

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par : ACHOURI Abdelghani et GUENAUOI Karim

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOLORATION DES SIROPS SUCRES PAR RESINES ECHANGEUSES D'IONS. Cas de la raffinerie de CEVITAL-Algérie

Soutenu le 4 septembre 2013

Devant le jury :

Mr. MOUSSACEB	Karim
Mme. BOUARICHE	Zakia
Mr. BEY	Said

Président
Examinatrice
Promoteur

Promotion 2013

Sommaire

Remercîment

Dédicace

Liste Des Abréviations

Glossaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1.Introduction 3

I.2. La canne à sucre 3

I.2.1. Origine et historique 3

I.2.2. Description et caractéristiques de la canne à sucre 3

I.3. La campagne sucrière 5

I.3.1.Transformations qui surviennent pendant la fabrication du sucre roux 5

I.3.1.1 Extraction 5

I.3.1.2. Épuration 5

I.3.1.3. Évaporation et Cristallisation 5

I.3.1.4. Malaxage et Turbinage 6

I.3.1.5. Séchage 6

I.3.2. Le sucre roux 6

I.4. La raffinerie 6

I.4.1.Transformations qui surviennent pendant la fabrication du sucre blanc 6

I.4.1.1. Section 1: (Affinage-refonte) 8

I.4.1.2. Section 2: (Épuration) 8

I.4.1.3. Section 3: (Filtration)	8
I.4.1.4. Section 4: (Décoloration)	8
I.4.1.5. Section 5 : (Concentration)	9
I.4.1.6. Section 6 : (Cristallisation)	9
I.4.1.7. Section 7 : (Séchage)	10
I.4.1.8. Section 8 : (Maturation et conditionnement)	10
I.5.Le saccharose (Le sucre blanc)	10
I.5.1.Propriétés physiques et chimiques du saccharose	11
I.6. La chimie sucrière	12
1.6.1. Analyses réalisées en sucrerie	12
I.6.1.1. Détermination du Brix	12
I.6.1.2. Détermination de la teneur en saccharose	12
I.6.1.3. Détermination de la pureté	12
I.6.1.4. Mesure de la coloration	13
I.6.1.5. Détermination du trouble	13
I.7.Conclusion et présentation du sujet	13

Chapitre II :

Décoloration De Solution Sucrées Par Des Résines Echangeuses D'ions

II.1. Introduction	14
II.2. Les colorants dans l'industrie sucrerie	14
II.3. Mesure du colorant.	20

II.3.1. Couleur d'ICUMSA	20
II.4. Le Procédé de traitement des solutions chargées en colorants	21
II.4.1. Les phénomènes d'adsorption.	21
II.4.1.1. Les mécanismes d'adsorption	21
II.4.1.1.1. La physisorption	21
II.4.1.1.2. La chimie sorption.	22
II.5. L'adsorption par L'échange ionique	22
II.5.1. Les résine échangeuse d'ions	23
II.5.2. Principes élémentaires de l'échange d'ions	24
II.5.2.1. Les mécanismes d'échanges d'ions	24
II.5.2.2. Origine de la sélectivité	25
II.5.3. Synthèse et propriétés générales des résines échangeuses d'ions	26
II.5.3.1. Synthèse des résines échangeuses d'ions	26
II.5.3.2. Propriétés générales des Résine échangeuses d'ions	28
II.5.3.2.a. Taille de grain et granulométrie	28
II.5.3.2.b. Pourcentage de DVB et « taux de réticulation »	29
II.5.3.2.c. Groupes fonctionnels et capacité d'échange	30
II.5.3.2.d. Porosité	30
II.5.3.2.e. Rétention d'humidité	31
II.5.3.2.f. La régénération des résines	32
II.5.3.2.e. Stabilité et dégradation des résines	32
II.6. Domaine d'application de la résine échangeuse d'ions	34
II.7. La décoloration des sucres par résine échangeuses d'ions	34
II.7.1. Résines utilisés pour la décoloration de sucre	35
II.7.1.1. Les caractéristiques des résines polystyrénique	35

II.7.2. Les mécanismes interviennent dans la décoloration des sucres	36
II.7.2.a. Echange d'ions.....	36
II.7.2.b. Interaction hydrophobe entre les chaînes carbonées de polymère et colorant.....	36
II.7.3. Les principaux facteurs qui interviennent dans la décoloration d'un sirop de sucre	37
II.8. La régénération de la résine	37
II.9. La Synthèse	38
Chapitre III :	
<u>Expérimentales Et Matériels D'analyse</u>	
III.1.Introduction	39
III.2. les adsorbants	39
III.2.1. les résine échangeuses d'ions Purolite A500PS	39
III.2.2. Lavage et séchage des résines Purolite A500PS	40
III.3.Produits de sucrerie étudiés	40
III.3.1.Sirop filtré	40
III.4. Analyses réalisées en sucrerie (Paramètre physico chimique étudiés)	41
III.4.1. Mesure du brix	41
III.4.2. Le Brix volume	42
III.4.3. Détermination de la teneur en saccharose	4Z
III.4.4. Détermination de la pureté	43
III.4.5. Mesure de la coloration	43
III.5.Procédure expérimentale de la décoloration (extraction)	44

III.5.1. Description du dispositif expérimental et produits	44
III.5.2. Etude des conditions expérimentales optimales de la décoloration	44
III.5.2.1. Détermination du temps d'équilibre de l'extraction	45
III.5.2.2. L'effet de la température sur l'extraction	45
III.5.2.3. L'effet de la masse	45
III.5.2.4. L'effet de la vitesse d'agitation	45
III.6. procédure expérimentale d'étude la régénération des résines	46
III.6.1. Description du dispositif expérimental et produits	46
III.6.2. Détermination concentrations optimales qui permettent d'obtenir un meilleures rendement de régénération	46
III.7. Procédure expérimentale d'étude la régénération des résines	47
III.8. Méthodes d'analyse	47
III.8.1 Spectrophotomètre UV-visible	47
III.9. Méthodes de caractérisation des produits en sucrerie	48
III.9.1. Spectroscopie infrarouge	48
III.9.2. Microscope optique (Analyse morphologique des résines)	49
III.9.3. Mesure texturales (Méthode BET)	49

Chapitre IV :

Résultats Expérimentaux Et Discussions

IV.1. Introduction	51
IV.2. Etude du phénomène de la décoloration des sirops du sucre	51

IV.2.1. Etude de la cinétique d'échange d'ions par les résines échangeuses d'ions	51
IV.2.2. Optimisation des paramètres d'extraction des colorants du sirop du sucre	52
IV.2.2.1. Effet de la température sur le rendement d'extraction	52
IV.2.2.2. Effet de la masse de la résine	53
IV.2.2.3. Effet la vitesse d'agitation	54
IV.3. Etude de la régénération de la résine PUROLITE A500PS	55
IV.3.1. La quantification de la quantité de régénérant	56
IV.3.1.1. Effet de la concentration de la soude (NaOH)	56
IV.3.1.2. Effet de la concentration de sel (NaCl)	57
IV.4. Etude la stabilité de la résine A500PS	59
IV.5. Caractérisation des produits de la sucrière	60
IV.5.1. La spectrométrie IR.....	60
IV.5.1.2. Caractérisation des produits sucrerie	60
IV.5.2. les mesures texturales (méthode BET)	63
IV.5.3. analyse au microscope optique	64
Conclusion générale	67

Référence bibliographiques

Annexe

REMERCIEMENTS

Tout d'abord nous exprimons nos remerciements à Dieu le clément qui nous a donné la force et courage d'aller au bout de notre objectif

Tout travail de recherches, n'est jamais totalement l'oeuvre d'une seule personne, car il met en jeu la participation et l'aide de plusieurs personnes et organismes que nous nous tenons particulièrement à remercier, A cet effet, nous tenons à exprimer notre gratitude et sincère reconnaissance, A Mr BEY notre promoteur, qui nous a sans cesse aidé, encouragé et qui a témoigné une grande disponibilité à notre égard

Nous sommes très honorés que Mr. MOUSSACEB Karim, et Mme BOUARICHE, aient bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury

Un grand merci est destiné à, Lamia, Louanas et Lamia ainsi qu'à L'ensemble du personnel pour leurs aides, leurs conseils et leurs Encouragements.

Nous tenons à remercier tous ceux qui y travaillent, pour leurs conseils et encouragements, et exprimer notre profonde reconnaissance et gratitude à

Mr AZGAGH Hicham pour son soutien permanent, et pour sa disponibilité.

Nos remerciements vont également à Mr MEDJAHAD Hocine, pour la confiance qu'il nous a témoignée et aux excellentes conditions du travail qu'il nous a assurées.

*Enfin, nous ne saurions passer sous silence, les nombreux ami(e)s qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement
Merci à tous*

DEDICACES

En signe de respect et de reconnaissance je dédie ce modeste travail :

*A mon très cher père.
À la mémoire de ma mère et grands parents*

*A mes sœurs (hayet , salima , karima , fairouz) et mes frères
(kamel , abdelaziz) et surtout à ma bien aimé KAMI*

*A tous mes amis Karim mon binôme, Mazigh, Mahdi,
Aziz, smail , mohamed , fahem , malek , ferhat , hakim .*

*A tous les étudiants de notre promotion MASTER2 GC
2012/2013 et mes enseignants.*

Abdelghani

DEDICACES

En signe de respect et de reconnaissance je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents

A mes sœurs et mes frères.

A tous mes amis

*A tous les étudiants de notre promotion MASTER 2 GC
2012/2013 et mes enseignants.*

Karim

Liste Des Abréviations

Bxp	: le brix en poids
DVB	: divenylbenzène
CO ₂	: le gaz carbonique
CaCO ₃	: le carbonate de calcium
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	: la formule chimique de saccharoses
E _d	: taux de décoloration du sirop
E _r	: taux de régénération da la résine
HP	: Haut produit
H ₂ O ₂	: peroxyde d'hydrogène
HCl	: Acide chlorhydrique
ICUMSA	: International Commission On uniform methods of Sugar Analysis
KBr	: le bromure de potassium
NaOH	: La soude
NaCl	: Chlorure de sodium
PDAH	: Produits de la dégradation alcaline des hexoses
REI	: résines échangeuses d'ions
T	: la température absolue en C°

Glossaire

- **La mélasse** : résidus de fabrication après le turbinage de la masse cuite
- **Glucide** : Les glucides sont une classe de molécules organiques contenant un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) et plusieurs groupements hydroxyle (-OH)
- **La photosynthèse** : est le processus bioénergétique qui permet aux plantes et à certaines bactéries de synthétiser de la matière organique en exploitant la lumière du soleil. Les besoins nutritifs de ces organismes sont du dioxyde de carbone, de l'eau et des sels minéraux.
- **Les saccharifères** : plantes qui contiennent du sucre ou qui en produisent.
- **Le sucre de la sève** : liquide nourricier qui circule dans les diverses parties des végétaux
- **Le sucre de l'érable** : un sucre naturel résultant de la déshydratation du sirop de l'érable par chauffage ; arbre forestier des régions tempérées, caractérisé par ses feuilles à 3 ou 5 pointes anguleuses et par son fruit à deux ailes.
- **La graminée herbacée** : une importante famille de botanique désignant des plantes dont les tiges sont tendres et qui périclitent après la fructification.
- **les poacées** : une importante famille botanique (la famille est un taxon qui regroupe les genres qui présentent le plus de similitudes entre eux).
- **Roseau** : plantes aquatiques à tige creuse.
- **nœuds limbe** : nœud plat et fin qui se rattache à la tige par le pétiole (partie étroite de la feuille).
- **le vesou** : jus de canne à sucre.
- **les particules ligneuses** : des particules dans des plantes qui fabriquent la lignine (un des principaux composants du bois).
- **une alcalisation** : action de rendre alcalin (basique) .
- **floculat** : précipité dû à une floculation, processus réversible consistant à rassembler les particules en suspension dans une substance colloïdale.
- **les sucres réducteurs** : des sucres simples réactifs (donneur d'électrons dans une réaction d'oxydoréduction).
- **une masse pâteuse (masse-cuite)** : est un mélange de cristaux et de sirop.

- **Le brix** : Lorsqu'on chauffe une solution, l'eau s'évapore et lorsqu'elle est totalement évaporée, il reste les matières sèches. Une solution est donc composée de matières sèches et d'eau. Donc la fraction de saccharose dans un liquide, c'est-à-dire le pourcentage de matière sèche soluble.
- **L'enzyme invertase** : une enzyme son rôle est l'hydrolyse du saccharose alimentaire.
- **Noir végétal** : le noir de carbone est utilisé comme colorant alimentaire à ne pas confondre avec le charbon actif.
- **Noir animal** : particule calcinées d'os de bœuf.
- **Acides aminés essentiels** : un acide aminé qui ne peut être synthétisé de novo par l'organisme (généralement humain) ou qui est synthétisé à une vitesse insuffisante, et doit être apporté par l'alimentation, condition nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme.
- **La catalyse hétérogène** : un type de catalyse dans laquelle le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée. La catalyse hétérogène s'oppose donc à la catalyse homogène, dans laquelle les réactifs se trouvent dans la même phase que le catalyseur.
- **Altération** : dégradation
- **Electro neutralité** : principe qui impose la présence, autour de la particule, d'une couche d'ions de signe opposé dont la charge électrique compense exactement celle de la particule.
- **Interaction électrostatique** : la force d'interaction électrique entre deux charges.
- **L'encombrement stérique** : en chimie, on parle d'encombrement stérique lorsque le volume occupé par une partie d'une molécule gêne l'approche d'un réactif ou d'une autre partie de la molécule.
- **Préconiser** : recommander vivement.
- **Désagréger** : provoquer la désagrégation ou bien la séparation.
- **Relargage** : le relargage est une technique qui consiste à séparer une substance en solution de son solvant en introduisant une autre substance plus soluble qui prend sa place.
- **Lactosérum** : le Lactosérum, ou petit-lait ou sérum, est la partie liquide issue de la coagulation du lait, le Lactosérum est un liquide jaune-verdâtre, composé d'environ 94% d'eau, de sucre (le lactose), de protéine et de très peu de matières grasses.

- **les forces d'attraction de Van Der Waals** : en chimie, une force de Van Der Waals. **Interaction de van der waals** ou **liaison de van der waals** est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal.
- **Percolation** : la percolation est un processus physique critique qui décrit pour un système, une transition d'un état vers un autre.

Listes des figures

Figure (I-1): la canne à sucre	4
Figure (I-2): Schéma du processus de raffinage du sucre roux à l'unité de CEVITAL	7
Figure (I-3): Illustration d'une molécule de saccharose	10
Figure (II-1): représente les étapes de formation la mélanine	16
Figure (II-2) : Décomposition des hexoses en acide lactique.	16
Figure (II-3) : Structure de la molécule Maltol (gauche) et la molécule furanone (droite). .	17
Figure (II-4) : représente la réaction du Maillard	17
Figure (II-5) : Structure de la molécule mélanoidine.....	18
Figure (II-6) : Représente les étapes de formation de la base de Schiff et son isomérisation en aldosamine	18
Figure (II-7) : Principales étapes de la réaction de Maillard	19
Figure (II-8): L'effet du PH a la coloration à 420 nm	20
Figure (II-9) : Structure d'une résine anionique forte sous forme Cl (gauche) et d'une résine cationique forte sous forme H (droite).	24
Figure (II-10): Représentation schématique d'un échangeur de cations selon le modèle de l'éponge	26
Figure (II-11): Réticulation du styrène par le divinylbenzène	27
Figure (II-12): Alkylation de Friedel-Craft puis amination des billes de polystyrène réticulées	27
Figure (II-13): Structure d'un squelette polystyrène à 85% des résines (gauche) et d'un squelette acrylique à 10 % des résines (droite).	29
Figure (II-14): Porosité naturelle créée par l'maille du squelette (gauche) et Porosité artificielle créée par ajout d'un porogène (droite).	31
Figure (II-15) : Aspect optique d'une résine en bon état	33
Figure (II-16): Aspect optique d'une résine contaminé	34
Figure (III-1) : Réfractomètre électronique	41
Figure (III-2) : Polarimètre	42
Figure (III-3) : Le Schéma dispositif utilisé pour les opérations d'extraction.	44
Figure (III-4) : Système d'analyse d'image; Ordinateur et logiciel d'analyse, camera, Binoculaire et fibre optique.	49

Figure (IV-1) : La cinétique d'extraction des colorant organiques du sirop filtré	52
Figure (IV-2) : la variation de la quantité de la résine en fonction du rendement de décoloration dans le sirop du sucre	53
Figure (IV-3): la variation de la température du sirop sucré en fonction du rendement de décoloration	54
Figure (IV-4): variation du taux d'extraction des colorants du sucre en fonction de la vitesse d'agitation	55
Figure (IV-5): effet de la concentration du soude en fonction du rendement du la régénération	57
Figure (IV-6): Effet de la concentration du sel en fonction du rendement du la régénération	57
Figure (IV-7): Le nombre du cycle	59
Figure (IV-8): Spectres infrarouge IR des produits sucrerie	60
Figure (IV-9): Les bandes caractéristiques des polysaccharides dans les produits sucrerie ..	61
Figure (IV-10): Les bandes caractéristiques des mélanoidines dans les produits sucrerie	62
Figure (IV-11): Aspect optique de l'échantillon d'une résine intermédiaire	63
Figure (IV-12): Aspect optique de l'échantillon d'une résine vierge.	64
Figure (IV-13): Aspect optique de l'échantillon d'une résine épuisé.	64

Liste des tableaux

Tableau (I-1) : Propriétés physiques et chimiques du saccharose.	12
Tableau (II-1) : Les principales caractéristiques des résines.	36
Tableau (III-1) : les propriétés des résines PUROLITE A500PS.	39
Tableau (III-2) : Les propriétés d'analyse physico chimique de sirop filtres	43
Tableau (IV-1) : Résultats d'analyse BET des échantillons des résines.	63

Introduction Générale

La production mondiale de sucre est en pleine expansion. Elle suit l'augmentation des besoins de consommation dont plus des deux tiers émanent des industries agroalimentaires. Les trois grands producteurs que sont le Brésil, l'Inde et l'Union Européenne réalisent près de la moitié de la production mondiale.

En Algérie le sucre est un produit de large consommation et les capacités de production se limitent au raffinage du sucre roux importé et le conditionnement du sucre blanc; pour être rentable, l'industrie sucrière, comme toute autre industrie moderne doit produire vite et bien. Or si la décoloration est l'un des meilleurs moyens de purification (pouvant assurer la qualité du produit), beaucoup de facteurs affectent la qualité et la quantité du sucre de la canne. Ces facteurs sont liés à la formation des non-sucre, principalement les composés colorés dont les masses moléculaires sont élevées. Cependant, les mécanismes de formation de composés lors du traitement de sucre sont très compliqués en raison des nombreux paramètres impliqués. Les mécanismes principaux liés à la formation de la couleur sont principalement des produits de la réaction de Maillard et les Produits de dégradation alcalins des hexoses [1].

