

Remerciements

Avant de commencer ce présent rapport, je tiens tout d'abord à exprimer, ma profonde gratitude et reconnaissance aux efforts conjugués de mon encadrant pédagogique Mr, **ELHADI LAMCHARFI**, pour ses directives précieuses et la qualité de son suivi durant tout ma période de stage.

Je tiens également à remercier mon encadrante de stage Mme, **Fatima El Farroudi**, pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger, et pour m'avoir permis de bénéficier de ses conseils éclairés tout au long du développement de mon travail.

Je remercie Mr. **Khalil Lahbabi** Président Directeur Générale pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon Stage dans une prestigieuse unité industrielle.

Mes chaleureux remerciement vont à tout le personnel du laboratoire d'analyse de la SIOF, les techniciens et les ouvriers qui n'ont épargné aucun effort pour nous porter l'aide et aussi pour leurs conseils.

Enfin, je remercie toutes les personnes pour les services qu'ils ont eu l'amabilité de me rendre, pour les précieux conseils prodigués et pour le temps octroyé, à bonne fin de ce présent rapport, mais aussi pour les apports personnels certaines réalités de la vie active.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Aperçu sur la société SIOF	2
1. Présentation	2
2. Historique	2
3. Huiles fabriquées par la SIOF	3
4. Organigramme	3
Chapitre II : Processus de production	4
I. Raffinage	4
1. Généralité	4
2. Etapes de raffinage	4
2.1.Démucilagination	5
2.2. Neutralisation	5
2.3. Décirage	7
2.4. Lavage	8
2.5. Séchage	8
2.6. Décoloration	9
2.7. Filtration	9
2.8. Désodorisation	10
2.9.Fortification	11
II. Les analyses effectuées au sein du laboratoire de la SIOF	12
1. Détermination de l'acidité	12
2. Dosage de taux de savons	13
3. Détermination de la teneur en phosphore	14
4. Détermination spectrophotométrique de la couleur	15
5. Détermination de la teneur en eau	16
6. Détermination de la teneur en impuretés	17
7. Détermination de l'indice de peroxyde	18
8. Analyse de la pâte de neutralisation	18

III. Vérification des instruments volumétriques de dosage	20
1. Introduction	20
1.1. Objet et domaine d'application	20
1.2. Principe	20
1.3. Définitions	21
1.4. Etalonnage d'un volume	21
1.5. Ajustement du ménisque	22
1.6. Formules et équations de calcul	22
2. Instruments de type In	23
2.1. Objet	23
2.2. Principe	23
2.3. Réalisation des mesures	24
2.4. Calcul de l'erreur	25
2.5. Evaluation de l'incertitude	26
2.6. Vérification	27
3. Instruments de type Ex	28
3.1. Principe	28
3.2. Réalisation des mesures	28
3.3. Calcul de l'erreur	29
3.4. Evaluation de l'incertitude	29
3.5. Vérification	29
Conclusion	30

Liste d'abréviation

- **E** : Errer sur le volume en ml
- **EMT** : Erreur maximale toléré
- **h_A** : Humidité relative de l'air
- **H₃PO₄** Acide phosphorique
- **I_E** : La masse de récipient vide, en gramme.
- **I_L** : La masse de récipient rempli d'eau, en gramme.
- **KOH** : Hydroxyde de potassium
- **P_A** : Pression atmosphérique
- **ppm** : Partie par million
- **t_w** : Température de l'eau
- **U** : incertitude élargie
- **V_n** : Volume nominal
- **V₂₀** : Le volume de l'eau à la température de référence 20°C
- **ρ_A** : est la masse volumique de l'air, en g/ml.
- **ρ_B** : est la masse volumique des poids de la balance.
- **ρ_w** : est la masse volumique de l'eau à t°C, en g/ml.

Liste des tableaux

Tableau I : Différents huiles élaborées par la SIOF	3
Tableau II : Fiole 1 :	24
Tableau III : Eprouvette 1.....	25
Tableau IV : Erreur sur le volume pour les fioles :	25
Tableau V : Erreur sur le volume pour les éprouvettes :	26
Tableau VI : Evaluation des fioles jaugées :	27
Tableau VII : Evaluation des éprouvettes :	27
Tableau VIII : Pipette 1 :	28
Tableau IX : Burette 1 :	29
Tableau X : Erreur sur le volume, pipettes et burettes :	29
Tableau XI : Evaluation des pipettes et burettes :	29

Liste des figures

Figure I : Organigramme de la SIOF.....	3
Figure II : Démucilagination et neutralisation	7
Figure III : D'huile neutre à huile raffinée	11

Références Bibliographique

- ISO 384
- ISO 385/1
- ISO 385/2
- ISO 385/3
- ISO 648
- ISO 835/1
- ISO 835/2
- ISO 835/3
- ISO 835/4
- ISO 1042
- NM 08.5.010
- NM ISO 662
- NM ISO 663
- NM ISO 3960
- NF EN ISO 10540-1
- Mémoire de fin d'étude, génie chimique, Abdelilah Amirat « suivi de procédé du raffinage et optimisation des pertes d'huile au niveau des eaux de lavage » 2012/2013.
- www.instrumexpert.com « Confirmation métrologique d'instruments volumétriques »
- www.google.com

Introduction

Les normes de qualité du laboratoire représentent une importante partie du processus d'évaluation, servant de repères pour le laboratoire. Le premier objectif d'un système de gestion de la qualité est l'amélioration continue des processus du laboratoire. Ceci doit être fait de manière systématique.

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

La société **SIOF**, afin d'assurer aux clients l'exactitude de la mesure, elle nécessite de prouver la capacité technique du laboratoire, par l'organisation et l'exécution de l'assurance qualité analytique, en respectant les différentes normes internationales et locales.

Les instruments de mesures avec lesquels on réalise toutes les analyses du laboratoire doivent être vérifiées chaque année, ces instruments doivent être conformes afin de s'assurer de produire des huiles de bonne qualité.

Mon stage a concerné d'une part, le suivi de processus du raffinage et les analyses effectuées au sein du laboratoire, d'autre part la vérification des instruments volumétriques au sein du laboratoire de la SIOF.

Notre rapport est subdivisé en trois chapitres selon le plan suivant :

- La première partie concerne la présentation de l'entreprise.
- La deuxième partie consistera à décrire le processus de production et analyses effectuées au sein du laboratoire de la SIOF.
- La dernière partie portera sur la vérification des instruments volumétriques de dosage au sein du laboratoire de la SIOF.

CHAPITRE I : Aperçu sur la société SIOF

1. Présentation :

La Société Industrielle Oléicole de Fès (SIOF) est une société anonyme à vocation agro-alimentaire, plus précisément dans le domaine de l'extraction, raffinage et le conditionnement des huiles alimentaires et conserve des olives.

SIOF a été créée en 1961 en tant que société à responsabilité limitée « SARL », les réalisations familiales continuent d'évoluer, de se diversifier et améliorer la qualité de ses produits.

La SIOF dispose trois sites industriels :

- ✓ Le 1^{er} au quartier industriel DOKARAT à Fès dont les activités sont : le raffinage et le conditionnement des huiles alimentaires.
- ✓ Le 2^{ème} au quartier industriel SIDI BRAHIM à Fès qui intègre l'extraction des huiles de grignon, la conserve et le conditionnement d'olive de table.
- ✓ Le 3 à Ain Taoujdate, spécialisé en extraction des huiles de grignon et qui intègre l'amont agricole.

