la vitamine D.

On le trouve en grande quantité dans l'huile du foie des requins d'où son nom, et en moindre quantité, environ 0,1 à 0,7 % dans l'huile d'olive et dans d'autres huiles céréalières.

Il possède des caractéristiques très intéressantes pour des applications cosmétiques mains et lèvres.

- b. Hydrocarbures Caroténoïdes : ex : Carotène α, β et γ

Les carotènes très répandus dans la nature végétale, sont des pigments qui confèrent leurs couleurs aux différents végétaux. Ils peuvent aussi être utilisés comme colorants alimentaires.

On les trouve généralement dans les fruits et légumes, mais aussi dans certaines algues.

Il en existe des centaines, et sont très bénéfiques pour la santé de par leur pouvoir antioxydant.

✓ Vitamines liposolubles :(LARRUE, 2012)

Vitamines solubles dans les huiles et graisses et non solubles dans l'eau.

Vitamine A (Rétinol):

C'est la première vitamine à avoir été découverte en 1913, c'est pourquoi on lui assigna la première lettre de l'alphabet.

La vitamine A est la vitamine de la vue, elle peut être stockée en grande quantité dans le corps.

Bien qu'elle résiste à la chaleur, elle est facilement oxydable, très altérable à l'air et rapidement détruite par la lumière.

On la trouve sous forme libre (**rétinol**), principalement dans le beurre et le foie de poisson, ou sous la forme de son précurseur (**bêta-carotène**) dans les légumes.

Vitamine D (Calciférol) :

La vitamine D a été découverte à partir d'une étude sur la maladie du rachitisme, en 1920.

Elle comprend 5 familles de vitamine D différentes, numérotées de 1 à 5 (D1, D2, D3, D4, D5) et peut être stockée dans l'organisme.

Une petite partie de cette dernière (environ 20%) est apportée par l'alimentation, le reste est directement produit par le corps à partir de la lumière du soleil.

Vitamine E (Tocophérol) :

La vitamine E a été découverte au début des années 20, lors d'une expérience sur les rats.

Elle est connue sous le nom : tocophérol, qui est un groupe de plusieurs composés apparentés, différenciés entre eux par des préfixes : alpha, bêta, delta, etc. Quel que soit le tocophérol, ce dernier est un liquide huileux et de couleur jaune pâle, dont le plus utilisé est l'alpha-tocophérol car c'est le plus actif.

La vitamine E est très peu produite par le corps, un apport alimentaire est donc obligatoire.

Résistante à la chaleur, à la lumière, aux acides et à l'oxydation de l'air, la vitamine E est instable en présence d'oxygène et détruite par les rayons UV.

Vitamine K :

Elle a été découverte par hasard dans les années 20, lors de recherches sur le cholestérol.

La vitamine K est un groupe de plusieurs composés apparentés (K1, K2,K3, K4,K5,K6), dont la plus utilisée est la vitamine K1, liquide huileux, jaune clair qu'on trouve à l'état naturel dans les légumes verts, le foie et les viandes.

Bien qu'elle soit très répandue dans l'alimentation, la grande partie de la vitamine K, environ 70 à 80% est synthétisée par le corps.

Résistante à la chaleur, la vitamine K est détruite par les acides, les alcalis, la lumière, les agents oxydants et la congélation.

✓ Stérols :

Un stérol est un lipide possédant un noyau destérane (alcane quadricyclique) dont le carbone 3 est porteur d'un groupe hydroxyle.

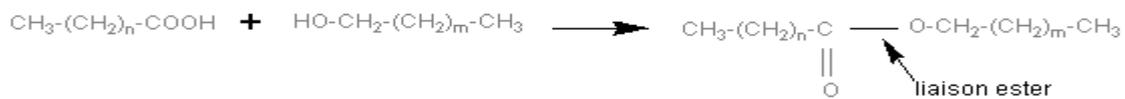
Les stérols correspondent à la signature olfactive d'une huile.

Ils ne sont pas synthétisés par l'organisme et sont de provenance alimentaire. On les trouve dans les matières végétales dont principalement les céréales, les fruits et les légumes.

✓ Cires ou Alcool Gras :

Le terme Cire a toujours été identifié à la cire d'abeille. Toutefois, toute substance similaire en consistance, apparence ou composition à cette dernière peut être qualifiée de cire.

La cire est un mélange complexe d'esters d'acides gras et d'alcool.



C'est un solide jaunâtre, hydrophobe et malléable à température ambiante. Elle a un point de fusion supérieur à 45°C (fond à environ 63 °C) et une faible viscosité lorsqu'elle est fondue.

La cire est très stable, elle peut être naturelle (cire d'abeille etc.) ou artificielle (hydrogénation totale).

I.3. L'huile de soja : (NIA, 2008), (LARRUE, 2012)

I.3.1. Définition :

L'huile de soja, aussi appelée Soya Oil est l'huile alimentaire la plus consommée au monde.

Elle est caractérisée par sa légèreté, son onctuosité mais aussi par sa couleur jaunâtre qui dépend toutefois de la nature des graines et des procédés d'extraction.

Avec son goût assez prononcé d'haricot qui s'atténue peu à peu, l'huile de soja est une excellente huile de table, sa digestibilité fait d'elle une bonne remplaçante de l'huile d'olive.

Riche aussi bien en acides gras polyinsaturés dont notamment l'acide gras essentielle alpha-linolénique, qu'en Vitamine E, sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses.

I.3.2. Origine :

➤ Plante de Soja :

Le soja appartient à la famille des Fabacées (ou Papilionacées, ou légumineuses) d'où son nom : Haricot de Soja, et au genre Glycine, d'où son nom scientifique : Glycine maxima.

C'est une plante dite "autogame", qui signifie que la plante s'autoféconde.

D'origine Asiatique (Chine, Japon), la plante de Soja comprend plus de 300 variétés, à croissance plus ou moins rapide et à graines de taille et de couleur différentes, dont la plus courante : le Soja jaune poussant sur différents sols et sous tous les climats.

La plante est annuelle, herbacée et dressée. Elle est entièrement hérissée de poils roux et peut atteindre une hauteur de 0-5 à 1,5 m. Elle comprend de grandes feuilles tréflées et de petites fleurs, de couleur violette ou bleu, groupées en grappes.

Les fruits sont des gousses velues, droites ou légèrement courbées, d'une longueur variant entre 3 et 8 cm, contenant des graines comestibles

➤ **Graine de Soja :**

A l'issue de la floraison et de la nouaison, se développe une gousse contenant des graines comestibles entre 2 et 4 graines, semblables à des petits pois.

Comme chaque légumineuse, la graine de Soja est constituée d'une enveloppe lisse (la coque) et d'un embryon. Sa taille varie généralement entre 5 et 10 mm de diamètre et son poids entre 50 et 400 mg.

La graine de soja contient des protéines constituées principalement de globulines qui représentent 90% des protéines et 36% du poids de la graine, elle comprend aussi des glucides non structurels, qui représentent 10 % du poids de la graine, avec principalement des sucres solubles (sucrose, stachyose et raffinose), puis enfin de l'amidon à faible pourcentage, environ 3% du poids des graines.

I.3.3. Extraction de l'huile de Soja : (NIA, 2008)

Les graines de Soja sont dites pauvres en huile (15 – 20%). L'huile brute est obtenue à partir de ces dernières par trituration qui permet aussi d'avoir le tourteau, consacré à l'alimentation du bétail.

La graine de Soja subit plusieurs traitements afin d'en extraire l'huile brute :

- Transport des graines des champs à l'usine de production, en faisant attention à ne pas les alterner,
- Stockage des graines dans des Silos

✓ **Le nettoyage :**

- Dépoussiérage des graines par un courant d'air,
- Tamisage,
- Passage sur des électroaimants.

✓ **Le Séchage :**

Le but du séchage est d'équilibrer le taux d'humidité dans le Soja, afin de ne pas nuire à l'étape de décorticage (mauvaise séparation des coques).

- Séchage de la graine à un niveau de 10% d'humidité,

A noter qu'il est indispensable que la partie non grasse du Soja, n'atteigne pas un taux d'humidité de 15%.

- Stockage dans les silos,
- Laisser séjourner de 1 à 3 jours

✓ **Le décorticage :**

Le but du décorticage est d'éliminer les matières sans valeur (tourteau) pour l'alimentation du bétail, et de faciliter les traitements subséquents.

Afin d'obtenir un tourteau à environ 50% de matière ProFat, le décorticage sera réalisé en fonction de la matière protéique et de l'huile contenues dans la graine.

Pour le soja, la coque se sépare facilement, l'amande et la coque constituent des mélanges qu'il faut dissocier avec des tamis.

Le concassage grossier se fait sur des concasseurs à 4 cylindres cannelés.

✓ L'Aplatissage :

Il est effectué sur cylindres lisses. L'aplatissage nécessite une température de 65°C afin d'avoir l'état thermoplastique indispensable pour fournir des flocons qui ne s'effritent pas.

Cette même température servira de source de chaleur pour l'extracteur qui, doit travailler à plus de 52°C pour des raisons de sécurité mais aussi parce qu'une extraction à chaud est meilleure qu'une extraction à froid.

✓ L'Extraction :

L'exaction de l'huile est effectuée en deux étapes :

✚ Par pression mécanique (Expeller) :

Pressage de la matière première dans une vis sans fin, qui tourne à vitesse lente dans une cage à barreaux dont la sortie est réduite par un cône qui produit une pression et un échauffement des graines.

Ainsi on obtient deux phases:

- Phase liquide (l'huile brute) : Qui sort sous pression entre les barreaux de la cage.
- Phase solide (Le tourteau) : Qui contient encore 10 à 20% d'huile

✚ Par extraction au solvant :

Afin de récupérer l'huile contenue dans le tourteau, ce dernier subit une extraction par solvant, en utilisant l'hexane.

Dans l'extracteur, le solvant et le tourteau circulent à contre-courant. Ce qui permet d'obtenir deux phases :

- Phase liquide (mélange solvant-huile),
- Phase solide (tourteau déshuilé et imprégné de solvant) : qui ne contient plus qu'1 % d'huile.
 - Séparation entre solvant et huile par distillation,
 - Séparation entre solvant et tourteau par chauffage

Le solvant est récupéré pour de nouvelles utilisations tandis que le tourteau est utilisé pour l'alimentation pour bétail.

• Le Séchage :

Pour avoir moins de 0,1 % d'humidité, il est recommandé de sécher l'huile extraite, et ce par pulvérisation de l'huile chauffée à 80 - 90°C dans une enceinte sous un vide de l'ordre de 50 mmHg.

I.3.4. Composition et caractéristiques de l'huile de Soja : (Rapport AFSSA, 2013), (NIA, 2008), (GENDRON & FLEURY, 2004)

Tableau I.2: Composition de l'huile de Soja

Composition en acides gras saturés (%)	
Acide Palmitique	11
Acide Stéarique	4
Nombre total d'acides gras saturés	15
Composition en acides gras insaturés (%)	
Acide Oléique	22
Nombre totale d'acides gras mono-insaturés	23
Acide Linoléique	54
Acides Linoléénique	8
Acides gras Trans	0.7
Nombre total d'acides gras poly-insaturés	62
Teneur en d'autres composés (%)	
Triglycérides	96
Phospholipides	2
Acides gras libres	0.5
Insaponifiables	1,6 % de l'huile brute
Fer	2 (ppm)
Cuivre	0.04 (ppm)

Tableau I.3: Caractéristiques de l'huile de Soja

Caractéristiques de l'huile de Soja	
Densité	0.91
Point de fusion (°C)	- 15
Viscosité (cst)	57 – 76
Indice d'iode	130
Indice de saponification (mg KOH/g matière grasse)	187-192
Indice de peroxyde (még/kg)	50

Chapitre II :

Description d'un procédé de raffinage de l'huile végétale

II.1. Introduction :(MELLAH & BENSIDHOUM, 2012)

Les huiles et les graisses végétales jouent un rôle majeur dans notre alimentation. Nous en consommons directement sous forme d'huile végétale brute ou raffinée ou vierge, ou bien via de nombreux produits de l'industrie agroalimentaire.

Les huiles brutes d'origine végétale contiennent toujours en dehors des triglycérides, des acides gras libres, de l'eau, des phospholipides, des vitamines et aussi une proportion variable d'impuretés qui donnent à l'huile une odeur et un goût désagréable. Ces impuretés rendent généralement l'huile impropre à la consommation.

Pour cette raison, le raffinage est appliqué pour conférer aux huiles destinées à la consommation des caractéristiques organoleptiques satisfaisantes pour le consommateur, (gout, odeur, aspect...) en éliminant toutes les substances indésirables.

II.2. Historique(ENVIRONNEMENT, 2012),(MELLAH & BENSIDHOUM, 2012)

L'extraction de l'huile remonte à des millénaires avec l'invention du premier pressoir à huile pendant la préhistoire. Les premières huiles qui sont apparues sont l'huile d'olive et l'huile de graines de sésame. Puis la modernisation du procédé a vu naître des huiles de noix, de noisette, de noix de coco, de colza...

Le raffinage des corps gras est une technologie récente qui n'a été progressivement mise en œuvre que depuis un siècle. Depuis les origines, les hommes ont donc utilisé les corps gras dans l'état où ils se trouvaient après l'extraction de la matière première végétale oléagineuse (fruit, graine, noyau).

Sachant depuis longtemps que l'huile et les graisses se conservent mieux lorsqu'on les débarrasse des résidus solides et de l'humidité extraite de la matière première en même temps que la matière grasse, il a fallu pourtant attendre le milieu du XIXe siècle pour que d'autres composés secondaire dans l'huile soient identifiés; comme les stérols, les vitamines et aussi d'autres composés qui sont toxiques et nuisent à la qualité du produit et doivent être éliminés.

Ces substances peuvent se trouver aussi bien dans les graines ou fruits cultivés de manière naturelle contrairement à celles issues de l'agriculture moderne. Certains de ces composés peuvent se dégrader si l'huile est mal conservée ou encore chauffée. Ainsi, le raffinage s'est développé pour offrir un produit ayant des qualités organoleptiques remarquables. Aujourd'hui, les huiles végétales raffinées sont devenues un produit de consommation courante.

II.3. Extraction de l'huile végétale :(NUTRITIONNISTES, 2011)

L'huile végétale est extraite à partir de graines ou de fruits oléagineux. Les étapes d'extraction sont les suivantes:

II.3.1. Nettoyage des graines :

Les graines sont tamisées et nettoyées des impuretés (feuilles, tiges etc...) par aspiration d'air.

II.3.2. Prétraitement des graines :

Avant d'être envoyées à l'étape d'extraction proprement dite, les graines sont souvent prétraitées afin de faciliter l'extraction de l'huile. Ces prétraitements sont facultatifs.

Lorsque les huiles sont extraites par solvant, les graines sont concassées par le passage entre deux cylindres crénelés afin de déchirer les cellules qui contiennent l'huile à extraire.

Tant dans le cas de l'extraction par pressage que par solvant, les graines peuvent être chauffées afin de rendre l'huile plus fluide. Ceci augmente le rendement d'extraction. Les graines sont prêtes pour l'extraction de l'huile proprement dite.

II.3.3. Extraction de l'huile proprement dite :

Il existe deux procédés d'extraction:

- ✓ **L'extraction par pression:** Fait uniquement intervenir des presses mécaniques. Par ce procédé, on obtient une huile très pure ne contenant aucune substance étrangère. Par contre, ce procédé ne retire pas la totalité de l'huile des graines. Il reste, selon le type de graines extraites, 9 à 20% d'huile dans le tourteau d'extraction. Cette huile ne pourra donc pas être valorisée comme huile de consommation. Ceci explique pourquoi les huiles "pression" sont plus onéreuses que les huiles "solvant".
- ✓ **L'extraction par solvant:** Ce type d'extraction fait appel à des solvants organiques apolaires. Le solvant le plus utilisé est l'hexane. Il est soit disant éliminé de l'huile (voir plus loin) mais en réalité, il en reste une quantité non négligeable dans l'huile que nous consommons. Cette méthode est la plus utilisée pour l'extraction des huiles végétales car elle permet de retirer plus d'huile que la méthode "pression".

II.4. Raffinage de l'huile :(PAGÈS & PARÈS, 2012)

On distingue deux types de raffinage de l'huile végétale :

- ✓ Le raffinage physique : On cherche à éliminer les acides gras libres par distillation
- ✓ Le raffinage chimique : Où l'on élimine les phospholipides, les acides gras libres ainsi que d'autres impuretés en utilisant des produits chimiques.

Le tableau [II.1] indique les différents constituants éliminés au cours du raffinage :

Tableau II.1: Constituants indésirables éliminés au cours du raffinage

Nature des produits	Teneur ou pourcentage	Origine	Inconvénients de leur présence
Acides gras libres	0.3 à 5%	Constituants naturels libérés par hydrolyse	Goût, fumée à chaud, Hydrolyse, Instabilité organoleptique
Phospholipides	0.2 à 1.8%	Constituant naturel	Aspect trouble, Instabilité, organoleptique, Dépôt et brunissement à chaud
Produits d'oxydation	Variable avec l'état de la matière première	Auto-oxydation	Instabilité organoleptique, Couleur, Nutrition
Flaveurs	<0.1%	Naturelle Auto-oxydation	Odeur, goût
Cires	$N \times 100$ mg/kg	Constituants naturels	Aspect trouble
Pigments	$N \times 10$ mg/kg	Constituants naturels	Couleur, instabilité organoleptique
Métaux	$N \times$ en mg/kg	Constituants naturels Contamination	Catalyseurs d'oxydation
Contaminants, Métaux lourds, Pesticides, HAP, Mycotoxines	$N \times 10$ mg par tonne	Contamination	Hygiène alimentaire, santé
HAP : hydrocarbures polycycliques aromatiques N : entier naturel compris entre 0 et 9			

Le choix du procédé dépend de la nature de l'huile à raffiner

II.4.1. Le raffinage chimique : (GTZ/BMZ, 1996), (DANIEL, 1974)

Dans le cas du procédé chimique, la démulcination et la neutralisation de l'huile brute se succèdent directement à l'intérieur d'une même phase du processus. On commence par ajouter l'acide phosphorique (ou depuis peu l'acide citrique). L'acide phosphorique (ou citrique) provoque une démulcination par précipitation des protéines. Ensuite, contrairement au procédé physique, on neutralise l'huile brute acide (du fait de la présence d'acides gras libres : environ 2 à 10% selon la graine oléagineuse et les conditions de stockage) et de l'acide citrique ou phosphorique ajouté par adjonction d'une lessive alcaline, généralement de la soude caustique. On obtient ainsi un mélange d'huile neutralisée, de mucilages et de savon (soapstock).

Le procédé chimique comprend donc les étapes suivantes :

II.4.1.1. La démulcination (ou le dégomme) : (PAGÈS & PARÈS, 2012)(PLATON, 1995)

La démulcination des huiles brutes consiste à leur appliquer un traitement à l'eau, aux acides dilués (citrique ou phosphorique) ou, plus rarement, à la soude diluée afin d'en éliminer les phospholipides et les matières mucilagineuses. En d'autres termes, un acide du type phosphorique ou citrique est avantageusement ajouté car il améliore la cinétique et permet la transformation des phospholipides non hydratés en phospholipides hydratés et ainsi faciliter leur élimination ultérieurement.

L'eau est utilisée à hauteur de 2 à 4 % (par rapport à l'huile), l'acide phosphorique de 0,1 à 0,3 % d'une solution à 85 % et l'acide citrique de 0,1 à 1 % d'une solution de 30 à 35%.

Les phospholipides présentent certains inconvénients au cours du raffinage, parmi lesquels on peut citer le fait que :

- Ils provoquent des émulsions;
- Ils réduisent le rendement lors de l'opération de filtration (colmatage des filtres);
- Ils réduisent l'activité des terres de blanchiment;
- Ce sont de puissants inhibiteurs des catalyseurs d'hydrogénation;
- Leur présence conduit à des phénomènes de mousse lors de l'opération de désodorisation
- Une huile raffinée mal débarrassée de ses phospholipides s'acidifie, s'oxyde et prend rapidement un goût désagréable

Les phospholipides (PL) sont présents dans les huiles végétales dans des proportions variables suivant la nature de l'huile et leurs conditions d'obtention.

On peut distinguer :

- Les huiles peu riches en phospholipides (coprah, palme de 0,02 à 0,1 % en PL) ;
- Les huiles à teneur moyenne en PL (tournesol 0,5 à 1,3 %, colza 0,5 à 2 %) ;
- Les huiles riches en PL (soja 1 à 3 %, coton 1 à 2,5 %, maïs 0,7 à 2 %)

➤ **Types de dégommage :**(NIA, 2008)

On distingue trois types de déémucilagination :

a. Dégommage à l'eau :

L'huile brute en général, est dégommée avec de l'eau dans les extracteurs de fève de soja et ce n'est que rarement qu'arrivent aux raffineries des huiles de soja à raffiner avec plus de 200 ppm de phosphore.

C'est un traitement à l'eau chaude qui insolubilise les phospholipides ainsi que diverses matières colloïdales. L'huile brute est chauffée à 80°C dans un échangeur à plaques. Elle reçoit un appoint de 2 à 3 % d'eau avant de passer dans un mélangeur rapide puis dans un contacteur à axe vertical dans lequel le mélange huile-eau est brassé pendant une demi-heure avant centrifugation sur séparateur continu classique . Les conditions de séparation doivent être optimisées afin d'éviter les pertes en huile, tout en conservant une bonne efficacité de séparation. Les paramètres-clés sont la quantité d'eau ajoutée, la température, la vitesse de rotation et la durée d'agitation.

L'huile de soja dégommée avec de l'eau, est l'huile utilisée au niveau commercial et, celle qui dans une immense majorité des cas, arrivera aux industries de raffinage pour sa transformation.

b. Dégommage à l'acide :

Le taux de phosphores de l'huile brute dégommée à l'eau, passe de 800 ppm à 150 - 200 ppm. Ces derniers représentent principalement les phospholipides non hydratables dont l'élimination est nécessaire pour le raffinage physique, et peut être réalisée grâce à un dégommage à l'acide. Il consiste à disperser dans l'huile brute des acides comme les acides phosphorique, citrique, acétique, oxalique, mais de façon générale, l'acide phosphorique est largement utilisé, car il se forme une liaison forte

entre les groupements phosphates et les ions calcium, fer et magnésium. Et plus récemment, l'acide citrique est utilisé, puisque c'est un acide organique.

