

3. Raffinage de l'huile

Selon le décret n° 73.139 sur les graisses et huiles comestibles, « le raffinage a pour but de maintenir ou d'améliorer les caractères organoleptiques et la stabilité des corps gras alimentaires ». Ce traitement comprend une série d'opérations ayant pour but d'éliminer les composés mineurs indésirables responsables des goûts et des odeurs spécifiques des huiles brutes et de leur mauvaise conservation. Il existe 2 grands types de raffinage :

- le raffinage chimique ;
- le raffinage physique.

3.1. Raffinage chimique

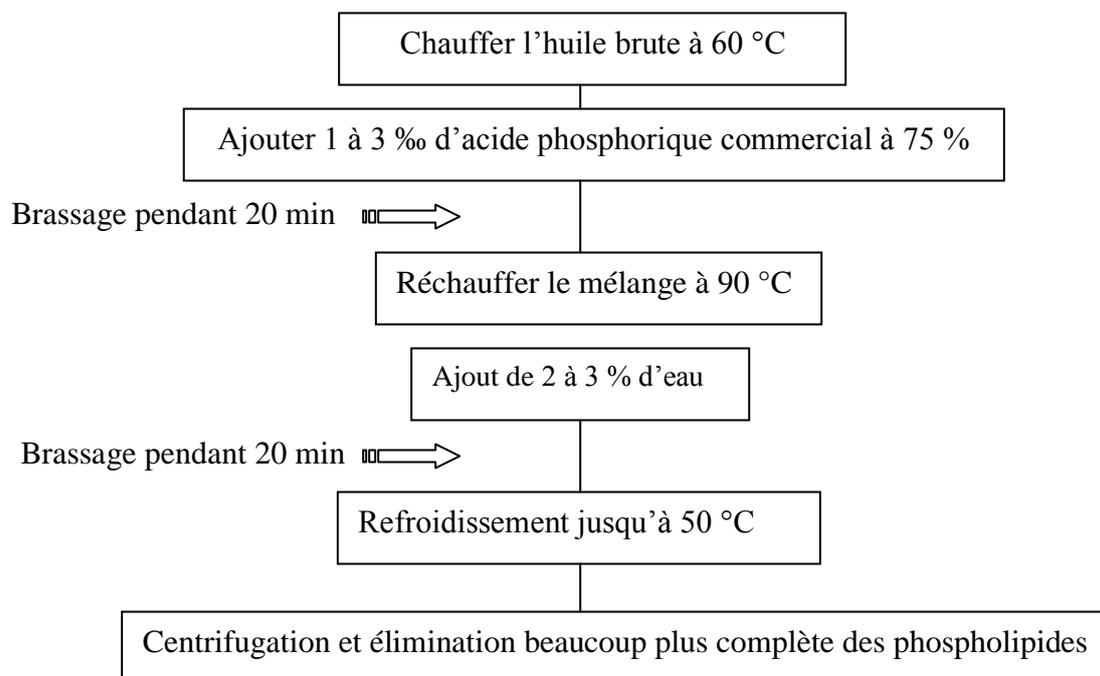
Les opérations du raffinage des huiles et des graisses sont les suivantes :

3.1.1. Démucilagination ou Dégommage

La démucilagination consiste à éliminer de l'huile brute les composés susceptibles de devenir insolubles par hydratation (phospholipides qui troublent l'huile et induisent des colorations lors de son chauffage, lipoprotéines, etc) ou d'être éliminés avec la phase aqueuse (hydrates de carbone) pour éviter des dépôts ultérieurs dans les bouteilles et la formation de mousse à la friture.

