

Sommaire :

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| <u>Chapitre 1 : Présentation de LHDM</u> | 2 |
| - Aperçu sur LHDM | 2 |
| *Historique | |
| *Différents ateliers de productions | |
| *Marques disposées | |
| *Organigramme | |
| <u>Chapitre 2 : Raffinage de l'huile de grignon d'olive brute</u> | 4 |
| 1- Introduction | 4 |
| *Huile de grignon d'olive | |
| *Raffinage des huiles brutes | |
| 2- Constituants à éliminer lors du raffinage | 5 |
| 3- Différentes étapes du raffinage | 6 |
| *Réception | |
| *Dégommage | |
| *Neutralisation | |
| *Décirage | |
| *Lavage | |
| *Séchage | |
| *Décoloration | |
| *Désodorisation | |
| *Filtration | |
| *Fortification | |
| *Emballage et conditionnement | |
| <u>Chapitre 3 : Analyses d'huile effectuées au laboratoire des Huileries de Meknès :</u> | 12 |
| 1- Introduction | 12 |
| 2- Modes opératoires | 13 |
| *Acidité | |
| *Humidité de l'huile | |
| *Indice de peroxyde | |
| *Détermination des impuretés | |
| *Détermination de la teneur en savon | |
| *Transmission | |
| *Teneur en chlorophylle | |

| | |
|--|----|
| *Extinction spécifique | |
| 3- Suivi du contrôle de qualité au laboratoire | 16 |

Chapitre 4 : La démarche HACCP : Qualité des huiles raffinées : 18

| | |
|--|----|
| 1- Equipe HACCP | 18 |
| 2- Analyse des risques | 19 |
| 3- Systèmes de surveillance pour le CCP | 21 |
| 4- Notions sur les procédures déterminant la démarche à suivre | 22 |

Chapitre 5 : Optimisation de la décoloration de l'huile de grignon d'olive : 23

| | |
|---|----|
| 1- Description du procédé de la décoloration | 23 |
| 2- Adsorption des pigments par la terre décolorante | 24 |
| *Structure de la terre décolorante | |
| *Adsorption de la chlorophylle et des carotènes | |
| 3- Facteurs influençant le processus de la décoloration par la terre décolorante..... | 25 |
| *Diagramme de causes-effet | |
| *Description des principaux facteurs influençant le processus | |
| 4- Réalisation de la décoloration de l'huile de grignon d'olive au laboratoire | 27 |
| *Protocole de la décoloration | |
| *Domaine d'étude | |
| *Résultats et discussion | |

Conclusion générale et recommandations31

Annexe

Liste des figures:

| | |
|--|----|
| Figure 1: Installation du dégommeage à l'eau | 6 |
| Figure 2: Installation du dégommeage à acide. | 7 |
| Figure 3:Schéma d'une souffleuse automatique..... | 11 |
| Figure 4:Schéma d'une remplisseuse automatique..... | 11 |
| Figure 5:Structure de la Montmorillonite calcique..... | 24 |
| Figure 6: Adsoption de la chlorophylle sur terre décolorante. | 25 |
| Figure 7: Structure de quelques molécules de carotène. | 25 |
| Figure 8:Diagramme d'Ishikawa | 26 |

Liste des tableaux:

| | |
|---|----|
| Tableau 1: Constituants à éliminer lors des opérations du raffinage | 5 |
| Tableau 2: Analyses effectuées à chaque étape du raffinage | 12 |
| Tableau 3: Analyse des dangers, causes et mesures préventives de chaque étape du raffinage | 19 |
| Tableau 4: Plan de surveillance pour le CCP | 21 |
| Tableau 5: Résultats après la décoloration avec la variation du % terre décolorante | 29 |
| Tableau 6: Résultats de la décoloration avec la variation de la durée | 29 |
| Tableau 7: Résultats après la décoloration avec la variation de la température | 30 |

Liste des abréviations:

- LHDM** : Les Huileries de Meknès.
- PET** : Polytéraphalate d'éthylène.
- PP** : Polypropylène.
- PE** : Polyéthylène.
- HACCP** : Hazard Analysis Critical Control Point = Analyse des dangers - points critiques pour leur maîtrise.
- CCP** : Point critique contrôle à maîtriser.
- BPH** : Bonnes pratiques d'hygiène.
- BPF** : Bonnes pratiques de fabrication.

Introduction :

Parmi les industries qui occupent une place importante, de nos jours, celle des corps gras. D'ailleurs, les huiles et les graisses ont toujours constitué une part importante de l'alimentation humaine. En particulier, les huiles végétales qui sont très avantageuses. Elles sont dites "essentielles" car notre organisme ne peut pas les synthétiser.

Cependant, les consommateurs (surtout les jeunes générations) tendent à réduire leur consommation de matières grasses. Face à cette crise, les industriels font preuve d'originalité en proposant des produits de plus en plus axés d'une part sur la praticité d'utilisation, et d'autre part, sur le côté naturel et authentique.

Parmi ces produits, l'huile de grignon d'olive qui provient d'une huile brute et qui nécessite, le passage obligatoire par le traitement de raffinage. Ce traitement doit garantir au consommateur un produit d'aspect engageant, neutre de goût, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ses substances toxiques ou nocives. Il doit respecter au mieux un certain nombre de composés qu'il est souhaitable de conserver dans le produit final.

Afin d'assurer cette qualité, il est essentiel de comprendre comment les propriétés des corps gras influencent les procédés de fabrication et les caractéristiques du produit fini. Pour établir ce contact et pour avoir une vision générale sur la production, mon stage a eu lieu aux huileries de Meknès qui opèrent dans le secteur agroalimentaire.

Le stage pratique a permis d'assister aux :

- Différentes étapes du raffinage de l'huile brute.
- Les analyses effectuées dans le laboratoire de l'usine pour le contrôle de qualité.
 - La démarche HACCP suivie pour la qualité des huiles raffinées.
 - L'optimisation de l'étape de la décoloration de l'huile de grignon d'olives.

Chapitre 1 : Présentation de LHDM :

-Aperçu sur LHDM :

❖ Historique :

L'histoire des **Huileries de Meknès** commence en **1943** avec la création de la Société Oléicole de Meknès spécialisée dans la production et la commercialisation d'huile d'olive.

Reprise en 1962 par **My Messaoud Agouzzal** sous son nom actuel, la société se complète par l'implantation d'un raffinage chimique et d'une unité de conditionnement pour traiter des huiles de table. Mise en place d'une savonnerie et d'une conserverie d'olives.

En 2002, mise en place d'un nouveau raffinage des huiles et d'un raffinage physique pour les huiles d'olive et de grignon d'olive.

En 2004, mise en marche de l'atelier de scission hydrolytique des huiles et de distillation des acides gras. Orientation de secteurs de l'entreprise vers l'oléo chimie.

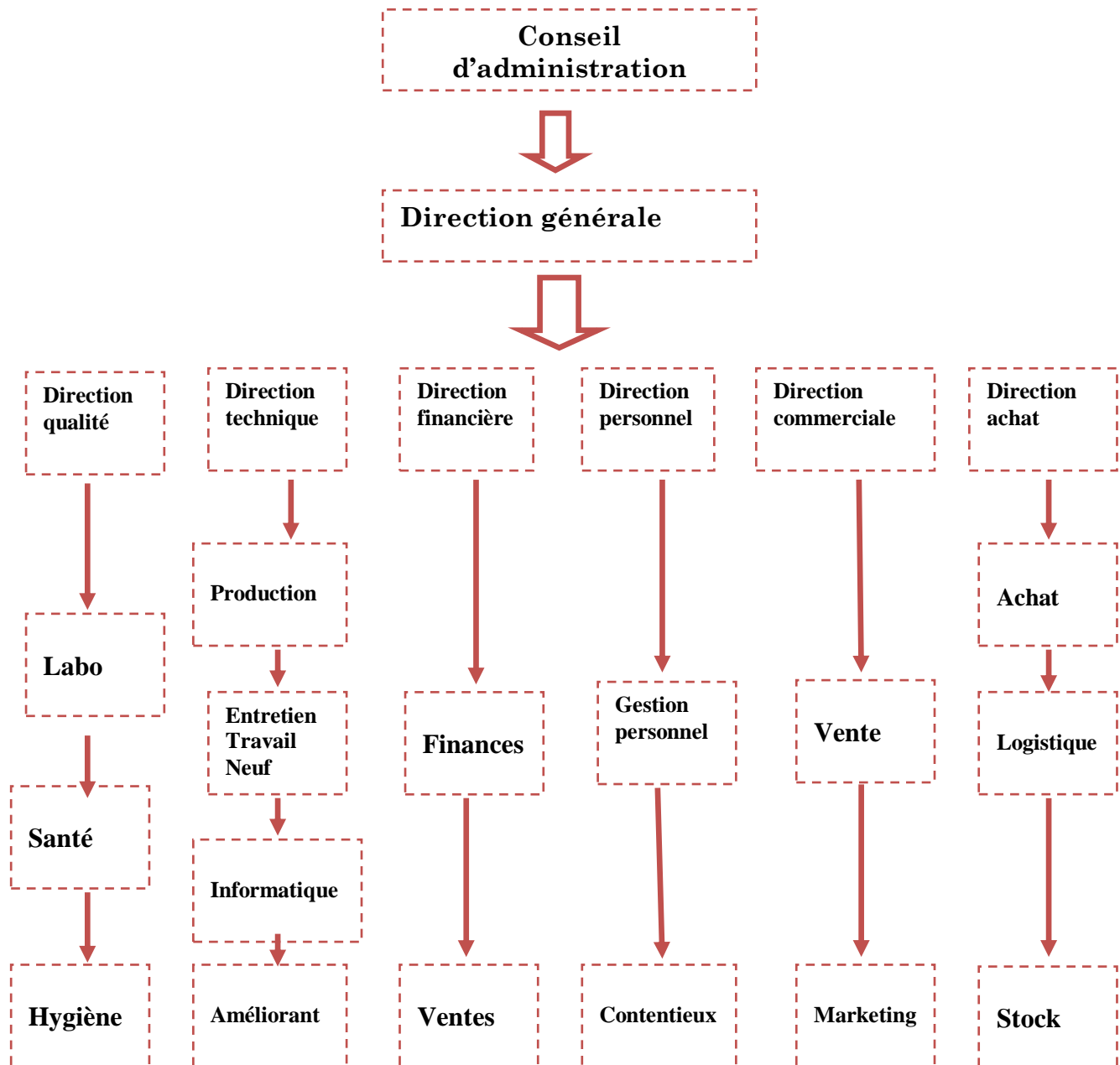
❖ Différents ateliers de production :