On ajoute 1 à 3 ‰ d'acide phosphorique commercial à 75 ‰ (v/v) à de l'huile brute chauffée jusqu'à 60°C. Après un brassage durant 20 minutes, le mélange est réchauffé à 90°C et reçoit un ajout de 2 à 3 % d'eau avant d'être brassé à nouveau pendant 20 minutes pour permettre l'hydratation des phospholipides. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à 50°C pour insolubiliser les phospholipides avant leur séparation par centrifugation.

Les principaux facteurs qui influencent l'efficacité de ce type de dégomme sont la concentration d'acide, la température et le temps d'opération.

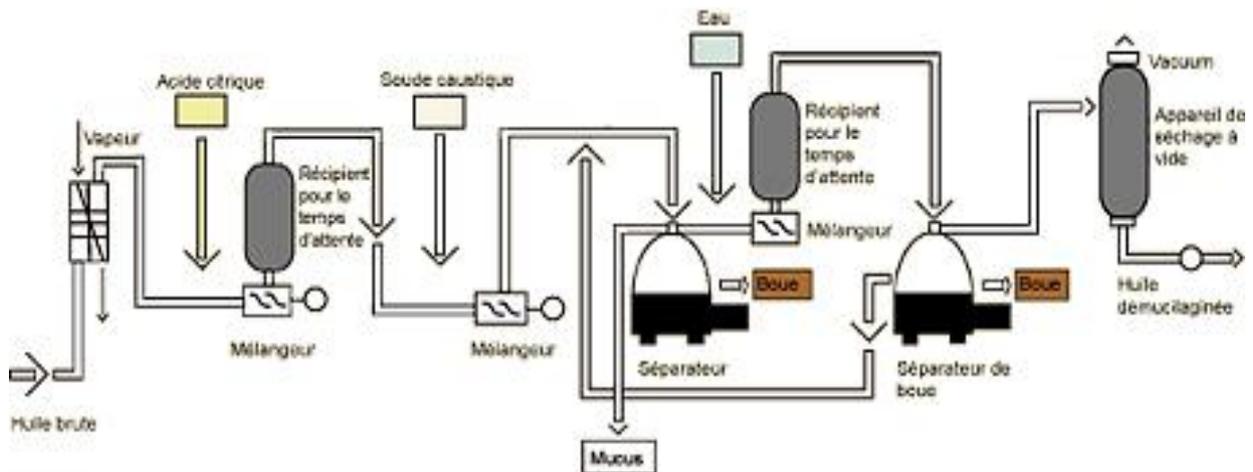


Figure II.1: Procédé de dégomme à l'acide

c. **Dégomme micellaire** :(PIOCH, 1997)(NIA, 2008)

Le dégomme micellaire met en œuvre les techniques membranaires. L'application de cette technique au raffinage des huiles ouvre de larges perspectives car ce sont des procédés simples, avec une faible consommation énergétique, facilement extrapolables, et ne nécessitant pas de produits chimiques additionnels. Plusieurs auteurs ont montré que cette technique permet d'éliminer totalement les phospholipides, tout en retenant les pigments et certains acides gras libres. Les techniques ont été surtout étudiées pour le raffinage de mélange huile-solvant organique.

d. **Dégomme enzymatique**(PIOCH, 1997)

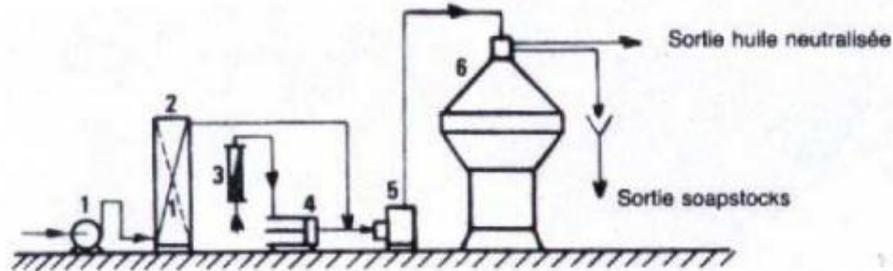
La dégomme enzymatique est un type de procédé physique performant, qui produit des rendements en huile plus élevés. Elle consiste à transformer les phospholipides non hydratés en lyso-phospholipides hydrophiles sous l'action d'une phospholipase. La teneur en phosphore de l'huile de Soja dégomme passe sous le seuil des 10 ppm, atteignant même des teneurs de 3 ppm, des résultats comparables à ceux du procédé chimique. Après décoloration, la teneur en phosphore de l'huile devient quasiment nulle. Le procédé d'origine, ou dégomme EnzyMax a été breveté en 1992 par la société d'ingénierie allemande Lurgi, qui a mis au point le procédé et conçu une usine spéciale.

II.4.1.2. La neutralisation :

Il s'agit d'éliminer les acides gras libres par saponification avec une base (de la soude), ces savons seront éliminés par la suite.

On introduit toujours un léger excès de soude afin de neutraliser les AGL ainsi que les traces d'acide pouvant se trouver.

Il est important de bien doser la quantité de soude à ajouter car dans le cas contraire, on risque de provoquer des réactions de saponification parasite. (Saponification des triglycérides).



1. Pompe d'alimentation en huile dégommée (60 - 80°C)

2. Echangeur à plaques huile-vapeur (90°C)

3. Débit-mètre à soude

4. Pompe doseuse à soude

Au départ, la quantité de NaOH est réglée à 5-10 % au dessus de la quantité calculée pour la neutralisation totale des acides gras et de l'acide phosphorique. Ensuite, le réglage se fait sur l'acidité résanente de l'huile sortant de la turbine de neutralisation, qui doit être inférieure à 0,04%.

5. Mélangeur rapide ou mélangeur statique

6. Séparateur centrifuge

Figure II.2: Procédé de neutralisation

➤ Types de neutralisation : (NUTRITIONNISTES, 2011)

Deux types de neutralisation sont à envisager :

- Neutralisation à chaud : Destinée pour les huiles ne contenant pas les cires par exemple le soja, colza... l'étape de refroidissement et de cristallisation n'est pas nécessaire
- Neutralisation à froid (une température de 10°C) : Pour le cas d'une huile riche en cires telle que l'huile de tournesol, de maïs... (voir décirage)

➤ Procédés de neutralisation : (PLATON, 1995)

Il existe plusieurs types de procédés de neutralisation :

- Procédé discontinu :

C'est le procédé classique. Il consiste à transformer les acides gras libres en sels de sodium c.à.d. en savons, lesquels très peu solubles dans l'huile, s'en séparent très facilement.

L'équipement comprend essentiellement des batteuses où s'opère la réaction et des décanteurs-laveurs, un bac jaugeur à soude, un bac à eau chaude, Des bacs récepteurs à soapstocks et à huile neutre.

Lorsque l'opération est terminée, on soutire la solution épaisse (les pâtes de neutralisation), puis l'huile est lavée à l'eau tiède (40°C) plusieurs fois et enfin centrifugée pour éliminer toute trace de savon.

Ce procédé présente plusieurs avantages :

- Il est très facile à appliquer,
- Il précipite une partie des insaponifiables qui subsistent et certaines matières colorantes ; contribuant ainsi au blanchiment de l'huile.

Par contre, les soapstocks formés entraînent une certaine quantité d'huile. Cette quantité est généralement 1.3 à 2 fois supérieure à la teneur de l'huile en acide gras.

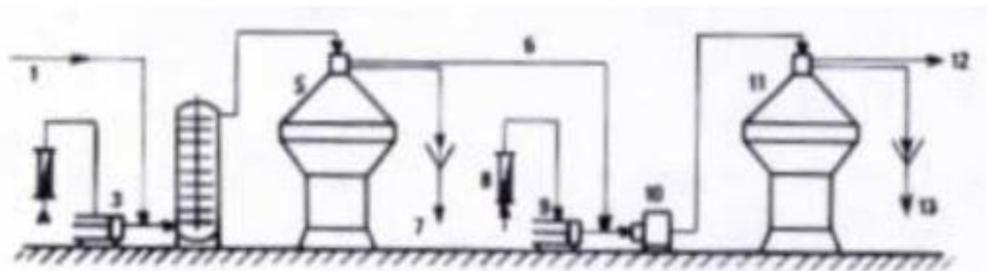
b. Procédé continu

Dans ce cas, l'alimentation en huile brute est régulière et la qualité et les débits sont automatiquement contrôlés.

- ✓ **Procédé Speichim** : Il est basé sur le principe de contre-courant. L'huile est préalablement lavée, réchauffée, désaérée, puis elle est injectée et dispersée dans une solution alcaline, également réchauffée et désaérée.

L'opération a lieu dans un laveur où l'huile arrive à la partie inférieure pour sortir du niveau supérieur. La soude est introduite à la partie supérieure, et la solution de savon formée est évacuée en bas de l'appareil.

La dispersion de l'huile dans la soude est suffisante pour que la neutralisation soit totale et l'absence d'agitation évite une émulsion persistante. L'huile est ensuite lavée avec le même processus.



1. Alimentation en huile neutre
2. et 8. Débit-mètre à eau (l'eau représente 2 fois 3 à 7 % de l'huile traitée)
3. et 9. Pompe doseuse
4. Contacteur
5. et 11. Séparateur centrifuge
6. et 12. Sortie de l'huile lavée (elle contient moins de 30 ppm de savon)
7. et 13. Sortie de l'eau de lavage (l'eau du deuxième lavage peut servir pour le premier lavage)
10. Mélangeur rapide

Figure II.3: Lavage et séchage

II.4.1.3 La décoloration : (WIEDERMAN & ERICKSSON, 1990)(PAGÈS & PARÈS, 2012)

Le but de la décoloration n'est pas seulement de produire une huile de couleur conforme au cahier des charges des huiles raffinées (plutôt peu à très peu colorées) mais aussi de débarrasser de différents composés indésirables et contaminants éventuels tels que : composés d'oxydation, traces

métalliques, traces de phospholipides, de savons, résidus de pesticides, hydrocarbures polycycliques aromatiques lourds, etc.

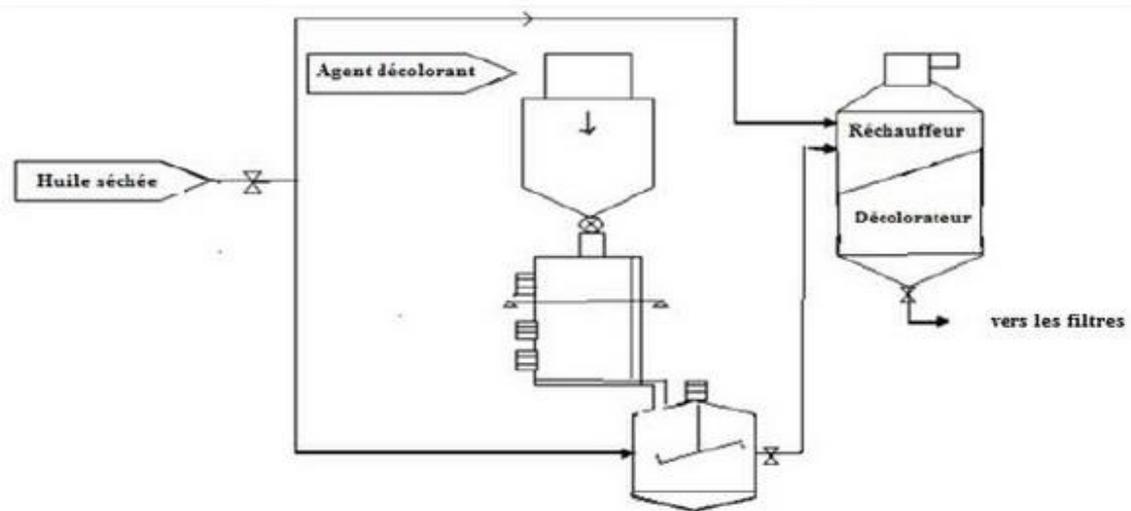


Figure II.4: La décoloration

Cette opération présente donc également un rôle « nettoyant » essentiel dans la purification des huiles. Elle procède par traitement avec un adjuvant puis séparation par filtration. Le principe physique mis en jeu est l'adsorption régie par ses lois classiques. L'huile est chauffée vers 90°C dans un réacteur en présence de 0,2 à 2 % d'un adjuvant pulvérulent pendant 30 min environ sous vide (100 mbar). Il subit une filtration le plus souvent sur filtre à débâtissage automatique du type Niagara.

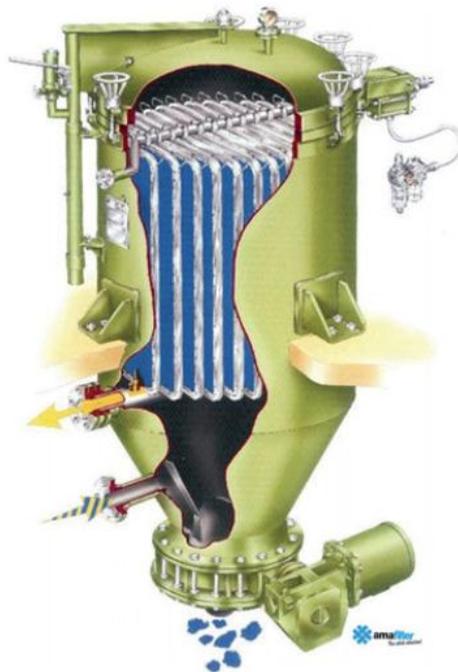


Figure II.5: Filtre Niagara

Suite à la filtration avec le filtre Niagara, on effectue généralement d'autres filtrations de sécurité afin d'éliminer tout résidu de terre décolorante dans l'huile. On peut citer les filtres à poches...

Les adjuvants communément employés sont :

- Les terres décolorantes activées, montmorillonites à base d'argile (bentonites) ayant subi un traitement acide leur conférant des propriétés d'échange ioniques puis un traitement thermique. Ces terres présentent les meilleures propriétés décolorantes et de fixation des pigments (carotène, chlorophylle),
- Les terres non activées, de pouvoir décolorant plus faible mais de coût inférieur utilisées pour des huiles plus simples à décolorer,
- le charbon actif d'usage spécifique ; essentiellement pour éliminer certains contaminants du type hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) lourds (notamment le benzo-A-pyrène) présents dans des huiles issues de graines séchées dans de mauvaises conditions, ou du type dioxines éventuellement présentes essentiellement dans les huiles de poisson du fait de la pollution des mers,
- La silice (trysil ou sorbsil), silice synthétique présentant des affinités pour les composés polaires se traduisant par des capacités de rétention des traces de savons, de phospholipides, de produits d'oxydation et de traces métalliques, est souvent employée en mélange.

II.4.1.4. La désodorisation :(PAGÈS & PARÈS, 2012)

C'est la dernière étape du raffinage, son but est essentiellement d'éliminer les saveurs de l'huile afin qu'elle soit plate de goût et d'odeur(souhait du consommateur actuel).

Les composés responsables de ces saveurs sont divers. Ont notamment été identifiés des aldéhydes, des cétones, des peroxydes, des alcools et des produits organiques contenus en faible quantité et pour la plupart volatils.

Le principe de la désodorisation est d'injecter dans l'huile chauffée à haute température (180 à 220 °C) sous vide poussé (2 à 3 mbar), de la vapeur d'eau, à hauteur de 0,5 à 2 % par rapport à l'huile pendant une certaine durée (autour de 2 h pour des équipements performants).

Les équipements de désodorisation ont été spécifiquement mis au point et ont fait l'objet d'innovations notables orientées suivant deux axes :

- Désodoriser efficacement sans nuire à la qualité et aux caractéristiques nutritionnelles des huiles ;
- Minimiser la consommation énergétique de l'installation.

Deux types de désodoriseur parmi les plus performants actuellement peuvent être cités :

- Le pack column, (désodoriseur à colonne remplie) : Développé par la société Alfa Laval (figure de gauche), c'est le cas du désodoriseur utilisé au niveau de la raffinerie d'huile de CEVITAL
- Le désodoriseur du type qualistock : Développé par la société De Smet (figure de droite)



Figure II.6: Désodoriseurs

Outre l'effet « désodorisant », le traitement permet également l'élimination de composés indésirables ou contaminants du type HAP légers, résidus de pesticides légers, produits d'oxydation. La teneur en acides gras libres subit également une diminution qui dépend des conditions de température ainsi que la teneur de certains nutriments du type tocophérols et stérols également réduite faiblement (5 à 10 %).

La désodorisation produit une faible quantité (0,5 à 1 %) de condensats composés d'acides gras, tocophérols et stérols qui peuvent être valorisés s'ils ne sont pas contaminés par des résidus de pesticides.

En sortie de désodorisation, l'huile est généralement inertée par injection d'azote avant conditionnement.

II.4.1.5. Le décirage (ou winterisation) : (PAGÈS & PARÈS, 2012)

Certaines huiles, telles l'huile de tournesol et de pépins de raisin parmi les plus courantes, contiennent une faible quantité de cires, esters d'alcools et d'acides gras à longues chaînes. Ces cires à haute température de fusion tendent à cristalliser lentement dans l'huile à la température ambiante et entraînent un aspect visuel trouble jugé peu engageant par le consommateur qui souhaite une huile d'aspect limpide et brillant. Ces cires n'ont aucune toxicité mais il convient de les éliminer de l'huile.

Le but de cette étape du raffinage est d'éliminer de l'huile ces cires par cristallisation puis séparation. Deux techniques de séparation sont industriellement appliquées : la filtration et la centrifugation.

L'objectif étant de produire des huiles dont le *cold* (temps minimal pendant lequel l'huile reste limpide et brillante, sans traces de cristaux) est de 24 h à 0 °C.

Le traitement le plus efficace est appliqué après décoloration et avant désodorisation. Il consiste à refroidir lentement l'huile vers 6° à 8 °C dans un cristalliseur (4 h) et à la maintenir à cette

température pendant 8 h environ dans des maturateurs (cristalliseurs à faible agitation) afin de permettre la croissance des cristaux de cires. Il suit, après réchauffage contrôlé vers 18°C une filtration avec adjuvant de filtration sur le même type de filtres que ceux utilisés en décoloration.

Une alternative souvent pratiquée sur l'huile de tournesol consiste à réaliser un prédécirage au niveau de l'étape de conditionnement acide/neutralisation. Cette étape est alors réalisée à basse température et les cires sont éliminées par centrifugation.

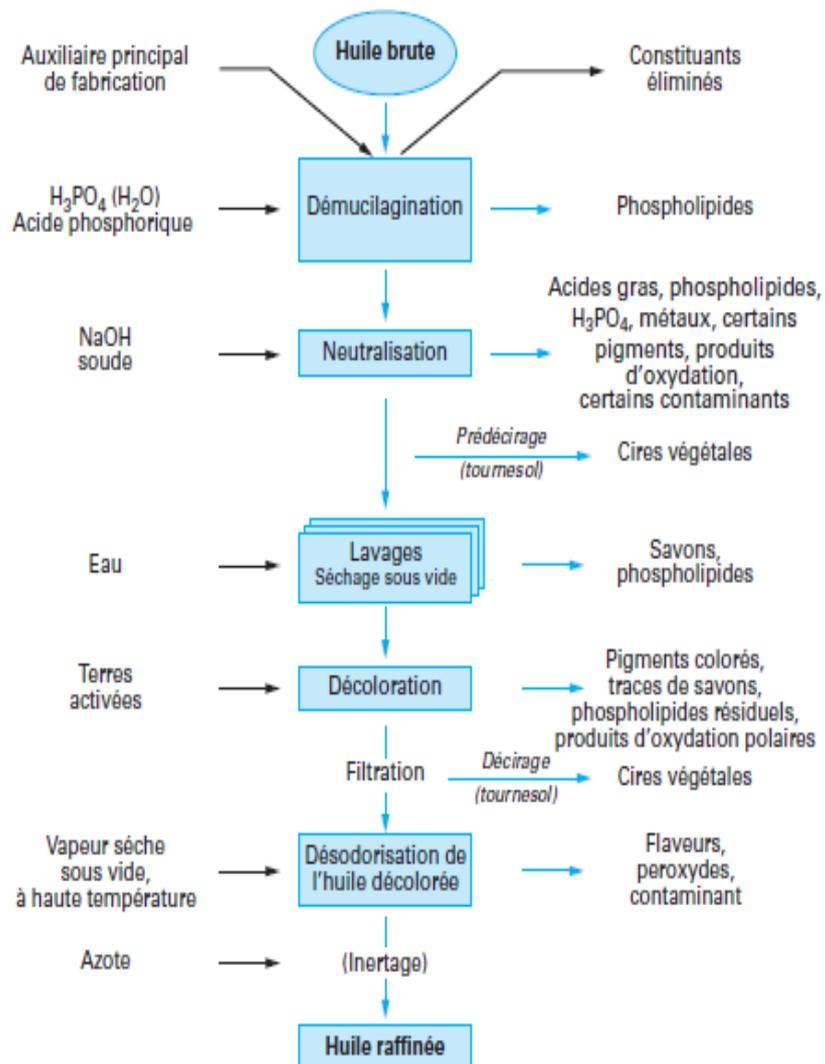


Figure II.7: Schéma récapitulatif des étapes du raffinage chimique

II.4.2. Le raffinage physique : (GTZ/BMZ, 1996)(DANIEL, 1974)

Le raffinage physique est une alternative au raffinage chimique qui se développe de plus en plus du fait des inconvénients inhérents à l'utilisation de soude pour neutraliser les acides gras libres de l'huile. Celle-ci en effet génère des pâtes de neutralisation composées de savon, d'huile neutre, d'eau, de soude et autres composés résultants de la réaction entre la soude et les impuretés. Ces pâtes doivent être traitées par cassage acide, une opération polluante et contraignante. De plus, l'entraînement d'huile neutre dans ce coproduit vient réduire le rendement de l'opération de raffinage.