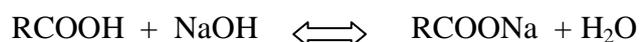
La démucilagination est effectuée par lavage de l'huile avec de l'eau légèrement acidulée ou additionnée de phosphate. Le dégomme s'effectue en continu. L'huile brute est chauffée à 80°C dans un échangeur à plaques. Elle reçoit un appoint de 2 à 3 % d'eau avant de passer dans un mélangeur rapide puis dans un contracteur dans lequel le mélange huile-eau est brassé pendant une demi-heure avant centrifugation. Cette technique est employée en particulier pour l'huile de soja. Les gommes sont récupérées par centrifugation et peuvent ainsi être valorisées après séchage ; on obtient ainsi la « lécithine » brute. Pour des huiles brutes moins riches en phospholipides (colza, tournesol), la centrifugation n'est pas nécessaire ; on parle dans ce cas d'une étape de conditionnement des mucilages qui se fait généralement par chauffage de l'huile à 60-80 °C, addition de 0,1 à 0,3 % d'acide phosphorique à 75 %, passage dans un mélangeur rapide puis dans un contacteur lent ; le mélange est ensuite envoyé à l'étape de neutralisation. L'acide phosphorique est de loin l'acide le plus employé industriellement à cette étape.

Lavage de l'huile avec de l'eau additionnée de phosphate : la technique la plus couramment utilisée consiste à :



3.1.2. Neutralisation

La neutralisation par les bases élimine les acides gras libres sous forme de savons appelés « pâtes de neutralisation » ou « Soapstocks ». Les pâtes contiennent également les mucilages, diverses impuretés et de l'huile neutre entraînée sous forme d'émulsion (pertes du raffinage). La réaction de neutralisation est de la forme :



L'huile démulcinée est neutralisée par introduction sous pression de la soude dont la quantité et la concentration dépendent de l'acidité de l'huile. Les savons formés sont séparés de l'huile par centrifugation puis sont envoyés dans un bac de récupération et de là vers l'atelier de scission des pâtes. Les pâtes de neutralisation peuvent être réintroduites dans les tourteaux. Cependant, elles sont généralement décomposées à l'aide d'acide chaud lors d'une opération dite de « cassage des pâtes ». Il s'agit d'une réaction consommatrice d'énergie, délicate à mener, et générant des vapeurs sulfuriques. Ce traitement produit des acides gras bruts et des « huiles acides ». Ces dernières sont valorisables en alimentation animale. Les pâtes peuvent également être expédiées sans traitement préalable pour être valorisées dans des entreprises extérieures.

L'huile neutralisée est ensuite lavée à l'eau à plusieurs reprises en vue d'éliminer toutes traces de savons. Ces lavages sont suivis d'une déshydratation. L'huile lavée est pulvérisée dans un bac de stockage appelé sécheur relié à un système de vide pour aspirer les vapeurs d'eau. Le procédé génère des pâtes de neutralisation et des eaux de lavage qui doivent être prétraitées avant rejet.

3.1.3. Décoloration

La décoloration vise à éliminer les pigments colorés (β -carotène, chlorophylles, etc.) et autres matières colorantes dissous dans l'huile. Elle fait intervenir un phénomène physique, l'adsorption sur des terres décolorantes, des charbons actifs, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances.

Une fois décolorée, l'huile est séparée de la terre à l'aide de filtres hermétiques à toiles métalliques en acier inoxydable. La saturation de ces derniers conduit à l'obtention d'un gâteau de décoloration. Ce dernier n'est pas incorporé aux tourteaux pour être valorisées en alimentation animale. Il est majoritairement composté ou méthanisé.