Parmi ces produits, les mélanoïdines, qui sont le produit de la réaction des monosaccharides et des composés carbonyles avec les acides aminés. Les mélanoïdines sont identifiées en tant que composés acides et polymères, avec une structure complexe. La formation des Produits de dégradation alcalins des hexoses a lieu principalement dans l'étape de purification lors de l'augmentation de la température jusqu'à 85°C avec l'augmentation du pH (11-12) [1].

De nos jours, plusieurs types de procédés de la décoloration ont été développés et ce dans le but d'améliorer significativement la sélectivité et l'efficacité de la technique d'élimination de ces colorants, tel que l'extraction par membrane, les zéolites, le charbon actif, les résines échangeuses d'ions. Cependant, l'influence de ces adsorbants et le choix des conditions opératoires sur la nature des colorants à éliminés est primordial.

Pour répondre à des normes de blancheur, il est nécessaire d'entreprendre des efforts pour réduire les taux de couleur dans le produit final. Pour cela, une étape de décoloration devient nécessaire où le procédé d'échanges ioniques s'avère le plus approprié. La plupart de

demandes de résine de décoloration ont été faite dans l'industrie du sucre de canne, ces résines sont largement utilisées pour décolorer les sirops de sucre de canne. Elle permet de réduire les sels et les composés organiques (sans sucre) dans les solutions sucrées. Elle accroît la concentration avec une augmentation du saccharose et la réduction de la quantité de la mélasse.

La transformation industrielle de la canne à sucre en sucre blanc est un processus long et délicat dont le but est de produire un produit de qualité demandée par le client, et à moindre coût. Il apparaît donc deux priorités:

- La qualité du sucre, qui est définie par un cahier des charges (qui a tendance à devenir de plus en plus important).
- La notion de coût qui est liée aux dépenses de fabrication: Energie, réactifs, auxiliaires et outils de production.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la décoloration des solutions du sucre de canne en utilisant des résines polystyréniques. Ce travail s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre présente l'aspect théorique concentré sur la description et les caractéristiques de la canne à sucre et les différents ateliers de raffinage du sucre, (présentation de la chimie sucrière). Le deuxième chapitre présente les différents colorants issus de la canne à sucre et les caractéristiques et propriétés des résines échangeuses d'ions macroporeuses, et les différentes applications des résines dans les différentes industries. Le troisième chapitre présente la démarche adoptée pour l'étude en laboratoire, les dispositifs expérimentaux, les conditions opératoires ainsi que les méthodes d'analyse utilisées. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre. En fin nous terminons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Le saccharose est le plus répandu des glucides élaborés par la nature et c'est ainsi qu'il est devenu dans le langage courant synonyme du sucre. Le sucre ou le saccharose est produit par la photosynthèse par un certain nombre de plantes saccharifères (canne à sucre est utilisée industriellement) mais on peut aussi extraire du sucre de la sève de l'érable à sucre, des dattes, des ananas et de la betterave.

I.2. La canne à sucre

I.2.1. Origine et historique

L'homme perçoit quatre saveurs de base: l'acide, l'amer, le salé et le sucré [2], la canne à sucre est connue en Chine, en Inde et en Egypte depuis des millénaires [1], plus de 8000 ans avant J.C., l'homme connaît déjà une graminée herbacée à forte concentration de sucre: la canne à sucre. Originaire de Mélanésie, et plus exactement de la Nouvelle-Guinée, la canne à sucre se développera vers l'Est, jusqu'en Polynésie, et vers l'Ouest, jusqu'en Inde et en Chine, en passant par l'Indonésie et les Philippines [2].

De nos jours, plus de cent pays cultivent la canne à sucre sur 130 000 km². Les vingt premiers ont récolté 1 199 millions de tonnes en 2004, soit 91% de la production totale mondiale (1 317 millions de tonnes). Les plus gros pays producteurs sont le Brésil, l'Inde et la Chine, contribuant respectivement à 31, 19 et 7% de la production totale mondiale. A l'heure actuelle, la canne à sucre fournit environ 74% de la production mondiale de sucre [3].

I.2.2. Description et caractéristiques de la canne à sucre

La canne à sucre « *Saccharum officinarum* » est une plante de la famille des Poacées (graminées). Toutes les espèces du genre « *Saccharum* » sont des graminées vivaces de grande longévité dont l'aspect rappelle celui du roseau [3] (Figure I.1). Il existe plusieurs variétés qui possèdent des caractéristiques diverses s'adaptant ainsi aux différentes régions de culture : robustesse, résistance aux maladies, teneur en sucre plus ou moins élevée, etc.

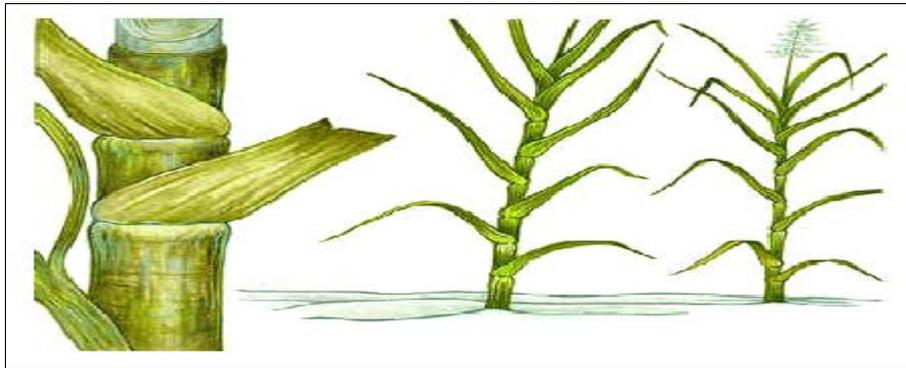


Figure (I-1) : la canne à sucre

La plante possède des racines denses qui peuvent s'enfoncer profondément dans le sol, mais la plupart d'entre elles s'étalent à environ 50 cm de la surface dans un périmètre pouvant atteindre fréquemment 2 à 5 m autour de la souche. Elles sont pourvues de nombreux poils absorbants qui aspirent l'eau et les sels minéraux du sol. D'autres racines plus profondes assurent le maintien et la stabilité de la plante.

Les tiges peuvent atteindre entre 2,5 et 4 m de hauteur et 1,5 à 6 cm de diamètre, selon les variétés utilisées. Leur écorce épaisse et lisse va du jaune au violet selon les variétés. Les tiges sont structurées en tronçons de 10 à 20 cm (les entre-nœuds), séparés par des nœuds où les feuilles prennent naissance. Les feuilles sont réparties en deux files opposées et ont un limbe de 1 m de longueur sur 2 à 10 cm de largeur. Elles sont au nombre de 10 sur les plantes en pleine croissance. En période de floraison, la tige se termine par une panicule, inflorescence argentée qui portera les graines. Cette panicule, fragile et soyeuse, mesure de 50 cm à 1 m de longueur.

L'apparition de la floraison marque la fin de la croissance de la plante et le début d'une augmentation sensible de formation de saccharose qui se déclenche sous l'action de la sécheresse et de la fraîcheur nocturne. Cependant, la floraison des plantes cultivées n'est pas désirable du fait qu'elle soutire une partie de l'énergie nécessaire à la croissance végétative de la plante et à la production du saccharose.

Pendant la période qui précède la récolte, la plante fabrique peu à peu son sucre (saccharose) dans les feuilles grâce à l'action conjuguée du soleil, de l'eau et de l'air (photosynthèse). Le saccharose s'accumule dans la tige comme réserve énergétique, mais sa répartition n'est pas égale et le sommet de la plante est d'une moindre teneur en sucre. Les principaux constituants de la canne à sucre sont le sucre et les fibres. La composition

moyenne de la canne à sucre est présentée. Selon l'état de maturité de la plante, la teneur en fibre peut varier de 10 % à 18 %, la quantité d'eau de 72 % à 77 % et le saccharose de 12 % à 16 % dont une proportion allant jusqu'à 96% peut être extraite lors du processus industriel [4].

Après extraction, une tonne de canne produite environ 250 à 300 kg de débris, soit entre 25 % et 30 % de la matière première.

I.3. La campagne sucrière

L'objectif des sucreries est de partir d'une matière première la plus pure possible et de produire, avec un rendement optimum, un sucre de qualité. La sucrerie est donc principalement une industrie de séparation et de purification.

I.3.1. Transformations qui surviennent pendant la fabrication du sucre roux

Les opérations de base du procédé d'extraction du sucre de canne brut sont énumérées ci-dessous [4]

I.3.1.1. Extraction

La canne subit un broyage donnant ainsi un liquide sucré, le « vesou ». Ce liquide est récupéré et analysé en laboratoire afin de déterminer sa teneur en sucre.

I.3.1.2. Épuration

Le vesou qui contient un grand nombre d'impuretés est d'abord épuré par tamisage pour enlever surtout les particules ligneuses, et ensuite par chauffage et par ajout de chaux (chaulage). Une alcalinisation progressive du vesou jusqu'à un pH supérieur à 8 a donc lieu. Après le chaulage, le vesou est porté à ébullition (105 °C) dans des réchauffeurs afin de favoriser l'insolubilisation du floculat. Dans le clarificateur, le vesou décante et les impuretés noires ou « boues » se déposent au fond. Le jus clair obtenu en surface contient de nombreux sucres réducteurs, car l'épuration ne les détruit pas.

I.3.1.3. Évaporation et Cristallisation

Le jus clair est chauffé à différentes températures dans des évaporateurs à pression réduite (évaporation à simple effet). L'eau s'élimine sous forme de vapeur et le sirop est obtenu. Dans des chaudières à cuire, le sirop est chauffé à 55 °C et à pression réduite. Il se

transforme en une masse pâteuse (masse-cuite) qui renferme des cristaux de sucre et un liquide visqueux appelé « liqueur-mère ».

I.3.1.4. Malaxage et Turbinage

La masse-cuite est malaxée et turbinée dans une centrifugeuse afin de séparer les cristaux de sucre et le sirop épuisé. On obtient le sucre de premier jet. Le sirop épuisé est malaxé et turbiné à nouveau pour obtenir le sucre de deuxième jet. Le sirop est encore malaxé et turbiné une deuxième fois pour l'obtention du sucre de troisième jet et de la mélasse.

I.3.1.5. Séchage

Les cristaux de sucre sont séchés dans des granulateurs à tambour.

I.3.2. Le sucre roux

Le Sucre de canne brut ou bien du Saccharose partiellement purifié, cristallisé à partir de jus de sucre de canne partiellement purifié, et caractérisé par des cristaux de saccharose recouverts d'une pellicule de mélasse de canne[5].

Ce sucre brut, constitue la matière première au niveau des raffineries de sucre où il va subir plusieurs étapes de transformations pour aboutir à un produit final qu'est le sucre blanc.

I.4. La raffinerie

Le raffinage du sucre roux (sucre de canne brut) est fait dans des usines appelées raffineries. Au niveau des raffineries des sucres où il va subir plusieurs étapes de transformation pour aboutir à un produit final qui est le sucre blanc à haute pureté, commercialisable, contenant 99,98 à 99,99% de saccharose.

I.4.1. Transformations qui surviennent pendant la fabrication du sucre blanc

La raffinerie de sucre est composée de plusieurs ateliers appelés sections où le sucre roux subit des traitements et des transformations qui vont l'épurer afin de fabriquer du sucre blanc. Le principe de raffinage est d'éliminer les impuretés de type sels minéraux, matières organiques par fonte, addition de chaux et de CO₂ (gaz carbonique), filtration puis la décoloration et recristallisation.

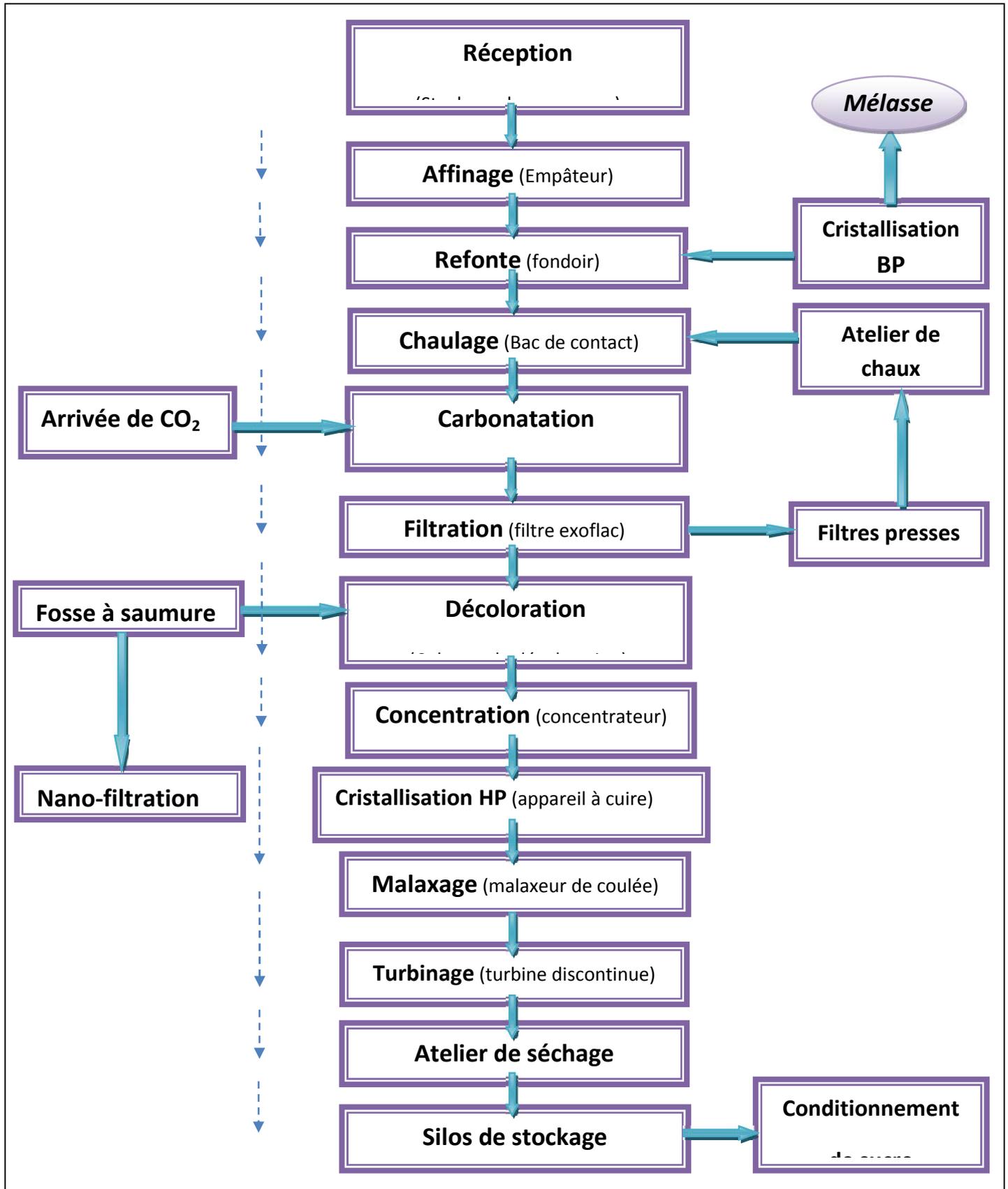


Figure (I-2) : Schéma du procédé de raffinage du sucre roux à l'unité de CEVITAL

I.4.1.1. Section 1: (Affinage-refonte)

L'affinage consiste à enlever les couches d'impuretés présentes à la surface des cristaux du sucre brut. Après pesage le sucre roux est mélangé avec une quantité (d'eau au démarrage) de liqueur d'affinage saturé en sucre puis malaxé pour permettre la diffusion des impuretés superficielles sans provoquer la refonte des cristaux [6].

La séparation du sucre et de l'égout d'affinage se fait par centrifugation dans uneessoreuse discontinue [6].

I.4.1.2. Section 2:(Épuration)

L'épuration a pour but d'éliminer le non sucre de jus et de retenir éventuellement des particules insolubles passées accidentellement à la refonte (trop petites pour être arrêtées par les séparateurs et les filtres), pour cela l'action de la chaux combinée à celle du dioxyde de carbone, produit un précipité de carbonate de calcium (CaCO_3) puis piège, précipite, floccule et détruit le non sucre [7, 8]

La carbonatation provoque d'une part la précipitation de la chaux excédentaires sous forme de carbonate de calcium (CaCO_3), support d'adsorption des impuretés et, d'autre part, elle permet de neutraliser le milieu. Cette étape est suivie de décantation et de filtration pour éliminer le carbonate de calcium (CaCO_3) et les matières colorées adsorbées [8].

I.4.1.3. Section 3 : (Filtration)

Le sirop issu de la carbonatation contient une suspension de carbonate de calcium. Cette dernière est séparée par une filtration sur des filtres Auto-nettoyants à bougies en toile, le sirop filtré est envoyé vers la décoloration, la boue résultante passera par un filtre presse pour récupérer le sucre résiduel, sous forme de petit jus. Les boues ou écumes sont évacuées et utilisées pour l'amendement du sol (engrais)[6].

I.4.1.4. Section 4 : (Décoloration)

La décoloration par l'intermédiaire d'une résine échangeuse d'ions décolorante. Cette étape pousse la décoloration du sucre au maximum. C'est une technologie récente au raffinage. Les résines échangeuses d'ions sont régénérées après saturation par le passage de saumure (une solution de NaCl et NaOH). Une station de Nano-filtration est utilisée ensuite

pour épurer au maximum les rejets de la régénération (pigments) et permettre le recyclage de la saumure. Permet d'enlever les pigments colorants résiduels [6].

I.4.1.5. Section 5 : (Concentration)

L'atelier d'évaporation permet de concentrer le jus pur ou jus avant évaporation de 13 à 14% de matière sèches, jusqu'à obtenir un sirop à une concentration proche de la saturation, soit un brix avoisinant les 68% (l'évaporation a lieu dans un concentrateur sous vide à une température de 80°C) [9]. Cette opération facilitera la cristallisation du sucre. Elle est la partie la plus délicate du procès de fabrication.

I.4.1.6. Section 6 : (Cristallisation)

a- Cristallisation haut produit (HP)

Le sirop concentré est introduit dans des cuites pour sa cristallisation. A ce moment, on introduit une semence de sucre qui provoque la cristallisation. Le sirop vient ensuite grossir ses germes qui deviennent des cristaux. Cette étape est effectuée par un ajout de sirop et un chauffage simultané à la vapeur. A un certain niveau de la cuite on fait un serrage c'est à dire, on chauffe sans ajouter du sirop pour épuiser au maximum le sucre contenu dans le sirop.

On supprime le vide de l'appareil à cuire et on coule le mélange obtenu (masse cuite) dans un malaxeur ou il est malaxé afin d'éviter la prise en masse. Cette masse cuite est ensuite centrifugée dans uneessoreuse qui sépare les cristaux de la liqueur mère appelée égout. Le sucre obtenu qui est humide est convoyé au séchage. L'égout qui contient encore du sucre cristallisable est recyclé pour réaliser une nouvelle cristallisation.