Le raffinage physique comprend les étapes suivantes:

- Prétraitement de l'huile: Qui est débarrassée des mucilages qu'elle contient au moyen d'acide phosphorique. L'acide entraîne la coagulation et la précipitation des matières protéiques, qui sont ensuite éliminées dans des séparateurs
- Traitement aux terres décolorantes suivi d'une filtration
- Désacidification neutralisante à haute température: Les substances odorantes et aromatiques ainsi qu'environ 20 - 100 kg d'acides gras par tonne d'huile sont éliminés suivant le principe de la distillation à la vapeur d'eau (à 180 - 270° C sous un faible vide de l'ordre de 4 à 10 mbars). Ensuite, la vapeur traverse des dispositifs séparateurs, p. ex. des hydrocyclones (séparateurs centrifuges), où sont éliminés les gouttelettes d'huile et les acides gras qu'elles contiennent, puis elles sont condensées par contact direct avec l'eau de refroidissement et recyclée.

À la sortie, l'huile est refroidie et souvent inertée à l'azote avant conditionnement

1. Comparaison entre le raffinage physique et le raffinage chimique : (DANIEL, 1974)

Tableau II.2: Comparaison entre les procédés physique et chimique

		D'une façon générale	Acidité <5%	Acidité >5%
Procédé chimique	Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La déémucilagination préalable peut être imparfaite, la soude achevant l'opération. ✓ La soude permet d'éliminer une partie des matières colorante, ce qui permet un usage moindre en terre décolorante 	Plus économique, réduction de l'acidité de moins de 0.5%	
	Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pertes d'huile par entrainement dans les soapstocks ✓ Nécessité d'un traitement particulier afin de valoriser les soapstocks ✓ Risque de laisser des traces de savons si le lavage est mal effectué 		Pertes élevées dans les soapstocks
Procédé physique	Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pas d'introduction de matière étrangère (produits chimiques) ✓ Pas de soapstocks formés donc pas de perte d'huile 		Economique, meilleur rendement en huile
	Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nécessité d'utiliser beaucoup de terre décolorante en raison de la présence de beaucoup d'impuretés ✓ Nécessité d'épurer profondément l'huile pour éviter le dépôt de mucilage ainsi que la coloration de l'huile ✓ Difficulté d'abaisser l'acidité en dessous de 1% 	Economie discutable	

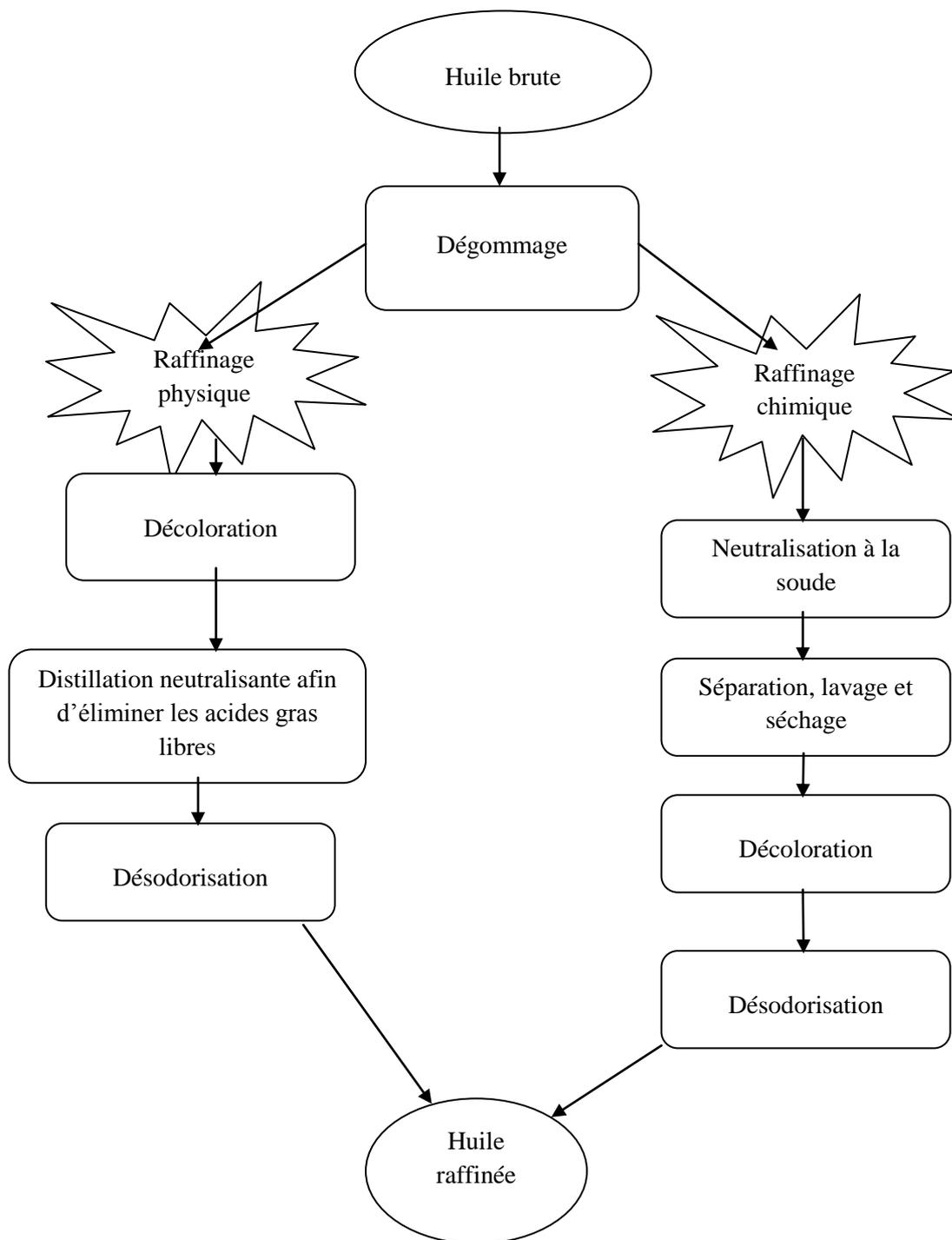


Figure II.8 : Schéma récapitulatif des procédés de raffinage de l'huile végétale

Chapitre III

Les déchets générés au cours du raffinage

III.1. Introduction :

Le raffinage de l'huile végétale a pour but d'éliminer certains constituants gênants ou toxiques de l'huile. Cette opération, effectuée de plusieurs manières, génère inévitablement des déchets. Le procédé chimique est celui qui en génère le plus du fait de l'utilisation d'une quantité importante d'acides et de soude.

III.2. Types de déchets générés au cours du raffinage :

Le but d'un procédé de raffinage est de bien sûr, éliminer certains constituants indésirables, gênants pour le procédé lui-même ou encore toxiques. Ceci génère lors de chaque étape un déchet bien déterminé dont les caractéristiques et/ou la quantité diffère selon le type d'huile brute de départ.

Globalement, les déchets sont les suivants :

- Gomme ou mucilage,
- Savons sodiques (soapstocks),
- Terre décolorante,
- Eau usée,
- Distillat de désodorisation,

III.2.1. Les gommages ou mucilages :(NIA, 2008)

Elles se forment lors de la première étape du raffinage chimique (dégommage). Lorsqu'on ajoute de l'acide citrique (ou phosphorique), on forme des sels monohydrates avec les phospholipides afin de mieux les éliminer (par centrifugation), cette opération forme des mucilages ou des gommages.

Les gommages formés peuvent aussi entraîner une certaine quantité de métaux ou encore d'autres substances insaponifiables en très petite quantité

Dans le cas du soja, ces phospholipides (lécithines de soja) sont intéressants à récupérer, on effectue généralement une séparation par centrifugation et sont récupérés pour une valorisation ultérieure.

III.2.2. Les savons sodiques: (GTZ/BMZ, 1996)

Lorsqu'on ajoute de la soude à l'huile brute, on élimine les acides gras libres se trouvant dans l'huile, la réaction qui se produit est la suivante :



Ces savons sont aussi éliminés par centrifugation.

Le plus souvent dans les raffineries, les mucilages et les savons sont récupérés en même temps, ce qu'on appelle plus communément « les pâtes de neutralisation » ou « soapstocks ».

III.2.2.1. Les soapstocks :

La neutralisation à la soude des huiles végétales brutes fournit comme sous-produit les soapstocks qui se composent principalement de :

- Savons sodiques
- Huile neutre
- Eau
- Mucilages
- Cires

Mais aussi, une faible quantité de pigments colorants (chlorophylles...), de métaux (Cu, Mg, Fe...) ou encore d'autres impuretés

Les soapstocks se présentent comme une pâte légèrement fluide à la température ambiante, sa couleur varie entre un brun foncé et un jaune verdâtre suivant l'huile d'où elle provient. C'est aussi un produit qui fermente très facilement surtout à des températures ambiantes très élevées et par conséquent il n'est pas recommandé de le stocker longtemps.

III.2.3. **La terre décolorante :** (NIA, 2008)

Après avoir éliminé les pâtes de neutralisation, lavé et séché l'huile, elle est envoyée dans un réacteur sous vide où elle est mélangée à une certaine quantité de terre préalablement fixée. Au bout d'un certain temps, on filtre le mélange. Le déchet récupéré est de la terre usée qui aura adsorbé certains constituants de l'huile.

Les constituants éliminés par la terre décolorante sont principalement les substances colorantes : le β -carotène qui se rencontre dans toutes les huiles végétales, c'est un colorant particulièrement sensible à l'oxydation et à la chaleur. La chlorophylle aussi peut se trouver mais en quantité moindre comme dans l'huile de soja. D'autres colorants d'origine oxydative peuvent aussi s'y trouver.

Les terres décolorantes peuvent avoir différentes origines, les plus utilisées sont les argiles (la bentonite particulièrement), elles sont activées au préalable car elles ne possèdent aucun pouvoir décolorant à l'état naturel.

Le charbon actif peut aussi être employé pour éliminer les hydrocarbures polycycliques dans certains cas où l'huile est contaminée lors du stockage ou encore provient de la graine elle-même.

III.2.4. **Distillat de désodorisation :** (TRITUAUX & GIBON, 1997)

Lors de l'opération de distillation sous vide, on élimine les hydrocarbures aromatiques responsables de l'odeur particulière que peut avoir l'huile ou encore certains produits d'oxydation.

En ce qui concerne le procédé physique, où l'élimination des acides gras libres se fait par distillation, ils sont récupérés séparément du reste des produits cités précédemment. Ils sont ensuite mélangés généralement aux huiles acides.

III.2.5. **Les eaux de rejet :**

A chaque étape du procédé, de l'eau est utilisée afin de laver l'huile ou encore diluer les produits chimiques intrants (acides et bases), de ce fait, de l'eau usée est rejetée.

➤ **Composition des eaux de rejet :**

- ✓ L'eau provenant des thermocompresseurs contient des acides gras (aux environ de 0.06%), des stérols, des tocophérols, des terpènes, des hydrocarbures aliphatiques, etc... c'est-à-dire

tous les produits odorants de l'huile ; cette eau est diluée avec celle provenant du refroidissement des condenseurs ;

- ✓ L'eau de lavage des huiles, mais dont la composition est extrêmement variable suivant le mode de séparation utilisé, et qui contient des savons, des mucilages, de l'huile, de la soude ou autre réactif du raffinage, des stérols, des tocophérols, etc... la température à la sortie des centrifugeuses est de 70-90°C ;
- ✓ L'eau provenant de la récupération de l'huile acide contient des sels minéraux, de l'acide minéral, des mucilages, des acides gras, de la glycérine et tous les produits de dégradation de la décomposition des soapstocks (pâtes de neutralisation).

La source principale d'effluents pollués est l'eau de traitement des pâtes de neutralisation, à laquelle se joint l'eau utilisée pour le lavage des filtres presses et leur décolmatage ainsi que les nettoyages divers. Le degré de pollution est évidemment variable.

Les substances polluantes sont :

- Des acides gras,
- Des mucilages,
- Des matières protéiques,
- D'autres matières diverses,
- Du glycérol.

Lorsque les eaux sortent de la raffinerie, elles sont essentiellement acides et constituent une émulsion des matières non solubles.

III.3. Traitement des déchets du raffinage

Dans une unité de raffinage chimique d'une huile brute, on trouve parallèlement au procédé de raffinage, une section de traitement des déchets afin de rejeter un effluent « propre » à la nature (traitement de l'eau) ou encore obtenir un produit secondaire.

III.3.1. Traitement des pâtes de neutralisation (soapstocks) : (NIA, 2008)

Les pâtes de neutralisation sont essentiellement constituées de savons (d'acides gras) et de mucilage (phospholipides). Ils sont éliminés de l'huile par centrifugation. Le traitement est effectué dans le but de récupérer les acides gras libres, ce qu'on appelle plus communément de l'huile acide. Qui trouvent plusieurs applications industrielles.

➤ Procédé de traitement des pâtes de neutralisation :

On trouve deux étapes : la saponification et la décomposition. Il s'agit tout d'abord de rajouter aux pâtes de la soude afin de saponifier complètement les acides gras libres et les phospholipides dans des conditions de pression et de température bien déterminés, puis de décomposer ces savons à l'aide de l'acide sulfurique. Les deux produits obtenus sont donc l'huile acide et l'eau acide. Cette dernière est envoyée vers la station d'épuration.

Les huiles à base d'huiles acides de soja, colza, tournesol et/ou maïs contiennent 40 à 60 % d'acides gras polyinsaturés: Oméga 6 et oméga 3, car les huiles acides sont principalement des mélanges obtenus à partir des pâtes de neutralisation du raffinage chimique des huiles brutes ou des acides gras issus de la distillation neutralisante.

III.3.2. Valorisation des huiles acides

Les huiles acides récupérées peuvent trouver plusieurs applications industrielles, dont :

- Utilisation dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique
- Utilisation comme biocarburant (biodiesel ou biofuel)

III.3.3. Traitement des terres décolorantes :

La terre décolorante usée entraîne souvent de l'huile. Avant tout traitement, elle est d'abord séchée. Ensuite, on a deux traitements possibles : la régénération ou encore l'utilisation directe.

Plusieurs travaux ont été effectués afin de valoir l'utilisation de ces terres pour l'alimentation animale ou bien comme additif pour les terres agricoles. Car la régénération est trop coûteuse et se reflète sur le prix de l'huile raffinée.

III.3.3.1. Régénération des terres décolorantes : (DIJKSTRA & MAES, 1995)

Le procédé pour la régénération de terre décolorante usée en vue d'un recyclage, comprenant un traitement thermique oxydant dans lequel la quantité d'oxygène fournie dépasse le besoin stœchiométrique pour l'oxydation complète de toute la matière organique présente dans la terre décolorante usée, la terre décolorante usée et l'oxygène sont insufflés à travers un lit fluidisé fixe de matière granulaire inerte, la hauteur dudit lit fluidisé fixe étant telle que la température dans l'espace de garde supérieur soit inférieure à 1000°C.

III.3.3.2. Utilisation dans le domaine agricole :

La bentonite et d'autres argiles ont toujours été utilisées comme additifs pour le sol afin de l'enrichir et d'améliorer ces caractéristiques. La terre décolorante est utilisée par certains particuliers qui la récupèrent auprès des raffineries, une exploitation industrielle sur cette voie nécessite d'avoir une conformité de la terre, par exemple, qu'elle soit exempte d'huile et de certains métaux lourds est obligatoire afin d'éviter leur infiltration vers les nappes phréatiques.

III.3.3.3. Utilisation dans l'alimentation animale : (AGRICULTURE ECOLOGIQUE, 1993)

- ✓ Comme agent liant dans les aliments en comprimés ou pastilles (pellets) : C'est l'usage le plus fréquent de la bentonite. Selon Cheeke (1991), les bentonites sont probablement les agents liants les plus utilisés dans la fabrication d'aliments en comprimés. La bentonite est alors ajoutée au taux de 1,5 à 3 pour cent de la ration.
- ✓ Comme agent antiagglomérant dans les moulées non-médicamenteuses La bentonite permet dans le cas de moulées trop humides d'éviter la formation de mottes. Lorsqu'utilisée à cette fin, on ne peut pas ajouter de médicaments à la moulée car la bentonite pourrait bloquer la libération de ceux-ci.
- ✓ Comme agent de remplissage dans les mélanges humides. Étant donné son grand pouvoir d'absorption de l'eau, la bentonite peut servir à donner un peu plus de consistance à une pâte trop liquide.
- ✓ Comme absorbant avec l'ensilage faible en matière sèche. La bentonite s'est révélée être la plus efficace de différentes substances absorbantes étudiées, pour réduire les pertes liquides pour des ensilages faibles en matière sèche en plus de coûter seulement le tiers du coût des agents de conservation habituels par tonne d'ensilage.

- ✓ Comme "dispensateur" de minéraux. L'utilisation de la bentonite à cette fin est très récente. L'apport d'un mélange de bentonite et de sélénite de sodium à raison de 30 mg/kg s'est avéré une façon efficace de d'apporter du sélénium à un troupeau de mouton déficient en sélénium et constitue une bonne alternative aux injections de sélénium). De la même façon, le mélange de bentonite et de 6% de chlorure de magnésium serait une bonne façon d'administrer du magnésium.

Tout comme précédemment, les terres décolorantes usagées ne peuvent être utilisées que si elles répondent à certaines normes concernant par exemple le taux de métaux...

III.3.4. Traitement des eaux de rejet :

Comme pour toute station d'épuration, le but est d'obtenir de l'eau propre pouvant être rejetée dans la nature sans danger pour l'environnement.

L'eau reçue au niveau de la station provient de toutes les sections de la raffinerie : procédé de raffinage, de traitement des pâtes, des chaudières et éventuellement, des sections d'hydrogénation (pour les margarineries. Ces eaux sont très chargées en matières grasses et ont une acidité assez élevée. Le traitement est le suivant

a. Traitement physico-chimique :

Le traitement physico-chimique consiste tout d'abord à laisser décanter l'eau afin d'éliminer l'essentiel des matières grasses, l'eau est ensuite refroidie puis passe dans un bassin à flottation où on lui rajoute de l'acide sulfurique puis un agent flocculant (un polymère) afin de séparer le reste des matières grasses. Cette eau est neutralisée par la soude afin de la préparer au traitement biologique.

b. Traitement biologique :

Il s'agit de traiter le reste des effluents pouvant se trouver dans l'eau par voie biologique, on introduit des bactéries à l'eau dans de grands bassins à agitation continue, on laisse ensuite l'eau décanter et on récupère deux phases : une eau traitée et des boues. L'eau est généralement rejetée directement dans la nature et les boues sont traitées par ajout de la chaux puis séchage.

c. Le traitement des boues :

Les boues présentent une vraie valeur agronomique car elles contiennent des nutriments pour les cultures, servent d'amendements organiques et calciques pour améliorer les propriétés physiques et chimiques du sol, surtout si elles sont chaulées ou compostées.

Les boues ne constituent pas un apport d'humus, elles n'ont donc qu'un effet à court terme d'apport de matières organiques.

Elles sont traitées par :

- Incinération (voire méthanisation)
- Mise en centre de stockage
- Compostage
- Épandage

Le but de ces traitements est de décomposer la matière organique qu'elle pourrait contenir pour pouvoir aspirer à un usage ultérieur.

Chapitre IV

La bentonite

IV.1. Introduction : (MELLAH & BENSIDHOUM, 2012), (BOUGDAH, 2007)

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou du latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

Elles définissent un domaine granulométrique comprenant des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$).

L'argile brute est en fait, un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Les minéraux argileux sont des silicates d'alumines, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux.

Ils confèrent aux argiles les propriétés de gonflement, de plasticité et d'adsorption.

IV.2. Montmorillonites :

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, riche en silice, ce qui rend l'adsorption d'eau et la fixation de cations très marquées.

La montmorillonite fait partie des smictites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique-octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} .

La capacité d'échange cationique élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C .

L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...) et des minerais, environ 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de **bentonite**.

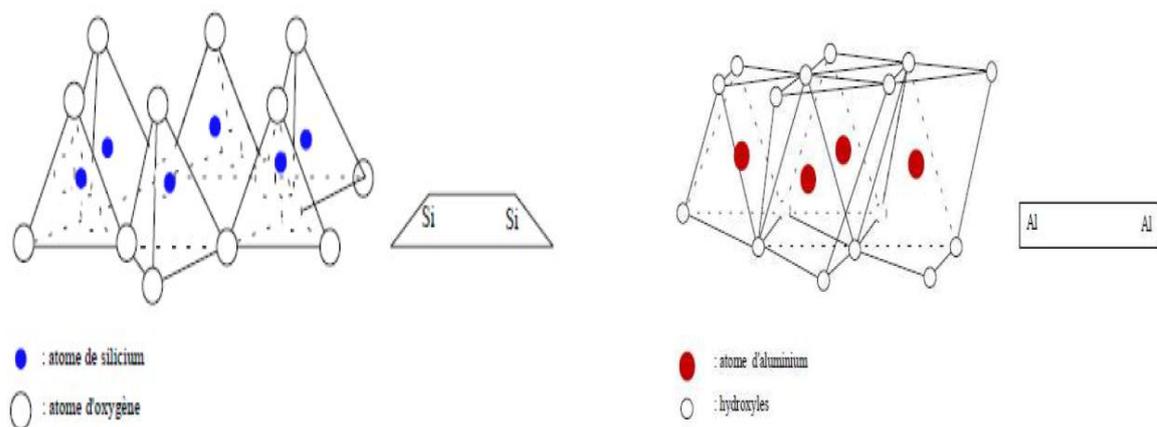


Figure IV.1: Couche tétraédrique (à gauche) et Couche octaédrique (à droite)

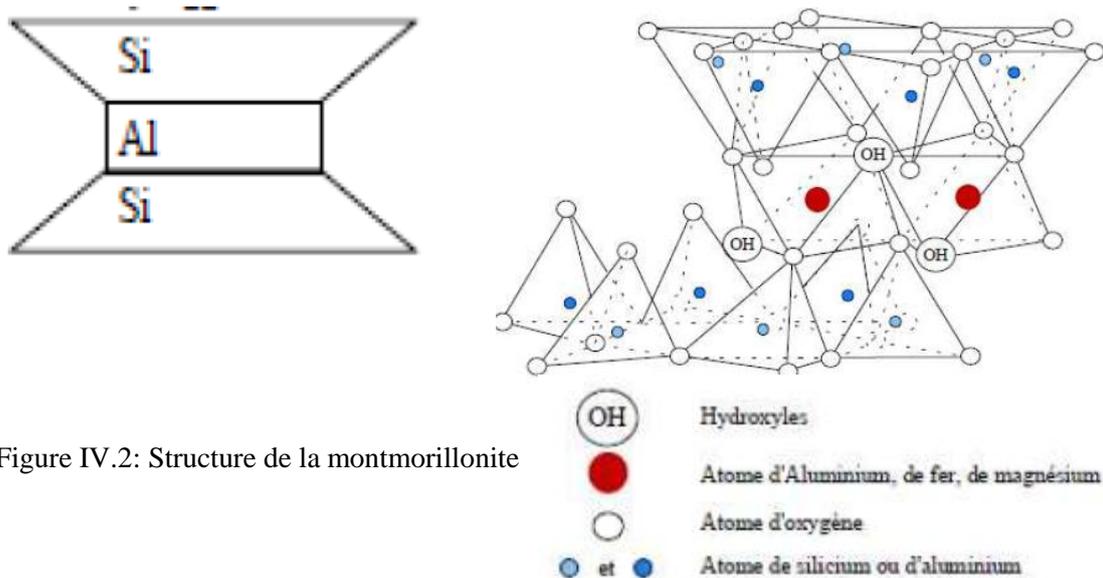


Figure IV.2: Structure de la montmorillonite

IV.3. Qu'est-ce que la Bentonite ?

