

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER en Chimie

Option : Sciences Séparatives et Environnement

Présenté par : M^{elle}. TAHRAOUI sarah

Thème

Décoloration d'une huile végétale (huile de lin) par différentes bentonites activées

Soutenu à Tlemcen, le 17 / 06/ 2014 devant le jury composé de :

Président :	Pr. DIDI Mohamed Amine	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	Mr. ABDERAHIM Omar	MCA à l'Université de Tlemcen
	Mr. BELKHOUCHE Nasreddine	MCA à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	Mr. MAKHOUKHI Benamar	MCA à l'Université de Tlemcen

Année universitaire 2013-2014

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaïd de Tlemcen.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur B. MAKHOUKHI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur Didi Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire (LTSP), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr Omar Abderrahim Maître de conférences à l'Université de Tlemcen et à Mr Nasr-eddine Belkhouche Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : LA TERRE DECOLORANTE

I. Origine de la bentonite.....	2
II. Argiles activées.....	3
II.1. Structure de la terre décolorante activée.....	3
II.2. Activation à l'acide.....	5
II.3. Propriétés dans l'eau.....	6
II.4. Caractéristiques des terres décolorantes naturelles et activées....	7
II.5. Propriétés acides.....	9
II.6. Propriétés catalytiques.....	9
II.7. Propriétés d'absorption.....	10
II.8. Echange cationique.....	11
III. Usage industriel de la terre décolorante.....	11
III.1. Huiles et graisse végétales et animales, pour la consommation humaine.....	12
III.2. Huiles et graisse techniques.....	12
III.3. Huiles minérales.....	13
III.4. Paraffine et césine.....	13
III.5. Cire d'abeille.....	13

CHAPITRE II : RAFFINAGE DES HUILES

I. Raffinage des huiles.....	14
1. Démucilagination.....	14
2. Neutralisation.....	14
3. Lavage et séchage.....	15
4. Décoloration.....	15
5. Filtration.....	16
6. Désodorisation.....	16
7. Refroidissement.....	16
II. Huile de Lin.....	16

CHAPITRE III : LA DECOLORATION DES HUILES

I. Introduction.....	17
II. Processus de la décoloration.....	17
II.1. Décoloration discontinue.....	17
II.2. Décoloration continue.....	17
II.3. Influence des paramètres de la décoloration.....	17
II.4. Influence de la température.....	18
II.5. Influence de temps.....	18
II.6. Influence de pression.....	19
II.7. Influence de la quantité de la terre décolorante.....	19
III. Technologie de la décoloration.....	20
III.1. Processus pour séparer la terre décolorante de l'huile.....	21
III.2. Origine des composés à enlever pendant la décoloration.....	22
III.3. Composition des composés à enlever dans l'étape de décoloration	22
1. Produits d'oxydation.....	22
2. Corps de couleur.....	23
3. Phospholipides et glycolipides.....	23
4. Traces de métal.....	23
5. Savons.....	24
6. Contaminants.....	24
6.1. Pesticides.....	24
6.2. Hydrocarbures aromatiques polycyclique.....	24
III.4. Pratique de la décoloration.....	24
1. Stockage des huiles décolorées.....	25
2. Décoloration au laboratoire	25
3. Contrôle de qualité de la décoloration.....	25
3.1. Qualité de l'huile à décolorer.....	25
3.2. Qualité de l'huile décolorée et contrôle du processus de	26
cycle de décoloration.....	26
1. Les oxydants.....	26
2. L'absorbance.....	27
3. Les couleurs.....	27
4. Les chlorophylles.....	28
5. Les contaminants.....	28
5.1. Les métaux.....	28
5.2. Les phosphores.....	28
5.3. Contenu de savon.....	29

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction	29
II. Analyses des terres décolorantes utilisées	29
II.1. Analyse par fluorescence des rayons X.....	29
II.2. Analyse B.E.T.....	29
II.3. Analyses physico-chimiques.....	30
II.4 Analyse granulométrique.....	31
III. Décoloration de l'huile de Lin par les différentes terres activées....	31
III.1. Réalisation des décolorations	31
III.2. Influence du temps d'agitation.....	31
III.3. Influence de la température de chauffage.....	32
III.4. Influence du pourcentage de la terre décolorante.....	32
III.5. Variation du pouvoir décolorant.....	32

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation des différentes terres activées.....	33
I.1. Terre décolorante «Maghnia».....	33
I.2. Terre décolorante «Tonsil optimum».....	34
I.3. Terre décolorante « Tonsil EX096».....	35
I.4. Terre décolorante « Indonésie FF 230 ».....	36
I.5. Terre décolorante «Turquie ».....	37
II. Décoloration de l'huile de lin par les différentes terres activées.....	42
II.1. Propriété de l'huile de lin	42
II.2. Influence du temps d'agitation sur la décoloration.....	42
II.3. Influence de la température de chauffage	44
III. Etude de l'opération de décoloration	45
III.1. Influence du pourcentage de la terre décolorante.....	45
III.2. Influence du type de terre décolorante utilisée.....	46
III.3. Comparaison entre le Tonsil ex096 et la T.D de Maghnia.....	47
CONCLUSIONS.....	51
BIBIOGRAPHIE.....	53

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie des corps gras occupe une place importante auprès d'autres industries.

Le raffinage est une opération destinée à débarrasser les huiles alimentaires des impuretés présentes (pigments, pesticides...), à leur conférer un goût discret et à permettre leur bonne conservation. L'opération de raffinage passe par plusieurs étapes, et la décoloration est une étape importante du processus de raffinage, elle consiste à éliminer les matières colorantes présentes dans les huiles en ajoutant une terre activée.

La décoloration des huiles est obtenue par adsorption des pigments sur une terre décolorante (argile) maintenue en contact avec l'huile environ 20 minutes, sous vide, à 80°C.

Les termes, terre activée ou terre décolorante, sont utilisés pour désigner des argiles qui, dans leur état naturel ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles.

Notre travail consiste à tester différentes terres activées dans la décoloration d'une huile de Lin. Dans une première étape, nous avons effectué l'analyse de cinq terres décolorantes différentes :

1. Tonsil optimum (Allemagne)
2. Terre décolorante de Maghnia (Algérie)
3. Tonsil EX 096 (Allemagne)
4. Terre décolorante de (Turquie)
5. Terre décolorante (d'Indonésie)

Les analyses ont été portées sur la détermination de :

- La composition chimique et minéralogique
- Surface spécifique et volume des pores
- Paramètres physico-chimiques

Dans une deuxième étape, nous avons réalisé plusieurs essais de décoloration sur une huile de Lin par les cinq terres activées. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la décoloration comme :

- Le temps de contact
- La température de décoloration
- Le pourcentage de terre utilisée

Nous avons suivi la variation du pouvoir décolorant (PDL), ce qui nous a permis de tirer des conclusions concernant l'efficacité des terres étudiées dans la décoloration d'huile de lin.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

LA TERRE DECOLORANTE

I. Origine de la Bentonite

La bentonite est une argile dont le principal constituant est la montmorillonite. Ce dernier nom fut proposé pour la première fois en 1847, pour désigner une argile plastique découverte à Montmorillon, en France. La montmorillonite fut officiellement reconnue par Dana en 1892.

La reconnaissance du concept 'minéraux argileux' qui entraîna la présente classification des argiles suivant le contenu de leur minéral principal, date des débuts du vingtième siècle. Le concept 'minéraux argileux' désigne les argiles principales comme les Kaolins, illites et montmorillonites.

A partir de ce concept, les bentonites sont définies comme des argiles à grains fins contenant pas moins de 85 % de montmorillonite.

A l'échelle des marchés, il existe deux grandes divisions de bentonites. Dans la première division on reconnaît la bentonite de sodium (ou sodique), aussi appelée bentonite du Wyoming ou bentonite de l'ouest, qui gonfle au contact de l'eau et qui contient du sodium comme ion échangeable prédominant. Dans la deuxième division, on retrouve la bentonite calcique, ou bentonite du sud, qui possède un gonflement négligeable et qui contient du calcium comme ion échangeable principal. Entre ces deux catégories, il existe plusieurs classes intermédiaires.

Les bentonites ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de fonderie et aussi pour préparation des boues de forage.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [1].

II. Argiles activées

Les termes, argiles activées ou terres décolorantes, sont utilisés pour désigner des argiles qui, dans leur état naturel ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles. Il existe trois types principaux de terres décolorantes : terres à foulon, terres activées et la bauxite activée.

Les terres à foulon sont des argiles naturellement actives composés d'un certain nombre de silicates posés tels que la bentonite, le palygorskite, le herctorite ou la sépiolite [2]. Ces minerais montrent une capacité élevée d'adsorption due à leur superficie élevée. Elles ne sont pas activées commercialement, en fait, elles répondent mal à l'activation à l'acide.

Les argiles activées à l'acide sont d'origine bentonitique. Ces types de bentonite possèdent une faible activité naturelle mais sont facilement activables par un traitement avec des acides minéraux. Ces argiles activées à l'acide possèdent, en général, un pouvoir décolorant supérieur aux meilleures qualités de terres à foulon.

Les argiles activées à l'acide diffèrent des terres à foulon par leur apparence, en général, cireuse et par leur désintégration rapide dans l'eau. De plus, les argiles activées ne collent pas facilement à la langue comme c'est le cas pour les terres à foulon, et ne gonflent pas appréciablement dans l'eau. Les positions d'échange de base sont, habituellement, occupées par des ions calcium et magnésium dans le cas des argiles activées.

La bauxite activée est le produit d'un minerai de bauxite traité à la chaleur qui, à son état naturel, possède très peu d'activité naturelle [1].

II.1. Structure de la terre décolorante activée

Une connaissance de la structure cristalline de ces minéraux est nécessaire, afin d'être en mesure d'évaluer les applications industrielles de ceux-ci. Les physiciens ont déterminé, en utilisant la diffraction par rayons X, que ces minéraux argileux (montmorillonite) sont constitués de particules cristallines, particulièrement remarquables pour leurs finesse extrêmes et pour la complexité de l'arrangement de leurs atomes.

On peut les décrire comme des silicates d'aluminium aqueux cristallins de formule de base: $(OH)_4Si_8O_{20} \cdot n.H_2O$ donnée par Grim. Une coupe transversale schématique d'un cristal de ce minéral, fait voir une structure lamellaire en couches superposées, semblable à la structure de grandes feuilles de mica. Chaque couche unitaire de la montmorillonite possède une structure cristalline régulière, qui se répète, uniformément, dans chaque partie du cristal.

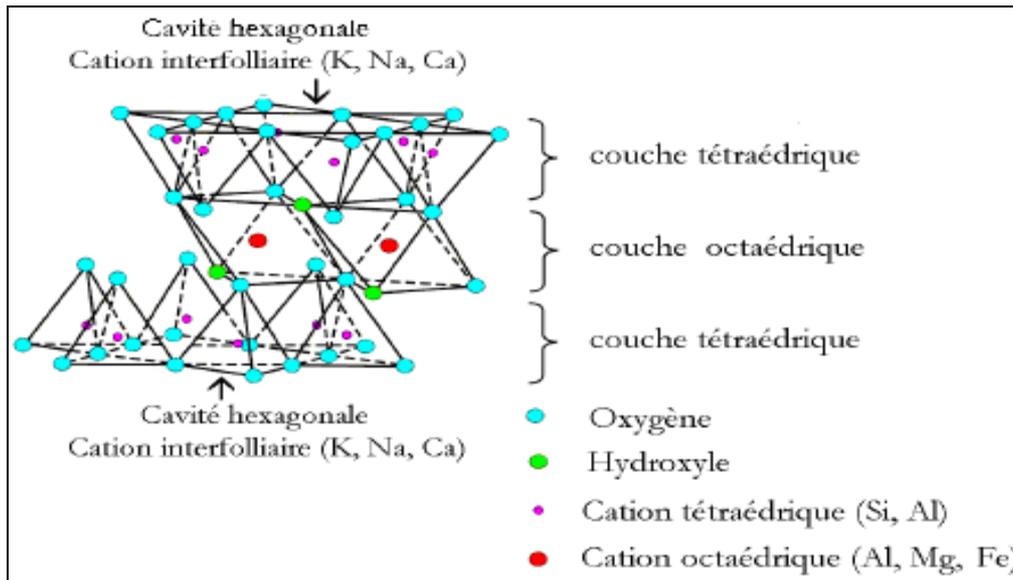


Fig. 1. Structure de la Montmorillonite

Une couche centrale (couche octaédrique) d'ions d'aluminium (atomes d'aluminium possédant trois unités positives de charges électriques) est liée chimiquement à l'oxygène et aux ions OH⁻. La couche centrale du cristal est entourée à chacun de ses cotés, par une des deux couches, en forme de feuilles, et composées de silice liée à l'oxygène. Ces deux couches extérieures sont identifiées sous le nom de couches tétraédriques, parce que les quatre atomes d'oxygène, qui entourent chaque atome de silice, sont situés aux points d'un tétraèdre dont la silice constitue le centre.

Vu les dimensions relatives de ces différents atomes, il n'est pas possible de montrer, dans un diagramme, les diverses particules élémentaires à leurs dimensions réelles, sans risquer une perte de clarté. En fait, seulement les feuilles 'oxygène et les ions OH⁻' seraient directement visibles. Les ions silice et aluminium seraient, en comparaison, situés entre les interstices de ces atomes de plus grande dimension. Les cristaux présentent ainsi, deux feuilles non fracturées d'oxygène à leurs surfaces et exposent des liens chimiques brisés à leurs coins irréguliers. A cause de l'absence de forces, tendant à éloigner les cristaux unitaires les uns des autres, les surfaces oxygènes peuvent s'approcher à des distances telles que les forces d'attraction agissent entre les atomes (forces de Van Der Waal). Celles-ci resserrent les cristaux entre eux, formant une structure rigide dans laquelle, le clivage le long du plan des atomes d'oxygène est relativement facile, mais crée, en même temps, un minéral inerte avec des propriétés semblables à celles du talc.