On réalise ainsi 3 jets de raffiné. L'égout final qui est de pureté insuffisante pour produire un sucre raffiné est envoyé à la cristallisation Bas – produits.

b- Cristallisation bas produit (BP)

Cette étape permet de récupérer le sucre encore contenu dans les égouts provenant des cuites Haute Pureté, cela se fait en trois étapes (jets) dans des cuites et centrifuges.

Lors de l'affinage, la séparation du sucre et du sirop de lavage (liqueur d'affinage) nous donne un sirop appelé égout d'affinage. Celui-ci est séparé en deux. L'égout riche est réutilisé comme liqueur d'affinage. L'égout pauvre est envoyé vers cette section pour son épuisement en sucre. Les cuites sont identiques à celle de la cristallisation HP. La première

étape nous donne un sucre A qui peut être séché et consommé comme sucre roux ou refondu pour être retraité et obtenir du sucre blanc. Les sucres B et C ne sont que des moyens d'épuisement complémentaires.

L'égout final de la centrifugation de la masse cuite C contient le non sucre et une partie équivalente de sucre qui n'est plus cristallisable s'appelle la mélasse [6]. C'est un sous- produit qui est commercialisable pour diverse utilisation dont :

- La production d'alcool (distillation après fermentation).
- La fabrication de levure boulangère.

I.4.1.7. Section 7 : (Séchage)

En sortant de la cristallisation, le sucre est humide pour permettre une bonne conservation parce que le sucre à la sortie desessoreuses ne peut être stocké en l'état, car il est entouré d'une pellicule de sirop saturé, il doit donc être tout d'abord séché [9].

I.4.1.8. Section 8 : (Maturation et conditionnement)

Dans cette section le sucre provenant du séchage est stocké dans des silos pendant une durée minimum de 48 heures pour assurer la maturation avec de l'air conditionné qui élimine l'humidité résiduelle contenue dans les cristaux de sucre [6].

I-5-Le saccharose (Le sucre blanc)

Le sucre ou saccharose est une molécule organique composée de Carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). Sa formule chimique brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$, et sa masse molaire est de 342,30 g/mol. Plus précisément, le saccharose est constitué de deux molécules, une de fructose et une de glucose, et sa dénomination est le D-glucopyranosyl-D-fructofuranose [7].

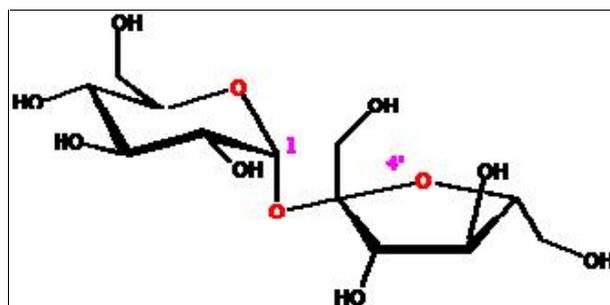


Figure I-3 : Illustration d'une molécule de saccharose

I.5.1. Propriétés physiques et chimiques du saccharose

- **Aspect** : Le sucre est un solide très stable dans sa forme cristalline. À l'état pur, il est blanc, inodore et, évidemment, au goût sucré [4].
- **Granulométrie** : Le sucre se présente sous différentes formes granulométriques, chacune adaptée aux multiples besoins des industries utilisatrices. La granulométrie est exprimée au moyen de deux chiffres : l'ouverture moyenne qui caractérise la dimension moyenne des cristaux et le coefficient de variation qui caractérise la dispersion des cristaux autour de cette valeur [10].
- **Solubilité** : Le saccharose est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et autres solvants polaires. Il est généralement insoluble dans le benzène et d'autres solvants organiques apolaires. La solubilité du sucre dans l'eau est un sujet d'étude, puisque c'est un facteur important dans la production du sucre et son utilisation [4].
- **Densité** : La densité d'un seul cristal de saccharose est de 1,588. Pour un ensemble de cristaux, tel qu'une pile de sucre cristallisé, la densité apparente change légèrement selon la taille des cristaux et la distribution de cette taille en fonction du degré de tassement des cristaux. L'intervalle de cette variation est étroit et se situe autour de 0,8. Ceci se traduit par une masse volumique globale de 0,8 à 0,9 g/cm³ pour la majorité des produits [4].
- **Température de fusion** : La valeur de la température du point de fusion du saccharose généralement admise est de 186°C. Cette valeur peut varier entre 182 et 192°C selon la pureté de l'échantillon [11].
- **Pouvoir rotatoire** : Cette propriété fondamentale est utilisée pour la détermination de la pureté du sucre et de la teneur en saccharose des solutions de sucre dans l'eau [10].
- **Inversion** : résulte de la dégradation de la molécule de saccharose en deux monosaccharides: le glucose et le fructose, L'inversion peut se produire lors d'acidification du milieu ou l'addition de chaleur ou de minéraux (l'enzyme invertase, dans le métabolisme humain, peut catalyser la même réaction) [12].

Tableau (I-1) : Propriétés physiques et chimiques du saccharose [13]

Masse molaire atomique	342g/mol
Densité	1588 kg/m ³
Point de fusion	160 °C
Soluble dans l'eau et dans les solutions impures	

I.6. la chimie sucrière

La profession sucrière s'est associée au niveau international pour mettre au point les techniques d'analyses des différents produits de la sucrerie. Ainsi l'ICUMSA (International commission on uniform methods of sugar analysis) est constituée de différents groupes de travail étudiant les améliorations possibles à apporter aux techniques existantes. L'ensemble des méthodes reconnues par la profession sont rassemblées sous forme de fiches dans un classeur facilitant leur actualisation.

1.6.1. Analyses réalisées en sucrerie

Les produits de sucrerie collectés ont subi quelques analyses spécifiques réalisées en sucrerie. Ces analyses sont :

1.6.1.1. Détermination du Brix

Le brix est le rapport entre la quantité de matières sèches contenues dans l'eau et la quantité de solution. La teneur massique en matière sèche est déterminée par un réfractomètre [7].

1.6.1.2. Détermination de la teneur en saccharose

La concentration en saccharose d'une solution est donc proportionnelle à l'angle de rotation. Dans les saccharimètres, l'échelle donne directement la teneur en saccharose des solutions. Les solutions impures sont au préalable épurées, par précipitation des matières créant du trouble et de la coloration, au moyen d'une solution déféquant [14]. La teneur en saccharose a été déterminée par polarimétrie.

1.6.1.3. Détermination de la pureté

Nous avons vu que la composition d'un jus est la suivante : jus = eau + S + NS La pureté définit la quantité de sucre (S) contenue dans la matière sèche (NS). Elle est généralement exprimée en pourcentage (%)

Du fait que la pureté est le rapport entre la quantité de sucre et la quantité de matières sèches, la dilution ou la concentration d'une solution est sans effet sur sa pureté; ainsi, un jus avant évaporation et le sirop correspondant ont la même pureté [10].

I.6.1.4. Mesure de la coloration

Les mesures de la coloration des jus et des sirops en sucrerie sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre visible. La méthode officiellement adoptée est une mesure de la longueur d'onde de 420 nm [7].

I.6.1.5. Détermination du trouble

La valeur du trouble d'une solution colorée en sucrerie est obtenue par différence des colorations mesurées avant et après filtration sur une membrane de 0,45 µm. Il est également exprimé en unité ICUMSA [7].

I.7. Conclusions et présentation du sujet

La canne à sucre étant la source de saccharose (sucre blanc), faisant l'objet de notre étude, a été présentée en début du chapitre, ainsi que les étapes de sa transformation en sucre blanc.

De nos jours, la recherche liée au raffinage du sucre de canne porte principalement sur les domaines du contrôle et de l'optimisation de procédés, de l'économie d'énergie, du développement de nouvelles techniques et des opérations unitaires telles que la clarification des jus, l'évaporation et la cristallisation.

D'autres sujets sont aussi étudiés, par exemple la qualité de la canne à sucre par rapport aux conditions de raffinage, l'effet des caractéristiques de la matière première sur la qualité du produit final, l'adoption de méthodes de production plus environnementales, l'étude de la couleur, de son développement pendant le procédé et de la décoloration.

Chapitre II

Décoloration De Solution Sucrées

Par Des Résines Echangeuses D'ions

II.1.Introduction

En raffinerie, la présence des colorants n'est pas très souhaitable. En effet, la production d'un sucre de bonne qualité nécessite l'élimination des colorants susceptibles de se former au cours du procès sucrier [7]. La qualité d'un sucre, habituellement définie par sa coloration et sa pureté, est étroitement lie aux transformations qui surviennent pendant la fabrication [15].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour éliminé le maximum de colorants aux tours de processus de décoloration du sucre. Les techniques traditionnelles font appel au pouvoir adsorbant du noir végétal ou du noir animal (particules calcinées d'os de bœuf), et sur des résines échangeuse d'ion. Ce type de procédé est relativement récent même si plusieurs unités l'ont adopté avec succès. Il s'agit d'employer une résine échangeuse d'ions afin d'adsorber certaines impuretés organiques

Dans le raffinage du sucre l'utilisation des résines d'ions permet de réduire la présence des composes organiques (non sucre ou les colorants) dans la solution sucrées elle accroît la concentration avec augmentation du saccharose et la réduction de la quantité de la mélasse produite.

II.2. Les colorants dans l'industrie sucrerie

Le colorant de sucre n'est malheureusement pas des espèces d'une moléculaire simple. Il consiste d'un large éventail de matériaux chacun avec son propre poids moléculaire, pH sensibilité, charge, et constitution chimique. La recherche sur la nature organique complexe des colorants de sucre de canne a été le centre d'intérêt dans l'industrie du sucre depuis son début. Comprenant plus environ le caractère de couleur tient compte de régler avec précision des procédés existants de séparation et pour concevoir de nouvelles et meilleures techniques pour son retrait.

Des colorants sont souvent appelés de leur origine et mécanismes de formation. La caramélisation et la dégradation alcaline sont courant ascendant semblable les mécanismes sauf que la dégradation alcaline se produit à d'un pH élevé et forme beaucoup un colorant

plus foncé. Les réactions de maillard se produisent dans toute l'usine et ont beaucoup de voies complexes. Elles procèdent dans presque toutes les conditions, en tant que sucres réducteurs et amines ou acides aminés soient présents toujours excepté dans le plus pur des solutions. Le fer joue également un rôle important, en particulier dans les colorants issus du procès de fabrication, les composés polyphénoliques trouvés en jus de canne peuvent produire les complexes.

Il doit noter que juste comme important que les colorants eux-mêmes soient composés qui sont des précurseurs de couleur. Ceux-ci, souvent sans couleur, des composés peuvent réagir aux espèces très colorées de forme. Le colorant de sucre de canne est un facteur difficile car il est si difficile de les définir [16].

Les mécanismes au sujet de la formation de couleur dans le traitement de sucre sont très compliqués en raison des nombreux paramètres impliqués. Les mécanismes principaux liés à la formation de couleur pendant l'étape de purification sont liés à la réaction de Maillard et dégradation alcaline des sucres [11].

Au cours de la carbonatation génère des réactions secondaires importantes qui contribuent à l'élaboration de produits colorés résiduels. Ces impuretés non éliminées jouent un rôle déterminant dans les sections d'évaporation et de cristallisation et peuvent souiller la surface du cristal ou même être incorporés à l'intérieur de celui-ci en fonction des caractéristiques de la cristallisation. Ces composés responsables du brunissement des sucres. Les colorants responsables du brunissement et qui conduisent à sous classer le sucre sont regroupés sous le terme général de colorants. On distingue : [15]

- les caramels qui proviennent de la dégradation thermique du saccharose
- les produits de dégradation alcaline des hexoses
- les mélanoïdines issus de la polycondensation des sucres et des acides aminés et décrits par la réaction de Maillard
- les mélanines issues de la polycondensation des dérivés phénoliques.

La plus part des colorants du sucre sont des macromolécules ayant un comportement d'acides faibles. Ils se présentent sous la forme de longues chaînes carbonées hydrophobes et possèdent une extrémité hydrophile, au niveau de leur fonction. [10]

II.2.1. Les mélanines :

Les mélanines issues de la polycondensation des dérivés phénoliques [15]. La polycondensation oxydative de ces dérivés phénoliques est par voie chimique ou

enzymatique. L'oxydation met en jeu des enzymes de type oxydoréductase et sont responsables du brunissement des sirops sucrée. Les mélanines sont des pigments bruns de haut poids moléculaire dont la formation est favorisée par l'oxygène, l'augmentation de la température et du pH ainsi que par la présence des métaux de transition (cuivre, fer,...etc.) [7]

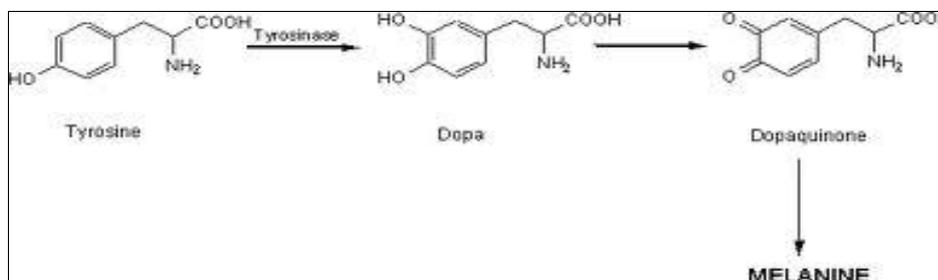


Figure (II-1): représente les étapes de formation de la mélanine

II.2.2. Les produits de la dégradation alcaline des hexoses :

Les PDAH sont des colorants résultant de la dégradation des monosaccharides (hexoses, pentoses) en milieu alcalin avec un optimum vers un pH de 11. La dégradation alcaline des hexoses a lieu à température ambiante, mais s'intensifie avec l'augmentation de celle-ci, sachant que le saccharose s'hydrolyse également en milieu alcalin et particulièrement aux pH élevés, l'étape de clarification de canne est toute indiquée pour la formation des PDAH (17). Cette réaction s'effectue en sucrerie à pH compris entre 9 et 11, et est peut être plus rapide en présence d'ion calcium qu'en présence d'ion Sodium. D'après [18], les PDAH présentent des poids moléculaires variables de 5,5 - 7 et 31,4 kg/mol. Leurs groupes carbonyles peuvent réagir avec les groupes amino des acides aminés, via la réaction de Maillard, ayant pour résultat des produits très colorés et le dégagement de CO₂ (parfois observé lorsque les produits à faible pureté moussent). [4]

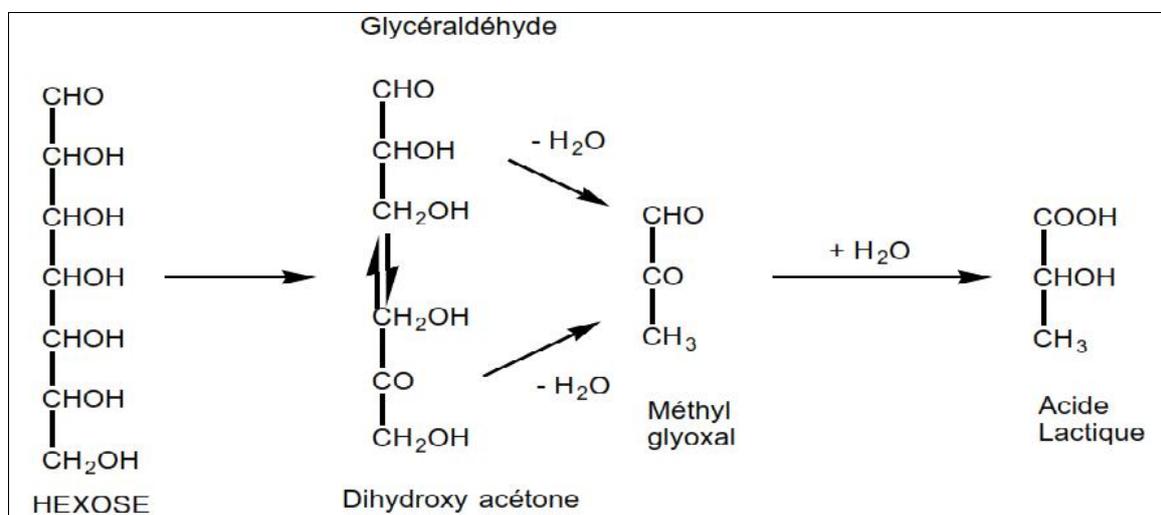


Figure (II-2) : Décomposition des hexoses en acide lactique

II.2.3. Le caramel

Le caramel est le produit issu du traitement thermique des sucres, en milieu plus ou moins aqueux, souvent en présence de promoteurs de caramélisation (acides, sels, ions...sauf composés aminés). Il est connu depuis l'antiquité. Lors du développement de l'industrie sucrière, il était initialement considéré comme un défaut ou une perte. Il permettait de définir la qualité d'un sucre : les sucres les plus colorés étaient estimés comme de mauvaise qualité [12]

La déshydratation des sucres sous l'effet de la chaleur en absence d'eau ou en aqueuse, seuls ou en présence d'additifs, conduit au processus de caramélisation. Cette réaction nécessite soit une forte température ($T > 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), soit des conditions de pH extrêmes ($\text{pH} < 3$ ou > 9). [19]

Les deux composés aromatiques présents dans les jus sucrés industriels issus de la caramélisation sont [11] :

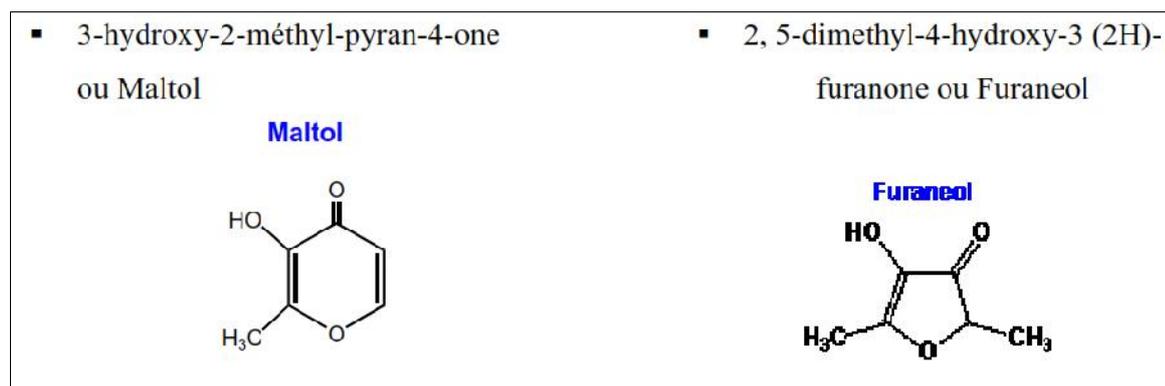


Figure (II-3) : Structure de la molécule Maltol (gauche) et la molécule furaneol (droite).

II.2.4. Les mélanoidines

Produits de réaction Maillard, des mélanoidines, sont constituées par la réaction des monosaccharides et composés carbonyles avec des acides aminés.

