



Licence Es-Sciences et Techniques (LST)

**TECHNIQUES D'ANALYSE CHIMIQUE ET
CONTROLE DE QUALITE
(TACCQ)**

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Application d'une méthode colorimétrique pour le dosage du
phosphore dans l'huile alimentaire**

Présenté par :

◆ Mlle Chaimae MOUFAKKIR

Encadré par :

◆ Pr N. IDRISSI KANDRI (FST)

◆ Mme F. BOUSSELLAMI (SIOF)

Soutenu Le 14 Juin 2014 devant le jury composé de:

- Pr. N. IDRISSI KANDRI

- Pr. A. BOUKIR

- Pr. A. ZEROUALE

Stage effectué à SIOF

Année Universitaire 2013 / 2014

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur KHALIL LAHBABI président directeur général de la société industrielle oléicole de Fès qui m'a offert l'opportunité d'effectuer un stage au sein de la Société SIOF.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de la société SIOF pour leur accueil, leur disponibilité et leur bonne humeur permanente, et tout particulièrement Madame FATIHA BOUSSELAMI responsable du laboratoire pour ses conseils et orientations constructifs.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Monsieur le professeur N.IDRISSI KANDRI pour ses conseils efficaces et sa disponibilité. Sa grande expérience, sa gentillesse et ses grandes qualités scientifiques et humaines qui ont constitué un support permanent à ma réflexion.

J'ai le plaisir d'exprimer mes profonds remerciements à Monsieur le Pr A.BOUKIR et Monsieur le Pr A.ZEROUALE qui ont accepté de juger et évaluer mon travail. Ainsi tout le corps enseignant en particulier les professeurs du département de chimie de m'avoir fourni la formation nécessaire pour la vie professionnelle.

Sommaire

Introduction.....	1
Présentation de la société SIOF.....	2
PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre1 : Les huiles alimentaires	4
1- Description.....	4
2- La composition des huiles végétales.....	5
3- L'huile de soja.....	8

Chapitre 2 : Procédé de raffinage de l'huile de soja	10
1- Qu'est ce qu'un raffinage ?.....	10
2- Différentes étapes du raffinage	10
2-1 Démucilagination.....	12
2-2 Neutralisation.....	12
2-3 Lavage.....	13
2-4 Séchage.....	13
2-5 Décoloration.....	13
2-6 Filtration.....	13
2-7 Désodorisation.....	14
2-8 Fortification.....	14
Chapitre 3 : Les phospholipides	15
1- Description.....	15
2- Les inconvénients des phospholipides.....	16
Chapitre 4: Colorimétrie : méthode de choix pour le dosage du phosphore	18
1- Spectrophotométrie.....	18
2- La loi de Beer-Lambert.....	19
3- Conditions générales de réalisation.....	19
4- Réalisation d'une gamme d'étalonnage.....	20
5- Lecture des résultats.....	20
6- Comment choisir la longueur d'onde.....	20
PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE	
Chapitre 1 : Suivi du contrôle des huiles	21
1- Contrôle d'acidité.....	21
2- Taux de savon.....	21
3- Analyse de la pâte de neutralisation	21
4- Dureté de l'eau.....	21

5- Humidité de l'huile.....	22
6- Excès de soude.....	22
7- Transmission.....	22
8- Dosage du phosphore.....	22

Chapitre 2 : Application d'une méthode colorimétrique pour le dosage du phosphore dans l'huile alimentaire23

1- Référence	23
2- Domaine d'application.....	23
3- Principe.....	23
4- Réactifs.....	22
5- Modes opératoires.....	24
6- Calcination de l'échantillon d'huile.....	25
7- Calcul et expression des résultats.....	26

Conclusion	32
------------------	----

Liste des tableaux

Tableau1 : Température critique de quelques huiles.....	4
Tableau2 : la composition de différents types d'huiles.....	7
Tableau3 : la composition de l'huile de soja.....	9
Tableau4 : Mesure des absorbances et des concentrations des solutions étalons pour l'huile raffinée.....	27
Tableau5 : Coefficient d'étalonnage pour les solutions de la série mesurée (huile raffinée).....	28
Tableau6 : Résultat d'analyses effectuées sur un échantillon d'huile raffinée ..	29
Tableau7 : Mesure des absorbance et des concentrations des solutions étalons pour l'huile brute.....	30

Tableau8 : Coefficient d'étalonnage pour les solutions de la série mesurée
(huile brute).....31

Tableau9 : Résultat d'analyses effectuées sur un échantillon d'huile brute31

Liste des figures

Figure1 : Plante de soja8

Figure 2 : Graines de soja.....8

Figure3 : Les étapes du procédé de raffinage.....11

Figure 4 : schéma du phospholipide.....15

Figure5 : schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono
faisceau18

Figure 6 : courbe d'étalonnage pour l'huile raffinée.....27

Figure 7 : courbe d'étalonnage pour l'huile brute29

Introduction

Un plat de qualité signifie ingrédients de qualité, c'est pour cela il faudrait veiller à ce que tout ses éléments répondent aux critères et aux normes de qualité exigés par le consommateur.

L'huile alimentaire, considérée comme élément principal pour la réussite d'une bonne recette doit être à son tour de bonne qualité et donc il faudrait faire le maximum lors des différentes étapes de son raffinage afin d'obtenir un bon produit fini.

Les phospholipides, étant les principaux composants nocifs pour la qualité des huiles, doivent faire l'objet d'un travail rigoureux dans le but d'obtenir un raffinage souhaité.

Ce manuscrit porte sur trois parties, la première est une partie bibliographique qui donne un aperçu sur les huiles végétales et leur composition, sur l'huile de soja et le procédé de son raffinage et sur les phospholipides et le dosage colorimétrique, la deuxième est une partie expérimentale qui consiste à étudier la possibilité de la mise en place d'une analyse de point de détermination de la teneur en phosphore dans l'huile et la troisième partie décrit les résultats obtenus ainsi que les interprétations.

Présentation de la société SIOF

La Société Industrielle Oléicole de Fès «SIOF» est une société anonyme à vocation agro-alimentaire plus exactement dans le domaine de l'extraction, raffinage, conditionnement

des huiles alimentaires et conserve des olives. Elle dispose de trois sites industriels : à la zone industrielle Sidi Brahim, dokkarat et une ferme dans les régions de Taoujtate.

La SIOF produit une large gamme d'huiles qui lui permet de toucher une large partie de consommateurs, elle assure le raffinage de quatre produits :

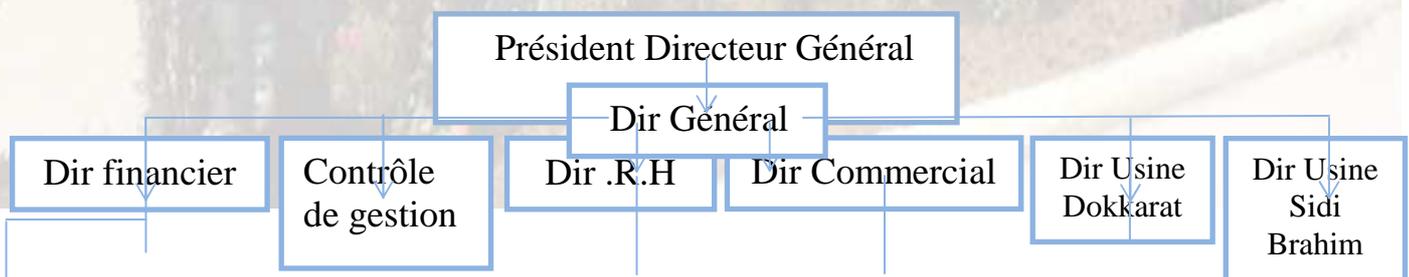
- « SIOF » huile de table raffinée à base de soja.
- « Moulay Idriss » huile d'olive vierge courante.
- « Andaloussia » huile de grignons raffinée.
- « Frior » huile de friture, 100% tournesol.

