



Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} BELHOCINE Lydia

M^{elle} FERROUDJ Sonia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Valorisation des déchets de terre décolorante usée
et application

Soutenu le : 02-07-2016

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r MOUSSACEB Karim	ST	Président
M ^r HENACHE Zahir	Chimie	Examineur
M ^r BOUKERROUI Abdelhamid	Chimie	Encadreur

2015-2016

Remerciements

Nous tenons avant tout à remercier Dieu de nous avoir donné la force d'accomplir ce modeste travail.

Nous remercions monsieur BOUKERROUI Abdelhamid, notre directeur de mémoire, pour son aide précieuse, ses conseils judicieux, ainsi que le temps qu'il nous a accordé tout au long de cette période, sans oublier sa participation au cheminement de ce mémoire.

Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury : Mr MOUSSACEB Karim et Mr HENACHE Zahir d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

Nos vifs remerciements aux cadres et travailleurs du complexe COGB-Labelle pour nous avoir accueilli au sein de leur société, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'ils nous ont fait vivre, ainsi que toutes les informations qu'ils nous ont transmises.

Nous remercions également le personnel du laboratoire de génie des procédés pour leur concours à la réalisation de cette étude.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance envers nos parents, nos frères et sœurs qui ont toujours su nous encourager, pour leurs précieuses contributions, ainsi que la patience dont ils ont fait preuve tout au long de notre cursus. Toute notre gratitude.

Nous adressons aussi nos remerciements les plus sincères à tous nos proches ainsi qu'à tous nos amis qui ont toujours su nous soutenir.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Merci à toutes et à tous.

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

A mes très chers parents qui m'ont tous donné, que Dieu les garde et les protège.

A mon frère et mes sœurs Riad, Sonia, Kenza, Amel.

A mon beau frère Razik et ma belle-sœur Hassiba

A Mon neveu Walid, mes nièces Sarra et Amina

A mes meilleurs amis Wassila, Malia, Mensa, Tnhinane, Romaiassa, Samir,

Aimed. Jugo.

A ma binôme Sonia.

Sans oublier toute la section de Chimie promotion 2016 A tous ce que je n'ai pas citer.

Et à toute personne ayant contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

LYDIA

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

A mes très chers parents qui m'ont tous donné, que Dieu les garde et les protège.

A mon frère et mes sœurs Yanis, Bania, Ghania, Kenza, Ryma, Sarra.

A mon oncle Redouane.

A mes meilleurs amis, Bariza, Tinhinane, Romaiassa, Samir, Aïmed. Jugo.

A ma binôme Lydia.

Sans oublier toute la section de Chimie promotion 2016 A tous ce que je n'ai pas citer.

Et à toute personne ayant contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

SONIA

Listes des abréviations

A% : acidité en pourcentage.

AGL : Acide Gras Libre.

CO. G.B : Corps gras de Bejaia

H % : Humidité en pourcentage.

I_p : Indice de peroxyde

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

Kg : kilogramme

MEB : Microscopique Electronique à balayage

MG % : Matière grasse

NE : Norme de l'entreprise.

TDU : terre décolorante usée.

TDUR : terre décolorante usée régénéré.

TDV : terre décolorant vierge.

TD (%) : Taux de Décoloration

µm : Micromètre.

W/W: Weight/Weight

Liste des figures

Figure I.1. Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.....9

Figure I.2. Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.....10

Figure I.3. Représentation des tétraèdres de silicium et octaèdre d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches.....11

Figure I.4. Structure de la Montmorillonite.....12

Figure II.1. Organigramme de CO. G.B-Labelle (UP/07) de Bejaia.....17

Figure II.2. Dispositif de décoloration.....24

Figure III.1. Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbances en fonction de la longueur d'onde à différents temps et différentes température de chauffage.....29

Figure III.2. Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a différentes températures.....30

Figure III.3. Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a différents temps d'agitation.....32

Figure III.4. Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a pourcentages de la terre décolorante usée régénéré.....33

Figure III.5. Spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde après lavage de la terre décolorante usée régénéré.....35

Figure III.6. Les spectres infrarouges de différentes terres utilisés.....38

Figure III.7.a. Image MEB de la terre fraîche (TD), grossissement 100 μm et 10 μm40

Figure III.7.b. Image MEB de la terre usée (TDU), grossissement 100 μm et 10 μm40

Figure III.7.c. Image MEB de la terre usée régénérée (TDUR), grossissement 100 μm et 10 μm40

Liste des tableaux

Tableau I.1. Composition en acide gras de l'huile de soja.....	5
Tableau I.2. Composition en insaponifiable de l'huile de soja.....	6
Tableau I.3. Caractéristiques physiques et chimiques de l'huile de soja.....	6
Tableau III.1. Résultats d'analyse de la terre fraîche.....	25
Tableau III.2. Résultat d'analyse de Tau de matière grasse.....	25
Tableau III.3. Les résultats d'analyses granulométrique.....	25
Tableau III.4. Les résultats d'analyse de l'huile brute.....	26
Tableau III.5. Les résultats d'analyse de l'huile neutralisée et séchée.....	26
Tableau III.6. Résultats d'analyse de l'huile décolorée.....	27
Tableau III.7. Le taux de décoloration de l'huile aux différentes températures.....	31
Tableau III.8. Le taux de décoloration de l'huile aux différents pourcentages de la TDUR.....	34
Tableau III.9. Taux de décoloration a différents lavages.....	36
Tableau III.10. Les résultats d'analyse de l'huile décolorée.....	37
Tableau III.11. Attribution des bandes des spectres IRTF.....	39



Sommaire

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERAL 1

Chapitre I :Synthèse bibliographique

I.1. Corps gras : 3

I.1.1.Définition 3

I.1.2.Origine des corps gras..... 3

I.1.3.Composition chimique des corps gras 3

I.1.3.1. Lipides..... 3

I.1.3.1.1. Lipides simples 3

I.1.3.1.2. Lipides complexes 4

I.1.3.2.Les insaponifiable 4

I.1.3.2.1. Les stérols 4

I.1.3.2.2. Les pigments 5

I.2.Matière première 5

I.2.1. Huile de soja 5

I.2.1.1. Origine et définition 5

I.2.1.2. Composition de l'huile de soja 5

I.3.Le raffinage 6

I.3.1.Définition 6

I.3.2.Etape de raffinage 7

I.3.3.Processus de la décoloration 8

I.3.3.1.Facteurs influençant la décoloration 8

I.4. phénomène d'adsorption 9

Sommaire

I.4.1.principe de l'adsorption	9
I.4.2. Types d'adsorption.....	10
I.4.3. Mécanisme d'adsorption.....	10
I.5. les argiles	11
I.5.1. Structure des argiles.....	11
I.5.2.Activation des argiles.....	12
I.5.3.Divers utilisation des argiles activées	13
I.5.4. Régénération et réutilisation de la terre décolorante usée (TDU) dans la décoloration des huiles alimentaires.....	13
I.5.5.Aperçu bibliographique relatifs à la régénération de la terre décolorante usée	14

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.1. Présentation de l'unité	17
II.1.1.Historique	17
II.1.2.Situation géographique et présentation de l'entreprise	17
II.2.Méthodes d'analyses	18
II.2.1.Analyses physico-chimique de l'huile de soja.....	18
II.2.2.Analyse de la terre décolorante	20
II.3.Méthode de Traitement thermique au four	22
II.3.1.Méthode de régénération de la terre décolorante usée	22
II.4. Méthodes de caractérisation de la terre décolorante	22
II.4.1 Méthode d'analyse spectroscopique IR	22
II.4.2.Microscopie Electronique à balayage (MEB)	22
II.4.3.Analyse Granulométrique.....	23
II.5.régénération de la terre décolorante usée par un traitement thermique et un lavage à froid.....	23

Sommaire

II.6.Mode opératoire de décoloration de l'huile.....	24
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.Les analyses de la terre décolorante	25
III.1.1.Analyse granulométrique de la terre décolorante.....	25
III.2.Analyse de l'huile COGB-Labelle	26
III.3.Optimisation des paramètres de carbonisation de la terre décolorante usée	27
III.4.Influence des différents paramètres de décoloration	30
III.5.Analyse des huiles traitées par La terre décolorante usée régénéré	37
III.6.Caractérisation de la terre décolorante usée régénérée (TUR).....	37
III.6.1.Analyse par spectroscopie IRTF	37
III.6.2. Résultats de l'analyse par microscope Electronique à Balayage	40
CONCLUSION GENERAL	42
REFERENCE BIBLIOGRAPHYQUE	43
ANNEXES	

Sommaire



Introduction

Générale

Introduction général

L'industrie de raffinage des huiles occupe une place importante en Algérie. Rien qu'à Bejaia, il existe deux raffineries d'huiles alimentaires (Cevital et COGB-Labelle). Les inconvénients de celles-ci, sont qu'elles rejettent des quantités importantes de déchets polluants qu'elles déversent dans la décharge sans leurs apporter aucun traitement.

Le raffinage est une opération destinée à débarrasser les huiles alimentaires des impuretés présentes dans l'huile (pigments, pesticides, etc.) pour lui conférer un goût discret et lui permettre une longue conservation. Le raffinage passe par plusieurs étapes qui sont la démuléination, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation. L'étape de décoloration est réalisée au moyen d'une argile activée appelée terre décolorante, cette dernière possède une grande capacité d'adsorption des éléments indésirables présents dans l'huiles, tels que les colorants (chlorophylle et β -carotène) et autres résidus (savon, traces de métaux lourds...) contenus dans l'huile[1]. Après usage dans la décoloration de l'huile le matériau, perd ses propriétés d'adsorption qu'il a acquis lors de l'activation acide et devient un déchet appelé terre décolorante usée (TDU).

Les déchets polluants de terre décolorante générés par les deux raffineries de la willaya de Bejaia sont directement rejetés dans la décharge publique sans traitement préalable. Ce qui cause la pollution de l'environnement et constitue un danger pour la santé de l'être humain ainsi qu'une croissance de la salubrité de l'écosystème.

Ce sont toutes ces raisons qui nous ont poussés à travailler sur la valorisation du déchet de terre décolorante usée, afin de lui trouver un domaine de réutilisation possible et par conséquent, lutter contre la pollution de l'environnement en réduisant le volume de ces déchets.

La présente étude se fixe donc comme objectif la régénération de la terre décolorante usée dans le but de lui redonner sa capacité d'adsorption d'avant usage dans le raffinage de

Introduction général

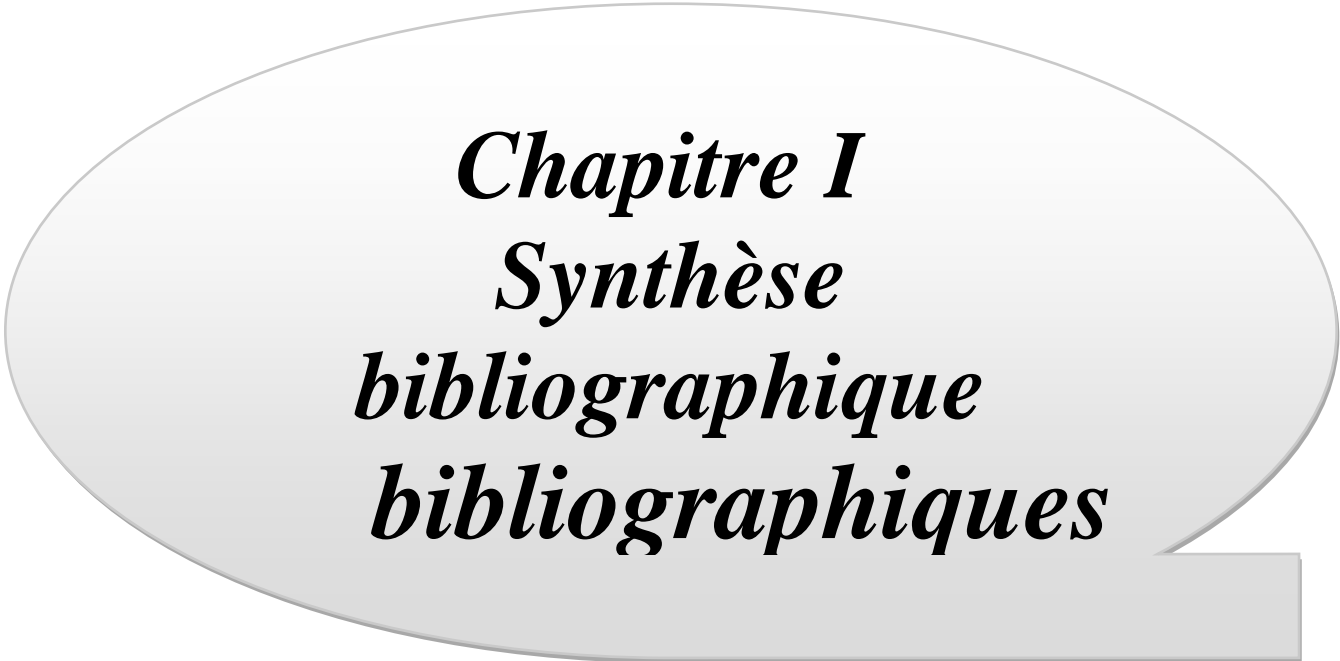
l'huile, ensuite de lui trouver une réutilisation, en la testant dans une application de décoloration des huiles végétales.