3.1.4. Décirage des huiles végétales

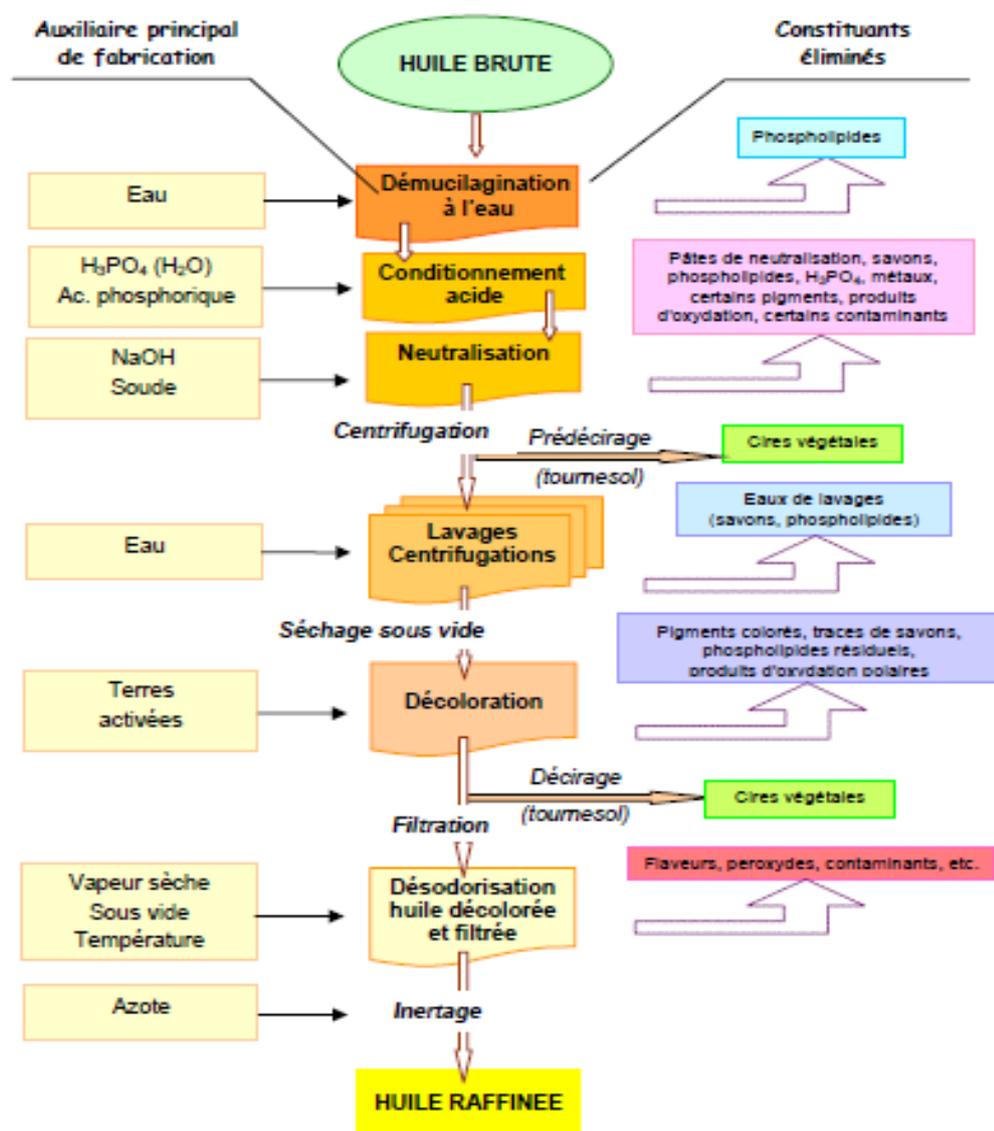
Les huiles de tournesol, de maïs, de pépins de raisin, de coton, de grignon d'olive, etc. contiennent des cires qui deviennent insolubles à température ordinaire. Les cires sont des esters d'alcools gras et d'acides gras à longue chaîne qui cristallisent à température ambiante. Les cristaux formés provoquent un trouble puis un dépôt qui nuisent à la présentation commerciale du produit. L'huile subit un refroidissement qui provoque la cristallisation des composés à haut poids de fusion (cire 70°C) et une séparation qui permet d'éliminer les cristaux formés.

A l'origine, on se contentait d'un traitement naturel qui consistait à laisser décanter les cristaux de cires lors du stockage hivernal de l'huile de tournesol, c'est de là que vient le terme « wintérisation ». Cette étape est aussi réalisée sur l'huile de palme, pour séparer l'huile en de produits distincts : une matière solide grasse (stéarine) et une huile liquide (oléine).

3.1.5. Désodorisation

La désodorisation est pratiquée pour assurer l'élimination de toutes les substances de goût ou d'odeur désagréable (acides à chaînes courtes, aldéhydes, cétones, alcool, etc.) ainsi que les résidus de pesticides et de mycotoxines éventuellement présents. Ces substances étant volatiles, il suffit pour les éliminer de chauffer l'huile sous très grand vide à 180 à 220°C. Le haut vide permet d'éviter tout risque d'oxydation ou de polymérisation. L'huile une fois désodorisée est refroidie toujours sous vide avant d'être filtrée puis conditionnée sous azote afin de la protéger contre l'oxydation. On obtient ainsi une huile plate.