- **Extraction des huiles de grignon d'olive.** Deux sites, l'un à **Meknès**, l'autre à **Marrakech** d'une capacité totale de traitement de **120 000 T** par campagne oléicole produisant de l'ordre de **6000 T d'huile de grignon brute. (Premier rang au niveau national)**
- **Raffinage chimique** des huiles brutes de graines, des huiles d'olive et de grignon d'olive d'une capacité de traitement allant de 50 à 120 T/jour selon l'acidité de l'huile brute.
- **Raffinage physique** d'une capacité de 70 à 150 T/jour selon l'acidité de l'huile brute destiné en priorité à traiter les huiles de grignon d'olive.
- **Savonnerie :** Deux types de saponification : soit traditionnelle en chaudron, soit continue dans une installation MAZZONI pour une production journalière de 20T.
- **Soufflage de bouteilles** (0.5, 1, 2 L) en PET, extrusion/soufflage de bidons (5 L) en PE, extrusion de bouchons en PP.
- **Conditionnement** des huiles de graines, d'olive et de grignon d'olive.
- **Laboratoire** de contrôle et d'application pour des nouveaux produits.

❖ Marques déposées :

- Olives de tables :** BAB MANSOUR, ZERHOUN, NARJIS.
- Huiles d'olive :** BAB MANSOUR, EPERVIER.
- Huiles de grignon d'olive :** TAJINE, ISMAILIA.
- Huiles de table :** N'SER, NARJIS.

❖ Organigramme :



Chapitre 2 : Raffinage de l'huile de grignon brut :

1. Introduction :

❖ Huile de grignon d'olive :

Le **grignon d'olive** est un sous-produit de la production de l'huile d'olive, composé de morceaux de peau, pulpe et noyau d'olive (40-45% environ). Dépendant de la phase de pressage, le grignon dispose d'un taux d'huile plus élevé ou réduit. Il est disponible en grandes quantités pendant toute l'année.

Les grignons avaient un débouché important dans l'industrie agroalimentaire, par l'extraction de l'huile résiduelle à l'aide de solvants (hexane). Celle-ci est notamment constituée de :

- Fraction lipidique contenue dans les graines des olives.
- Graisses finement émulsionnées ou liées par les énergies d'interface (tension superficielle), inaccessibles par la pression ou la centrifugation.

Cette « huile de grignons d'olive brute », **doit ensuite être raffinée** pour conduire à « l'huile de grignons d'olive raffinée », que l'on assemble habituellement avec de l'« huile d'olive vierge » afin de produire de l'« **huile de grignon d'olive** », huile alimentaire bon marché.

❖ Raffinage des huiles brutes :

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

Le raffinage a pour but de **maintenir ou d'améliorer les caractères organoleptiques** (goût et odeur neutres, limpidité, couleur clair), **nutritionnels et la stabilité des corps gras**. Pour ce faire, il met en œuvre plusieurs étapes pour **éliminer des composés indésirables** (gommes, cires, acides gras libres, pigments, traces métalliques, composés odorants volatils) et **les contaminants** potentiellement présents dans les matières premières, **tout en maîtrisant la formation de nouveaux composés indésirables par hydrolyse, oxydation ou isomérisation**.

Il existe deux types de raffinage : **chimique** et **physique**, qu'il conviendrait mieux d'appeler « distillation neutralisante ». **Le raffinage chimique** élimine les acides gras libres par une étape de neutralisation à la soude ; alors que **la distillation neutralisante** élimine ces

composés indésirables (désacidification) par distillation sous vide poussé avec injection de vapeur.

On peut différencier entre le **raffinage continu** et **discontinu** dont la distinction réside sur le fait que la première permet de diminuer l'acidité de l'huile brute par centrifugation alors que la deuxième rend cela possible par décantation.

2. Constituants à éliminer lors du raffinage:

Tableau 1: Constituants à éliminer lors des opérations du raffinage.

| <u>Opérations</u> | <u>Composants éliminés</u> | <u>Composants parasites introduits</u> |
|-----------------------|--|---|
| Stockage | Mucilages, phosphatides, glycolipides. | Acides gras libres. |
| Dégommage | Phosphatides, la chlorophylle est partiellement éliminée par l'acide phosphorique. | |
| Neutralisation | Acides gras libres, phosphatides résiduels, composés de dégradation d'origine oxydative, composés métalliques, matières colorantes réduites, insecticides. | Savon, eau. |
| Lavage | Savon, traces de soude, phosphatides résiduels. | |
| Séchage | Eau. | |
| Décoloration | Pigments (caroténoïdes et chlorophylliens essentiellement), savon, hydrocarbures polycycliques (si le traitement est au charbon actif). | Peroxydes et formation d'isomères à double liaisons conjugués Acides gras libres |
| Désodorisation | Acide gras libres, substances volatiles responsables de l'odeur et du goût, peroxydes, pigments et produits de leur dégradation, pesticides, stérols et tocophérols. | Formation d'isomères géométriques |

3. Différentes étapes du raffinage :

➤ Réception:

A l'arrivée des citernes à l'usine, après pesage, le contrôleur reçoit un bon de livraison comportant les informations suivantes :

- Origine matière première
- Quantité livrée

Selon la norme ISO 5555, le contrôleur prend un échantillon par lequel il vérifie la conformité de l'huile suite à un contrôle de : - % d'acidité, %d'impuretés, %d'humidité, indice de peroxyde et le taux de la chlorophylle.

Le responsable réception attribut un code au lot réceptionné et une fois les résultats d'analyses sont conformes, l'huile sera déchargée dans des cuves de stockage en acier inoxydable, au moyen de tuyaux munis d'un filtre destiné à retenir les éventuels corps étrangers.

L'huile reçue –caractérisée par une couleur très foncée, mauvaise odeur- n'est pas comestible. Elle va subir par la suite le raffinage.

➤ Dégommage :

Parmi les impuretés des huiles brutes se trouvent les mucilages, lesquelles substances se partagent entre l'eau et l'huile sans se dissoudre. Chimiquement, les mucilages sont des phospholipides.

Les trois principes de base du processus de dégomme sont résumés comme suit:

- Elimination des phospholipides **hydratables** par un traitement d'eau.
- Elimination des phospholipides **non hydratables** par un traitement avec des acides.

-Dégommage à l'eau : 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 2-3 %, 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 le séparateur.

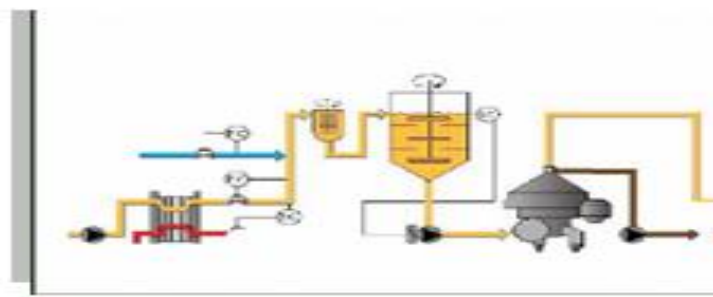


Figure 1: Installation du dégomme à l'eau.



-Dégommage à l'acide : L'élimination des phospholipides non hydratables est nécessaire et peut être réalisée grâce à un dégommeage à l'acide. L'huile de grignon est moins riche en phospholipides, on ne cherche pratiquement pas à les récupérer spécifiquement par centrifugation, on parle dans ce cas de l'étape de **conditionnement des mucilages** qui se fait par chauffage de l'huile à 60-80°. Cette addition de l'acide phosphorique H_3PO_4 (0,1 à 0,3 %) -permet la formation d'une liaison forte entre les groupements phosphates et les ions calcium et magnésium- se fait dans un mélangeur rapide puis dans un contracteur lent. Le mélange est ensuite envoyé à la neutralisation. L'action de l'acide a quelques **inconvenients** sur l'huile : il renforce la couleur de l'huile, ce qui complique l'opération ultérieure de décoloration et risque d'hydrolyser les triglycérides ce qui va faire augmenter les pertes en huile (sous forme d'acides gras libres).

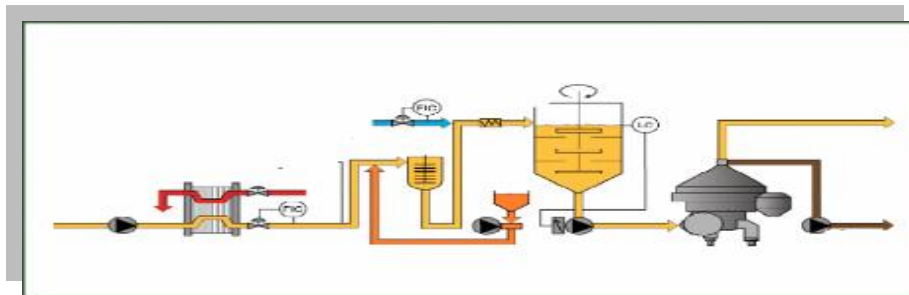


Figure 2: Installation du dégommeage à acide.