Dans la première partie de notre travail nous avons étalé les principaux éléments bibliographiques concernant les constituants des corps gras et leurs propriétés physico-chimiques. Nous avons ensuite présenté les étapes du raffinage de l'huile en portant un intérêt particulier à l'étape de décoloration.

La deuxième partie est consacrée à la présentation du matériel utilisé et les protocoles expérimentaux suivis durant notre étude. En outre, nous avons abordé les méthodes de modification par traitement thermique de notre matériau suivi par ses caractérisations pour évaluer ainsi les changements que lui a apporté la chaleur du four.

La troisième partie comporte la discussion des différents résultats obtenus sur l'huile lors de l'application des matériaux traités.

Enfin nous terminons notre mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des travaux effectués dans cette étude.



Chapitre I
Synthèse
bibliographique
bibliographiques

I.1. Corps gras

I.1.1. Définition

Les corps gras font partie d'un ensemble complexe de composés organiques de structures chimiques différentes constitués de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). Ce sont des lipides qui ont comme point communs leur insolubilité dans l'eau et leur solubilité dans les solvants organiques (benzène, éther, et chloroforme). Les lipides sont présents dans les tissus animaux et végétaux [2].

I.1.2. Origine des corps gras

La production des matières grasses se répartie en deux groupes :

- ❖ **Origine végétale** : extraits des graines oléagineuses (tournesol, colza, soja, arachide) ou extraits des pulpes de certains fruits (olive et palme).
- ❖ **Origine animale** : beurre, suif, huile de foie de poisson, graisse de baleine [3].

I.1.3. Composition chimique des corps gras

I.1.3.1. Lipides

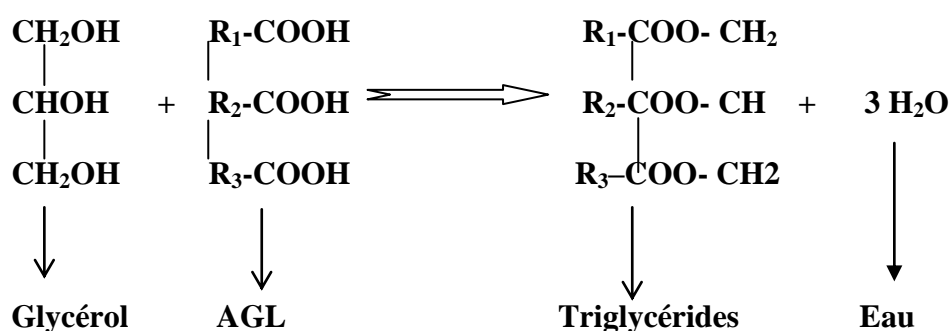
Les lipides sont des esters ou des amides d'un acide gras et d'alcool. Ils sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau et leur solubilité dans les solvants organiques tels que l'hexane, l'éther éthylique, chloroforme. Les corps gras sont divisés en deux groupes : les lipides simples et les lipides complexes.

I.1.3.1.1. Lipides simples

Ce sont des dérivés d'acide gras qui possèdent uniquement les atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène.

❖ Triglycérides

Ils constituent environ 99% des corps gras, ce sont des esters d'acide gras. Leur réaction de formation est la suivante :



Réaction 1 : formation des acides gras

Dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 sont des radicaux d'acides organiques à chaîne linéaire (rarement ramifiée) dont le nombre d'atomes est paire et généralement compris entre 4 et 24. Ces esters peuvent être saturés ou insaturés [4].

❖ Acide gras

Les AG sont des monocarboxyliques, généralement à chaîne linéaire et à nombre pair d'atome de carbone [5]. Ils peuvent être saturés ou insaturés :

- **Acides gras saturés**

Ils ont pour formule générale $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-COOH}$, ce sont des solides stables, les plus rencontrés sont l'acide stéarique ($\text{C}_{18} : \text{O}$) et l'acide palmitique ($\text{C}_{16} : \text{O}$) [6].

- **Acide gras insaturés :**

Ils peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons, ils sont mono insaturés ou poly insaturés, Ils sont fluides à température ambiante [3].

I.1.3.1.2. Lipides complexes

Constitué des mêmes éléments que les lipides simples, mais ils contiennent au moins des atomes suivants : azote, phosphore, ou soufre.

I.1.3.2. Les insaponifiable

On désigne sous le nom insaponifiable l'ensemble des constituants qui ne réagissent pas avec une base (NaOH , KOH) pour donner des savons, et qui après saponification restent solubles dans les solvants organiques des corps gras. [7]

I.1.3.2.1. Les stérols

Ce sont des complexes tétra-cycliques comportant 27, 28 ou 29 atomes de carbone. Ils constituent une fraction importante de l'insaponifiable présente à l'état libre et estérifié [8].

I.1.3.2.2. Les pigments

Ils regroupent généralement les caroténoïdes responsables de la coloration jaune, rouge des huiles brutes et la chlorophylle. Un pigment est une substance qui absorbe la lumière visible. La notion de pigment est donc liée à la vision humaine [9].

I.2. Matière première

I.2.1. Huile de soja

I.2.1.1. Origine et définition

Le Soja (*Glycine max*) est une plante légumineuse, originaire de la Chine, proche de l'haricot dont les graines se composent d'environ 38 % de protéine, 10 à 15% de glucides et 18 à 20% de lipides [10]. Le soja est surtout cultivé aux Etats-Unis, au Brésil, en Argentine.

L'huile de soja est un fluide et d'une couleur jaune plus au moins foncées suivant la nature des grains et les procédés d'extraction.

I.2.1.2. Composition de l'huile de soja

a. Composition en acide gras

L'huile de soja contient des acides gras, comme ils sont indiqués dans le tableau ci-après.

Tableau I.1.: Composition en acide gras de l'huile de soja. [9]

Acide gras	Nature	Pourcentage en AG (mg/100g de corps gras)
-Myristique	C ₁₄ :0	<0,2
-Palmitique	C ₁₆ :0	8-13
-stéarique	C ₁₈ :0	1-2
-Oléique	C ₁₈ :1	17-26
-Linoléique	C ₁₈ :2	50-62
-Linolénique	C ₁₈ :3	4-10
-Arachidique	C ₂₀ :0	<1,2
-Gadoleique	C ₂₀ :1	<0,4
-Arachidonique	C ₂₀ :3	<1,2
-Beleique	C ₂₂ :0	<0,5

b. La teneur en insaponifiables de l'huile de soja

Les taux des insaponifiables dans l'huile de soja sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Composition en insaponifiables de l'huile de soja [9].

Type d'insaponifiable	Teneur en mg/100g de corps gras
-Tocophérols	90-220
-Stérols	150-380
-Compéstérole	19
-Stigmastérole	250
-B-Silosterol	57

c. Principales constantes physico-chimiques de l'huile de soja

Ces constantes sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.3: Caractéristiques physiques et chimiques de l'huile de soja [9] :

Caractéristiques physico-chimiques	
-Densité à 20°C	0,921-0,924
-Indice de réfraction	1,473-1,477
-Indice d'iode (ppm)	128-138
-Indice de saponification	188-193

I.3. Le raffinage

I.3.1. Définition

Le raffinage est l'ensemble des opérations physico-chimiques qui permettent de transformer l'huile brute en un produit comestible débarrassé de ses impuretés. Ces opérations ont pour but l'amélioration de l'aspect, de l'odeur, du goût et de la stabilité des produits finis. Les étapes principales du raffinage sont en nombres de quatre:

- 1) La démulcination,
- 2) La neutralisation,
- 3) La décoloration ou le blanchissement,
- 4) La désodorisation.

Nous rappelons ci-dessous le principe de chacune de ces étapes en portant un intérêt particulier sur l'étape de décoloration qui est l'objet de notre étude.

I.3.2. Etape de raffinage

❖ La Démucilagination

Cette étape permet d'éliminer les phosphatides par action d'acide phosphorique en formant des mucilages qui sont éliminés par centrifugation [11].

❖ La Neutralisation

La neutralisation permet d'éliminer les acides gras libres contenus dans l'huile brute sous forme de savon très peu solubles dans l'huile qui s'en sépare facilement. Ces savons sont appelés généralement « pâtes de neutralisation » ou « soapstock ». [3] Elle permet également de débarrasser l'huile de la totalité des phospholipides piégés lors de la démucilagination (gomme).

Après l'opération de neutralisation l'huile est lavée pour le débarrasser des substances alcalines (savon et soude en excès), ainsi que des traces de métaux, de phospholipides et d'autres impuretés [12].

L'huile sortant de lavage présente un taux d'humidité trop élevé, pour cela elle doit être séchée afin d'éviter le colmatage rapide des filtres au cours de la décoloration, surtout en présence de savon [12].

❖ La décoloration

Le but principal de cette opération est d'éliminer les pigments colorés contenus dans l'huile brute par absorption des pigments sur une terre décolorante (argile), suivi d'une filtration qui permet d'avoir une huile pure débarrassée de toutes ses impuretés [12].

❖ La désodorisation

La dernière opération du raffinage, est nécessaire pour débarrasser l'huile de l'odeur de la terre et des substances qui ont échappées à la décoloration qui donneraient un mauvais goût à l'huile. L'opération est menée sans altérer les triglycérides et cela par distillation sous vide à une température relativement élevée avec injection de vapeur d'eau surchauffée (320-340 °C) [12]. Cette étape a pour but de produire une huile plate, c'est-à-dire dégagée de tout goût.

I.3.3. Processus de la décoloration

La décoloration est effectuée soit en continue ou en discontinue, les deux procédés utilisent les terre décolorante à des températures entre 80-120°C pendant une durée de 15 -30 minutes.

❖ **Décoloration continue**

Ce procédé de décoloration continue est réalisé par l'ajout d'une substance à fort pouvoir adsorbant tels que le charbon actif ou d'argiles appelé aussi terres décolorantes. Ces matériaux sont ajoutés en continue à l'huile. La terre décoloration et l'huile sont séparées par filtration après un certain temps de contact.

❖ **Décoloration discontinue**

La décoloration discontinue est réalisée dans un ou plusieurs récipients équipés 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, le mélange huile-terre est séparé par filtration.

I.3.3.1. Facteurs influençant la décoloration

Parmi les facteurs qui influent sur le rendement de la décoloration on peut citer les principaux qui sont :

❖ **Pourcentage de la terre décolorante**

Le taux varie avec la terre et la nature de l'huile. Si ce taux est faible, elle n'aura aucun rendement (effet) sur la décoloration, donc il faut déterminer un rapport optimal pour chaque terre et huile pour avoir un rendement maximal de décoloration [3].

❖ **Influence de la température de chauffage**

L'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température au-delà de 100°C semble diminuer l'adsorption et favorise la désorption [13].

❖ **Influence du temps de contact**

La durée de la décoloration est responsable du problème du retour de couleur et ceci se produit le plus souvent. Généralement un temps de 15 à 20 min est suffisant pour une bonne décoloration, la prolongation de la durée de contact peut conduire à la formation de composé indésirable [13].

❖ **La Surface spécifique**

La surface spécifique joue un rôle très important dans le rendement de la décoloration, étant donné que la quantité adsorbée est proportionnelle à cette surface.

❖ L'agitation

Pour limiter le temps de réaction et équilibrer le contact terre/huile, il doit y avoir une bonne agitation [14].

❖ L'humidité

L'humidité est également un facteur qui influe sur la capacité d'adsorption de la terre décolorante car sa présence dans l'huile diminue cette dernière [15].

❖ Le vide

L'opération de décoloration se réalise sous vide léger pour éviter l'oxydation, qui est favorisée par la dispersion de l'huile sur les particules de terre décolorante [12].

I.4. Phénomène d'adsorption

I.4.1. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat ou soluté. Elle peut être liquide ou gazeuse. Quant à la surface active du support sur laquelle se produit ce phénomène elle reçoit le nom d'adsorbant [16]. (Voir figure I-1).

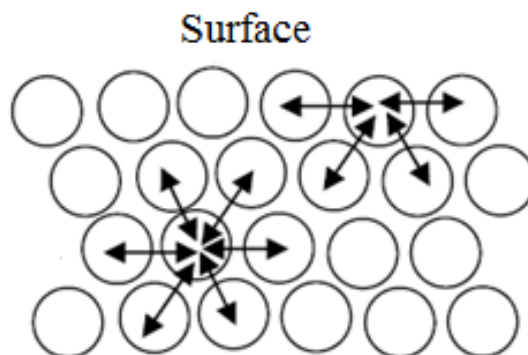


Figure I.1 : représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur [17].