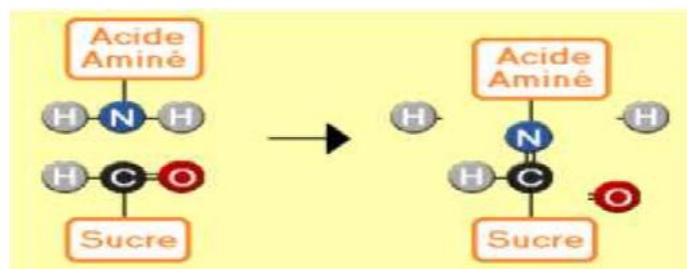


Figure (II-4) : représente la réaction du Maillard

Les mélanoidines sont identifiées en tant qu'étant composés acides et polymères, avec structure fortement compliquée. La réaction de Maillard a lieu et brunissant les produits apparaissent. La chimie de la réaction de Maillard est très complexe, entourant un réseau entier des réactions chimiques consécutives et parallèles. Cependant, les mécanismes de réaction sont généralement divisés en trois étapes [15]. La réaction de Maillard est l'ensemble des interactions résultant de la réaction initiale entre un sucre réducteur et un groupement aminé. Cette réaction a une importance énorme dans la chimie des aliments. Elle est la responsable principale de la production des odeurs, des arômes et des pigments caractéristiques des aliments cuits. Elle peut aussi donner naissance à des composés cancérigènes et également réduire la valeur nutritionnelle des aliments en dégradant des acides aminés essentiels. [20]

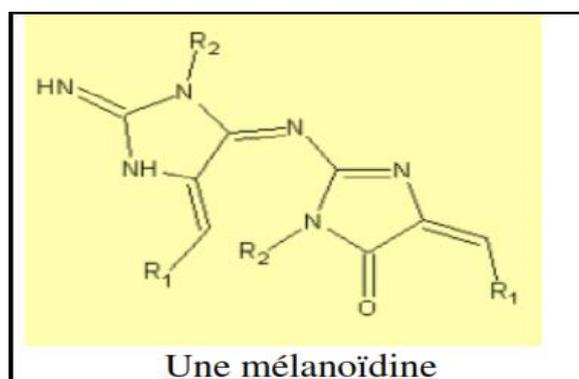


Figure (II-5) : Structure de la molécule mélanoidine.

On peut subdiviser la réaction de Maillard en trois étapes principales. Le premier conduit à la formation réversible de glycosylamines. La seconde étape correspond à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. La troisième étape correspond à la polymérisation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la deuxième étape. Elle produit des mélanoidines.

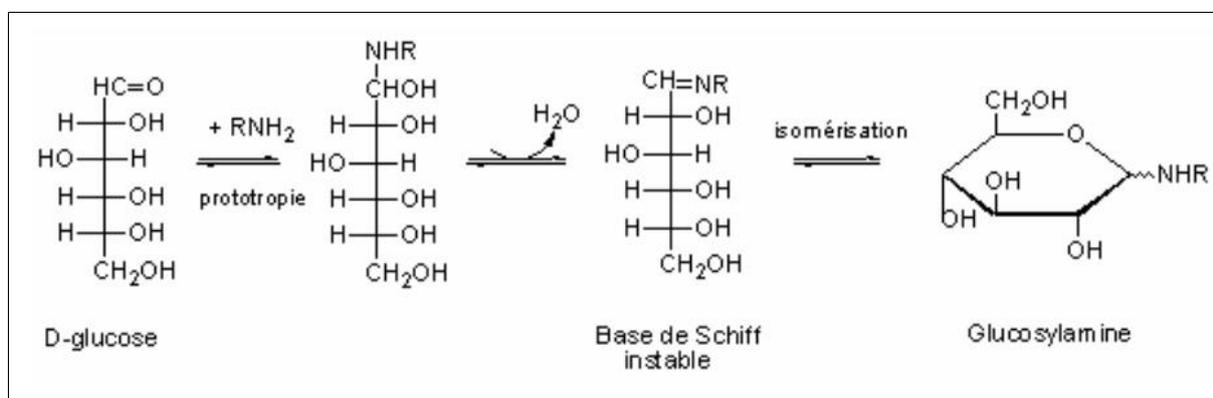


Figure (II-6) : Représente les étapes de formation de la base de Schiff et son isomérisation en aldosamine

II.2.4.1. Facteurs influents les réactions de Maillard

Les effets de la réaction de Maillard sont recherchés dans les opérations de raffinage du sucre. Cette réaction est indésirable du fait qu'elle est responsable de la modification de la couleur du sucre blanc. La connaissance des facteurs influents la réaction de Maillard est essentielle pour l'accélérer ou la ralentir selon l'objectif recherché.

La température et le temps de réaction, le pH et l'humidité du milieu, la présence d'oxygène et d'inhibiteurs influencent la vitesse de la réaction de Maillard. La température est le facteur le plus influent. [20]

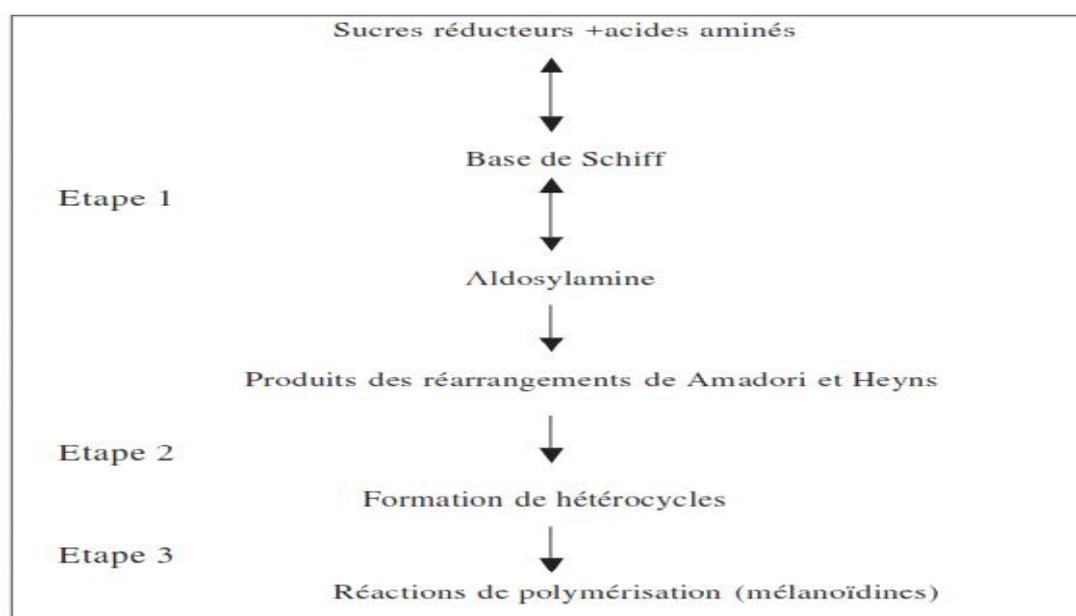


Figure (II-7) : Principales étapes de la réaction de Maillard

II.2.5. Produit Phénolique : ces produits ont un poids moléculaire faible, sans couleur aux précurseurs jaune-clair ; obscurcissent à d'un pH élevé ; oxydent pour former les polymères jaunes et bruns ; réagissent avec du polyphénol oxydase pour former jaune-clair aux colorants de brun foncé. Obscurcissent de dans présence de fer. [16]

II.2.6. Colorant Polysaccharide Complexe : les polysaccharides formés dans la canne ont les groupes phénoliques les lipides qui peuvent lier avec le colorant pour faire très haut poids moléculaire. Occlut préférentiellement dans le cristal. [16]

II.3. Mesure du colorant.

Une étape importante dans l'industrie de raffinage de sucre est la suppression de couleur, et le consommateur est venu à associer cette absence de couleur avec la pureté du produit. Jusqu'à 1970 il y a eu plusieurs méthodes ICUMSA pour déterminer couleur sur les matières premières et de sucre raffiné [21].

II.3.1. Couleur d'ICUMSA

La mesure de la couleur industriellement compatible de solution de sucre est l'International La Commission pour des méthodes uniformes de méthode de couleur de Sucre Analysé (ICUMSA). [16]

La couleur d'ICUMSA 420 nm est une mesure pour donner une indication de la combinaison couleur du sirop. C'est utile en évaluant la représentation de retrait de couleur d'un processus. Clairement, aucune information n'est fournie au sujet des types spécifiques de colorants présent dans l'échantillon. Connaître les types de colorant est utile, par exemple, si le sirop à une forte concentration d'une substance sans l'affinité pour le cristal de sucre il soit de couleur élevée d'ICUMSA. Selon l'ICUMSA colorez le sirop fabriquez un produit de couleur mais dans la pratique il pas. [16]

Toutefois, depuis 1978, la méthode ICUMSA inclut l'ajustement du pH à 7. La nécessité d'uniformiser le pH de couleur sont effectuées les mesures a été déclaré par Carpenter et Deitz qui a montré que les colorants de sucre sont hautement sensible de la variations dans la région de pH 7 lorsqu'une variation de 0,1 pH entraîne une erreur de 5 % (voir la Figure II.5). [21]

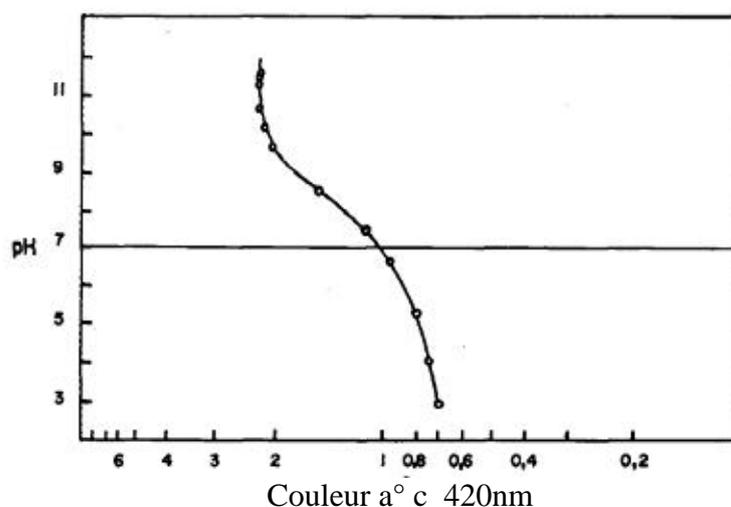


Figure (II-8) : L'effet du Ph sur la coloration à 420 nm

II.4. Le Procédé de traitement des solutions chargées en colorants

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une technique de séparation très importante. Elle est largement utilisée pour la purification des liquides dans des domaines très variés.

II.4.1. Les phénomènes d'adsorption.

L'adsorption est un processus complexe au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface d'un solide poreux. Les forces mises en jeu lors de l'adsorption sont des interactions de natures physiques ou chimiques selon la nature de l'adsorbant et du mélange adsorbé. D'où L'adsorption est un phénomène de fixation superficielle sur un corps solide appelé adsorbant, d'un gaz, d'une vapeur, d'un liquide ou d'un soluté, appelé adsorbât . Les sites où se fixent les molécules d'adsorbât sont appelées sites actifs [22].

II.4.1.1. Les mécanismes d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, Les mécanismes de processus d'adsorption peut être classée en deux familles : la chimie sorption et la physisorption.

II.4.1.1.1. La physisorption

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées.
- d'interaction entre dipôles.
- d'interaction de type Van Der Waals.
- des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. [23]

Ce type d'adsorption se caractérise par [22]:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- la réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

II.4.1.1.2. La chimisorption.

L'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. On parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). [22]

La chimisorption se caractérise par [24]:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu du fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ.mol⁻¹), environ 10 fois supérieures à la chaleur mise en jeu dans l'adsorption physique;
- la non-réversibilité;
- une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [22].

Dans le but d'améliorer ce procédé, différents adsorbants ont été proposés. A l'heure actuelle la demande croissante en matériaux adsorbants suscite une recherche supplémentaire dans la fabrication des adsorbants différents à savoir; le charbon actif, les zéolites, le gel de silice, les polymères poreux et les résines échangeuses d'ions.

II.5. L'adsorption par L'échange ionique

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. [25]

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination [25]

- **Substitution**

Un ion noble (par exemple le cuivre) est récupéré dans la solution et remplacé par un autre sans valeur. De façon analogue, un ion nocif (par exemple un cyanure) est retiré de la solution et remplacé par un autre inoffensif.

- **Séparation**

Une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , tous sous forme de chlorures) est passée au travers des résine.

- **Elimination**

En utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme H^+) et de résine échangeuse d'anions (sous forme OH^-), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau ($\text{H}^+ \text{OH}^-$). La solution est ainsi **déminéralisée**. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

II.5.1. Les résine échangeuse d'ions

Les zéolites, famille de minéraux (silico-aluminates) pouvant contenir des ions alcalins, ou alcalinoterreux, dans des sites relativement accessibles aux échanges avec une solution. Par contre les zéolites naturelles ont des propriétés d'échange peu reproductibles, instabilité aux acides et bases fortes. Cependant le développement de hauts polymères synthétiques ("résines"), reproductibles, résistant aux acides, base, oxydants, .ect .

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui est capable d'échanger les ions qu'il contient avec ceux présents en solution. Les échangeurs d'ions peuvent être d'origines naturelles ou synthétiques.

Dans les années 1950, des analogues synthétiques des argiles échangeuses de cations ont vu le jour sous la forme de « résines échangeuses d'ions ». Ces matériaux sont constitués de chaînes polymères qui sont réticulées entre elles par des agents spécifiques progène. Par la suite, des groupements échangeurs, qui sont partiellement ou totalement ionisés dans l'eau, sont greffés sur le squelette polymère afin de rendre le matériau échangeur d'ions. Ces groupements sont des acides ou des bases, faibles ou fortes. Les résines échangeuses d'ions utilisées actuellement pour l'épuration des fluides. [26]

A l'heure actuelle, l'industrie utilise l'échange d'ions pour récupérer certains composés ioniques dans des milieux complexes (dans les solutions d'attaques de minerais :

l'uranium), en chimie analytique (chromatographie), pour décolorer les jus sucrière, dans le cadre de l'utilisation en décoloration du sucre, l'échange d'ions est le seul procédé efficace et résistant pour traiter l'eau. De plus, il s'agit d'un procédé dont la maintenance et la filière déchet sont maîtrisées. Pour mieux comprendre ce qu'est l'échange d'ions, ces principes élémentaires vont être énoncés dans la partie suivante.

II.5.2.Principes élémentaires de l'échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique et sans altération ou solubilisation, des ions positif ou négatifs, fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide qui est en contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans ce liquide au début de l'échange. [27]

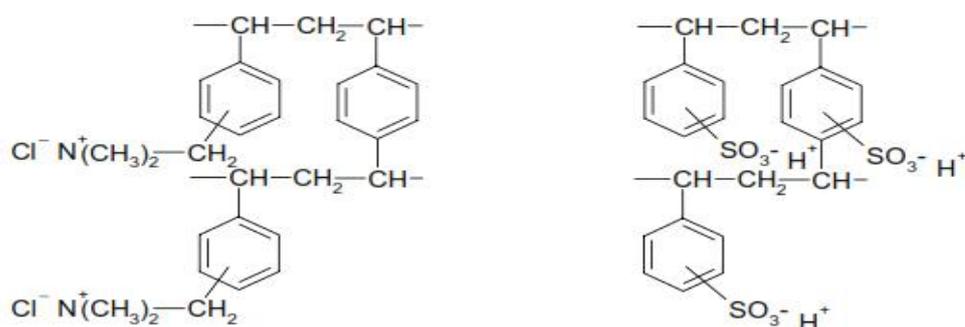


Figure (II-9): Structure d'une résine anionique forte sous forme Cl (gauche) et d'une résine cationique forte sous forme H (droite).

II.5.2.1.Les mécanismes d'échanges d'ions

Le processus de l'échange d'ions dans le cadre d'une résine échangeuse d'ion n'est pas un mécanisme simple. En effet, il est régit par de nombreux phénomènes qui sont influencés par les propriétés structurales des REI.

Le phénomène d'échange est effectué par l'entremise des contre-ions de la matrice de la résine. Lorsqu'une résine sous la forme A⁻ est immergée dans une solution contenant des ions B⁻, une substitution du contre-ion de la résine (A⁻) avec celui de la solution (B⁻) a lieu, en autant que la concentration ionique et la sélectivité de résine soient favorables. [28]

Il s'agit d'un procédé réversible. Il n'y a pas de différence que la réaction soit approchée dans le sens d'un échange de A par B ou de B par A. C'est pourquoi, il peut être symbolisé comme une réaction (réaction 1) où R représente la résine. [29]



Où R^+ représente les sites chargés positivement de la résine

II.5.2.2. Origine de la sélectivité

De manière générale, un échangeur ionique, lorsqu'il est mis au contact d'une solution de deux électrolytes, révèle une « préférence » pour l'un des ions de cette solution. De même, l'échangeur présente une hiérarchie de ses préférences qui sont nommées sélectivités.

Considérons une résine échangeuse d'ions comme une sorte de pelote de laine possédant des charges fixées. Une fois plongée dans une solution d'électrolyte, les contre-ions quitteront l'échangeur à condition que l'électroneutralité soit respectée et que l'échange soit « favorable ». Ils seront donc remplacés par les contre-ions de la solution si la sélectivité de la résine pour ces ions est plus grande (en s'affranchissant des effets de concentration pour le moment). Ce sera le cas si le contre-ion permet une stabilisation énergétique de la résine, c'est-à-dire s'il relâche les contraintes. Ainsi, les principales causes de la sélectivité sont exposées ci-dessous. [26]

- Les interactions électrostatiques : plus l'ion échanger est chargé et mieux il permet l'écrantage des charges fixées sur la résine. Par ailleurs, plus il est petit et meilleur est cet écrantage car les charges du contre-ion sont mieux localisées. Ce phénomène est appelé l'électrosélectivité et résulte en une meilleure rétention des ions divalents par rapport aux ions monovalents.
- L'encombrement stérique : plus l'ion échangé est gros (macro-ion ou ion possédant une grande sphère d'hydratation) et plus il fait gonfler la résine. Cette dernière réagit à ce gonflement en appliquant une force de rappel à son réseau tridimensionnel, appelée pression de gonflement, qui peut être visualisée comme la tension de rappel d'un ressort étiré. En l'occurrence, le ressort est composé du squelette polystyrénique de la résine. De plus, certains ions trop « gros » ne peuvent pas entrer dans l'espace poral de

la résine sans déformer fortement l'arrangement local des chaînes de polystyrène. Ils présentent donc une sélectivité très faible par rapport à des ions plus petits.