2. Historique :

- ✓ **1966** : SIOF a pu installer une raffinerie d'huile de table avec une capacité de 12000 tonnes/année.
- ✓ **1972** : SIOF a intégré dans ses activités une usine de fabrication des emballages en plastique et un nouvel atelier pour le remplissage, capsulage, et étiquetage des bouteilles (1/2, 1 et 5 litres).
- ✓ **1977** : Ces nouvelles installations ont permis à l'entreprise de devenir complexe important pour le capsulage des produits.
- ✓ **1993** : Création d'une raffinerie de l'huile brute à base de soja.
- ✓ **2003-2004** : La société a installé deux chaînes de production pour la fabrication des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET), pour le conditionnement.

3. Huiles fabriquées par la SIOF

- **SIOF** : huile de table raffinée à base de soja.
- **MOULAY IDRIS** : huile d'olive vierge courante.
- **ANDALOUSSIA** : huile de grignon raffinée.
- **FRIOR** : huile de tournesol raffinée.

Tableau I : Différents huiles élaborées par la SIOF

	Nom d'huile	La Date de lancer sur le marché national
	SIOF Huile de table raffinée à base de SOJA	1966
	FRIOR Huile de Tournesol Raffinée	1992
	MOULAY IDRIS Huile d'olive vierge Courante	1993
	ANDALOUSIA Huile de grignon Et d'olive raffiné	1996

4. Organigramme :

Il se présente de la manière suivante :

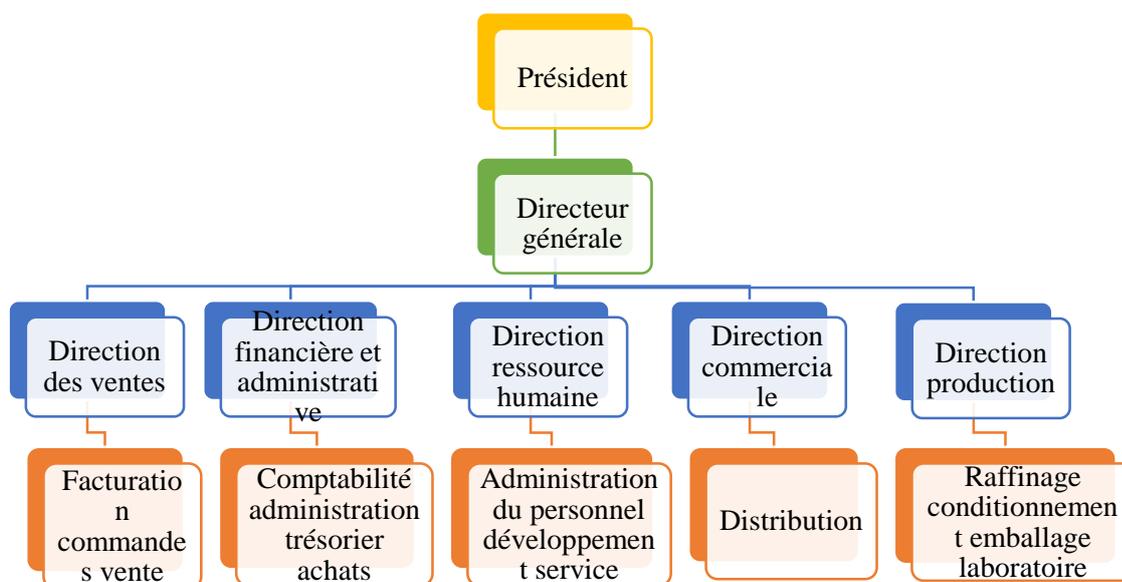


Figure I : Organigramme de la SIOF

CHAPITRE II : Processus de production

I. RAFFINAGE :

1. Généralité :

Le raffinage est une série de traitements de purification la plus couramment effectués en continu, visant à éliminer les diverses impuretés dans les huiles brutes. En effet, elles contiennent de nombreux composés ; certains sont très utiles « vitamine » d'autres sont nocives à la santé (phospholipides, gommes, pigments, acides gras libres, agents odorants...). Donc, le raffinage consiste à éliminer au mieux ces composés nuisibles afin d'obtenir une huile aux qualités organoleptiques et chimiques les meilleurs possibles.

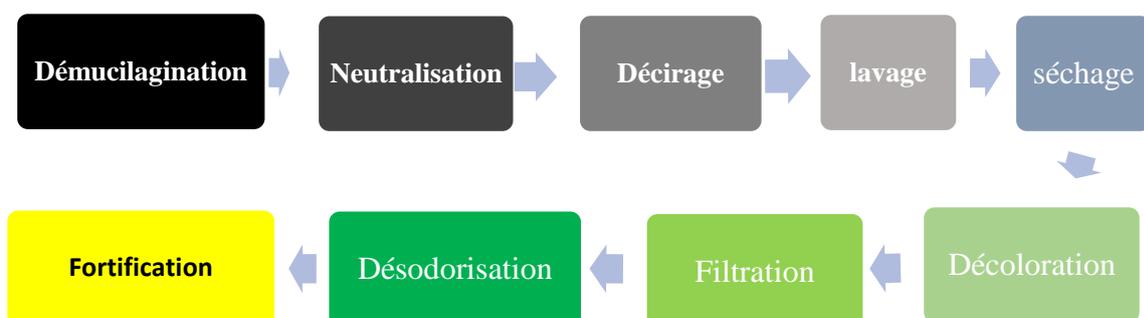
Le raffinage est une technologie qui dépend du savoir-faire et de bonnes habitudes de conduite, mais aussi une connaissance suffisante des propriétés physico-chimiques spécifiques et de la stabilité des corps gras glycériques. Cette double maîtrise est essentielle pour adapter à chaque corps gras brut les paramètres opératoires qui permettront d'éliminer efficacement les composés indésirables, sans dégrader ou perdre les ingrédients utiles, comme les acides gras polyinsaturés, les stérols ou vitamine E.

Le raffinage est une technologie relativement récente qui devient de plus en plus importante dans l'industrie agroalimentaire.

2. Etapes de raffinage :

La SIOF procède deux types de processus pour le raffinage d'huile, dont le premier associé à la fabrication de l'huile de soja et d'olive raffinée, l'autre lié à la fabrication de l'huile de tournesol et de grignon d'olives.

Pour l'huile de soja et d'olive raffinée les étapes de raffinage sont :



2.1 Démucilagination :

But :

La démucilagination (dégommage) est la première étape du raffinage de l'huile, elle permet d'éliminer les substances dites mucilages qui sont les lécithines, les phospholipides, les complexes sucrés et autres impuretés contenues dans l'huile brute. L'élimination parfaite du phosphore est une opération très importante pour obtenir une bonne qualité d'huile.

Procédé :

Au niveau de la SIOF, l'opération de dégommage se fait comme suit :

L'huile brute venant du bac de stockage est complétée par 2 à 3% d'eau dans des maturateurs, l'agent de durcissement (l'eau) gonfle les phospholipides hydratables pour qu'ils soient faciles à les séparer. Puis on le fait passer dans un échangeur à plaques, elle préchauffée à 60°C avec l'huile désodorisée chaude, avant de la refouler à la cuve de lancement.

Ensuite, l'huile est filtrée dans un filtre à double corps contenant chacun d'eux un tamis pour éliminer les substances grossières, puis dans un échangeur à spirale l'huile est chauffée à 85 - 90°C avec de la vapeur des eaux venant de la chaudière, cette opération permet de diminuer la viscosité de l'huile qui va être pompée vers le bac de contact.

Après cela, l'opération se poursuit par l'injection de l'acide phosphorique commercial à 75% par une pompe doseuse. L'huile et l'acide phosphorique sont ensuite agités dans un premier mixeur pour avoir un mélange homogène, puis transférer vers le bac de contact dans lequel le mélange va séjourner pendant 15 à 20 minutes, ce temps est suffisant pour gonfler les mucilages, afin d'obtenir une bonne séparation.