➤ Neutralisation :

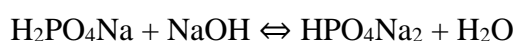
Cette opération vise essentiellement à neutraliser les acides gras libres indésirables dans l'huile car ils sont des catalyseurs d'oxydation. Outre son effet neutralisant, la soude permet de débarrasser l'huile de la quasi-totalité des phospholipides restant et d'éliminer les traces métalliques (fer et cuivre) qui sont des catalyseurs d'oxydation, donc des accélérateurs de rancissement. En plus la soude a un effet décolorant parce qu'elle détruit un grand nombre de pigments et de composés colorés d'origine oxydative.

La soude permet de neutraliser à la fois l'acide phosphorique ajouté pour dégomme les huiles et les acides gras en formant les savons sodiques.

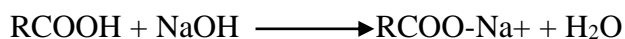
Comme ce sont des acides faibles, ils requièrent un excès de soude qui est d'habitude entre 1 et 10% pour s'assurer que la réaction soit déplacée dans le sens de formation du savon et que l'acidité résiduelle de l'huile soit petite. La possibilité que l'excès alcalin ajouté, et qui, s'il est mal dosé peut produire une saponification partielle des triglycérides pour engendrer des glycérols et des savons sodiques. Cette réaction, est appelée «**saponification parasite**», est totalement nuisible puisqu'elle augmente en grande mesure les pertes et doit donc être évitées.

Les réactions qui ont lieu lors de ce processus sont :

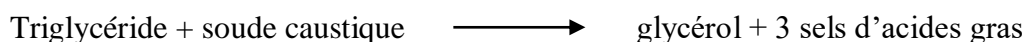
- La neutralisation de l'excès d'acide phosphorique :



▪ La neutralisation des acides gras libres en formant les savons sodiques :



▪ La quantité de l'excès de soude caustique : saponification parasite :



Les deux premières réactions sont vraiment beaucoup plus rapides que la troisième, ce qui permet de réaliser la neutralisation chimique des acides libres dans les huiles, dans certaines conditions sans qu'il y ait de façon notable, la saponification parasite.

Dans les Huileries de Meknès, la neutralisation de l'huile dégommée au niveau des séparateurs se fait par addition de NaOH diluée à 50%. Le mélange d'huile et de soude passe dans un mixeur à grande vitesse avant d'être envoyé vers un premier séparateur destiné à séparer **la pâte de neutralisation** (phase lourde) de **l'huile** (phase légère) par centrifugation grâce à la différence de densité. Ce qui permet d'extraire la pâte qui comprend outre que le savon de sodium et la soude : l'eau- les phosphates de sodium- les mucilages- l'huile neutre entraînée- des colorants-.. Elle sera utilisée ultérieurement dans la fabrication du savon.

Remarque :

-On laisse toujours 1% des acides gras libres non neutralisés jusqu'à l'étape suivante car leur saponification permettra de favoriser le décirage au maximum.

➤ **Décirage :**

L'huile de grignon d'olive contient des cires qui sont des esters d'acides gras.

A basse température, ces cires confèrent un aspect trouble à l'huile. Il est donc essentiel d'éliminer ces éléments avant l'embouteillage et la commercialisation de l'huile.

Pour que l'huile soit exemptée de cires, après la neutralisation, elle doit passer par les étapes suivantes :

- **Un 1er refroidissement** dans un échangeur huile-huile (l'huile froide sortant du décirage va refroidir l'huile chaude qui vient de neutralisation).
- **Un 2ème refroidissement** dans un échangeur huile-eau jusqu'à 11°C.

Ensuite, l'huile froide est injectée par une 2ème soude afin de créer plus de savons qui vont jouer le rôle de combinaison des cires.

- **Un 3ème refroidissement** dans trois maturateurs avec l'ajout de l'eau et de NaOH pour neutraliser les acides gras encore présents ainsi que pour bien cristalliser les cires sous forme de cristaux pour faciliter la séparation, sachant que l'huile passe d'un maturateur à l'autre dans un circuit plus long pour avoir un temps de séjour. L'huile sort à une température de 7°C du 3ème maturateur et passe dans un échangeur thermique huile-eau à 25°C pour augmenter la température de l'huile à 15-16°C.

- La séparation des cires (partie lourde) de l'huile (partie légère) se fait à l'aide de la force **centrifugeuse du séparateur**.

➤ **Lavage :**

Le lavage de l'huile ainsi décirée, a pour but d'éliminer les substances alcalines (savons et soude en excès), ainsi que les dernières traces de métaux, de phospholipides et autres impuretés.

L'huile décirée est chauffée à 90°C puis reçoit l'eau chaude acidifiée avec l'acide citrique ; ensuite, le mélange passe dans un mixeur, puis subit une centrifugation pour séparer l'eau savonneuse de l'huile lavée dans un séparateur auto-débordeur.

Remarque :

-L'acide citrique facilite le lavage par action sur les savons et par augmentation de leur densité.

➤ **Séchage :**

C'est une étape qui consiste à éliminer l'humidité présente dans l'huile lavée, car l'humidité peut provoquer un colmatage rapide des filtres. Ainsi, L'huile neutralisée sortant du lavage, à une température de l'ordre de 90°C, est pulvérisée dans une tour verticale maintenue sous une pression de 30 à 60 torrs.

➤ **Décoloration :**

Cette opération vise à éliminer les pigments de l'huile (chlorophylle et pigments caroténoïdes), nuisibles à sa couleur et à sa conservation, que la neutralisation n'a que très partiellement éliminée.

Dans les Huileries de Meknès, après le séchage, l'huile est agitée sous vide dans un réacteur où est ajoutée la terre décolorante à une température de 100-110°C pendant 20 minutes. Une fois décolorée, elle passe à une première filtration ensuite elle repasse au réacteur pour être décolorée encore une fois. Puis elle passe à une deuxième filtration pour se débarrasser des traces.

L'enlèvement total de la terre décolorante de l'huile par filtration est très important car le résidu d'argile agit en tant que **pro-oxydant puissant** et salit le matériel à l'aval.

Les filtres habituellement utilisés après décoloration mettent en œuvre des surfaces filtrantes constituées le plus souvent de toiles métalliques (exemple: filtre Niagara).

Les filtres Niagara sont équipés d'une série d'éléments filtrants toujours verticaux constituant la partie la plus importante du matériel. Les éléments filtrants sont montés individuellement sur une rampe centrale.

➤ Désodorisation :

La désodorisation a pour but d'éliminer les substances volatiles comme les aldéhydes et les cétones, qui donnent une odeur et une saveur désagréables à l'huile, ainsi que les acides gras libres encore présents dont certains sont très sensibles à l'oxydation et d'éliminer aussi d'autres produits (stérols, tocophérol, hydrocarbures...).

La procédure de désodorisation se fait selon les étapes suivantes :

- L'huile décolorée est pompée d'abord vers un filtre puis vers un échangeur à plaque où elle sera préchauffé (T=140°C) par l'huile déjà désodorisée. L'huile décolorée passe dans un **désaérateur** afin d'éliminer l'oxygène, puis elle passe par 2 échangeurs:
 - le premier «échangeur est à plaque où elle sera chauffée (à une température d'environ 200°C) par l'huile désodorisée.
 - le deuxième est un échangeur tubulaire où le chauffage se fait par la vapeur.
- Ensuite, l'huile entre dans le désodoriseur pour éliminer les composés volatiles. On travaille toujours sous vide. Les substances odorantes volatilisées sont récupérées dans une colonne de distillation, grâce à un système d'aspiration thermo compresseur, vers des cuves où elles se condensent.
L'huile désodorisée coule du dernier compartiment du désodoriseur vers un filtre retenant les impuretés qui sont formées sous l'effet de la température élevée. Puis elle est pompée vers l'échangeur à plaque, afin de diminuer sa température.
- L'huile désodorisée se refroidit encore par son passage dans un échangeur à plaque où on a un transfert de chaleur avec l'huile brute (à peu près 25 °C), puis dans un deuxième à spiral où le refroidissement est assuré par l'eau. Elle sort avec une température entre 50 et 70 °C et se dirige vers les filtres de sécurité.

➤ Filtration :

La filtration est exécutée dans le cas où , à partir d'un échantillon de l'huile désodorisée et qui est laissé refroidir 4 heures, on note la présence subsistante des cires .L'huile se dirige vers les filtres de sécurité qui permettent d'éliminer les dernières traces des cires ainsi que la terre usée ayant échappé aux filtres NIAGARA pour produire une huile fine et brillante. Cette opération est appelée : **polissage de l'huile**.

➤ Fortification :

La fortification des aliments est une opération qui consiste à ajouter à l'aliment les nutriments qu'il aurait pu perdre durant le processus de fabrication et de conservation. La fortification de l'huile avec la vitamine A et D3 est une stratégie efficace pour lutter contre les troubles dus aux carences en ces deux vitamines. Dans les Huileries de Meknès, elle se fait par l'ajout de l'huile d'olive vierge riche en éléments nutritives.

➤ Emballage et conditionnement :

L'emballage assure la protection des aliments, il constitue une barrière physique contre les facteurs d'altération (humidité, oxygène ...).

-Le soufflage:

Les préformes subissent un chauffage dans un four qui contient des lampes à IR pour que la matière devienne molle.

Le soufflage à une pression de 40bar.

A l'aide du dégazage, la bouteille sort du moule avec le dégagement de l'air qui donne la forme finale à la bouteille

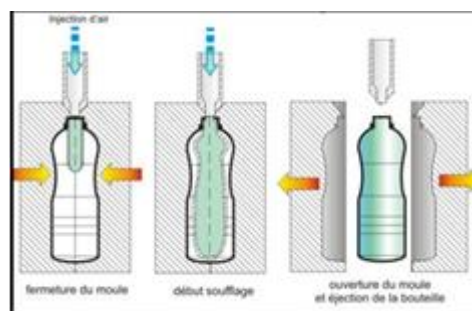


Figure 3: Schéma d'une souffleuse automatique.