I.4.2. Types d'adsorption

a) Adsorption physique

L'adsorption est dite physique lorsque les forces qui fixent l'adsorbat sont de même ordre que les forces de Van Der Waals. Ce type d'adsorption est très rapide. Il est caractérisé en outre, par sa réversibilité relativement facile [16].

b) Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou la chimisorption est appelée aussi adsorption activée. Elle se caractérise par les liaisons comparables à celle qui relie les atomes entre eux. A ce type de liaison correspond une chaleur d'adsorption environ dix fois plus élevés que dans le cas de l'adsorption physique [18].

I.4.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes [19]. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganique qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

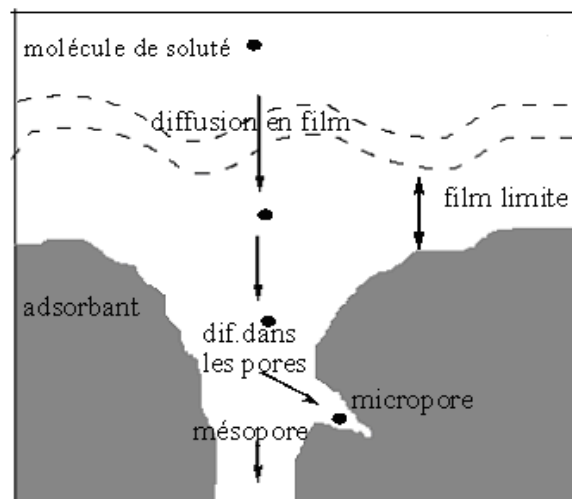


Figure I.2 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant [19].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [19].

- Diffusion de l'adsorbant à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe).
- Diffusion intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Fixation de l'adsorbant sur les sites actifs de l'adsorbant.

I.5. les argiles

Ce sont des particules minérales de dimensions inférieures ou égales à 2 microns. Elles se caractérisent aussi souvent par leur structure en feuillet et leur propriété à échanger des éléments chimiques avec le milieu environnant [20].

I.5.1. Structure des argiles

Les argiles sont des composés à structure cristalline qui sont formés à partir d'une superposition de plusieurs couches élémentaires : les couches tétraédrique et octaédrique. Les couches tétraédriques sont constituées par l'arrangement dans un plan de SiO_4^{4-} dont l'atome de Si occupe le centre de chaque tétraèdre. Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres centrés sur des atomes d'Al ou sur des atomes de Mg. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} , la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par l'aluminium, la structure s'appelle trioctaédrique [21].

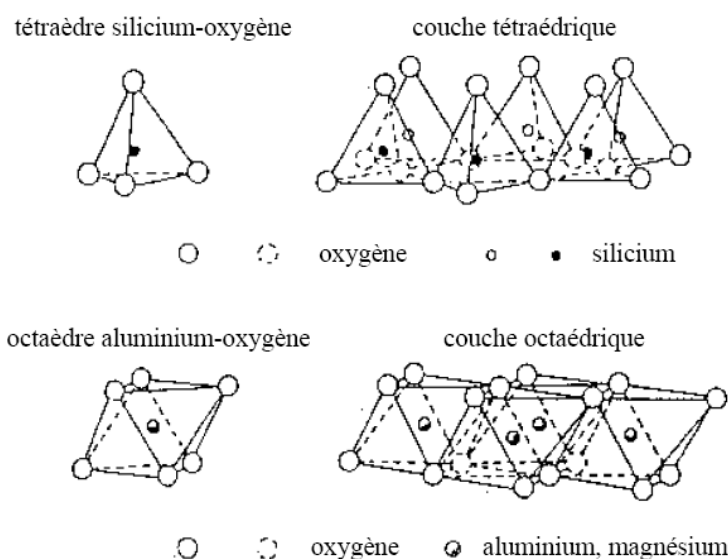


Figure I.3 : Représentation des tétraèdres de silicium et octaèdre d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches [22].

La juxtaposition de couches tétraédriques et octaédriques formera le feuillet et leur nombre déterminera son épaisseur. Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace vide appelé espace interfoliaire. Toutefois, cet espace peut renfermer des cations mobiles accompagnés de leurs molécules d'eau de solvatation. Ces cations peuvent quitter assez facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres; on dit qu'ils sont

échangeables [21]. Ces derniers sont venus équilibrer les déficits de charge provoqués par les substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) ou octaédriques ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$) [13, 21].

Dans notre cas la terre décolorante que nous avons étudiée est une argile appelée Tonsil, elle est composée principalement de la montmorillonite, appartenant à la famille des smectites. Celle-ci se trouve dans le groupe des dioctaédrique où l'aluminium octaédrique peut être remplacé par un atome de magnésium ou du fer sa structure est représentée sur la figure ci-dessous [23].

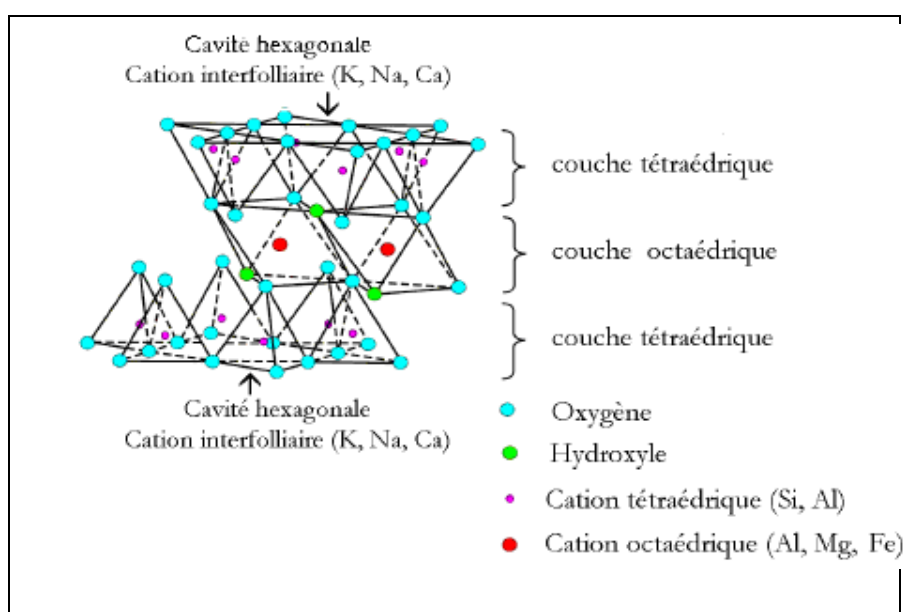


Figure I.4. : Structure de la Montmorillonite.

I.5.2. Activation des argiles

A l'état naturel, l'argile a des capacités technologiques limitées et son utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt. Pour y remédier, elle doit subir un traitement d'activation physique ou chimique afin d'améliorer ses performances [24].

❖ Activation thermique

L'activation thermique (physique) est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degré Celsius. Ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau interfoliaire est presque total à 220°C environ tandis que le départ de l'eau de constitution et

des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures très élevées, entre 350 et 1000 °C. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [25].

❖ Activation chimique

Dans une activation chimique (acide), on utilise généralement des acides forts, tel que l'acide sulfurique [26], l'acide chlorhydrique [24], l'acide phosphorique [27] ou l'acide nitrique [28]. L'activation aux acides forts provoque la digestion de la partie cristalline la plus vulnérable aux acides, se traduisant par la formation d'espaces vides dans le matériau argileux, appelés pores.

L'activation chimique se fait souvent à chaud, rarement à froid car elle donne de mauvais résultats. La chaleur accélère la réaction d'attaque de la charpente d'Al, Mg et Fe par les protons de l'acide. Le mécanisme d'activation acide est au début un échange ionique entre les cations interfoliaires de l'argile et les protons de l'acide. Progressivement les protons vont dissoudre la charpente de Mg, Al et Fe qui sont les plus vulnérables [29]. Ce départ rapide des composés formant la structure de l'argile se traduit par une amélioration de la porosité et de la microporosité du matériau argileux. Par conséquent il permet d'améliorer rapidement ses propriétés d'adsorption.

I.5.3. Divers utilisation des argiles activées

Les argiles activées sont largement utilisées dans de nombreuses activités grâce à leurs propriétés physiques et chimiques. Elles sont utilisées à titre d'exemple, dans le traitement des eaux polluées par des composés organiques toxiques[30]. Dans la rétention des éléments radioactifs[31], dans la fixation des métaux lourds [32]. de colorants textiles [33], de pesticides et autres herbicides [34] qui sont présents en solutions aqueuses. Ce matériau est aussi présent dans l'étape de décoloration au cours du raffinage des huiles alimentaires [35].

I.5.4. Régénération et réutilisation de la terre décolorante usée(TDU) dans la décoloration des huiles alimentaires

La terre décolorante après usage dans l'huile, perd ses propriétés d'adsorption qu'elle a acquise lors de l'activation chimique (acide) et devient un déchet appelé terre décolorante usée (TDU). Ces déchets solides sont généralement mis en décharge, sans subir aucun traitement permettant d'éviter une éventuelle contamination de l'environnement. La terre décolorante usée (TDU) contient un résidu d'huiles pouvant atteindre les 30 % en poids. C'est

cette masse d'huile résiduelle qu'on essaie d'exploiter pour permettre sa régénération. En effet, de nombreux travaux ont été réalisés dans le but de valoriser ces déchets afin de lutter contre la pollution de notre environnement et les réutiliser dans divers domaines.

I.5.5. Aperçu bibliographique relatifs à la régénération de la terre décolorante usée

Plusieurs méthodes de régénération de la terre décolorante usée (TDU) ont été rapportées par la littérature [36].

- ❖ Régénération par traitement thermique.
- ❖ Régénération par extraction aux solvants.
- ❖ Régénération par une imprégnation préliminaire suivie d'un traitement thermique.
- ❖ Récupération de l'huile retenue par lavage avec un solvant non polaire suivie d'un traitement à la vapeur d'eau ou d'un lavage par une solution d'un détergent anionique et une solution de triphenylphosphate de sodium.

Parmi les travaux de la littérature relatifs à la régénération de la terre décolorante usée et à sa réutilisation dans diverses applications, nous pouvons citer quelques uns.

BOUKERROUI et OUALI [37] ont revalorisé la terre décolorante usée par un traitement thermique à 500°C suivi d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique (1N) afin de débarrasser les pores du matériau obtenu des résidus carbonisés. Le matériau traité a donné de bons résultats dans la décoloration d'une huile alimentaire et dans l'élimination d'un colorant textile basique.

E.W WAMBUS et al [38] ont déshuilé la terre décolorante usée en utilisant un solvant d'extraction qui est le méthyle éthyle cétone, carbonisée la terre déshuilée dans un four à moufle pendant 12h dans un intervalle de températures compris entre 50 et 1000°C. Les différents échantillons ont été testés pour l'adsorption des ions Cu^{2+} . D'après les résultats obtenus, ils ont constaté que la température optimale de carbonisation est comprise entre 350 et 370°C ou le taux d'adsorption des ions Cu^{2+} est de 90%.

MANA et al. [39,40] rapportent que le traitement d'une terre décolorante usée par imprégnation avec une solution d'hydroxyde de sodium (1M) suivi d'un traitement thermique à 100°C pendant 1h a obtenu un adsorbant efficace dans l'élimination de certains colorants basiques (bleu de méthylène et safranine) [39] ainsi que le plomb [40]. Les résultats obtenus par la méthode BET, mettent en évidence une surface spécifique de 47,45 m²/g.

A. BOUKERROUI et C. MEZITI [41], ont régénéré par traitement physico-chimique une terre décolorante usée (TDU). La TDU est d'abord imprégnée avec une solution de chlorure d'ammonium (3N) puis traitée thermiquement au four sous température de 400°C. Le matériau obtenu est en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique (1N) à 10% massique. Les échantillons lessivés par la solution de HCl sont filtrés puis lavés abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les cendres et les traces de l'agent d'activation (NH₄Cl) ou de HCl puis séchés dans une étuve à 80°C pendant une nuit.

AL ZHRANI et al. [42], se sont intéressés à la régénération de la terre décolorante usée par extraction aux solvants afin de récupérer l'huile restante dans le matériau. Les taux de décoloration de l'huile brute en utilisant les argiles déshuilées par le méthyléthylcétone (MEK), par l'acétone, par l'éther de pétrole et par l'hexane étaient de 73, 65, 51 et 27%, respectivement. Dans une autre investigation [43], les mêmes auteurs, ont traité les argiles déshuilées obtenues lors de leur travail précédent [42] par carbonisation aux différentes températures (400-600°C) et pendant des temps fixés entre 15 et 180 min. L'application de ces matériaux dans la décoloration de l'huile alimentaire, aux conditions optimales, donne des taux variant entre 86 et 94%.