Dans cette structure de base, ce sont les altérations mineures qui donnent naissance aux changements importants dans les propriétés physiques et chimiques. C'est ce qui se

produit par exemple, si, dans la couche octaédrique, une faible proportion des ions aluminium sont remplacés par des ions de dimensions identique, mais qui transportent un nombre différent de charge électrique. En l'occurrence, ce peut être deux charges transportées par le magnésium au lieu des trois charges transportés par l'ion aluminium.

Le déséquilibre des charges électriques qui en résultera devra cependant, être corrigé, si les exigences fondamentales pour l'électro-neutralité des cristaux doivent être maintenues. Cette correction s'opère par les ions transportant des charges positives (cations) qui sont attirés vers le cristal de leur milieu. Ces cations possèdent, généralement, des dimensions supérieures à celles des petites ouvertures dans les feuilles d'oxygènes qui forment la couche tétraédrique. Ils sont, en conséquence, forcés à demeurer en dehors de la structure. Les ions transportant des charges électriques compensatrices sont connus comme les cations échangeables ; il est possible, simplement par élutriation d'une solution appropriée [1].

II.2. Activation à l'acide

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

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

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

1. le remplacement des cations octaédriques force la surface exposée à assumer les propriétés réactives d'un acide fort ;
2. simultanément, la surface disponible pour l'adsorption augmente considérablement, soit de 50-80 jusqu'à 200 m²/g, dans le cas de l'azote, qui possède une petite molécule capable de pénétrer des pores étroits. Les causes de cette possibilité de surface agrandie ne sont pas entièrement comprises. Elles résultent, probablement, de squelettes de silice de

montmorillonite complètement décomposé, qui agissent comme soutiens, tout en gardant les cristaux éloignés les uns des autres.

Le résultat global est qu'une grande surface dotée de propriétés acides, s'avère disponible, pour fins d'adsorption, lorsque l'argile activée séchée est amenée en contact avec une huile ou un autre liquide. Les sites acides, sur les surfaces prolongées, sont capables d'attirer préférentiellement ou adsorber spécifiquement, certains types de molécules présentes dans l'huile brute, de les extraire de la solution et de purifier ainsi l'huile.

Autre alternative, les mêmes sites acides peuvent agir comme des centres catalytiques, en augmentant la vitesse des réactions chimiques. On le constate dans le cas du procédé de 'cracking' (dans lequel de larges molécules organiques présentes dans une huile minérale sont brisées en molécules plus petites) et dans le cas de la reformation (reforming) des produits paraffiniques à chaînes multiples.

Le maximum d'une telle activité, que ce soit comme décolorant ou comme catalyseur, se manifeste souvent lorsque la moitié, environ, des cations octaédriques ont été extraits de la structure de l'argile.

II.3. Propriétés dans l'eau

Si un échantillon séché de montmorillonite est immergé dans l'eau, les cations échangeables tendent à devenir solvatisés et attirent vers eux les molécules d'eau.

Les cations et l'eau remplissent l'espace entre les cristaux voisins, les obligeant à se distancer. Si la solution dans laquelle l'argile est immergée contient peu ou pas de sels, des charges électrostatiques vont s'accumuler sur la surface externe des cristaux. Ces charges créent des forces de répulsion entre les surfaces voisines et éloignent davantage les particules, à point tel qu'il devient possible, pour celles-ci, de se séparer entièrement les unes des autres et de former une dispersion contenant une proportion substantielle de cristallites suspendus sans dépendance avec leurs voisins.

Dans ces circonstances, le diamètre de cristallites individuelles commence à prendre une signification réelle, même que des moyennes de 2000 à 5000 Angströms ont été découvertes.

La dispersion complète des particules hautement anisotropiques, expose leurs coins; Contrairement aux surfaces, ceux-ci sont porteurs de charges électriques positives. Lorsqu'une telle dispersion s'opère avec une montmorillonite calcique dans l'eau pure, les

forces de répulsion, causes du gonflement, sont si prononcées, qu'elles peuvent amener les particules à se séparer sur des distances moyennes de 200 à 300 Angströms.

Alors, l'espace intermédiaire, qui en résulte sera rempli, évidemment, par le milieu de dispersion, soit l'eau. Lorsque ce phénomène se produit, une structure, genre 'maison de cartes', s'érige.

Les charges électriques positives sur les coins des cristaux, tendent alors, à neutraliser les charges négatives sur les surfaces et forme de liens fragiles. Des gelées ou gels thixotropiques sont ainsi formés qui peuvent être transformés en liquides. Ces liquides coulent, librement, sur simple agitation. Par contre, si on les laisse reposer durant une brève période, ils retournent à leur état normal de rigidité. Ce procédé peut se répéter à l'infini. En outre, si le contenu en eau est réduit, il en résulte alors des pâtes et des mastics. Enfin, si, des espaces compris entre les couches, on extrait complètement l'eau, on obtient la formation de solides dont la résistance est surprenante.

Les aires de surface prolongées, exposées à l'état sec et humide, combinées avec la structure chimique spéciale des surfaces et des coins des argiles, préparent les conditions requises pour produire une capacité d'adsorption significative et une activité catalytique, toutes deux, décelées dans la montmorillonite calcique naturelle et susceptibles d'améliorations par traitement chimique. La substitution des ions calcium par des bases organiques à longue chaînes, tels les amines, a les effets suivants : non seulement elle tient les feuilles alumino-silicates à distances d'une façon permanente mais elle change, en outre, la nature de la surface, de sorte que le matériel gonfle dans les huiles, plutôt que dans l'eau [1].

II.4. Caractéristiques des terres décolorantes naturelles et activées

La première différence entre la terre décolorante naturelle et activée réside dans la suspension aqueuse, la terre décolorante naturelle est légèrement acide ou neutre alors que celle de la terre décolorante activée est fortement acide. L'autre différence est dans la surface spécifique qui est de 40-160 m²/g pour la terre décolorante naturelle, et de 150-350 m²/g pour celle de terre décolorante activée. En outre la densité en bloc des terres décolorantes non activées est plus haute que celui du matériel activé, de plus les terres décolorantes non activées se composent d'un certain nombre de minerais différents comme la bentonite ou le palygorskite, tandis que les terres décolorantes activées sont faites presque exclusivement de bentonite de calcium.

Si l'échangeur naturel cation - bentonite est traité avec l'acide, le cation entre les couches de cristal montmorillonite est remplacé par les protons de l'acide.



Cette réaction aboutit aussi dans la nature, bien que très lentement. Pour cette raison les terres naturelles sont légèrement acides. Les couches externes de silicate de montmorillonite sont attaquées par l'acide, qui cause la lixiviation des ions posés octaédriques. Ainsi les bandes irrégulières des tétraèdres SiO_4 bondissent au montmorillonite restent. Ceci cause une désorientation et enfilement des couches par un certain effet de cale et d'obstacle stérique. Cette transformation est responsable de la grande augmentation de la surface spécifique et la diminution de la densité en bloc. Par l'intercalation des liquides ou des molécules de couleur pendant la décoloration, une orientation parallèle a lieu entre les couches de silice sous l'élargissement de la distance de couche [3].

Cependant les paramètres mentionnés ne laissent pas prévoir sur l'effet de décoloration d'une terre décolorante particulière. Seulement l'essai peut faire cela. Une explication pour ceci est celle que la terre décolorante à un certain nombre de caractéristiques, qui mènent l'ensemble à un effet global. La bentonite comme les autres minerais confère une charge négative à la bentonite d'addition du cristal lattice. De plus la bentonite a une surface spécifique relativement élevée et par conséquent la puissance d'adsorption est remarquablement agrandie par activation acide.

Les autres caractéristiques de la terre décolorante peuvent être attribuées à l'activation. Pendant l'activation acide, les ions du milieu des couches sont échangés par des protons et d'autres ions acides comme Al^{3+} et Fe^{3+} . Ceci a comme conséquence un acide plein, qui exerce une activité catalytique, contribuant aux effets multiples de la terre décolorante activée [4]. Cette dernière est un :

- Acide solide
- Catalyseur acide
- agent d'adsorption
- Cation échangeur

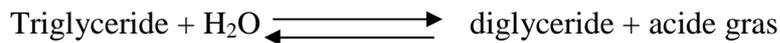
II.5. Propriétés acides

Pour activer la Bentonite, il existe plusieurs types d'acides. Avec de l'acide chlorhydrique qui contient moins de 0,1% de l'acide original, ou avec de l'acide sulfurique qui peut contenir 0,1-1 %.

La nature acide est responsable d'un certain nombre de réactions désirées et peu désirées. Par exemple, pendant la décoloration des graisses les savons existants sont convertis comme suit.



Il y a, cependant, une autre réaction d'hydrolyse des triglycérides qui mène à une augmentation des acides gras pendant la décoloration selon l'équation:



La formation des acides gras peut être importante, si avant la décoloration, les huiles ne sont pas séchées et la terre décolorante est trop humide.

Habituellement ce n'est pas un problème avec les terres décolorantes activées avec de l'acide chlorhydrique, comme ces terres décolorantes ont une teneur en eau moins de 10 %. Cependant, pour les terres décolorantes activées avec de l'acide sulfurique la teneur en eau peut atteindre de jusqu'à 18%. Il n'est pas recommandé de sécher la terre décolorante bien stockée avant l'emploi, car ce matériel devrait avoir une certaine teneur en eau pour développer sa pleine activité.

La quantité optimale de l'eau est environ 50 -100 % par rapport à la quantité de terre décolorante. On favorise le contact entre l'huile et la terre sous une pression atmosphérique pendant 20 minutes à environ 70-90 °C. Pendant le procédé de décoloration habituel l'excès d'eau s'évapore et la terre décolorante peut être filtrée sans problème [5, 6].

II.6. Propriétés catalytiques

Il est difficile de distinguer entre les propriétés acides et catalytiques de la terre décolorante activée. Néanmoins quelques réactions peuvent être clairement attribuées aux propriétés catalytiques de la terre décolorante, de loin la plus importante est la décomposition des hydroperoxydes. La teneur en peroxyde (PV) diminue avec l'augmentation de l'activité catalytique de la terre décolorante.

Par suite de cette réaction un certain nombre de produits sont formés comme, par exemple, des aldéhydes, des cétones et des polyènes conjugués. Les polyénoates peuvent être convertis en dimères ou mêmes en polymères à cause des propriétés catalytiques de la terre décolorante.

Pour éviter certaines réactions d'oxydation, la décoloration devrait certainement être faite sous vide [7,5].

II.7. Propriétés d'absorption

Il y a une multitude de mécanismes pour expliquer l'adsorption de matériels.

Quand l'absorption est dû à une réaction chimique comme, par exemple, la formation des ponts d'hydrogène, sa s'appelle la sorption chimique. Le paramètre principal pour la caractérisation de la terre décolorante est sa capacité d'adsorption pour les produits donnés.

Il y a un équilibre entre la concentration du produit absorbé et dissous.

Dans l'application technique, l'expression "capacité de chargement" au lieu de la capacité d'adsorption est employée. La capacité de chargement est calculée comme la quantité de matériel absorbé par rapport à la quantité de l'absorbant (1g / 100g).

L'adsorption équilibrée est représentée graphiquement comme un isotherme d'adsorption selon l'équation de Freundlich : $X / W = K \cdot c^n$ Avec :

X: quantité de substance absorbée.

W: quantité d'absorbant.

K: constante, qui dépend principalement de la surface d'absorbant.

c: la quantité de la substance non absorbée après équilibre.

n: constante, qui dépend principalement du mécanisme d'adsorption, du type de substance absorbée et du processus d'absorption appliqué.

Selon l'équation de Freundlich, il est évident que la capacité d'absorption de la terre décolorante augmente avec le degré d'activation (ou surface spécifique).

En outre le type de surface de la terre décolorante est important pour la puissance d'absorption. La terre décolorante absorbe préférentiellement les composés qui sont cationiques ou au moins polaires en nature, y compris des molécules étant polarisées en présence de l'acide. Ces composés incluent un certain nombre de corps de couleur. L'absorption a lieu aux centres acides de la terre décolorante [8], la capacité d'absorption de dans ces cas est due à la charge négative additionnel de la structure du cristal.

Quelques types des éléments et de corps de couleur ne sont pas absorbés par la terre décolorante, exemples du PAHs et le gossypol, la raison c'est qu'ils sont non polaire et que leur propriétés acide est enlevé pendant la neutralisation; en cas ou ces corps sont présents dans l'huile, un charbon actif approprié doit être ajouté à la terre décolorante .

Les moléculaires de PAHs et les pesticides sont enlevés presque totalement pendant la désodorisation.

II.8. Echange cationique

Pendant l'activation acide de la bentonite la capacité d'échange cationique diminue sans interruption. Les bentonites de haute qualité ont une capacité d'échange cationique de 80 –100 m.eq / 100g, elle est réduite selon le degré d'activation à 30-60 meq/100g pour la terre décolorante activée. D'autre part, en raison de l'activation, la surface spécifique et la porosité augmentent considérablement.

Les ions de Ca^{2+} entre les couches de cristal sont échangés par des protons pendant l'activation. Ceci signifie que la capacité d'échange cationique est partiellement réduite d'une part, mais les sites formés pendant l'activation ont une force de tain de la capacité d'échange pour fixer des cations.

La capacité d'échange a une influence sur l'adsorption des phospholipides non hydratables, qui sont des sels ou des acides phosphatidiques (seules les propriétés acides ne sont pas suffisantes pour enlevés ces acides). Ces acides doivent être enlevés par une terre décolorante d'échangeur cationique en présence de l'eau.

Un mécanisme semblable de réaction peut également être postulé pour l'absorption de la chlorophylle par la terre décolorante d'échangeur acide d'ion central Mg^{2+} ou Fe^{2+} [36].

Les propriétés d'échange cationique de la terre jouent un rôle important dans le déplacement des oligo-métaux de l'huile. Le fer et le cuivre peuvent entrer dans l'huile de la graine oléagineuse elle-même ou par le stockage des huiles. Aussi les traces de nickel doivent être enlevées des huiles.