- Enfin, s'il existe des interactions spécifiques de l'ion échangé avec le polymère de structure, alors la stabilité de la résine est accrue ce qui se traduit par une sélectivité importante pour cet ion. Un échangeur d'ions peut être représenté schématiquement comme une éponge à l'intérieur de laquelle flotte des contre-ions. Lorsque l'éponge est immergée dans une solution, la solution entre faisant gonfler l'éponge. De plus, les contre-ions présents dans l'éponge peuvent être échangés avec les solutés présents dans la solution à condition de respecter l'électro-neutralité. Le modèle de l'éponge permet d'avoir une vision simplifiée du phénomène en ne prenant en compte que la diffusion : [29] (voir Figure (II-10)).

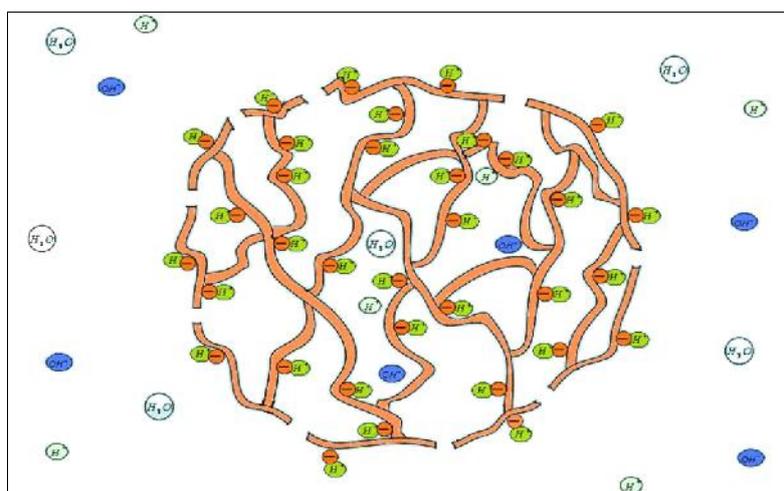


Figure (II-10) : Représentation schématique d'un échangeur de cations selon le modèle de l'éponge.

II.5.3. Synthèse et propriétés générales des résines échangeuses d'ions

II.5.3.1. Synthèse des résines échangeuses d'ions

Les résines sont constituées d'un squelette polystyrénique dont les chaînes de polymères sont réticulées par du diénylbenzène (DVB) en présence d'un catalyseur (le peroxyde de benzoyle).

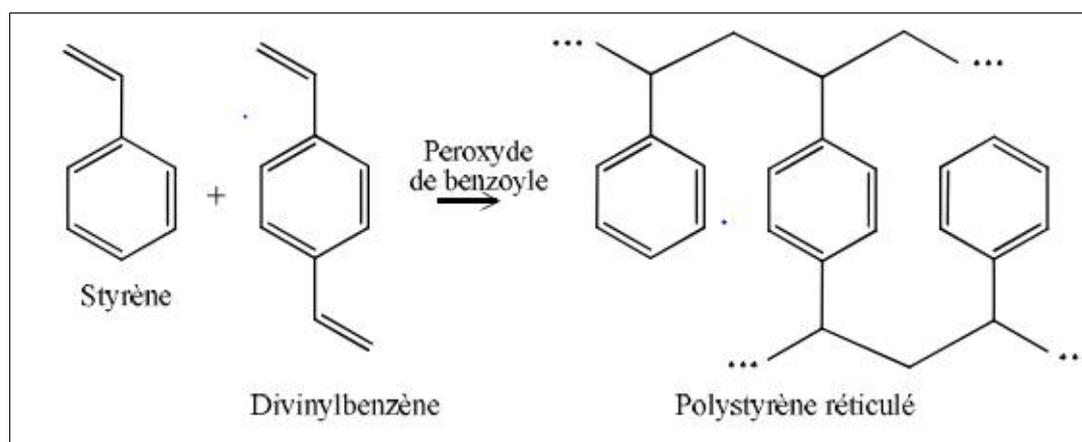


Figure (II-11) : Réticulation du styrène par le divinylbenzène

Pour synthétiser une résine anionique forte, on ajoute des groupes fonctionnels. Tout d'abord, les résines sont placées dans une solution de chlorométhylether. Un catalyseur est alors ajouté afin de démarrer la réaction de chlorométhylation. Cette dernière est une alkylation de Friedel-Crafts, en présence d'un catalyseur métallique. Les billes de résines chlorométhylées vont alors être traitées par animation avec l'ajout de triméthylamine. Ces résines anioniques sont appelées résines anioniques de type 1. Dans ce cadre, les résines anioniques présentent initialement des sites d'échanges avec un contre-ion chlorure (Cl^-). Les résines anioniques fortes peuvent aussi être fournies sous forme de bases fortes avec un contre ion hydroxyde (OH^-). [29]

La substitution des groupements fonctionnels dans matrice confère la propriété d'échange ionique à la résine. La nature des groupements fonctionnels permet d'établir une distinction entre une résine fortement ou faiblement acide. La capacité de la résine, reliée à la concentration des groupements fonctionnels de la matrice, correspond à la quantité maximale de contre-ions pouvant être retenus par la résine. Comme les groupements fonctionnels sont distribués en surface des billes de polymère ainsi qu'à l'intérieur des pores, les résines ont habituellement une capacité d'échange considérablement élevée [28]

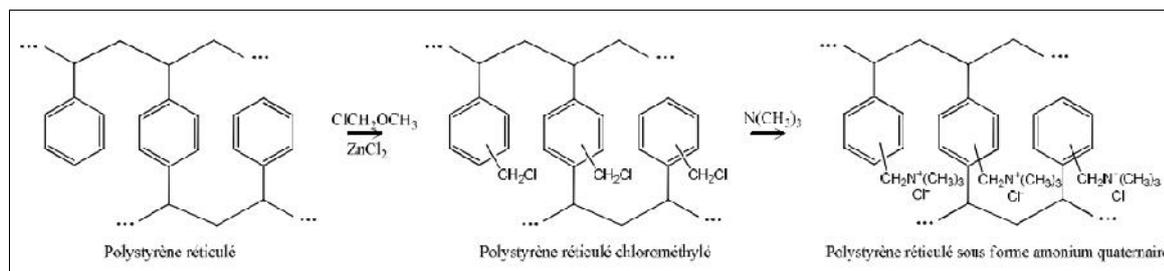


Figure (II-12) : Alkylation de Friedel-Craft puis amination des billes de polystyrène réticulées

Les résines de type macroporeux. Ces dernières sont fabriquées de la même manière que les résines de type gel à une différence près : l'ajout d'une substance « porogène ». La substance « porogène », soluble dans le monomère mais ne polymérisant pas, provoque la formation de canaux (entraînant un gonflement) qui aura pour conséquence la création de pores artificiels dans les billes de résine. [29]

On peut, par exemple, utiliser comme agent porogène : [25]

- l'heptane ;
- des acides gras saturés ;
- des alcools ou polyalcools en C4 à C10 ;
- des oligomères linéaires du styrène.

II.5.3.2. Propriétés générales des Résine échangeuses d'ions

Les propriétés générales d'une résine sont fonction de sa structure. Cette structure est déterminée lors de la synthèse. Pendant la synthèse, trois caractéristiques fondamentales et déterminantes pour le comportement de la REI vont être imposées : la taille des grains, le pourcentage de DVB, et la fonctionnalisation de la REI. [29] Ces trois caractéristiques sont la source des propriétés générales des REI. Ces propriétés sont souvent interdépendantes. Par exemple, le pourcentage de DVB, directement lié à la réticulation, va influencer la porosité du grain qui va avoir des conséquences sur la rétention d'humidité. La rétention d'humidité est aussi fonction des groupes fonctionnels présents en phase résine. Les propriétés générales des résines vont être explicitées par la suite ainsi que la façon dont ses propriétés sont affectées lors de mises en situation d'instabilité (thermique, mécanique ou chimique). [29]

II.5.3.2.a. Taille de grain et granulométrie

Les billes de résine ont une forme sphérique. La taille des résines est choisie en fonction de deux paramètres antagonistes. Une petite bille permet de favoriser l'échange en diminuant le chemin parcouru par les solutés dans la REI et en augmentant la surface en contact avec la solution. Cette dernière va de pair avec l'augmentation de la surface d'échanges par unité de volume [29]

Le choix de la granulométrie est un compromis : une résine fine aura une bonne capacité utile d'où une cinétique rapide, mais une perte de charge élevée, et un excès de fines

peut conduire au colmatage des collecteurs. À l'opposé, une résine grosse est souvent plus sensible aux chocs osmotiques et sa cinétique est moins rapide, donc sa capacité utile plus faible. Pour toutes les applications qui nécessitent une séparation de différentes résines, d'où le choix de la granulométrie est d'une importance primordiale. [30]

II.5.3.2.b. Pourcentage de DVB et « taux de réticulation »

L'introduction de DVB permet de réticuler le polymère et le rend ainsi insoluble. Pour rappel, les chaînes de polystyrène linéaires sont solubles dans l'eau. [29] En augmentant le **taux de réticulation** (pourcentage de DVB dans le monomère, en masse), on obtient une résine de plus en plus dure, donc de moins en moins élastique. Les résines plus réticulées résistent mieux aux milieux oxydants qui ont tendance à déréliculer le polymère. [25]

Cette structure macroscopique présente donc un pourcentage de vide élevé volume des « trous » de la structure rapporté au volume total de la bille. C'est dans cet espace dit « poral » [26] Toutefois, au-delà de 10 à 12 % de DVB, la structure devient trop rigide et compacte. [25] Par ailleurs, les tensions osmotiques, dues à des forces de gonflement très élevées, ne peuvent plus être absorbées par l'élasticité du squelette et font éclater la bille. En fin, la vitesse d'échange est d'autant plus grande que les ions peuvent circuler à l'intérieur de la bille d'échangeur ; une structure trop dense ralentit le mouvement des ions et diminue donc la capacité utile de la résine. [25]

Par exemple la réticulation (10 à 12 %) est parfois utilisée pour augmenter la rétention des ions minéraux dans la production d'eau de très haute pureté. Par contre, des résines légèrement moins réticulées (5 à 7 %) peuvent être choisies lorsque l'on veut avoir une désorption plus facile, donc une meilleure régénération. [25]

Les REI se présentent sous forme de billes plus ou moins réticulées suivant l'ajout de DVB. La réticulation joue sur les propriétés élastiques du squelette en jouant sur le gonflement de la résine échangeuse d'ions. [29]

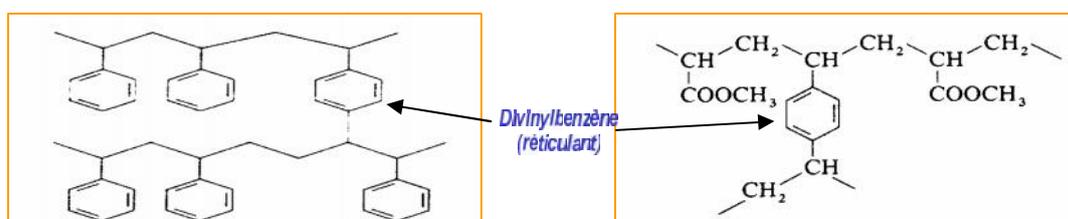


Figure (II-13) : Structure d'un squelette polystyrène à 85% des résines (gauche) et d'un squelette acrylique à 10 % des résines (droite).

II.5.3.2.c. Groupes fonctionnels et capacité d'échange

Une résine échangeuse d'ions peut être vue comme un réservoir de contre-ions prêts à être échangés. La capacité de ce réservoir, c'est-à-dire le nombre total de contre-ions qui peuvent être échangés, est une donnée essentielle à connaître. Dans le cas des résines fortes, les groupes échangeurs sont complètement dissociés en solution aqueuse et la capacité d'échange est donc fortement corrélée aux nombres de groupes fonctionnels greffés sur les chaînes polystyréniques de la résine. En réalité, la seule donnée du nombre de contre-ions échangeables ne suffit pas car il faut toujours spécifier la quantité de résine et les conditions de mise en œuvre de la mesure. [26]

La capacité d'échange est indépendante de la taille, de la forme et de la nature des contre-dons. Les contre-ions issus du partage de soluté sont comptabilisés par la capacité de sorption et sont considérés comme négligeables par rapport à la quantité de contre-ions des groupes fonctionnels. [30]

II.5.3.2.d. Porosité

En pratique, les résines macroporeuses sont plus fortement réticulées que les résines de type gel, afin de compenser par une solidité accrue du squelette les vides laissés par l'agent porogène. En agissant sur deux paramètres : [25]

- le taux de réticulation ;
- la quantité d'agent porogène ;

On peut ajuster la porosité et la résistance physique de la résine.

La porosité intra-granulaire est la proportion de vide à l'intérieur des grains ; elle est directement proportionnelle au taux de réticulation, tout comme sa variation en fonction de conditions *d'études* (directement imputable au gonflement fonction de la réticulation). La porosité intra-granulaire varie en fonction du type de résine et de sa fabrication. Elle n'est pas uniforme. Il y a donc hétéro-porosité à cause des mailles de tailles variables. Les pores sont ouverts et interconnectés. Les résines de type gel présentent des pores de taille globalement inférieurs à 10 nm. Les REI de type macroporeux possèdent des pores de tailles plus importantes, qui varient de 10 à 100 nm. [29]

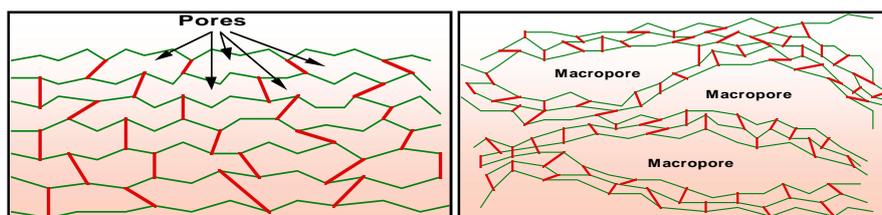


Figure (II-14) : Porosité naturelle créée par l'maille du squelette (gauche) et Porosité artificielle créée par ajout d'un porogène (droite).

II.5.3.2.e. Rétention d'humidité

Lorsque la résine est plongée dans une solution aqueuse, le solvant eau pénètre à l'intérieur des billes de résine et les fait gonfler. Cette sorption d'eau est d'autant plus favorisée que les groupements fonctionnels de la résine sont très hydrophiles car ils sont ionisés. [26] L'espace poral se remplit d'eau provenant du milieu externe, ce qui permet aux ions de pénétrer dans la résine d'où La porosité agit directement sur la rétention d'humidité. [26] L'humidité d'une résine (rétention d'eau) est liée à sa porosité, et à sa forme ionique. La rétention d'humidité est exprimée comme pourcentage de la masse d'une résine sous une forme ionique donnée. Ci-dessous l'influence de la porosité sur les performances d'une résine [30] :

Humidité élevée

- échange rapide.
- bonne capacité d'adsorption.
- capacité totale faible.

Humidité basse

- capacité totale élevée
- difficile à régénérer
- pas d'élimination d'ions volumineux
- tendance à l'empoisonnement

Si la rétention d'humidité quant à elle est hors spécification et quand le résultat est inférieur à la spécification, cela signifie que les pores de la résine sont obstrués par l'adsorbant et la contamination et celle-ci empêche d'une part l'eau de s'introduire et d'autre part, l'extraction est réduite. [31]

II.5.3.2.f. La régénération des résines

L'ion initialement présent dans la résine et qui a été échangé, peut être à nouveau fixé dans la résine en utilisant une solution concentrée de cet ion, ce qui a pour conséquence d'inverser le sens de l'équilibre d'échange. Par exemple, si l'on veut régénérer une résine anionique initialement sous forme chloré ayant fixé des ions négative, on plongera la résine dans une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium avec l'incorporation du NaOH dans la saumure est recommandée pour favoriser le retrait des composés organiques colorés et pour empêcher le développement de n'importe quelle acidité dans le sirop traité. [32]

Lorsque tous les ions chlore de la résine ont été échangés, la résine ne peut reprendre son rôle qu'après avoir été régénérée.

II.5.3.2.g. Stabilité et dégradation des résines

Les résines sont utilisées dans des conditions sévères, leur stabilité doit donc être très grande afin d'avoir une durée de vie importante. Leur stabilité peut être affectée thermiquement, mécaniquement et chimiquement. La stabilité représente la propension du squelette à rester stable durablement tout en gardant sa capacité d'échange. La qualité de fabrication de la résine conditionnera sa stabilité et donc sa longévité. Son degré de réticulation et sa capacité d'échange vont être notamment des facteurs de tenue importants. [29]

- **La stabilité mécanique.**

Il y a plusieurs modes : l'attrition (due aux forces de friction ou bien chocs physiques), à l'écrasement (compression due à un débit important par exemple) et les chocs osmotiques (alternance de contraction et de gonflement dus à la variation importante de la concentration des solutions au contact de la REI). La REI idéale serait résistante aux chocs physiques mais souple et poreuse pour se déformer sous l'effet des chocs osmotiques. Les industries préconisent d'utiliser des résines de type gel à fort taux de réticulation ou des résines macroporeuses car leurs squelettes sont très résistants. Les billes de résine recommandées (qui sont très réticulées) résistent mais en cas de contrainte mécanique trop importante, elles peuvent se désagréger en miettes [6]. Cependant, la résistance mécanique peut varier considérablement d'un produit à l'autre et les billes des résines, au microscope, révèlent de nombreuses fissures intérieures sont plus sujettes à se casser en cas de contraintes mécaniques que celles qui ne sont pas fêlées. [4]

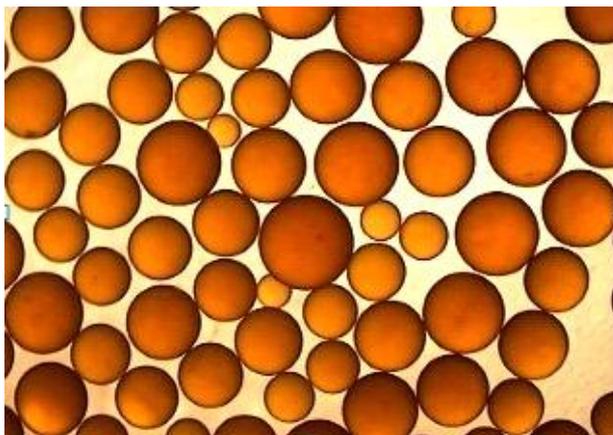


Figure (II-15) : Aspect optique d'une résine en bon état

- **La stabilité chimique**

Les résines disponibles industriellement ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite insolubilité. Lorsqu'une résine est neuve, elle peut relarguer dans la solution traitée des quantités de bas-polymères ou d'autres substances solubles, mais ce phénomène disparaît rapidement. Il s'agit d'ailleurs plus d'un dégrassement que d'une dissolution de la résine. [25]

La dégradation chimique est provoquée par une oxydation due au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cette oxydation provoque une dé-réticulation du polymère. Les billes de résine vont alors s'amollir et gonfler provoquant une augmentation du volume total pouvant entraîner des pertes de charges. De plus, le relargage de polystyrène réticulé va empoisonner la résine anionique (par laquelle il est retenu). Les résines anioniques et cationiques sont affectées par ce type de phénomène mais les résines anioniques sont aussi affectées par les conséquences de la dégradation chimique des résines cationiques. Au final, les résines anioniques sont donc moins stables à la dégradation chimique. [29]