-Remplissage et bouchage :

Cette étape consiste à remplir les bouteilles par l'huile à l'aide de la remplisseuse, qui seront par la suite fermées par la boucheuse. Les bouteilles ainsi remplies et fermées sont amenées vers l'élément de transport (le convoyeur).

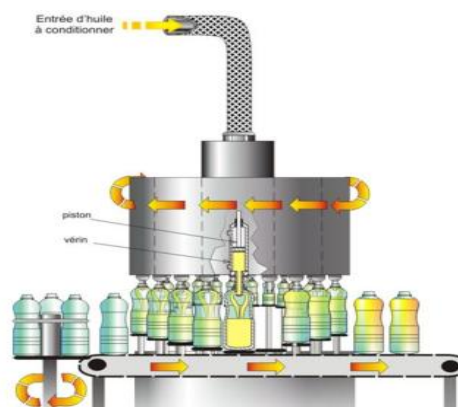


Figure 4: Schéma d'une remplisseuse automatique.

-Etiquetage et datage et mise en carton:

Les bouteilles remplies sont étiquetées et codées. Après cette étape les bouteilles sont dirigées vers une encaisseuse où elles seront remplies dans des cartons qui sont remis par la Formeuse et qui leur donne une forme parallélépipédique. Les cartons seront par la suite fermés et datés puis encaissés manuellement et enfin stockés.

Chapitre 3 :

Analyses d'huile effectuées au laboratoire des Huileries de Meknès

1- Introduction :

La qualité au laboratoire peut être définie comme la justesse, la fiabilité et l'à propos des résultats d'analyses. Les résultats de laboratoire doivent être aussi précis que possible, tous les aspects des activités de laboratoire doivent être fiables et le rendu des résultats doit être correct.

Pour garantir la qualité des huiles produites, il faut veiller à la qualité des produits via plusieurs contrôles faisant intervenir les techniques de la chimie analytique, instrumentale et non instrumentale.

Lors de chaque contrôle des analyses, les techniciens du laboratoire renseignent ceux du raffinage en cas de non-conformité, ce qui fera l'objet d'une intervention corrective. Et à chaque étape du raffinage, la prise d'essai est effectuée comme suit :

Tableau 2: Analyses effectuées à chaque étape du raffinage.

| | Analyses effectuées : |
|---------------------------------|--|
| <u>Huile brute</u> | - Acidité – Impuretés – Humidité –Taux de chlorophylle – Indice de peroxyde – Extinction spécifique. |
| <u>Huile dégommée</u> | - Acidité. |
| <u>Huile neutralisée</u> | - Acidité – Traces de savon. |
| <u>Huile séchée</u> | - Acidité –Traces de savon – Humidité. |
| <u>Huile décolorée</u> | - Acidité –Indice de peroxyde- Extinction spécifique. |
| <u>Huile désodorisée</u> | - Acidité– Extinction spécifique- Caractéristiques organoleptiques |

2- Mode opératoire des analyses effectuées :

❖ Acidité :

- L'acidité de l'huile est la quantité d'acides gras libres exprimée en pourcentage d'acide oléique.

-Juste avant le dosage, on chauffe 50 ml d'éthanol et on **neutralise** en présence de quelque goutte de phénolphtaléine jusqu'à apparition d'une coloration rose persistante. Puis on **pèse** dans un erlenmeyer de 250 ml une quantité d'huile selon l'acidité présumée :

| <u>Huile</u> | <u>Prise d'essai</u> |
|-----------------------------|----------------------|
| Brute ou dégommée | $\leq 2g$ |
| Neutralisée jusqu'à filtrée | $\geq 10g$ |

-On ajoute l'éthanol neutralisé chaud pour dissoudre l'huile en agitant et quelque goutte de phénolphtaléine et on neutralise avec la solution de soude 0.1N.

- L'acidité en pourcentage d'acide oléique est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\% \text{ AC} = V \times N \times 28,2 / M$$

V = Volume de NaOH.

N = Normalité de NaOH.

M = Prise d'essai.

- Normes :

- ✚ **Acidité libre % m/m exprimée en acide oléique : $\leq 0,4$.**

❖ Humidité de l'huile:

- L'humidité de l'huile est la quantité d'eau perdue après étuvage d'une prise de l'échantillon pendant un temps suffisant dans une étuve réglée à une température de 103 °C.

-On pèse à peu près 20g d'huile à analyser dans un bécher de 25ml.

-On pèse le poids initial.

-On met le bécher dans l'étuve pendant une heure.

-Après refroidissement, on pèse le poids final.

$$\text{L'humidité en \%} = \text{Poids initial} - \text{Poids final} / \text{Poids final} \times 100$$

- Normes :

- ✚ **Teneur en eau : $\leq 0,1$**

❖ Indice de peroxyde :

- En présence de l'oxygène de l'air, les acides gras insaturés entrant dans la composition des corps gras s'oxydent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours du stockage des corps gras : c'est le rancissement. La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras montre son altération par oxydation. Ces peroxydes se décomposent ultérieurement en dérivés carbonylés, aldéhydes, hydrocétones (responsables de l'odeur de rance) et en divers produits oxygénés (alcools, acides...etc.)

- Dans un flacon, on ajoute à 1 à 2g d'huile :

- 10 ml de chloroforme, 15 ml d'acide acétique et 1 ml d'iodure de potassium saturé.

-On bouche le flacon pour agiter pendant une minute et on l'abandonne 5 min à l'abri de la lumière. Puis on ajoute environ 75 ml de l'eau distillée.

-On titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate en agitant vigoureusement en présence d'empois d'amidon récemment préparée.

-On effectue parallèlement et simultanément de la même façon un essai à blanc.

$$I_p = 10 \times (V_1 - V_2) / P_e$$

V₁ = est le volume en ml de solution de thiosulfate de sodium utilisé.

V₂ = est le volume de la solution thiosulfate utilisé dans l'essai à blanc en ml.

P_e = Masse de l'échantillon.

- Normes :

- ✚ **Indice de peroxyde en milliéquivalents d'oxygène des peroxydes par kg d'huile :**
 ≤ 5

❖ Détermination des impuretés :

-On rince un papier filtre avec de l'hexane et on sèche l'ensemble " béccher et filtre rincé " dans l'étuve à une température de 150°C pendant 15 minutes.

-Après 10 minutes de refroidissement dans le dessiccateur, on pèse l'ensemble en notant P1.

-On pèse P_e = 10 à 14 d'huile dans un autre béccher et on lui ajoute 100 ml d'hexane.

-On filtre le contenu du béccher à travers papier filtre placé dans un entonnoir placé sur une fiole pour filtration sous vide.

- On rince le béccher et le papier filtre de petites quantités d'hexane en utilisant au moins 50ml jusqu'à ce que le titre soit inerte de trace d'huile.

-On retire le papier filtre, et on le place dans le béccher puis on laisse sécher dans l'étuve pendant 15min.

Après refroidissement, on pèse l'ensemble et on note P2.

$$\% \text{Impuretés} = P_2 - P_1 / P_e \times 100$$

- Normes :

- ✚ **Teneur en impuretés % m/m :** $\leq 0,05$

❖ Détermination de la teneur en savon :

- Détermination de l'alcalinité exprimée en oléate de sodium dans l'huile.
- Dans une éprouvette graduée de 50 ml, on verse 48,5 ml d'acétone et on complète avec de l'eau distillée.
 - On verse la solution dans un ballon à fond plat et on additionne quelques gouttes du bleu de bromophénol et on neutralise avec une goutte de NaOH 0,1N;
 - La solution obtenue doit être de couleur jaune en absence de savons, mais dans le cas où elle sera bleue ou verte, on titre avec du HCl acétonique à 0,01N jusqu'à coloration jaune;
 - On pese une prise d'essai (10g d'huile séparée ou 20g d'huile lavée) toujours dans le même ballon;
 - On agite et on verse dans une ampoule à décanter afin que l'émulsion se sépare en deux couches : l'une supérieure de couleur verte, et l'autre inférieure de couleur jaune.
 - On récupère la phase verte et on la titre avec l'acide chlorhydrique (0,01 N) jusqu'au virage au jaune de l'indicateur.

Le savon dissous, exprimé en oléate de sodium, pourcentage par masse est donné par la formule :

$$\text{Les savons} = T \times V \times 30,4 / M$$

V = est le volume en ml de l'acide nécessaire.
M = est la masse en g de la prise d'essai.
T = est le titre de l'acide.

❖ Transmittance :

- Ce contrôle a pour but de s'assurer que la couleur de l'huile reprend aux normes.
 - Le contrôle de la transmittance (ou coloration) consiste à doser la coloration de l'huile à l'aide d'un spectromètre.
- Par spectroscopie UV,
 - *On règle le spectromètre à la longueur d'onde 420 nm.
 - *On remplit une cuve de quartz par du cyclohexane pour étalonner le spectromètre. La coloration (Absorbance) doit être égale 99.99 ppm pour avoir un bon étalonnage.
 - *Après on remplit l'autre cuve par l'échantillon à contrôler et on procède à la lecture.

- Normes:

- ✚ Pour que la coloration soit dans la norme, elle doit être supérieure à 50 ppm.

❖ Teneur en chlorophylles :

-On filtre soigneusement l'échantillon d'huile. A l'aide d'un spectrophotomètre, on effectue aux longueurs d'onde 630, 670 et 710 nm les mesures de l'absorbance de l'échantillon dans une cuve de l=1 cm d'épaisseur, par rapport à une cuve témoin remplie de cyclohexane ;

$$\text{Chlorophylle en ppm} = A_{630} - (A_{630} + A_{710}) / 2I$$

- Normes:

✚ Teneur inférieure à 1 ppm.

❖ Absorption dans l'UV : L'extinction spécifique :

- Les corps gras peuvent contenir des époxydes et hydroxydes en quantités plus ou moins importantes. Lorsque l'oxydation se produit, des produits secondaires d'oxydation se forment, en particulier des aldéhydes et cétones α,β -insaturés qui absorbent vers 268nm. L'extinction d'un corps gras à 268nm peut donc être considérée comme une image de son état d'oxydation. Plus l'extinction à 268nm est forte, plus l'huile est riche en produits secondaires d'oxydation.