POLLARD et al. [44] ont montré que la terre décolorante usée a été d'abord imprégnée par ZnCl₂ puis traitée thermiquement à 450°C pendant 2h et à 600°C pendant 1h. Le solide résultant de ce traitement a été lavé avec de l'acide chlorhydrique (2N) pour éliminer les cendres et le reste de l'agent d'activation. Dans d'autres études, les mêmes auteurs ont utilisé le même matériau dans l'élimination de chlorophénols [45] et dans la décoloration d'une huile brute [46]. La surface spécifique de cet adsorbant a atteint une valeur de 239 m²/g, un volume microporeux de 0,050 cm³/g et un volume mésoporeux de 0,14 cm³/g.

MAHRAMANLIOGLU et al. [47] ont traité la terre décolorante usée en utilisant la même méthode rapportée par POLLARD et al. [44] et l'ont appliqué comme adsorbant pour l'élimination d'un pesticide 2,4-D [47] et pour l'élimination du fluorure présent dans une solution aqueuse [48].

Récemment, les travaux de BAKHTYAR et al [49] ont déshuilé la terre décolorante usée en utilisant un solvant d'extraction qui est un mélange d'hexane et de xylène, séchée dans une étuve à 105°C, puis activé le matériau obtenu par l'acide chlorhydrique (2M) à 70°C pendant 1h 15 minutes, les différents échantillons ont été ensuite testés dans l'adsorption du phénol. et aussi les travaux de D. ELICHE-QUESADA et F.A. CORPAS-IGLESIAS [50] sont intéressés

à la régénération d la terre décolorante usée par un traitement thermique dans un four électrique à 950°C pendant 4h afin de se débarrasser de la quantité de l'huile résiduelle, les échantillons ont ensuite été refroidis à la température ambiante par convection naturelle, pour la réutilisés à la fois comme agent de formation de pores et précurseur de silice en brique.



Chapitre II
Matériels et
Méthodes

II.1. Présentation de l'unité

II.1.1. Historique

Le complexe des corps gras de Bejaia (CO.GB) est crée sous la tutelle du ministère des industries légères. Il a été installé en 1987 et a commencé la production en 1988. Ensuite, il est devenu la société de la SPA-CO.GB dont la mission consiste en la transformation des matières grasses d'origine animale et végétale.

II.1.2. Situation géographique et présentation de l'entreprise

L'entreprise se situe dans la ville de Bejaia. Elle possède 2 unités de production :
 -une petite usine située aux Quatre Chemins produisant des huiles et du savon,
 -une grande usine (complexe industriel parmi les plus importants d'Afrique) située sur la Route des Aurés fabriquant des huiles, des savons, des margarines, de la glycérine, de l'hydrogène, des acides gras, des huiles hydrogénées, du Smen, etc.). Le siège social de CO.GB se situe à l'intérieur de ce complexe.

L'organigramme de l'entreprise se presente comme indiqué ci-dessous (Figure II.1) :

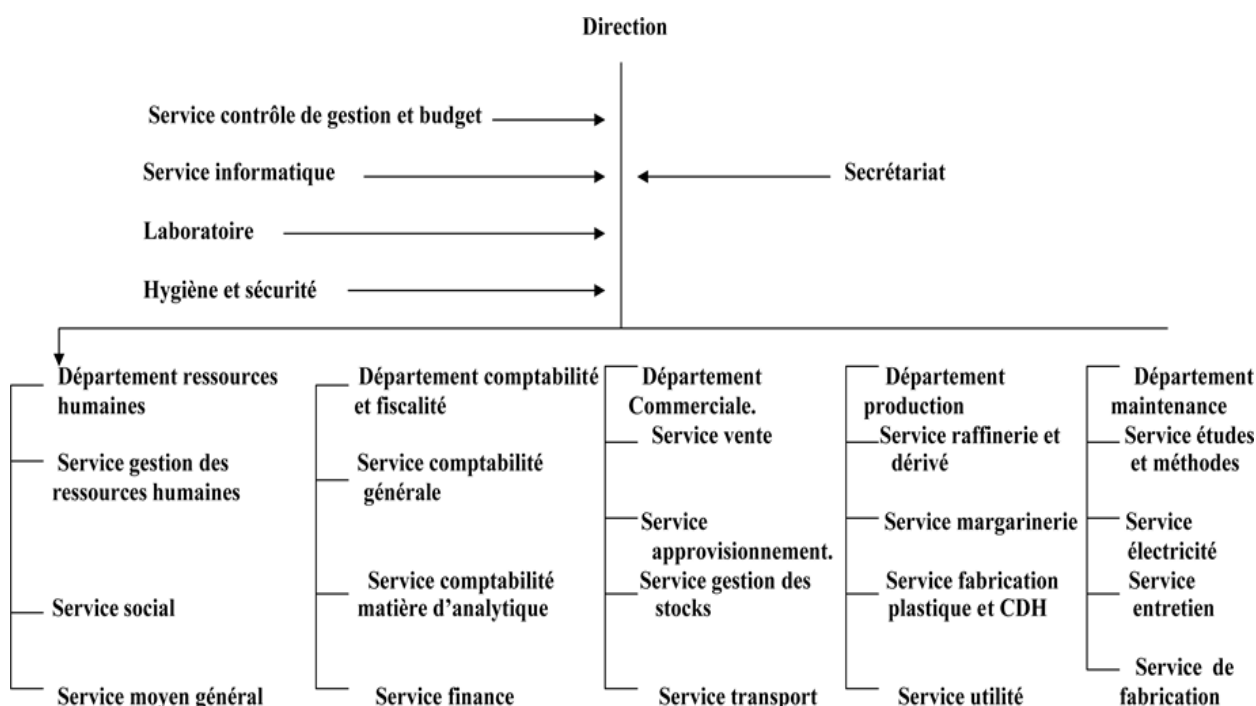


Figure II.1. :Organigramme de CO. G.B-Labelle (UP/07) de Bejaia.

II.2. Méthodes d'analyses

II.2.1. Analyses physico-chimique de l'huile de soja

Toutes les analyses sont faites selon les normes de l'entreprise (NE)

a) L'acidité

❖ Définition :

L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres dans la matière grasse analysée, elle est exprimée généralement en %d'acides oléique de masse molaire $M=282\text{g/mole}$.

❖ Principe

Le principe de cette analyse consiste à neutraliser des acides gras par la soude caustique NaOH 0,1N en présence d'un indicateur coloré ; le phénol phtaléine.

❖ Mode opératoire

Peser 10g d'huile dans un bêcher, ajouter 75ml d'alcool neutralisées par une solution de soude (0.1N) en présence de phénolphtaléine jusqu'à l'obtention d'une couleur rose, puis chauffer légèrement le tout sur une plaque chauffante jusqu'à la dissolution de l'huile, puis titrer par la solution de NaOH à (0.1N) avec agitation jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante pendant quelques secondes et on note le volume de la chute de burette V_0 .

$$\text{Acidité (\%)} = \frac{N * V_0 * M}{10 * P}$$

N : normalité da la soude (0,1N).

V_0 : volume de la soude titrant.

M : poids moléculaire de l'acide oléique (282g/mol).

P : poids de la prise d'essai (10g).

b) Indice de peroxyde

❖ Définition

C'est la quantité de produit présent dans l'échantillon exprimée enmilliéquivalent d'oxygène actif fixé par kilogramme de matière grasse dans les conditions opératoires décrites. Il nous renseigne sur le degré d'oxydation.

❖ Principe

Traitement d'une prise d'essai en solution dans l'acide acétique et au chloroforme par une solution d'iodure de potassium, l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

❖ Mode opératoire

Peser 2 g de l'huile dans un ballon, ajouté 15ml d'acide acétique et 10ml de chloroforme puis 1ml de la solution d'iodure de potassium saturé (KI). Boucher directement le flacon, agiter pendant 1min et laisser le mélange à l'abri de la lumière pendant 5 min. Ajouter 75 ml de l'eau distillée et quelques gouttes d'amidon comme indicateur coloré, puis titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.002N jusqu'à la décoloration complète.

$$I_p(\text{meq d'O}_2/\text{kg CG}) = 1000 * N * V_0 / P_E$$

I_p : indice de peroxyde.

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) utilisée.

V_0 : volume de la chute de burette en ml.

P_E : Poids en g de la prise d'essai.

c) Humidité**❖ Définition**

C'est la perte de masse subite par le produit après chauffage à 103 ± 2 °C dans l'étuve, exprimé en pourcentage.

❖ Principe

Le principe de cette analyse est basé sur la détermination du poids de l'huile avant et après séchage à l'étuve, toute diminution du poids indique la présence d'humidité.

❖ Mode opératoire

On note d'abord le poids de creusé vide (P_0), puis on prend une prise d'essai de 2g de l'huile a analysé (P_E) et la sécher dans une étuve pendant une heure à une température de 105°C, puis la refroidir dans un dessiccateur. Cette opération est répétée jusqu'à la stabilisation du poids final (P_F).

$$\text{Humidité \%} = ((P_0 + P_E) - P_F) / P_E * 100$$

P_0 : poids de creusé vide.

P_E : poids de la prise d'essai.

P_F : poids final (la prise d'essai et le creusé).

d) La couleur**❖ Définition**

La couleur joue un rôle important dans l'évaluation de la qualité d'un élément. En effet, la couleur d'un aliment est souvent liée à sa maturité, L'identification de la couleur de l'huile se fait avec un colorimètre (LOVIBOND) composé d'une série de verre, jaune et rouge sous forme de lame de couleur standard et de composition standard incolore et une cellule de verre à face parallèle.

❖ Principe

Le principe de détermination de la couleur consiste à, faire une comparaison entre la couleur de la lumière transmise à travers une certaine couche d'huile et la couleur de la lumière provenant de la même source transmise à travers des lames colorées standardisées.

❖ Mode opératoire

D'abord on prélève un échantillon de l'huile a analysé et on remplit la cuve, puis la détermination immédiate de la couleur correspondante est réalisée en faisant la comparaison avec les lames de couleur standard (réglage des deux faces observées jusqu'à l'obtention de la même couleur des deux côtés).

II.2.2. Analyse de la terre décolorante**a) L'acidité****❖ Objectif**

Cette méthode a pour objet la détermination de l'acidité libre exprimée en HCL de la terre décolorante.

❖ Mode opératoire

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 100 ml de filtrat et ajouter deux gouttes de méthylorange.

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

$$\text{Acidité (en HCl)} = V \text{ NaOH} * N * 0.728$$

V : volume de la chute de burette en ml.

N : la Normalité de la soude (0,1) N.

b) L'humidité

On note d'abord le poids de la capsule préalablement séchée (p_0), on pèse environ 20g de l'échantillon (p_E) et le sécher dans une étuve pendant une heure à une température de 105°C, puis le refroidir dans un dessiccateur. Cette opération est répétée jusqu'à la stabilisation du poids final (P_F).

$$\text{Humidité \%} = ((P_0 + P_E) - P_F) / P_E * 100$$

P_0 : poids de creusé vide.

P_E : poids de la prise d'essai.

P_F : poids final (la prise d'essai et la capsule).

c) PH**❖ Mode opératoire**

Préparer une solution à 10% de la terre décolorante (10g de la terre décolorante + 100ml de l'eau distillée). Laisser décanter puis mesurer le PH de la phase clair.

Les résultats sont exprimés en unité de PH aux 1/100 près.

d) Détermination de taux de matières grasses dans la terre décolorante usée**❖ Principe**

Cette méthode permet la détermination de taux de matières grasses dans la terre décolorante usée par extraction à l'éther de pétrole ou au n-hexane.

❖ Mode opératoire

Peser 5g de la TDU dans une cartouche d'extraction soit p_e ce poids, boucher à l'aide d'un coton et placer la cartouche dans le soxhlet, mettez 150ml de n-hexane dans le ballon préalablement taré soit p_0 ce poids, raccorder le soxhlet au ballon disposer sur un chauffe ballon. Extraire pendant 4h, chasser le solvant par distillation sécher le contenu de ballon en position horizontale pendant 1h à 105°C puis peser le ballon après refroidissement au dessiccateur p_f .

$$\text{MG\%} = (P_f - P_0) * 100 / P_e$$

P_0 : poids vide de ballon.

P_e : poids de la prise d'essai.

P_f : poids final (la prise d'essai et le ballon).

II.3. Méthode de Traitement thermique au four

II.3.1. Méthode de régénération de la terre décolorante usée

Mettre dans des creusets en porcelaine une dizaine de gramme de l'échantillon de terre décolorante usée (TDU) et les introduire au four chauffé à la température fixe de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C et 600°C. Maintenir le chauffage pendant un temps fixe de 30minute, 1heure, 1h30min. L'efficacité du traitement thermique sera suivie par des tests de décoloration de l'huile et le matériau ayant donné les meilleures résultats sera suivi d'un d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1N) et hydroxyde de sodium(0,1N) après traitement thermique.