- **Stabilité des groupes actifs**

Les résines échangeuses d'anions sont sensibles à la température. Sous l'effet de la chaleur, la réaction dite de **dégradation d'Hoffmann** peut transformer, les ammoniums quaternaires (bases fortes) en amines tertiaires (bases faibles), ou même dégrader le groupe actif tout entier. Cette réaction se produit en milieu alcalin ; c'est pourquoi les échangeurs d'anions sont plus stables sous forme de sel que sous forme basique. [25]

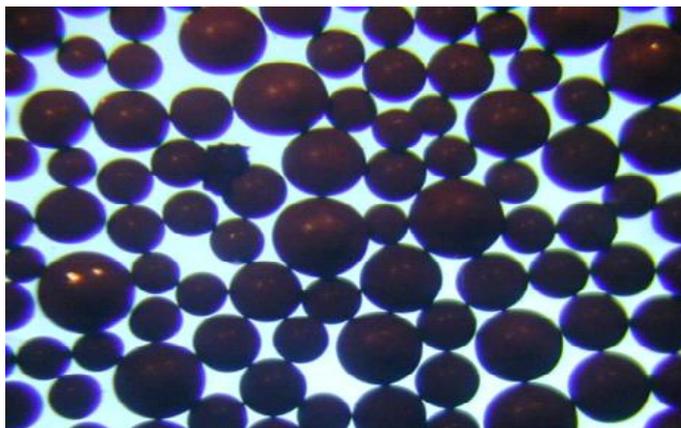


Figure (II-16) : Aspect optique d'une résine contaminé

II.6. Domaine d'application de la résine échangeuse d'ions

Les applications des résines échangeuses d'ions sont innombrables. Nos résines cationiques, tout comme nos résines anioniques, ou en lit mélangé se sont par exemple imposées depuis longtemps dans le domaine du traitement des eaux : qu'il s'agisse de déminéralisation des eaux, de production d'eau ultra pure, mais aussi de décarbonatation de l'eau, de dénitrification de l'eau potable ou encore de traitement des effluents pour l'élimination des métaux lourds. De la même manière on utilise nos résines pour des applications telles que la déminéralisation de lactosérum, la décoloration du sucre, ou la chromatographie des sucres. Souvent associées ou entrant en concurrence avec d'autres procédés de purification tels que charbons actifs ou osmose inverse, les résines sont parfois au cœur même de certains procès : extraction d'arômes, extraction de principes actifs, extraction de métaux précieux (extraction du Nickel ou extraction de l'Uranium notamment), sans parler de leur utilisation en catalyse, dans l'industrie nucléaire, ou encore comme médicament. [32]

II.7. La décoloration des sucres par résine échangeuses d'ions

Le but de n'importe quel processus de fabrication est de produire en tant que grand une quantité de produit dans les critères de qualité. Un des critères les plus importants dans l'industrie du sucre est la couleur du sucre blanc.

Pour répondre à des normes de blancheur, il est nécessaire d'entreprendre des efforts pour réduire des niveaux de couleur dans le produit final, en plus de la mesure préventive les actions industrielles, une étape de décoloration devient nécessaire, la technologie d'échange ionique a également le potentielle considérable à la décoloration des sirops sucré, enlevant des colorants par l'adsorption aussi bien comme par échange ionique [1]

L'ampleur de la décoloration dépend des propriétés de colorant : taille moléculaire, charge ionique et hydrophobicité. Cependant, colorants en sucre des solutions sont habituellement contrôlés comme substance simple. [1]

Les colorants de sucre sont fixés par les résines d'échange anionique collant et/ou par des interactions hydrophobes a étudié le retrait des colorants par la résine de l'amberlite 900 de Rohm et de Haas :

- Caramels 62,8%
- Mélanoïdines 97,5%
- Produits alcalins de dégradation alcalins 98,0%

Les caramels moins sont maintenus par la résine, car ils sont relativement neutre tandis que les autres colorants sont anioniques dans le milieu alcalin. [16]

II.7.1. Résines utilisés pour la décoloration de sucre:

Depuis les années 1970, avec l'arrivée des résines d'échange ionique d'anion macroporeux de fort-base, les résines d'échange ionique sous la forme de chlorure sont devenues le cheval de labour de raffinerie de sucre. Les facteurs affectant le processus d'échange ionique sont :

- Couleur du sucre
- Contenu de couleur
- Type de colorant
- Concentration d'impureté (viscosité)

Les deux types de résines utilisés pour la décoloration du sucre diffèrent par leur squelette : copolymères de styrène et de divinylbenzène [33]

Les résines au cours de cette étude sont des résines de Purolite A500PS, elles sont des poly échangeurs macroporeux (devinylbenzyl triméthyl ammonium) qui a été conçus pour l'usage dans la décoloration des sirops du sucre. Ce type de résine d'échange anionique à une bonne stabilité thermique sous la plupart des formes de sel ainsi que l'excellente résistance au choc osmotique, et la capacité échange élevée pour les matériaux de coloration complexes, ionisés en non ionisés, qui se produisent en sirops de sucre. [32]

II.7.1.1.les caractéristiques des résines polystyréniques

Les principales caractéristiques de ces résines sont présentées sont rappelées dans le tableau suivant :

Tableaux II-1 : Les principales caractéristiques des résines

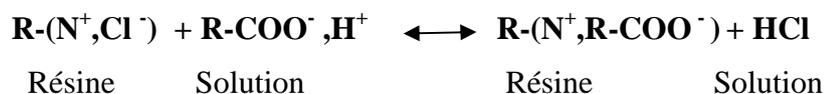
Squelette	copolymère de styrène divinylbenzène
Groupe fonctionnel	(CH ₃)N ⁺
Forme ionique livrée	Chlorure
Rétention d'eau	63 à 70 %
Densité reel	1.07
Capacité d'échange	0,8 eq/L

Se sont des valeurs données par le fabricant [32]

II.7.2. Les mécanismes interviennent dans la décoloration des sucres

II.7.2.a. Echange d'ions

Lorsqu'on plonge une résine gorgée d'eau dans le sirop du sucre contenant des ions (les colorants), ceux-ci traversent les mailles du réseau et diffusent jusqu'aux centres actifs, par suite une quantité équivalente d'ions fixés initialement sur la résine passent dans le sirop ; nous pouvons représenter ce phénomène réversible, dans cas d'une résine anionique sous forme base forte par l'équation :



Il ya un échange entre les ions Cl⁻ initialement fixés sur la résine et les acides organiques (colorants) présents dans la solution à traiter.

II.7.2.b. Interaction hydrophobe entre les chaînes carbonées du polymère et du colorant

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation.

De façon générale, les colorants ont un comportement d'acides faibles. Ils se présentent sous la forme de longues chaînes carbonées hydrophobes et possèdent une extrémité hydrophile, au niveau de leur chaînes carbonées, ont un comportement très hydrophobe en ce qui concerne les résines styréniques, un peu moins hydrophobe. Sur ce < squelette > sont greffées des fonctions amines quaternaires, cette fonction constitue un pôle hydrophile, c'est cette fonction amine qui confère à la résine son caractère de résine anionique forte, c'est-à-

dire sa capacité à fixer les ions négatifs (Cl^- , OH^- , SO_4^{2-}) présents dans la solution dans laquelle elles sont immergées. [10]

II.7.3. Les principaux facteurs qui interviennent dans la décoloration d'un sirop de sucre

- **Les caractéristiques du sirop carbonaté-filtré**

Dont le Brix doit être entre 60 – 65 % maximum, et pour fonctionner dans de bonnes conditions, ce sirop doit être d'une température de 85°C. [6]

- **Respecter les paramètres physiques de la décoloration**

- La température dans la colonne qui doit être entre 70 à 80°C, pour que le sirop de sucre reste fluide et ne cristallise pas.

- Le pH doit être légèrement basique entre 6,80 – 8,30.

- Le temps de séjour qui est fonction du débit du sirop traité ($84\text{m}^3/\text{h}$). [6]

- **La qualité de la résine :**

-La hauteur totale du lit de résine ou bien sa masse.

-Une bonne régénération des résines qui dépend de la bonne qualité de la saumure, qui doit être d'une pureté de 99%, qui elle même dépend du rendement de la nanofiltration. [6]

II.8. La régénération de la résine :

Dans l'industrie sucrière, les résines échangeuses d'ions sont largement utilisées pour décolorer les sirops de sucre de canne. La régénération des résines est effectuée en passant une saumure alcaline à travers le lit de résine pour désorber les colorants. L'effluent de régénération est caractérisé par une forte salinité.

La régénération des résines est réalisée par une saumure basique : solution de sel (NaCl) à 100 g/l additionnée de 5 à 10 g/l de soude (NaOH) Du point de vue de l'échange d'ions, la régénération représente la réaction inverse de la décoloration [33]. En mettant la résine en contact avec une solution ayant une forte concentration en Cl^- on favorise la fixation du Cl^- et la libération des acides organiques. La soude, en conférant au milieu un pH élevé, favorise l'ionisation des acides organiques. Ce faisant, le caractère hydrophile des colorants est renforcé et les interactions hydrophobes sont diminuées. La soude, à chaud, peut également intervenir en hydrolysant les liaisons covalentes des chaînes carbonées les rendant ainsi plus solubles. [33]

La forte concentration en sel de la saumure de régénération génère une importante différence de pression osmotique entre les milieux interne et externe. Ce déséquilibre se manifeste par une diminution de la taille des billes et une migration du liquide interne, riche en colorants, vers l'extérieur. Le mécanisme de désorption des colorants peut ainsi être assimilé à « l'essorage d'une éponge ». [33]

II.9. Conclusion

L'objectif de cette partie était de définir le contexte général et les principes physico-chimiques utiles pour notre étude. la section carbonatation est utilisée afin de piéger les impuretés du sucre roux mais aussi des colonnes de décoloration constituées de REI. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui présente la propriété de pouvoir échanger des ions qu'il contient avec ceux présents en solution de manière équivalente en termes de charge. Il s'agit d'un procédé réversible. L'échangeur d'ions est une sorte de macromolécule qui présente un squelette porteur de nombreuses charges de même signe compensées par des ions libres appelés contre-ions. L'échangeur d'ions peut être considéré comme une éponge qui gonflerait suite à l'entrée de solution aqueuse.

L'échange d'ions est très adapté à la clarification des sirops sucrés. En effet, au-delà du fait que les REI retiennent les colorants et qu'elles sont très résistantes. L'étude de leurs propriétés générales permet de voir qu'elles ont un comportement complexe en tant que structure. L'étude de leurs propriétés particulières permet de comprendre que l'échange d'ions est lui-même soumis à des règles particulières.

Chapitre III Partie expérimentale

III.1.Introduction

Après avoir présenté, dans le chapitre II, les colorants organiques et les résines échangeuses d'ions, nous détaillons ici l'ensemble des outils analytiques que nous utilisons dans cette étude.

Nous présentons dans ce chapitre les différents aspects pratiques de notre étude à savoir, les méthodologies employées pour la préparation des adsorbants les résines échangeuses d'ions, le protocole expérimental utilisé pour leur régénération et le procédé d'extraction des colorants de sucre sur les résine échangeuses d'ions. Le mode de préparation des solutions et la description des techniques d'analyse et de caractérisation.

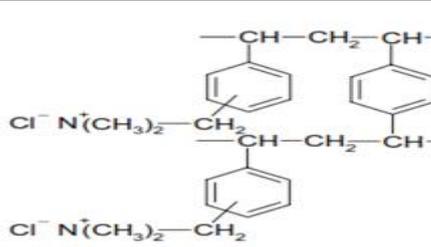
Pour réaliser notre étude, des essais expérimentaux ont été effectués sur des produits de sucrerie, à savoir, du sucre roux, des sirops filtrés, des sirops décolorés, de la résine échangeuse d'ions et de la saumure de régénération des résines récupérées .Cependant, étant donné que l'objectif principal de notre étude repose sur l'étude des paramètres optimaux de la décoloration des sirops du sucre par des résines échangeuses d'ions et aussi une étude sur les paramètres favorable pour une régénération maximal des résines.

III.2. les adsorbants

III.2.1. les résine échangeuses d'ions Purolite A500PS

La résine utilisée dans le procédé d'extraction. Est une résine anionique fortement basique à structure polystyrénique macro réticulée. Elles sont commercialisées par purolite (France). Et leurs principales caractéristiques sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : les propriétés des résines PUROLITE A500PS[32]

Squelette	copolymère de styrène divinylbenzène
Groupe fonctionnel	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$
Forme ionique livrée	Chlorure
La formule chimique	

Rétention d'eau	63 à 70 %
Densité réel	1.07
Capacité d'échange	0,8 eq/L
Température maximal	100°C
Stabilité au PH de la solution	0 – 14

Les caractéristiques présentées dans le **Tableau (III-1)** se sont des propriétés données par fabricant de la résine PUROLITE (France). Avant l'utilisation de la résine dans les procédés d'extraction nous avons procédé le traitement des résines selon les étapes suivantes.

III.2.2. Lavage et séchage des résines Purolite A500PS

Les résines provenant du fournisseur sont rincées et régénérées avant leur utilisation afin de les débarrasser d'éventuels produits de dégradation qui se forment lors du stockage ainsi que des produits issus du relargage des composants préalablement retenus par la résine. La résine est régénérée afin de garantir son état initial (groupements échangeurs sous forme Cl⁻) par passage d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 4 mol/L contenant : méthanol /eau avec un rapport volumique de 2/1, suit d'une filtration et d'un lavage répétitif afin d'élimine l'acide chlorhydrique. Les résine sont séchée dans une étuve à 70°C pendant 24heures et prêtes ainsi a la décoloration.

III.3.Produits de sucrerie étudiés

Les principaux produits de sucrerie que nous avons étudiés sont issus de la raffinerie de CEVITAL. Ces produits sont:

- Sucre roux
- Sirop (filtré, décoloré)

III.3.1.Sirop filtré

Les sirops filtres ont faits l'objet d'une partie de notre étude de la décoloration des sucres. En premier lieu, nous avons prélevé ce sirop dans la section filtration pendant la période du mois d'Avril et de Mai 2013. Les sirops filtrés sont conservés pour les besoins des analyses ultérieures dans un réfrigérateur.

Pour réaliser notre étude, des analyses physico-chimiques ont été effectués sur les échantillons, à savoir, des sirops filtrés, des sirops décolorés, la tache effectuée dans les

laboratoires de raffinerie de sucre est de contrôler la couleur du sucre au niveau de la raffinerie de sucre (CEVITAL)

Pour les analyses physico-chimiques, les prélèvements d'échantillons consiste à ouvrir la vanne permettant de recueillir la quantité adéquate d'échantillon, dans des flacons étiquetés. Les flacons seront immédiatement acheminés vers le laboratoire d'analyse de CEVITAL pour analyse. Les échantillons sont prélevés au niveau des différentes sections de l'atelier de production. Dans le cadre de cette étude, les échantillons qui ont été prélevés sont :

- Le sirop filtré
- Le sirop décoloré

III.4. Analyses réalisées en sucrerie (Paramètre physico chimique étudiés)

Les produits de sucrerie collectés ont subi quelques analyses spécifiques réalisées en raffinerie. Ces analyses sont :

III.4.1. Mesure du brix

La mesure du brix est réalisée à l'aide d'un appareil Réfractomètre **RF-M 340** électronique (**Figure (III-1)**) qui donne la quantité de matière sèche (sucre + non sucre) pour 100 g de solution (ICUMSA, 1994).



Figure (III-1): Réfractomètre électronique

Mode opératoire :

- Diluer le produit à analyser au 1/5^{ème},
- Placer le produit dilué dans le bain thermostaté à 20°C et attendre que le produit atteigne cette température,

- Mesurer au réfractomètre le Brix poids de l'échantillon. Le Calcul du Brix poids en tenant compte du facteur de dilution.

III.4.2. Le Brix volume

Le brix volume est déterminé à l'aide des équations polynomiales donnant la masse volumique d'une solution sucrée en fonction de son Brix poids et de sa température (ICUMSA, spécification et normes SPS-4, 1994) [8].

$$\text{Brix volume} = 0,998203 \times \text{Bxp} + 3,845888 \times 10^{-3} \times \text{Bxp}^2 + 14,1971 \times 10^{-6} \times \text{Bxp}^3 + 1,26678 \times 10^{-8} \times \text{Bxp}^4 + 5,17884 \times 10^{-10} \times \text{Bxp}^5 + 3,73002 \times 10^{-12} \times \text{Bxp}^6$$

III.4.3. Détermination de la teneur en saccharose

La teneur en saccharose a été déterminée par polarimétrie de la (Figure (III-2)) (ICUMSA, 1994). à l'aide de **Saccharimètre Polaser-S**

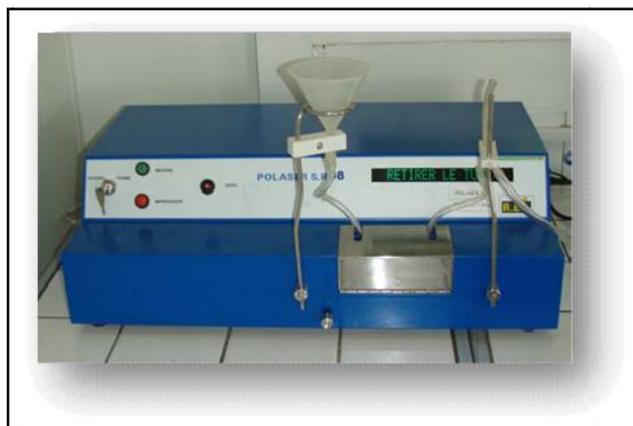


Figure (III-2) : Polarimètre (saccharimètre)

Mode opératoire

- Diluer le produit à analyser au 1/5 (p/p),
- Placer le produit dans le bain thermostaté à 20°C et attendre qu'il atteigne cette température,
- Verser l'échantillon dans le saccharimètre,
- Relever la valeur affichée,
- Calculer la teneur en saccharose en (%) par le rapport entre la quantité de sucre contenue dans la solution et la quantité de solution. Elle est généralement exprimée en pourcentage par la formule suivante :

$$\text{teneur en saccharose}\% = \frac{\text{Quantité de sucre (g)}}{\text{Quantité de solution}} * 100$$

Une solution du sucre est composée de matière sèche et d'eau. Ces matières sèches contiennent des sucres et des non sucres. D'où

$$MS = S + NS$$

$$\text{Quantité de solution} = (MS) + m(NS) + m(E)$$

Avec :

(MS) : la matière sèche ; m(E) : la masse de l'eau ; (S) : sucre. ; (NS) : non sucre.

III.4.4. Détermination de la pureté

La pureté d'un produit est déterminée par la formule suivante :

$$\text{Pureté} = \frac{\text{Teneur en saccharose en \% (p/v) du produit dilué au 1/5 (p/p)}}{\text{Brix volume du produit dilué au (1/5)}}$$

III.4.5. Mesure de la coloration:

Les mesures de la coloration des sirops sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre visible, L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 420 nm.