2.2 Neutralisation :

But :

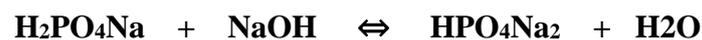
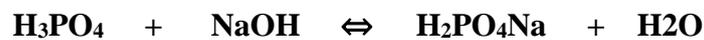
La neutralisation par la soude caustique élimine les acides gras libres sous forme de savons. Appelés pâtes de neutralisation, qui comprennent les savons de sodium et la soude, des mucilages, des phosphates de sodium, de l'huile neutre entraînée, des colorants, des produits d'oxydation et des contaminations. C'est l'opération la plus importante du raffinage.

Principe :

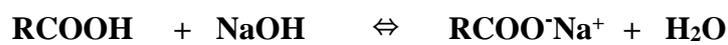
La soude peut neutraliser à la fois l'acide phosphorique ajouté et les acides gras en formant les savons sodiques. Comme ce sont des acides faibles, ils exigent un excès de soude qui est d'habitude de 1 à 10% pour s'assurer que la réaction soit déplacée dans le sens de formation du savon et que l'acidité résiduelle de l'huile soit petite. Un mal dosage de l'excès alcali ajouté, peut produire une saponification partielle des triglycérides pour engendrer des glycérols et des savons sodiques. Cette réaction est appelée saponification parasite, est totalement dangereuse car elle augmente en grande mesure les pertes, donc doit être évitée.

Les réactions qui ont lieu lors de ce processus sont :

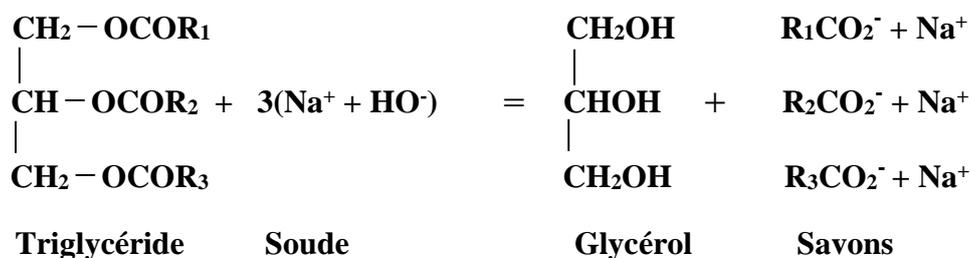
La neutralisation de l'excès d'acide phosphorique :



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



La quantité de l'excès de soude caustique :



Procédé :

Au sein de la SIOF, la neutralisation se fait à l'aide d'une pompe doseuse, la soude est injectée dans l'huile sortante du bac de contact à un débit déterminé par le calcul.

Pour éviter tout risque de saponification parasite le mélange d'huile et de soude passe dans un mixeur à grande vitesse avant d'être transféré vers un séparateur destiné à séparer l'huile et la pâte de neutralisation.

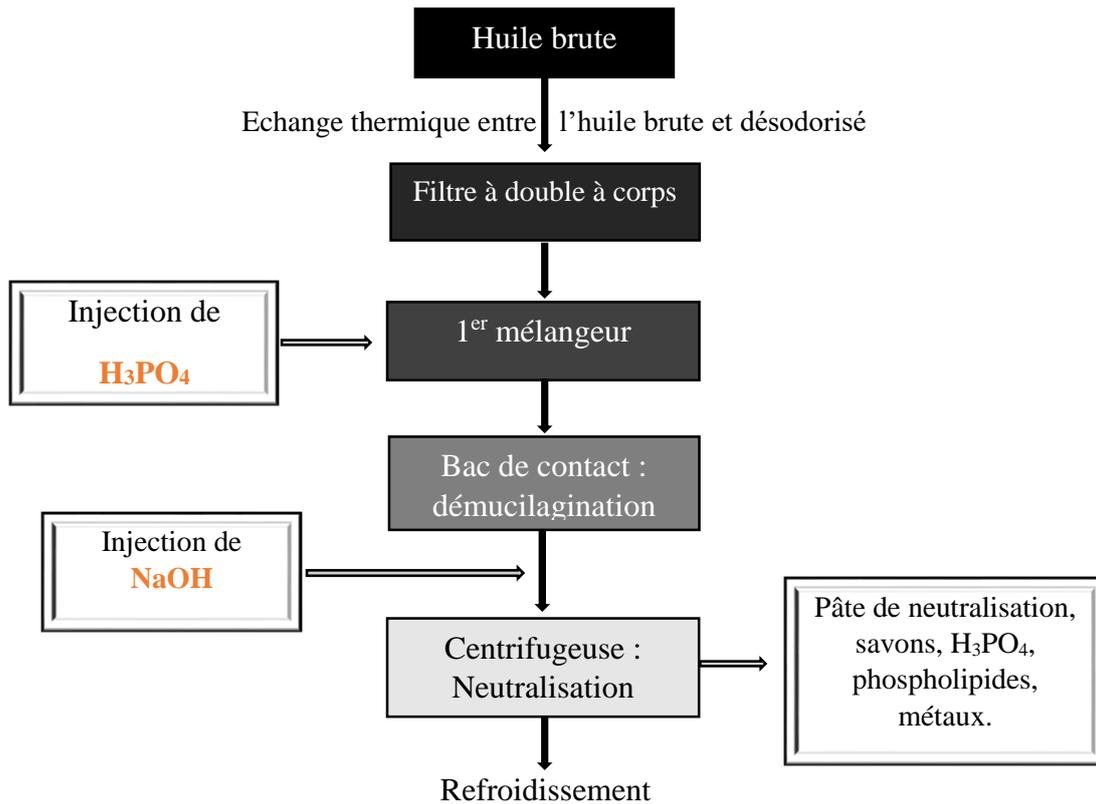


Figure II : Démucilagination et neutralisation

2.3 Décirage :

But :

Les cires « esters d'acides gras » contenues dans l'huile de grignon d'olives ou de tournesol confèrent un aspect trouble de l'huile. Donc, il est essentiel d'éliminer ces éléments avant la mise en bouteilles.

Procédé :

L'huile de tournesol ou de grignon neutralisée passe par les étapes suivantes :

Dans un échangeur 1 huile-huile s'effectue un 1^{er} refroidissement (l'huile chaude qui vient de neutralisation est refroidie par l'huile froide sortant du décirage).

Un 2^{ème} refroidissement dans un échangeur huile-eau jusqu'à 11°C. Puis, on injecte la soude ce qui permet de créer plus de savons qui vont jouer le rôle de combinaison des cires.

Un 3^{ème} refroidissement se fait dans 3 maturateurs en ajoutant de l'eau pour cristalliser les cires sous forme de cristaux ce qui facilite la séparation. En effet l'huile passe d'un maturateur à l'autre dans un circuit long pour avoir un temps de séjour.

L'huile sort à une température de 8°C, pour augmenter la température de l'huile à 15-16, il passe dans un échangeur thermique huile-eau à 25°C.

A l'aide de la force centrifuge du séparateur s'effectue la séparation des cires « parti lourd » de l'huile « partie légère ».

2.4 Lavage :

But :

Le lavage de l'huile de soja « huile de neutralisation » ou les huiles qui viennent du décirage (l'huile de grignon d'olives et de tournesol), vise à éliminer les substances alcalines « soude en excès et savons », ainsi que les dernières traces de phospholipides et autres impuretés.