II.4. Méthodes de caractérisation de la terre décolorante

II.4.1. Méthode d'analyse spectroscopique IR

❖ Principe

Cette technique est utilisée pour caractériser les argiles. En effet, les atomes sont Soumis, en permanence à des mouvements de vibration correspondant à des élongations ou à des déformations de leurs liaisons. L'application d'une radiation infrarouge à la matière, entraîne une absorption d'énergie dans le cas de résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes.

❖ Mode opératoire

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre a transformé de Fourier FTIR de marque « JASCO FT-IR 420 » balayant le domaine de fréquence entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les résultats sont obtenus sur des pastillesde KBr.

II.4.2. Microscopie Electronique à balayage (MEB)

❖ Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui consiste à déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé.

❖ Mode opératoire

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Quanta 200. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive.

II.4.3. Analyse Granulométrique**❖ Principe**

L'analyse granulométrique est basée sur le tamisage effectuée sur une série de tamis de 63µm, 100µm, 125µm, 180µm de dimension.

❖ Mode opératoire

Peser environ 200g de terre décolorante, tamiser puis peser le reste.

$$RefusTamis(RT \%) = \frac{P_{initial} - P_{Final}}{P_{initial}} * 100$$

Ou $P_{initial}$ et P_{Final} représente le Poids de la terre avant et après tamisage

II.5. Régénération de la terre décolorante usée par un traitement thermique et un lavage à froid

Dans notre travail, nous allons essayer de mettre en évidence une méthode de traitement et de régénération de la TDU permettant de lui rendre son activité d'avant usage dans la décoloration de l'huile.

La méthode de régénération envisagée dans notre travail repose sur la carbonisation directe du matériau de terre décolorante dans un four chauffé à différentes température entre 300et 600°C. Le matériau le plus performant sera soumis à un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique HCl, et ce afin de débarrasser les pores du matériau des cendres et résidus résultant de la carbonisation.

II.6. Mode opératoire de décoloration de l'huile

L'huile traitée dans notre étude est d'abord démulcinée et neutralisée au niveau de la raffinerie de CO.GB de Bejaia. Pour étudier la décoloration au niveau du laboratoire de Génie des procédés Université A/MIRA Bejaia, nous avons utilisé le montage qui est schématisé dans la figure II.2 :

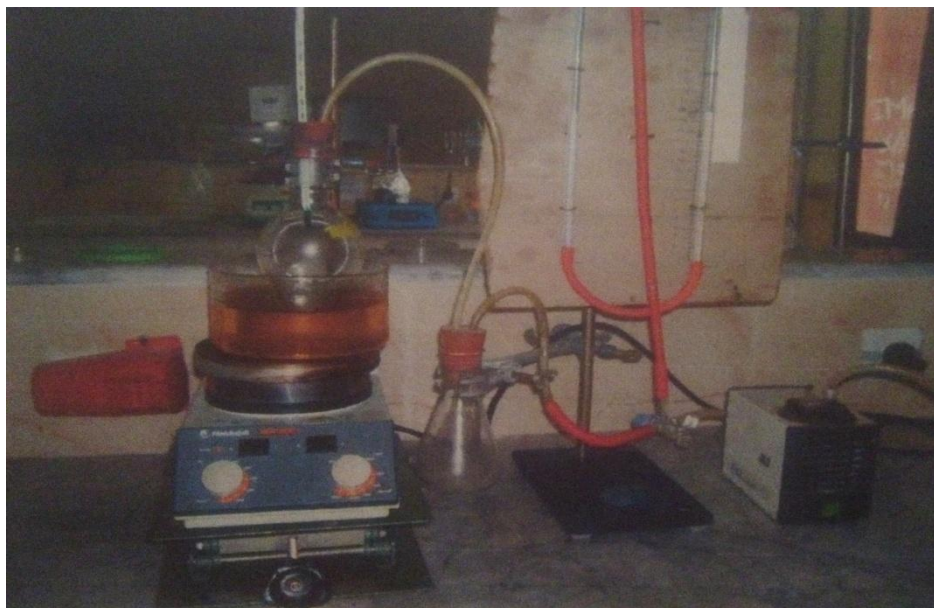


Figure II.2 :Dispositif de décoloration

Les essais de décoloration ont été réalisés selon le protocole décrit ci-dessous :

- Peser une masse de TDU selon les proportions terre/huile suivants : 1%, 1,25%, 1,75%, 2%.
- Verser 100 ml d'huile dans un ballon de 250ml et chauffer à la T (°C) comprise entre 80 et 120 °C
- Quand la température est atteinte, ajouter la masse de terre pesée et maintenir la suspension sous agitation et vide constante de 45 mmHg pendant un temps variant entre 15 et 30 minutes.
- Filtrer et analyser les huiles traitées par spectrophotomètre UV-visible.



Chapitre III
Résultats et
Discussion

III.1. Les analyses de la terre décolorante

❖ La terre fraîche

Les résultats effectués pour les différentes caractéristiques de la terre fraîche sont illustrés dans le tableau III.1:

Tableau III.1. : Résultats d'analyse de la terre fraîche.

Analyses	Acidité (%)	pH	Humidité(%)
Résultats	0,11	5,36	5,60
Normes	10	5-7	< 10

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.1 on constate que les analyses effectuées sur la terre ont données des résultats conformes aux normes de l'entreprise.

❖ La terre usée

Pour la terre usée on a analysé le taux de matières grasses. Le résultat est motionné dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Résultat d'analyse de Tau de matière grasse

Analyse	Taux de matière grasse (%)
Résultat	10
Norme	20

Le résultat cité dans le tableau ci-dessus montre que la valeur de taux de matière grasse contenu dans la terre usée est conforme à la norme de l'entreprise.

III.1.1. Analyse granulométrique de la terre décolorante

Une masse de 200 g de terre fraîche séchée à l'étuve pendant une nuit a été passé dans une série de tamis et les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau III.3:

Tableau III.3.: Les résultats d'analyses granulométrique.

Dimension (µm)	< 63	63-100	100-125	125-180	>180	Totale	Perte
Proportion (%)	78,8	13,98	1,01	0,28	0,03	94,1	5,9

III.2. Analyse de l'huile COGB-Labelle

❖ Analyse de l'huile brute

Les résultats des analyses effectuées sur l'huile brute de soja sont présentés dans le tableau III.4

Tableau III.4. : Les résultats d'analyse de l'huile brute.

Analyses	Acidité (%)	Humidité(%)	I _p (meqO ₂ /1Kg)	Couleur	
				R	J
Résultats	0.84	0,5	3.7	3.4	70
Norme	2	1	5	4	70

D'après les résultats des analyses de l'huile brute (Tableau III.4), les caractéristiques de cette dernière sont conformes aux normes de l'entreprise, donc, elle peut subir les différentes étapes de raffinage afin d'obtenir une huile prête à la consommation.

❖ Analyse de l'huile séchée

Les résultats des analyses effectuées sur l'huile neutralisée et séchée sont illustrés dans le tableau III.5

Tableau III.5. : Les résultats d'analyse de l'huile neutralisée et séchée

Analyses	Acidité (%)	Humidité (%)	I _p (meqO ₂ /kg)
Résultats	0.028	00	2.8
Norme	0,2	Absence	5

D'après les résultats mentionnés dans le tableau III.5, nous avons noté :

- Une diminution nette de l'humidité causée par l'opération de séchage qui suit le lavage dans le but de ne pas désactiver la terre décolorante.
- Une diminution de l'indice de peroxyde suite à une destruction des peroxydes sous l'influence de la température. Tous ces résultats caractéristiques de l'huile sont conformes aux normes.

❖ Analyse de l'huile décolorée par la raffinerie COGB

Les résultats des différentes analyses effectuées sur l'huile décolorées sont illustrés dans le tableau III.6

Tableau III.6. : Résultats d'analyse de l'huile décolorée

Analyses	Acidité (%)	Humidité (%)	I _p (meq/kg)	Couleur	
				Rouge	Jaune
Résultats	0,08	0,00	1,1	0,3	8
Normes	0,2	Absence	5	J+R<10	

Les résultats du tableau III.6, indiquent :

- Une légère augmentation de l'acidité due à la présence des acides gras libérés par la terre décolorante.
- Tous les résultats obtenus dans le tableau III.6, sont conformes aux normes d'entreprise.

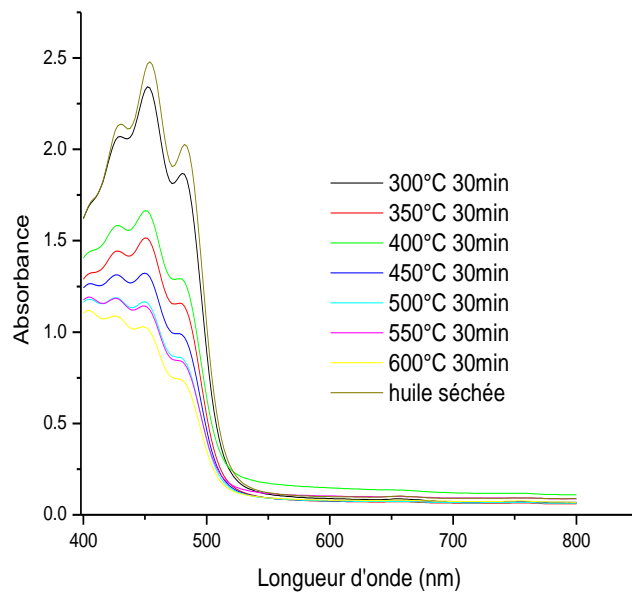
III.3. Optimisation des paramètres de carbonisation de la terre décolorante usée

❖ Influence de la température et de la durée de carbonisation au four

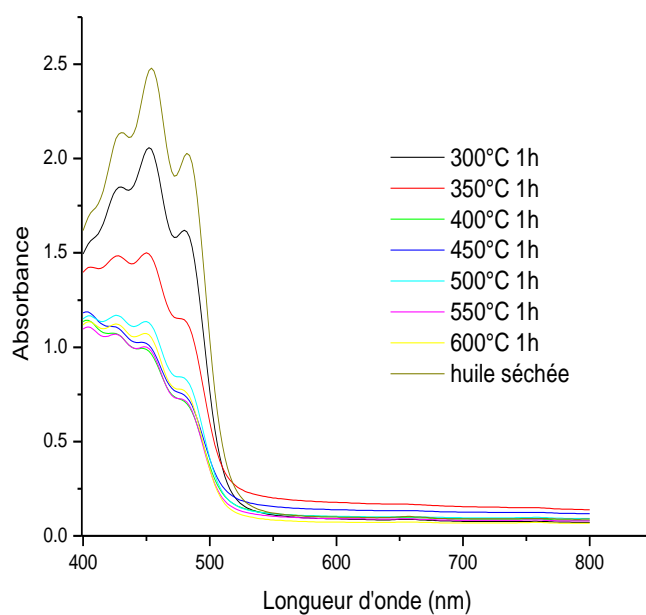
L'étude réalisée consiste à tracer des spectres UV-visible de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour trouver la meilleure température et le meilleur temps de carbonisation afin de choisir le matériau le plus adapté à une éventuelle application dans la décoloration de l'huile.

La figure ci-dessous illustre la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de l'huile de soja décoloré avec la terre décolorante usée carbonisée sous différents températures du four et pendant des temps variables.

a) Décoloration par la terre carbonisée a 30 min pour différente température.



b) Décoloration avec terre carbonisée pendant 1 heure a différente température



c) Décoloration avec terre carbonisée pendant 1h 30min pour différentes températures.

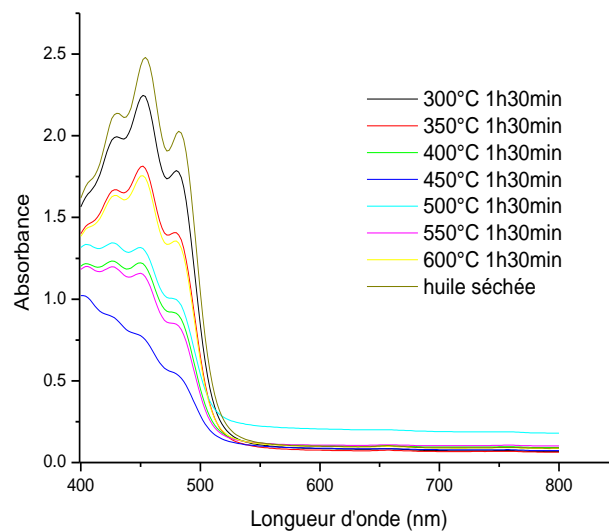


Figure III.1. : Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbances en fonction de la longueur d'onde à différents temps et différentes température de chauffage.