III. Usage industriel de la terre décolorante

Il y a lieu de noter tout d'abord que les diverses sortes d'huile sous leurs aspects variés (d'après leur origine, leur âge et le prétraitement subi) ne permettent ni une détermination absolue du procédé de décoloration, ni aucune prédétermination théorique de la qualité de

terre décolorante la plus efficace. Les indications suivantes ne peuvent donc être considérées que comme des directives générales qui peuvent constituer la base d'essai de laboratoire approfondis [1].

III.1. Huiles et graisses végétales et animales, pour la consommation humaine

En général toutes les huiles et les graisses végétales et animales doivent subir un prétraitement avant leur décoloration. Ce prétraitement consiste dans la démulgation et la neutralisation. La neutralisation est encore actuellement exécutée dans beaucoup de cas au moyen de solutions alcalines. Les savons qui en résultent doivent être éliminés complètement de l'huile à décolorer.

Il est vrai que la terre décolorante peut absorber des traces de savons encore présents, toutefois une partie de la terre décolorante devient inactive. Il y a lieu, si possible, d'effectuer la décoloration des huiles pour la consommation humaine dans le vide ; par ce moyen on réalise un traitement particulièrement protecteur des matières à décolorer, par rapport au traitement habituel sous pression atmosphérique.

La terre décolorante développe sa plus haute activité pendant 20 à 30 minutes. Un contact trop prolongé entre l'huile et la terre décolorante peut provoquer une réversibilité dans le processus de décoloration. La température de décoloration la plus favorable se situe entre 70 et 95° C.

La décoloration est suivie de la désodorisation qui n'a cependant rien de commun avec la décoloration proprement dite.

III.2. Huiles et graisse techniques

Les huiles et graisses techniques sont décolorées sans prétraitement aux lessives alcalines. Le plus souvent on laisse agir la terre décolorante directement sur les huiles et graisses brutes. Ce n'est que dans des cas particuliers que l'on soumet le produit à décolorer à un traitement à l'acide sulfurique concentré.

Pour la graisse d'os on procède le plus souvent à l'ébullition avec une solution étendue d'acide sulfurique afin que les savons calciques, encore présents dans la graisse d'os, soient détruits avant l'application de la terre décolorante. La concentration de l'acide sulfurique oscille entre 5 et 6°. La température de décoloration, pour les graisses techniques, est

généralement comprise entre 70 et 150° C. La durée de décoloration est comprise entre 15 et 30 minutes.

III.3. Huiles minérales

Les huiles minérales, pour autant que nécessaire, soient souvent soumises à un préaffinage à l'acide sulfurique concentré et traité ensuite, après une séparation des goudrons acides, par les terres décolorantes. La température admise lors de l'action de l'acide sulfurique oscille entre 20 et 45° C, d'après la viscosité des huiles. Il est essentiel que les goudrons acides soient éliminés aussi complètement que possibles de l'huile à décolorer. La durée de décoloration est généralement de 30 minutes pour les huiles minérales. La durée de contact ne peut dépasser une heure ; dans le cas contraire la décoloration obtenue deviendrait moins bonne. La température de décoloration oscille entre 90 et 110° C d'après la viscosité des huiles.

III.4. Paraffine et ceresine

Pour ces produits on réalise aujourd'hui, d'une manière générale, un préaffinage à l'acide sulfurique en partie à l'oleum qui est pratiqué d'une manière tout à fait semblable à celle employée pour les huiles minérales. Pour les paraffines la température de décoloration est comprise entre 90 et 120° C. Pour les ceresines et l'ozokérite il est parfois utile d'effectuer la décoloration à 180° C. La durée de décoloration est, dans les deux cas, de 30 minutes.

III.5. Cire d'abeille

Ce produit se décolore directement par les terres décolorantes sans prétraitement chimique. La durée de contact est de 30 minutes, à une température de 90 à 95° C. La décoloration de la cire d'abeille en moyen de terre décolorante est le véritable moyen d'éviter les inconvénients provoqués par la décoloration chimique.

CHAPITRE II**RAFFINAGE DES HUILES****I. Raffinage des huiles**

Le raffinage est une opération destinée à débarrasser les huiles alimentaires des impuretés présentes (pigments, pesticides...), à leur conférer un goût discret et à permettre leur bonne conservation. L'opération de raffinage passe par plusieurs étapes :

- Démucilagination
- Neutralisation
- Lavage et séchage
- Décoloration
- Filtration
- Désodorisation
- Refroidissement

1. Démucilagination

Les phospholipides présents dans l'huile brute sont des substances naturelles provenant des graines végétales qu'il faudrait enlever totalement de l'huile pour qu'elle reste limpide.

Pour cela, de l'eau acidulée est ajoutée à l'huile brute provoquant la précipitation des phospholipides avec formation de mucilages (substances présentes chez de nombreux végétaux qui gonflent au contact de l'eau donnant une solution visqueuse plus lourde que l'huile) ; c'est la démucilagination. Ensuite, ces mucilages sont éliminés par centrifugation.

2. Neutralisation

Il convient également d'éliminer de l'huile les acides gras libres qui lui donnent un mauvais goût et nuisent à sa conservation. La neutralisation à la soude reste la méthode la plus employée pour séparer les acides gras libres.

En plus de son effet neutralisant, la soude permet de débarrasser l'huile de la quasi-totalité des phospholipides restant, et d'éliminer les traces métalliques (fer et cuivre) qui sont des catalyseurs d'oxydation, donc des accélérateurs du rancissement.

Aussi, la soude a un effet décolorant parce qu'elle détruit un grand nombre de pigments et de composés colorés d'origine oxydative.

La neutralisation par la soude élimine les acides gras libres en formant des savons insolubles dans l'huile. Ceux-ci sont séparés par centrifugation.

Il est possible de coupler la démulcination et la neutralisation. Dans ce cas, les phospholipides et le savon sont séparés en une seule étape de centrifugation. Les deux opérations sont effectuées en continu à 80°C environ. Ces deux étapes du raffinage ont donc une action de purification très importante.

3. Lavage et séchage

Le lavage consiste à éliminer les substances alcalines présentes dans l'huile après la neutralisation (savon et soude en excès) et des traces de métaux et autres impuretés, donc l'huile doit subir un deuxième lavage avec de l'eau chaude adoucie à une température inférieure à 95°C ; ensuite à travers un séparateur, l'huile se sépare de l'eau enrichi en savon.

Le but de cette opération est d'éliminer l'excès d'humidité dans l'huile lavée avant la décoloration qui peut provoquer un colmatage rapide. Le séchage est réalisé à une température de 80-90°C.

La présence de l'humidité dans l'huile augmente son acidité qui se traduit par la dégradation de l'huile.

4. Décoloration

La décoloration des huiles est obtenue par adsorption des pigments sur une terre décolorante (argile) maintenue en contact avec l'huile environ 20 minutes, sous vide, à 80°C.

La terre chargée en pigments, est alors séparée de l'huile par filtration. La décoloration permet également l'élimination parfaite des dernières traces de métaux et de savons.

5. Filtration

Cette phase a pour but de séparer la terre de l'huile décolorée, le mélange après avoir introduit dans la chaudière est transformé dans l'organe filtrant composé de 2 filtres verticaux qui ont pour tâche de séparer l'huile de la terre.

6. Désodorisation

La désodorisation se fait par un entraînement à la vapeur d'eau des saveurs indésirables, de 200 -220°C à l'abri de l'air sous vide poussé.

La désodorisation permet donc d'éliminer les traces de produits volatils qui donneraient à l'huile un fruité désagréable ou un goût de rance.

7. Refroidissement

L'huile à ce stade subit les dernières retouches pour cela elle passe à travers un échangeur de chaleur. Pour avoir une longue et bonne conservation de l'huile on lui ajoute de l'acide citrique elle traverse le filtre et gagne le réservoir d'huile raffinée, l'huile finie possède une acidité de 0,2 %. L'huile doit être refroidie à une température de 40-50°C en suite elle est dirigée vers le conditionnement [9].

II. Huile de Lin

Le lin est une plante annuelle qui pousse dans les régions tempérées et arrosées de l'hémisphère nord. Il se plaît beaucoup en France. Sa croissance est rapide.

L'huile de lin est la matière première la plus utilisée dans les peintures naturelles à base d'huile. Elle est extraite des graines de lin écrasées et pressées à froid, avec un rendement de 90 %. C'est une huile qui sèche lentement au contact de l'oxygène de l'air.

L'huile de lin est liquide limpide, jaune ou jaune-brun, devenant plus foncé et graduellement plus épais quand il est exposé à l'air.

La composition en acides gras des triglycérides de l'huile de lin est la suivante:

- Acide α -linoléique: 45 – 70%
- Acide de linoléique: 12 - 24 %
- Acide oléique: 10 – 21 % Acide gras: 6 – 18%

CHAPITRE III

LA DECOLORATION DES HUILES

I. Introduction

Presque toutes les huiles sont soumises à une opération de décoloration pendant le traitement. Le but de cette étape n'est pas seulement réduire la couleur de l'huile, mais aussi, enlever ou convertir les produits indésirables des graisses et des huiles.

II. Processus de la décoloration

La décoloration est réalisée soit en continue ou en discontinue. Dans les deux cas, le traitement est réalisé sous vide, avec l'utilisation d'une terre décolorante à la température de 80-120°C pendant une durée de 15-30 minutes.

II.1. Décoloration discontinue

La décoloration discontinue est réalisée dans un ou plusieurs cuves équipées d'une tige d'agitation. La terre décolorante est ajoutée à l'huile à la température de décoloration exigée.

La suspension est agitée pendant 15-30 minutes. Dès que la décoloration est finie, la suspension de la terre décolorante et d'huile est séparée par filtration.

II.2. Décoloration continue

Le premier procédé de décoloration en continue a été développé par King –Wharton [4]. Dans ce procédé de décoloration continue, la terre décolorante est ajoutée sans interruption à l'huile puis elle est séparée par des filtres après un certain temps (15-30 minutes).

III. Influence des paramètres de la décoloration

La décoloration est influencée par l'effet de la température, de la période de la décoloration, de la quantité et de l'activité de la terre décolorante.

La pression partielle de l'oxygène joue un rôle important, en particulier à des températures plus hautes, la présence d'oxygène à un effet défavorable.

Dans des conditions atmosphériques une meilleure amélioration des couleurs est observée avec la terre décolorante non activée par rapport à lorsque opère sous vide, tandis que l'opposé a été observé avec la terre décolorante activée [11].

III.1. Influence de la température

Au par avant, la terre décolorante était considéré seulement comme un agent adsorbant, ou la meilleure décoloration devrait se produire à une basse température, car à températures élevées l'équilibre d'adsorption est décalé vers la désorption. Cependant, des observations simples ont montré que la terre décolorante est bien plus qu'un agent adsorbant, parce que beaucoup de réactions chimiques prennent également l'endroit sur la surface de la terre décolorante. En conséquence, suivant la règle du van't Hoff, quand la température augmente par 10°C, la vitesse de réaction sera le double; cette règle s'applique naturellement à toutes les réactions. On peut conclure de ceci, que la décoloration des graisses et des huiles doit être effectuée à une température optimale qui dépend du type d'huile, des produits et des contaminants présent dans l'huile [12,13].

Le temps de décoloration ne doit pas être trop long pour éviter des réactions indésirables et maintenir ainsi une qualité supérieure et une longue conservation de l'huile. La plupart des huiles sont traitées à une température oscillante entre 80-100°C.

III.2. Influence du temps

Les différents rapports au sujet de l'influence du temps sur la décoloration montrent des contradictions. D'après Eckart et Wirzmuller [14] l'effet de la décoloration est observé dans 10 min, après 30 minutes une diminution de la décoloration est remarqué.

D'après Vaillant [15], une amélioration de couleur est obtenue au cours du temps de 10–30 min.

D'après Rich [11], le traitement de soja et de l'huile de coton aux températures relativement basses (80°C) a eu comme conséquence l'amélioration des couleurs avec l'augmentation du temps. Pour une décoloration conduite à 105°C et à 120°C, la meilleure amélioration de couleur est obtenue avec la température la plus élevée. Pour cette température, la couleur augmente avec le temps jusqu'à 55 minutes; cet avantage n'est pas remarqué à 105°C.

La durée de la décoloration est responsable du problème du retour de couleur et que ceci se produit très souvent. L'expérience pratique et les essais en laboratoire aussi bien que de la décoloration industrielle, prouve que la durée de la décoloration devrait être de 20 à 30 minutes pour la plupart des huiles [11].

III.3. Influence de pression

Dans le temps la décoloration a été effectuée sous pression atmosphérique. C'est à partir de 1929, qu'on savait que l'oxygène a une influence défavorable sur la qualité d'huile.

King et Wharton [16] expliquent que l'efficacité de la décoloration dépend des facteurs positifs de l'absorption et que la présence de l'oxygène engendre la formation de nouveaux corps de couleur et donc la fixation de couleur par la terre décolorante devient plus difficile.

Eicke [13] parmi d'autres a étudié la différence entre la décoloration atmosphérique et la décoloration sous vide du suif de bœuf.

Les résultats prouvent que pour les suifs, la décoloration atmosphérique à 90°C apporte une meilleure amélioration de couleur que la décoloration sous vide. La teneur en peroxyde reste la même ou elle peut augmenter pendant la décoloration atmosphérique.

Evidemment, l'oxydation des graisses est donc à éviter. Ceci s'applique en particulier à l'étape de la décoloration. La terre décolorante accélère l'oxydation en raison de sa haute surface spécifique et sa haute activité catalytique.

La décoloration doit donc être faite sous le vide. La désaération de la terre décolorante fournit une influence avantageuse [13].

III.4. Influence de la quantité de la terre décolorante

Naturellement, plus de contaminants peuvent être enlevés de l'huile en augmentant la quantité de la terre décolorante.

Il est, cependant, beaucoup plus compliqué de déterminer la quantité minimum nécessaire, ceci peut être expliqué par le fait que l'huile à décolorer (c.a.d l'huile qui a subi la démucilagination, la neutralisation et le lavage) contient un certain nombre de contaminants. Chacun de ces derniers réagit ou adsorbé sur la surface de la terre décolorante avec une cinétique d'adsorption différente. Il est probable que ceci cause un blocage de la surface et également une désactivation des centres actifs.