Pour éviter l'encrassement des bols par dépôt de savons et de phosphate de calcium, on utilise une eau adoucie dans des adoucisseurs.

Procédé :

L'huile décriée « l'huile de grignon et de tournesol » est chauffée par échangeurs 1 huile-huile (l'huile froide qui sort du décirage est chauffé par l'huile de neutralisation chaude), aussi à l'aide d'un échangeur huile-vapeur à spirale « 90°C » qui viennent de la chaudière, après le lavage le procédé se poursuit comme celui du soja.

L'huile du soja reçoit 10% d'eau acidifiée chaude à 90°C avec l'acide nitrique 20% à raison 5%, puis, le mélange passe dans un mixeur, ensuite subit une centrifugation pour séparer l'eau de l'huile lavée dans un séparateur auto-débordeur.

2.5 Séchage :

But :

Le but de cette opération est d'éliminer l'humidité présente dans l'huile lavée, car l'humidité réduira l'activité de la terre décolorante dans l'étape de décoloration et provoquera également un colmatage rapide des filtres dans l'étape de filtration, surtout en présence de savons.

Procédé :

L'huile lavée est séchée dans une tour verticale maintenue sous vide appelé sécheur.

2.6 Décoloration :

But :

La décoloration est une étape qui vise à éliminer les pigments colorés « chlorophylle et carotène » et les peroxydes que la neutralisation n'a que partiellement détruit. Par intervention du phénomène d'adsorption sur des terres décolorantes et du charbon actif.

Procédé :

Après le séchage, on fait séparer l'huile en deux conduites :

- 90% de l'huile séchée passe directement vers un échangeur à spiral pour chauffée à une température de 100°C, ensuite vers le décolorateur.
- 10% de l'huile passe vers un mélangeur de la terre, il faut avoir un temps de contact de 20 min pour obtenir un bon mélange, puis le mélange rejoint les 90% de l'huile dans le décolorateur.
- Pour empêcher l'oxydation qui est favorisée par la dispersion de l'huile sur les particules de la terre) l'opération se fait à une température de 112°C et un vide de 60 mmHg.

Une agitation efficace assure un bon contact entre la terre et l'huile, aussi elle empêche les dépôts au fond du décolorateur et limiter le temps de réaction à 30 min.

2.7 Filtration :

But :

Cette étape a pour but de séparer l'huile de terre usée à travers un milieu poreux constitué de la toile filtrante, à l'aide des filtres à plaques, le diamètre des particules de la terre est supérieur au diamètre des pores ce qui permet le passage de l'huile seule à travers le filtre.

Procédé :

Au niveau de la SIOF, elle utilise des NIAGRA « filtre à plaques ». La réalisation de l'opération se fait par deux filtres qui se s'alternent entre eux, par la suite l'huile est envoyée par un canal central qui rejoint une conduite en provenance de toutes les plaques, après l'huile sort du filtre et pour s'assurer que l'huile ne contient plus de terre où des matières en suspension, on la fait passer par deux filtres à poche, fonctionnant alternativement et qui sont nettoyés manuellement. Ensuite l'huile filtrée est stockée dans un réservoir.

Remarque :

Lorsque le filtre est chargé en terre usée, la filtration devient difficile car le gâteau se dépose sur les plaques, donc on doit débarrasser ce gâteau. Pour cela, on envoie de la vapeur chaude pour le sécher, ensuite on envoie de l'air comprimé pour créer une vibration des plaques qui vont faire tomber le gâteau séché qui sera envoyé dans un bassin et enfin vers les déchets.

2.8 Désodorisation :

But :

La désodorisation, comme son nom l'indique, a pour but d'éliminer les substances volatiles comme les cétones et les aldéhydes qui proviennent de la décomposition des peroxydes instables, responsables à une odeur et saveur désagréables à l'huile, aussi que les acides gras libres encore présentes dont certains sont sensibles à l'oxydation et d'éliminer d'autres produits (tocophérol, stérols, hydrocarbures ...)

Procédé :

L'huile décolorée venant du réservoir de stockage est pompée vers un filtre puis vers un échangeur à plaque 1 où elle sera préchauffée à 140°C par l'huile déjà désodorisée. Ensuite elle est transférée vers un dégazeur pour subir une désaération et élimination des traces d'eau sous l'effet du vide. Après l'huile passée par un échangeur 2 où elle sera chauffée par l'huile désodorisée, puis elle passe par un échangeur tubulaire « huile – vapeur à 190°C ». Ensuite, l'huile s'écoule dans un réchauffeur d'huile qui permet son chauffage à 210 – 220°C par le fluide thermique de la chaudière.

L'huile chauffée entre dans le désodoriseur de forme cylindrique verticale et qui comporte 5 étages pour débarrasser les composés odoriférants volatils, suivi d'une injection de la vapeur sèche en chaque étage sauf le premier, elle est considérée comme un réservoir. L'opération se fait sous vide et a une température qui varie entre 220 et 260°C.

L'huile désodorisée coule du dernier compartiment du désodoriseur vers un filtre pour filtrer les impuretés formées sous l'effet de haute température, après elle passe par deux échangeurs à plaque pour baisser sa température, ensuite elle se refroidit par passage dans un échangeur à plaque « huile désodorisée – huile brute à 25°C », enfin l'huile passe par un 2 - ème échangeur à spirale où le refroidissement se fait par l'eau, elle sort avec une température inférieure à 50°C.

2.9 Fortification :

Principe :

La fortification des aliments est un traitement ayant pour but essentiel d'élever la teneur en principes nutritifs de ces aliments au-dessus de la valeur considérée comme normale. La fortification des aliments avec les vitamines A et D3 est une stratégie très efficace pour lutter contre les troubles dus aux carences en ces deux vitamines.

Procédé :

Après la désodorisation, et à l'aide d'une pompe doseuse on injecte à l'huile de la vitamine A et D3. Ces vitamines (une quantité bien définie et précise par la réglementation) sont d'abord mélangées dans de petits bacs avec de l'huile désodorisée avant d'être injectées. A la fin l'huile raffinée est pesée puis stockée dans des citernes sous une atmosphère azoté pour éviter l'oxydation.