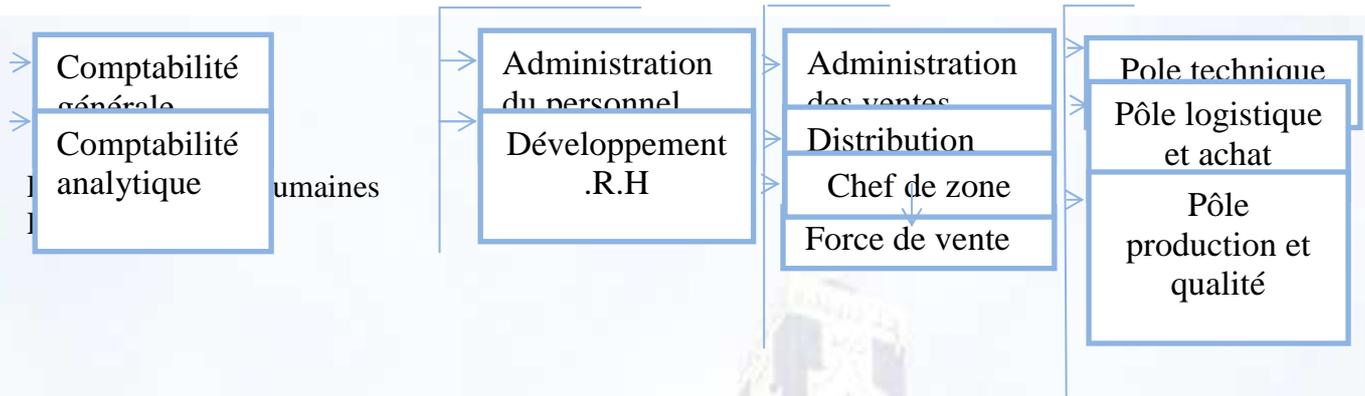
Cependant elle subit une forte concurrence de la part de certaines sociétés oléicoles comme LESIEUR CRISTAL « Première sur les marchés des huileries au Maroc ».

La société industrielle oléicole de Fès (SIOF) est créée en 1961 sous forme de SARL entant qu'huilerie, extraction d'huile de grignon et conserverie d'olives.

Depuis, la société n'a pas cessé de se développer suivant une chronologie. En 1966 la société a opté pour l'installation d'une raffinerie d'huile alimentaire, et ce n'est qu'en 1972 que la fabrication d'emballage en plastique et le conditionnement des produits a commencé à être une profession au sein de l'usine, 1978 était une année décisive et remarquable car tout le Maroc commence à consommer SIOF vu que sa commercialisation s'étend sur tout le royaume, quelques années plus tard en 1980 un saut vers la modernisation de l'outil de production. 5ans dans la même démarche SIOF reconnait le grand succès et se transforme en SA avec un capital de 30 millions de dirham en 1985, En 2003 la société installe 2 machines de soufflages pour la fabrication des bouteilles en PET.

Organigramme





Chapitre 1 : Les huiles alimentaires

1- Description:

Une huile alimentaire est une huile comestible, fluide à la température de 15 °C, produite par le secteur agroalimentaire quand elle est destinée à la commercialisation, elle est constituée à 100 % de lipides (environ 99 % de triglycérides, le reste étant composé principalement de lécithines et de vitamine E), elle est très calorique et ne contient pas d'eau.

Pour chaque huile, il existe une température critique ou point de fumage qu'il ne faut pas atteindre ou dépasser (tableau1). Quand l'huile atteint la température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. C'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est basse (160°C) sont déconseillées pour la cuisson. Il est préférable de jeter une huile qui a fumé, ou même moussé.

Tableau1 : Température critique de quelques huiles

<i>Origine</i>	Température critique en °C
<i>Arachide</i>	232 (raffiné), 160 (non-raffiné)
<i>Avocat</i>	271
<i>Carthame</i>	200
<i>Colza</i>	204 (raffiné), 177 (semi-raffiné), 107 (vierge)
<i>Olive</i>	242 (raffiné), 216 (vierge), 191 (vierge-extra)

<i>Tournesol</i>	232 (raffiné ou semi-raffiné), 107 (non-raffiné)
<i>Sésame</i>	232 (semi-raffiné), 177 (non-raffiné)
<i>Soja</i>	232 (raffiné), 177 (semi-raffiné), 160 (non-raffiné)
<i>Noix</i>	204 (semi-raffiné), 160 (non-raffiné)
<i>Palme</i>	240 à 260

Les huiles sont couramment utilisées en cuisine pour assaisonner les salades, comme corps gras de cuisson et friture. Dans l'industrie, elles sont largement utilisées pour les mêmes usages, mais en quantités beaucoup plus importantes.

En termes de richesse alimentaire, les huiles s'étagent dans un ordre décroissant : Carthame, Pavot, Noix, Pépin de raisin, Soja, Germe de blé, Tournesol, Sésame.

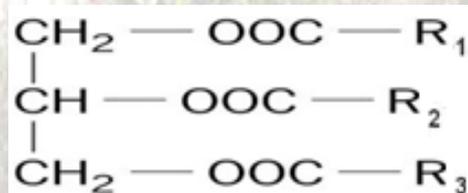
2-La composition des huiles végétales :

L'huile est principalement composée de triesters d'acides gras, les triglycérides, ainsi que d'acides gras libres

- Triglycérides (3 acides gras sont fixés à une molécule de glycérine) ;
- Acides gras libres (1 à 10% pour les huiles non raffinées) ;
- Insaponifiables (0,2 à 10% suivant les huiles).

2.1 Les triglycérides :

Un triglycéride est composé de 3 acides gras fixés sur une molécule de glycérol (glycérine). Les acides gras sont composés d'une chaîne d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons simples ou doubles. Sur ces atomes de carbone sont fixés des atomes d'hydrogène et d'oxygène selon la formule générale des lipides simples $C_nH_{2n}O_2$ (où le nombre n varie de 4 à 26).



Le niveau d'insaturation d'une huile est en fonction du nombre de liaisons carbone doubles C=C, on distingue :

➤ **Les acides gras saturés:** Un acide gras est saturé quand il ne possède pas de double liaison (il s'agit généralement d'une graisse à température ambiante (graisse de palme, margarine...)).

➤ **Les acides gras mono-insaturés :** Un acide gras est mono-insaturé quand il contient une double liaison.

L'acide gras mono-insaturé le plus fréquent est l'acide oléique, Il se trouve dans tous les corps gras selon des proportions qui varient. L'huile d'olive contient une proportion importante de cet acide gras qui diminue le cholestérol total.

➤ **Les acides gras polyinsaturés essentiels :** Quand un acide gras contient plusieurs liaisons carbones doubles, il s'agit alors d'un « acide gras polyinsaturé».

L'organisme humain ne peut pas synthétiser (produire) les deux acides gras polyinsaturés suivants :

- l'acide linoléique : (C18 :2, oméga 6)

- l'acide alpha linoléique: (C18:3, oméga3).

C'est pourquoi ils sont appelés acides Gras essentiels. Ils doivent être apportés quotidiennement par l'alimentation et jouent un rôle essentiel pour notre santé.

A partir de ces deux éléments de base, l'organisme fabrique d'autres acides gras polyinsaturés.

2.2 Les acides gras libres :

Les acides gras libres ne sont pas fixés à une molécule de glycérol et sont des lipides peu assimilables par l'homme. La teneur d'une huile en acide gras libre s'exprime à partir de l'acidité oléique. Le raffinage permet notamment de retirer ces acides gras libres.

2.3 Les insaponifiables :

Les insaponifiables correspondent à la fraction d'une huile qui ne peut pas être transformée en savon. Ils sont principalement composés suivant les huiles de : vitamines (A, D et E), différents stérols, cires...).