On observe dans les spectres de la figure III.1. (a, b et c) l'apparition de trois pics d'adsorption à des longueurs d'onde maximales (λ_{\max}) de 430nm, de454 nm et de483nm dans l'huile séchée. Ces pics correspondent à des longueurs d'ondes d'absorption de la chlorophylle (430 nm) et du β -carotène (454 et 483 nm) [51, 52, 53]. La hauteur des pics diminue lorsque l'huile est traitée par la terre décolorante régénérée. Ceci correspond à une élimination très importante des pigments colorés. On observe que la diminution de la hauteur des pics est jugé maximale (disparition maximale) pour les échantillons d'huiles traitées par les matériaux suivants :

Traité à 600 °C pendant 30 min dans la figure III.a.

Traité à 400 °C, à 450 °C, à 500 °C, à 550 °C et à 600 °C pendant 60 min dans la figure III.1.b.

Traité à 450 °C pendant 90 min dans la figure III.1.c.

Toutefois dans les spectres de la figure III.1.c, les matériaux traités à 500°C à 550°C et à 600°C diminuent de capacité d'adsorption qui serait due certainement à la destruction des sites d'absorption par la chaleur élevée du four.

Pour une meilleure assurance on a préféré retenir le matériau traité à 550 °C pendant 1h pour la suite de notre étude.

III.4. Influence des différents paramètres de décoloration

❖ Influence de la température de chauffage de l'huile

Afin de déterminer la température optimale, on a testé la décoloration de l'huile chauffée pendant 20 min à différentes températures (80 °C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C) et un rapport terre sur huile de 1 % w/w.

Les spectres des huiles ainsi traité sont tracés dans la figure ci-dessous.

Les spectres présentent l'évolution des absorbances en fonction de la longueur d'onde λ à différentes température ont la même allure que ceux obtenus précédemment, c'est-à-dire trois pics à des longueurs d'ondes maximales de 430 nm, de 454 nm et de 483 nm pour l'huile séchée et qui diminuent de hauteur à ces λ_{max} après traitement de l'huile.

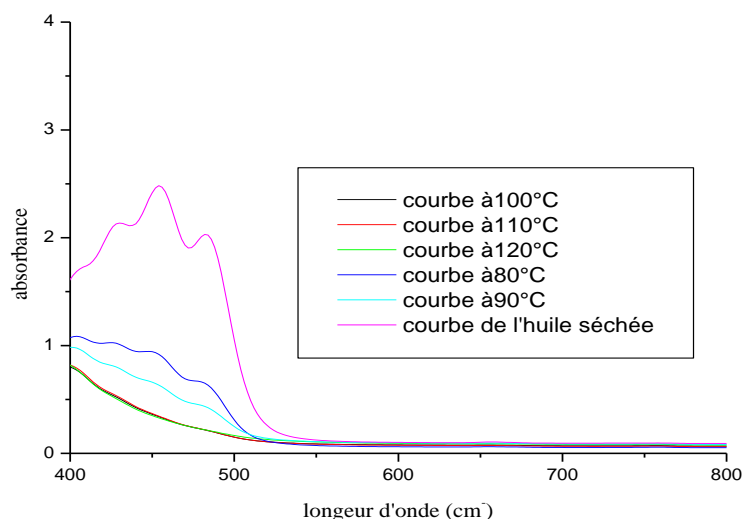


Figure III.2. : Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a différentes températures.

Les spectres de la figure 2 montrent que la diminution des absorbance est maximale (disparition totale des pics) pour les spectres obtenus sur l'huile traitée à 100 °C, 110 °C et à 120 °C. C'est-à-dire qu'il ya une élimination très importante des pigments de chlorophylle et de carotènes de l'huile.

Pour mieux illustrer les résultats on a essayé de les confirmer par le calcul des valeurs de taux de décoloration de l'huile traitées à différentes températures, selon l'équation suivante :

$$\text{Taux de décoloration}(\%) = \frac{(A_{\lambda_{\max}}^0 - A_{\lambda_{\max}}^1)}{A_{\lambda_{\max}}^0} * 100$$

Avec

$A_{\lambda_{\max}}^0$: Absorbance correspondant à λ_{\max} (430, 454 et 483 nm) de l'huile non traitée.

(Huile séchée)

$A_{\lambda_{\max}}^1$: Absorbance correspondant à λ_{\max} (430, 454 et 483 nm) de l'huile traitée.

❖ Calcul des taux de décolorations des huiles traités

Tableau III.7.: le taux de décoloration de l'huile aux différentes températures.

Longueur d'onde (nm)	Température (°C)	Taux de décoloration (%)
$\lambda_1=430$	80	52.71
	90	62.94
	100	74.54
	110	74.54
	120	74.54
$\lambda_2=454$	80	64.42
	90	73.30
	100	86.87
	110	86.87
	120	86.87
$\lambda_3=483$	80	67.33
	90	77.45
	100	88.97
	110	88.97
	120	88.97

Les valeurs de taux de décoloration calculées aux longueurs d'ondes maximales des huiles traitées confirment les résultats et observations des spectres de la figure III.2. En effet, les taux augmentent avec l'augmentation de la température pour se stabiliser avec les températures de 100 °C.

Pour le reste des travaux, on a fixé la température à 100 °C et on fait varier la durée de contact huile-matériau, toujours maintenue sous agitation constante.

❖ Influence de temps de contact

La cinétique de la décoloration a été réalisée avec 1% de terre décolorante usée régénérée (TUR) sous une température de chauffage de l'huile de 100°C.

La figure ci-dessous présente l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à différents temps d'agitation.

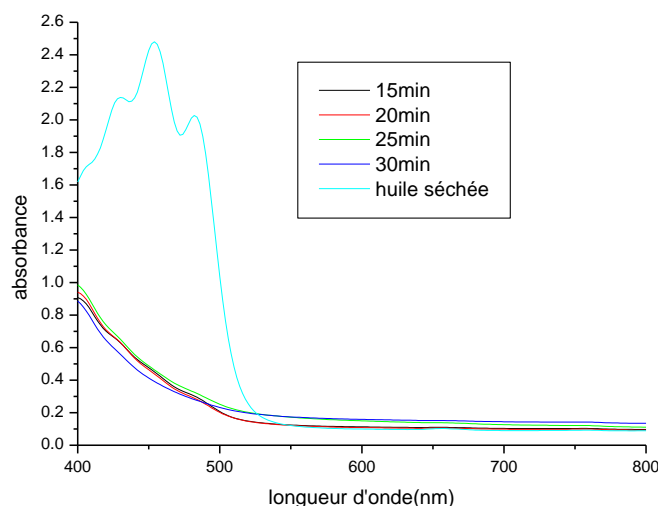


Figure III.3. : Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde aux différents temps d'agitation.

On observe que les pics apparaissant à 430, à 454 et à 483 nm ont complètement disparu après 15 minutes de contact. Ce qui implique que les colorants de chlorophylle et de carotène ont complètement disparu de l'huile.

❖ Influence du pourcentage de la terre décolorante

Les tests de décoloration sont effectués à une température de 100°C et un temps d'agitation de 15min avec différents pourcentages de la terre décolorante usée régénérée (1%, 1.25%, 1.5%, 2%).

La figure ci-dessous représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à différents pourcentages de la (TDUR).

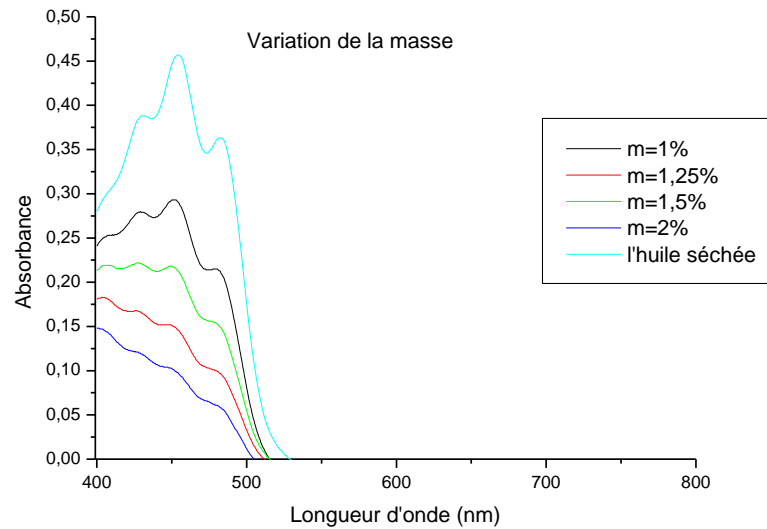


Figure III.4. : Les spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde aux différents pourcentages de la terre décolorante usée régénéré.

Afin de choisir le pourcentage optimal de la terre décolorante on calcul d'abord le taux de décoloration par l'expression utilisée précédemment et les résultats sont illustrés dans le tableau ci- dessous.

Tableau III.8. : Le taux de décoloration de l'huile aux différents pourcentages de la TDUR

Longueur d'onde (nm)	Pourcentage de la (TDUR) %	Taux de décoloration (%)
$\lambda_1=430$	1	28.60
	1.25	43.55
	1.5	57.47
	2	69.90
$\lambda_2 =454$	1	36.86
	1.25	52.31
	1.5	67.10
	2	78.80
$\lambda_3 =483$	1	42.38
	1.25	58.38
	1.5	73.40
	2	85.59

❖ Influence de lavage de la terre avec des solutions d'acides par différentes concentration

Le lavage à froid à l'acide améliore souvent l'efficacité de la terre décolorante utilisée régénérée [38]. Toutefois, dans cette étude on a testé le lavage avec une base (soude).

Les tests de décoloration sont effectués à une température fixée à 100°C avec un rapport TDUR/huile de 1%. Le matériau a subi des lavages avec deux solutions de NaOH 0.1 N et de HCl 0.1N et 1N.

La figure ci-dessous présente l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde avec deux solutions à différentes concentrations.

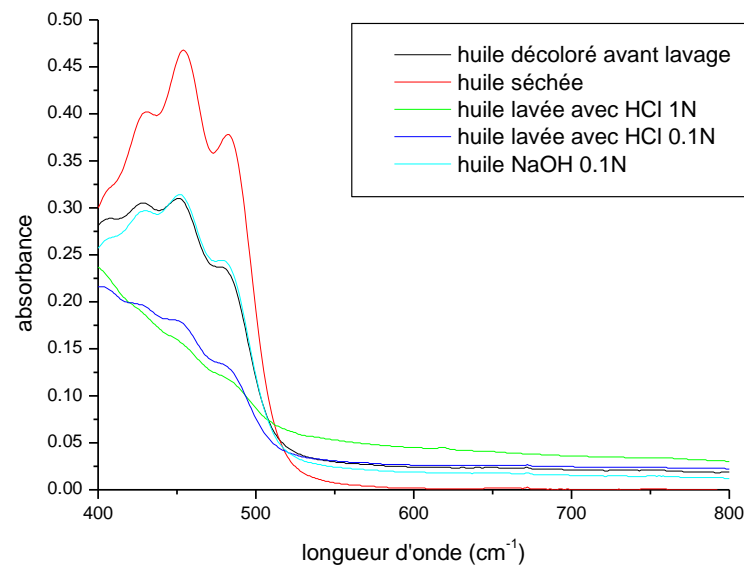


Figure III.5.: Spectres exprimant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde après lavage de la terre décolorante usée régénéré.

Les spectres de la figure III.5 montrent une nette amélioration du lavage des matériaux par HCl. Cependant, le NaOH n'a apporté aucun changement dans le pouvoir de décoloration donc des performances du matériau dans l'adsorption. En effet, le lessivage acide a nettoyé les pores et la surface du matériau régénéré. Par conséquent son pouvoir d'adsorption des pigments colorés contenus dans l'huile a augmenté.

Pour confirmer les résultats de la figure III.5 on a calculé les taux de décoloration et conclue le choix du matériau le plus performant à la décoloration. Les résultats sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.9 : Le taux de décoloration a différents lavages.

Longueur d'onde (nm)	Différents lavages	Taux de décoloration (%)
$\lambda_1=430$	Sans lavage	23.73
	Lavage avec NaOH (0.1N)	25.85
	Lavage avec HCl (0.1N)	51.36
	Lavage avec HCl(1N)	53.97
$\lambda_2=454$	Sans lavage	31.77
	Lavage avec NaOH (0.1N)	33.99
	Lavage avec HCl (0.1N)	61.25
	Lavage avec HCl(1N)	66.13
$\lambda_3=480$	Sans lavage	36.09
	Lavage avec NaOH (0.1N)	38.85
	Lavage avec HCl (0.1N)	65.85
	Lavage avec HCl(1N)	69.01

Les résultats du tableau montrent que le taux de décoloration calculé aux trois longueurs d'ondes maximales a doublet.

On peut dire que le lessivage acide à froid a nettoyé les pores des cendres qui s'y sont déposés au cours de la carbonisation, par conséquent il a amélioré le pouvoir d'adsorption donc de décoloration des huiles alimentaires.