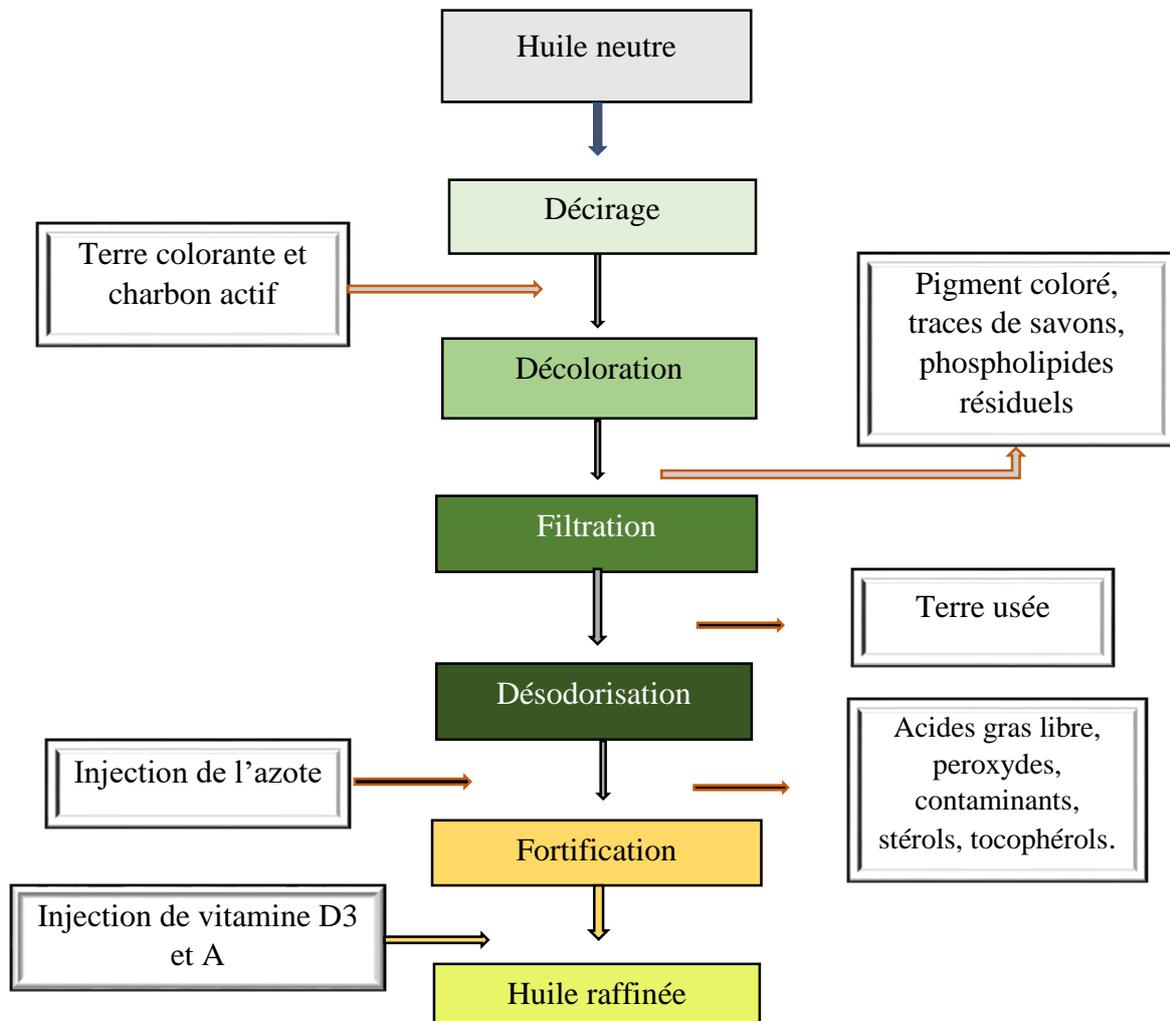


Figure III : D'huile neutre à huile raffinée

II. Les analyses effectuées au sein du laboratoire de la SIOF :

La coordination entre le responsable du laboratoire et les conducteurs de la chaîne de production garantit le respect des normes. C'est pourquoi, des contrôles sont effectués par les analystes du laboratoire de la SIOF qui avertissent les conducteurs de la chaîne de production. Ces analyses effectuées au sein du laboratoire de la SIOF sont :

- Détermination de l'acidité.
- Dosage de taux de savons.
- Détermination de la teneur en phosphore.
- Détermination spectrophotométrique de la couleur (transmission).
- Détermination de la teneur en eau (L'humidité).
- Détermination de la teneur en impuretés.
- Détermination de L'indice de peroxyde.
- Analyse de la pâte de neutralisation.

1. Détermination de l'acidité :

Définition :

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

Réactifs :

- ❖ KOH 0.1N.
- ❖ Alcool éthylique 95%.
- ❖ Phénolphtaléine.

Mode opératoire :

- Dans un ballon de 250 ml, On met 100 ml d'éthanol.
- Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine.
- Neutraliser l'alcool par KOH 0.1N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose.
- Peser 10 g d'huile et titrer par KOH de normalité 0.1 N jusqu'au virage.

Calcul :



$$\rightarrow \% \text{ Acidité} = \frac{\text{TB(1)} \times 2.82}{\text{PE}}$$

Avec :

- **TB** : volume tombé de burette de KOH.
- **PE** : prise d'essai en gramme.

Normes : pour l'huile de soja :

Opération effectuée	Normes
Neutralisation	≈ 0.02%
Séchage	0.06 – 0.1%
Décoloration	≈ 0.1%
Désodorisation	< 0.06%

2. Dosage de taux de savons :

Définition :

C'est la détermination de l'alcalinité exprimée en oléate de sodium, donc c'est la quantité de savons contenue dans la matière grasse.

Réactifs :

- ❖ HCL 0.01N.
- ❖ Solution acétonique.
- ❖ Bleu de bromophénol.

Mode opératoire :

- Introduire 40 ml de solution acétonique dans un ballon de 250 ml.
- Ajouter 7 à 8 gouttes de bleu de bromophénol.
- Introduire une prise d'essai de 10 g d'huile.
- Si la coloration reste jaune ceci implique que l'échantillon ne contient pas de savons.
- Si la coloration change de jaune en vert foncé, on titre avec une solution d'acide chloridrique de normalité 0.01 N

Calcul :

$$\text{Taux de savons} = \frac{\text{TB(ml)} \times 3040}{\text{PE}}$$



Avec :

- **TB** : Volume tombé de burette de l'acide chloridrique.
- **PE** : prise d'essai en gramme.

Normes

	Opération effectuée	Normes
Huile de soja	Neutralisation	1200 – 1400 ppm
	Séchage	< 50 ppm
	Décoloration	0 ppm
	Désodorisation	0 ppm

3. Détermination de la teneur en phosphore :

But :

Le but de cette méthode est de déterminer la teneur en phosphore des huiles et des graisses, qui se trouvent généralement sous forme d'esters de l'acide phosphorique.

Appareillage et réactifs :

- ❖ Bec à gaz.
- ❖ Creuset en silice.
- ❖ Four à moufle réglé à 700 °C.
- ❖ Spectromètre visible.
- ❖ Oxyde de magnésium.

Mode opératoire :

Première étape :

- Peser 10 g d'huile à analyser dans un creuset en silice.
- Ajouter une pincée d'oxyde de magnésium.
- Brûler l'huile jusqu'à calcination totale, puis, on introduit le creuset dans le four

- Sortir le creuset du four et laisser refroidir. Puis, verser 10 ml d'acide nitrique (10%) au creuse et Chauffer pendant 5 min.
- Transvaser le contenu du creuset dans une fiole de 100 ml, à travers un papier filtre. Et Compléter le volume avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Deuxième étape :

- Prélever 10 ml de la solution obtenue.
- Ajouter 10 ml de réactif nitro-vanado-molybdique (joue le rôle de complexant du phosphore).
- Préparer un essai à blanc contenant 10 ml de réactif + 10 ml d'eau distillée.
- Régler le spectrophotomètre à une longueur d'onde de 420 nm par rapport à un essai à blanc.

Référence : NF EN ISO 10540-1

Calcul :

La concentration du phosphore en mg par Kg d'huile est :

$$P = \frac{m_1 \times V}{10 \times m}$$

- **m₁** : Le nombre de µg de phosphore contenu dans 10 ml de solution.
- **V** : Le volume dans la fiole.
- **m** : La masse de la prise d'essai en mg.

4. Détermination spectrophotométrique de la couleur (transmission) :

But :

Ce contrôle a pour but de s'assurer que la couleur de l'huile repend aux normes à l'aide d'un spectromètre.

Mode opératoire :

- Étalonner le spectromètre par de l'eau distillée, la coloration doit être 100 ou 99.99 % pour avoir un bon étalonnage.
- Remplir la cuve en quartz par l'échantillon, puis on procède à la lecture de la transmittance à 420 nm.

Calcul :

$$\% \text{ coloration} = \text{Transmittance} + 30$$

Normes :

Huile de soja	Normes de coloration
	78 à 86 %

5. Détermination de la teneur en eau (humidité) :

Définition :

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.