Tableau2 : la composition de différents types d'huiles

Origine huile	AG saturés	AG mono-insaturés	AG poly-insaturées	% omega6	% oméga3
Colza	7	61	29	20	9
Carthame	8	13	79	78,5	0,5
Noix	8,5	22,5	69	55,1	12,9
Lin	10	20	70	15	55
Pépin de raisin	11	18,5	70,5	70	0,5
Tournesol	12,5	20	67,5	67	0,5
Soja	15	23	57	50	7
Olive	15	76	9	8,3	0,7
Germes de blé	20	19	61	56	5
Arachide	24,5	50	25,5	25	0,5
Palme	51,5	38	10,5	10	0,5
Noix de coco	91,5	6,5	2,01	2	0,01

❖ **Caractéristiques des huiles végétales :**

Certaines huiles végétales regroupent des propriétés intéressantes à maints égards :

- elles sont protecteurs contre la maladie cardiovasculaire (l'huile de colza et l'huile d'argan);
- Elle renforce le système immunitaire et prévient l'hépatite et le rhumatisme (l'huile de carthame) ;
- Combatte le cholestérol (l'huile d'olive) ;

- Régule la digestion, les troubles hormonaux et les troubles dermatologiques (l'huile de lin) ;
- Hydrate la peau (l'huile de tournesol) ;
- S'utilise comme huile de prévention contre le vieillissement (l'huile de pépin de raisin).

3- L'huile de soja :

3-1 Définition :

L'huile de soja est une huile végétale extraite des graines de soja, utilisée dans l'alimentation, elle est jaunâtre, légère et onctueuse. Cette huile est facilement absorbée, elle n'est pas recommandée pour la friture cependant peut être utilisée pour une cuisson normale, sans la faire fumer.

3-2 Le soja :



Figure 1 : Plante de soja

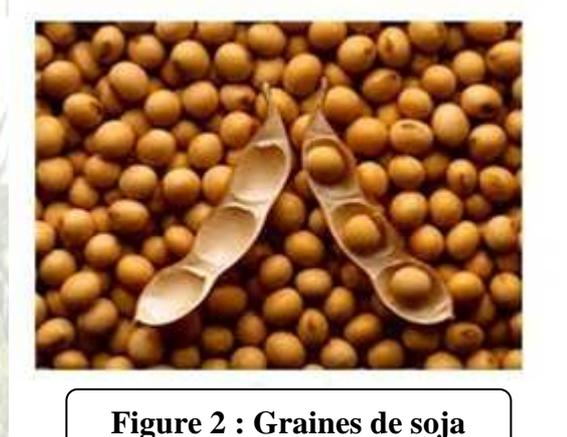


Figure 2 : Graines de soja

Le soja est une plante grimpante originaire d'Asie cultivée pour ses graines oléagineuses, elle renferme une grande quantité de protéines et constitue l'un des aliments naturels riches en glucides, potassium, calcium, magnésium et vitamines.

La plante est annuelle, herbacée, dressée, et peut atteindre une hauteur de 1,5 m. La gousse est droite ou légèrement courbée, d'une longueur de deux à sept cm. Elle est formée par les deux moitiés du carpelle, soudées le long de leurs bords dorsal et ventral (figure1).

Les graines de soja sont riches en lipides, et sont orientées vers la production d'huile de soja (figure 2).

3-3 L'huile de soja : Composition et valeur nutritionnelle :

L'huile de soja contient de l'acide oléique (23 %), de l'acide linoléique (51 %), et de l'acide alpha-linolénique (8 %) (tableau3). C'est une source naturelle importante d'acides gras insaturés des familles à des oméga-6 et des oméga-3.

L'huile de soja est riche en lécithine et en vitamines A, D et E. elle aide à lutter contre l'artériosclérose, le cholestérol et le diabète, contre l'hypertension et les troubles cardiovasculaires et cérébraux. Elle peut être aussi utilisée en cosmétique pour ses vertus hydratantes et adoucissantes.

Tableau3 : la composition de l'huile de soja

<i>Composé</i>	Famille d'acide gras	Teneur pour 100g
<i>Vitamine K</i>		183,9 µg
<i>Vitamine E</i>		8,18 mg
<i>Total acides gras saturés</i>		15,65 g
<i>Total acides gras poly-insaturés</i>		57,74 g
<i>Total acides gras mono-insaturés</i>		22,783 g
<i>Acides gras trans</i>		1,8 g
<i>Acide érucastique (mono-insaturé)</i>	ω-9	0,233 g
<i>Acide stéarique (saturé)</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4,435 g
<i>Acide palmitique (saturé)</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	10,455 g
<i>Acide oléique (mono-insaturé)</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (ω-9)	22,55 g
<i>Acide linoléique (poly-insaturé)</i>	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (ω-6)	50,952 g
<i>Acide alpha-linolénique (poly-insaturé)</i>	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (ω-3)	6,789 g

3.4 L'altération de l'huile de soja :

L'huile de soja est affectée par deux types d'altération : la dénaturation thermique et l'oxydation d'où les facteurs qui influencent l'oxydation sont :

- Catalyseurs de l'oxydation : Atmosphère, lumière, chaleur, Pigments, eau dont la teneur en humidité des huiles brutes ne devrait pas dépasser 0,2 % et les enzymes initialement présentes à la surface des graines, ces enzymes passent dans l'huile brute au cours des opérations de pression et d'extraction.
- Degré d'insaturation : Plus la teneur en doubles liaisons est élevée, plus la vitesse de dégradation des acides gras est importante.

Chapitre 2 : Procédé de raffinage de l'huile de soja

La graine de soja est consommée après transformation en huile brute suivi d'un raffinage chimique.

L'obtention de l'huile brute se fait par trituration d'où le traitement des graines de soja qui sont dites pauvres en huile (15 - 20 %), est constitué de : Nettoyage, séchage, maturation, décorticage, aplatissage, extraction et séchage.

En effet, les huiles contiennent de nombreux composés : certains sont très utiles (vitamines, insaponifiables, ...), d'autres sont nuisibles à leur qualité (gommes, acides gras libres, pigments, agents odorants, ...), chose qui pose le raffinage comme étape clef pour garantir une huile salubre.

1-Qu'est-ce qu'un raffinage ?

Le raffinage est un ensemble des opérations qui servent à transformer l'huile brute en un produit comestible en éliminant les impuretés qui le rendent impropres à la consommation en l'état.

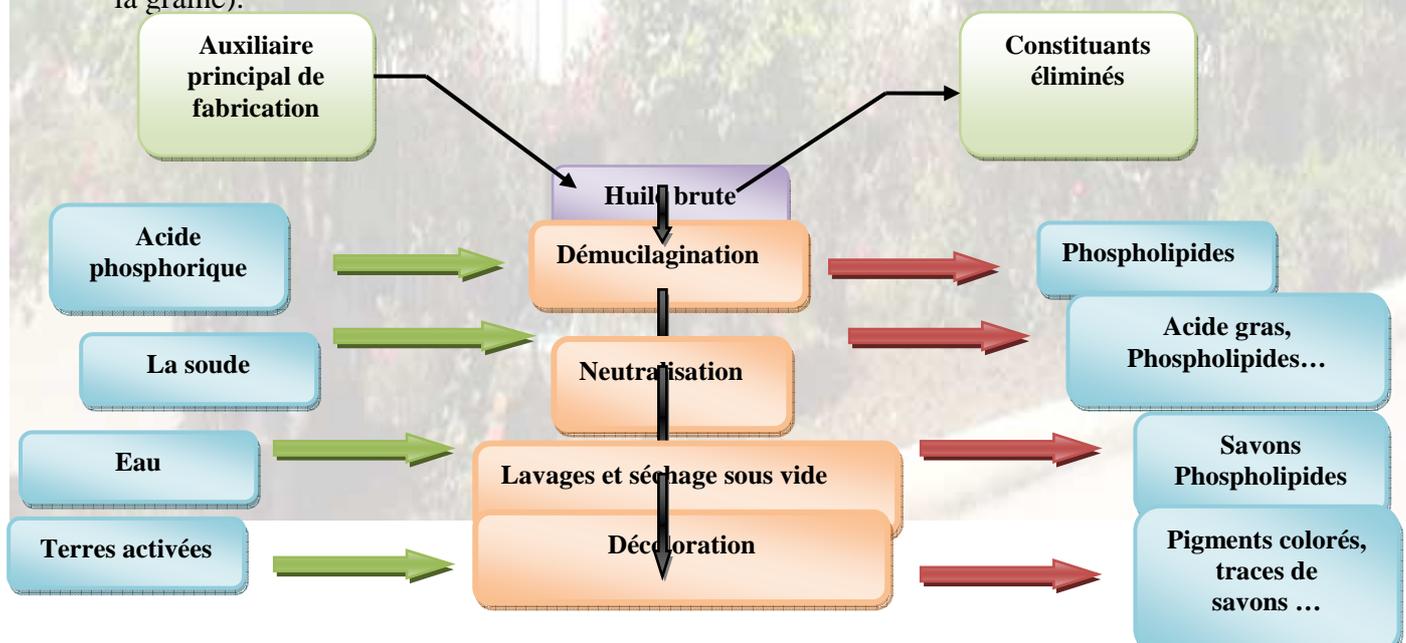
Le raffinage consiste donc à éliminer au mieux les composés nuisibles afin d'obtenir une huile aux qualités organoleptiques et chimiques satisfaisantes et garantir au consommateur un produit d'aspect engageant, neutre de goût, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ses substances toxiques ou nocives.