III.5. Analyse des huiles traitées par La terre décolorante usée régénérée

Les différents résultats sont motionné dans le tableau III.10 :

Tableau III.10. : Les résultats d'analyse de l'huile décolorée

Analyses	Acidité (%)	I _p (meqO ₂ /Kg)	Couleur	
			R	J
Huile décolorée	0,05	1,8	0,3	2,7
Huile séchée	0,05	4.2	0.5	50
Normes	0,2	5	J+R < 10	

Les résultats du tableau montrent que l'indice de peroxyde a légèrement augmenté dans l'huile séchée. Ceci est attribuable au fait que l'huile ramenée de COGB est stocké au laboratoire et en présence de l'oxygène pourrait augmenter sa valeur. Cependant après son traitement par la TDUR, sa valeur est descendue à 1.8, valeur conforme aux normes de consommation des huiles végétales. La couleur aussi est dans l'intervalle des normes ainsi que l'acidité.

III.6. Caractérisation de la terre décolorante usée régénérée (TUR)

III.6.1. Analyse par spectroscopie IRTF

Afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels présent dans l'adsorbant préparé par la méthode précédant, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier ou nous avons fait une comparaison entre les spectres de la terre décolorante vierge (TDV), de terre décolorante usée (TDU) et de la terre décolorante usée régénéré (TDUR). Les spectres obtenus sont tracés dans la figure ci-dessous.

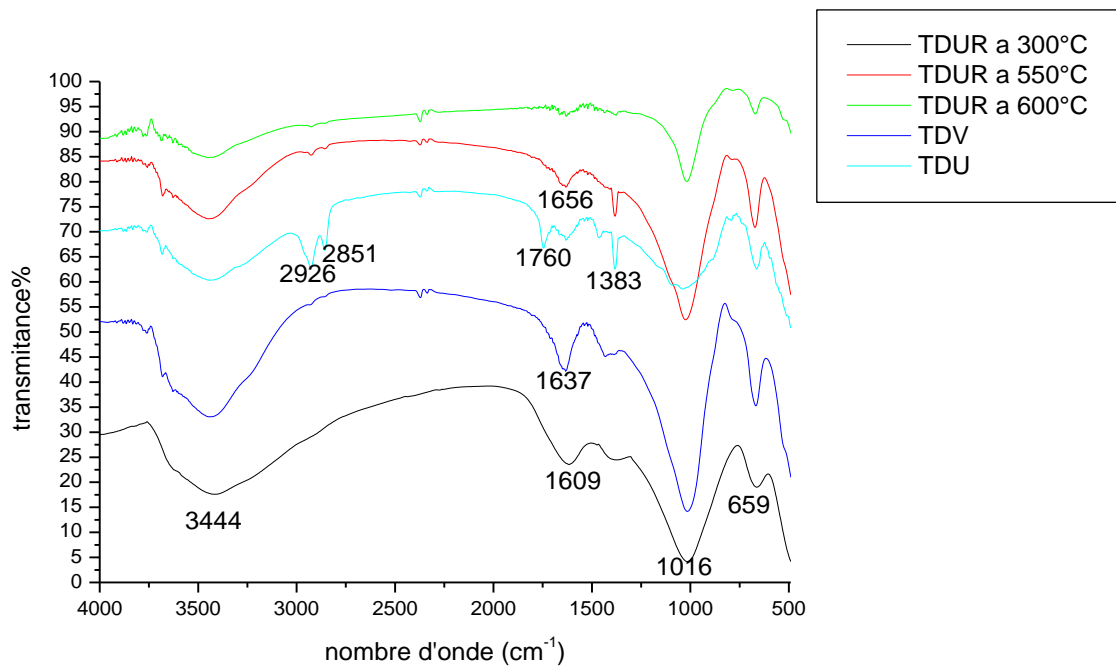


Figure III.6. les spectres infrarouge de différentes terres utilisés

On observe que le spectre de la TDV (Terre décolorante vierge non usagé dans le raffinage) et celui de la TDUR sont identiques. Ceci prouve que la structure minérale du matériau n'a pas subi de dommage ou de destruction causés par l'effet du traitement thermique au four.

Le tableau III.10 regroupe l'ensemble des principales bandes présentes dans les spectres de la figure (III.6.) avec leurs attributions.

Tableau III.11 : Attribution des bandes des spectres IRTF

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
659	Vibration de déformation de Si-O[54].
1016	Vibration d'élongations de Si – O d'une montmorillonite [55]
1383	C-H de CH ₃ déformation de CH ₃ (diméthyle géminé) dans le plan symétrique [56].
1600-1670	Vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau d'hydratation [54]
3200-3800	Vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. Bande caractérisant de la montmorillonite [56].

La comparaison des trois spectres IRTF représentés dans la figure III.2 montre l'apparition de trois nouvelles bandes dans le spectre de la TDU et qui n'apparaissent pas dans le spectre de TDV et TDUR (300, 550 et 600). Ces bandes sont caractéristiques de l'huile résiduelle ; deux bandes à 2926 et 2851 cm⁻¹, correspondantes aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des chaînes carbonées saturées de l'huile et des acides gras libres et une bande à 1760 cm⁻¹ due aux vibrations d'élongation du carbonyle d'ester de l'huile résiduelle[29].

A part ces trois bandes caractéristiques de l'huile résiduelle présente dans le spectre de la TDU, les autres spectres sont semblables. Toutefois le spectre de la terre traité à 600 °C montrent un rétrécissement des bandes à 3444 cm⁻¹ du au départ des OH de l'eau de celui de 1656 cm⁻¹ correspondant au départ des molécules d'eau de constitution et de celui de 1383 cm⁻¹ Ceci montre un début de destruction de la charpente aluminosilicate provoqué par le traitement thermique au four à 600 °C et justifie la décroissance du pouvoir de décoloration chez ce matériau observé précédemment (voir spectre de la figure III.c).

A part ces trois bandes caractéristiques de l'huile résiduelle présente dans le spectre de la TDU, les trois spectres sont semblables.

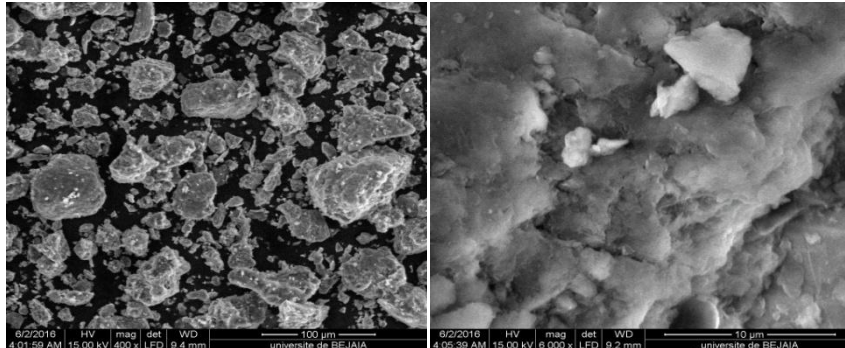
III.6.2. Résultats de l'analyse par microscope Electronique à Balayage (MEB)

Figure III.7.a : Image MEB de la terre fraîche (TD), grossissement 100 μm et 10 μm

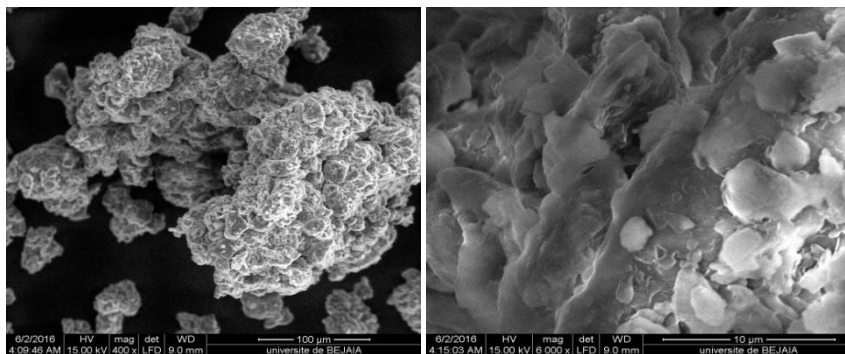


Figure III.7.b: Image MEB de la terre usée (TDU), grossissement 100 μm et 10 μm

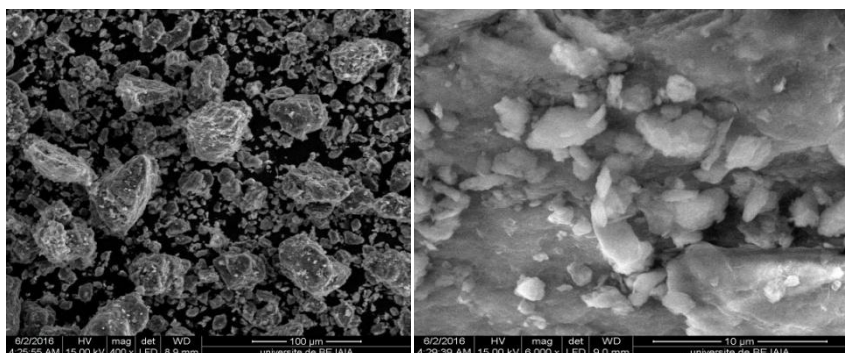


Figure III.7.c: Image MEB de la terre usée régénérée (TDUR), grossissement 100 μm et 10 μm

Les microfilms de la Figure III.7 (a, b et c) montrent que les matériaux possèdent une surface poreuse apparaissant sous forme de cavité plus ou moins large due à la carbonisation de la matière huile résiduelle que contenait la terre usée. Ces cavités sont plus visibles avec les images de 10 μm de grossissement. Sur les images de TDUR on observe des impuretés de

ces cendres qui sont éliminées par lessivage acide à froid. Celles-ci indiquent une meilleure facilité de l'adsorbat à se coller à la surface du matériau régénéré [50].



***Conclusion
Générale***

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire est une contribution à la Valorisation de la terre décolorante usée. Ce travail réalisé au laboratoire de génie des procédés avait pour objectifs d'une part, de réduire la pollution générée par la terre décolorante usée utilisée dans le raffinage des huiles alimentaires par l'entreprise de COGB-Labelle en lui apportant un traitement thermique de régénération au four. Pour tester la méthode de régénération une application dans la décoloration a été réalisée.

La terre usée chauffée dans un four à moufle à 550°C suivi d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique normale a permis d'obtenir un matériau dont les propriétés d'adsorptions ou de décolorations de l'huile alimentaire aussi efficaces qu'une terre fraîche. Donc la terre usée a retrouvé ses propriétés d'avant usage.

L'analyse par UV-visible nous a permis d'optimiser les paramètres physico-chimiques de la décoloration de l'huile par notre matériau régénéré. En effet, l'analyse des huiles décolorés a travers les résultats de leurs spectres nous ont permis de fixer les paramètres optimums de décoloration de l'huile : $T=100^{\circ}\text{C}$, durée de chauffage = 15min, rapport masse de terre/huile = 1% (w/w) sur ces conditions notre matériau régénéré a exalté son meilleur pouvoir de décoloration de l'huile.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré que le spectre de la terre décolorante vierge (TDV) et la terre décolorante usée régénéré(TDUR) sont identiques. C'est à dire que la structure minérale du matériau n'a pas subi de modification ou de décomposition causés par l'effet du traitement thermique au cours de son chauffage à 550°C.

L'analyse par spectroscopie électronique à balayage (MEB) a montré que notre matériau a retrouvé sa porosité qu'il possédait avant usage dans l'huile. Ceci a été observé sur les images MEB de TDUR. Aussi, elles ont montré des impuretés de cendres qui sont éliminés par lessivage acide à froid.



Références

Bibliographiques

Références bibliographique

- [1] W.T. TSAI, H.P. CHEN, W.Y. HSIEN, C.W. LAI, M.S. LEE, «Thermochemical regeneration of bleaching earth waste with zinc chloride», *Resources, Conservation and Recycling* 39 : 65-77 (2003)
- [2] J.CLAUDE CHEFTEL, *Introduction à la biochimie à la technologie des aliments*, Lavoisier tome 1, (1977)
- [3] A. KARLESKIND. *Manuel des corps gras. Tome2*. Ed tec et doc, Lavoisier : Paris : 1571-1578 (1992)
- [4] J.FRANCOIS. *Les industries des corps gras*. Ed. Tec ; & Doc, Lavoisier, Paris. 430. , (1974)
- [5] G.LARGUIER,NOEL P. *Glucides et lipides*. Ed Marketing, groupe SIGMA, (AG) (1978)
- [6]J.TREMODIERES ET AL ; *Manuel d'alimentation humaine* (1980).
- [7] J.P.POISSON, M.NARCE, *Corps gras alimentaire : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels*. In : *lipides et corps gras alimentaires*, paris,Tec,Doc,Lavoisier :4-17(2003).
- [8] J.GRAILLE ; *Lipides des corps gras alimentaire*, Lavoisier (2003).
- [9] A POUZET. *Manuel des corps gras. Tome1*, Technique et Doc, Paris, 787, (1992).
- [10]C.MOHTDJI-Lamballais, *les aliments* : 96, 99, (1989)
- [11] J. DENISE. *Composition des huiles végétales alimentaires brutes in raffinage des corps gras*. Paris : Ed Beffois : 80-100. (1982)
- [12] J. Denise .*Raffinage des corps gras in manuel des corps gras .Tome 1*.Ed Lavoisier : Paris: 789-872 (1992)
- [13] A. TALIDI, *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Agdal Rabat Maroc, (2006).
- [14]G. KAYNAK,MERSOZ .H KARA, *Invistingation of the properties of oil at the bleaching unit of on oil refinery*, *Journal of colloil and interface science*, 280: (2004).
- [15]ZSCHAU, Werner *Bleaching of fats and oil*. *European journal of lipid science and technology*, N°08 (03), (2001).
- [16]L. ROBERT, « Adsorption », *Technique de l'ingénieur*, J 2730, 1-9 (1989).
- [17] S. COMPE, « Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité : étude de l'hydrophilie de surface de solide divisés et des limites de la technique », Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2004).