Appareillage :

- ❖ Dessiccateur.
- ❖ Balance.
- ❖ Etuve réglée à 103 °C.

Mode opératoire :

- Peser 10 g d'échantillon d'huile dans un cristalliseur séché et taré
- On met le cristalliseur contenant la PE dans l'étuve réglée à 103 °C durant 1h.
- Laisser refroidir le cristalliseur dans le dessiccateur pendant 5 min, puis peser.
- Répéter les opérations de chauffage et de refroidissement et de pesée jusqu'à ce que la perte de masse entre deux pesées successives ne dépasse pas 0.002 g.

Référence : NM ISO 662

Calcul :

$$\% \text{Humidité} = \frac{\text{PE} - (m_1 - m)}{\text{PE}} \times 100$$

Avec :

- **PE** : prise d'essai.
- **m** : Cristalliseur vide.
- **m₁** : Masse de cristalliseur + échantillon à analyser après étuvage.

Normes :

	Normes
L'huile d'olive raffinée	Inférieure à 0.1 %
L'huile de grignon d'olive	Inférieure à 0.1 %

6. Détermination de la teneur en impuretés :

But :

Déterminer la teneur en matière insolubles « impuretés », elles comprennent les hydrates de carbone, les matières minérales, les matières azotées, les savons de calcium... qui sont insolubles dans l'hexane.

Mode opératoire :

- Rincer le papier filtre avec de l'hexane et sécher dans l'étuve réglée à 103°C, puis laisser refroidir dans le dessiccateur et peser.
- Peser 20g de l'échantillon dans un erlenmeyer et ajouter 200ml de l'hexane, agiter le mélange et laisser reposer environ 30 min.
- Filtrer le mélange sur le papier filtre placé dans un entonnoir, puis laver le papier filtre.
- Retirer le papier filtre est séché à l'air libre, puis terminer l'évaporation dans l'étuve pour se débarrasser la totalité du solvant.
- Retirer le papier filtre de l'étuve et laisser refroidir dans le dessiccateur, puis peser.

Référence : NM ISO 663.

Calcul :

La teneur en impuretés insolubles est exprimée en pourcentage massique par la relation suivante :

Avec :

$$\% \text{Impuretés} = \frac{(m_0 - m)}{PE} \times 100$$

- **m₀** : la masse de papier + impuretés.
- **m** : la masse de papier filtre.
- **PE** : Prise d'essai.

7. Indice de peroxyde :

Définition :

L'indice de peroxyde exprime la quantité de peroxyde présent dans l'échantillon, les peroxydes en présence d'oxygène se composent en aldéhydes, dérivés carbonylés, hydrocétone et divers composés oxygénés (phénomène de rancissement).

Réactifs :

- ❖ Chloroforme privé d'oxygène.
- ❖ Acide acétique privé d'oxygène.
- ❖ Iodure de potassium.
- ❖ Thiosulfate de sodium 0.02 N.
- ❖ Empois d'amidon se prépare par mélange d'un gramme d'amidon dans 100 ml d'eau.

Mode opératoire :

- Peser une masse d'échantillon d'huile de 1 à 5 dans un flacon.
- Ajouter 15 ml d'acide acétique, 10 ml de chloroforme et reboucher le flacon.
- Agiter rapidement, puis ajouter 0.5ml de solution d'iodure de potassium saturé.
- Laisser le mélange réagir pendant 1min, puis ajouter 30ml d'eau distillée.
- Titrer la solution avec thiosulfate de sodium 0.01 en présence de 0.5 d'empois d'amidon
- Effectuer parallèlement de la même façon un essai à blanc.

Référence : NM ISO 3960

Calcul :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{(v1 - v0) \times N \times 1000}{PE}$$

Avec :

- **N** : Normalité de thiosulfate.
- **PE** : La masse de la prise d'essai en g.
- **V0** : Le volume de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc.
- **V1** : Le volume de thiosulfate de sodium pour la prise d'essai.

8. Analyse de la pâte de neutralisation :

But :

Le but de cette analyse est de déterminer la quantité de graisse éliminée et l'acidité de la pâte

Réactifs :

- ❖ Alcool neutralisé en présence de phénolphtaléine.
- ❖ KOH 1N.
- ❖ Hexane.
- ❖ Orange de méthyle.
- ❖ l'acide sulfurique.
- ❖ Dioxane pur.

Mode opératoire :

- Peser 10 g de la pâte dans un ballon, et ajouter successivement 30 ml de Dioxane pur, 7 ml d'eau distillée, 7 ml d'acide sulfurique et quelques gouttes d'orange de méthyle.
- Chauffer le mélange jusqu'à apparition d'une coloration marron, puis séparer les deux phases de mélange à l'aide d'une ampoule à décanter le mélange est transvasé dans une ampoule à décanter ou il y a séparation des deux phases.
- La phase aqueuse est lavée trois fois avec 25 ml d'hexane.
- La phase contenant la matière grasse est lavée trois fois avec l'eau chaude, puis filtrée sur papier filtre contenant le sulfate de sodium afin d'éliminer les traces d'eau existantes.
- Le mélange (hexane – matière grasse) est mis dans un rota-vapeur pour éliminer l'hexane par une distillation sous vide.
- L'huile obtenue est mise dans l'étuve à 103 °C pendant 15 min puis refroidit dans un dessiccateur.
- On pèse la quantité de la matière grasse, on ajoute 100 ml d'alcool neutralisé en présence de phénolphtaléine puis on titre avec KOH « 1N » jusqu'à virage au rose pâle afin de déterminer l'acidité de l'huile.

Calcul :

$$\% \text{ M. grasse} = \frac{(m - m_0)}{\text{PE}} \times 100$$

$$\% \text{ Acidité} = \frac{V \times 2.82}{\text{PE}}$$

Avec :

- m_0 : La masse du ballon vide.
- m : La masse du ballon remplie de la matière grasse.
- PE : Prise d'essai.
- V : Volume de KOH versé (ml).

CHAPITRE III : Vérification des instruments volumétriques de dosage au sein du laboratoire de la SIOF

1. Introduction :

L'utilisation d'instruments volumétriques nécessite à se conformer aux normes nationales. Notre chapitre vise à éclairer l'utilisateur sur les moyens à mettre en œuvre pour réaliser la vérification d'instruments volumétriques. Au niveau de la SIOF on recommande de réaliser la vérification des instruments volumétriques du laboratoire au moins deux fois par an, pour garantir l'exactitude des résultats.

1.1 Objet et domaine d'application :

La présente norme internationale fournit des méthodes pour tester la verrerie volumétrique afin d'obtenir la meilleure précision d'utilisation. Les normes internationales spécifiques aux articles décrivent les méthodes de traitement de manière suffisamment détaillée pour définir clairement les capacités.

Les protocoles sont applicables aux articles de petites capacités, généralement comprises entre 0,1 et 2000 ml. Il s'agit notamment aux pipettes volumétriques à un trait graduées ou non graduées, les burettes, les fioles jaugées, les éprouvettes graduées. Cette procédure n'est pas recommandée pour vérifier les articles de capacités inférieures à 0,1 ml tels que, les équipements microchimiques.

1.2 Principe :

Le mode opératoire général est basé sur la détermination du volume d'eau à une température t_w , contenu dans l'instrument ou délivré par celui-ci en connaissant la masse d'eau mesurée dans des conditions d'environnement définies.