2-Différentes étapes du raffinage :

Le raffinage de l'huile de soja se fait généralement suivant cinq étapes essentielles (figure3) à savoir, la démucilagination ou dégommage, la neutralisation des acides gras, la décoloration, la filtration, la désodorisation et la fortification qui se fait éventuellement selon le besoin d'application.

2-1Démucilagination :

C'est la première étape du procédé de raffinage qui a pour but de débarrasser les huiles brutes des mucilages (ensemble de phospholipides et de gommes provenant des enveloppes de la graine).



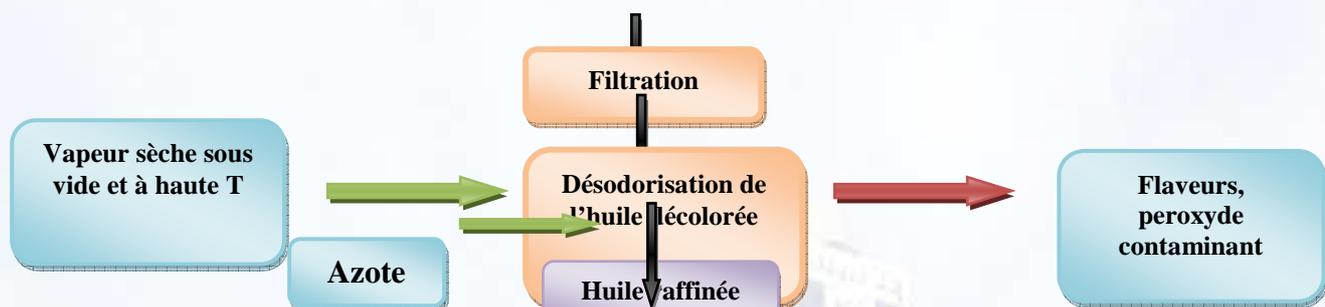


Figure 3 : Les étapes du procédé de raffinage

La démulcination s'effectue comme suit :

L'huile brute venant du bac de stockage est chauffée au moyen d'un échangeur thermique à plaques avant d'arriver à la cuve de lancement.

L'huile est ensuite filtrée dans deux filtres à double corps afin de la débarrasser des impuretés solides qu'elle peut contenir. Après, l'huile est chauffée à 90°C dans un échangeur thermique à spiral. Ensuite, l'opération se produit par injection de l'acide phosphorique par une pompe doseuse, l'huile et l'acide alors passe dans un premier mélangeur, puis dans un bac de contact et y restent pendant 20 min.

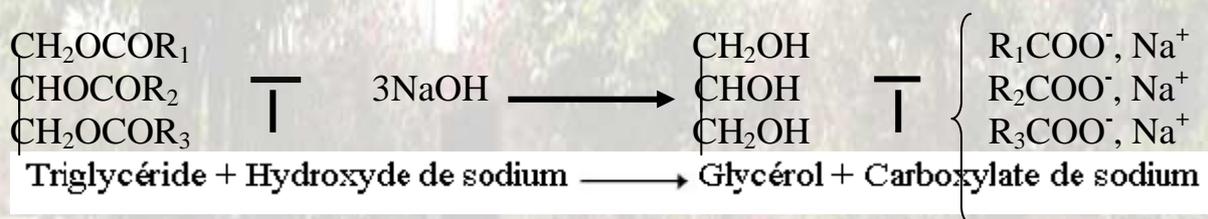
2-2 Neutralisation :

Cette étape consiste à neutraliser les acides gras libres, composés susceptibles d'accélérer l'oxydation des huiles. Elle se fait à l'aide de soude et est suivie d'un lavage à l'eau et d'un séchage.

La réaction de saponification est la suivante :



C'est une réaction équilibrée, ainsi pour déplacer l'équilibre vers la formation du savon, on ajoute une quantité bien déterminée de soude (suivant l'huile), et qui si elle est mal dosée peut donner la saponification des triglycérides dite saponification parasite :



La neutralisation à la soude produit des pâtes de neutralisation, et qui contient aussi les savons de mucilages produits par l'opération de démulcination.

2-3 Lavage :

Le lavage permet d'éliminer la soude en excès, le savon restant dans l'huile sortante du séparateur ainsi que les dernières traces de métaux de phospholipides et autres impuretés. L'huile neutralisée reçoit de l'eau chaude et de l'acide citrique avant de passer dans un séparateur qui assure la séparation.

2-4 Séchage :

L'objectif de cette étape est de débarrasser l'huile des traces d'eau qu'elle contient avant l'opération de décoloration car l'humidité peut provoquer un colmatage des filtres.

Après le lavage l'huile est pulvérisée dans une tour verticale maintenue sous vide (60mmHg) appelée sécheur, l'évaporation s'effectue ainsi à une température inférieure à celle de l'évaporation normale.

2-5 Décoloration :

Le but de cette opération est d'éliminer les pigments colorés (chlorophylle, B-carotène...) que l'huile contient encore et que la neutralisation n'a que partiellement détruit car ces pigments sont sensibles à la chaleur et l'oxydation.

Cette opération fait intervenir un phénomène physique : adsorption sur terres décolorantes.

A la sortie du sécheur, l'huile est séparée en 2 conduites :

- Une première conduisant 90% de l'huile vers un échangeur thermique puis vers le décolorateur à une T° de 90°C
- Une deuxième conduisant 10% vers une cuve munie d'un agitateur où l'huile sera mélangée avec la terre décolorante ensuite ce mélange rejoint le décolorateur. l'agitation se maintient pendant 20 min ce qui favorise le contact, un temps de contact suffisant pour que l'huile cède ses pigments.

2-6 Filtration :

L'objectif de cette opération est de débarrasser l'huile de la terre décolorante qu'elle contient en suspension.

L'huile après décoloration est envoyée vers un gros filtre à plaque poreuses (le diamètre des pores est inférieur à celui des particules de la terre) où il y aura une séparation liquide-solide.

On récupère à la fin de l'opération une huile décolorée d'une part, et d'autre part une terre usée. La filtration se poursuit dans les filtres à poches. Chacun de ces derniers contient 4

poches à toile pour s'assurer que l'huile ne contient plus de terre. Après la filtration, l'huile décolorée est envoyée vers un bac de stockage qui servira comme alimentation de l'opération de désodorisation.