La bentonite est un silicate d'alumine hydraté appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute : $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

C'est une argile dotée de propriétés de surface incontournables :

- Affinité pour l'eau : Dans l'eau, la bentonite gonfle de 10 à 15 fois de son volume original et absorbe 6,5 fois son poids en eau. Il s'agit donc d'une argile à grande surface interne avec une capacité d'échange cationique de 80 à 150 meq/100g et une capacité d'échange anionique d'environ 25 meq/100g.
- Capacité d'adsorption de composés électropositifs : Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, de couleur blanche ou grise ou légèrement jaune.

Principalement constituées de Montmorillonite (75%), la bentonite peut aussi contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

IV.4. Origine :

La bentonite, est une argile d'origine volcanique.Elle est formée par le vieillissement de cendres volcaniques, qui se résume en une altération et transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre, entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font intégralement partie du groupe des smectites.

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, par référence au gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (Ouest Algérien), dont notamment :

- La carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) : les réserves sont estimées à un million de tonnes,

- La carrière de Mostaganem (M'zila) : les réserves sont estimées à deux millions de tonnes.

IV.5. Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle
 - Bentonite calcique naturelle
 - Bentonite activée
- } Bentonites Naturelles

IV.5.1. Bentonites naturelles:

Selon la nature du cation échangeable présent, on distingue :

- ✓ Les bentonites sodiques :

Le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

- ✓ Les bentonites calciques :

Le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Après un séchage à 80-90°C, les bentonites naturelles, sont broyées et commercialisées.

IV.5.2. Bentonites activées :

L'activation de la bentonite 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 à des températures données.

Concernant les bentonites calciques, ces dernières seront activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées. On obtient à la fin des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Les propriétés de ces bentonites activées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Elles se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques, de couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

Leur qualité dépend des quantités d'acide employées, du temps de contact, et de la température après réaction.

Il existe aussi un tout autre type de mode d'activation, qui se traduit par un changement du pouvoir adsorbant suite à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption, c'est l'adsorption thermique.

IV.6. Propriétés de la bentonite:

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

a. L'hydratation interne (gonflement) :

L'une des caractéristiques des argiles est la présence de charges électriques sur leur surface, qui permet aux molécules d'eau caractérisées à leur tour par leur caractère dipolaire à s'orienter de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

b. Cations échangeables et adsorption:

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

Dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} , en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique.

Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites.

IV.7. Utilisation de la bentonite :

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés comme celles citées précédemment, mais aussi des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application utile dans différents domaines.

On peut citer son emploi comme :

- Liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie,
- Support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment, dans le domaine du forage,
- Catalyseur et échangeur d'ions, dans l'industrie chimique et pétrolière,
- Sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, dans l'industrie du textile, papiers et du cuir,
- Terre décolorante (adsorption des pigments colorés), dans l'industrie des matières grasses, etc...

IV.8. But du traitement des huiles à la terre: (KHALFAOUI & MOUADA, 2012)

La terre décolorante est utilisée dans le but de :

- Eliminer les composés et impuretés colorés responsables de la coloration des huiles brutes (c'est la décoloration des huiles végétale),
- Eliminer les produits aisément oxydables afin d'assurer la résistance à l'oxydation aux températures élevées ainsi que la stabilité de la couleur au stockage prolongé
- Eliminer l'acidité libre,
- Adsorber les traces de savon,
- Eliminer les dernières traces de goût et d'odeur.

IV.9. Influence des facteurs physiques et chimiques :

IV.9.1. Facteurs physiques :

a. Température :

L'efficacité décolorante des terres activées croît rapidement avec la température.

b. Temps de contact :

La décoloration croît rapidement avec le temps de contact pour se stabiliser et décroître ensuite.

Le temps optimum est fonction de la température et est compris entre 15 minutes et plusieurs heures.

Le temps de contact minimum varie avec la température du traitement, il diminue lorsque celle-ci augmente.

c. Dimensions de l'adsorbant :

C'est un fait prouvé que l'efficacité croît avec la finesse du grain (surface de contact plus grande).

d. Agitation :

Permet d'assurer le contact entre l'huile et la surface de la terre décolorante. Plus la vitesse d'agitation est élevée mieux s'est.

IV.9.2. Facteurs chimiques :

a. Oxygène :

L'oxydation peut se développer au cours du traitement à la terre. Elle est favorisée par :

- La présence de l'oxygène de l'air,
- Les températures élevées et les longs temps de contact.

b. Humidité de la terre :

Elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire. C'est le phénomène de gonflement.

Partie B :

Partie pratique

Chapitre V

Description du procédé de raffinage chimique de l'huile de soja à Cevital

V.1. Introduction :

Dans ce chapitre, après avoir décrit les différents types de raffinage d'une huile végétale, nous allons décrire en particulier le procédé de raffinage chimique pour l'huile de soja effectué au niveau de l'unité de raffinage du groupe agroalimentaire CEVITAL.

La différence que représente l'huile de soja est le fait qu'elle ne possède pas de cires, et donc l'étape de décirage n'est pas effectuée.

Cevital est une entreprise privée Algérienne dont la filiale agroalimentaire fut la première à être installée. Cette filiale concerne le raffinage de l'huile, la margarinerie et la raffinerie de sucre. La capacité de production de ma raffinerie d'huile est de 1800 tonnes/jour

V.2. Procédé de raffinage chimique pour l'huile de soja :

V.2.1. Le dégomme : (figure V.1)

- On soutire l'huile brute à partir des bacs de stockage à l'aide d'une pompe,
- On filtre l'huile brute à l'aide d'un filtre à polymères,
- On réchauffe l'huile à une température de 90°C en la faisant passer par un échangeur de chaleur à plaques et à contre-courant (avec de la vapeur d'eau),
- On injecte de l'acide citrique à des concentrations et débits voulus,
- on mélange l'huile végétale brute et l'acide citrique,
- On envoie le mélange eau/ acide citrique vers le réacteur afin de permettre un temps de séjour suffisant à la réaction,
- On soutire le mélange à partir du réacteur à l'aide d'une pompe.

V.2.2. La neutralisation :(figure V.1)

- On injecte de la soude caustique à des doses et des concentrations voulues,
- On mélange l'huile, l'acide citrique et la soude,
- On sépare le mélange obtenu par centrifugation. On obtient deux phases :
 - ✓ Une phase légère : entre autre l'huile neutralisée.
 - ✓ Une phase lourde : les pâtes de neutralisation (savons, phospholipides, insaponifiables, métaux lourds...).
- Les pâtes de neutralisations sont envoyées vers une section de décomposition.

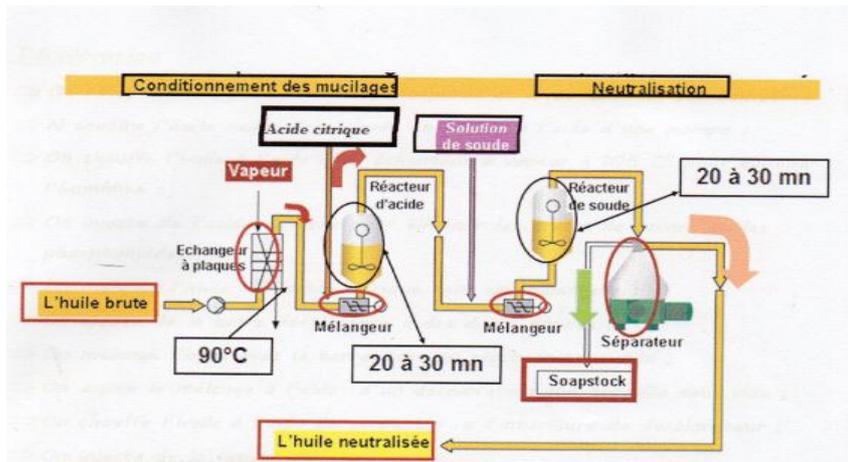


Figure V.1: Le dégomme et la neutralisation

V.2.3. Le lavage et le séchage :(figure V.2)

- On chauffe l'huile à 90°C,
- On injecte de l'eau à $T_{\text{eau}}=T_{\text{huile}}=90^{\circ}\text{C}$,
- On mélange l'huile et l'eau,
- On sépare par centrifugation et on obtient deux phases :
 - ✓ Une phase aqueuse (l'eau savonneuse)
 - ✓ L'huile humide (lavée)
 - ⇒ L'eau savonneuse passera vers un bassin de décantation pour récupérer l'huile et l'envoyer au séparateur. L'eau est envoyée au traitement. Ainsi on évite des pertes d'huile.
 - ⇒ L'huile lavée pouvant contenir des traces d'humidité est envoyée au séchage. (prochaine étape)
- On sèche l'huile humide dans un séchoir sous vide.
- on envoie l'huile neutralisée, lavée et séchée vers un bac tampon en attendant l'étape de décoloration.

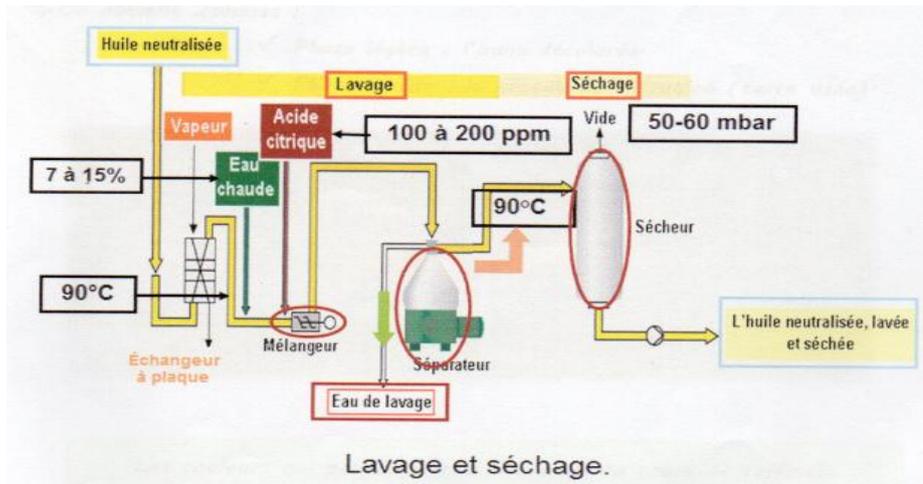


Figure V.2: Le lavage et le séchage

V.2.4. La décoloration :(figure V.3 et4)

Cette étape permet d'éliminer les pigments présents dans l'huile brute afin de la rendre plus esthétique. Pour ce faire, on a recours à l'adsorption sur une terre décolorante.

- On soutire l'huile grâce à une pompe,
- On chauffe l'huile à une température de 105°C grâce à un échangeur de chaleur,
- On envoie l'huile vers un réacteur,
- On introduit la terre décolorante (activée avec de l'acide chlorhydrique) dans le réacteur,
- On injecte de la vapeur dans le réacteur afin de bien disperser les particules de terre dans l'huile (barbotage),
- On mélange l'huile et la terre décolorante dans le réacteur durant un temps défini,
- On filtre le mélange dans un filtre Niagara,
- On obtient deux phases :
 - ✓ Phase légère : l'huile décolorée
 - ✓ Phase lourde : le gâteau de filtration (terre usée)
- On sèche la terre usée,
- On envoie l'huile récupérée du séchage vers la filtration,
- On filtre l'huile décolorée avec des filtres cricket puis des filtres à poche afin d'éliminer d'éventuelles traces de terre usée,
- On envoie l'huile décolorée vers la section de désodorisation

Les paramètres à tenir en compte dans cette opération sont :

- Le temps de séjour
- Le dosage de la terre décolorante
- L'injection de vapeur (barbotage)
- Le vide (60-80mbar)

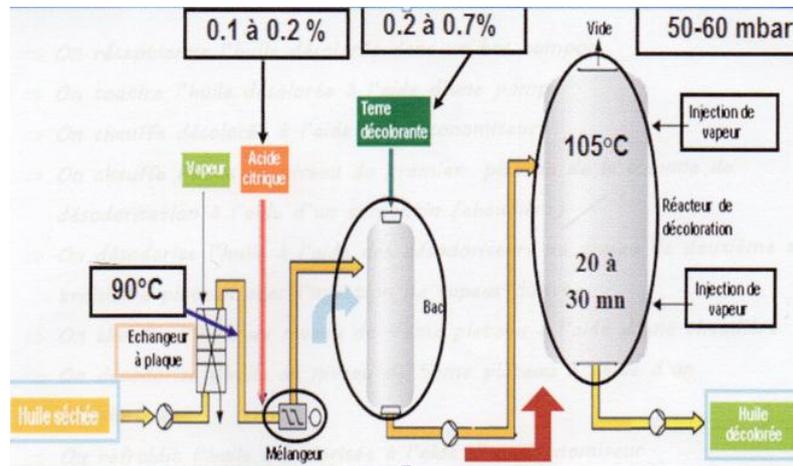


Figure V.3: La décoloration

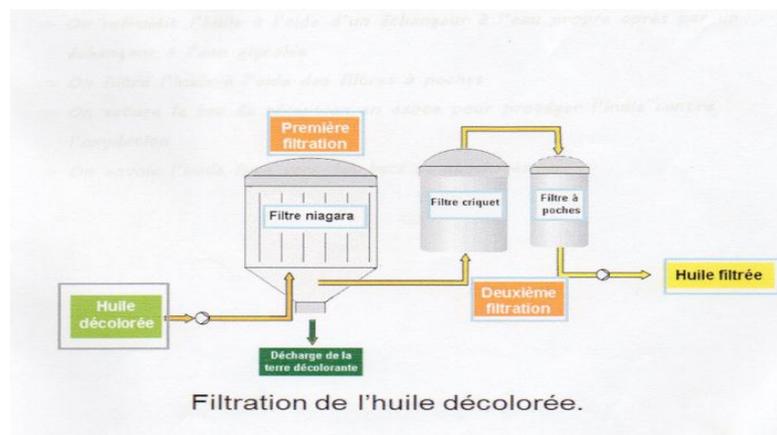


Figure V.4: Filtration de l'huile décolorée

V.2.5. La désodorisation :(figure V.5)

- On réceptionne l'huile décolorée dans un bac tampon,
- On soutire l'huile décolorée à l'aide d'une pompe,
- On chauffe l'huile décolorée à l'aide d'un économiseur,
- On chauffe l'huile au niveau du premier plateau de la colonne de désodorisation à l'aide d'un serpentín (à partir d'une chaudière),
- On désodorise l'huile au niveau du deuxième et troisième plateau avec l'injection de vapeur (la vapeur d'eau entrainera les hydrocarbures responsables de l'odeur),

- On chauffe encore l'huile au niveau du 4^{ème} plateau à l'aide d'une chaudière,
- On désodorise l'huile une seconde fois au 5^{ème} plateau de la même manière qu'au 2^{ème} et 3^{ème} plateau,
- On refroidit l'huile désodorisée à l'aide d'un économiseur,
- On réceptionne l'huile désodorisée dans un bac tampon,
- On filtre l'huile désodorisée à l'aide d'un filtre à polymères,
- On refroidit l'huile à l'aide d'un 2^{ème} économiseur,
- On filtre l'huile à l'aide d'un filtre cricket,
- On refroidit l'huile à l'aide d'un échangeur à l'eau propre puis un échangeur à l'huile glycolée,
- On filtre l'huile à l'aide des filtres à poches,
- On sature le bac de réception en azote afin de protéger l'eau de l'oxydation,
- On envoie l'huile finie vers le bac de stockage.

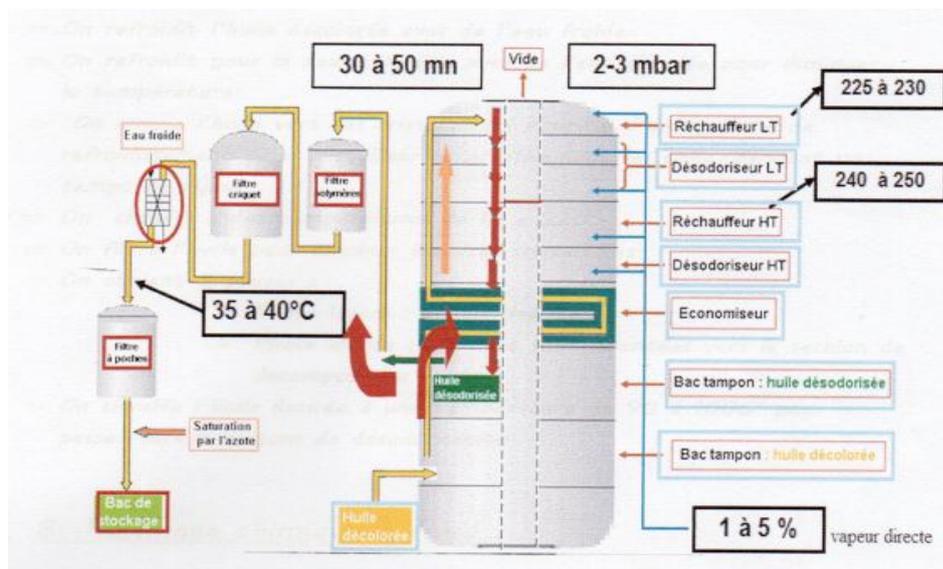


Figure V.5: La désodorisation

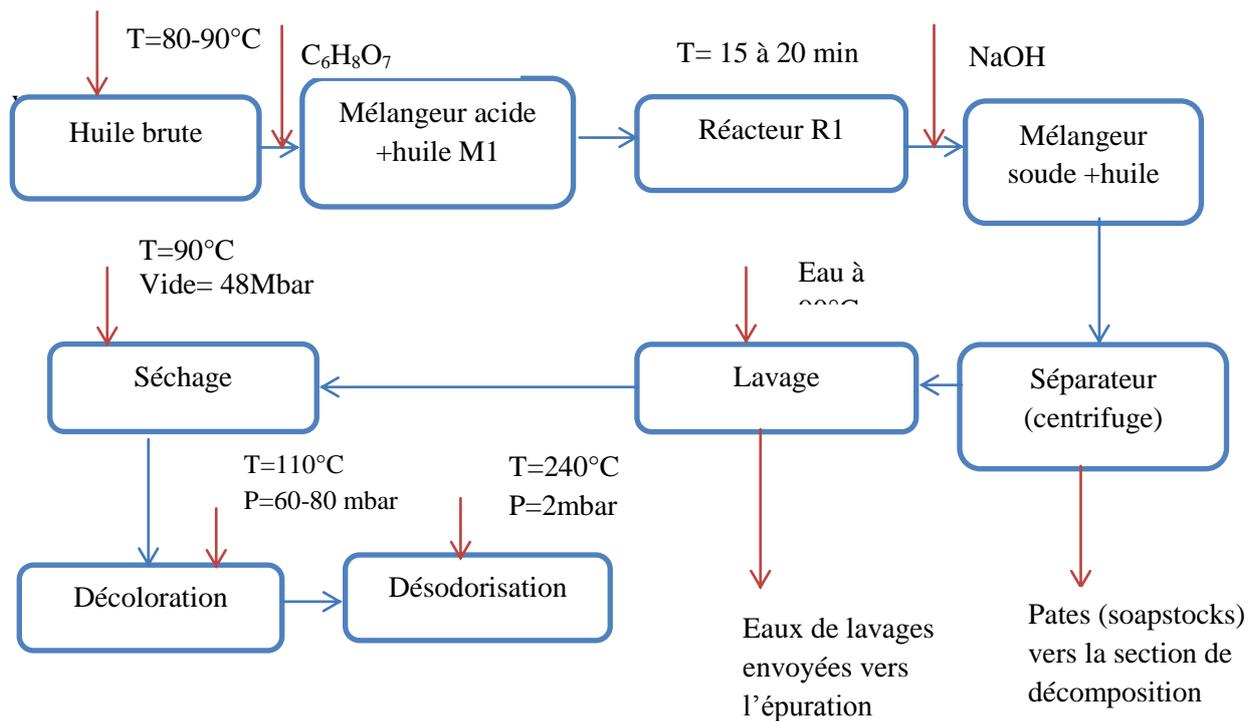


Figure V.6: Schéma récapitulatif du procédé de raffinage pour l'huile de soja

→ : Intrants et produits

→ : Chemin de l'huile végétale au cours du raffinage

V.3. Les unités de traitement des déchets :

L'usine comprend une unité de traitement des pâtes de neutralisation ainsi qu'une station de traitement des eaux de rejet de l'usine.