Références bibliographique

- [18] M. STEINBERG, M. TRENIL, J.C. JOURA Y, "Géochimie: Principe et Méthodes de cristalochimie et éléments en traces", DOIN, Paris, 372-384 (1979)
- [19] D. DAVID, R. CAPLAIN, « Méthodes usuels de caractérisation des surfaces », Edition Eyrolles (1988).
- [20] A. BOUKERROUI : Thèse de Doctorat Es-Science, USTO Oran(2002).
- [21] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU, « Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I », Edition Masson et INRA Paris (1982).
- [22] H. VIALIS-TERRISSE, « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles », Thèse doctorat, Université de Bourgogne (2000).
- [23] DELEMAR : Contribution à l'étude de l'action des argiles spéciales dans la production des huiles minérales sur raffinées, Thèse doctorat, l'université de lille, octobre(1934).
- [24] W. P. GATES, J. S. ANDERSON, M.D. RAEN, G. J. CHURCHMAN, « Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Austria and characterisation of its acid activation products », Applied Clay Science 20 189-197(2002)
- [25] Y. SARIKAYA, M. ONAL, B. BARAN, T. ALEMDAROGLU, « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », Clays and Clay Minerals 18 (2000) 557-562.
- [26] P. KUMAR, R. V. JASRA, T. S. G. BHAT, « Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation », Industrial and Engineering Chemistry Research 34 (1995) 1440-1448.
- [27] W. J. MILES, « Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by x-ray diffraction after phosphoric acid digestion », Analytica Chimica Acta 286 (1994) 97-105
- [28] L. KOTAI, B. KAZINCZY, I. GACS, K. SZENTMIHALYI, A. KESZLER, K. SZASZ, « Utilization of nitric acid wastes from bleaching earth production », Engineering Chemistry Research 39, 3920-3925. (2000)
- [29] I. TRAC, P. KOMADEL, D. MULLER, « Acid-treated montmorillonite: a study by Si and Al MAS NMR », Clay Minerals 29, 11-19 (1994)
- [30] O. FERRANDON, G. MAS, M. T. WAIS MOSSA, « Utilisation des argiles en dépollution des eaux », Tribune de l'eau 51, 25-34 (1998)
- [31] H. OMAR, H. ARIDA, A. DAIFULLAH, « Adsorption of ^{60}Co radionuclides from aqueous solution by raw and modified bentonite », Applied Clay Science 44, 21-26 (2009)

Références bibliographique

- [32] T. VIRARAGHAVAN, A. KAPOOR, « Adsorption of mercury from wastewater by bentonite », *Applied Clay Science* 9, 31-49 (1994)
- [33] B. BENGUELLA, A. YACOUTA-NOUR, «Adsorption of Benzanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid activated bentonite», *Desalination* 235,276-292 (2009)
- [34] A.NENNEMANN, S. KULBACH, G. LAGALY, « Entrapping pesticides by coagulating smectites », *Applied Clay Science* 18, 285-298(2001).
- [35] T. JUNMAO, W. ZHANSHENG, S. XIFANG, X. XIAOLIN, «Adsorption kinetic of β -Carotene and Chlorophyll onto Acid activated Bentonite in Model oil», *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16, 270-276 (2008)
- [36] J. S. BAHL, U. DAYAL, «Regeneration of spent bleaching clay», *Research and industry* 22, 145-149(1977)
- [37]K. S. Low, C. K. Lee, L.Y.Kong (Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth), *journal of chemical Technology and biotechnology* 72, 67-73(1998)
- [38] A. BOUKERROUI, M. S. OUALI, « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75, 773- 776 (2000)
- [39] M. MANA, M. S. OUALI, L.C. DE MENORVAL, «Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth», *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 9–16(2007)
- [40] M. MANA, M. S. OUALI, M. LINDHEIMER, L.C. DE MENORVAL, «Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth», *Journal of Hazardous Materials* 159, 358–364(2008)
- [41]M.Ugurlu(adsorption of a textile dye onto activated sepiolite), *Microporous and Mesoporous Materials* 119, 276-283 (2008)
- [42] A. A. AL-ZAHRANI and M. A. DAOUS, «Recycling of spent bleaching clay and oil recovery», *Institution of Chemical Engineers* 78, 224-228 (2000)
- [43] A. AL- ZAHRANI, Y. A. ALHAMED, «Oil removal from spent bleaching clay by solvent extraction», *Journal of environmental science and health A* 35, 1577- 1590 (2000)
- [44] S. J. T. POLLARD, C. J. SOLLARD, R. PERRY, «The reuse of spent bleaching earth for the stabilization/solidification of mixed waste streams», *Environmental Technology* 11, 1107-1117 (1990)

Références bibliographique

- [45] S. J. T. POLLARD, C. J. SOLLARD, R. PERRY, «A clay-carbon adsorbent derived spent bleaching earth: surface characterization and adsorption of chlorophenols from aqueous solution», *Carbon* 30,639-645 (1992)
- [46] S. J. T. POLLARD, C. J. SOLLARD, R. PERRY, «The reuse of spent bleaching earth: A feasibility study in waste minimization for the edible oil industry», *Bioresource technology* 45, 53-58 (1993)
- [47] M. MAHRAMANLIOGLU, I. KIZILCIKLI, I. O. BICER, M. TUNCAY, «Removal of 2, 4-D, Adsorption of pesticides, spent bleaching earth, boundary layer and intraparticle diffusion», *Journal of environmental science and health B35*, 187- 200(2000)
- [48] M. MAHRAMANLIOGLU, I. KIZILCIKLI, I.O. BICER, «Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth», *Journal of Fluorine Chemistry* 115, 41–47(2002)
- [49] K.BAKHTYAR. AZIZ AND FUAD H. SHAREEF, Department of Chemistry, Faculty of Science and Science Education, University of Sulaimani, 45-46 (2013)
- [50] D. ELICHE-QUESADA, F.A. CORPAS-IGLESIAS, « Utilisation of spent filtration earth spent bleaching earth from the oil refinery industry in clay products » *Ceramics International* 40,16677-16687 (2014)
- [51] KONDAL, R. K., SUBRAMANIAN, R., KAWAKATSU, T., NAKAJIMA, M., Decolorization of vegetable oils by membrane processing. *Eur. Food Res. Technol.* 213, 212–218. (2001)
- [52] PRADAS, E.G., SANCHEZ, M.V., Viciano, M.S., Campo, A.G., Adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 61,175-178. (1994).
- [53] SARIER, N., GULER, C., β -Carotene adsorption on acid activated montmorillonite. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65(5), 776-790. (1988).
- [54] Z. DALI-YOUCHEF, H. BOUABDESSALEM, N. BETTAHAR, «Elimination des composés organiques par des argiles locales », *Comptes Rendus Chimie* 9, 1295-1300 (2006)
- [55] J. REUNGOAT, «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels», Thèse doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [56] W.T. TSAI ET AL. « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63: 157–170 (2002)



ANNEXES

Annexe I

I.1. Matériels et Réactifs

I.1.1. Matériels utilisés

Broyeur : un broyeur planétaire à billes de marque FRITSCH a été utilisé avec une vitesse de rotation de 300 tr/mn.

Tamiseuse : l'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions.

Four : le traitement thermique de la terre décolorante usée est réalisé dans un four de marque NABERTHERM muni d'un système de contrôle de température. Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffé directement sous air ambiant.

pH-mètre : le pH des solutions aqueuses de colorant est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude et contrôlé à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA pH211 muni d'une électrode combinée en verre.

Balance : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision $\pm 0,1\text{mg}$.

Agitateur : les mélanges hétérogènes sont soumis à une agitation mécanique avec un agitateur de marque BS (VELP SCIENTIFICA).

Becher.

Ballon de 250 ml.

Les tubes à essais.

I.1.2- Réactifs

Produits chimiques :

Acide chlorhydrique (HCl), pureté 36%, densité 1,18 (ORGANICS)

Hydroxyde de sodium (NaOH).

Chloroforme.

Acide acétique.

Iodure de potassium.

Thiosulfate de sodium.

Annexe II

Les deux tableaux ci-dessous présentent les différentes caractéristiques de la Tonsil.

Tableau A. Caractéristiques physico-chimique de la tonsil (source de l'entreprise)

humidité libre	<10.0%
densité apparente de dulk	<600g /l
pH	5-7

Tableau B. la composition chimique de la tonsil

SiO ₂ %	59,1
Al ₂ O ₃ %	6,1
Fe ₂ O ₃ %	2,2
TiO ₂ %	0,2
MgO %	19,3
CaO %	0,9
Na ₂ O %	0,2
K ₂ O %	0,9
Perte d'allumage	11,2

Annexe III

Les figures ci-dessous montre les différents appareils d'analyses qu'on a utilisés dans notre travail pour déterminer les différentes propriétés de la terre décolorante usée.



Figure A. Photo du Microscopique Electronique à balayage (MEB)

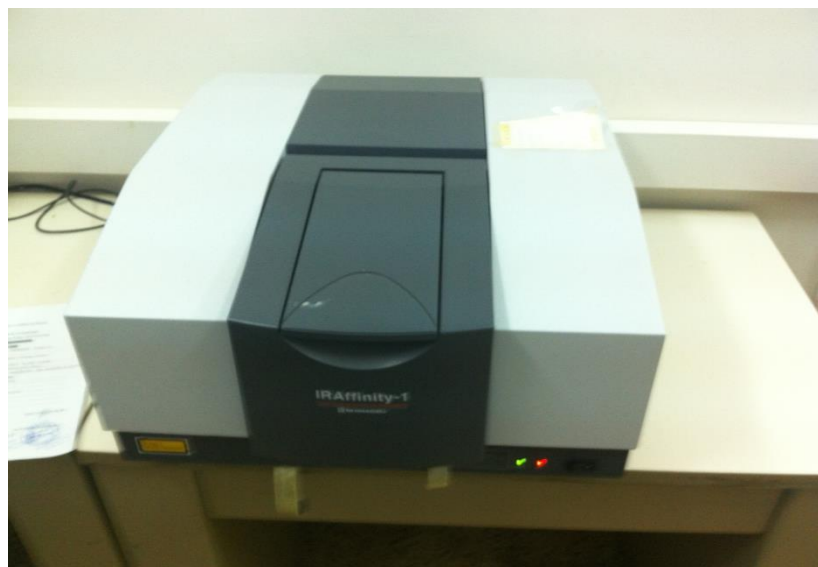


Figure B. Photo de la spectroscopie IR

Résumé

Dans ce présent travail, nous avons étudié la régénération de la terre décolorante usée (TDU) provenant de la raffinerie des huiles alimentaire COGB Labelle par un traitement thermique dans un four à 550°C suivi d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique (1N), le matériau obtenu (TDUR) a été caractérisé par plusieurs techniques (IRTF,MEB) les résultats obtenus montrent que le traitement thermique de la terre décolorante usée lavée avec l'acide chlorhydrique n'a pas affecté la structure minéral du matériau . Toutefois, les capacités d'adsorption du la TDUR sont comparables à celles de la terre vierge (TDV). De plus le matériau obtenu testé dans la décoloration des huiles alimentaires a donné des résultats satisfaisants.

Mots clés : terre décolorante, régénération, traitement thermique, adsorption.

Abstract

In our study, we studied the regeneration of spent bleaching earth (SBE) provided the refinery COGB factory lip food oils by heat treatment in an oven at 550 ° C followed by cold wash with a solution of hydrochloric (1N), the material obtained (SBER) was characterized by several techniques (FTIR, SEM) results show that the heat treatment used bleaching earth washed with hydrochloric acid did not affect the mineral structure the tonsil of the adsorption capacity (SBER) is similar to that of virgin bleaching earth (VBE), the material obtained was tested in the bleaching of edible oils.

Key words:bleaching earth, regeneration, heat treatment, adsorption.