-On pèse 0,25g de l'échantillon de l'huile dans une fiole jaugée de 25ml. On complète jusqu'au trait jauge avec le solvant.

-On insère le noir et on mesure sachant qu'il faut qu'on aille 99,99.

-On prépare le blanc : solution du cyclohexane et on l'insère et on mesure sachant qu'il faut qu'on aille 00,00

-On rince la cuve en quartz 3 fois avec la solution préparée, puis on l'a rempli et on détermine l'extinction par rapport à la cuve témoin.

- Normes:

✚ $\Delta K \leq 0,2$

✚ A 270 nm (cyclohexane) : $K < 2$

3- Suivi contrôle de qualité au laboratoire :

Comme c'est déjà mentionné, chaque étape du raffinage nécessite un suivi contrôle pour garantir la qualité des huiles produites. Les tableaux suivants représentent un aperçu sur les résultats obtenus pour chaque analyse effectuée :

-Réception de l'huile de grignon d'olive :

| <u>%Acidité</u> | <u>%Humidité</u> | <u>%Impuretés</u> | <u>Indice de peroxyde</u> | <u>Taux de chlorophylle</u> | <u>K232</u> |
|-----------------|------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------|
| 17,37% | 4,25% | 0,12% | 4,86 | 0,249 | 3,11 |

-Etapas du dégommage et neutralisation :

| <u>%Acidité huile dégommée</u> | <u>%Acidité huile neutralisée</u> | <u>Traces de savon</u> |
|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| 17,11% | 1,45% | 1148 ppm |

-Etapas du décirage, lavage et séchage :

| <u>%Acidité huile Lavée</u> | <u>Traces de savon d'huile lavée</u> | <u>Humidité d'huile décirée séchée</u> |
|-----------------------------|--------------------------------------|--|
| 0,04% | 0 ppm | 0,39 |

-Etapas de la décoloration 1 et 2 :

| <u>Décoloration 1 :</u> | | | |
|---------------------------------|---|--------------|-----------|
| <u>%Acidité huile décolorée</u> | <u>Indice de peroxydes (meq O₂ / kg)</u> | <u>K 270</u> | <u>ΔK</u> |
| 0,14% | 1,29 | 0,185 | 1,801 |
| <u>Décoloration 2 :</u> | | | |
| <u>%Acidité huile décolorée</u> | <u>Indice de peroxydes (meq O₂ / kg)</u> | <u>K 270</u> | <u>ΔK</u> |
| 0,19% | 1,68% | 1,899 | 0,184 |

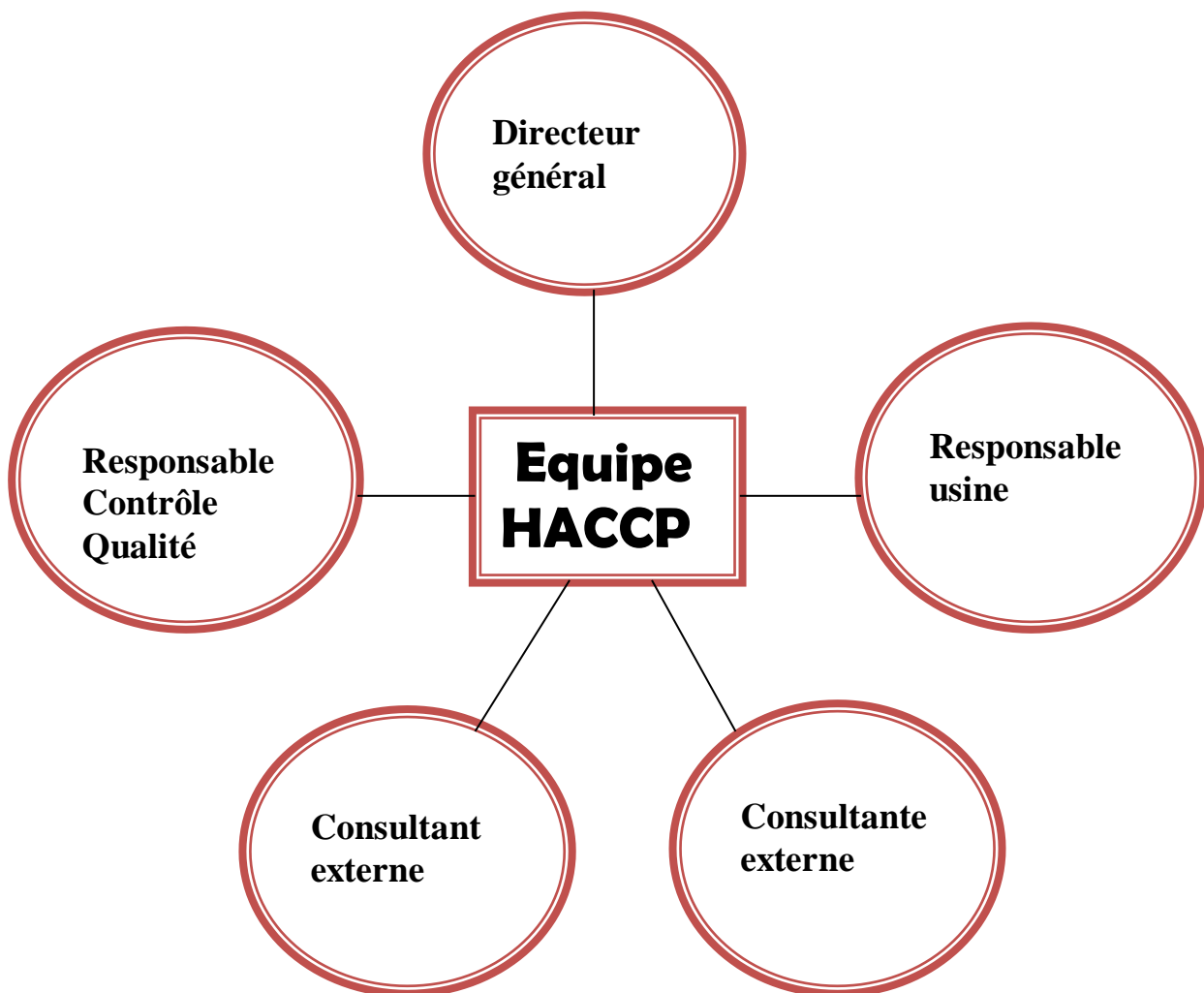
-Etape de désodorisation :

| <u>%Acidité</u> | <u>Caractéristiques organoleptiques</u> | | | <u>K 270</u> | <u>ΔK</u> |
|-----------------|---|--------------|---------------|--------------|-----------|
| 0,04% | <u>Couleur</u> | <u>Odeur</u> | <u>Saveur</u> | 1,66 | 0,17 |
| | Bon | Bon | Bon | | |

Chapitre 4 : La démarche HACCP : Qualité des Huiles raffinées LHDM

L'HACCP est un système qui identifie, évalue et maîtrise les dangers significatifs au regard de la sécurité des aliments.

1- L'équipe HACCP :



L'équipe HACCP

2- Analyse des risques :

L'analyse des dangers est le premier principe du système HACCP, elle en présente une des plus importantes étapes. Une analyse des dangers incorrecte mènera inévitablement au développement d'un plan HACCP inadéquat.

Pour cela on a appliqué la méthode des 5M pour identifier les dangers biologiques, physiques de chaque étape qui peuvent être représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3: Analyse des dangers, causes et mesures préventives de chaque étape du raffinage.

| <u>Etapes</u> | <u>Nature du danger</u> | <u>Danger</u> | <u>Causes</u> | <u>Mesures préventives</u> |
|------------------------------------|-------------------------|--|---|--|
| <u>Réception d'huile brute</u> | Chimique | -Acidité sup à 20 -Humidité sup à 1 | -Non-respect des BPH par le fournisseur -Contamination de l'huile pendant le transport | -Réaliser des analyses d'acidité et d'humidité -Etablir un cahier de charge avec les fournisseurs -Sélection et évaluation du transporteur |
| | Physique | -Présence d'impuretés et corps étrangers | -Non-respect des BPF par le fournisseur ou le transporteur | -Réaliser du plan de contrôle à la réception |
| <u>Stockage d'huile brute</u> | | -Pas de danger potentiel | | |
| <u>Dégommage</u> | Chimique | -Contamination par l'acide phosphorique | -Surdosage acide phosphorique 85% | -Respect de la procédure de description des étapes de processus de fabrication -Respect des normes |
| <u>Neutralisation</u> | Chimique | -Contamination des substances chimiques -Persistance de l'acide | -Surdosage de la soude caustique -Sous dosage de la soude caustique | -Respect de la procédure de description des étapes de processus de fabrication |
| <u>Refroidissement et décirage</u> | | Pas de danger potentiel | | |
| <u>Lavage :</u> | Chimique | -Contamination par les minéraux présents dans l'eau | -Utilisation d'eau non traitée. | -Respect de la procédure description des étapes de fabrication. |