V.3.1. L'unité de traitement des pâtes de neutralisation (figure V.7 et 8)

La décomposition des pâtes permet de produire de l'huile acide au niveau de l'usine. Elles peuvent contenir, selon la qualité de l'huile :

- Du savon sodique
- Des métaux (fer, cuivre...)
- Des pigments
- Des cires (pour le cas du tournesol)
- De l'huile neutre
- L'eau
- Mucilages
- Autres impuretés

Le processus de décomposition des pâtes est le suivant :

- On soutire la pâte à partir des bacs de stockage, T1 A et B

- On chauffe la pâte entre 80-85 °C dans un échangeur de chaleur à vapeur, **E1**
- On injecte de la soude à des doses et des concentrations voulues, **T21**
- On mélange la soude et la pâte dans un mélangeur statique **MS1**
- On envoie le mélange dans un bac tampon, **T2**
- On soutire le mélange à l'aide d'une pompe, **P2**
- On passe le mélange dans un économiseur (afin de le réchauffer), **E2**
- On crée une contre pression afin de permettre un temps suffisant pour la réaction de saponification et ce par envoi d'une vapeur sèche à 12bar,
- On envoie l'effluent vers deux autoclaves en série, et où on injecte de la vapeur à 12 bar afin de maintenir les conditions opératoires, **C01 A ET B**
- On dépressurise,
- On envoie le mélange dans un bac tampon, **T3**
- On injecte ensuite de l'acide sulfurique,
- On mélange à l'aide mélangeurs statiques, **MSi (i=1.2.3.4)**
- On envoie le mélange vers le réacteur, **Ri (i=1.2.3.4)**
- On vidange le mélange vers le décanteur, **Di (i=1.2.3.4)**
 - ✓ On obtient deux phases : l'huile acide et l'eau acide pouvant contenir encore de la matière grasse.
- On soutire chaque phase dans un florentin. **Fi (i=1.2.3.4)**
 - ✓ On y trouve trois florentins : on récupère l'huile acide dans le premier, l'eau acide dans le deuxième et le débordement de ce dernier est évacué vers le troisième florentin.
- On injecte une partie de l'eau acide lors de l'injection de l'acide sulfurique afin de le diluer
- On envoie l'huile acide vers le stockage **T25**
- L'eau récupérée est envoyée vers la station d'épuration

Remarque :

L'unité de traitement existante dans l'usine ne fonctionne pas en plein régime du fait de l'extension effectuée pour la raffinerie et se trouve donc sous-dimensionnée pour la quantité de pâtes qu'elle produit. De ce fait le procédé est le suivant :

- l'économiseur ainsi que le refroidisseur sont by-passés,
- la contrepression est supprimée,
- le débit de soude est augmenté à raison de 10% afin de permettre d'atteindre les mêmes objectifs par rapport à la qualité de l'huile acide produite.

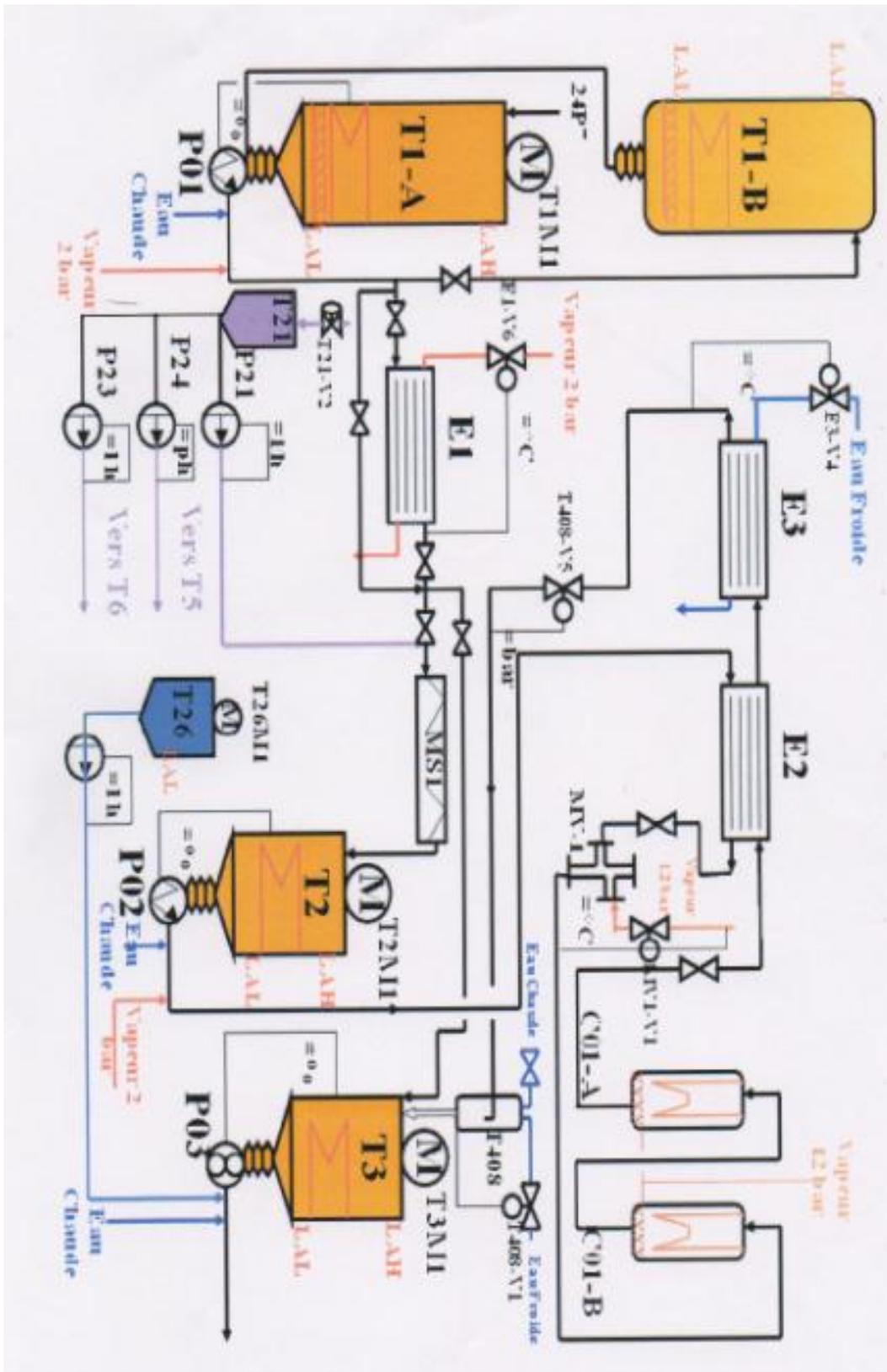


Figure V.7: Section de saponification des pâtes

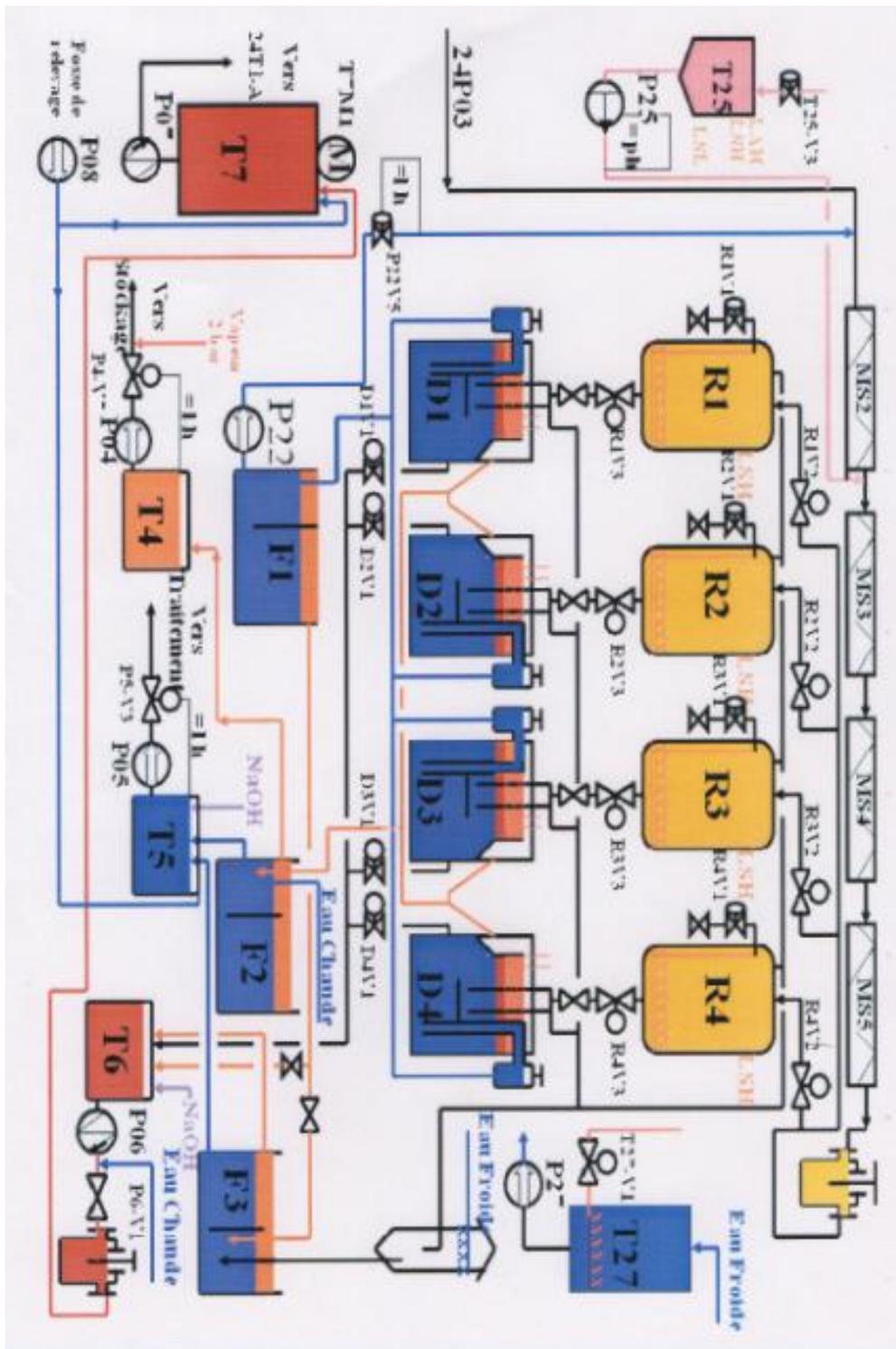


Figure V.8: Section de décomposition des pâtes

V.3.2. La station d'épuration des eaux :

L'eau qui arrive à la station d'épuration provient de toutes les unités de l'usine ainsi que les eaux de lavage et des échangeurs de chaleurs.

L'eau parvient chargée essentiellement en savons, mucilages impurétés diverses, ainsi que de l'huile entraînée à différents stades du raffinage et des différents réactifs du raffinage.

Le procédé de traitement de l'eau est le suivant :

a. Le prétraitement :

- On récupère les eaux chargées en matières grasses et en impurétés dans un bassin de décantation,
- On laisse décanter le mélange et on obtient deux phases :
 - ✓ Phases légère : eau acide
 - ✓ Phase lourde : matière grasse
- On envoie l'eau vers une fausse de relevage équipée d'une tour de refroidissement
- On refroidit les eaux pour les amener à la température ambiante

b. Le traitement physico-chimique :

- On envoie l'eau après refroidissement vers un DAF
- On injecte de l'acide sulfurique à des doses voulues afin de pouvoir séparer l'huile et l'eau
- On injecte un agent flocculant, ou coagulant afin de mieux séparer les MG de l'eau
- On envoie le mélange vers un bassin de flottation
 - ✓ Le bassin de flottation est équipé de raclettes. On injecte de l'air afin de permettre aux flocons de matières grasses de remonter à la surface ainsi, de mieux les éliminer
 - ✓ Lors de cette étape, on élimine près de 80% des impurétés
 - ✓ Le pH de l'eau à la fin de cette étape est de 3. Pour pouvoir entamer le traitement biologique, il faut avoir un pH neutre, on ajoute donc de la soude pour le réguler

c. Le traitement biologique

- On envoie l'eau ayant subi le traitement physico-chimique dans un bac tampon,
- On envoie l'eau vers le bassin de traitement biologique,
- On introduit les bactéries et on injecte de l'air à l'aide d'une turbine,
- On agite l'eau à l'aide d'un mélangeur à l'intérieur du bassin et on laisse un temps suffisant à l'opération,
- On laisse décanter l'eau,
 - ✓ On obtient trois phases : une phase lourde (la boue), une phase intermédiaire (l'eau), et la phase légère (la matière grasse restante).
- On soutire les boues du fond du bassin et on les envoie vers le traitement,

- La station est équipée de deux bassins biologiques communicants : l'un est vidé par débordement lorsqu'on remplit l'autre,
 - ✓ Cette eau est débarrassée des matières grasses et peut être rejetée vers l'extérieur.
 - ✓ Avant rejet, l'eau passe par un filtre à sable afin d'éliminer les fines particules éventuelles.
- La sortie d'eau est équipée d'une barrière empêchant la phase légère (en surface) de sortir,
- On récupère l'écume restant en surface qui sera renvoyée au traitement dans la section de décomposition des pâtes.

d. Le traitement des boues :

Les boues subissent au niveau de la station d'épuration de Cevital un traitement appelé stabilisation. Il existe deux types de stabilisation : biologique, chimique ou encore thermique.

Au niveau de l'usine, le procédé chimique est utilisé : il s'agit de bloquer simplement l'activité biologique, et donc l'évolution de la boue, par adjonction d'une quantité importante de chaux (10 à 50 % de la matière sèche, en général 30 %) élevant le pH au-delà de 12.

Le chauffage suppose généralement une déshydratation préalable des boues, sauf dans le cas du filtre-pressé où un lait de chaux est mélangé aux boues liquides. Les boues chaulées obtenues sont de structure pâteuse ou solide.

La stabilisation par chaulage connaît un développement soutenu depuis plusieurs années en raison de son efficacité vis à vis de la maîtrise des nuisances olfactives et de l'intérêt des boues pour le chaulage des sols acides.

Au préalable, les boues sont séchées par pressage mécanique (en raison du coût économique de l'opération).

Le traitement des boues est important afin d'obtenir une boue qui peut être utilisée en épandage comme amendement calcique. Dans les deux cas, le but est d'arrêter l'activité biologique par le pH et généralement après une première stabilisation biologique. Cependant, dans notre cas, les boues ne sont pas très chargées en effluent comme celles des eaux issues des ménages ou encore de certaines industries chimiques.

Chapitre VI :
Contrôle de qualité de l'huile

VI.1. Introduction :

En général, au niveau de chaque société de production, on trouve un laboratoire de contrôle de qualité qui fait le suivi du produit depuis la matière première au produit final afin d'assurer sa conformité et

Au sein de la raffinerie de Cévital, un laboratoire de Contrôle de qualité de l'huile est disposé afin de faire le suivi et le contrôle de l'huile durant les différentes étapes du procédé de raffinage (de l'huile brute jusqu'à l'huile raffinée).

Analyser un produit consiste à vérifier si ce dernier répond aux normes préétablies ou pas, afin d'éviter une quelconque nuisance sur la santé, l'environnement ou autre.

- Un produit qui répond aux normes est dit : Conforme.
- Un produit qui ne répond pas aux normes est dit : Non Conforme.

Avant d'entreprendre une analyse, on doit disposer d'un échantillon bien défini, homogène et représentatif du produit mère.

Les prélèvements d'échantillons proviennent de plusieurs points :

- L'huile brute,
- L'huile neutralisée,
- Huile lavée,
- Huile séchée,
- Huile décolorée,
- Huile désodorisée,
- Huile finie (raffinée).

VI.2. Analyses physico-chimique effectuées sur les huiles :(MELLAH & BENSIDHOUM, 2012), (ADRAR & BOUAKAZ, 2012)

VI.2.1. Les analyses physiques :

a. La couleur :

La couleur d'une huile diffère d'une huile à l'autre en fonction de la quantité de pigments colorants.

Pour déterminer la couleur on utilise un appareil appelé LOVIBOND.

b. La teneur en impuretés :

Ce sont des substances autres que l'eau et les solvants et ne correspondant pas à la composition originelle de l'huile. Ce sont généralement des substances insolubles dans le n-hexane ou l'éther de pétrole.

c. L'humidité :

C'est la perte de masse que subira une masse d'huile donnée après chauffage. Elle est exprimée en pourcentage de masse.

d. Indice de réfraction :

C'est le rapport de la vitesse de la lumière à une longueur d'onde définie dans le vide, et sa vitesse dans la substance.

e. La densité :

La densité relative à 20°C d'une huile ou d'une graisse est le quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de cette huile à une température donnée par la masse du même volume d'eau à 20°C.

VI.2.2. Les analyses chimiques :(ADRAR & BOUAKAZ, 2012)(MELLAH & BENSIDHOUM, 2012)

a. L'acidité :

L'acidité est le pourcentage d'acide gras libres dans la matière grasse analysée, elle est exprimée généralement en % d'acide oléique de masse molaire $M=282\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b. Les traces de savon :

C'est la teneur en oléate de sodium, présent dans l'huile qui est soluble dans l'acétone exprimée en ppm d'oléate de sodium ou en pourcentage de soude.

c. L'indice de peroxyde :

C'est le nombre de milliéquivalents grammes d'oxygène actif par kilogramme de gras oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. Il nous renseigne sur le degré d'oxydation et l'altération des matières grasses.

d. L'indice d'iode :

C'est le nombre des grammes d'iode fixé par 10 grammes de matières grasses. Il nous renseigne sur le degré d'insaturation de la chaîne hydrocarbonée des acides gras constitutifs de la matière grasse.

e. L'indice de saponification :

C'est la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) en mg nécessaire pour saponifier les acides gras libres. Il nous renseigne sur la longueur de la chaîne carbonée de l'acide et permet de calculer sa masse moléculaire moyenne.

f. Détermination des insaponifiables :

L'insaponifiable comprend les substances insaponifiables naturelles de l'huile ainsi que les substances organiques non volatiles à 100°C (huiles minérales) étrangères à l'huile mais qu'elles peuvent éventuellement contenir.

VI.3. Détermination des pertes en huile lors du raffinage : (NIA, 2008)

VI.3.1. Méthodes d'analyse

VI.3.1.1. Analyse des pâtes de neutralisation (Soap Stocks) :

➤ **Principe :**

Au cours du raffinage, la masse (quantité) de l'huile de Soja diminue au fur et à mesure que le traitement progresse. Cela est dû non seulement aux éléments nuisibles éliminés, mais aussi aux pertes d'huiles induites.

Lors du procédé de neutralisation de l'huile, il est difficile d'évaluer la quantité exacte d'huile perdue, car la neutralisation se déroule en continue avec un autre procédé qui est le dégommage de l'huile. Le dosage de l'acidité de la matière grasse des pâtes de neutralisation permet toutefois de se faire une idée.

La méthode consiste à acidifier les pâtes de neutralisation immédiatement à la sortie de la centrifugeuse à l'aide d'un acide fort.

Si les pertes étaient nulles, les acides gras formés devraient avoir une acidité de près de 100 %. Or ce n'est pas le cas du fait que la phase grasse surnageant contient aussi des phospholipides et de l'huile neutre entraînée.

➤ **Mode opératoire :**

- Peser 100 g de pâtes de neutralisation et ajouter 200 ml d'eau distillée chaude dans un Erlenmeyer,
- Chauffer et agiter jusqu'à dissolution complète des pâtes sur une plaque chauffante munie d'un agitateur,
- Ajouter 20 ml d'acide sulfurique à 20% (H_2SO_4) et quelques gouttes de méthyle orange comme indicateur coloré (coloration rouge),
- Verser le mélange dans une ampoule à décanter pour séparer la phase organique (huile acide) de la phase aqueuse,
- Après séparation, la phase légère sombre (l'huile acide) est récupérée et lavée à plusieurs reprises avec de l'eau chaude salée (décantation rapide) jusqu'à apparition d'une phase claire (élimination de l'acide sulfurique et du méthyle orange),
- Deux tubes sont remplis par la phase légère et centrifugés pendant 5 minutes,
- Après centrifugation, peser 10 g de l'huile acide récupérée puis additionner l'alcool et quelques gouttes de phénophtaléine,
- Chauffer le mélange puis titrer à l'aide d'une burette avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1 N.

➤ **Expression des résultats :**

Les pertes d'huiles dans les pâtes de neutralisation sont données par :

$$\text{Acidité \%} = \frac{M \cdot N \cdot V}{p} * 10 \dots \dots \dots (1)$$

V: Volume d'hydroxyde de sodium utilisé pour le titrage (ml),

N : Normalité d'hydroxyde de sodium à 1N,

M : Masse molaire de l'acide oléique = 282g/mol.

Remarque :

- ✓ Plus l'acidité des pâtes de neutralisation est supérieure à 50 %, moins sont les pertes en huile.
- ✓ Plus l'acidité des pâtes de neutralisation est inférieure à 50 %, plus sont les pertes en huile.

VI.3.1.2. Analyse des eaux de lavage:

➤ **Principe :**

Après neutralisation, l'huile comprend encore des substances alcalines (savon et soude en excès), ainsi que les dernières traces de métaux et de phospholipides. Un lavage à l'eau de cette huile à l'eau à 90°C est recommandé afin d'éliminer ces derniers.

Les eaux de lavage entraînent une quantité notable d'huile neutre. Des échantillons d'eau de lavage doivent être prélevés régulièrement pour un contrôle de la quantité de matière grasse entraînée (après décantation naturelle, ou après centrifugation).

➤ **Mode opératoire :**

- Verser un volume d'eau de lavage, dans une éprouvette de 100 ml,
- Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique qui favorise la séparation des deux phases et casse les émulsions,
- Lire les volumes de chaque phase.