Pendant la filtration de la terre décolorante, on observe qu'on a encore une autre amélioration des couleurs de l'huile décolorée ou des graisses; c'est l'effet de pression.

L'effet est rapproché du fait que pendant la filtration l'huile passe par la couche de la terre décolorante sur le filtre et ainsi est épuré plus lentement en raison de la haute concentration de terre décolorante [16]. Il y a, cependant, un autre paramètre, qui influence la quantité minimum pour la décoloration, c'est la forme des particules de la terre décolorante, ou plus spécifiquement, de la forme chargée des particules de la terre décolorante dues à l'adsorption des contaminants et au changement des propriétés extérieures.

Si le pourcentage de la terre décolorante utilisé peut juste adsorber une certaine quantité de gommes qui est présente dans l'huile, alors la terre décolorante employé sera complètement chargée par cette proportion de gommes. Ainsi la terre décolorante est saturée sur sa surface, par conséquent une diminution énergétique de la surface efficace est constatée, car la surface intérieure n'est plus accessible. Les particules deviennent plus sphériques et tendent à agréger et ceci cause la formation d'un gâteau plus dense que de la terre décolorante sur le filtre et par conséquent une augmentation plus rapide de chute de pression pendant la filtration.

Afin d'éviter ceci, On doit ajoutée le pourcentage de terre décolorante qu'est nécessaire pour la saturation. Donc les réactions exigées seront exécutées et de bonnes propriétés de filtration seront assurées en même temps [17].

IV. Technologie de la décoloration

Avant la désodorisation, les huiles et les graisses traitées préalablement sont traitées avec la terre décolorante. La quantité de la terre décolorante utilisée varie entre 0,1 et 3% selon les conditions [18].

L'huile prétraité est chauffé à une température de (80-120°C) sous vide (30-60 hPa), et mélangée dans le réacteur avec la terre décolorante et d'autres produits de traitement (si nécessaire). Après un temps de conservation jusqu'à 30 minutes, le mélange huile- terre décolorante est filtré, puis après refroidissement, il est transféré pour un stockage intermédiaire. La terre décolorante séparée est déshuilée par le soufflement, enlevée des plats de filtre elle est utilisé pour d'autres applications.

Pendant beaucoup d'années on supposé que le procédé de la décoloration est conduit pour enlever seulement les divers corps de couleur et les produits de dégradation, plus tard il a été reconnu que les absorbants appropriés enlèvent aussi une quantité considérable d'autres

ingrédients, qui interfèrent les étapes successives de raffinage et la durée de conservation du produit final. Particulièrement les phospholipides, les traces de métal et de savons [18].

Une tâche très essentielle de la décoloration c'est la décomposition des hydroperoxydes présents dans l'huile. Cela améliore la qualité du produit fini et augmente sa durée de conservation d'avantage.

IV.1. Processus pour séparer la terre décolorante de l'huile

Des filtres seulement sont utilisés pour la séparation de la suspension huile- terre décolorante. Actuellement, tous les filtres utilisés dans ce travail de séparation huile- terre décolorante fonctionnent de manière discontinue.

Pour un procédé de décoloration continu, l'unité doit être équipée au moins de deux filtres qui fonctionnent alternativement avec un certain chevauchement à temps.

Les filtres fonctionnent pendant le cycle comme suivant:

- Remplissage du filtre
- Pré enduisage par écoulement trouble
- Filtration claire
- vidange du filtre
- Soufflement du produit de filtration
- Déplacement du produit de filtration

La disposition des filtres, le débit maximum, l'épaisseur de produit de filtration et la chute de pression résultante doivent être pris en compte. L'épaisseur de gâteau est environ 8-30 millimètres et correspond à une capacité de chargement de 5-20 kilogrammes de terre décolorante par filtre; le débit possible maximum de cycle est de 250 à 350 kg/m²h.

L'augmentation de la chute de pression peut être réduite et la durée de cycle de filtre peut être prolongée par l'addition d'un aide de filtre. La durée de cycle de filtre est remarquablement influencée par simplement le contenu de substances, les traces de savon et la distribution de dimension des particules de l'adsorbant.

IV.2. Origine des composés à enlever pendant la décoloration

Pratiquement chaque type d'huile contient une variété de composés, qui doivent être enlevés avant désodorisation.

Ces composants proviennent de trois sources:

- Matériaux synthétisés par l'usine
- Contaminants environnementaux pris par l'usine
- Les impuretés formées pendant le stockage et traitement de la graine

Le premier groupe inclut des corps de couleur tels que des caroténoïdes et des chlorophylles, les phospholipides et des glycolipides, des composés phénoliques et beaucoup d'autres substances. Parmi les composés phénoliques on devrait mentionner les dérivés acides cinnamiques (en acide de férulique et chlorogénique) qui sont trouvés particulièrement dans le maïs, germe de blé, le lin oléagineux et la graine de lin [19].

La seconde se compose des métaux lourds et des pesticides.

Le troisième comporte les hydrocarbures aromatiques et polycycliques [20] et les produits d'oxydation et d'hydrolyse, qui sont formés suite à des réactions chimiques et enzymatiques [19].

IV.3. Composition des composés à enlever dans l'étape de décoloration

1. Produits d'oxydation

L'oxydation enzymatique des graisses et des huiles mènent principalement aux hydroperoxydes. Celles-ci se transforment pendant le traitement pour former divers produits secondaires d'oxydation tels que les hydroxydes, les cétoniques, et les époxydes.

D'une façon générale les produits d'oxydation sont des composés polaires, qui peuvent facilement être enlevés par l'adsorption avec la terre décolorante ou par d'autres adsorbants. La terre décolorante activée également peut enlever certains produits tels que des produits d'oxydation les peroxydes hydrauliques et les époxydes; car ces produits de décomposition sont principalement les aldéhydes et les cétones volatils [19].

2. Corps de couleur

Les corps de couleur dans les huiles et les graisses sont principalement des caroténoïdes et des chlorophylles. L'huile de palmier est très riche en caroténoïde qui se compose de α -, β - et de γ -carotène et le lycopène, l'huile de palmier contient aussi une petite quantité de lutéine. Les caroténoïdes en huile de soja, de colza, de maïs et d'arachide comportent principalement des xanthophylles, et aussi des petites quantités de chlorophylles trouvées dans presque chaque type d'huile [19].

3. Phospholipides et glycolipides

Les huiles de Soja, de Colza, de Tournesol, d'Arachide et de coton sont connues pour leur teneur élevée en phospholipides. L'huile de palme et de noix de coco ne contiennent pas de phospholipides, mais contiennent différentes quantités de glycolipides [21, 22].

En règle générale les phospholipides et les glycolipides sont principalement éliminés par la démucilagination de l'huile brute. Les phospholipides et les glycolipides restants dans l'huile seront hydratés et hydrolysés pendant la neutralisation avec de l'eau douce, et séparés avec la phase de l'eau. Les phospholipides et glycolipides encore restants dans l'huile après que la démucilagination et la neutralisation seront enlevés dans l'étape de décoloration [19, 23, 24].

4. Traces de métal

L'hydrolyse partielle des phospholipides pendant la neutralisation d'alcalines à pour conséquence la formation des savons de calcium et de magnésium dans l'huile neutralisée. Quoique le fer et le cuivre soient naturellement présents dans la graine, ils peuvent également entrer dans l'huile à partir des équipements en fer et en cuivre utilisés pendant traitement sous pression. Le plomb et le cadmium sont également des contaminants fréquents d'huiles végétales brutes. Les graisses durcies contiennent de petites traces de nickel car il est employé comme un catalyseur pour l'hydrogénation des graisses.

Ces traces en métal doivent être enlevées de l'huile avant la désodorisation pour garantir une bonne stabilité des produits finis [23].

5. Savons

Les savons de sodium formés pendant la neutralisation d'alcalines d'huiles et des graisses sont enlevés avec de l'eau. Néanmoins, une huile neutralisée est rarement complètement débarrassée des savons. Les savons de calcium et de magnésium, contrairement aux savons de sodium, sont moins solubles dans l'eau. Ils peuvent mener à des produits de décomposition indésirables comme les cétones à longue chaîne ou cycliques s'ils restent dans l'huile. Donc, ces composés doivent être enlevés avec la terre décolorante.

6. Contaminants

6.1-Pesticides

Des usines de graine oléagineuse sont protégées avec une gamme des pesticides comme (les pesticides, à base d'organophosphoré et contenant de l'azote).

Le phosphore et l'azote contenu dans des pesticides sont biodégradables, pourtant, ils sont pris par les usines et apparaissent dans l'huile plus tard. Contrairement au chlore, au phosphore et à l'azote contenu dans les pesticides, sont hydrolysés pendant le raffinage et enlevés par absorption [20].

6.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) sont présents dans l'huile minérale. Se sont généralement des constituants de fumées formés pendant la combustion.

La cause principale pour la contamination des huiles et des graisses par les PAHs est le séchage occasionnel pratiqué sur les graines et les fruits en employant la fumée.

IV.4. Pratique de la décoloration

Indépendamment des critères pour le procédé de décoloration mentionné précédemment, les conditions pour décolorer dépendent du type de l'huile brute, de sa qualité et d'utilisation finale du produit.

1. Stockage des huiles décolorées

Les produits de décoloration sont sensibles à l'oxydation et devraient donc être désodorisés à moins de 24 heures [25]. Le temps d'entreposage maximum ne devrait pas être plus long qu'une semaine. Le produit décoloré frais devrait être versé dans des navires vides et secs. Pour vider les pipes après un transfert ni l'air ni la vapeur ne devraient être utilisés pour réduire au minimum l'hydrolyse et l'oxydation [20], on utilise de l'azote. La température optimum de stockage pour que les graisses maintiennent la qualité est de 10°C, pour des huiles la meilleure température de stockage est environ 20°C [25].

Des réservoirs de stockage devraient être de préférence fabriqués à partir de l'acier inoxydable. Il est recommandé de protéger le produit décoloré avec une couverture d'azote.

2. Décoloration au laboratoire

La décoloration au laboratoire est une possibilité très avantageuse surtout de point de vu coût pour déterminer l'exactitude de dosage de la terre décolorante et, la nécessité de l'utilisation du charbon actif pour avoir les paramètres désirés de l'huile décolorée.

Des essais de décoloration au laboratoire sont recommandés pour déterminer les paramètres appropriés pour des huiles de qualité inconnue. Cette évaluation est exécutée dans un flacon à fond arrondi équipé d'un agitateur, d'un thermomètre de contact, et d'une valve à trois voies. La température désirée est commandée par l'intermédiaire du thermomètre de contact. La valve trois est utilisée pour appliquer ou casser le vide avec le nitrogène.

Après que l'huile soit décolorée, la terre décolorante est séparée par filtration et la couleur comme d'autres paramètres du filtrat sont mesurés. Cette méthode permet au laboratoire de simuler les conditions de décoloration.

3. Contrôle de qualité de la décoloration

3.1. Qualité de l'huile à décolorer

Les huiles, qui doivent être décoloré, montrent des caractéristiques différentes selon le type, l'origine, les conditions de stockage et le prétraitement. Un contrôle de qualité pendant la production et avant la décoloration est nécessaire.

Pour une bonne décoloration, des paramètres comme la quantité d'acides gras libres, de savons, de phospholipides et de la teneur en eau sont contrôlés; il existe des limites supérieures pour chaque paramètre. Les valeurs recommandées sont les suivantes [27, 28]

	Raffinage physique	Raffinage d'alcali
Savon	50 mg/kg	50 mg/kg
Phospholipides	20 mg/kg	5 mg/kg
Acides gras libres		0,05 %
Eau		0,10 %

Ces paramètres sont importants pour l'huile à décolorer; les grandes quantités de savon ou bien de phospholipides bloquent les centres actifs de la terre décolorante réduisant ainsi le pouvoir d'adsorption des autres impuretés. Il devient donc nécessaire d'utiliser un pourcentage élevé de terre décolorante pour éviter une coloration foncée du produit final.

Une teneur élevée en eau influe sur la vitesse de décoloration et cause l'hydrolyse des triglycérides [29].

3.2. Qualité de l'huile décolorée et contrôle du processus de cycle de décoloration

1. Les oxydants

Le degré d'oxydation des graisses et des huiles est mesuré par la teneur en peroxyde (PV) et par la valeur anisidine (AnV) [30].

- Teneur en peroxyde

Le PV est la quantité de l'oxygène qui a réagi avec l'huile ou les graisses (rapportant particulièrement des hydroperoxydes). Le PV indique la quantité de l'oxygène en mmol par kilogramme d'huile ou graisse qui oxyde l'iodure de potassium.

- Valeur anisidine

L'AnV est la mesure des produits secondaires d'oxydation qui sont lentement formés des hydroperoxydes. La plupart des produits secondaires caractéristiques d'oxydation α -, β -, γ -aldéhydes insaturés.

2. L'absorbance

Pendant la décoloration des graisses et des huiles, les différentes réactions d'absorption ayant lieu peuvent être prouvées par UV Visible [31].

Les hydroperoxydes montrent une absorption maximum entre 232-233 nm; la décomposition et l'isomérisation des hydroperoxydes mènent à la formation des triènes conjugués ayant une absorption maximale de 270nm [32].

3. Les couleurs

L'intensité des couleurs est réduite pendant la décoloration à moins que de graves erreurs de traitement aient été faites.

Il y a plusieurs méthodes pour mesurer la couleur comme, par exemple, la mesure de la couleur d'iode, de la couleur de Gardner etc. Mais, la meilleure méthode est l'utilisation d'un colorimètre de type Lovibond [33]. Il est composé d'une échelle additive en verre dans les différentes d'intensités de couleurs sont marqué. Il y a la version manuelle aussi bien que l'automatique (Lovibond Tintometer).

Cependant, la couleur mesurée peut changer avec le type de Tintomètre utilisé, les résultats ne sont donc pas nécessairement comparables [34].