Mode opératoire:

- Diluer le produit à analyser au 1/5^{ème},
- Filtrer la solution sur le filtre de 0,45µm,
- l'ajustement du pH à pH de 7 avec une solution diluée d'acide chlorhydrique 0.1N ou de soude 0.1N,
- Utiliser l'eau osmoses comme référence des mesures spectrophotométriques,
- Remplir l'une des cuves avec la solution à mesurer et relever la valeur de l'absorbance à 420 nm.

Expression du résultat:

$$\text{Coloration ICUMSA} = \frac{1000 \times (\text{lecture abs})}{l \times c}$$

Avec:

l: longueur de la cuve en cm, C : matière sèche réfractométrique en g/ml

Les propriétés d'analyse physico chimique du sirop filtré sont présentés dans le tableau IV.2 :

Tableau IV.2 : Les propriétés d'analyse physico chimique de sirop filtrés

/	Brix	Polarité	Pureté	PH	Absorbance	Couleur
consigne	60,00	/	98,80	7,00	/	/
L'échantillon	60, 35 °B	59,63	98,89	8.34	0.127	920 IU

III.5. procédure expérimentale de la décoloration (extraction)

Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées dans un système batch, dans une cellule à double paroi de 100 ml, où des échantillons de résine échangeuses d'ions sous mis en contact avec des solutions (sirop de sucre), d'un volume de 100ml. Le mélange est soumis à une vitesse d'agitation magnétique et le chauffage à été effectuées à laide de bain-marie thermostaté (M3 LAUDA) (Figure (III-3)).Après une dilution adéquate des ces échantillons, ils sont analyses par spectrophotomètre.



Figure (III-3): Le Schéma dispositif utilisé pour l'opération décoloration

III.5.1. Description du dispositif expérimental et produits

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour étudier le processus d'extraction des colorants de sucre par une résine échangeuses d'ions comporte un réacteur batch, bain-marie thermostaté et plaque chauffante.

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont :

- Chlorure de sodium (NaCl),
- L'acide chlorhydrique (HCl),
- La soude caustique (NaOH),
- Les sirops filtrés de sucre obtenu au niveau de la raffinerie de sucre (CEVITAL)

III.5.2. Etude des conditions expérimentales optimales de la décoloration

Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales qui permettent d'obtenir un meilleur taux de la décoloration ; nous avons procédé à l'optimisation des différents paramètres intervenant dans le procédé de décoloration.

III.5.2.1. Détermination du temps d'équilibre de la décoloration

Pour déterminer le temps d'équilibre des expériences d'extraction ou à été effectuées dans un système batch, dans une cellule à double paroi (Figure III-1), où des échantillons de 2g de résine échangeuses d'ions sont mis en contact avec 100ml de volume de sirop du sucre. Le mélange est soumis à une température 60°C et une vitesse d'agitation magnétique d'environ 400 tr/min. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction de temps pendant une heure.

III.5.2.2. L'effet de la température sur l'extraction

Afin de déterminer la température optimale. L'étude de l'influence de la température sur le processus de la décoloration à été réalisé dans le même système de la **Figure III-1**, dans une cellule à double paroi de 100 ml, la température a été variée dans l'intervalle compris entre 30 et 100°C, où des échantillons de 4g de résine échangeuses d'ions sont mis en contact avec 100 ml de la solution (sirop du sucre). Le mélange est soumis à une agitation magnétique d'environ 400 tr/min. Le prélèvement ont été effectués chaque 30 min.

III.5.2.3. L'effet de la masse

Pour déterminer la masse optimale de la résine échangeuses d'ions. Qui permettent d'obtenir un meilleur rendement d'extraction. On a varié la masse de la résine dans l'intervalle compris entre 1 et 7g qui mise en contact avec 100 ml de volume du sirop de sucre dans la cellule à double paroi (Figure (III-3)). Le mélange est soumis à la température optimale 80°C et une vitesse d'agitation magnétique d'environ 400 tr/min. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction de temps pendant 30 min.

III.5.2.4. L'effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur processus d'extraction à été réalisé dans le même système batch de la (**Figure (III-3)**). La vitesse d'agitation de mélange a été variée dans l'intervalle compris entre 200 et 600 tr/min ; les autres paramètres en maintenue à leur conditions optimales, la température de chauffe a 80°C, la masse de résine 3g .on fait variée la vitesse d'agitation de mélange dans l'intervalle compris entre 200 et 600 tr/min. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués chaque 30 min.

III.6. procédure expérimentale d'étude la régénération des résines

III.6.1. Description du dispositif expérimental et produits

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour étudier le processus de la régénération des résines échangeuses d'ions c'est le même dispositif utilisé pour l'extraction comporte un réacteur batch, bain-marie thermostaté et plaque chauffante (Figure (III-3)).

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont :

- Chlorure de sodium (NaCl).
- La soude caustique (NaOH).
- L'acide chlorhydrique (HCl).

Toutes les expériences de la régénération ont été effectuées dans un système batch, dans une cellule à double paroi de 100 ml, où des échantillons de résine échangeuses d'ion adsorbé (après décoloration) sont mis en contact avec des solutions ou bien saumure de régénération (NaCl-NaOH), de 100ml de volume. Le mélange est soumis à une vitesse d'agitation magnétique et le chauffage a été effectué à l'aide de bain-marie thermostaté. Après une dilution adéquate de ces échantillons, ils sont analysés par spectrophotomètre.

III.6.2. Détermination concentrations optimales qui permettent d'obtenir un meilleur rendement de régénération.

La régénération est une phase qui suit le procédé d'adsorption destinée à restaurer les capacités d'adsorption des adsorbants.

La régénération des résines est réalisée par une saumure basique : solution de sel (NaCl) additionnée de soude (NaOH). Afin de déterminer les concentrations optimales qui permettent d'obtenir un meilleur rendement de régénération ; nous avons procédé à l'optimisation des différents paramètres intervenant dans le procédé de désorption.

Toutes les expériences ont été effectuées dans un système batch, dans une cellule à double paroi de 100 ml (Figure III-1). Où des échantillons de résine échangeuses d'ions sont mis en contact avec une saumure basique de 100ml de volume. Le mélange est mis sous les conditions optimales, La température 80°C, La vitesse d'agitation 400tr/min, avec 3g de résine à régénérer.

Pour déterminer la concentration optimale de la solution de soude (NaOH). Additionnée à la saumure qui permettent d'obtenir un meilleur rendement de régénération. On a variée la concentration de la soude (NaOH) dans l'intervalle compris entre 2 et 10 g/l qui mise en contact avec la solution de sel (NaCl) 90g/l en massique; dans la cellule à double paroi (Figure III-3)

Pour déterminer la concentration optimale de la solution de sel (NaCl) ajouté a la saumure de régénération on a fixe la concentration de soude a la valeur optimale 7g/l et fait varie la concentration de la solution de sel (Na Cl).

III.7. procédure expérimentale d'étude la stabilité des résines

Toutes les expériences ont été effectuées dans un système batch, dans une cellule à double paroi de 100 ml (Figure III-3).

III.8. Méthodes d'analyse

Le protocole d'analyses effectuées soit pour analyser les sirops du sucre décolore ou pour la saumure de régénération est le même que le protocole d'analyses (la méthode d'analyses par spectrophotomètre (ICUMSA 1994)).

III.8.1 Spectrophotomètre UV-visible

Différents aspects de contrôle de la couleur peuvent être envisagés: scientifique, technologique et commercial. Par définition commerciale de sucres et de leur contrôle, les méthodes officielles ICUMSA sont utilisées. Ces méthodes utilisent absorption de la lumière à 420 nm dans des conditions d'analyse définis.

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse qui associe l'analyse spectrale de la spectrophotométrie à la mesure des grandeurs photométriques relatives liés dans la plupart des cas aux propriétés de la matière. L'UV-visible est utilisé pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'adsorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde situées entre 200 et 800 nm.

Nous analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de marque de type (UV-1025). Avant chaque analyse, on suit les étapes suivantes :

- Diluer le produit à analyser au 1/5^{ème},
- Filtrer la solution sur le filtre de 0,45µm,

- l'ajustement du pH à pH de 7 avec une solution diluée d'acide chlorhydrique 0,1N ou de soude 0,1N ;
- Utiliser l'eau osmoses comme référence des mesures spectrophotométriques ;
- Remplir l'une des cuves avec la solution à mesurer et relever la valeur de l'absorbance à 420 nm.

Les mesures de l'absorbance des sirops sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre visible de marque (UV-1025). L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 420 nm.

III.9. Méthodes de caractérisation des produits en sucrerie

III.9.1. Spectroscopie infrarouge

La recherche des interactions au niveau moléculaire entre le saccharose et certaines impuretés a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dont la zone de travail s'étend de 780nm à 10^6 nm.

La spectroscopie dans l'IR est une méthode d'analyse la plus couramment utilisée par le chimiste organicien. C'est une méthode d'analyse qui révèle la nature des liaisons interatomique et identifie les groupements fonctionnels. Elle sert donc à caractériser un échantillon.

Nos analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de marque shimadzu de type DR-800Z, piloté par un micro ordinateur.

Pour procéder à l'analyse de nos échantillons, on a utilisé la méthode de pastillage pour les solides (le sucre roux) avec le bromure de potassium (KBr) qui a la particularité d'être transparent à l'infra rouge dans le domaine exploré et alors que les échantillons liquides sont déposés sur une cellule à réflexion atténuée (ou A.T.R) munie d'un monocristal de Selenure de Zinc (ZnSe).

Afin d'analyser l'échantillon des cristaux du sucre roux, on a mélangés intimement la substance solide avec une quantité bromure de potassium KBr qui a la particularité d'être transparent à l'infra rouge dans le domaine exploré. Ce mélange solide sert à la réalisation d'une pastille qui sera placée sur un support spécifique et analysée par transmission. Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

Pour analyser les sirops de sucre et la saumure de régénération récupéré puis on met une goutte de liquide sur une cellule puis la cellule placée dans le trajet du faisceau lumineux.

III.9.2. Microscope optique (Analyse morphologique des résines)

Le système d'analyse d'image dont nous disposons, est doté d'un logiciel permettant d'une part, l'observation de la morphologie des résines.

Les résines sont déposées dans une coupelle en verre et examinées sous une binoculaire NIKON munie d'un objectif de un grossissement maximal de 250. Une caméra est reliée à un système d'acquisition d'images sur micro-ordinateur, Le logiciel d'analyse d'images LUCIA (Laboratory Universal Computer Image Analysis) est commercialisé par la société NIKON.

L'éclairage de l'échantillon est assuré par des fibres optiques fournissant une lumière froide favorable au maintien de l'échantillon dans son état initial.



Figure (III-4) : Système d'analyse d'image; Ordinateur et logiciel d'analyse, camera, Binoculaire et fibre optique.

III.9.3. Mesure texturales (Méthode BET)

La structure des adsorbants peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et le diamètre de ses pores. La détermination de ces caractéristiques repose sur les courbes d'adsorption et désorption d'azote.

La méthode la plus utilisée pour mesure de surface spécifique est la méthode B.E.T. Cet essai consiste à déterminer la surface spécifique d'une poudre par adsorption physique d'un gaz sur la surface du solide et par mesure de la quantité de gaz correspond à une couche monomoléculaire. Le gaz adsorbant peut être l'azote (pour des surfaces de particule supérieure à $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$) introduit avec un gaz vecteur (hélium).

Le calcul de la surface spécifique se fait par exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. La quantité de gaz permettant de couvrir toute la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire exprimée par V_m dans l'équation de BET, permet d'accéder à la surface de l'adsorbant. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivant :

$$\frac{P}{V_{ads}(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \times \frac{P}{P^0}$$

Avec :

V_{ads} : volume du gaz adsorbé sous pression P ;

V : volume du gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire ;

P^0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide ;

La surface spécifique $SBET = V.N.S$

Avec :

V_m exprimé en molaire.

N : nombre d'Avogadro

S : Surface occupé par une molécule de gaz.

V_m est déduit de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant

$$\frac{P}{V_{ads}(P^0 - P)} \text{ en fonction de } \frac{P}{P^0}$$

La texture des matériaux préparé a été étudiée par mesure d'adsorption d'azote a 77°k. Les données ont été collectées par des mesures volumétrique statiques en utilisant un prosimètre . Avant l'analyse une quantité des résines échangeuses d'ions (des résines vierge, des résines coloré et des résines morte) ont été dégazés à 80°C sous vide pendant 6 heures.

Cette étude a pour objet l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote vue de déterminer les caractéristiques texturales des matériaux, à savoir : la surface spécifique.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussions

IV.1.Introduction

L'objectif principal de cette étude est l'optimisation des paramètres de la décoloration. Nous allons aborder dans cette partie le volet expérimental de cette étude. Pour cela, nous allons étudier l'influence de certains paramètres sur la décoloration des sucres, tel que la vitesse d'agitation, la masse de la résine et l'influence de la température.

Dans ce chapitre nous rapportons l'extraction des colorants organique des sirops sucrés par les résines échangeuses d'ions à base polystyrénique. L'efficacité de ces résines a été vérifiée dans la recherche des conditions optimales d'extraction des colorants organiques dans les sirops sucrés. Ce document est concerné par le retrait des composants colorés des solutions de sucre de canne utilisant des résines polystyrénique.

IV.2. Etude du phénomène de la décoloration des sirops du sucre

Afin de déterminer les paramètres de la décoloration qui permettent d'obtenir les meilleurs rendements de la décoloration, nous avons procédé à l'optimisation des différents paramètres intervenant dans l'extraction des colorants organiques des sirops sucrés.

IV.2.1. Etude de la cinétique d'échange d'ions par les résines échangeuses d'ions

Le transfert de soluté du liquide vers le solide a lieu grâce à la diffusion moléculaire. Lors de la percolation, la diffusion moléculaire dans le solide est l'étape limitante. En plus Une déférence de taille des résines lors de la decoloration modifier la vitesse d'extraction. La cinétique d'extraction est plus rapide à son début car le soluté contenu dans les petites particules et les couches superficielles sont facilement accessibles. L'établissement de l'équilibre entre les deux phases dépend ensuite de la taille des particules d'où la surface spécifique d'échange augmente. Plus elles sont grosses, plus l'équilibre sera long.

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'extraction des colorants organiques du sirop sucré. Lorsqu'une résine est mise en contact avec une solution du sucre, l'équilibre ne s'établit qu'au bout d'un certain temps. L'absorbance du sirop du sucre a été mesuré à différents temps de contact entre la résine et la solution s'étalant de 5 minutes à 1 heures. Les

résultats de cette expérience sont représentés sur la figure (IV.1). On remarque que l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes d'où la résine étant totalement saturée.

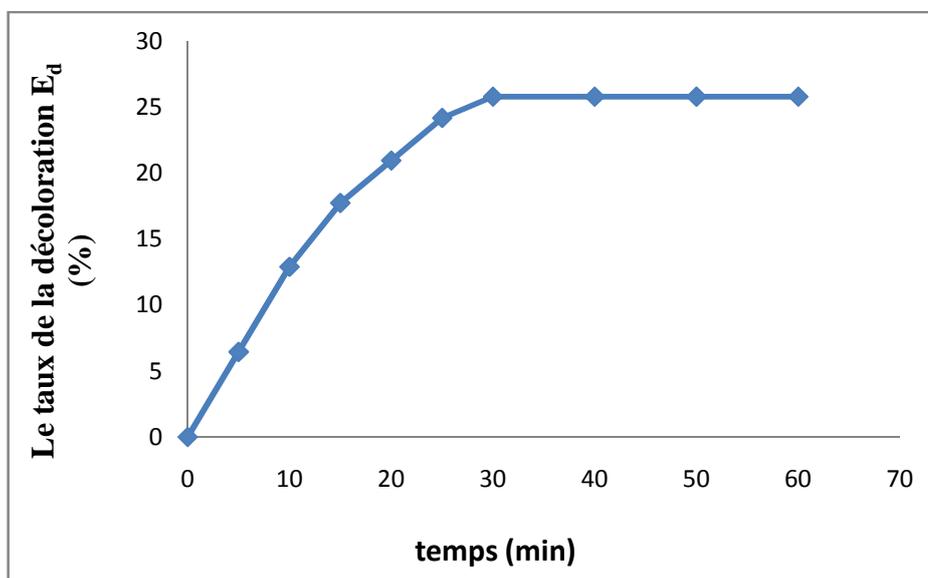


Figure (IV.1) : la variation du taux de décoloration en fonction du temps. Pour 2g de résine, un volume de 100 ml, la température à 60°C et une vitesse d'agitation à 400 tr/min.

IV.2.2. Optimisation des paramètres d'extraction des colorants du sirop du sucre

IV.2.2.1. Effet de la température sur le taux de décoloration

La température est un facteur important qui conditionne le comportement d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbant. En outre la viscosité d'une solution est en fonction de la température du milieu.

Le paramètre de la température est un phénomène très important sur la décoloration des sucres. Afin d'illustrer l'influence de ce paramètre sur le taux de la décoloration, des échantillons de résine de 2g sont mis en contact avec le sirop filtré d'un brix de 60,35 et une absorbance mesurée de 1,27, et nous avons varié la température du sirop du sucre tout en gardant le volume de la solution égal à 100 ml.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV-2). Cette dernière nous montre que la rétention augmente avec l'augmentation de la température de la solution jusqu'à atteindre une valeur maximale de 80°C, c'est la température à laquelle le taux de décoloration

est meilleur. Des températures supérieures à 80°C n'ont aucun effet sur le processus de la décoloration.

En effet l'élévation de la température augmente la solubilité et la diffusivité de la solution réduisant sa viscosité. Par conséquent elle augmente la diffusion des colorants dans les pores de la résine, favorisant ainsi la cinétique d'extraction.

Il ya des risques de dégradation thermique des produits (résine et sirop sucre par effet de la caramélisation), pour cela les colonnes de décoloration sont munie des pompe sous vide pour maintenir la température pour évité toute dégradation des résines ou bien le sirop du sucre.