➤ **Expression des résultats :**

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

$$\text{Pertes en matières grasses (\%)} = \frac{\text{Volume de matière grasse}}{\text{Total de volume d'eau de lavage}} * 100 \dots \dots \dots (2)$$

VI.3.1.3. Analyse de la terre décolorante :

➤ **Principe :**

Après neutralisation, lavage et séchage de l'huile vient le procédé de décoloration, qui consiste à éliminer les pigments colorés, ainsi que d'autres impuretés telles que : traces de métaux et phospholipides.

La décoloration se base sur le mécanisme d'adsorption physique sur terre décolorante. Les pertes d'huile lors de ce procédé sont entraînées par cette dernière.

L'extraction de la matière grasse de la terre décolorante usée se fait grâce à un appareil, appelé : Soxhlet.

Un extracteur de Soxhlet (ou appareil de Soxhlet) est une pièce de verrerie qui permet de faire l'extraction par solvant continue d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide.

Il est composé de :

- Un corps en verre (4) dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (5),
- Un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3),
- Un ballon (2) contenant le solvant d'extraction (1),
- Un extracteur placé au-dessus du ballon contenant une cartouche dans laquelle est placée la poudre contenant l'espèce à extraire,
- Un réfrigérant (9-10-11), placé au-dessus de l'extracteur.

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous).

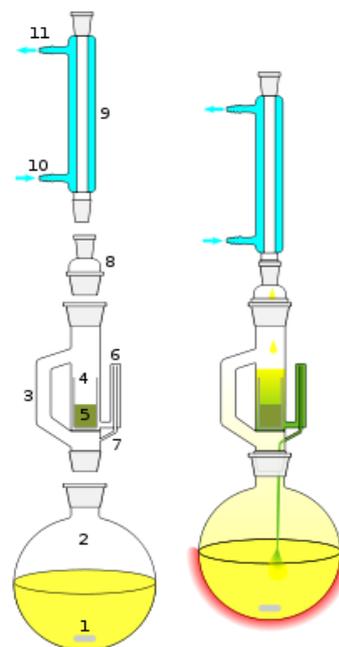


Figure VI.1: Appareil de Soxhlet

Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

➤ **Mode opératoire :**

- Tarer un ballon. Ajouter 150 ml d'Hexane (solvant organique),
- Remplir une cartouche soxhlet avec environ 5g de terre décolorante,
- Extraire suivant la méthode soxhlet pendant 3 heures,
- Evaporer le solvant,
- Placer à l'étuve à 103°C afin d'éliminer les dernières traces de solvant,
- Refroidir au dessiccateur
- Procéder comme ci-dessous jusqu'au poids constant.

➤ **Expression des résultats :**

Les pertes d'huile dans la terre décolorante sont données par la relation suivante :

$$Perte\ en\ matière\ grasse = \frac{P_1 - P_2}{P - P_1} * 100 \dots \dots \dots (3)$$

P1 : Quantité d'hexane (solvant organique).

P : Quantité de terre décolorante introduite.

P2 : quantité de terre décolorante après extraction.

VI.4. Interprétation des résultats :(NIA, 2008)

Dans la plupart des cas, les pertes à la neutralisation prennent en compte celles qui se produisent lors du dégommage et lors des lavages. La perte totale comprend les éléments à éliminer et l'huile neutre entraînée dans les gommages, les pâtes de neutralisation et les eaux de lavage.

Les résultats de l'acidité des pâtes de neutralisation et de la matière grasse (%) des eaux de lavage sont regroupés dans le tableau 1 :

VI.4.1. Analyse des pâtes de neutralisation :

Tableau VI.1: résultats d'analyses des pâtes de neutralisation

Mois	06/2012	07/2012	08/2012	09/2012	Normes
Analyses					
Acidité des pâtes (%)	51.6	45.0	54.6	55.0	> 50 %

D'après le tableau 1, il n'y a pas eu beaucoup de pertes d'huile dans les pâtes de neutralisation, sauf le 07/2012 où l'acidité des pâtes a atteint 45 %.

Dans le cas où l'acidité de la matière grasse des pâtes semble anormalement basse, il faut s'assurer qu'il n'est pas possible de la faire remonter en agissant sur certains paramètres (concentration de la soude, ajout d'acide phosphorique, débit, contre-pression à la sortie de la centrifugeuse...).

VI.1. Analyse des eaux de lavage :

Tableau VI.2: résultat de l'analyse des eaux de lavage

Mois	06/2012	07/2012	08/2012	09/2012	Normes
Analyses					
Pertes de matière grasse dans les eaux de lavage (%)	Traces	8.04	4.00	2.08	< 5 %

Les pertes d'huile entraînées dans les eaux de lavage sont des pertes inévitables néanmoins ce sont des pertes très minimales et négligeables. Ceci n'exclut pas le fait qu'elles sont envoyées vers la station d'épuration des eaux afin d'y récupérer cette faible quantité d'huile entraînée.

Chapitre VII :

Valorisation des déchets du raffinage de l'huile végétale

VII.1. Evaluation quantitative des déchets générés par le processus de raffinage :

VII.1.1. Raffinage de l'huile brute de Soja :

Tableau VII.1: Composition de l'huile brute de Soja

Composés	Teneur (%)
Triglycérides	96
Phospholipides	2
Substances insaponifiables	1.6
Acides gras	0,5
Fer (ppm)	2
Cuivre (ppm)	0,04

VII.1.1.1. Caractéristiques des intrants utilisés lors du Raffinage de l'huile de Soja :

L'Acide Citrique est utilisé dans le procédé de dégommage de l'huile brute, dans le but d'éliminer les phospholipides. La quantité introduite est d'environ 0.07 à 0.15%.

La Soude Caustique est utilisée dans deux procédés distincts :

- **La neutralisation :** Dans le but d'éliminer les Acides Gras Libres (AGL),
- **Traitement des pâtes de neutralisation :** Dans le but de saponifier l'huile entraînée ainsi que les phospholipides restants.

Pour ce faire elle doit être diluée de 50% à 14%

La terre décolorante est utilisée dans le procédé de décoloration de l'huile neutralisée, dans le but d'éliminer les pigments colorés (carotènes, chlorophylle...).

Tableau VII.2: Conditions opératoire de l'usage de la terre décolorante

Vide	50-60 mbar
Température	105°C
Dosage de la terre décolorante	1.2%
Temps de contact	25-30 minutes

VII.1.1.2. Quantification des Intrants et sortants lors du raffinage de l'huile de Soja :

Dans cette partie de notre travail, nous avons évalué la teneur en phospholipides, en acides gras, ainsi que la perte en huile durant le raffinage pour l'huile de soja, ainsi que les intrants consommés sur une période d'un mois.

A. Huile Brute, Intrants et Huile Raffinée :

Tableau VII.3: quantité d'HB, intrants et HR

Composé	Quantité mensuelle (Tonnes)
Huile Brute de Soja	32406
Acide Citrique	49
Soude Caustique	223
Acide Sulfurique	120
Huile Raffinée de Soja	31417

B. Déchets accumulés (pertes de matières) :

Nous allons évaluer les pertes à chaque étape du processus de raffinage.

B.1. Dégommage :

➤ Intrants :

- Quantité d'Huile Brute initiale : $N_{HB} = 32406$ tonnes
- Quantité d'Acide Citrique introduite (N_A) :
Elle représente 0.15% de la quantité d'huile brute, c'est-à-dire :

$$N_A = 49 \text{ tonnes}$$

➤ Déchet :

Comme cité précédemment, lors de l'étape de dégommage, les phospholipides seront éliminés par ajout d'Acide Citrique.

Tableau VII.4: teneur en phospholipides dans l'huile brute et dégommée

	Teneur en phospholipides (%)
Huile Brute	2
Huile après dégommage	0.075

*Le pourcentage de phospholipides est calculé par rapport à la quantité d'huile.

✓ Calcul de la quantité de phospholipides dans l'huile brute :

Ils représentent 2% de la masse totale de l'huile brute soit :

$$N_{PL} = 648 \text{ tonnes}$$

✓ Calcul de la quantité de phospholipides dans l'huile dégommée :

Il n'en restera plus que 0.075% après dégommage.

La quantité éliminée avec les gommages est donc de : $2 - 0.075 = 1.925\%$.

✓ Equation de bilan de matière :

Phospholipide + Acide Citrique		→	gommes (mucilages)
Quantité initiale de phospholipides $N_{PL} = 648t$	Quantité d'Acide Citrique introduite $N_A = 48.6095 t$		0
Quantité finale de phospholipides $N'_{PL} = 12t$	Traces		Quantité de PL dans les pâtes de neutralisation $1.925\% * N_{HB} = 624 t$

La quantité de matière rejetée lors de la partie dégommage est évaluée à : 624tonnes.

B.2. Neutralisation :

➤ Intrants :

- Quantité d'Huile Brute initiale : 32406tonnes
- Quantité de Soude Caustique introduite (N_{B1}) :
Elle représente 0.2 % de la quantité d'huile brute, c'est-à-dire :

$$N_{B1} = 65 \text{ tonnes}$$

➤ Déchet :

Comme cité précédemment, lors de l'étape de neutralisation, les Acides Gras Libres (AGL) seront éliminés par ajout de Soude Caustique.

Tableau VII.5: teneur en acides gras dans l'huile brute et neutralisée

	Teneur en Acides Gras Libres (%)
Huile Brute	0.5
Huile Neutralisée	0.05

*Le pourcentage de phospholipides est calculé par rapport à la quantité d'huile.

✓ Calcul de la quantité d'Acides Gras Libres dans l'huile brute :

Ils représentent 0.5% de la masse totale de l'huile brute à raffiner

$$N_{AGL} = 162 \text{ tonnes}$$

✓ Calcul de la quantité d'Acides Gras Libres dans l'huile neutralisée :

Il n'en restera plus que 0.05% dans l'huile neutralisée

Ce qui fait une quantité dans les pâtes de neutralisation égales à $0.5 - 0.05 = 0.45\%$

✓ Equation de bilan de matière :

Acides Gras Libres + NaOHSavon $\xrightarrow{-H_2O}$				
Quantité initiale de phospholipides $N_{AGL} = 162 \text{ t}$	Quantité d'Acide Citrique introduite $N_B = 65 \text{ t}$		0	0
Quantité finale de phospholipides $N'_{AGL} = 16 \text{ t}$	Traces		Quantité dans les Savons $N_{AGL} = 0.45\% * N_{HB}$ $= 146 \text{ tonnes}$	791 tonnes

La quantité de matière rejetée lors de la partie neutralisation est évaluée à : 146 tonnes.

Les deux opérations de dégommeage et de neutralisation se font simultanément, de ce fait nous avons évalué les pertes en insaponifiables au cours de l'opération à 0.2% par rapport à la masse de l'huile brute. Ce qui donne $N_I = 65 \text{ tonnes}$

La quantité d'huile après neutralisation est de : $N_{HN} = N_{HB} - (N_{AGL} + N_{PL} + N_I)$

$$N_{HN} = 31572 \text{ tonnes}$$

B.3. Décoloration :

- Quantité d'Huile Neutralisée = Quantité d'huile Brute – Pertes de la neutralisation... (1)
- Pertes dans les Pâtes de neutralisation** = Quantité de savons + Quantité de phospholipides + Quantité d'huile perdue + Quantité d'eau

D'où : $N_{PN} = \text{Quantité de pâtes de neutralisation} = 624 + 146 + P_1^{(*)} + N_E$.

La quantité d'eau dans les pâtes de neutralisation représente un pourcentage de 50% de la masse totale des pâtes, on peut donc déduire la quantité des pâtes de neutralisation ainsi que celle de l'eau.

$$N_{PN} = 624 + 146 + P_1^{(*)} + 0.5 N_{PN}$$

$$N_E = 0.5 N_{PN} = 624 + 146 + P_1^{(*)} \dots (2)$$

$$N_{PN} = \frac{624 + 146 + P_1^{(*)}}{0.5} \dots (3)$$

- Soit N_{TD} la quantité de terre décolorante utilisée:
Elle représente 1.2% de la quantité d'huile neutralisée

$$N_{TD} = \frac{\text{Quantité d'huile Neutralisée} * 1.2}{100} \dots (4)$$

B.4. Désodorisation :

➤ Intrant :

- Quantité d'huile décolorée= Quantité d'huile neutralisée – Quantité d'huile adsorbée sur la terre décolorante ... (5)
- Quantité d'huile décolorée = Quantité d'huile neutralisée – $P_2^{(**)}$

➤ Déchets :

Lors de la partie de désodorisation, qui est en fait une distillation sous vide, on perd au fur et à mesure du procédé de la matière, appelée : Distillat.

✓ Calcul de la quantité de distillat :

Elle représente 0.6 % de la quantité d'huile brute.

$$N_{Distillat} = 194 \text{ tonnes}$$

C. Produit du processus de raffinage :

Le but du raffinage est d'éliminer toutes les impuretés que peut comporter l'huile brute (gommes, acides gras libres, pigments...) due à l'extraction, au stockage etc. dans le but de la transformer en une huile comestible. On parlera d'huile raffinée.

✓ Calcul de la quantité d'huile raffinée :

- Quantité d'huile raffinée = quantité d'Huile Brute – (Quantité de phospholipides + Quantité d'acides gras dans les savons + Quantité de distillat)
⇒ Quantité d'huile raffinée = 32406 – (624 + 146 + 194)
⇒ Quantité d'huile raffinée : 31442 tonnes (en négligeant les pertes d'huile)

En tenant compte des pertes d'huiles tout au long du processus de raffinage, la quantité d'huile raffinée serait de : 31417 tonnes

✓ Calcul des pertes d'huile totales (P):

$$P = \text{Pertes d'huile totales} = \text{Huile raffinée} - \text{Huile raffinée calculée.}$$
$$= 31417 - 31442$$

$$P = \text{Pertes d'huile totales} = 25 \text{ tonnes}$$

✓ (**) Calcul des pertes d'huile lors de la décoloration (P_2)

Lors de cette étape, la perte d'huile ou l'huile adsorbée sur la terre décolorante est estimée à environ 20%.

$$P_2 = 5 \text{ tonnes}$$

✓ (*) Calcul des pertes d'huile lors de la neutralisation (P_1) :

$$P_1 = P - P_2$$

$$P_1 = 20 \text{ tonnes}$$

Enfin, la quantité d'huile neutralisé, décolorée ainsi que les quantités de matière contenues dans les pâtes de neutralisation sont données dans le tableau suivant :

Tableau VII.6: quantité de différents produits issus de la neutralisation

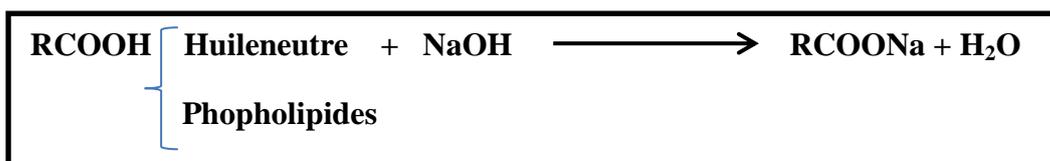
Composé	Equation de référence : Application Numérique	Résultat
Quantité de pâtes de Neutralisation	De l'équation (3) : $\frac{624 + 146 + 20 + 65}{0.5}$	1710tonnes
Quantité d'eau comprise dans les pâtes de Neutralisation	De l'équation (2) : $624 + 146 + 20 + 65$	855 tonnes
Quantité d'huile de Neutralisation	De l'équation (1) : $32406.3467 - 855$	31551tonnes
Quantité de terre décolorante	De l'équation (4) : $\frac{31551 * 1.2}{100}$	379 tonnes
Quantité d'huile décolorée	De l'équation (5) : $31551 - 5$	31546 tonnes

VII.1.2. Traitement des déchets :

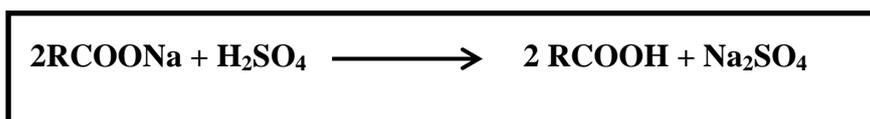
VII.1.2.1. Traitement des pâtes de neutralisation (soap stocks) :

Cette étape comprend deux parties :

- ✓ Partie Saponification : Par ajout de Soude, elle permet la saponification totale de l'huile neutre ainsi que les phospholipides.



- Partie Décomposition : Par ajout d'Acide Sulfurique, elle permet la décomposition des savons en acides gras et une bonne séparation entre le produit et les rejets.



➤ **Composition des pâtes de neutralisations :**

Tableau VII.7: composition des pâtes de neutralisation

Composé	Teneur %	Quantité (tonnes)
Acides gras (dans les savons)	8.5	146
Phospholipides	36.5	624
Huile neutre	1.2	20
Insaponifiables	3.4	65
Eau	50	855
Impuretés insolubles *	0.4	7

Ces valeurs concernent l'huile étudiée ; les valeurs sont appelées à être modifiées selon la qualité de l'huile d'où proviennent les pâtes.

➤ **Intrants :**

- Quantité de pâtes de Neutralisation : 1710 tonnes
- Quantité de soude utilisée (N_{B2}) :
Sachant que la quantité de Soude totale utilisée lors du processus est évaluée à 223 tonnes et qu'une partie de cette dernière, soit 65 tonnes est utilisée dans l'étape de neutralisation, on déduit:

$$N_{B2} = \text{Quantité de Soude totale} - N_{B1}$$

$$N_{B2} = 158 \text{ tonnes}$$

- Quantité d'acide sulfurique utilisée : 120 tonnes.

➤ **Produits résultants :**

Durant l'étape de traitement des pâtes de neutralisation on obtient deux phases principales :

- **Phase 1 :** Huile acide (47.6 % de la quantité de pâtes de neutralisation).
- **Phase 2 :** Eau acide (2.4 % de la quantité de pâte de neutralisation).

A. **Huile acide :**

Les huiles acides sont des huiles non raffinées, résultant de l'hydrolyse acide des pâtes de neutralisation issues du raffinage chimique. Elles comprennent essentiellement les acides gras.

➤ **Composition :**

Tableau VII.8: Composition de l'huile acide

Composé	Teneur (%)	Quantités (tonnes)
Acide Gras Polyinsaturés	53	431
Acides Gras Trans	0.9	7
Eau	0.55	4
Impuretés	0.3	2
Autres Composés : Dont : les acides gras libres (< 30 %), ...	45.25	368
	Quantité d'Huile Acide (N_{HA})	$\Sigma N_i = 814$

B. Eau acide :

5m³ d'eau acides pour 100 tonnes d'huile raffinée seront envoyés vers la station d'épuration, afin d'être traités et dépollués.

✓ Calcul de la quantité d'eau acide (N_{EA}):

Sachant qu'on a une quantité d'huile raffinée de : **31417 tonnes**, on déduit que la quantité d'eau acide provenant de la section de décomposition du savon est :

$$N_{EA} = 1571 \text{ m}^3$$

➤ Composition :

Les eaux acides contiennent :

- Des sels minéraux,
- De l'acide minéral
- Des mucilages
- Des acides gras
- De la glycérine.

VII.1.2.2. Station d'épuration des eaux résiduaires :

Outre les eaux résiduaires provenant de la décomposition des savons et qui représentent 1570.8413 tonnes, la station d'épuration reçoit en addition à ces dernières :

➤ Les eaux de lavage de l'huile après neutralisation :

Elles représentent 30 m³d'eau pour 100 tonnes d'huile raffinée.

Elles sont composées de :

- Savons
- Mucilages
- Huile
- La soude ou autre réactif de raffinage
- Stéroïdes

✓ Calcul de la quantité d'eau de lavage (N_{EL}):

Sachant qu'on a une quantité d'huile raffinée de : **31417 tonnes**, on déduit que la quantité d'eau provenant du lavage de l'huile après neutralisation est :

$$N_{EL} = 9425 \text{ m}^3$$

Eaux provenant des thermocompresseurs(lors de la désodorisation) : Elles contiennent tous les produits odorants de l'huile.(Il s'agit de 100m³ d'eau pour 100 tonnes d'huile, ce qui fait une quantité totale dans notre cas de **31417 m³** d'eau).

A cette quantité, on ajoute **2700m³** d'eau provenant du refroidissement des condenseurs.

✓ Bilans dans la station d'épuration

La quantité d'eau traitée dans la station d'épuration est au total de **45113 m³** en moyenne par mois provenant des différentes sections de la raffinerie.

Tableau VII.9: Quantité mensuelle de produit utilisés par la step

Produits	Consommation en kg par tonne d'huile	Consommation en tonnes
Soude	0.264	8.55
Acide sulfurique	0.863	27.96
Polymères	0.128	4.14
Biolen*	0.002	0.065
Urée **	0.002	0.065

* : le biolen est la bactérie utilisée lors du traitement biologique de l'eau.

** : l'urée sert à préparer le milieu pour les bactéries pendant le traitement biologique.

La quantité d'eau traitée sera analysée au fur et à mesure que le traitement sera effectué.

Une certaine quantité de boues sera générée à raison de 10g par litre d'eau. Ce qui fait un total de **0.45 tonne** de boues environs.

La matière grasse ainsi que la matière flocculant sera renvoyée de nouveau vers la station de traitement des pâtes ce qui correspond environ à la quantité d'huile perdu pendant le lavage ainsi que ce qui aura été entraîné par les huiles acides.

VII.1.3. Conclusion :

La quantité de déchets générés lors du procédé de raffinage dépend essentiellement de la qualité de l'huile brute à raffiner, ainsi que le procédé utilisé.

En ce qui concerne les procédés de raffinage, le procédé chimique reste le plus utilisé, s'il est réalisé sous de bonnes conditions, la quantité de déchet peut être bien contrôlée ; cependant, le procédé enzymatique par exemple, permet d'éviter une perte d'huile car il ne génère pas de pâtes de neutralisation (à titre d'exemple, elle génère que 17 kg de lyso-mucilages secs par tonne d'huile de soja brute, contre 32 kg de pâte de neutralisation sèche lors du raffinage chimique).