| | | | | |
|---|----------|--|--|--|
| <u>Séchage</u> | | -Pas de danger potentiel | | |
| <u>Désodorisation</u> <u>CCP</u> | Physique | -Surchauffe de l'huile | -Dépasser 220°C sous vide poussé 1 à 3 bar, ce qui risque de dégrader l'huile et devient impropre à la consommation | -Vérifier et noter régulièrement la température de l'huile ainsi que le vide |
| <u>Refroidissement</u> | Chimique | -Contamination par l'eau de refroidissement | -Fuite dans l'échangeur | -Respecter l'entretien de l'échangeur |
| <u>Filtration et Polissage</u> | Chimique | -Avoir une huile raffinée mal filtrée a aspect trouble -Mauvaise filtration | -Utilisation d'une mauvaise terre décolorante | -Vérification bulletin d'analyse et contrôle à la réception des livraisons de la terre de filtration |
| <u>Stockage huile raffinée</u> | Chimique | -Présence de : *Huile minérale *Pesticides *Métaux lourds | -Non-respect de la réglementation en matière des produits phytosanitaires -Non-respect des BPH par le fournisseur -Contamination de l'huile pendant le transport | -Procéder à des analyses des pesticides -Etablir un cahier de charges avec les fournisseurs -Sélection et évaluation du transporteur |
| | Physique | -Contamination des corps étrangers et particules non gras (les fonds) | -Ouverture du trou d'homme du Tanks de stockage non fermé lors de l'échantillonnage pour inventaire | -Sensibilisation du personnel de la raffinerie et le labo sur les bonnes pratiques d'hygiène après échantillonnage |
| <u>Expédition en vrac</u> | Chimique | -Contamination par des résidus de produits de nettoyage des citernes | -Non-respect des BPH pour la citerne de transport | -Inspection citerne avant chargement |
| | Physique | -Contamination par des corps étrangers, débris de verre, poussière et insectes | -Endroit poussiéreux -Non-respect des fréquences de nettoyage | -Sensibilisation du personnel sur les BPF -Respect du plan de nettoyage |

| | | | | |
|--|----------|--|---|--|
| <u>Mise en bouteilles</u> | Chimique | -Pas de danger | | |
| <u>Capsulage</u> | Physique | -Contamination par des corps étrangers, débris de verre, poussière et insectes | -Endroit poussiéreux -Non-respect des fréquences de nettoyage | -Sensibilisation du personnel sur les BPF -Respect du plan de nettoyage |
| <u>Etiquetage</u> | Physique | -Induire le consommateur par erreur par une mauvaise impression des étiquettes | -Etiquettes mal imprimées -Réception des livraisons des étiquettes sans contrôle | -Sensibilisation du personnel sur les BPF -Réaliser des contrôles visuels à chaque livraison des étiquettes |
| <u>Marquage</u> | Physique | -Erreur de datage | -Problème de dateur | -Respect du plan de maintenance préventive |
| <u>-Mise en carton</u> <u>-Stockage produit fini</u> <u>-Expédition</u> | | -Pas de danger potentiel | | |

3- Système de surveillance pour le CCP :

Pour vérifier que les limites critiques ne sont pas dépassées, l'équipe chargée de la sécurité des denrées alimentaires a défini un système de surveillance visant à démontrer que le CCP est maîtrisé. Entre autre la surveillance vise à déterminer aussi à quel moment le niveau de performance de ce système conduit à une perte de maîtrise au niveau du CCP.

Le plan de surveillance de l'étape de la désodorisation est le suivant :

Tableau 4: Plan de surveillance pour le CCP.

| | |
|-------------------------------|---|
| <u>Danger</u> | Surchauffe de l'huile |
| <u>Limite critique</u> | Ne pas dépasser 220°C sous vide poussé 1 à 3 mbar |

| | | |
|--|---------------------------|---|
| <u>Système De Surveillance</u> | <u>Objet</u> | L'étape de désodorisation |
| | <u>Méthode</u> | Vérifier et noter régulièrement la température de l'huile ainsi que le vide |
| | <u>Fréquence</u> | -Contrôle visuel continu -Une fois par heure |
| | <u>Responsable</u> | -Ouvrières du poste -Contrôleur de l'étape désodorisation |
| <u>Action corrective</u> | | -Arrêter l'opération, refroidir l'huile, vider le lot concentré dans un stockage approprié, il sera éliminé de la raffinerie et ses annexes pour être dirigé vers la savonnerie |
| <u>Vérification de l'efficacité individuelle du CCP</u> | | -Le responsable qualité examine les formulaires de contrôle toutes les 24h -Le responsable usine effectue d'autres inspections visuelles pour confirmer les ajustements afin de corriger le problème |
| <u>Documentation</u> | | -Formulaire de contrôle de la température et le vide de la désodorisation |

4- Notions sur les procédures déterminant la démarche à suivre:

- Nettoyage et désinfection des équipements.
 - Hygiène du personnel.
- Lutte contre les nuisibles «dératisation, désinsectisation ».
 - Formation du personnel.
 - Retrait rappel.
 - Gestion des documents.
- Identification et traçabilité des huiles raffinées.

Chapitre 5 :

Optimisation de la décoloration de l'huile de grignon :

1- Description:

Le procédé de décoloration est basé sur le phénomène d'adsorption, il est influencé par plusieurs paramètres. Il s'agit d'un phénomène qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

➤ Adsorption chimique :

Ce type d'adsorption fait appel à des réactions chimiques telles que la carbonisation en utilisant l'acide sulfurique, l'oxydation en présence d'oxygène, ou encore la réduction au moyen de l'anhydride sulfureux.

➤ Adsorption physique :

Ce type d'adsorption nécessite l'utilisation d'un absorbant tel le charbon actif et la terre décolorante.

> Charbons actifs :

En général, les charbons actifs renferment 95 à 98 % de charbon, mais leur caractère spécifique vient de leur porosité.

L'activation est conduite **par voie chimique**, sous l'action d'acides oxygénés peu volatils, des acides phosphoriques, du chlorure de zinc, des carbonates de potassiums, ou **par activation gazeuse** par l'air; la vapeur ou le dioxyde de carbone (CO₂).

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

> Terres décolorantes :

Les terres naturelles ou terres à foulon sont employées telles quelles car elles possèdent un pouvoir décolorant naturel. Ce sont des argiles plastiques qui sont en général simplement séchées et finement broyées pour accroître la surface de contact. Ces terres sont peu actives. Leur emploi est donc limité aux huiles très faciles à décolorer.

2- Adsorption des pigments par la terre décolorante:

➤ Structure de la terre décolorante :

Les physiciens ont déterminé, en utilisant la diffraction par rayons X, que ces minéraux argileux (montmorillonite) sont constitués de particules cristallines, particulièrement remarquables pour leurs finesses extrêmes et pour la complexité de l'arrangement de leurs atomes. Ayant comme formule de base: $((OH)_4 Si_8 O_{20})_n \cdot H_2 O$.

Une coupe transversale schématique d'un cristal de ce minéral, fait voir une structure lamellaire en couches superposées, semblable à la structure de grandes feuilles de mica. Chaque couche unitaire de la montmorillonite possède une structure cristalline régulière, qui se répète, uniformément, dans chaque partie du cristal.

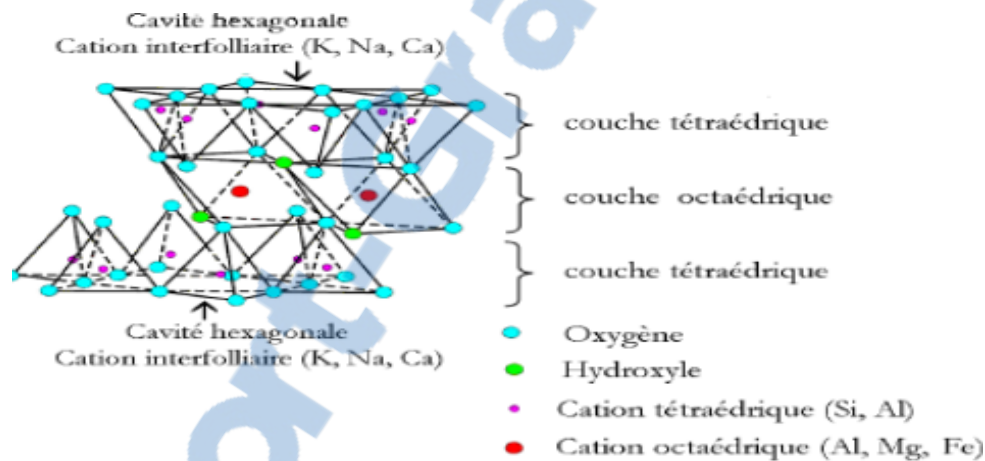


Figure 5: Structure de la Montmorillonite calcique.

L'**activation** est causée en chauffant la montmorillonite calcique en suspension dans l'eau, en présence d'un acide minéral très fort. L'acide pénètre les fines particules suspendues jusqu'à ce qu'il atteigne les cristaux individuels, dont les coins, de préférence aux surfaces, sont probablement attaqués.

Les ions aluminium, magnésium et de fer sont ainsi extraits de la couche octaédrique et passent dans la solution comme sels de l'acide minéral utilisé pour l'activation. Plus ou moins simultanément, les ions calciques échangeables, reposant dans l'espace inter cristallin, sont remplacés par des cations maintenant présents dans la solution activante, c'est-à-dire, d'une façon prédominante par l'aluminium et d'hydrogène. Les cations extraits de la couche octaédrique sont aussi remplacés par des ions d'hydrogènes.

En lavant avec de l'eau l'argile activée, les sels dissous seront séparés. Après séchage de la suspension résultante, on obtient une argile activée sous forme d'une poudre duveteuse.

➤ Adsorption de la chlorophylle et des carotènes :

Les centres acides sur la surface de la terre décolorante sont des sites de BRONSTED (donneur de proton). La chlorophylle, ainsi que les carotènes, présentent des groupements oléfiniques qui peuvent être protonés par des groupements acides donc le mécanisme de leur adsorption est lié à l'acidité de BRONSTED comme montre les figures suivantes:

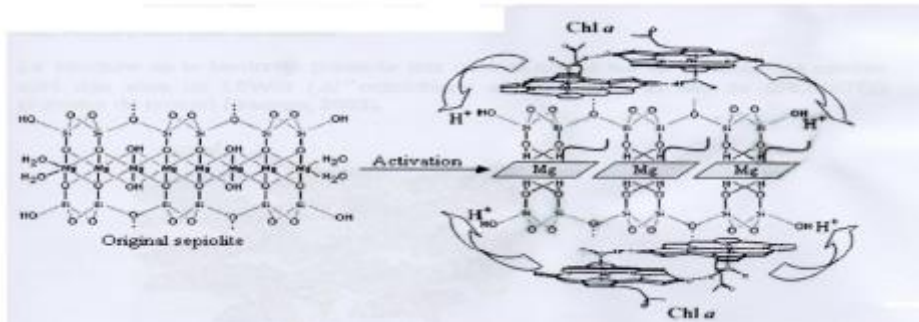


Figure 6: Adsorption de la chlorophylle sur terre décolorante.