Le but est d'évaluer la performance de l'instrument, c'est-à-dire la capacité de l'instrument à délivrer ou à contenir un volume le maximum proche du volume nominal (la valeur indiquée par le constructeur sur l'instrument), il comporte les étapes suivantes :

- ✓ Réalisation des mesures.
- ✓ Calcul de l'erreur.
- ✓ Détermination de l'incertitude de mesure.
- ✓ Vérification ($E + U \leq emt$) ou ($E + U \geq emt$)

1.3 Définitions :

- **Vérification** : c'est un contrôle pour s'assurer par des preuves tangibles que les exigences spécifiées ont été satisfaites.
- **Erreur maximale tolérée (EMT)** d'un instrument de mesure : Valeurs maximales d'une erreur tolérées par les spécifications. Pour un instrument de mesure donné.
- **Processus de mesure** : c'est un processus qui permet de déterminer la valeur d'une grandeur en effectuant un ensemble d'opérations.
- **Verrerie pour contenir (In)** : Les lettres In indiquent que l'instrument est construit pour contenir la capacité indiquée. Exemple : fioles jaugées
- **Verrerie pour délivrer (Ex)** : Les lettres Ex indiquent que l'instrument est construit pour délivrer la capacité indiquée. Exemple : burettes
- **Ménisque** : Interface entre le liquide et l'air dont le volume est mesuré.

1.4 Etalonnage d'un volume :

- ✓ Personnel :

Le personnel doit être qualifié pour utiliser la balance et la verrerie.

- ✓ Consignes :

Pour réduire les échanges thermiques, il est demandé de manipuler les récipients avec des moyens de préhension adaptés « gangs, pince ... »

- ✓ Grandeurs influences :

Les facteurs influant sont les suivantes :

- ❖ La masse volumique de l'air.
- ❖ La masse volumique de l'eau.
- ❖ La balance « La masse volumique des poids ».
- ❖ Le coefficient de dilatation de l'instrument à vérifier.

- ✓ Conditions d'environnement :

- ❖ Le changement de température t_A dans la salle d'essais ne dépasse pas 1°C/h .
- ❖ La pression atmosphérique p_A doit être comprise entre 900 et 1100 hPa.
- ❖ Pour limiter les phénomènes électriques statiques, il est recommandé que l'humidité relative h_A soit supérieure 55%.

✓ Moyens d'étalonnage :

Les moyens utilisés pour réaliser les mesures sont vérifiés et étalonnés pour assurer leurs traçabilités aux résultats d'être recordés aux étalons nationaux.

1.4 Ajustement de mnésique :

La plupart des verreries volumétriques utilisent le principe de lecture ou l'ajustement de mnésique par rapport une ligne ou une échelle de références.

Pour une bonne lecture il faut :

- Ajuster le ménisque de manière à ce que le plan horizontal passant par le bord supérieur du trait pour quel soit tangent au ménisque en son point le plus bas, la visée étant faite dans le même plan.
- L'éclairage devrait être prévu pour que le contour du ménisque distinct « apparaisse noir ». Pour cette raison, il doit être observé devant un fond blanc pour éviter la lumière parasite.

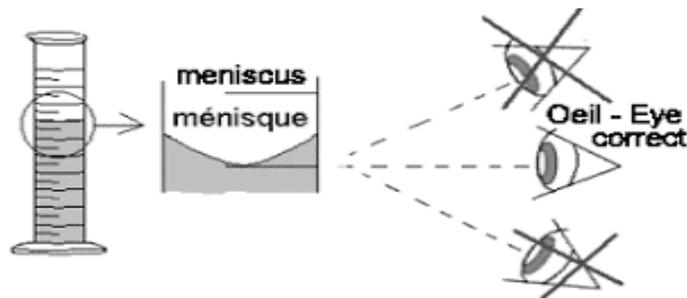


Figure IV : Principe de lecture

1.5 Formules et équations de calcul :

- L'équation générale pour le calcul de volume d'eau :

$$V_{20} = (I_L - I_E) \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \right) \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) (1 - \gamma(t - 20))$$

Avec :

- I_E : La masse de récipient vide, en gramme.
- I_L : La masse de récipient rempli d'eau, en gramme.
- ρ_A : est la masse volumique de l'air, en g/ml.
- ρ_B : est la masse volumique des poids de la balance.
- ρ_w : est la masse volumique de l'eau à t°C, en g/ml.

- γ : est le coefficient de dilatation volumique de la matière dont la verrerie à vérifier est fabriquée, en degrés Celsius à la puissance moins un.
- t : est la température de l'eau utilisée pour la vérification, en °C.
- **Calcul du volume moyen :**

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \sum V_{i20}$$

Où :

- n : est le nombre de mesures ;
- V_{i20} : est le volume mesuré individuel.

2. Instruments de type In :

2.1.Objet :

La présente instruction décrit la démarche à suivre pour vérifier le bon fonctionnement et pour estimer l'exactitude des volumes contenus dans la verrerie In utilisée au niveau du laboratoire interne de la société SIOF.

2.2.Principe :

Le principe repose sur la méthode gravimétrique qui consiste à peser l'eau pure contenue dans la verrerie à vérifier et de relier cette masse au volume en tenant compte de la masse volumique relative à la température de l'eau déterminée à l'aide d'un thermomètre.

- **Matériels et réactifs :**

- Thermomètre
- Balance
- Etuve
- Fiole / Eprouvette
- Eau distillée
- Acétone

- **Protocole :**

- On note les conditions environnantes (t_A , p_A , h_A) au plus près du plateau de la balance.
- Rincer la fiole jaugée/ l'éprouvette plusieurs fois avant son utilisation. Il est absolument nécessaire d'utiliser une verrerie bien propre et séchée.
- Peser la fiole jaugée/éprouvette vide et noter la masse I_E .

- Remplir avec de l'eau distillée la fiole jaugée/éprouvette. Ajuster le ménisque de liquide au trait de jauge.
- Noter la température de l'eau pure t_w .
- Essuyer l'eau restant sur la paroi de la partie cylindrique au-dessus du trait de jauge.
- Peser la fiole/éprouvette remplie d'eau et noter la masse I_L .

Recommencer 3 fois l'ensemble de ces opérations.

Remarque :

Entre les différentes pesées penser à sécher la verrerie après l'avoir rincée avec l'acétone.

2.3.Réalisation des mesures :

Les conditions environnantes sont :

- $t_A = 23^\circ\text{C}$
- $p_A = 1020 \text{ mbar}$
- $h_A = 60\%$
- $t_w = 22^\circ\text{C}$

Ceci équivalent que (à l'aide des tableaux fi :

- $\rho_A = 1.2 \text{ kg/m}^3$
- $\rho_B = 8000 \text{ Kg/m}^3$
- $\rho_w = 0.997768 \text{ g/ml}$
- $\gamma = 9.9 \times 10^{-6}$ (verre borosilicaté)

➤ Fioles jaugées :

La confirmation est réalisée sur 10 fioles jaugées et 5 éprouvettes :

Exemple de réalisation des mesures sur une fiole¹ et une éprouvette¹ de 10 ml :

Tableau II : Fiole 1 :

	I_E	I_L	V_{20}	\bar{V}	V_n
Essaie 1	13.73	23.69	9.99	9.981	10ml
Essaie 2	13.72	23.66	9.975		
Essaie 3	13.73	23.68	9.98		

➤ Eprouvettes :

Tableau III : Eprouvette 1

	I_E	I_L	V₂₀	\bar{V}	V_n
Essaie 1	45.3	55.247	9.98	9.978	10 ml
Essaie 2	45.3	55.24	9.97		
Essaie 3	45.3	55.25	9.985		

2.4. Calcul de l'erreur :

L'erreur sur le volume d'eau à la température de référence (20 °C) est calculée ainsi :

$$E = |V_n - \bar{V}|$$

Avec :

- **E** : est l'erreur du volume en ml.
- **V_n** : est le volume nominal.
- **V₂₀** : est la moyenne du volume d'eau pure rapporté à 20 °C.