2-7 Désodorisation :

La désodorisation est la dernière étape du raffinage, elle s'effectue sous vide à haute température et doit être menée avec un grand soin.

Cette opération a pour but d'éliminer les substances odorantes en premier lieu ainsi que toutes les impuretés ayant échappées lors des traitements précédents.

Après filtration l'huile passe à travers des échangeurs thermiques pour atteindre une température élevée au voisinage de 200°C avant d'arriver au désodoriseur au sein duquel s'effectue le processus de désodorisation. Le chauffage de l'huile s'y poursuit. De la vapeur d'eau bouillante est ensuite injectée dans l'huile chauffée. Lorsque la vapeur s'échappe hors de l'huile, elle entraîne avec elle un nombre de substances indésirables telles que : peroxydes, pesticides et autre matière polluantes et volatiles. L'huile est ensuite refroidie jusqu'à la température ambiante puis filtrée dans un filtre à plaques.

2-8 Fortification :

Pour répondre aux normes internationales, l'organisation mondiale de la santé a opté pour l'addition de l'étape de la fortification qui a pour but essentiel d'élever la teneur en principes nutritifs.

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.

Les vitamines A et D3 sont injectées à l'huile à l'aide d'une pompe doseuse (une quantité bien définie et précisée par la réglementation).

A la fin l'huile est stockée dans des citernes sous atmosphère azoté.

Chapitre 3 : Les phospholipides :

Lors du procédé de la production des huiles alimentaires, la démucilagination (étape essentielle pour éliminer les phospholipides provenant des enveloppes de la graine) se fait par l'ajout de l'acide phosphorique, elle doit être effectuée avec le plus grand soin de façon à hydrater la presque totalité des phospholipides.

1-Description :

Les phospholipides (ou phosphoglycérolipides) ressemblent aux triglycérides. Ils sont formés d'un glycérol lié à deux acides gras et à un groupement phosphate.

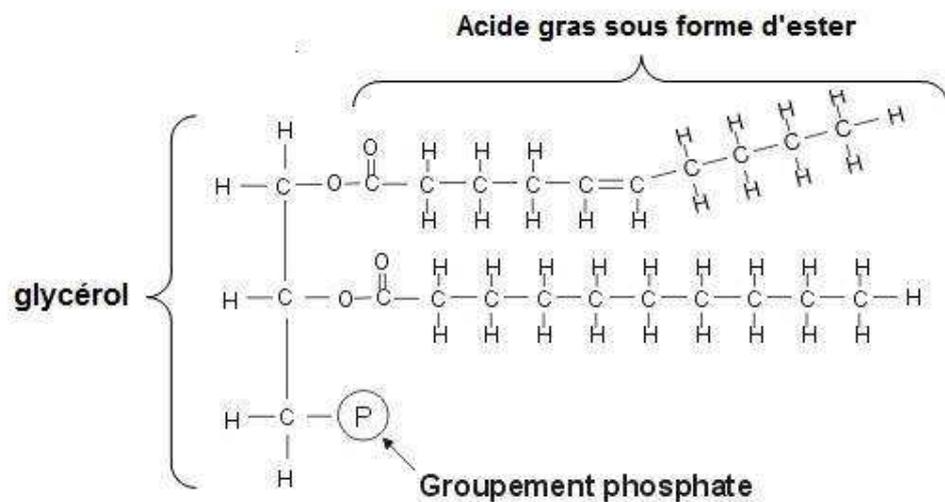


Figure 4 : Schéma du phospholipide

Les phospholipides diffèrent les uns des autres par la sorte d'acides gras rattachés au glycérol. Généralement, un des deux acides gras est saturé et l'autre ne l'est pas. Ils diffèrent aussi par différents groupements chimiques qui peuvent se rattacher au groupement phosphate.

Les phospholipides sont des lipides amphiphiles ce qui signifie qu'un côté est hydrophile (la portion glycérol phosphate) alors que l'autre côté est hydrophobe (les acides gras). Ainsi, si on les place dans l'eau, les phospholipides vont s'organiser de telle manière que seule la zone hydrophile sera en contact avec l'eau.

Les phospholipides peuvent représenter 2 % de l'huile de soja, les teneurs de l'huile brute en ces derniers dépendent du mode de trituration employé.

Ils se présentent dans l'huile sous forme:

- Hydratables: Ces formes contiennent un groupe fortement polaire, ce sont en particulier la phosphatidylcholine et la phosphatidyléthanolamine qui sont aisément éliminés;
- Non hydratables: Ce sont les sels de calcium et de magnésium des acides phosphatidiques et des phosphatidylinositols. Ces formes non hydratables peuvent réagir avec des acides forts en donnant des sels monovalents et des

acides, elles deviennent alors hydratables et forment des composés insolubles dans l'huile.

En outre, les phospholipides sont souvent liés à des métaux lourds comme le fer et le cuivre qui sont de puissants catalyseurs d'oxydation, surtout le cuivre qui présente une activité dix fois supérieure à celle du fer.

L'élimination parfaite des phospholipides se fait par un lavage acide de l'huile au cours d'un raffinage chimique qui est un procédé très importante pour obtenir une huile de bonne qualité.

2- les effets des phospholipides :

Les principaux inconvénients des phospholipides sont présentés comme suit :

❖ Sur le procédé :

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

❖ Sur la santé :

- Les phospholipides, grasse à la nature de ses acides gras, entraînent une inhibition de l'absorption intestinale du cholestérol chez l'homme ;
- Jouent un rôle dans la prévention du diabète ;
- Ils ont un effet protecteur sur la muqueuse gastro-intestinale ;
- Jouent un rôle dans la prévention des pathologies du foie.



Chapitre 4 : colorimétrie : méthode de choix pour le dosage du phosphore

Un dosage colorimétrique est un type de dosage possible lorsqu'une réaction chimique donne des produits colorés et si l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

1- Spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée par un spectrophotomètre à une longueur d'onde donnée.

Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par

l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

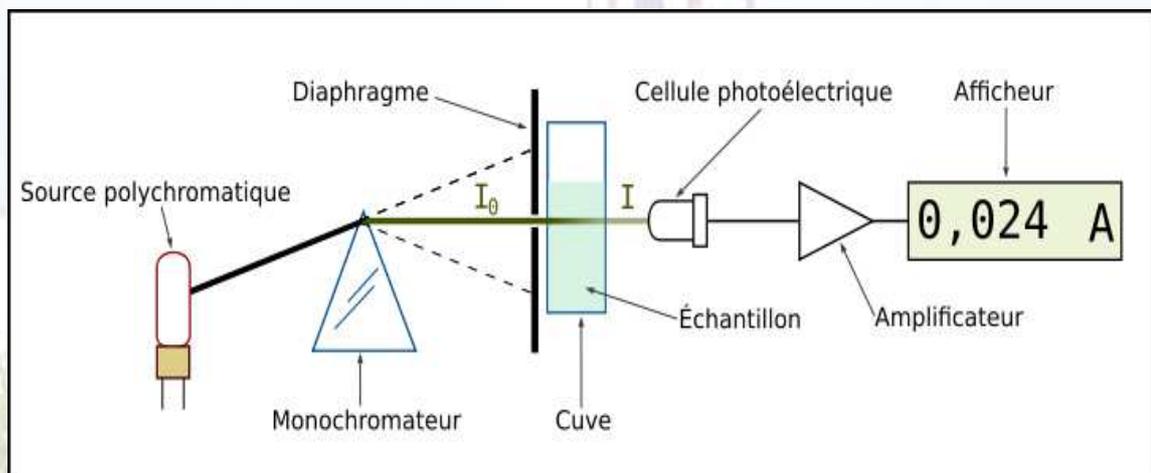


Figure 5 : schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau

2- La loi de Beer-Lambert :

La loi de B er-Lambert est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés des milieux qu'elle traverse. Elle établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. La loi de B er-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions : la lumière doit être monochromatique, la concentration des solutions doit être faible, les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

La loi de B er-Lambert s'exprime ainsi :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

- A : absorbance de la solution sans unité

- ϵ : coefficient d'extinction molaire en $L \times mol^{-1} \times cm^{-1}$
- l : longueur de cuve traversée par la lumière en cm
- C : concentration molaire en $mol \times L^{-1}$.