Le procédé enzymatique évite une consommation excessive en produit chimiques comme la soude et l'acide citrique. En ce qui concerne le produit de ce type de raffinage, surtout pour l'huile de soja, les lyso-lécithines (les mucilages produits) sont d'une valeur intéressante vue l'intérêt nutritionnel que présentent les lécithines de soja. De plus, vue que le procédé de dégomme enzymatique est utilisée lors du raffinage physique, on pourra récupérer les acides gras libres avec une grande pureté, et ainsi, on évitera plus de pertes de produits chimiques.

Par contre, le procédé chimique permet d'utiliser beaucoup moins de terre décolorante que le procédé de dégomme enzymatique.

VII.2. Evaluation qualitative des déchets générés par le raffinage :

VII.2.1. Résultats :

VII.2.1.1. Les pâtes de neutralisation :

Les caractéristiques des pâtes de neutralisation, comme déjà citées précédemment sont regroupées dans le tableau 10

Tableau VII.10:Caractéristiques des pâtes de neutralisation

Composé	Teneur %	Normes
Acides gras (dans les savons)	8.5	Acidité totale 50-65%
Phospholipides	36.5	
Huile neutre	1.2	_*
Insaponifiables	3.4	5% max
Eau	50	40-60%
Impuretés insolubles	0.4	0.5% max

* : la quantité d'huile neutre entraînée (perte en huile) est d'autant faible que l'acidité des pâtes de neutralisation est élevée.

VII.2.1.2. L'huile acide

L'huile acide obtenue possède les caractéristiques suivantes :

Tableau VII.11: Caractéristiques de l'huile acide

Composé	Teneur (%)	Normes
Acide Gras Polyinsaturés	53	50% min (pour le total d'AG dans l'huile)
Acides Gras Trans	0.9	2% max
Eau	0.55	1% max
Impuretés	0.3	1% max
<u>Autres Composés :</u> Dont : les autres acides gras (< 30 %), ...	45.25	-

Afin de commercialiser cette huile, la caractéristique la plus importante est l'acidité de l'huile, en comprenant tous les types d'acides gras ainsi que le pourcentage d'eau et d'impuretés qui ne devra pas dépasser les 1%. En ce qui concerne cette huile étudiée elle cadre parfaitement dans cet intervalle, et ainsi, elle pourra trouver plusieurs applications.

VII.2.2. Discussion et recommandations :

VII.2.2.1. Les pâtes de neutralisation

➤ Fabrication de biodiesel directement à partir des pâtes de neutralisation:(ARAUJO & DE ALMEIDA, 2009)

Il s'agit d'une méthode récemment brevetée par A.S. Araujo &al, dans laquelle les pâtes de neutralisation issues du raffinage alcalin de n'importe quelles huiles peuvent être converties en biodiesel selon le procédé suivant :

- Neutralisation et fractionnement des savons par des acides forts jusqu'à un pH de 2-8,
- Estérification enzymatique en utilisant la lipase de concentration allant de 100 ppm à 10 % en poids, ainsi qu'un alcool(de C1 à C6) dans un rapport de poids de 5 à 100 % par rapport aux composants gras, réalisée à une température de 15 à 70 °C.
- Le mélange est agité mécaniquement ou simplement par circulation durant trois à cinq jours. L'indice d'acide est mesuré dans la couche organique au fil des jours. La réaction est interrompue quand l'indice d'acide ne diminue plus après 24 heures,

- Pour séparer la phase ester, le mélange est décanté, pompé jusqu'à une centrifugeuse, ou bien les matières solides sont filtrées pour faciliter la séparation,
- L'indice extrait en utilisant un dégazeur juste avant la distillation principale, jusqu'à 80 à 90 % d'esters de couleur claire sont produits en continu. d'acide résiduel de l'estérification enzymatique incomplète est neutralisé en utilisant une solution alcaline choisie dans le groupe constitué par les hydroxydes de sodium, potassium, calcium, aluminium, lithium et ammonium et leurs dérivés tels que des amines organiques,
- Les esters bruts sont extraits par distillation en utilisant une technique discontinue ou des distillateurs éclairés continus, la quantité résiduelle d'humidité ou de méthanol est très faible

VII.2.2.2. L'huile acide

➤ **Dans l'industrie chimique :**(ADEME, AGRICE, 2001)

Les acides gras sont utilisés pour la synthèse de tensioactifs, appelé aussi agro-tensioactifs, ils ont l'avantage d'être issus de ressources renouvelables, et présentent un meilleur impact sur l'environnement et des propriétés éco-toxicologiques supérieures à celles des dérivés pétrochimiques.

Le coût de la matière première végétale reste encore un frein au développement de ce type de molécules. Malgré cela, leur incorporation dans les formulations est en augmentation en raison de la plurifonctionnalité ou de la spécificité qu'ils peuvent avoir. Ces différents arguments n'ont pas le même poids suivant les secteurs d'applications considérés : la détergence et les savons, la cosmétique ou enfin les applications techniques.

Il existe plusieurs sources d'acides gras, dont la décomposition des pâtes de neutralisation comme l'huile caractérisée ci-dessus, la teneur en acides gras de l'huile est importante, d'où son utilisation dans ce secteur.

Les acides gras servent donc d'intermédiaires chimiques pour la synthèse de tensioactifs dont ils constituent la partie lipophile.

La raffinerie exporte cette huile acide pour les fabricants d'intermédiaires chimiques en Europe essentiellement.

Les exigences quant à la teneur en eau et en impuretés, elles sont fixées à 1% pour les industriels, un traitement ultérieur par clarification est effectué.

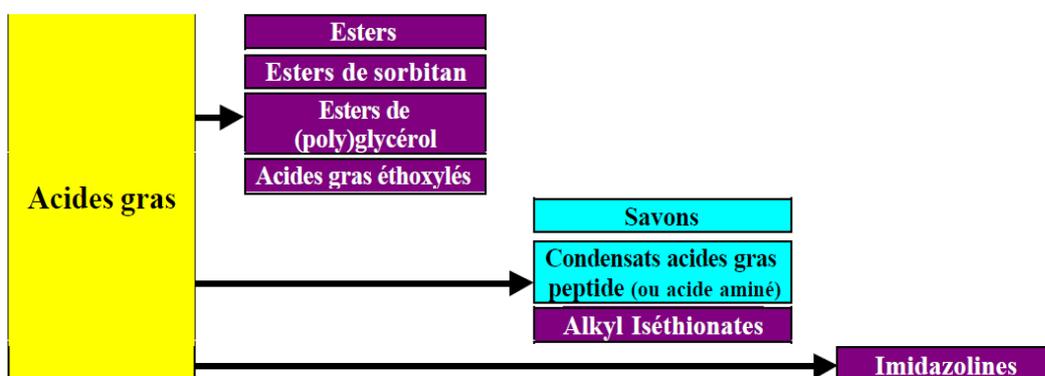


Figure VII.1: Débouchés des acides gras pour la synthèse de tensioactifs

➤ **Dans l'industrie agroalimentaire :**

Cette huile est aussi utilisée pour l'industrie de l'alimentation animale. Pour cela, on vérifie la teneur en acides gras polyinsaturés ; parmi eux, les oméga3 et 6, qui sont essentiels pour l'alimentation humaine notamment. La teneur en impuretés aussi qui, ne devrait pas dépasser les 0.05%, cependant elle est toujours fixées pour les industriels à 1% vu le procédé d'obtention ; un traitement ultérieur par clarification sera effectué. Il en est de même pour la teneur en eau qui ne doit pas dépasser 0.2%.

Un autre critère essentiel pour les huiles acides, est la teneur en acides gras Trans, c'est pour cela que les conditions de raffinage de l'huile sont très rigoureux, afin d'éviter toute réaction parasite pouvant les former. Cette teneur dans notre huile est de 0.9% qui est nettement inférieure aux 2% exigés.

La faible teneur en acides gras de cette huile permet de dire que le procédé de raffinage chimique effectué au niveau de l'entreprise n'a pas dégradé l'huile végétale.

Cette exigence, au côté de la teneur en impuretés est sans doute la plus importante vue les effets nocifs sur la santé que peuvent engendrer les acides gras Trans.

Cette huile, vu qu'elle répond bien aux normes, peut être utilisée comme additif alimentaire pour le bétail.

➤ **L'utilisation comme biodiesel :**(COVERA Technologies, 2010), (ENS LYON, 2010)

Le biodiesel est avant tout un carburant renouvelable (qui se renouvelle à l'échelle de la vie humaine) réalisé à partir d'huiles végétales de tournesol, colza, soja, ... mais aussi d'huiles usagées de friture et de graisses animales. Le biodiesel a des caractéristiques différentes des carburants les plus courants: teneur en soufre faible, une biodégradabilité rapide, etc.

D'après cela, il a été prouvé que le biodiesel (selon la source d'où il est fabriqué : graisses animales, huiles usagées,...) a une réduction de la consommation d'énergies fossiles. Donc l'incorporation du biodiesel dans le gasoil permet d'éviter une production massive de CO2.

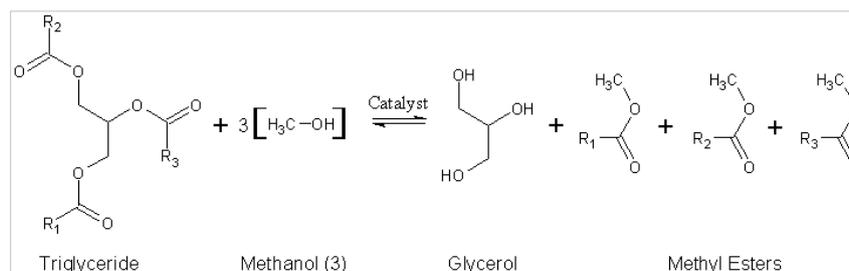
Tableau VII.12: résultat des émissions des gaz à effet de serre

Polluant	Fioul domestique (g/kWh)	Huile de tournesol (g/kWh)	Règlement R49 (g/kWh)
CO	2.3	1.9	6.5
HC	0.6	0.5	1.3
NOX	6.6	6.4	9.2

Mais les effets du biodiesel restent les mêmes que ceux du gasoil : car si le biodiesel permet la réduction de la consommation d'énergies fossiles, il rejette aussi du CO2. Donc les effets du CO2 ne changent pas qu'il soit rejeté par le gasoil ou par le biodiesel, mais comme le biodiesel en rejette moins, les effets globaux sont moins importants que ceux du gasoil.

✓ **La réaction de synthèse du biodiesel :**

Il s'agit d'une transestérification de triglycérides contenus dans l'huile végétale :



Comme produit secondaire, on aura une certaine quantité de glycérol qui sera formée.

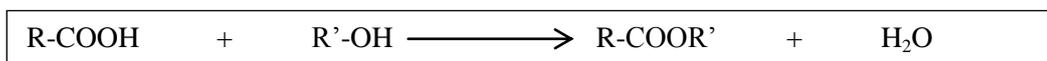
Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation. Un décanteur centrifuge peut aussi être utilisé pour accélérer cette séparation.

Selon le procédé et l'utilisation finale du biodiesel, il peut être purifié par lavage à l'eau chaude afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les autres impuretés. Le biodiesel ainsi produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrodiesel.

Si on utilise de l'huile acide, on n'obtiendra pas de glycérol.

La réaction se fera en présence d'un catalyseur acide (de l'acide sulfurique par exemple).

Lors de cette réaction, la quantité de biodiesel formée dépendra de l'acidité de l'huile, plus elle est élevée, plus grand serait le rendement en biodiesel.



VII.2.2.3. La terre décolorante :

Certain métaux de la famille des oligo-éléments, comme le fer le cuivre, le zinc, sont présents dans le sol à différentes teneurs. Le sol peut représenter une carence si ces taux sont faibles, ou encore un excès et cela représente une toxicité pour le sol et les plantes.

Dans la composition de l'huile brute, on trouve 2ppm de fer et 0.05 ppm de cuivre. Sachant que la teneur exigée pour les sols pour avoir une toxicité est de 40 et 50 ppm respectivement, la teneur maximale que pourra adsorber la terre serait les 2 et 0.05 ppm de l'huile qui se trouvent largement inférieurs. Vu que l'argile a toujours été utilisée comme additif pour les sols, et à partir du moment où la terre décolorante usagée a été débarrassée de l'huile qu'elle contenait, elle peut être utilisée comme telle. (Avec une teneur en phosphores de 5 ppm qui est acceptable.

- Utilisation de la bentonite de Maghnia :

L'usine utilisait autrefois cette bentonite qui a fait ses preuves lors de certains essais. Cependant, suite à l'irrégularité dans la fourniture ainsi que la qualité a obligé l'usine à se passer de cette bentonite et a eu recours à l'importation.

VII.2.2.4. La section de décomposition

En ce qui concerne l'unité de décomposition, le problème relevé lors de notre visite de la raffinerie est le fait qu'elle soit sous-dimensionnée. En effet, depuis quelques années, la capacité de la raffinerie est passée de 800 à 1800 tonnes par jour, mais la section de décomposition est restée selon le

dimensionnement de départ. Pour conséquence, la quantité de soude ajoutée a été augmentée de 10%, ce qui nous fait une perte sur une année rapportée dans le graphe suivant :

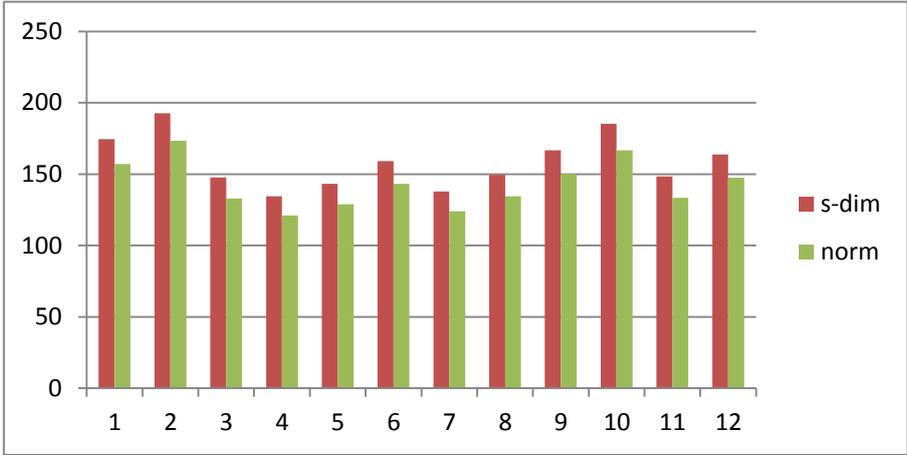


Figure VII.3:Quantité de soude utilisée dans la section de décomposition

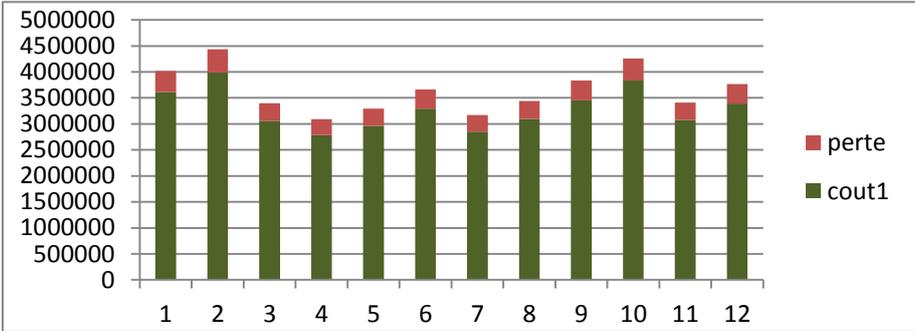


Figure VII.4: Cout de la soude utilisée en incluant les pertes

Le graphique montre par mois la perte d'argent générée à cause de cet excès ce qui nous donne une valeur de **4376730,67 DA** par an.

Il est évident que si le dimensionnement de la section de décomposition est revu, ceci impliquerait une économie par rapport à la quantité de soude utilisée, et même par rapport à l'eau résiduaire de cette section qui serait nettement moins chargée en effluent

VII.2.2.5. La station d'épuration : (ROGER, 1974)

Dans le bilan effectué sur la station d'épuration, on ne retrouve que 135m³ d'eau par 100 tonnes d'huile qui ne soit réellement souillé.

Il est préférable que l'eau provenant des chaudières et des refroidisseurs ne soient pas mélangés avec les eaux de lavage et l'eau acide. Car cette eau, n'étant pas chargée en effluents pollués, elle peut subir un traitement à part lors de la fabrication de l'eau osmosée utilisée pour les systèmes de chauffage et pour la génération de vapeur nécessaires à la raffinerie. Ainsi, l'effluent rejeté serait bien moindre.

En plus de l'eau épurée, qui est rejetée en mer, on trouve de la boue générée lors du traitement biologique, cette quantité est très faible par rapport à celle générées par les eaux des ménage (50g par litre). Elle n'est pas directement valorisée, bien qu'elle peut trouver une application pour l'épandage agricole et ce, dans le cas où elles ne contiennent pas de métaux lourds ou des produits pathogènes.

Conclusion générale :

Ce travail de fin d'études qui s'inscrit dans le cadre d'un Projet de Recherche sur l'évaluation et la réduction de la pollution liée à différents rejets, dans une perspective de gestion durable, s'est intéressé à la valorisation des produits secondaires et déchets d'une industrie agro-alimentaire : la raffinerie d'huile de Cevital (Béjaïa). Un stage au sein de cette unité a permis de recueillir un certain nombre d'informations sur l'unité de raffinage de l'huile de soja. Après une étude théorique approfondie sur les corps gras, les procédés de raffinage des huiles et la valorisation des sous-produits, une description détaillée de l'unité a été faite, mettant en évidence les différentes étapes du process et les produits et sous-produits qui en découlent.

Ainsi, l'accent a été mis sur un élément-clé du raffinage : la terre décolorante (bentonite) qui représente un intrant de première importance pour la décoloration de l'huile. La terre usagée issue de ce procédé constitue un déchet potentiellement valorisable.

Par ailleurs, les eaux de lavage provenant du process ont été étudiées afin de nous assurer que leur traitement était approprié.

Une évaluation quantitative de l'unité (bilan-matière) a été réalisée, puis une étude quantitative des produits intermédiaires, secondaires et finis a été effectuée afin de confronter ceux-ci aux normes.

Tout ceci nous a permis de faire un certain nombre d'observations et, partant, de recommandations à même d'améliorer le procédé en réalisant des économies et en minimisant son impact sur l'environnement.

Les principales observations sont les suivantes :

- Les deux procédés de raffinage, physique et chimique, diffèrent de par les types d'intrants et leur quantité (le cas de la terre décolorante), ainsi que le type de déchets générés chacun présentant des avantages et des inconvénients.
- Si on opte pour le procédé chimique, un produit secondaire important apparaît :
Les pâtes de neutralisation qui nécessitent un traitement et génèrent des huiles acides qui pourraient être valorisées comme base de biofuel. Ces biofuels qui font déjà l'objet de recherche conjoint entre l'ENP et le CDER sur l'utilisation des matières premières végétales pour la production de biofuels.
- D'autre part, la décoloration nécessite de grandes quantités d'argile achetée au prix fort alors que celle-ci pourrait être remplacée par la bentonite de l'ouest algérien qui a déjà fait ses preuves en tant qu'adsorbant.
- La terre décolorante usagée peut représenter un potentiel pour l'utilisation comme épandage pour les terres agricoles, et ce, si les normes pour les métaux ont été vérifiées
- D'autre part, la station de traitement des pâtes de neutralisation, sous-dimensionnée par rapport au volume d'huile raffinée, pose le problème du rejet d'eaux non conformes aux normes. Il a été suggéré de revoir le dimensionnement de toute la section ou encore en construire une nouvelle.
- En ce qui concerne la station d'épuration, elle génère une quantité peu importante mais non négligeable de boues, qui pourra être valorisée comme épandage pour les sols agricoles après chaulage.

- Il est à noter que la collecte de certaines données à caractère confidentiel ,n'a pas été possible, ce qui ne nous a pas permis d'aller très loin dans les bilans matière et énergétique de l'unité, les quels auraient pu aboutir à d'autres recommandations allant dans le sens des économies , de l'optimisation et de la valorisation.

De même, certains échantillons n'ont pu être analysés à l'image des huiles acides dont l'analyse physico-chimique aurait pu corroborer nos propositions de valorisation en tant que base de biofuel.