4. Les Chlorophylles

Beaucoup d'huiles végétales brutes sont foncées et montrent une teinte verte. Cette teinte est due à la présence des caroténoïdes et des corps de couleur de chlorophylles. Ces composés doivent être enlevés pendant le traitement.

Dans le raffinage alcaline, la quantité de corps de couleur est réduite seulement légèrement (excepté le gossypol). Cependant, ils sont enlevés presque totalement pendant la décoloration avec la terre décolorante de haute activité. La réduction de chlorophylle à un niveau de 50 μ / kg est suggérée [35], car des niveaux plus élevés influencent négativement sur la stabilité oxydante, les propriétés organoleptiques et la durée de conservation.

La détermination de la chlorophylle dans l'huile de raffinage est la plupart du temps fait par spectroscopie, car ces composés ont des limites d'absorption caractéristiques dans la gamme rouge de la lumière visible. La chlorophylle A à un maximum d'absorption à 660nm et la chlorophylle B à 642.5nm [36, 37].

Dans des huiles, le maximum est toujours trouvé à 670nm; C'est dû au fait que les huiles ne contiennent plus la chlorophylle A mais sa phéophytine A [38] (produit de dégradation).

5. Les contaminants

5.1. Les métaux

Les traces des métaux doivent être enlevées très soigneusement parce qu'elles influent négativement sur la qualité d'huile. Le dosage de métal dans les graisses et les huiles est d'habitude faite par l'absorption atomique. Cette technique permet la détermination des traces de métaux dans la sensibilité est de $\mu\text{g}/\text{kg}$

Pour éviter une influence négative d'oxydation sur des graisses et des huiles, il est recommandé que le contenu en fer soient réduit ($< 0,1 \text{ mg}/\text{kg}$) et en cuivre ($< 0,1 \text{ mg}/\text{kg}$), et le contenu en nickel à $0,05 \text{ mg}/\text{kg}$ [39].

5.2. Le Phosphore

Pendant la décoloration les phosphatides restants et qui ne sont pas éliminés dans les étapes de traitement sont réduits à $< 5 \text{ mg}/\text{kg}$.

La vérification de l'efficacité de la décoloration en ce qui concerne l'élimination des phosphatides est faite indirectement par l'analyse du contenu de phosphore dans l'huile ou dans les graisses. Dans la méthode classique l'échantillon à analyser est mélangé à une solution de molybdate d'acide sulfurique et de sodium, et le complexe bleu de molybdène est dosé par photométrie à 830 nm [40].

5.3. Contenu de savon

De petites proportions de savon jusqu'à un maximum de $50 \text{ mg}/\text{kg}$ sont enlevées par la terre décolorante ou converties en sel correspondant d'acide gras et de sodium par l'addition habituelle de l'acide phosphorique ou citrique. Le contenu de savon après la décoloration est habituellement $< 1 \text{ mg}/\text{kg}$.

La méthode courante dans les raffineries est faite par simple titrage. Souvent la méthode de Wolff est employée, (on utilise l'acide chlorhydrique dans le bleu d'isopropanol et de bromophénol comme indicateur pour le titrage [41, 42].

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent dans une première étape, l'analyse de cinq terres décolorantes différentes :

- Tonsil optimum (Allemagne)
- Terre décolorante de Maghnia (Algérie)
- Tonsil EX 096 (Allemagne)
- Terre décolorante de Turquie
- Terre décolorante d'Indonésie

Dans une deuxième étape, des tests de décoloration d'une huile végétale de lin par les cinq terres activées ont été réalisés.

II. ANALYSES DES TERRES DECOLORANTES UTILISEES

Diverses techniques ont été utilisées pour l'analyse des terres, notamment, la diffraction des rayons X, l'analyse B.E.T, granulométrie, capacité d'échange cationique (CEC),....

II.1. Analyse par fluorescence des rayons X

Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique, les analyses par fluorescence des rayons X ont été effectuées grâce à un diffractomètre de marque PHILIPS PW 3710 du centre de recherche et développement (C.R.D. Boumèrdes).

II.2. Analyse B.E.T

La détermination de la surface spécifique et des volumes micro poreux a été réalisée grâce à un appareil B.E.T de marque NOVA 1000 de l'université d'Oran.

II.3. Analyses physico-chimiques

- **Humidité**

Peser $10 \pm 0.01\text{g}$ de la terre décolorante puis sécher à l'étuve jusqu'à poids constant (pendant 2 heures) à une température de 105°C .

Peser l'échantillon séché.

Teneur en eau exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule suivante:

$$\text{Humidité (\% en poids)} = \frac{\text{Perte en poids}}{\text{Poids initial de l'échantillon}} \times 100$$

- **Densité**

Peser un volume de 100 ml de terre décolorante grâce à un tube gradué de 100ml.

La densité est exprimée par la formule suivante :

$$\text{Densité} = \frac{\text{Poids}}{\text{Volume}}$$

- **Acidité (en HCl)**

Peser exactement dans une fiole de 200 ml, 10g de terre décolorante et ajouter un peu d'eau distillée et mettre à l'ébullition pendant une minute.

Laisser refroidir puis compléter avec de l'eau jusqu'à 200 ml ensuite filtrer puis prélever une aliquote de 100 ml de filtrat et ajouter deux gouttes de méthylorange.

Titre par la soude NaOH (0.1N). L'acidité A% est calculée à l'aide de l'expression suivante:

$$\text{Acidité (en HCl)} = V_{\text{NaOH}} \times 0.0728$$

- **pH (10% suspension)**

On mélange 10g de terre décolorante avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre. Les valeurs de pH sont mesurés à 0.02 unité près à l'aide d'un pH-mètre multi analyseur de type « ACCUMENT 831 » muni d'une électrode combinée.

- **Capacité d'échange cationique**

On mélange 2 gr d'argile avec 100ml d'une solution 0.045 N de chlorure de cobalt. Après 45 min d'agitation, la solution est filtrée et l'excès de sel de cobalt est dosé sur une longueur d'onde 470 nm par spectromètre UV- visible.

L'étalonnage est fait à partir une solution contenant 4.5 gr/l de chlorure de cobalt (on mesure l'absorbance B_0).

Soit B : l'absorbance après échange.

$$\text{C.E.C} = \text{Quantité fixée} \times 50 \text{ meq/ 100gr}$$

Avec : Quantité fixée = Quantité d'ion introduite - Quantité trouvée

$$\text{Quantité introduite} = (0.045 \times 100) / 1000 \text{ et } \text{Quantité trouvée} = (B / B_0) \times 4.5$$

II.4 Analyse Granulométrique

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à des tamis (150 μ , 80 μ , 53 μ , 45 μ et 40 μ). Peser 10g de terre décolorante, tamiser puis peser le reste

$$\text{Refus Tamis (RT \%)} = \frac{P_{\text{initial}} - P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} \times 100$$

III. DECOLORATION DE L'HUILE DE Lin PAR LES DEFFERENTES TERRES ACTIVEES.

III.1. Réalisation des décolorations

On prend 100g d'huile dans un bêcher, on chauffe sans agitation jusqu'à 80°C.

On ajoute un pourcentage de terre décolorante et on laisse sous agitation pendant 20 minutes.

Après, on procède à la filtration pour récupérer l'huile décolorée.

Enfin, l'huile est analysée par un spectrophotomètre (UV- visible analytikjena (SPECOD 201) mono faisceau à lecture digital avec une cellule en quartz de 1cm de trajet optique.) On mesure les transmittances de l'huile en fonction de la longueur d'onde.

III.2. Influence du temps d'agitation

Une cinétique de décoloration a été effectuée afin de déterminer le temps optimal nécessaire à la décoloration. La décoloration a lieu aux temps : 10, 15, 20, 25 minutes et le pourcentage de terre décolorante utilisé est 1%.

La cinétique de décoloration est suivie pour le Tonsil EX096 et la terre décolorante de Maghnia.

III.3. Influence de la température de chauffage

Afin de déterminer la température optimale, on a réalisé la décoloration de l'huile avec 1% de Tonsil EX096 et 1% de la terre de Maghnia à différentes températures : 70, 80, 90 et 100 °C.

III.4. Influence du pourcentage de la terre décolorante

La décoloration a lieu aux pourcentages : 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4 et 2%. Pour la terre décolorante de Maghnia et aussi pour le Tonsil EX096. Le temps d'agitation est de 20 minutes et la température est égale à 80°C.

III.5. Variation du pouvoir décolorant

Les calculs des pouvoirs décolorant sont réalisés pour les cinq terres utilisées aux différents pourcentages: 0,6% - 1,4% (jusqu'à 2% pour la terre décolorante de Maghnia).

Les mesures des transmittances à : 550nm, 580nm, 610nm et 640nm ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type UNICAM de l'unité des bentonites de Maghnia.

Le pouvoir décolorant est calculé à l'aide de la formule suivant :

$$\text{Pouvoir décolorant} = \left[\frac{T_{550}}{T'_{550}} + \frac{T_{580}}{T'_{580}} + \frac{T_{610}}{T'_{610}} + \frac{T_{640}}{T'_{640}} \right] / 4$$

Avec, T : transmittance de l'huile décolorée par la terre a contrôlée.

Et T' : transmittance de l'huile décolorée par la terre de référence.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des analyses réalisées, ainsi que les résultats des différents tests de décoloration effectuée seront présentés puis discutés.

Partie I. CARACTERISATION DES DIFFERENTES TERRES ACTIVEES

I.1. Terre décolorante «Maghnia»

- **Composition chimique**

Tableau 1 : Composition chimique de la T.D de Maghnia

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	60.4	17.33	1.19	1.6	3.56	0.33	0.81

- **Composition minéralogique**

Tableau 2 : Composition minéralogique de la T.D de Maghnia

Minéraux argileux (%)		Minéraux non argileux (%)			
Illite	Montmorillonite	Quartz	Gypse	Feldspath	Anhydrite
tr	88	10	Tr	2	tr

- **Paramètres physico-chimiques**

Tableau 3 : paramètres physico- chimiques de la T.D de Maghnia

Paramètres	Résultats
Densité apparente	500g/l
Humidité (%)	12
Capacité d'échange (CEC)	50 meq/100g
Perte au feu (1000°C)	11%
Acidité (en HCl)	0,50
pH (10% suspension)	3,20

- **Granulométrie**

Inférieur à 150 microns :	100 %
Inférieur à 80 microns :	95 %
Inférieur à 53 microns :	90 %
Inférieur à 45 microns :	60 %
Inférieur à 53 microns :	55 %

- **Surface spécifique (BET)**

La surface spécifique est égale à 165 m²/g

- **Volume microporeux**

0 - 80 nm : 0.25 ml/g

0 - 25 nm : 0.24 ml/g

0 - 14 nm : 0.18 ml/g

I.2. Terre décolorante «Tonsil optimum»

- **Composition chimique**

Tableau 4 : Composition chimique du Tonsil optimum

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	72	13,6	3	0,6	2	0,1	0,8

- **Composition minéralogique**

Tableau 5 : Composition minéralogique du Tonsil optimum

Minéraux argileux (%)		Minéraux non argileux (%)			
Illite	Montmorillonite	Quartz	Gypse	Feldspath	Anhydrite
13.5	76,5	2	tr	1	tr

- **Paramètres physico-chimiques**

Tableau 6 : Paramètres physico-chimiques du Tonsil optimum

Paramètres	Résultats
Densité apparente	500g/l
Humidité (%)	10 max
Capacité d'échange (CEC)	45meq/100g
Perte au feu (1000°C)	7,6%
Acidité (en HCl)	0,10
pH (10% suspension)	3,80

- **Granulométrie**

Inférieur à 150 microns : 100%

Inférieur à 80 microns : 99%

Inférieur à 53 microns : 93%

Inférieur à 45 microns : 75%

Inférieur à 40 microns : 50%

- **Surface spécifique (BET) :** 290 m²/g
- **Volume microporeux :**
 - 0 - 80 nm : 0,28 ml/g
 - 0 - 25 nm : 0,25 ml/g
 - 0 - 14 nm : 0,24 ml/g

I.3. Terre décolorante « Tonsil EX096 »

- **Composition chimique**

Tableau 7 : Composition chimique du Tonsil EX096

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	66,8	14,2	3,7	1,1	2,3	0,8	2,2

- **Composition minéralogique**

Tableau 8 : Composition minéralogique du Tonsil EX096

Minéraux argileux (%)		Minéraux non argileux (%)			
Illite	Montmorillonite	Quartz	Gypse	Feldspath	Anhydrite
15	70	5	tr	2	tr

- **Paramètres physico-chimiques**

Tableau 9 : Paramètres physico-chimiques du Tonsil EX096

Paramètres	Résultats
Densité apparente	550g/l
Humidité (%)	10 max
Capacité d'échange (CEC)	45meq/100g
Perte au feu (1000°C)	8%
Acidité (en HCl)	0,30
pH (10% suspension)	3,52

- **Granulométrie**

Inférieur à 150 microns :	95 %
Inférieur à 80 microns :	83 %
Inférieur à 53 microns :	71 %
Inférieur à 45 microns :	60 %
Inférieur à 25 microns :	40 %

- **Surface spécifique (BET) :** 200 m²/g
- **Volume microporeux :**
 - 0 - 80 nm : 0,31 ml/g
 - 0 - 25 nm : 0,27 ml/g
 - 0 -14 nm : 0,24 ml/g

I.4. Terre décolorante « Indonésie FF 230 »

- **Composition chimique**

Tableau 10 : Composition chimique de la T.D d'Indonésie

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	47,9	10,96	2,29	1,63	1,15	2,50	2,16

- **Composition minéralogique**

Tableau 11 : Composition minéralogique de la T.D d'Indonésie

Minéraux argileux (%)		Minéraux non argileux (%)			
Illite	Montmorillonite	Quartz	Gypse	Feldspath	Anhydrite
10	60	15	2	5	tr

- **Paramètres physico-chimiques**

Tableau 12 : Paramètres physico-chimiques de la T.D d'Indonésie

Paramètres	Résultats
Densité apparente	550g/l
Humidité (%)	10 max
Capacité d'échange (CEC)	60meq/100g
Perte au feu (1000°C)	10,2%
Acidité (en HCl)	0
pH (10% suspension)	4,80

- **Granulométrie**

Inférieur à 150 microns :	100 %
Inférieur à 80 microns :	100 %
Inférieur à 53 microns :	95 %
Inférieur à 45 microns :	80 %
Inférieur à 30 microns :	70 %

- **Surface spécifique (BET) :** 340 m²/g
- **Volume microporeux :**
 - 0 - 80 nm : 0,18 ml/g
 - 0 - 25 nm : 0,15 ml/g
 - 0 - 14 nm : 0,11 ml/g

I.5. Terre décolorante «Turquie»

- **Composition chimique**

Tableau 13 : Composition chimique de la T.D de Turquie

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	53,08	13,61	1,81	1,89	2,2	1,41	1,62

- **Composition minéralogique**

Tableau 14 : composition minéralogique de la T.D de Turquie

Minéraux argileux (%)		Minéraux non argileux (%)			
Illite	Montmorillonite	Quartz	Gypse	Feldspath	Anhydrite
Tr	65	20	3	10	2

- **Paramètres physico-chimiques**

Tableau 15 : Paramètres physico-chimiques de la T.D de Turquie

Paramètres	Résultats
Densité apparente	500g/l
Humidité (%)	10 max
Capacité d'échange (CEC)	65meq/100g
Perte au feu (1000°C)	9,3%
Acidité (en HCl)	0,15
pH (10% suspension)	3,60

- **Granulométrie**

Inférieur à 150 microns :	92 %
Inférieur à 80 microns :	80 %
Inférieur à 53 microns :	65 %
Inférieur à 45 microns :	55 %
Inférieur à 40 microns :	42 %

- **Surface spécifique (BET) :** 190 m²/g
- **Volume microporeux :**
 - 0 - 80 nm : 0,24 ml/g
 - 0 - 25 nm: 0, 23 ml/g
 - 0 -14 nm : 0,18 ml/g

DISCUSSIONS

1. Composition chimique

Le tableau 16 résume les résultats trouvés pour les différentes terres décolorantes.