Certains raffineurs ajoutent à l'huile, dans le désodorisateur ou à sa sortie, une petite quantité d'acide citrique indiqué pour améliorer sa conservabilité.



LES ETAPES DU RAFFINAGE CHIMIQUE DES HUILES VEGETALES BRUTES

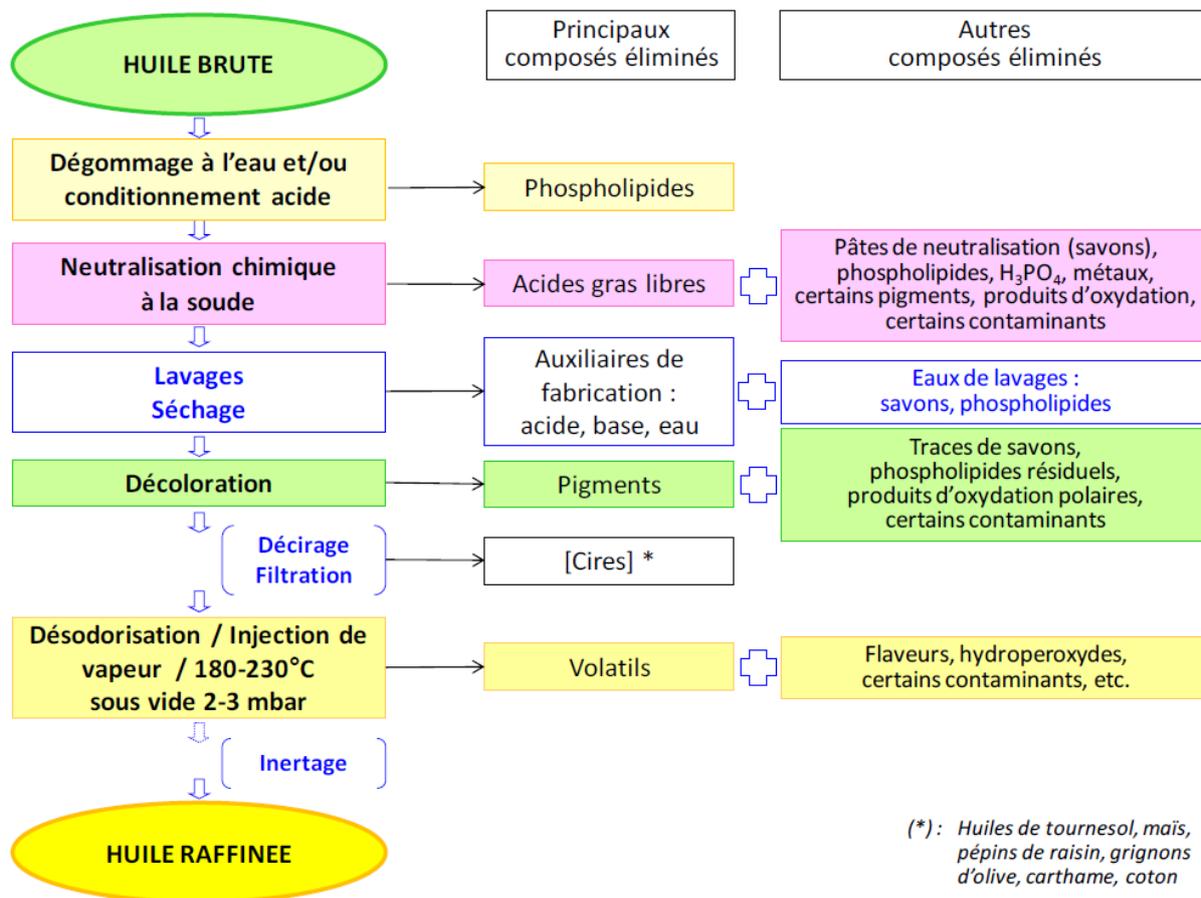


Figure 5 : Etapes du raffinage chimique des huiles

3.2. Raffinage physique

Le raffinage physique consiste à traiter l'huile par un entrainement à la vapeur, sous vide poussé, à une température supérieure à 235 °C, d'où les noms de distillation neutralisante ou de raffinage à la vapeur. Ce procédé ne comporte pas l'étape de neutralisation chimique à la soude, donc il ne génère pas de pâtes de neutralisation. Les acides gras libres sont éliminés lors de la désacidification par distillation, les phospholipides et les autres impuretés doivent être éliminés préalablement par pré-traitement.