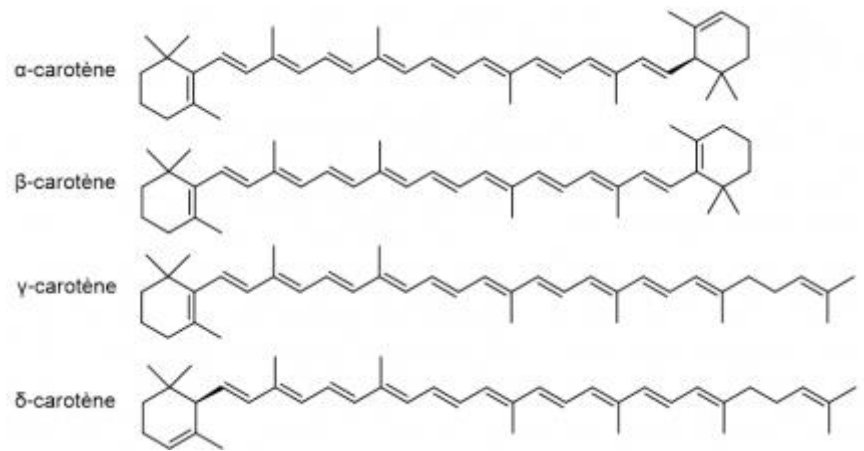


Figure 7: Structure de quelques molécules de carotène.

3- Facteurs influençant le processus de la décoloration par la terre décolorante:

Après avoir pris connaissance du procédé de décoloration de l'huile de grignon d'olive ainsi que la réaction d'adsorption entre la terre décolorante et les pigments, et pour repérer les paramètres potentiellement influents sur le processus, on a tenté de mettre en place une méthode d'analyse au début de l'étude. Sur ce, le diagramme d'Ishikawa nous permettra de présenter les différentes origines possibles d'un dysfonctionnement de l'huile alimentaire.

➤ Le diagramme de causes-effet (diagramme d'Ishikawa) :

Le diagramme des causes et effets, également nommé diagramme d'ISHIKAWA, est une représentation graphique simple et efficace de toutes les causes et effets qu'elle entraîne. L'effet est connu, c'est le dysfonctionnement observé. Chaque grand groupe de causes (méthode des 5M) correspond à une branche du diagramme.

Comme chaque procédé, la décoloration de l'huile est réalisée sous le contrôle d'**une main d'œuvre**, en exploitant des **matières premières**, et des **moyens**, et en suivant des **méthodes**, dans un **milieu** bien déterminé. Tous ces éléments constitutifs peuvent être une source de dysfonctionnement de ce procédé :

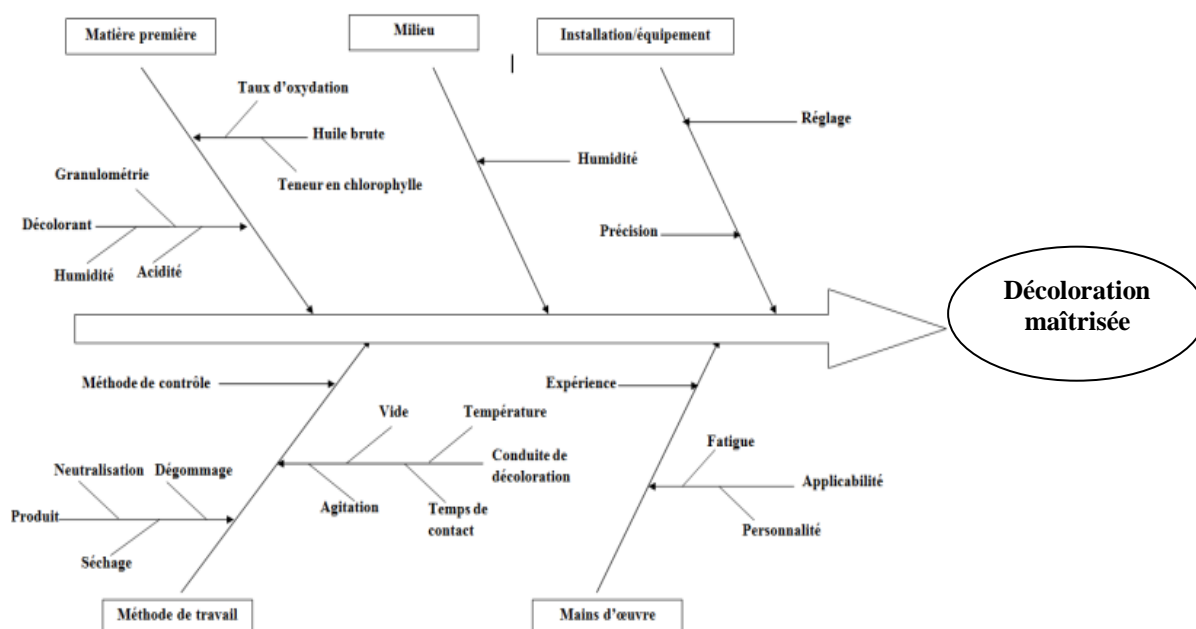


Figure 8: Diagramme d'Ishikawa.

➤ Description des principaux facteurs influençant le processus :

Une bonne décoloration nécessite tout d'abord une huile neutralisée et séchée présentant les **caractéristiques** suivantes :

- **Taux de savon** : inférieure à 50 ppm.
- **Teneur en phosphore** : inférieure à 5ppm.
- **Acidité de l'huile** : inférieure à 0.10%.
- **Humidité de l'huile** : inférieure à 0.08%.

Afin d'améliorer le rendement du processus de décoloration et de filtration des huiles. Il faut tout d'abord maîtriser les différents paramètres influençant le processus de décoloration :

- ✓ La température ;
- ✓ Le temps de la décoloration ;
- ✓ La quantité de la terre décolorante utilisée ;

Remarque :

Dans des conditions atmosphériques une meilleure amélioration des couleurs est observée avec la terre décolorante non activée par rapport à lorsqu'on opère sous vide, tandis que l'opposé a été observé avec la terre décolorante activée.

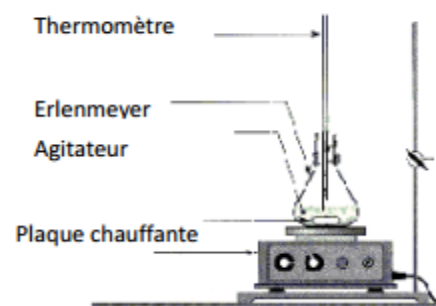
4- Réalisation de la décoloration de l'huile de grignon d'olive au laboratoire:

Suivant les normes, la transmittance doit être supérieure à 50 ppm, on cherche alors à comprendre son interaction avec les facteurs suivants afin de déterminer les niveaux de facteurs optimisant le procédé de décoloration :

- ✚ **L'agent de décoloration utilisé :** on a étudié la quantité de l'agent d'adsorption (**la terre décolorante**), la granulométrie, l'acidité, et l'humidité de la terre, étant déjà fixés, puisque les terres sont importées, et ces spécifications sont auparavant déterminées dans le cahier de charges avec le fournisseur. La terre décolorante utilisée dans LHDM est : **TONSIL SUPREME115 FF. (Annexe 1)**
- ✚ **La nature du milieu de décoloration :** le facteur le plus important à ce niveau est **la température**. Pour le vide, on peut le réaliser au laboratoire à l'aide d'une pompe, mais l'influence de ce paramètre est très légère sur les résultats obtenus.
- ✚ **Le temps du contact.**

➤ **Protocole de la décoloration :**

- Dans un erlenmeyer de 250ml, nous avons pesé 100g de l'huile dégommée, neutralisée et séchée, à l'aide d'une plaque chauffante, la température de l'huile a été portée au degré voulu tout en agitant, ensuite la terre décolorante a été ajouté à des quantités bien déterminées.
- Après un temps de contact, l'huile est filtrée par un papier filtre afin de séparer les matières en suspension.



➤ Domaine d'étude :

L'étude consiste à mesurer la transmittance après décoloration de l'huile de grignon d'olives et à comparer visuellement la couleur de l'huile décolorée à une gamme de couleur construite par des échantillons d'huiles décolorées allant d'un vert sombre à un jaune clair. Une note allant de 1 à 5 est attribuée aux différentes couleurs de la gamme préparée, 1 représente la couleur du vert sombre et 5 représente la couleur du jaune clair.

✓Facteur 1 : le pourcentage de la terre décolorante à ajouter dans l'huile d'olive:

Afin de visualiser l'évolution de l'efficacité de la décoloration avec la quantité de la terre décolorante ajoutée, nous avons utilisé trois quantités de terre décolorante (1%, 2% et 3%) dans les conditions opératoires suivantes :

- La terre décolorante utilisée est la Tonsil Supreme 115 FF.
- Une température de 110~115°C.
- Un temps de contact de 20 min.

✓Facteur 2 : le temps de séjour:

L'effet de la durée de la décoloration sur l'efficacité de la décoloration a été suivi pour les trois temps de contact choisis (10min, 20min, 45min) dans les conditions opératoires suivantes :

- Terre activée utilisée : la Tonsil Supreme 115 FF.
- Température : 110 ~115°C.
- 2% de la terre activée ajoutée.

✓Facteur 3 : la température du milieu:

Un suivi de l'évolution de l'efficacité de la décoloration avec l'augmentation de la température a été aussi réalisé.