Tableau 16 : Composition chimique des cinq terres décolorantes utilisées

Eléments chimiques	Tonsil optimum	Tonsil EX096	T.D «Maghnia»	T.D «Turquie»	T.D «Indonésie»	Requis %
SiO ₂	72	66,8	60,4	53,08	47,9	60-70
Al ₂ O ₃	13,6	14,2	17,33	13,61	10,96	17-20
Fe ₂ O ₃	3	3,7	1,19	1,81	2,29	1-3
Na ₂ O	0,1	0,8	0,33	1,41	2,50	1-2
K ₂ O	0,8	2,2	0,81	1,62	2,16	0-0,07

- **Teneur en silice :**

Le pourcentage de silice pour la terre décolorante de Maghnia et le EX096 est dans les normes, pour le Tonsil optimum, il est supérieur à 70% ce qui montre que c'est une terre super activée car, le pourcentage de silice augmente avec le degré d'activation (pendant la réaction d'activation, il y a formation de la silice).

Le pourcentage de silice est inférieur à la norme pour la terre de Turquie, pour la terre de l'Indonésie, il est très faible 47,9% (teneur trouvée généralement pour les argiles à l'état brute). Cela nous laisse penser que cette terre est naturelle (elle n'a pas subi aucune activation).

- **Teneur d'alumine :**

Pour les cinq terres utilisées, le taux d'alumine n'est pas dans la norme, sauf pour la terre décolorante de Maghnia, il est à 17,3%.

- **Teneur de K_2O :**

Les taux sont supérieurs à la norme pour toute les terres utilisées.

- **Teneur en fer :**

La teneur en fer est supérieure à la norme pour le EX096.

2. Composition minéralogique

Le tableau 17 résume les résultats de la composition minéralogique.

Tableau 17 : Composition minéralogique des cinq terres décolorantes utilisées

Minéraux	Tonsil optimum	Tonsil EX096	T.D «Maghnia»	T.D «Turquie»	T.D «Indonésie»
Montmorillonite	76,5	70	88	65	60
Illite	13,5	15	tr	tr	10
Quartz	2	5	10	20	15
Feldspath	1	2	2	10	5
Gypse	tr	tr	tr	3	2
Anhydrite	tr	tr	tr	2	tr

On remarque, la présence de la montmorillonite en grande proportion, pour la terre décolorante de Maghnia (88%), pour le EX096 (70%) et pour le Tonsil optimum (76,5%).

Le pourcentage de la montmorillonite est moins important pour la terre décolorante de la Turquie et de l'Indonésie.

Le pourcentage de l'Illite est presque négligeable pour la terre de Maghnia et de la Turquie, tandis qu'il est important pour les autres terres (ce qui les offre une surface spécifique plus importante).

3. Paramètres physico-chimiques

Le tableau 18 résume les Paramètres physico-chimiques des terres utilisées.

Tableau 18 : Paramètres physico-chimiques des cinq terres décolorantes utilisées

Paramètres	Tonsil optimum	Tonsil EX096	T.D «Maghnia»	T.D «Turquie»	T.D «Indonésie»	Requis
Densité apparente	500	550	500	500	550	-
Humidité (%)	10	10	12	10	10	12 max
Capacité d'échange	45	45	50	65	60	45- 50
Perte au feu (1000°C)	7,6	8	11	9,3	10,2	11 max
Acidité (en HCl)	0,10	0,3	0,5	0,15	0	0,6
pH (10% suspension)	3,80	3,52	3,20	3,60	4,80	max 4
Surface spécifique	290	200	165	190	340	200

Pour ce qui est des paramètres physico-chimiques, les valeurs de l'humidité, perte au feu, acidité et densité correspond aux valeurs requises. Cela est pour les cinq terres utilisées.

- **Acidité**

La T.D de Maghnia est plus acide par rapport aux autres terres (elle est traitée par de l'acide sulfurique H_2SO_4 tandis que les autres sont traités par de l'acide chlorhydrique HCl).

La terre de l'Indonésie possède une acidité égale à 0 cela confirme la supposition qu'elle est une terre non activée.

- **Surface spécifique**

Pour le Tonsil optimum et le EX096, la surface spécifique est supérieure à $200m^2/g$ ce qui confirme qu'ils sont des terres bien activées.

Pour la T.D de Maghnia, la surface spécifique est inférieure à $200m^2/g$. Donc il est nécessaire de trouver des moyens pour augmenter d'avantage la surface spécifique de cette terre, cela revient à l'étude de procédé de l'attaque acide et des paramètres de l'activation à savoir (le pourcentage d'acide, la température de chauffage, le temps de chauffage et la concentration des boues).

Pour la terre de l'Indonésie, elle possède une surface spécifique très importante ($340 m^2/g$) ce qui lui offre un pouvoir décolorant naturel.

- **Volume des micropores**

Le tableau 19 résume les valeurs les volumes micro- poreux.

Tableau 19 : Volume des pores des cinq terres décolorantes utilisées

	Tonsil optimum	Tonsil EX096	T.D «Maghnia»	T.D «Turquie»	T.D «Indonésie»
0 - 80nm	0,28	0,31	0,25	0,24	0,18
0 - 25nm	0,25	0,27	0,24	0,23	0,15
0 - 14nm	0,24	0,24	0,18	0,18	0,11

Le volume des micropores pour le EX096 est plus important ce qui lui permet d'adsorber les grosses molécules présentes dans l'huile comme les chlorophylles.

4. Granulométrie

Le tableau 20 résume les résultats de l'analyse granulométrique.

Tableau 20 : Plages granulométriques des cinq terres décolorantes utilisées

Plages granulométrique	Tonsil optimum	Tonsil EX096	T.D «Maghnia»	T.D «Turquie»	T.D «Indonésie»
Inférieur à 150μ	100%	95%	100%	92%	100%
Inférieur à 80μ	99%	83%	95%	80%	100%
Inférieur à 53μ	93%	71%	90%	65%	95%
Inférieur à 45μ	75%	60%	60%	55%	80%
Inférieur à 40 μ	50%	40%	55%	42%	70%

L'analyse des cinq échantillons, montre que les plages granulométriques se rapprochent entre elles. La terre décolorante de l'Indonésie est plus fine que les autres.

II. Décoloration de l'huile de Lin par les différentes terres activées

L'objectif de cette étude consiste à tester le pouvoir décolorant de nos terres activées dans la décoloration d'une huile de Lin.

II.1. Propriété de l'huile de Lin

L'huile de lin polymérise spontanément à l'air, avec une réaction exothermique : un chiffon imbibé d'huile peut ainsi, dans certaines conditions, s'enflammer spontanément.

Pour ses propriétés de polymère, l'huile de lin est employée seule, ou mélangée à d'autres huiles, résines et solvants, et est utilisée en tant que:

-Imprégnateur et protecteur des bois à l'intérieur comme à l'extérieur : protection contre l'humidité, les champignons et insectes, et contre la poussière par son caractère antistatique.

- Composant de certains vernis de finition.
- Liant de broyage pour la peinture à l'huile.
- Agent plastifiant du mastic de vitrier.
- Agent durcisseur de diverses préparations.
- Agent de cohérence et liant dans la fabrication du linoléum.

II.2. Influence du temps d'agitation sur la décoloration

Une cinétique de décoloration a été réalisée en utilisant deux terres décolorantes : la T.D de Maghnia et le Tonsil EX096.

Les figures 1 et 2, présentent l'évolution des transmittances en fonction de la longueur d'onde λ à différents temps d'agitation.

• **Terre de Maghnia**

t = 10, 15, 20 et 25 min

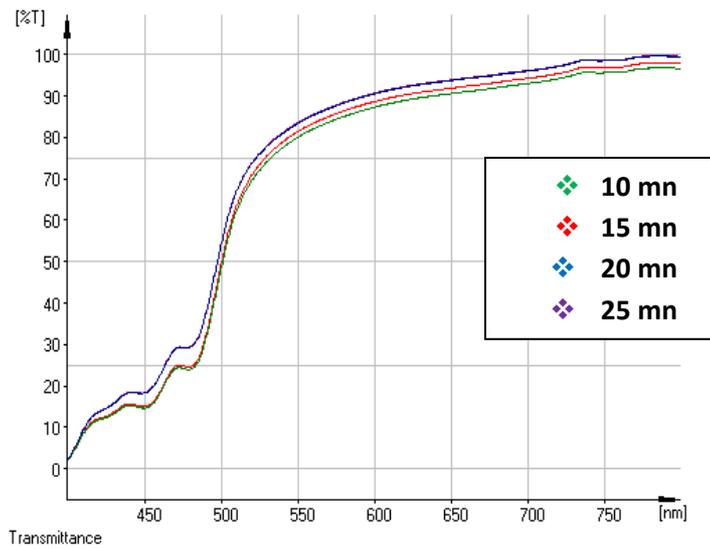


Fig. 1 : Cinétique de décoloration par la T.D de Maghnia

• **Tonsil Ex096**

t = 10, 15, 20 et 25 min

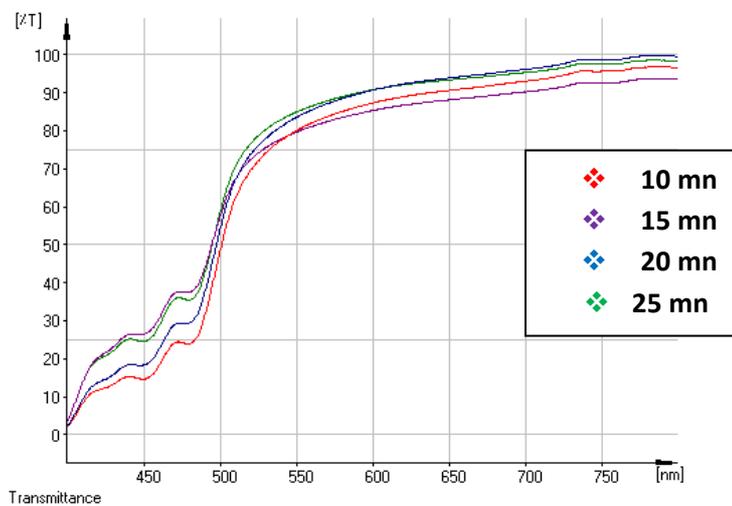


Fig. 2 : Cinétique de décoloration par le Tonsil Ex096

Au vu des résultats, le temps de décoloration optimum est de 20 minutes.

Pour tous les tests de décoloration effectués, la durée d'agitation est prise égale à 20 minutes.

II.3. Influence de la température de chauffage

Les tests de décoloration (avec 1% de Tonsil Ex096 et TD de Maghnia) sont effectués à différentes température : $T=70^{\circ}\text{C}$, $T=80^{\circ}\text{C}$, $T=90^{\circ}\text{C}$, $T=100^{\circ}\text{C}$.

Les figures 3 et 4, présentent l'évolution des transmittances en fonction de la longueur d'onde λ à différentes températures de chauffage.