Le désodorisateur utilisé doit comporter :

- Un système de chauffage permettant de maintenir l'huile à une température supérieure à 240 °C.
- Un système d'injection permettant d'insuffler un volume suffisant de vapeur pour permettre l'entrainement complet des acides gras libres.
- Des cheminées d'évacuation renforcées pour que l'entrainement gazeux ne soit pas gêné.

- Un système de vide renforcé pour permettre l'aspiration des gaz (vapeur + distillation) et pour réduire les poids de vapeur d'eau à insuffler.
- Des déflecteurs spécialement adaptés pour piéger les gouttelettes d'huile entraînées par le courant de gaz.
- Des laveurs de gaz adaptés à la quantité de distillat à condenser.

La qualité de l'huile raffinée par distillation dépend essentiellement de l'efficacité du prétraitement. Pour que l'huile désodorisée ait une qualité acceptable, il est absolument indispensable qu'à l'entrée de l'appareil, l'huile ait une teneur en phosphore inférieur à 3 ppm et soit débarrassée de ces traces métalliques (fer < 0,1 ppm et cuivre < 0,01 ppm). Ces conditions sont délicates à réaliser, c'est pourquoi le raffinage physique fut réservé aux huiles saturées pauvres en phospholipides (palme, palmiste, coprah, olive) et aux corps gras animaux. Les huiles polyinsaturées, sensibles à l'oxydation, ne peuvent par être raffinées de la sorte, sans risque de formation de réactions parasites du type polymérisation ou isomérisation.

3.2.1. Dégommage acide

De l'eau et de l'acide (phosphorique ou citrique) sont ajoutés à l'huile préalablement chauffée vers 80-90 °C. Le mélange est ensuite « mûri » pendant 20 à 30 minutes. Pendant ce temps les phospholipides hydratables vont flocculer grâce à l'eau introduite et les phospholipides non hydratables vont former un complexe avec l'acide citrique, ce qui va les rendre hydratables et permettre ainsi leur floculation.

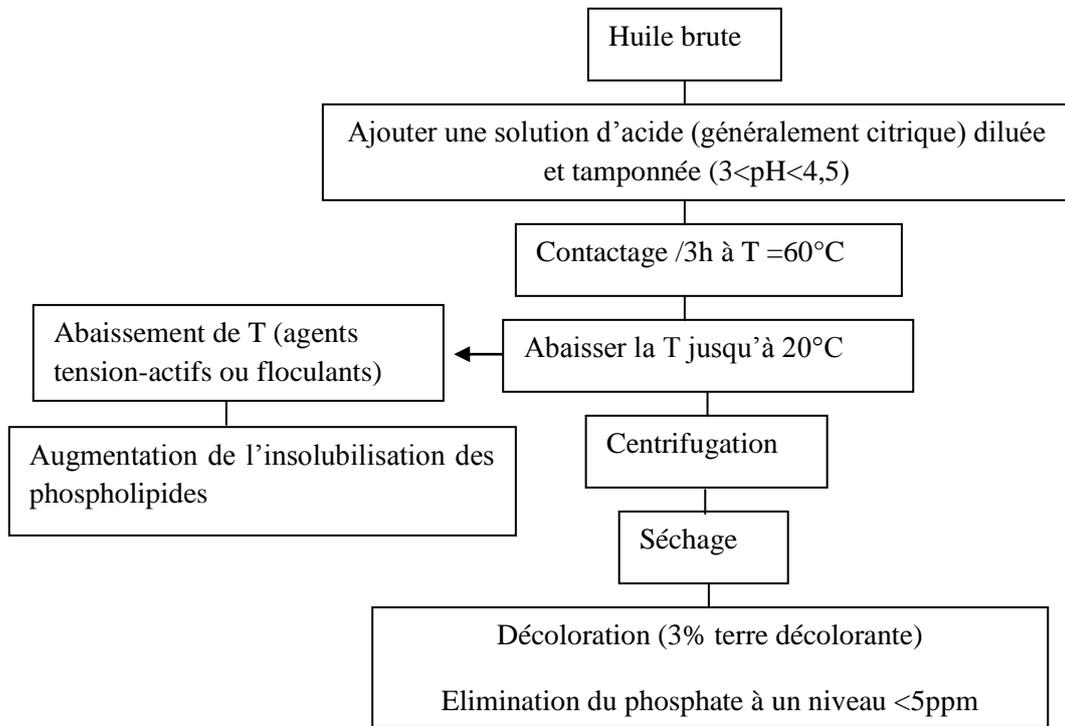
Les floculats ainsi formés sont éliminés par centrifugation. Cette première étape permet l'élimination d'environ 80 % des phospholipides.