Ceci ne nous décourage pas pour autant et laisse des perspectives d'investigations au cas où ce travail aurait une suite ce que nous souhaitons vivement

Bibliographie

- ADEME, AGRICE. (2001, novembre). *tensioactifs et oléagineux, étude sur les MP oléagineuses sur le marché européen*. Récupéré sur <http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/TENSIOACTIFS.html>
- ADRAR, S., & BOUAKAZ, S. (2012). *le raffinage des huiles, rapport de stage Cevital*. Béjaia Algérie.
- AGRICULTURE ECOLOGIQUE. (1993). *projet pour une agriculture écologique*. Récupéré sur [ecological agriculture projects](http://ecologicalagricultureprojects.com).
- ARAUJO, A., & DE ALMEIDA, W. (2009). *Brevet n° EP1809755 B1*.
- BOUGDAH, N. (2007). *ETUDE DE L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE*. Skikda: Université 20 Aout 55: Faculté des Sciences et Sciences de l'ingénieur.
- BOURBONNAIS, G. (2009). *Triglycérides*. Récupéré sur Les molécules de la vie: Les Lipides: http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/lipides_2.htm
- COVERA Technologies. (2010). *le biodiesel et son impact sur l'environnement*. Récupéré sur <https://sites.google.com/site/lebiodiesel/2-comparaison-entre-le-gasoil-et-le-biodiesel/comparaison-entre-le-biodiesel-et-le-gasoil>
- DANIEL, F. (1974). *les industries des corps gras*. Genève: éditions PIC, 8, Rue Eynard, 1211.
- DIJKSTRA, A. J., & MAES, P. (1995). *Brevet n° EP0529555 B1*.
- ENCYCLOPEDIE. (2011). *Les Acides Gras Poly-insaturés*. Récupéré sur www.dico-vitamines.com: <http://dico-vitamines.com/les-dossiers/les-acides-gras-poly-insatures/>
- ENS LYON. (2010). *énergie de demain, le biodiesel*. Récupéré sur [ens-lyon](http://accs.ens-lyon.fr/eedd/climat/dossiers/energie_demain/biomasse/biodiesel.pdf): http://accs.ens-lyon.fr/eedd/climat/dossiers/energie_demain/biomasse/biodiesel.pdf
- ENVIRONNEMENT. (2012, janvier 9). *magazine environnement*. Récupéré sur [paperblog](http://www.paperblog.fr/5210226/les-huiles-vegetales-histoire-et-fabrication/): <http://www.paperblog.fr/5210226/les-huiles-vegetales-histoire-et-fabrication/>
- EUSTACHE, I. (2009, Janvier 26). *Acides gras trans*. Récupéré sur [e-sante.fr](http://www.e-sante.fr): <http://www.e-sante.fr/partez-en-chasse-contre-acides-gras-trans/actualite/328>
- Faculté de Médecine Pierre et Marie Curie. (2012). *Biochimie: Structure des glucides et lipides*. Récupéré sur Faculté de Médecine Pierre et Marie Curie: <http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/SGLbioch/POLY.Chp.2.html>
- GENDRON, E., & FLEURY, P. (2004). *Le carburant " huile végétale"*. Récupéré sur [L'huile végétale, un carburant d'avenir?: http://www.carburantvegetal.free.fr/carburant_hvb.htm](http://www.carburantvegetal.free.fr/carburant_hvb.htm)
- GRAILLE, J. (2012, Novembre 30). *Acides Gras Saturés (AGS)*. Récupéré sur [encyclo Ecolo](http://www.encyclo-ecolo.com/Acides_gras_satur%C3%A9s_%28AGS%29): http://www.encyclo-ecolo.com/Acides_gras_satur%C3%A9s_%28AGS%29
- GTZ/BMZ. (1996, . .). *Manuel sur l'Environnement Volume II: Agriculture, Secteur Minier et Énergie, Industrie et Artisanat. .*

- HININGER-FAVIER, I. (2010/2011). *Les acides gras*. Récupéré sur Les lipides et dérivés: http://www.uvp5.univ-paris5.fr/wikinu/docvideos/Grenoble_1011/hininger_favier_isabelle/hininger_favier_isabelle_P01/hininger_favier_isabelle_P01.pdf
- KHALFAOUI, A., & MOUADA, S. (2012). *Régénération des huiles usagées*. Alger: Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- LARRUE, J. (2012, Juin 15). *Oméga et acides gras*. Récupéré sur Guide des Vitamines: <http://www.guide-vitamines.org/omega-acides-gras/omegas-3/>
- LES EPICURIENS DE MONTBRISON. (2011, Décembre 02). *Les Corps Gras*. Récupéré sur Les Epicuriens de Montbrison: <http://lesepicuriensdemontbrison.jimdo.com/espace-etudiants/2%C3%A8me-ann%C3%A9e-bep/les-corps-gras/>
- LEXIQUE DE L'ALIMENTATION ET DE LA SANTE. (2013). *Huiles Alimentaires*. Récupéré sur Lexique de l'Alimentation et de la Santé: <http://www.lexique-alimentation-sante.com/Definition/Huiles-alimentaires>
- MELLAH, S., & BENSIDHOUM, N. (2012). *raffinage des huiles végétales rapport de stage cevital*.
- NIA, N. (2008). *suivi et comparaison des paramètres physico-chimique de l'huile de soja raffinée chimiquement et enzymatiquement*. Béjaia, Algérie.
- NUTRI FACTS. (2012). *Acides gras essentiels*. Récupéré sur NUTRI-FACTS Tout sur les vitamines et plus: http://www.nutri-facts.org/fileadmin/redacteur/pdf/PDF_At_a_Glance/FR/Acides_gras_essentiels_PDF.pdf
- NUTRITIONNISTES. (2011, janvier 24). *nutrition belgique*. Récupéré sur nutritionnistes: <http://www.nutritionnistes.be/huiles%20vegetales%20fabrication.htm>
- PAGÈS, X., & PARÈS, X. (2012). *technologie des corps gras*. Lyon: techniques de l'ingénieur.
- PASSEPORTSANTE. (s.d.). *Gras saturés et insaturés*. Récupéré sur PASSEPORTSANTE.NET.
- PERIAULT, A. (2010, Juin 07). *Huile- Les graisses cis et trans*. Récupéré sur La Nutrition.fr: <http://www.lanutrition.fr/bien-dans-son-assiette/aliments/matieres-grasses/huiles/les-graisses-cis-et-trans.html>
- PIOCH, D. (1997, janvier .). *John Libbey Eurotext*. Récupéré sur <http://www.jle.com/e-docs/00/03/35/B7/article.phtml>
- PLATON, J. F. (1995). raffinage de l'huile de soja. *American Soybean Association* , p. 30.
- PR OUFDOU, K. (2002). *Les Lipides*. Récupéré sur Les constituants chimiques de la cellule: http://www.ucam.ac.ma/cru/biologie_cellulaire/lipides.pdf
- PR WALRAVENS, E. (2011). *Acides gras*. Récupéré sur afblum.be: <http://www.afblum.be/bioafb/acidgras/acidgras.htm>
- Rapport AFSSA. (2013, Avril 7). *Huile de Soja*, . Récupéré sur WIKIPEDIA L'encyclopédie libre: http://fr.wikipedia.org/wiki/Wikip%C3%A9dia:Accueil_principal

- ROGER, F. (1974). *les industries des corps gras*. Genève: éditions PIC 8, rue Eynard, 1211.
- RUBY, F. (2008, Novembre). *PASSEPORTSANTÉ.NET*. Récupéré sur Oméga-3 et Oméga-6: http://www.passeportsante.net/fr/Solutions/PlantesSupplements/Fiche.aspx?doc=acides_gras_essentiels_ps
- S, M. N. (2012). *raffinage des huiles végétales, rapport de stage, Cevital*. Béjaia, Algérie.
- Samira, B. (2009). *Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture*. Boumerdès: Université M'Hamed Bougara: Faculté des Sciences et de l'ingénieur.
- SENTEUR-BIEN ETRE. (s.d.). *ANNEXE II: Composition de l'huile végétale*. Récupéré sur senteur-bien-etre: http://www.senteurs-bien-etre.com/upload/annexe2_composition-des-huiles-vegetales.pdf
- SWISSMILK. (1999). *Les acides gras insaturés*. Récupéré sur swissmilk: <http://www.swissmilk.ch/fr/services/professionnels-de-la-sante/centre-de-ressources/-dl-/fileadmin/filemount/informations-specialisees-les-acides-gras-insatures-nutrition-fr.pdf>
- TRITUAUX, A., & GIBON, V. (1997). *evolution technologiques et corps gras. John Libbey eurotext* .
- WIEDERMAN, D. R., & ERICKSSON, L. H. (1990). *HUILE DE SOJA - METHODES DE TRAITEMENT ET UTILISATIONS ACTUELLES*. . , 21.

Les analyses physiques :

La couleur :

➤ **Mode opératoire :**

- Prendre un petit volume d'huile,
- Mettre l'huile dans une cuvette en verre,
- Placer dans un LOVIBOND et déplacer les boutons : Jaune et Rouge, jusqu'à l'obtention de deux plages identiques.



➤ **Expression des résultats :**

Les valeurs de la couleur sont données comme suit : XJ, YR dont :

J : La couleur jaune,

R : La couleur rouge,

X et Y : Les valeurs déterminées par LOVIBOND.

La teneur en impuretés :

➤ **Mode opératoire :**

- Peser 20g d'échantillon à 0.001g près et ajouter 200 ml d'hexane dans une fiole de 250 ml,
- Boucher, agiter et laisser porter la fiole à 20°C pendant 30 minutes à 1 heure,
- Sécher à une température de 103°C plus au moins 2°C,
- Refroidir dans un dessiccateur,
- Peser le papier filtre et le placer dans un entonnoir, puis verser le contenu de la fiole dessus,
- Laver le filtre avec 50ml d'hexane jusqu'à ce qu'il soit exempt de corps gras,
- Après égouttage, mettre le filtre à l'étuve jusqu'au séchage puis peser.

➤ **Expression des résultats :**

$$\text{Impureté (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{E} * 100$$

E : Masse en gramme de la prise d'essai

M0 : Masse en gramme du filtre séché

M1 : Masse en gramme du filtre et d'impuretés.

L'humidité :

➤ **Mode opératoire :**

- Peser environ 20g de l'échantillon dans une capsule préalablement séchée,
- Mettre à l'étuve pour chauffer à 103°C plus au moins 2°C durant 2 heures,
- Refroidir dans un dessiccateur et enfin peser.

➤ **Expression des résultats :**

$$\text{Humidité (\%)} = (P_1 - P_2) * 100$$

P₁ : Le poids de la capsule et la prise d'essai avant chauffage,

P₂ : Le poids de la capsule et la prise d'essai après chauffage.

L'indice de réfraction :

➤ **Mode opératoire :**

- Filtrer sur papier filtre la quantité d'huile à analyser,
- Disposer quelques gouttes d'huile entre prismes d'un réfractomètre de façon à remplir tout l'espace entre les prismes,
- Attendre quelques minutes afin de permettre à la matière grasse d'atteindre la température des prismes,
- Effectuer la mesure.

➤ **Expression des résultats :**

$$N_D^{t'} = N_D^t + 0.00035 (t - t')$$

t' = 40°C

t : Température de l'échantillon pendant l'analyse,

N_D^t : Indice de réfraction à la température t,

0.00035 : La variation de l'indice de réfraction des triglycérides par degrés au voisinage de 40°C.

La densité :

➤ **Mode opératoire :**

- Mettre environ 200ml d'huile dans une éprouvette de 250ml,
- Introduire le densimètre et attendre qu'il se stabilise,
- Lire la valeur sur le densimètre.

➤ **Expression des résultats :**

$$\text{Densité à } 20^{\circ}\text{C} = D_{T_2} = D_{T_1} + 0.00069(T_1 - T_2)$$

D_{T_1} : Densité lue directement sur le densimètre à une température T_1 ,

D_{T_2} : Densité à une température $T_2 = 20^{\circ}\text{C}$,

T_1 : Température lue sur le thermomètre.

Les analyses chimiques :

L'acidité :

➤ **Mode opératoire :**

- Préparer dans un erlenmeyer une solution de 75 ml d'alcool neutralisé (éthanol et quelques gouttes de phénolphthaléine neutralisé par de la soude NaOH jusqu'à apparition d'une coloration rose),
- Ajouter 10g d'huile,
- Chauffer afin d'activer la réaction,
- Titrer avec NaOH 0.1N, pendant une dizaine de secondes, jusqu'à apparition d'une couleur rose persistante puis noter le volume de titrage V_0 .

➤ **Expression des résultats :**

$$\text{Acidité (\%)} = \frac{M * N * V_0}{P * 10}$$

N : Normalité de la soude (0.1N),

V_0 : Volume de la soude utilisée pour le titrage,

M : Masse molaire de l'acide oléique (282 g/mole),

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

$$\text{Acidité (\%)} = 0.282 * V_0$$

Les traces de savons :

➤ **Mode opératoire :**

- Remplir une éprouvette graduée de 50ml parfaitement lavé avec 48.5ml d'acétone, 1.5ml d'eau distillée ainsi que quelques gouttes de bleu bromophénol,
- Verser la solution dans un ballon à fond plat et additionner quelques gouttes de bleu bromophénol et neutraliser avec une goutte de NaOH 0,1N

En absence de savons, la solution obtenue doit être de couleur jaune, sinon elle est bleue ou verte et doit être titrée avec du HClacétonique à 0,0 1N jusqu'à coloration jaune.

- Ajouter 10g d'huile,

- Neutraliser à l'aide de la soude NaOH 0.1N,
- Verser la solution dans une ampoule à décanter, deux phases se forment :
 - L'huile : Evacuée à travers la vanne de l'ampoule, de couleur jaune.
 - Le savon : Récupéré dans un bécher, de couleur verte.
 Il sera titré au moyen de l'HClacétonique 0.1N jusqu'à l'apparition d'une couleur bleue,
- Noter le volume de titrage V_0 .

$$\text{Traces de savons (ppm)} = \frac{N * V_0 * M}{P} * 1000$$

P : Prise d'essai 10g,

V_0 : Volume du titrage,

M : Masse molaire de l'acétate de sodium = 304g/mole,

N : Normalité de HClacétonique = 0.01N.

$$\text{Traces de savons (ppm)} = 304 * V_0$$

L'indice de peroxyde :

➤ **Mode opératoire :**

- Peser 5g d'huile à 0.01g près dans un erlenmeyer,
- Ajouter : 12ml de chloroforme, 18ml d'acide acétique ainsi qu'1ml d'iodure de potassium (KI),
- Agiter le mélange et mettre à l'abri de la lumière pendant une minute,
- Ajouter 75ml d'eau distillée et agiter vigoureusement en présence d'empois d'amidon,
- Titrer à l'aide du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.01N.

En Parallèle, effectuer un essai à blanc (sans huile), jusqu'à décoloration totale de la solution.

➤ **Expression des résultats :**

$$\text{Indice de peroxyde} \left(\frac{\text{meqg}}{\text{kg}} \right) = \frac{N * (V_1 - V_0)}{P} * 1000$$

V_0 : Volume (ml) de la solution de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc,

V_1 : Volume (ml) de la solution de thiosulfate de sodium,

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium 0.01N,

P : Prise d'essai en gramme.

L'indice d'iode :

➤ **Mode opératoire :**

- Peser la prise d'essai et l'introduire dans un flacon préalablement lavé et séché de 300 à 500ml bouché à l'émeri,
- Dissoudre dans 15ml de tétrachlorure de carbone,
- Ajouter 25ml de réactif de Wijs,
- Agiter légèrement, puis placer le flacon à l'obscurité pendant une heure,
- Ajouter 20ml d'iodure de potassium à 10% avec 150ml d'eau distillée
- Agiter et titrer l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium 0.1N en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon.

En Parallèle, effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions.

➤ **Expression des résultats :**

$$\text{Indice d'iode} = \frac{N * (V_0 - V) * 12.69}{P}$$

V_0 : Volume (ml) de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc,

V : Volume (ml) de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode,

N : Normalité de thiosulfate de sodium,

12.69 : Masse d'iode correspondant à 1ml de thiosulfate de sodium pour 100g de corps gras.

Détermination des insaponifiables :

➤ **Mode opératoire :**

- Mettre 5g d'échantillon dans un ballon muni d'un réfrigèrent ascendant,
- Ajouter 50ml de solution alcoolique de potasse et porter à légère ébullition (maintenir l'ébullition pendant 1h et prolonger jusqu'à 2h pour les produits à haut point de fusion, les cires notamment),
- Ajouter 50ml d'eau distillée, agiter, laisser refroidir et transférer le contenu du ballon dans une ampoule à décantation,
- Rincer le ballon plusieurs fois avec au total 50 ml d'hexane, qui est ensuite transféré vers l'ampoule à décantation,
- Agiter pendant 1min afin d'assurer le contact entre l'hexane et la solution savonneuse,
- Laisser au repos. Une fois les deux phases séparées, soutirer dans une deuxième ampoule à décantation la solution savonneuse qu'on épuise de nouveau avec 50ml d'hexane,
- Décanter et faire un troisième épuisement de la solution savonneuse par 50ml d'hexane,

Les trois portions d'hexane sont réunies dans une même ampoule et lavées trois fois de suite avec 50ml d'alcool.

- Transférer la solution d'hexane dans le ballon,
- Chasser le solvant par distillation et porter dans une étuve réglée à 100-105°C (ballon maintenue en position horizontale),
- laisser refroidir après ¼ d'heure minimum de séjour à l'étuve, puis faire des pesées consécutives soit inférieur à 2mg.

➤ **Expression des résultats :**

$$\text{Le pourcentage d'insaponifiable(\%)} = \frac{m * 100}{M}$$

Annexe 2: Fiche technique des pâtes de neutralisation

Les pâtes de neutralisation sont issues du dégommeage des huiles brutes lors du raffinage, elles contiennent des savons, phospholipides, H₃PO₄, métaux, certains pigments, produits d'oxydation, certains contaminants et de l'huile neutre.

Origine : raffinerie d'huile Cevital Agro-industries

Stockage : température ambiante et non limité dans le temps

Usage prévu au niveau de l'usine : fabrication de l'huile acide

Analyses	Unité	Procédé chimique	Procédé enzymatique	Méthode d'essai
Acidité(1)	% d'acide oléique	45 à 65	-	ISO 660 Deuxième édition 1996-05-15
Impuretés insolubles(1)	%	1 Max	1 Max	ISO 663 Quatrième édition 2007-03-01
Teneur en savons(1)	%	20-30	Traces	A.O.C.S. Recommended Practice Cc 17-95 Changed 1995
Teneur en eau(1)	%	40-60	60-80	ISO 662 Deuxième édition 1998-09-15
Insaponifiables(1)	%	5 Max	5 Max	ISO 18609 Première édition 2000-08-15
PH(1)	-	> 6	< 6	PH mètre

Documents de référence :

(1) Exigence interne -Norme ISO 22000 : 2005

Annexe 3: Fiche technique de l'huile acide

L'huile acide produite par CEVITAL Agro-industrie, Présente sous une forme liquide, de couleur brune noirâtre et d'odeur caractéristique aux acides gras, elle est issue de la décomposition des pâtes de neutralisation des huiles brutes de Tournesol, Soja et des acides gras récupérés au cours de la désodorisation des huiles.

Analyses	Unité	Normes	Méthode d'essai
Acidité⁽¹⁾	% d'acide oléique	50 Min	ISO 660 Deuxième édition 1996-05-15
Matière volatiles à 105 °C⁽¹⁾	%	2 Max	ISO 662 Deuxième édition 1998-09-15
Impuretés insolubles⁽¹⁾	%	1 Max	ISO 663 Quatrième édition 2007-03-01
PH⁽¹⁾	-	4 - 8	PH mètre
Indice de saponification⁽¹⁾	mg KOH/g huile	175 - 200	ISO 3657 Troisième édition 2002-06-01
Insaponifiables⁽¹⁾	%	5 Max	ISO 18609 Première édition 2000-0815
Densité apparente à 20°C⁽¹⁾	-	0.910 - 0.920	ISO 6883 Quatrième édition 2007-05-01

L'huile acide est un sous-produit des huiles raffinées elle est composée de : - Acides gras libres
- Traces d'huiles neutres - Phospholipides - Traces d'humidité et impuretés.

Recommandations de stockage :Température ambiante

Date limite d'utilisation : 2 ans.

Documents de référence :

-Codex alimentarius -Réglementation européenne 90/642/CE -Commission décision 2008/433/CE -Commission directive 2003/57/EC of 17 June 2003 -GMP+ Certification Scheme Animal Feed -Norme ISO 22000: 2005.

Annexe 4: Caractéristiques des produits utilisés lors de la neutralisation

a. L'acide citrique :

Point de fusion	100 °C
Aspect	Poudre blanche cristallisée, exempte d'impuretés
Masse molaire	210,1
Odeur	Inodore, avec une légère saveur acide
Densité	1.542 g/ml
Concentration	99.91 %
Solubilité	Facilement soluble dans l'eau
pH	2.0 – 2.5(solution 10%)

L'acide citrique est : Non cancérigène (chez la souris, le rat), non mutagène, généralement reconnu comme sans danger pour la consommation humaine.

La méthode de fabrication : L'acide citrique est produit par des techniques de fermentation (en surface) et (Submergée) de solutions sucrées naturelles.

La préparation avant l'utilisation : l'acide Citrique est dilué à 35% en ajoutant de l'eau osmosée.

Étape de contact: Utilisé pour le dégommage dans le procédé enzymatique, avant le lavage dans le procédé chimique et après séchage dans les trois procédés.

b. La soude caustique

Caractéristique	Unité	Spécification
Aspect	-	Liquide, incolore, inodore
Masse molaire	g/mole	40
Densité	g/cm ³	1.51 – 1,53
Point de cristallisation	°C	12 à 15
Concentration	%	50
Point de fusion	°C	320

La préparation avant l'utilisation: La soude liquide 50% est diluée à 14% en ajoutant de l'eau osmosée.

Étape de contact : la soude caustique est utilisée dans l'étape mélangée pour la neutralisation

Quantité utilisée : 10 à 220 l/h sachant que la soude est diluée avant son utilisation.

Annexe 5: Caractéristiques de la terre décolorante

Nom et référence : TONSIL 278-FF

Caractéristiques	Type TONSIL 278-FF	
PH	6	
Humidité	6.3%	
Acidité	0.018% HCl	
Granulométrie	Diamètres (μ)	
	500μ	0.3 %
	355μ	0.2%
	200μ	0.2%
	100μ	1.3%
	50μ	0.7%
	<50μ	97.3%

Annexe 6: Exemple du bulletin d'analyse de l'huile brute

analyses	Unité	résultats	Normes d'essai
Acidité	% d'acide oléique		A.O.C.S méthode off Te 1a-64 réapprouvée 1989
Indice de peroxyde	Meq O ₂ / kg MG		A.O.C.S méthode off cd 8-53 réadaptée en 1992
Impuretés insolubles	%		A.O.C.S méthode off ca 3a-46 réapprouvée 1989
Humidité et matières volatiles à 105°C	%		A.O.C.S méthode off ca 2b-38 réapprouvée 1989
Couleur Lovibond 5p1/4 jaune rouge			A.O.C.S méthode off cc. 12c. 92
Densité à 20°C			A.F.N.O.R.T. 60214
Indice de réfraction à 40°C			A.F.N.O.R.T. 60214
Indice d'iode			A.O.C.S méthode off cd 1-25 révisée 1992
Indice de saponification	Mg KOH/ g MG		A.O.C.S méthode off T.L. 1a-64 réapprouvée 1989
Insaponifiables	g/kg		U.I.C.P.A
Point de fusion	°C		A.F.N.O.R.T
Odeur et saveur	Caractéristique au produit		
commentaire	Décision (conformité au raffinage)		