- **Tonsil Ex096**

$T=70^{\circ}\text{C}$, $T=80^{\circ}\text{C}$, $T=90^{\circ}\text{C}$, $T=100^{\circ}\text{C}$

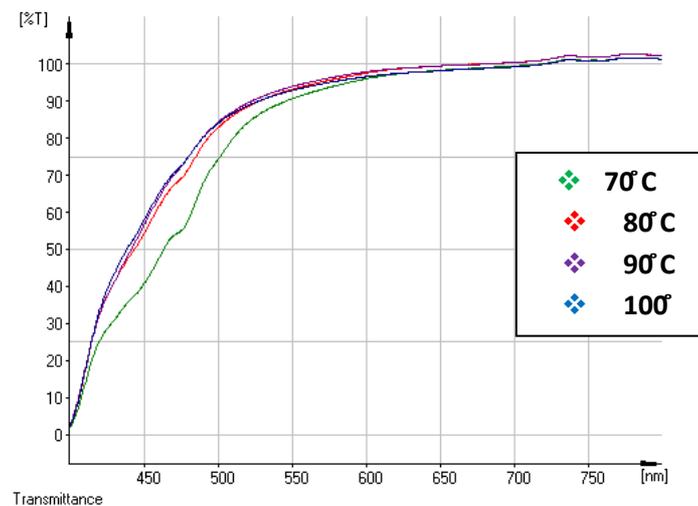


Fig. 3 : Influence de T° de chauffage (Tonsil Ex096)

- **TD de Maghnia**

$T=70^{\circ}\text{C}$, $T=80^{\circ}\text{C}$, $T=90^{\circ}\text{C}$, $T=100^{\circ}\text{C}$

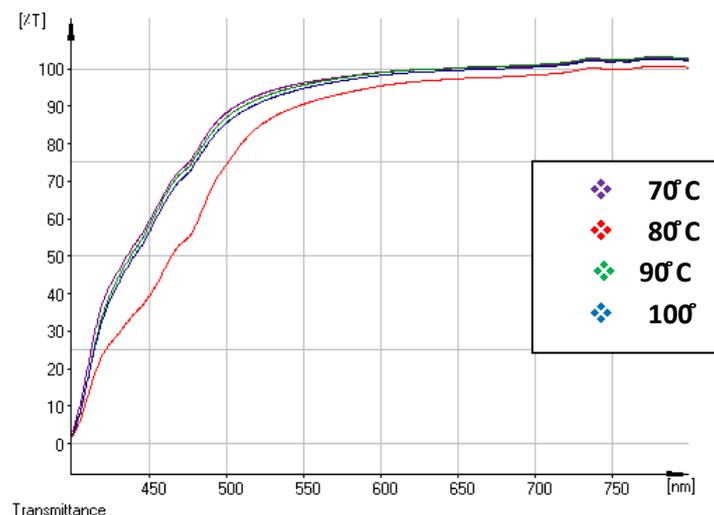


Fig. 4 : Influence de T° de chauffage (TD Maghnia)

Le pouvoir décolorant augmente peu avec la température qui ne doit pas dépasser 120°C (risque de dégradation de l'huile à cette température).

Pour tous les tests de décoloration effectués, nous avons pris la température égale à 80°C.

III. Etude de l'opération de décoloration

Les tests de décoloration sont effectués pour différents pourcentages de terre décolorante : 0,6% - 0,8% - 1% - 1,2% - 1,4% - 2%.

L'évolution des transmittances T (%) de l'huile en fonction de la longueur d'onde λ (nm) ainsi que l'évolution du pouvoir décolorant en fonction du pourcentage de la terre décolorante sont étudiés.

III.1. Influence du pourcentage de la terre décolorante

Les figures 5 et 6, présentent l'évolution des transmittances en fonction de la longueur d'onde λ pour les différents pourcentages de terre utilisés.

- Terre décolorante de Maghnia

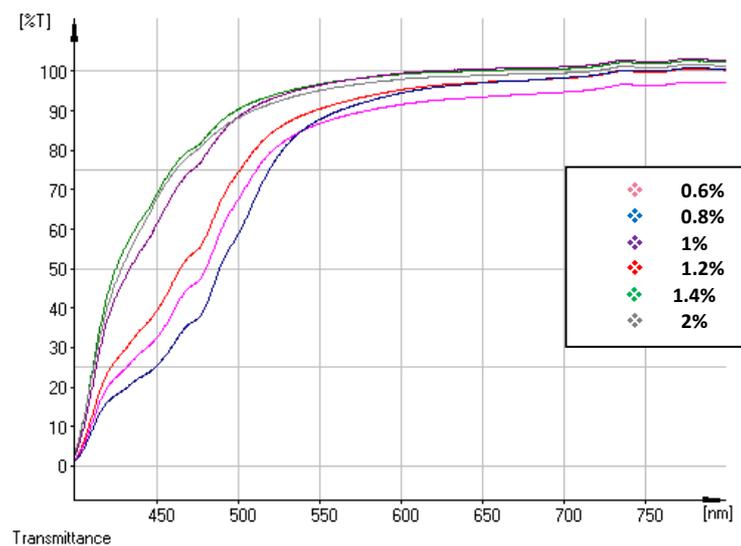


Fig. 5 : Influence de % de T.D (T.D maghnia)

• **Tonsil EX 096**

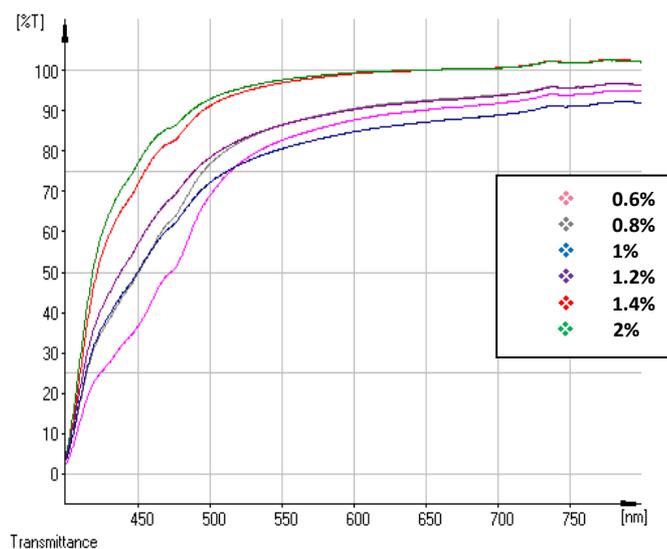


Fig. 6 : Influence de % de T.D (Tonsil EX096)

III.2. Influence du type de terre décolorante utilisée

La figure 7 présente l'évolution des transmittances en fonction de la longueur d'onde λ pour les différentes terres décolorantes à 1%.

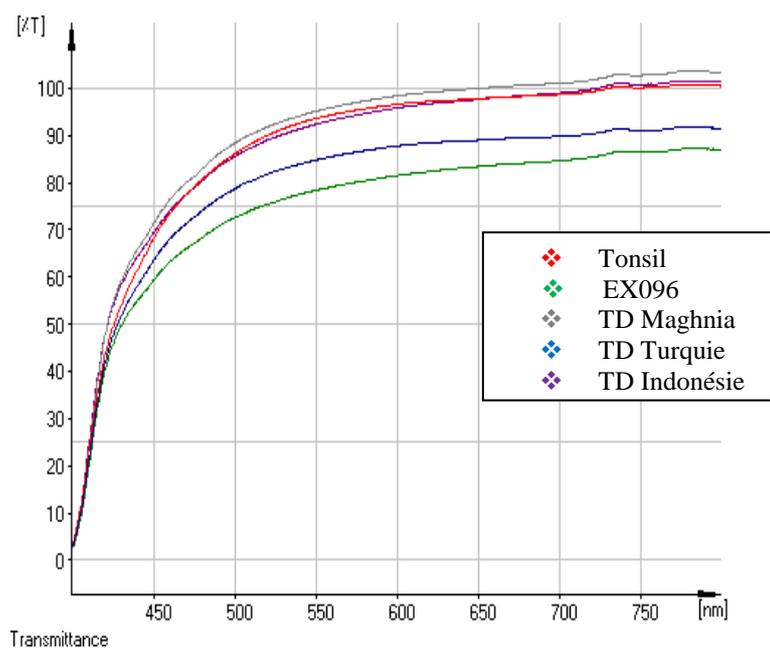


Fig. 7 : Influence du type de T.D utilisée (1%)

III.3. Comparaison entre la terre de Maghnia et le Tonsil EX96

Les figures 8, 9, 10, 11, 12,13 présentent l'évolution des transmittances en fonction de la longueur d'onde λ pour les différents pourcentages de terres (Maghnia et le Tonsil EX96).

- **0.6 %**

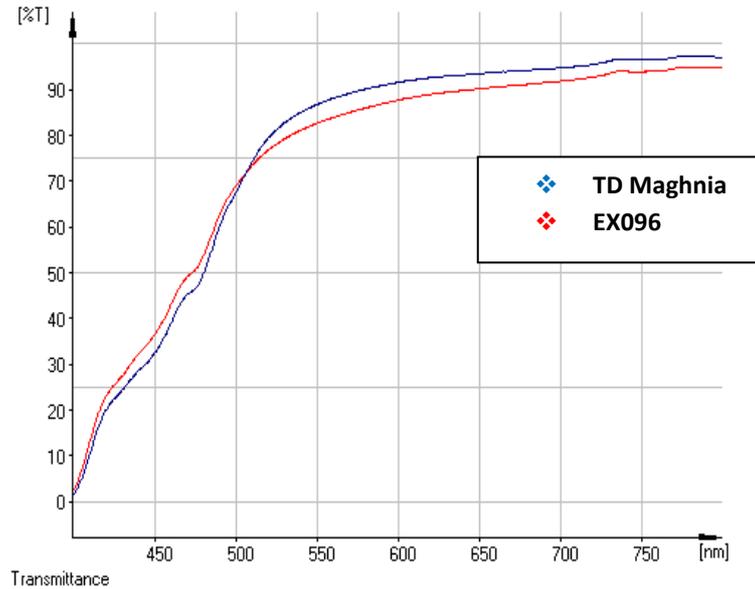


Fig. 8 : Influence du type de T.D utilisée (0.6%)

- **0.8 %**

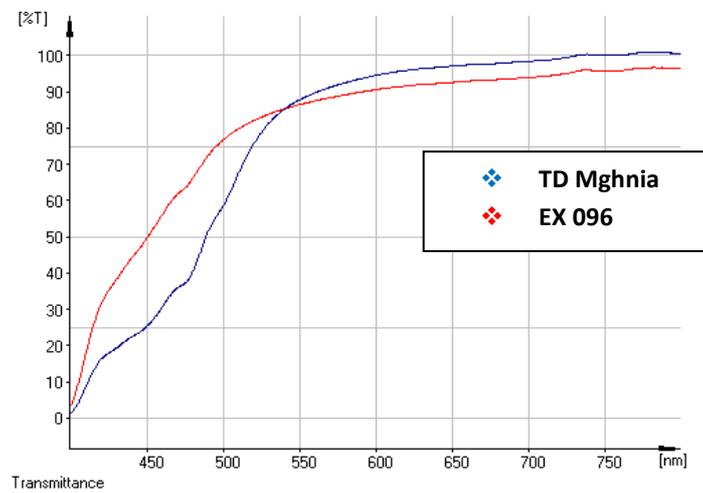


Fig. 9 : Influence du type de T.D utilisée (0.8%)

- 1 %

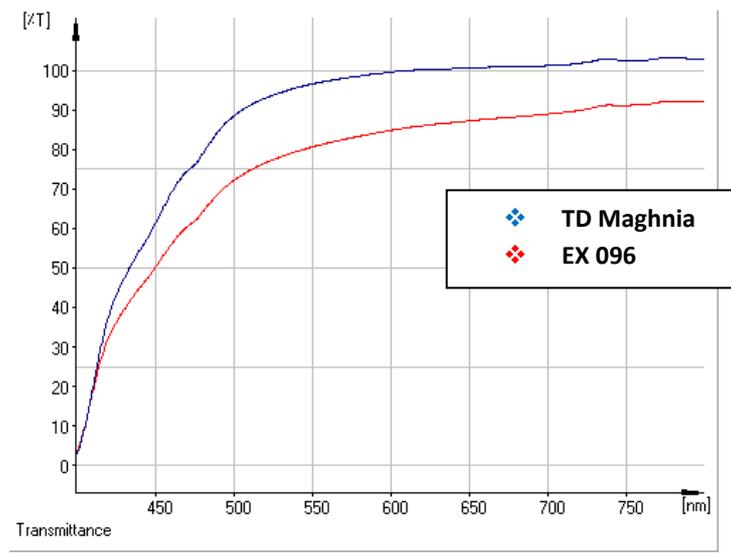


Fig. 10 : Influence du type de T.D utilisée (1%)

- 1.2 %

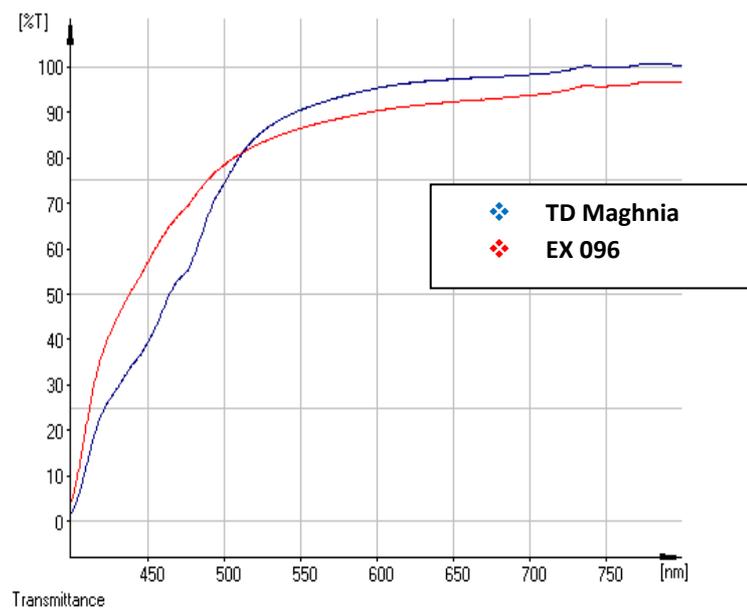


Fig. 11 : Influence du type de T.D utilisée (1.2 %)