3.2.2. Superdégommage

L'étape de dégomme acide est suivie éventuellement d'une étape dite de « super-dégommage » ou unidégommage pour parfaire l'élimination des phospholipides. Le superdégommage peut être réalisé soit par voie humide soit par voie sèche.

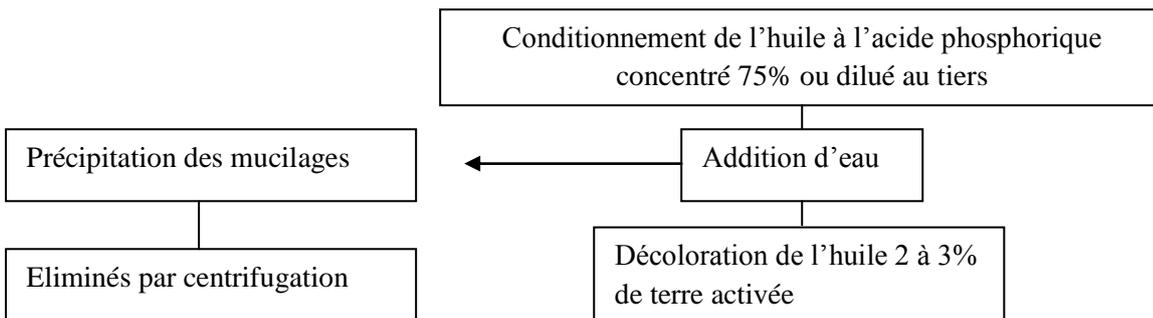
3.2.2.1. Voie humide

Le super-dégommage par voie humide est effectué à l'aide d'une solution acide (généralement l'acide citrique) diluée et tamponnée de façon à ce que le pH soit compris entre 3 et 4,5. La température initiale est fixée à 60 °C, puis est abaissée jusqu'à 20 °C, ce qui augmente l'insolubilisation des phospholipides, également favorisée par la présence d'agents tensio-actifs ou de floculants. Après centrifugation, l'huile est séchée puis décolorée.



3.2.2.2. Voie sèche

Pour les huiles pauvres en phospholipides (huiles concrètes et huiles d'olive), cette étape complémentaire n'est pas pratiquée ; le prétraitement consiste en un conditionnement à l'acide phosphorique concentré (75 %) ou dilué au tiers, suivi d'une addition d'eau qui fait précipiter les mucilages qui sont éliminés par centrifugation ou lors de la décoloration.