3- Conditions générales de réalisation :

Pour réaliser un dosage colorimétrique, certaines conditions doivent être remplies :

- ✚ la réaction doit donner une coloration ou une opacité proportionnelle à la concentration ;
- ✚ la coloration ou l'opacité doit être stable le temps de faire les mesures ;
- ✚ le composé à analyser doit être en très faible concentration (sinon diluer) ;
- ✚ une gamme d'étalonnage doit être réalisée dans les mêmes conditions physico-chimiques que les essais ;
- ✚ la longueur d'onde du spectrophotomètre doit être celle qui permet la plus forte absorbance possible.

4- Réalisation d'une gamme d'étalonnage :

Pour régler le spectrophotomètre, la réalisation d'une gamme d'étalonnage est indispensable. Cette gamme permet de déterminer une absorbance à une longueur d'onde donnée, pour un tube donné ou une cuve de spectrophotomètre de longueur donnée, pour une concentration en composé recherché. Il faut donc préparer une solution de l'élément à doser de faible concentration. Pour la réalisation de la gamme d'étalonnage et du dosage, le volume final de liquide dans chaque tube doit être identique. Or les volumes de réactifs doivent rester constants pour permettre la réaction, et les quantités (reliées aux concentrations) de composé à doser doivent varier dans chaque tube.

Un tube 0 ou blanc doit impérativement être réalisé pour annuler l'absorbance due aux réactifs eux-mêmes. Ce tube ne contient pas d'échantillon du composé à doser.

5- Lecture des résultats :

Après l'obtention des valeurs d'absorbance de la gamme d'étalonnage, on trace la courbe d'absorption en fonction des quantités (ou le plus souvent des concentrations) de composé.

Une droite doit passer par l'origine du repère et être proche de chaque point d'étalonnage si la gamme a été bien réalisée.

On reporte à cette droite la valeur d'absorbance de l'essai pour déterminer la quantité de composé présent. Pour remonter à la concentration en composé à analyser présent dans le milieu initial, on tient compte du volume de la prise d'essai et de la dilution éventuelle.

6- Comment choisir la longueur d'onde de travail ?

Pour une meilleure sensibilité, la longueur d'onde de travail correspond au maximum d'absorption.

Chapitre1 : Suivi du contrôle de la qualité des huiles

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.

Ces contrôles ont pour mission première de garantir la production et la Commercialisation selon des normes précises afin d'apporter des garanties en terme de qualité pour la santé humaine, en particulier pour les huiles à usage alimentaire.

1-Contrôle de l'acidité : L'acidité peut être défini comme étant le pourcentage d'acide gras exprimé conventionnellement en acide oléique présent dans 100g de matière grasse.

Le contrôle se fait par une réaction acido-basique avec un titrage par KOH en présence de phénolphtaléine.

2-Taux de savon : C'est la détermination de la quantité de savon contenu dans les huiles raffinées, pour savoir si on a une perte d'huile ou non. Il est effectué sur l'huile neutralisée, séchée et désodorisée.

Le contrôle se fait par addition d'acétone et d'un indicateur coloré puis titrage avec l'acide chlorhydrique.

3-Analyse de la pâte de neutralisation : Cette analyse permet de savoir s'il ya une perte d'huile dans la pâte de neutralisation.

Elle subit une décantation afin de récupérer les pertes d'huiles, suivi par une série de traitement en vue de la transformé en savon par la décomposition des acides gras libres.

4-Dureté de l'eau : La dureté totale d'une eau est la concentration en ions calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}) et bicarbonate (HCO_3^-) dans l'eau.

Une eau dure peut poser des problèmes d'entartage des appareils et des canalisations d'eau chaude. Il est possible de réduire la dureté de l'eau de chaudière en l'adoucissant par un système de résines échangeuses d'ions.

Le contrôle se fait par titrage avec une solution d'EDTA en présence d'une solution tampon et d'un indicateur coloré (noir d'eriochrome).

5-Humidité de l'huile : L'humidité est déterminée par la perte en poids pour un échantillon ayant séjourné un temps suffisant et à une température suffisante pour éliminer l'eau et les matières volatiles par vaporisation.

6-Excès de soude : Le but de ce contrôle est d'évaluer l'efficacité de l'opération de neutralisation, car cet excès doit être contrôlé pour qu'il n'y ait pas de perte dans l'huile neutralisée. Il se fait par titrage avec HCl en présence de phénophtaléine.

7- Transmission : C'est un test qui est effectué sur les huiles désodorisés et qui définit le pourcentage de la coloration par rapport à l'eau distillée.

Le principe du test vise à mesurer la transmission dans un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 420 nm en prenant l'eau comme référence.

Le but de ce contrôle est de s'assurer que la couleur de l'huile répond aux normes imposées.

8-Dosage du phosphore : Cette analyse permet la détermination de la quantité de phosphore dans les huiles qu'on rencontre souvent sous forme de phospholipides. La matière première est détruite par minéralisation en présence de l'oxyde de magnésium.

L'analyse se fait dans l'ordre suivant :

- On pèse une masse d'huile séchée ou désodorisée dans un creuset en silice, on ajoute une pincée d'oxyde de magnésium, on minéralise sur une flamme jusqu'à calcination totale puis on le met dans un four à moufle à 700°C.
- Après avoir sorti le creuset du four, on laisse refroidir et on dissout les obtenus dans l'acide nitrique à 10%, on filtre le mélange et on le transvase dans une fiole de 100 ml et on complète avec l'eau distillé jusqu'à trait de jauge.
- On prélève 10 ml du contenu dans la fiole, on ajoute 10 ml de la solution C (nitro-vanado-molybdique) puis on homogénéise l'échantillon et on introduit le blanc contenant l'eau distillée et la solution C et la cuve contenant notre solution à analyser dans un spectrophotomètre qui nous donne automatiquement la teneur en phosphore à une longueur d'onde de 420 nm.

Chapitre 2 : Application d'une méthode colorimétrique pour le dosage du phosphore dans l'huile alimentaire à SIOF

1-Référence :

Norme : NM ISO 10540-1

2-Domaine d'application :

Cette méthode sert à déterminer le phosphore dans les corps gras d'origine animale et végétale.

3-Principe :

Carbonisation de la prise d'essai en présence de l'hydroxycarbonate de Mg, puis réduite en cendres. Les cendres sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique dilué, puis détermination du phosphore par la méthode de molybdène.

4-Réactifs :

- Hydroxycarbonate de magnésium $[(MgCO_3)_n \cdot Mg(OH)_2] \cdot H_2O$ ou $5 H_2O$ ayant une teneur en MgO comprise entre 40 et 46% (en masse).
- Acide chlorhydrique $[HCl] = 2 \text{ mol/l}$.
- Solution hydroxyde de sodium $[NaOH] = 5 \text{ mol/l}$.
- Solution réductrice : 0.5g de sulfate de ρ -méthylaminophénol $[(HOC_6NHCH_3)_2 \cdot H_2SO_4]$, 2.5g de sulfite de sodium heptahydraté $(Na_2SO_3 \cdot H_2O)$ et 58.5g de métabisulfite de sodium $(Na_2S_2O_5)$.
- Réactif molybdique : Dissoudre 25g de l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ dans 250 ml de solution d'acide sulfurique [préparé en diluant 278 ml d'acide sulfurique concentré (18ml/l) avec de l'eau pour obtenir 1 litre] transvaser la solution dans une fiole jaugée, compléter à 1 litre. Conserver la solution dans un flacon brun.
- Solution d'acétate de sodium : Dissoudre 340g d'acétate de sodium trihydraté $(CH_3COONa \cdot 3H_2O)$ dans l'eau transvaser la solution dans une fiole jaugée, compléter à 1 litre. Conserver la solution dans un flacon brun.
- Solution étalon de phosphore (Solution 100 $\mu\text{g/ml}$) :

On pèse environ 440mg de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4), le dissoudre dans l'eau et le transvaser quantitativement dans une fiole jaugée, compléter à 1 litre et homogénéiser.