- 1.4 %

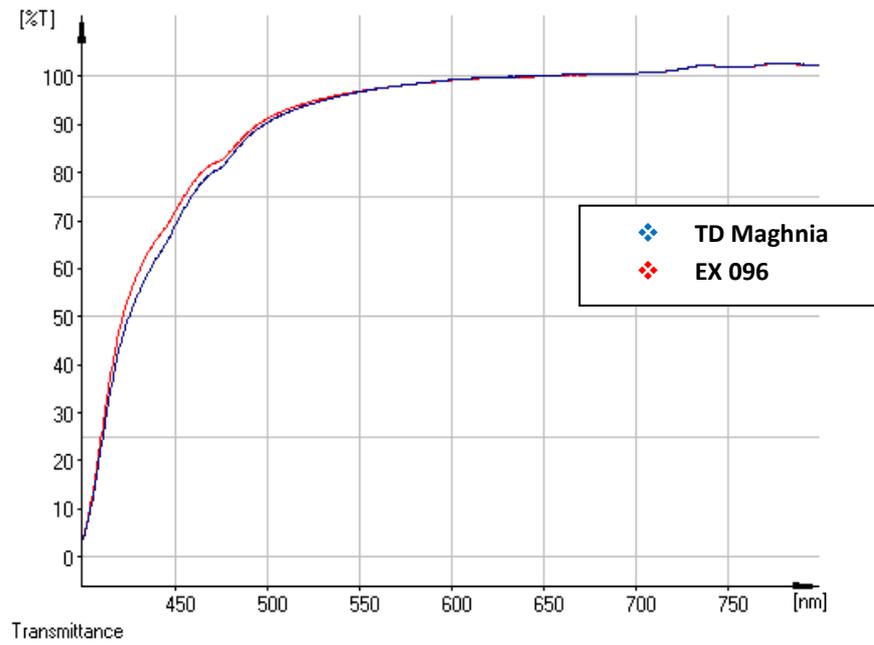


Fig. 12: Influence du type de T.D utilisée (1.4 %)

- 2%

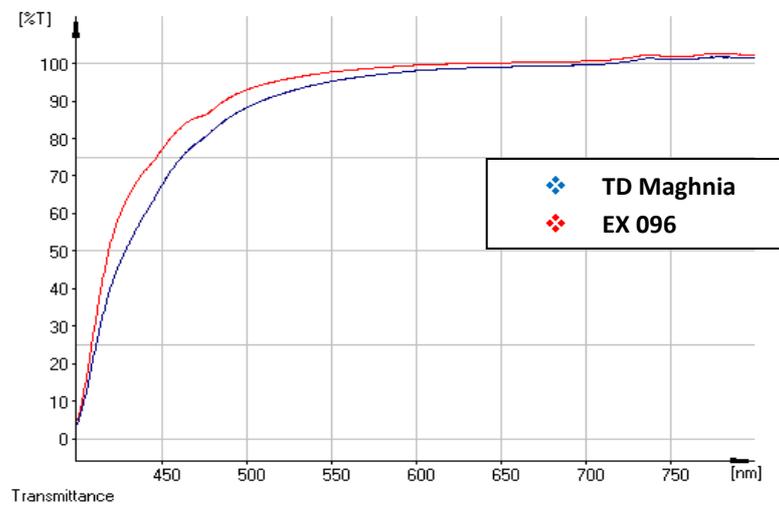


Fig.13 : Influence du type de T.D utilisée (2%)

DISCUSSIONS

Le tableau 22 résume les résultats obtenus.

Tableau 22 : Variation du pouvoir décolorant en fonction du % de T.D

% de T.D	Pouvoir décolorant (P.D.L)	
	Tonsil EX096	T.D «Maghnia»
0.6%	95.47	94.36
0.8%	98.06	96.96
1%	99.89	100.21
1.2%	99.97	100.76
1.4%	99.77	101.25
2%	99.58	100.81

Le temps de décoloration optimum est de 20 minutes, pour la température optimale, elle est de 80°C.

Les transmittances ainsi que le pouvoir décolorant de l'huile décolorée augmente avec le pourcentage de TD.

Avec le Tonsil EX096, le pouvoir décolorant augmente d'une façon significative pour atteindre son maximum (99.97%) à 1.2%, au delà de cette teneur une petite diminution est constatée. Donc, le rendement du Tonsil EX096 atteint son maximum à 1.2%.

Avec la T.D de Maghnia, le pouvoir décolorant atteint une valeur de (100.21%) seulement avec 1% de terre, au delà de 1%, le PDL continu a augmenté pour atteindre son maximum (100.81%) à 2%. Donc cette terre atteint un rendement maximum à 2%.

Pour les terres de Turquie et de l'Indonésie, les valeurs des transmittances sont peut importantes; ce qui veut dire, que la décoloration est moins importante par ces deux types de terres. Les pouvoir décolorants (94.87% avec la terre de l'Indonésie et 93.29% avec la terre de Turquie) sont négligeables par rapport aux autres terres (terre de Maghnia et le Tonsil EX096).

Les différents essais de décoloration montrent un classement des terres comme suit :

1. T. D de Maghnia : terre qui décolore parfaitement l'huile de Lin seulement avec 1%.
2. Tonsil Optimum : c'est une terre de référence.
3. Tonsil EX096 : c'est une terre bien activée qui décolore parfaitement l'huile de Lin.
4. T. D de Turquie et de l'Indonésie : ces deux terres sont peu efficace avec l'huile de Lin.

CONCLUSIONS GENERALES

Au terme de cette étude, les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions se rapportant dans une première étape à l'analyse les différentes terres activées; puis dans une seconde étape à les tester dans la décoloration d'une huile de Lin.

• **Première étape**

1. Le pourcentage de silice pour la T.D de Maghnia et le EX096 est dans les normes, pour le Tonsil optimum, il est supérieur à 70% ce qui montre que c'est une terre super activée. Il est inférieur à la norme pour la terre de Turquie et l'Indonésie.
2. Pour les cinq terres utilisées, le taux d'alumine est dans la norme, sauf pour la T.D de Maghnia, il est à 17,3% et le taux de K_2O est supérieur à la norme pour toutes les terres utilisées. La teneur en fer est supérieure à la norme pour le EX096.
3. La montmorillonite est présente en grande proportion dans la T.D de Maghnia (88%), le EX096 (70%) et pour le Tonsil optimum (76,5%). Elle est moins importante dans la T.D de la Turquie et de l'Indonésie. L'illite est presque négligeable dans la T.D de Maghnia et de la Turquie, tandis qu'elle est présente dans les autres terres.
4. Les paramètres physico-chimiques (humidité, perte au feu, acidité et densité) correspondent aux valeurs requises; Cela est pour les cinq terres utilisées.
5. La terre de l'Indonésie possède une acidité égale à 0 cela confirme qu'elle est une terre naturelle non activée à l'acide. Elle possède une surface spécifique très importante ($340 \text{ m}^2/\text{g}$) ce qui lui offre un pouvoir décolorant naturel.
6. La surface spécifique de le T.D de Maghnia est un peut faible (inf. à $200 \text{ m}^2/\text{g}$).

• **Deuxième étape**

1. Le temps de décoloration optimum est de 20 minutes et la température de décoloration optimale est égale à 80°C .
2. Le rendement obtenu avec la Tonsil EX096 est au maximum à 1.2%, avec la T.D de Maghnia, il est observé à 2%.
3. Avec la T.D de Maghnia, le pouvoir décolorant dépasse la terre de référence après 1% et donne un rendement (100.81%).

4. La décoloration avec les différents pourcentages, montre que, le Tonsil EX096 est une terre bien activée qui décolore parfaitement l'huile de Lin, la décoloration avec la T.D de Maghnia est meilleure et nécessite l'utilisation d'un pourcentage de terre moins important.
5. Les terres de Turquie et de l'Indonésie ne sont pas efficaces pour la décoloration de l'huile de Lin (elles peuvent être utilisées avec autres types d'huile comme l'huile de palme et l'huile de tournesol).
6. Le classement des terres pour la décoloration de l'huile de Lin est dans l'ordre suivant :
 - T. D de Maghnia : décolore parfaitement l'huile de Lin seulement avec 1%.
 - Tonsil Optimum : terre de référence.
 - Tonsil EX096 : décolore parfaitement l'huile de Lin à 1.2 %.
 - T. D de Turquie et de l'Indonésie : terres non efficace pour l'huile de Lin.

Références Bibliographique

- [1] Makhoukhi B., thèse de doctorat, Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Université de Tlemcen, Octobre (2008).
- [2] C. Mackenzie, Five Thousand Receipts.(5th Edition). London. G. B. Whittaker. 1966.p.302.
- [3] R. Fahn. Einflu der Struktur und der Morphologie von Bleicherden auf dieBleichwirkungbei Olen und FettenFetteSeifenAnstrichmittel 75 (1973) 77-82.
- [4] W. Zschau: Was istBleicherde ?FetteSeifenAnstrichmittel 87 (1985) 506-508
- [5] W. ZschauVersuchezurOptimierung der Raffination von Palmol.FetteSeifenAnstrichmittel 84 (1982) 493-498
- [6] W. Zschau Bleaching – An Optimization. AOCS Conference. New Orleans (USA) 1987
- [7] H.P.Kaufmann: Technologie der Fette. AschendorffscheVertagsbuchhandlung. Munster. 1968. p. 772.
- [8] K.Boki M. Kubo. N Kawasaki. H. Mon Adsorption Isotherms of Pigments from Alkali-Refined Vegetable Oils with Clay Minerals. J. Am Oil Chem. Soc 69 (1992) 372-378
- [9] Seladji W., Mémoire d'ingénieur, décoloration d'une huile végétale de colza par différentes terres activées, Université de Tlemcen, Octobre (2004).
- [10] R.R. King. S. E. Pack. F. W. Wharton: Oil Bleaching Process and Apparatus. USP 2428082 (1947).
- [11] A.D Rich Some Basic Factors in the Bleaching of Fatty Oils. J. Am Oil Chem Soc 41 (1964) 315
- [12] Zhansheng W., Chun L., Xifang S., Xiaolin X., Bin D., Jin'e L., Hongsheng Z., Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang. Chin. J. Chem. Eng., 14 (2), 253–258 (2006).
- [13] H. Eicke Der gegenwartige Stand der BleichungimRaffinationsproze pflanzlicher und Fette DGF-meeting. Regensburg (Germany) 1984
- [14] W. Zschau: 80 Years Activated Bleaching Earth. Fat ScrTechnol 89 (1987) 184-189
- [15] L.E Stout. D F Chamberfain J M Mckellevey Factors influencing Vegetable Oil Bleaching by Adsorption J Am Oil Chem. Soc 26 (1949) 120
- [16] R.R King. F. W Wharton Oxidation Effects in Adsorption Bleaching of Vegetable Oils. J. Am Oil Chem. Soc 26 (1949) 201

- [17] R. Farhn: La Filtration dans le Raffinage et le fractionnement des corps gras. CERIA.Bruxelles (Belgium) 1976.pp 1-17.
- [18] J. Baltes: Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey. Berlin-Hamburg (Germany) 1975.
- [19] Gemeinschaftsarbeiten der DGF. 117. Mitteilung: Dampfung von Speisefentten und olden zurDesorierung und EntsauerungVII. Fat Sci. Technol. 92 (1990) 459-463
- [20] S. A. Goh.Y.MChoo.S.H. Ong: Minor Constituents of Palm oil.J.Am. OilChem.Soc.62 (1985)237.
- [21] Y.A. Tan et al: A Study of the Cause of Rapid Color Development of Heated Refined Palm Oil.J.Am. Oil Chem. Soc 62 (1985) 999.
- [22] H.e.carter et al: Biochemistry of the Sphingolipides X Phytoglycolipide. A Complex Phytosphingosine.ContaniningLipide from Plant Seeds.J.Am Oil Chem.Soc.35 (1985) 335.
- [23] M. Lepage: Isolation and characterisation of an esterified from of sterylglucoside .J. Lipid Res 5(1964) 587: 8 (1967)
- [24] E.N Frankel P.M Cooney H.A Moser J.C Cowen. C.D Evans: Effects of Antioxidants and Metal Inactivators in Tocopherol-free Soybean Oil FetteSeifenAnstrichmittel 10 (1959) 1036-1039
- [25] J.H Hui(Ed): Bailey's Industrial Oils and Fats Products 5 th Edition. John Wiley and Sons.Inc New York (USA) 1996.p.424
- [26] J.B Rosseil. J. L.R Pntchard Analysis of oilseeds, fats and fatty foods. Elsevier Applied science Publishers Ltd. Amsterdam (the Netherlands) 1991. p. 457
- [27] J. Podmore Controlling quality in edible oil refinery INFORM 3 (1992) 374-379
- [28] M. BorckischNahrungfette und ole.VerlagEugen Ulmer. Stuttgart (Germany) 1993.p .510
- [29] H.B.W Patterson: Bleaching and Purifying Fats and Oils Theory and Practice. AOCS Press 1992.p.222
- [30] J.B Rossell. J.L.R Pritchard Analysis of oilseeds fats and fatty foods. Elsevier Science publishers Ltd. Amsterdam (The Netherlands) 1991.pp 460-462
- [31] J.B Rossell. J.L R Pritchard Analysis of oilseeds. Fats and fatty foods. Elsevier Science Publishers Ltd. Amsterdam (The Netherlands) 1991 pp 25-26
- [32] European Journal of Lipid Science and Technology (Official Journal of the European Federation for the Science and technology of Lipids). Practice of Bleaching. Cooperative work of the German Society for Fat Science (DGF), 103 (8): 499–558 (2001).

- [33] B. Makhoukhi, M. A. Didi, D. Villemin and A. Azzouz (2009). Acid activation of Bentonite for using as vegetable oil bleaching agent. *Grasas y Aceites* 60 (4), 343–349.
- [34] D.R Erickson: Practical Handbook of Soybean processing and Utilization. AOCS Press. (USA) 1995.p.207
- [35] Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society (AOCS), Official Method Cc 8b-52. Bleaching Test. Revised (1979).
- [36] AOCS-Methods Cc 13d-55. Official and Tentative Methods of the American Oil
- [37] K. Aitzemuller: Chlorophyll Abbauprodukte in pflanzlichen Olen *Fat SciTechnol* 91(1989) 99
- [38] H.B.W Patterson Bleaching and Purifying Fats and Oil Theory and Practice.AOCS Press.(USA) 1992. p 221
- [39] H. Pardun Die Pflanzenlecithine. VerlagchemischeIndrustie. H. Ziolkowosky KG. Augsburg (Germany) 1988 pp. 515-517
- [40] J. Schormuller: Handbuch der Lebensmittelchemie. Ban IV Springer. Verlag. Heidelberg (Germany) 1969. pp .839-841.
- [41] J.P. Wolff Recherches et dosages de petites quantités de savon dans les huiles Raffinées. *Oleagineux* 3 (1948) .pp. 197-198
- [42] M.A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemin (2009). Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science* 42, 336–344.