Tableau IV : Erreur sur le volume pour les fioles :

	V_n En ml	\bar{V} En ml	Erreur sur le volume
Fiole 1	10	9.981	0.019
Fiole 2	50	49.945	0.055
Fiole 3	50	49.937	0.063
Fiole 4	100	99.943	0.057
Fiole 5	100	99.952	0.048
Fiole 6	100	99.948	0.052
Fiole 7	250	249.87	0.153
Fiole 8	250	249.84	0.16
Fiole 9	500	499.83	0.17
Fiole 10	500	499.81	0.19

Tableau V : Erreur sur le volume pour les éprouvettes :

	V_n En ml	\bar{V} En ml	Erreur sur le volume
Eprouvette 1	10	9.978	0.022
Eprouvette 2	50	49.948	0.052
Eprouvette 3	50	49.961	0.039
Eprouvette 4	100	99.955	0.045
Eprouvette 5	100	99.953	0.047

2.5.Evaluation de l'incertitude :

Tolérances paramétriques avec l'erreur volumétrique correspondante :

Paramètre	Tolérance paramétrique	Erreur volumétrique en ml
Température de l'eau	$\pm 0.5^{\circ}\text{C}$	$\pm 10^{-4}$
Pression atmosphérique	$\pm 8 \text{ mbar}$	$\pm 10^{-5}$
Température de l'air	$\pm 2.5^{\circ}\text{C}$	$\pm 10^{-5}$
Humidité relative	$\pm 10\%$	$\pm 10^{-6}$
Masse volumique des poids	$\pm 0.6 \text{ g/ml}$	$\pm 10^{-5}$

La plus grande source d'erreur expérimentale liée à la détermination du volume est dans l'ajustement de ménisque, lequel dépendra du soin de l'opérateur et il est relié à la section transversale de tube où se trouve le ménisque. Le tableau suivant donne quelques valeurs :

Erreur dans la position Du ménisque	Diamètres types de colonne		
	5 mm	10 mm	20 mm
0.5 mm	$\pm 10^{-5} \text{ ml}$	$\pm 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$	$\pm 1.57 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$
1 mm	$\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$	$\pm 7.8 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$	$\pm 3.14 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$
2 mm	$\pm 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$	$\pm 1.57 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$	$\pm 6.28 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$

2.6.Vérification :

Comme il n'est pas possible de tenir compte de l'erreur sur le volume délivré par l'instrument, le principe de la vérification est le suivant :

- Quand la valeur de l'erreur sur le volume plus l'incertitude élargie est inférieure ou égale à l'EMT l'instrument est déclaré conforme.
- Si la valeur est supérieure, l'instrument est déclaré non conforme.
- $E + U \leq EMT \Rightarrow$ instrument conforme
- $E + U \geq EMT \Rightarrow$ instrument non conforme

Tableau VI : Evaluation des fioles jaugées :

	E+U	EMT	Evaluation
Fiole 1	0.0372	0.01	Non conforme
Fiole 2	0.0552	0.06	Conforme
Fiole 3	0.0632	0.06	Non conforme
Fiole 4	0.0573	0.05	Non conforme
Fiole 5	0.0483	0.05	Conforme
Fiole 6	0.0523	0.05	Non conforme
Fiole 7	0.154	0.15	Non conforme
Fiole 8	0.161	0.15	Non conforme
Fiole 9	0.171	0.15	Non conforme
Fiole 10	0.191	0.25	Conforme

Tableau VII : Evaluation des éprouvettes :

	E+U	EMT	Evaluation
Eprouvette 1	0.02203	0.01	Non conforme
Eprouvette 2	0.05205	0.05	Non conforme
Eprouvette 3	0.03905	0.05	Conforme
Eprouvette 4	0.04517	0.05	Conforme
Eprouvette 5	0.04717	0.05	Conforme

3. Instruments de type Ex :

3.1. Principe :

Le principe repose sur la méthode gravimétrique qui consiste à peser l'eau pure délivrée par la verrerie à vérifier et de relier cette masse au volume en tenant compte de la masse volumique relative à la température de l'eau déterminée à l'aide d'un thermomètre.

- Matériels et réactifs :
 - Thermomètre
 - Balance
 - Etuve
 - Pipettes/burettes
 - Acétone
- Protocole :
 - ❖ Rincer la Pipette/burette plusieurs fois avant son utilisation avec de l'eau distillée.
 - ❖ Effectuer la tare de la balance avec la fiole qui recueillera le liquide mesuré et noter la masse I_E
 - ❖ A l'aide de la propipette, remplir par aspiration à quelque millimètre au-dessus du trait de jauge avec de l'eau distillée.
 - ❖ Mesurer à l'aide du thermomètre la température de l'eau.
 - ❖ Peser et noter la masse I_L .

3.2. Réalisation des mesures :

La confirmation des instruments de type Ex est réalisée sur 3 pipettes et 2 burettes :

Exemple de réalisation des mesures pour les pipettes :

Tableau VIII : Pipette 1 :

	I_E	I_L	V_{20}	\bar{V}	V_n
Essaie 1	13.73	18.67	4.96	4.959	5 ml
Essaie 2	13.73	18.667	4.954		
Essaie 3	13.72	18.66	4.963		

Tableau IX : Burette 1 :

	I_E	I_L	V₂₀	\bar{V}	V_n
Essaie 1	41.29	66.18	24.975	24.965	25 ml
Essaie 2	41.28	66.165	24.957		
Essaie 3	41.28	66.16	24.963		

3.3. Calcul de l'erreur :

Tableau X: Erreur sur le volume, pipettes et burettes :

	\bar{V}	V_n	E
Pipette 1	4.959 ml	5 ml	0.041
Pipette 2	4.948 ml	5 ml	0.052
Pipette 3	24.935	25 ml	0.065
Burette 1	24.965ml	25 ml	0.035
Burette 2	24.967 ml	25 ml	0.033

3.4. Evaluation de l'incertitude :

Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions, donc les mêmes incertitudes de mesure la seule différence sera porter sur la lecture du ménisque.

3.5. Vérification :

Tableau XI : Evaluation des pipettes et burettes :

	E + U	EMT	Evaluation
Pipette 1	0.04102	0.03	Non conforme
Pipette 2	0.05202	0.03	Non conforme
Pipette 3	0.06509	0.06	Non conforme
Burette 1	0.03517	0.05	Conforme
Burette 2	0.03317	0.05	Conforme

Conclusion

Le stage est un parcours très sollicité, avant de commencer officiellement notre carrière professionnelle, du fait qu'il donne un aperçu sur la manière dont se déroule le travail pour éviter toute crainte ou ambiguïté sur la pratique de la professionnelle des futurs professionnels.

Mon stage était une occasion exceptionnelle qui m'a permis de comprendre :

- ✓ Le procédé du raffinage des huiles : d'olive, de tournesol, de grignon et de soja.
- ✓ Les techniques de la chimie analytique instrumentale et non instrumentale effectués au laboratoire de la SIOF.
- ✓ Compris parfaitement le travail de mon sujet sous le thème, **vérification des instruments volumétriques de dosage.**

Les résultats trouvés montrent que, la majorité des instruments du laboratoire ne respectent pas les spécifications fonctionnelles garanties par le fabricant. On doit s'arrêter d'utiliser ces instruments non conformes, pour que les résultats soient le plus exact possible.