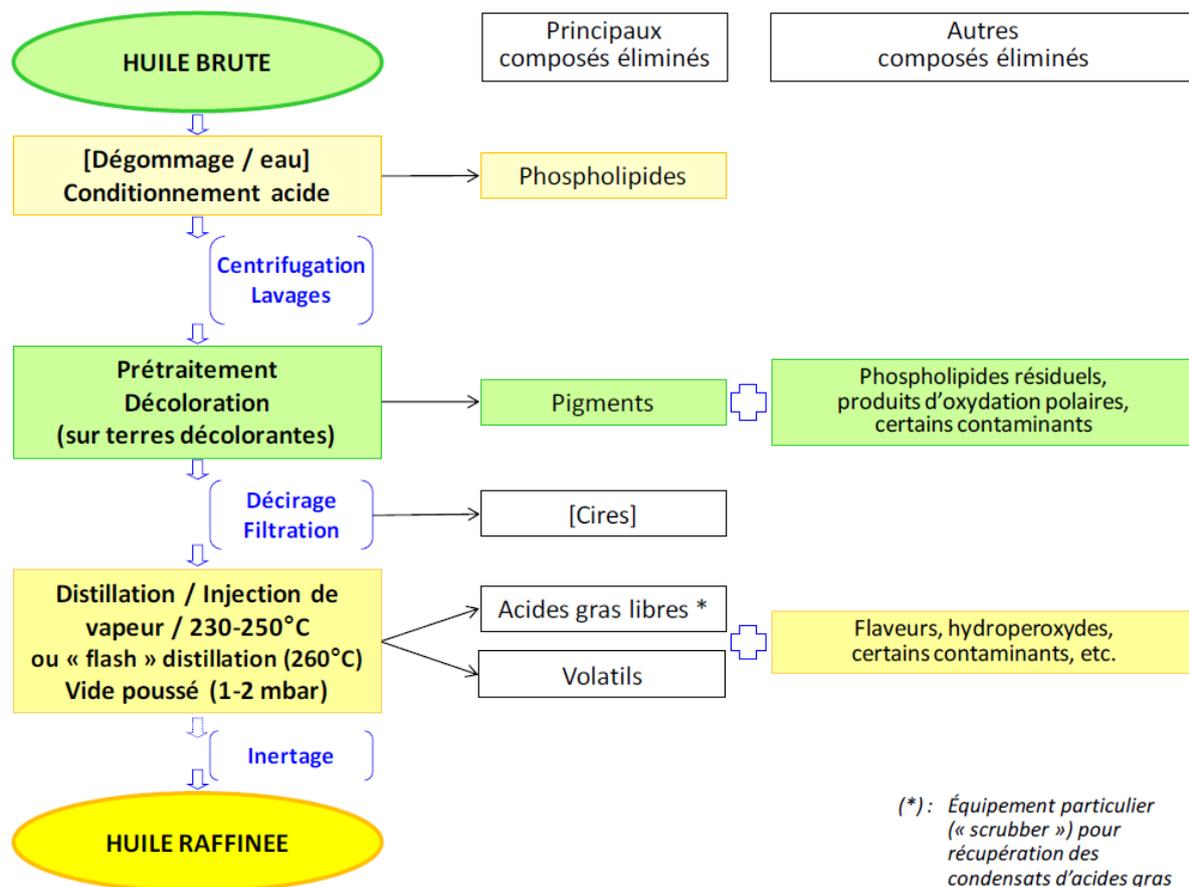


Figure 6 : Etapes du raffinage physique des huiles

3.3. Quelques composés éliminés au cours du raffinage

De nombreux composés coexistent avec les corps gras naturels, vitamines, stérols, tocophérols. D'autres doivent, par contre, être éliminés parce qu'ils sont toxiques ou parce qu'ils nuisent à la présentation du produit, à ses qualités organoleptiques et à sa conservation.

3.3.1. Acides gras libres

Les acides gras libres sont naturellement présents dans la graine ou proviennent de réactions d'hydrolyse enzymatique qui se produisent dans les huiles brutes. Ils sont beaucoup plus sensibles à l'oxydation que les triglycérides. L'élimination des acides gras libres s'effectue soit par voie chimique (neutralisation à la soude) soit par voie physique (entraînement à la vapeur).

3.3.2. Eau

L'eau naturellement présente dans la graine, chargée d'impuretés solubles, il faut l'éliminer de l'huile brute aussi rapidement que possible par centrifugation puis séchage sous vide.