Trois décolorations ont été réalisées à : 70°C, 110°C, 175°C

Dans les conditions opératoires suivantes :

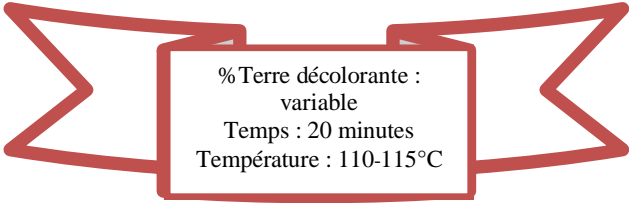
- La terre activée utilisée est la Tonsil Supreme 115.
- La quantité de la terre ajoutée est 2%.
- Le temps de contact respecté est 20min.

➤ Résultats et discussions :

*Les résultats obtenus avec variation du premier facteur :

Tableau 5: Résultats après la décoloration avec la variation du %terre décolorante.

| | Transmittance | Note |
|-----------|---------------|-------|
| 1% | 2,74% | 1,5-2 |
| 2% | 3,74% | 3-3,5 |
| 3% | 4,80% | 3,5-4 |



%Terre décolorante :
variable
Temps : 20 minutes
Température : 110-115°C

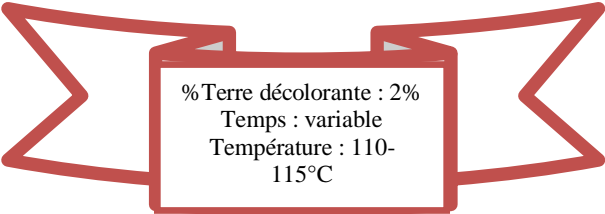
Plus on augmente le pourcentage de la terre décolorante, plus la transmittance augmente, car naturellement, plus de contaminants peuvent être enlevés de l'huile en augmentant la quantité de la terre décolorante.

Néanmoins, cette augmentation présente des défauts car elle perturbe par la suite la filtration. Afin d'éviter ceci, On doit ajouter le pourcentage de terre décolorante nécessaire pour la saturation pour que les réactions exigées soient exécutées et de bonnes propriétés de filtration seront assurées en même temps : **2%**

*Les résultats obtenus avec variation du deuxième facteur :

Tableau 6: Résultats de la décoloration avec la variation de la durée.

| | Transmittance | Note |
|--------------|---------------|-------|
| 10min | 2,84% | 2-2,5 |
| 20min | 3,74% | 3-3,5 |
| 40min | 4,91% | 3-3,5 |



%Terre décolorante : 2%
Temps : variable
Température : 110-
115°C

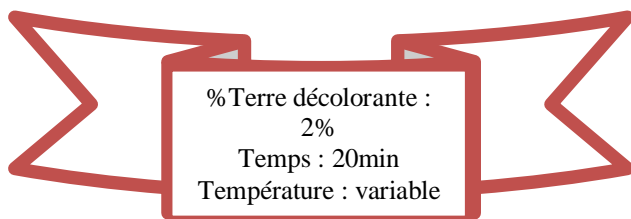
On constate que le prolongement de la durée de décoloration conduit à une amélioration de la décoloration par une augmentation de la transmittance. Un temps de contact suffisant

entre la terre décolorante et l'huile décolorée permet une adsorption complète des pigments et des contaminants.

Mais, le temps de décoloration ne doit pas être trop long pour éviter des réactions indésirables et maintenir ainsi une qualité supérieure et une longue conservation de l'huile. Une agitation efficace favorise le contact terre/huile et permet de limiter le temps de la réaction : **20min.**

***Les résultats obtenus avec variation du troisième facteur :**

Tableau 7: Résultats après la décoloration avec variation de la température.



%Terre décolorante :
2%
Temps : 20min
Température : variable

| | Transmittance | Note |
|------------------|---------------|-------|
| 150-155°C | 4,6% | 3,5-4 |
| 110-115°C | 3,74% | 3-3,5 |
| 60-70°C | 1,2% | 2-2,5 |

La diminution de la température s'accompagne par une diminution de la transmittance. En effet, l'augmentation de la température catalyse la réaction d'adsorption des pigments et des contaminants, donc la vitesse de décoloration est augmentée.

Néanmoins, la vitesse d'oxydation des huiles est approximativement triplée pour chaque augmentation de 10°C et les pigments les plus influencés par la chaleur sont des caroténoïdes qui peuvent se transformer en stéréo-isomères par la chaleur, cette dernière peut provoquer l'auto-oxydation et donner naissance à de nouveaux pigments colorés.

On peut conclure de ceci, que la décoloration des graisses et des huiles doit être effectuée à une température optimale qui dépend du type d'huile, des produits et des contaminants présents dans l'huile : **110-115°C**

Conclusion générale et recommandations:

La décoloration est une opération très importante dans le raffinage des huiles alimentaires. Elle repose sur le phénomène d'adsorption des pigments colorés sur des matériaux solides, souvent des terres décolorantes activées. Elle nécessite un suivi assidu et un contrôle permanent des conditions de décoloration afin d'obtenir une huile bien décolorée. Grâce au diagramme d'Ishikawa, nous avons pu repérer l'ensemble des facteurs ayant une influence sur le processus, à savoir :

- **La quantité de terre décolorante utilisée**
- **La température de décoloration**
- **La durée de décoloration**

D'après les résultats obtenus et les normes suivies au laboratoire de contrôle de qualité pour avoir après une bonne désodorisation et par conséquent un bon raffinage de l'huile de grignon d'olive, il faut que les paramètres soient réglés comme suit :

- ✚ Le pourcentage de la terre décolorante doit être égal à **2 %** du tonnage de l'huile. Il est strictement nécessaire de déterminer cette quantité minimale nécessaire pour la saturation pour l'exécution des réactions exigées ainsi que les bonnes propriétés de filtration. Mais ce pourcentage reste variable en raison du pourcentage de la chlorophylle dans le grignon d'olive.
- ✚ Le temps de séjour de l'huile dans le décolorateur doit être au niveau moyen : **20 min**. En effet, la durée du contact huile-terre décolorante doit être suffisamment longue afin de permettre un transfert maximal des colorants. Cependant cette durée ne doit pas dépasser une limite pour éviter les réactions indésirables nuisibles à la conservation de l'huile.
- ✚ La décoloration doit être réalisée à une température optimale de **110 °C**. Une augmentation excessive de la température influe sur la structure des colorants et sur la vitesse d'oxydation des huiles. Ceci peut entraîner l'auto-oxydation et donner naissance à de nouveaux pigments colorés.

Annexe 1 ; Fiche technique de la Tonsil Supreme 115 FF :

CLARIANT

TECHNICAL INFORMATION

Highly active bleaching earth **TONSIL[®] Optimum 216 FF**

Product description

TONSIL Optimum 216 FF is a highly active bleaching earth used in a wide scope of applications. It is manufactured by acid activation of calcium bentonite.

TONSIL Optimum 216 FF is a fine, light-yellow powder showing a highly porous inner structure and a multitude of acid sites upon its surface.

TONSIL Optimum 216 FF is well suitable for the removal of polar compounds like chlorophyll, carotinoids, phospholipids and peroxides, via chemisorption and acid catalysis.

TONSIL Optimum 216 FF is very suitable for refining vegetable and animal oils and fats, moreover for finishing and/or reprocessing numerous types of mineral oils, paraffins and waxes.

Physical/chemical characteristics (typical product data)

| | | |
|--|-------------------|-----------|
| Apparent bulk density | g/l | 570 |
| Free moisture (2 h, 110 °C) | % | ~10 |
| Loss on ignition (predried, 2 h, 1.000 °C) | % | 7,7 |
| pH (10% suspension, filtered) | - | 2,4 - 3,4 |
| Acidity | mg KOH/g | 4,5 |
| Chloride content | mg Cl/g | 0,4 |
| Surface area (B.E.T.) | m ² /g | 180 |
| Micropore volume | | |
| 0 - 80 nm | ml/g | 0,29 |
| 0 - 25 nm | ml/g | 0,24 |
| 0 - 14 nm | ml/g | 0,20 |

Filtration properties

TONSIL Optimum 216 FF shows excellent filtration performance as so-called "FF"-grade (FF = fast filtration). The filtration time (according to the standard method BE 0013) averages between 40 and 70 seconds.

120314-S

Particle size

Besides other methods, the particle size of TONSIL SUPREME 115 FF is determined by a sieve analysis of the dry powder. The following average values have been found for the various sieve fractions:

| | | |
|----------|---|----|
| > 150 µm | % | 5 |
| > 100 µm | % | 11 |
| > 63 µm | % | 28 |
| > 45 µm | % | 35 |
| > 25 µm | % | 55 |

Chemical analysis

TONSIL SUPREME 115 FF (dried at 110°C for 2 hours) has the following composition (average values):

| | | |
|--------------------------------|---|------|
| SiO ₂ | % | 70,1 |
| Al ₂ O ₃ | % | 14,1 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 3,6 |
| CaO | % | 0,8 |
| MgO | % | 2,2 |
| Na ₂ O | % | 0,3 |
| K ₂ O | % | 0,9 |
| TiO ₂ | % | 0,2 |
| Loss on ignition | % | 7,1 |
| Total | % | 99,3 |

Further information and technical advice

All data mentioned in this leaflet are typical for this product and based on average values. Certain deviations can appear due to the processing of natural clays as a raw material. In no case are these values to be regarded as specifications. On request, certificates of analysis according to DIN (German standard regulations) for specified values of single properties can be agreed upon.

Detailed information concerning application and handling can be taken from our material safety data sheet of TONSIL SUPREME 115 FF.

If desired, our Technical Service Department will readily provide further support.

All information in this publication is in accordance with our present experience and knowledge. However, since we have no influence on the way in which our products are treated and used, we cannot take any responsibility in this respect. The user must assume responsibility himself for checking whether the products are suitable for the purpose and use proposed by him. All existing proprietary rights, laws and regulations shall be observed.