- Solution étalon (1) d'environ $10\mu\text{g/ml}$: A l'aide d'une pipette, introduire 25ml de la solution mère (solution de $100\mu\text{g/ml}$) dans une fiole jaugée de 250ml compléter au repère avec l'eau distillée. La concentration de cette solution est $0.1x P$ (concentration de la solution mère).
- Solution étalon (2) d'environ $50\mu\text{g/ml}$: A l'aide d'une pipette, introduire 50ml de la solution mère dans une fiole jaugée de 100 ml compléter au repère avec l'eau distillée La concentration de cette solution est $0.5x P$ (concentration de la solution mère).

5-Modes opératoires :

Pour les huiles raffinées, on applique le mode opératoire suivant :

- On pèse avec précision 12 mg d'oxyde de magnésium dans chacun d'une série de 7 tubes à essais puis on ajoute en ordre successif 0 blanc, 0.25 ml, 0.5 ml, 1 ml, 1.5 ml, 2 ml et de 2.5 ml de la solution étalon(1).
- On introduit dans chaque tube 2 ml d'acide chlorhydrique 2 mol/l et on attend jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- On prélève 0.5 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (5mol/l), on l'ajoute dans chaque tube et on homogénéise.
- On ajoute exactement 5 ml de la solution réductrice dans chaque tube et on homogénéise
- On met 2.5 ml en plus de réactif molybdique dans chaque tube et on homogénéise.
- Clore les tubes à essais et les laisser reposer 20 min à l'abri de la lumière
- On procède par remplissage des tubes à 15 ml avec une solution d'acétate de sodium et on homogénéise.
- Par rapport au blanc dans une cuve de 4 cm à 720nm, On mesure l'absorbance des solutions
- La vérification du blanc et la correction des valeurs de l'absorbance obtenues se fait par comparaison à ceux de l'eau distillée
- Calcul de coefficient d'étalonnage et l'équation de la droite de régression pour l'étalonnage.

Dans le cas des huiles brutes, on procède comme suit :

- On pèse 12 mg d'oxyde de magnésium dans chacun d'une série de 6 tubes à essais puis on ajoute respectivement 0 blanc, 0.5 ml, 0.8 ml, 1.2 ml, 1.6 ml, et de 2.0ml de solution étalon (2).
- On introduit dans chaque tube 2 ml d'acide chlorhydrique 2 mol/l et on attend jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Ajout de 0.6 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (5mol/l) dans chaque tube et homogénéiser.
- Avec justesse on additionne 5 ml de la solution réductrice dans chaque tube et on homogénéise.
- On ajoute exactement 2.5 ml de réactif molybdique dans chaque tube et on homogénéise
- boucler les tubes à essais et les laisser reposer 20 min à l'abri de la lumière.
- On remplit les tubes à 15 ml avec une solution d'acétate de sodium et on homogénéise
- Par rapport au blanc dans une cuve de 1 cm à 720nm, on mesure l'absorbance des solutions
- La vérification du blanc et la correction des valeurs de l'absorbance obtenues se fait par comparaison à ceux de l'eau distillée
- Calcul du coefficient d'étalonnage et l'équation de la droite de régression pour l'étalonnage

6- Calcination de l'échantillon d'huile :

- On pèse 12 mg d'oxyde de magnésium et on les verse délicatement dans un tube à essais et on pèse le tube à 0.1 mg près.
- A l'aide d'une pipette de pasteur on ajoute environ 0.2 g (10 à 15 gouttes) d'échantillon d'huile en veillant à faire tomber toute la matière de l'échantillon au fond du tube pour se mélanger à l'hydroxycarbonate de magnésium.
- On prépare un tube pour l'essai à blanc contenant uniquement de d'hydroxycarbonate de magnésium.

- On place les tubes à essais dans le four à moufle pendant 1 h à 2h à 350 °C jusqu'à carbonisation de l'échantillon donnant une masse noire sèche.
- On porte la température à 550 °C pendant 2 h environ jusqu'à obtention des cendres blanches.
- On retire les tubes à essais et on les laisse refroidir.
- On dissout le résidu de la calcination dans 2 ml d'acide chlorhydrique 2 mol/l en chauffant avec précaution jusqu'à ébullition du liquide.
- On laisse refroidir les tubes et on neutralise le contenu en ajoutant 0.6 ml de NaOH.
- On ajoute exactement 5 ml de solution réductrice et on homogénéise
- On additionne 2.5 ml de réactif molybdique et on mélange
- On ferme les tubes à essais et on les laisse reposer 20 min à l'abri de la lumière.
- Remplissage les tubes à essais au repère de 15 ml avec la solution d'acétate de sodium et on homogénéise.
- On mesure l'absorbance de la solution par rapport au blanc dans la cuve de 4 cm à 720nm.
- On porte sous contrôle à l'essai à blanc en mesurant toutes les solutions par rapport à l'eau distillée, puis on corrige toutes les mesures en fonction de la valeur du blanc.

7-Calcul et expression des résultats :

- **Calcul de la teneur en phosphore :**

En milieu aqueux KH_2PO_4 se dissocie selon l'équation :



1 mole de (KH_2PO_4) donne une mole du phosphore :

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = n_p$$

$$m_p = n_p \times M_p$$

$$P = \frac{m_p}{V}$$

$$P = \frac{m_s \times M_p}{V \times M_s}$$

$$P = \frac{440 \times 31.03}{1 \times 136.09}$$

$$P = 100.32 \mu\text{g/ml}$$

P : la teneur en phosphore de la solution mère en $\mu\text{g/ml}$.

ms : la masse de dihydrogénophosphate de potassium, en mg.

M_P : la masse molaire du phosphore, en g ($M_P = 31.03\text{g}$).

V : le volume de la solution dans la fiole en l ($V=1$).

M_s : la masse molaire du dihydrogénophosphate de potassium en g ($M_s = 136.09\text{g}$)

- **Courbes d'étalonnages :**

La courbe d'étalonnage (courbe linéaire) est tracée à partir des mesures des absorbances et des concentrations des solutions étalons.

❖ **Pour l'huile raffinée :**

Tableau4 : Mesure des absorbances et des concentrations des solutions étalons pour l'huile raffinée

<i>concentration ($\mu\text{g/ml}$)</i>	Absorbance
0	0
2,5	0,045
5	0,151
10	0,228
15	0,356
20	0,472
25	0,539

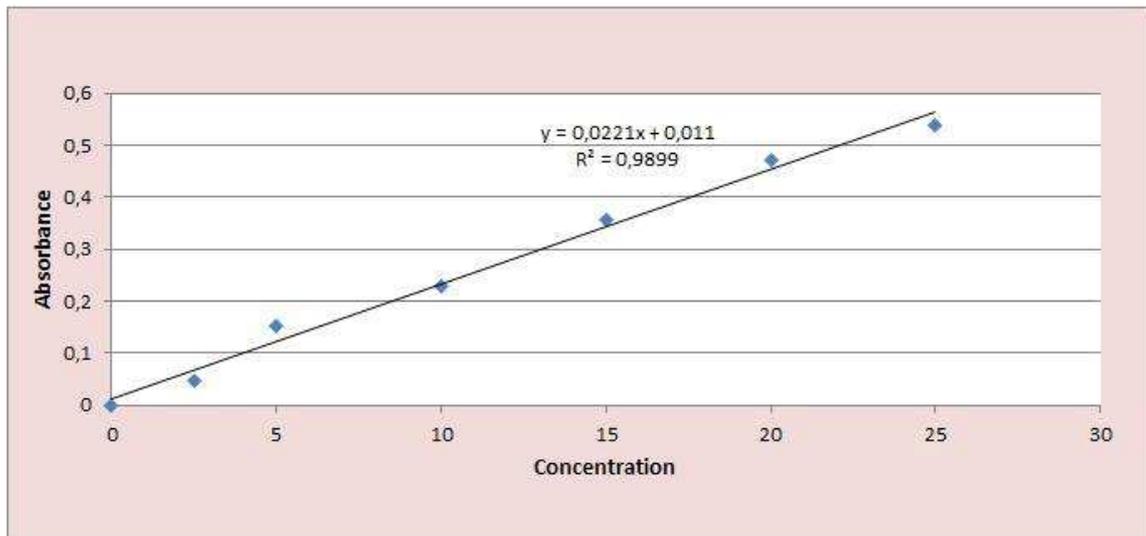


Figure 6 : courbe d'étalonnage pour l'huile raffinée

- **Calcul du coefficient d'étalonnage :**

Pour chaque solution « i » de la série mesurée, le coefficient d'étalonnage est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$f_i = \frac{V_i \times P_s}{A_i}$$