3.3.3. Glycérides partiels

Les glycérides partielles sont considérées comme des agents émulsifiants très gênants pouvant entraîner des pertes importantes lors des centrifugations. De plus, leur présence dans les huiles raffinées augmenterait la tendance à la formation de mousse au cours des fritures profondes.

3.3.4. Phospholipides

Les propriétés émulsifiantes et tensioactives des phospholipides gênent les opérations du raffinage si bien que leur élimination constitue le premier stade de tous les procédés.

3.3.5. Colorants

Les colorants d'origine oxydative sont responsables de la couleur brune de certaines huiles. Ils sont beaucoup plus gênants que la β carotène et la chlorophylle car ils ne sont que peu retenus par les produits adsorbants utilisés pour décolorer les huiles.

3.3.6. Sucres libres, glycolipides

Les sucres libres et les glycolipides proviennent des hydrates de carbone présents dans les graines au moment de la récolte. Certains de ces composés forment avec l'eau des mucilages.

3.3.7. Hydrocarbures, résines

Les huiles végétales contiennent des traces de paraffines, de squalène (hydrocarbure triterpénique dans certaines huiles), des traces d'hexane.

3.3.8. Stérols, tocophérols

Certains stérols peuvent permettre la détection d'adultérations (ex : brassicastérols caractéristique des huiles de colza, navette, moutarde). Ils sont entraînés à la vapeur lors de la désodorisation. Les tocophérols sont des protecteurs naturels des huiles brutes végétales. Une partie disparaît au cours du raffinage surtout lors de la désodorisation.

3.3.9. Cires

Les cires se trouvent naturellement dans certaines huiles. A une température de 40°C, les cires commencent à précipiter donnant au produit un aspect trouble et floconneux.

3.3.10. Composés métalliques et composés responsables de l'odeur et du goût

Les composés métalliques sont présents à l'état de trace et généralement liés à des composés organiques. Ex : fer, cuivre (puissants catalyseurs d'oxydation). Ils sont éliminés par raffinage classique à la soude. Les composés soufrés sont à l'origine du goût et de l'odeur caractéristiques des crucifères (colza). Ils sont éliminés par entraînement à la vapeur sous pression réduite.

3.3.11. Substances toxiques naturellement présentes dans les corps gras

Les composés les plus connus sont le gossypol, composé phénolique rouge brun présent dans l'huile de coton, et l'aflatoxine rencontrée surtout dans l'huile d'arachide. Ils sont éliminés par le raffinage à la soude caustique.

3.3.12. Substances d'origine externe

Les pesticides peuvent se retrouver à la surface des graines, ces composés liposolubles peuvent se retrouver dans les huiles végétales ou dans les tissus adipeux d'animaux nourris avec des substances végétales contaminées.

Ex :

Insecticides organophosphorés ----- éliminés par hydrolyse lors de la neutralisation.

Insecticides organochlorés ----- éliminés par désodorisation.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, substances introduites dans la matière première par le moyen utilisé pour le séchage des graines ou des pulpes sur les lieux de récolte (huile de coprah). Ils sont éliminés par charbons actifs lors de la décoloration.

3.4. Conditionnement et stockage de l'huile

Si elles ne sont pas correctement stockées, certaines variétés d'huile peuvent rapidement rancir et développer une odeur et un goût déplaisants. Les principaux facteurs de rancissement (en plus de l'humidité, des bactéries et des enzymes) sont la lumière, la chaleur, l'air et certains types de métaux. Pour garantir une conservation de plusieurs mois, les huiles doivent être stockées dans des contenants opaques, étanches à l'air et à l'humidité, dans un endroit frais.

Les boîtes de conserve à double couche, les faïences vernissées, le verre et le plastique de qualité alimentaire sont tous des contenants adaptés, lorsqu'ils sont convenablement étanchéifiés. Le plus grand soin doit être apporté lors de la suppression de toute trace résiduelle sur les contenants, ainsi que sur leur séchage complet avant de les remplir à nouveau, car toute humidité résiduelle, ou toute trace d'huile rance à l'intérieur du contenant abîmera très rapidement l'huile fraîche. Les matériaux utilisés pour fabriquer les contenants ne doivent pas comporter de cuivre, parce que c'est un matériau qui favorise le rancissement.