Avec

f_i : coefficient d'étalonnage pour la solution i de la série, en μg .

V_i : le volume de la solution étalon de phosphate dans la solution i en ml.

p_s : la teneur en phosphore de la solution de phosphate utilisée $\mu\text{g/ml}$.

A_i : l'absorbance mesurée pour la solution i.

Tableau5 : Coefficient d'étalonnage pour les solutions de la série mesurée

(huile raffinée)

f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6
557,33	332,18	440	422,69	425,08	465,30

- **Calcul de la teneur en phosphore :**

La teneur en phosphore est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$wp = \frac{f \times A}{m}$$

Avec :

Wp : la teneur en phosphore de l'échantillon en mg/kg

f: le coefficient d'étalonnage moyen calculé en μg

A : l'absorbance mesurée.

m : la masse de l'échantillon, en g.

Pour une prise d'essai (m= 0,2 g) d'huile de soja raffinée, l'absorbance mesurée par un spectrophotomètre UV- visible est : A= 0,002

Donc :

$$WP = \frac{440,43 \times 0,002}{0,2}$$

$$WP = 4,4 \text{ ppm}$$

Pour tester la répétabilité de la méthode, on a effectué plusieurs analyses pour le même échantillon d'huile raffinée, et les résultats obtenus sont présentés comme suit :

Tableau 6 : Résultat d'analyses effectuées sur un échantillon d'huile raffinée

Jour	26/05/2014	27/05/2014	28/05/2014	29/05/2014
Essai	Essai1	Essai 2	Essai3	Essai4
Acidité (en%)	0,062	0,062	0,062	0,062
Coloration (en%)	75	75	75%	75
Teneur en phosphore (en ppm)	4,4	4,01	4,9	4

❖ Pour l'huile brute :

Les résultats des absorbances des solutions étalons ainsi que l'absorbance de l'échantillon calciné sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau7 : Mesure des absorbance et des concentrations des solutions étalons pour l'huile brute

<i>concentration (µg/ml)</i>	Absorbance
0	0
25	0,209
40	0,345
60	0,499
80	0,677
100	0,803
18,12 (<i>Echantillon</i>)	0,153

La courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations des solutions étalons et de l'échantillon calciné.

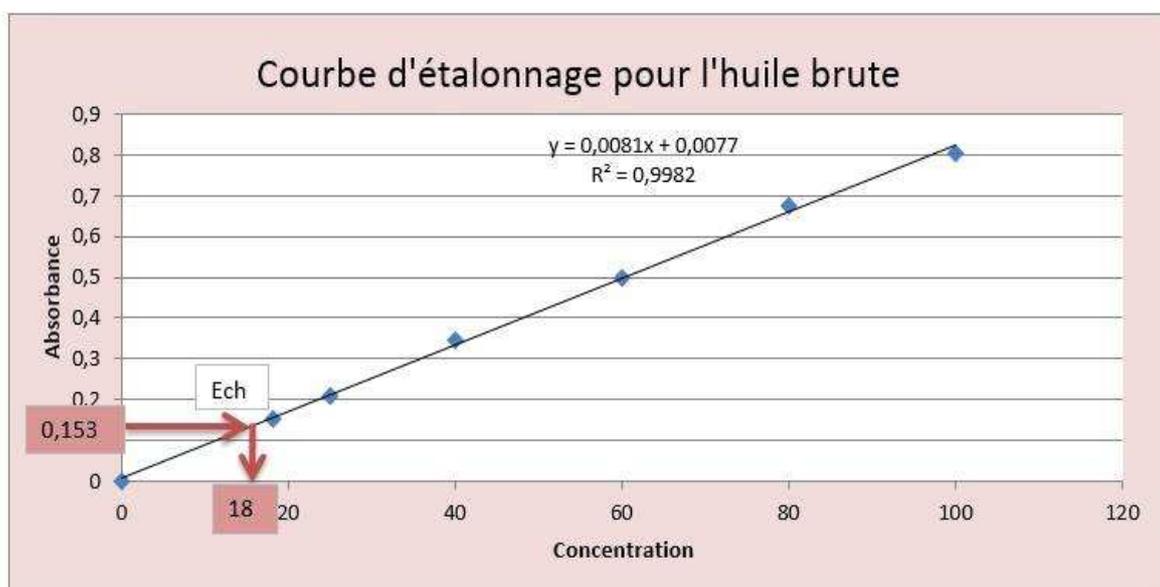


Figure 7 : courbe d'étalonnage pour l'huile brute

- Calcul du coefficient d'étalonnage :

Tableau8 : Coefficient d'étalonnage pour les solutions de la série mesurée (huile brute)

f1	f2	f3	f4	f5
240	232,62	241,25	237,09	249,84

- Calcul de la teneur en phosphore :

Pour tester la répétabilité de la méthode, on a effectué plusieurs analyses pour le même échantillon d'huile brute, et les résultats obtenus sont présentés comme suit :

Tableau9 : Résultat d'analyses effectuées sur un échantillon d'huile brute

Essai	Essai1	Essai2	Essai3
Teneur en phosphore (en ppm)	183,72	182,69	183,03

Interprétation :

D'après les résultats obtenus on constate que :

- ✓ la méthode est répétable, c'est-à-dire qu'elle représente l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais indépendants obtenus avec la même méthode, sur un même échantillon homogène, dans le même laboratoire, par le même opérateur utilisant le même matériel et dans un court intervalle de temps.
- ✓ La méthode de dosage du phosphore donne des résultats encourageants.
- ✓ Les tests de justesse ont donnés des résultats acceptables.
- ✓ L'analyse de l'huile brute a révélé que celle-ci contient un taux en phosphore de l'ordre de 183,14 ppm, Ce taux est acceptable et répond aux normes requises.

Conclusion

Le présent rapport a été l'objet d'une application d'une méthode de dosage colorimétrique du phosphore dans l'huile de soja.

Du fait de l'importance des analyses du phosphore au cours d'un raffinage chimique d'huile, il est d'une nécessité primordiale de poursuivre quotidiennement son analyse au sein du laboratoire et d'essayer de trouver une méthode meilleure de point de vue coût avec une durée d'exécution plus courte.

Pour ces raisons, on nous a confié ce travail afin d'essayer d'appliquer une méthode de molybdène.

Après plusieurs analyses, on peut dire que cette méthode est plus fiable et moins risquée vue que la calcination se passe dans le four à moufle au lieu d'utiliser un bec benzène en présence de l'hexane et d'autres produits inflammables.

Ce stage effectué au sein de la société SIOF nous a permis d'acquérir et d'approfondir les connaissances théoriques et pratiques dans le domaine des corps gras, mais aussi de connaître à l'échelle industrielle, les traitements obligatoires et indispensables que subissent les huiles avant leur consommation.