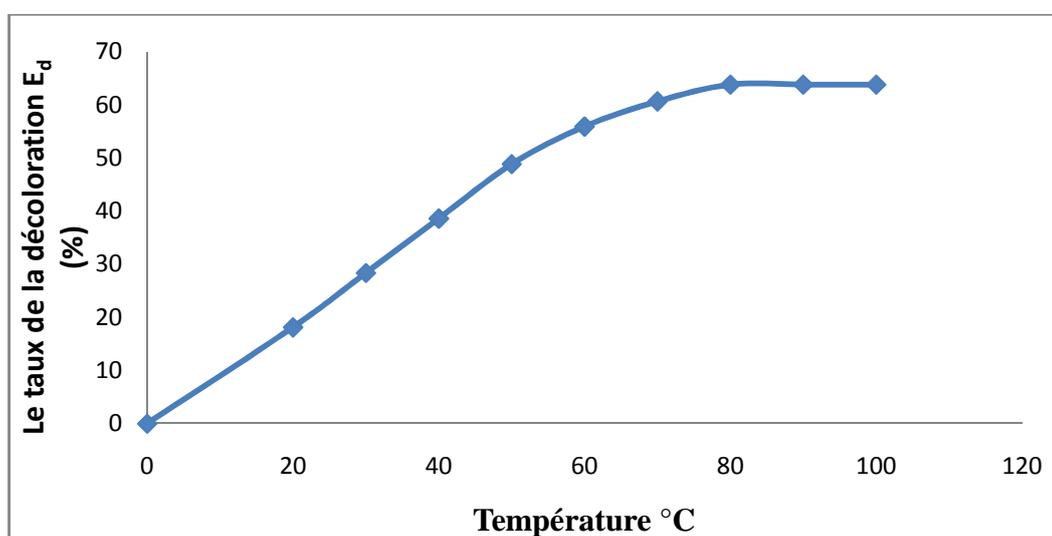


Figure (IV-2) : Effet de la température sur le taux de décoloration. Pour 2g de résine, un volume de 100 ml du sirop, et une vitesse d'agitation à 400 tr/min.

IV.2.2.2. Effet de la masse de la résine

Sur la figure (IV-3) nous représentons l'évolution de l'extraction des colorants en fonction de la masse de la résine. Cette courbe montre l'efficacité de la décoloration de la solution augmente de manière significative avec l'augmentation de la masse de la résine. En effet nous constatons que le meilleur rendement de la décoloration est obtenu pour une masse de résine égale à 3g. Cette quantité correspond à la masse critique pour la décoloration. Dans l'intervalle compris entre 1 et 3g l'extraction progresse. Par contre au delà de 3g de la masse de la résine n'aucun effet sur le processus de l'extraction.

Le taux de la décoloration obtenue est aussi important due à la masse de la résine. De plus forme cylindrique et sphérique de nos résines. En effet pour un même volume et une longueur caractéristique, la sphère maximise la surface par laquelle passe le flux.

Au de la de 3g de la masse de résine le rendement est maintenue stable car les molécules colorantes sont très diverses d'où la décoloration est partielle.

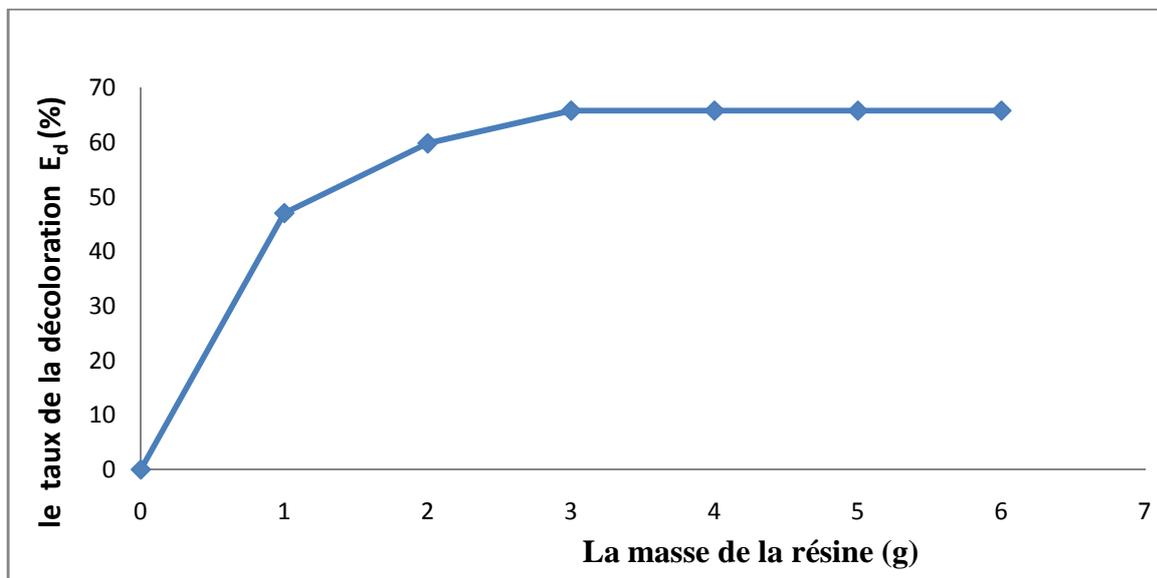


Figure (IV-3) : Effet de la variation de la masse de la résine en fonction les taux de décoloration du sirop sucré. Pour un volume de 100 ml, la température à 80°C de et une vitesse d'agitation à 400 tr/min.

IV.2.2.3. Effet la vitesse d'agitation

Une agitation mécanique des particules dans le solvant permet le maintien en suspension de celles-ci et l'homogénéisation du milieu. Elle a donc une grande influence sur le transfert de matière à l'interface solide-liquide.

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction des colorants organiques a été étudié en système batch avec une masse de la résine est de 3g dans un volume de 100 ml du sirop sucré d'un brix de 60,35 ayant une absorbance initial de 1,27 mesuré à 420 nm et a différentes vitesse d'agitation (0, 100, 200, 300, 400, 500, 600 tr/mn) pendant 30min

La figure (IV-4) montre qu'à vitesse nulle le taux de la décoloration ne dépasse pas 5%. Par contre en augmentation la vitesse d'agitation, le taux d'extraction croit rapidement jusqu'à atteindre une valeur optimale de $E_d=65\%$ à 400 tr/min.

Effet à faible vitesse d'agitation le taux de la décoloration est faible due essentiellement à l'agitation des résine à la surface du sirop. En augmentant la vitesse

d'agitation les résines sont complètement immergées dans le sirop augmentant aussi la surface de contact et le mouvement des résines dans la cellule, due à l'agitation, réduisant la couche de diffusion autour des résines. Ce qui engendre l'augmentation du taux de dégradation.

Cependant l'augmentation de l'agitation mécanique provoque la destruction des résines conduisant à une diminution du taux de la décoloration au delà de 500 tr/min.

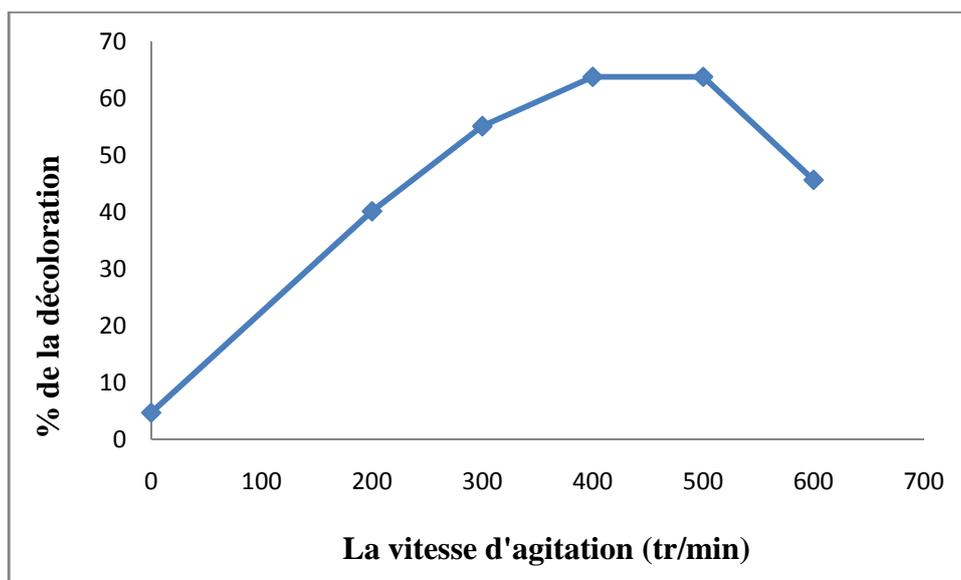


Figure (IV-4) : Effet de la vitesse d'agitation en fonction du taux de la décoloration .Pour 3g de résine, un volume de 100 ml, et la température à 80°C.

IV.3. Etude de la régénération de la résine PUROLITE A500PS

L'extraction des ions des colorants organiques par les résines échangeuses d'ions est toujours suivit par une autre opération qui est la réextraction avec des sels, qui permet la récupération des colorants et la régénération de la résine pour d'autre cycle du décoloration .

L'ion initialement présent dans la résine et qui a été échangé, peut être à nouveau fixé dans la résine en utilisant une solution concentrée de cet ion, ce qui a pour conséquence d'inverser le sens de l'équilibre d'échange. Par exemple, si on veut régénérer une résine anionique initialement sous forme chloré ayant fixé des ions d'acides faibles on plongera la résine dans une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium.

Lorsque tous les ions chlorés de la résine ont été échangés, la résine ne peut reprendre son rôle qu'après avoir été régénérée.

Pendant la phase de décoloration, la résine se charge en matières colorantes et en anions divers. Elle se sature au cours du temps et la coloration du produit traité augmente progressivement. Il est alors nécessaire d'extraire les impuretés retenues pour retrouver la capacité d'échange initiale de la résine de décoloration.

Une solution de chlorure de sodium (Na Cl) en milieu basique (Na OH) permet de retirer les matières colorantes qui ont été fixées par les résines au cours de la décoloration.

IV.3.1. La quantification de la quantité de régénérant

Après analyse de l'étape de décoloration, il était nécessaire de réaliser une étude de régénération de la résine épuisée. Une série d'expériences ont été réalisées.

Une solution du chlorure de sodium avec du sodium l'hydroxyde a été employé comme régénérant. L'hydroxyde de sodium était supplémentaire pour renforcer l'action du chlorure de sodium.

IV.3.1.1. Effet de la concentration de la soude (NaOH)

L'incorporation du NaOH dans la saumure est recommandée pour favoriser le retrait des molécules organiques colorées et pour empêcher le développement de n'importe quelle acidité dans le sirop à traiter [32].

La concentration de la soude (NaOH) a été variée dans l'intervalle compris entre 2 et 10 g/l additionné à la solution de sel (NaCl) à 90g/l.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure (IV-5), qui illustre l'évolution de rendement de régénération des résines en fonction de la concentration de la soude (NAOH). Cette figure révèle une augmentation progressive du taux de la régénération des résines jusqu'à suivi d'une diminution de rendement.

Theoleyre et al [33] ont constatant que l'augmentation de la teneur en soude, en conférant au milieu un pH élevé, favorise l'ionisation des acides organiques. Ce qui réduisant les interactions hydrophobes et favorisant les interactions hydrophile

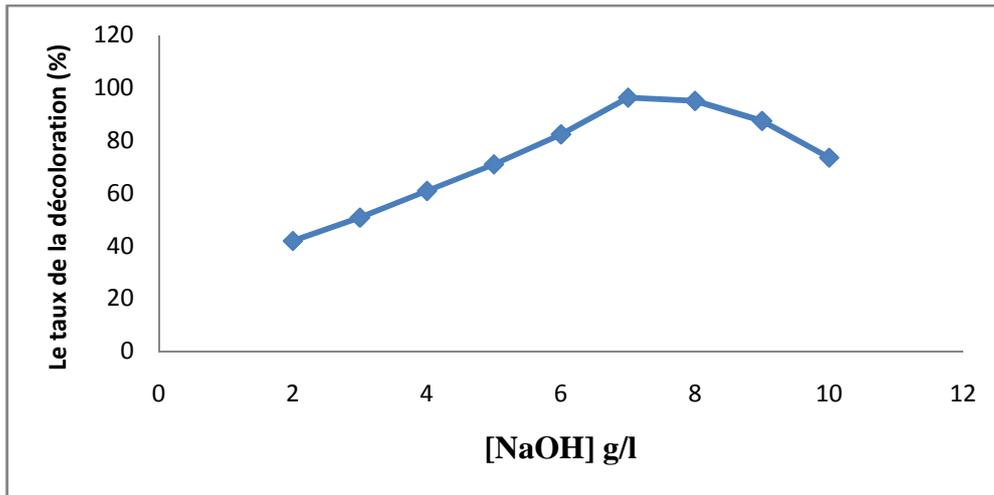


Figure (IV-5): effet de la concentration de la soude en fonction du rendement de la régénération. Pour 3g de la résine à une température de 80° C, la vitesse d'agitation 400tr /min, et une concentration de 90g/l du sel (NaCl).

IV.3.1.2. Effet de la concentration de sel (NaCl)

L'extraction des molécules colorées par le support A500PS se fait par libération des anions, Ce qui nous permet d'utiliser le chlorure de sodium (NaCl) comme agents de réextraction à différentes concentrations.

Pour cette expérience, La concentration du sel (NaCl) a été varié dans l'intervalle compris entre 0 et 120 g /l additionné a la solution basique (NaOH) à 7g/l.

Les résultats obtenus sont représenté sur La figure (IV-4). Nous constatons que le taux de régénération des résines progresse jusqu'à la valeur optimal de 100g/l.

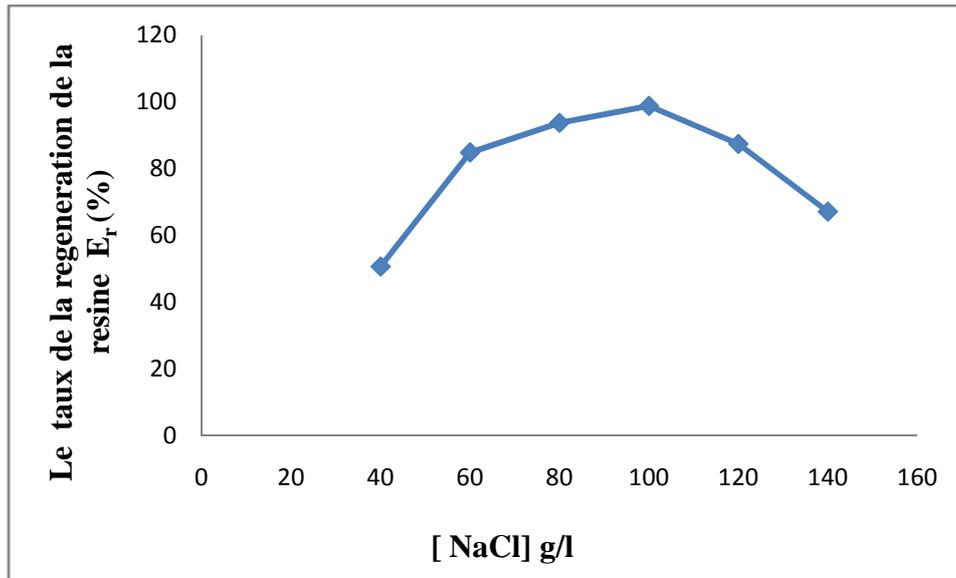


Figure (IV-6) : effet de la concentration du sel en fonction du taux de la régénération Pour 3g de la résine à une température de 80° C, la vitesse d'agitation 400tr /min, et une concentration de 7g/l du sel (NaOH).

La concentration des sels NaCl dans la saumure joue un rôle important dans le processus de désorptions. On observe une augmentation de rendement avec l'augmentation de la concentration de NaCl jusqu'à 100 g/l au-delà le rendement de la régénération diminue avec l'augmentation de la concentration de NaCl dans la saumure. L'effet de la concentration en sel dans la saumure a été étudié par **Theoleyre et al [33]** sur la régénération de la résine pour une concentration de 100g /l en sel additionné de 5 à 10g/l de soude (NaCl) ces auteurs rapportent que l'augmentation de la concentration en Cl^- favorise la fixation du Cl^- et la libération des acides organiques. La forte concentration en sel de la saumure de régénération génère une importante différence de pression osmotique entre les milieux interne et externe. Ce déséquilibre se manifeste par une diminution de la taille des billes et une migration du liquide interne, riche en colorants, vers l'extérieur. Le mécanisme de désorption des colorants peut ainsi être assimilé à « l'essorage d'une éponge ».

Pour une concentration supérieure à 100 g/l on constate une diminution du taux de la régénération des résines de essentiellement aux tensions qui subit la résine qu'on appelle les force osmotique. Pour **François de dardele [25]**, ces tensions sont extrêmement fortes qu'elles peuvent conduire localement à des pressions de dizaine de bars; soit bien plus les forces purement mécaniques auxquelles les billes peuvent être soumises

IV.4. Etude la stabilité de la résine A500PS

La stabilité de résine dépend de la qualité du sirop chargé à la résine, nature des colorants, type de résine et consommation de régénérant [1].

Pour étudier la stabilité des résines, on a réalisé plusieurs assai d'extraction et de réextraction qu'on considéré comme un cycle. Le taux de décoloration a été estimé pour chaque cycle d'utilisation.

Les résultats obtenus sont représenté sur la figure (IV-7). Il en ressort qu'après 10 cycles d'utilisation (l'extraction et réextraction) le taux de la décoloration reste constant ce qui signifie une bonne stabilité des résines A500PS [1].

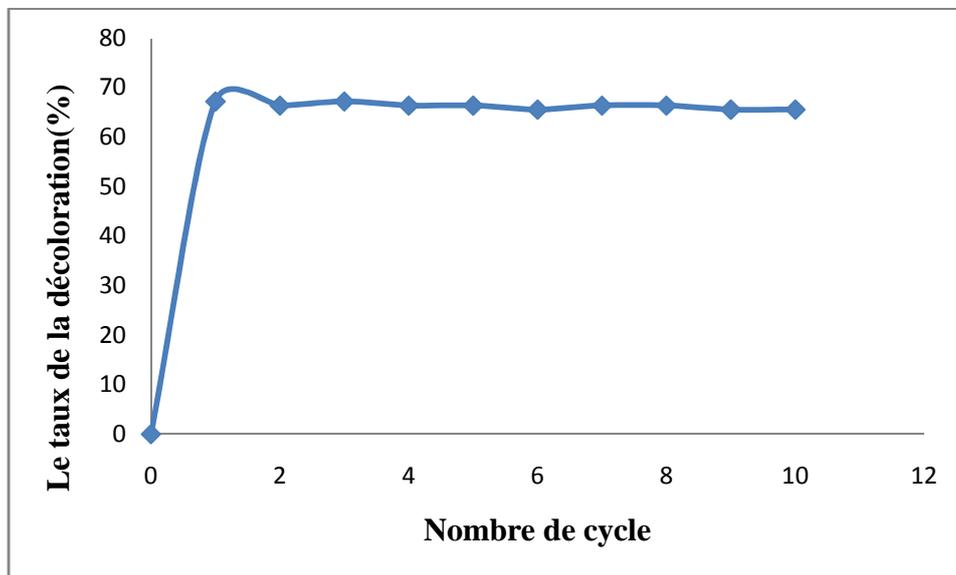


Figure IV-7 : La variation du taux de la décoloration en fonction de nombre du cycle. Pour un sirop de 60.35 de brix, et une absorbance initiale 1,27. Pour 3g de la résine à une température de 80° C, la vitesse d'agitation 400tr /min, et une concentration de 90g/l du sel (NaCl) et une concentration de 7g/l de (NaOH) .

IV.5. Caractérisation des produits de la sucrière

Nous présentons dans cette partie les différents résultats des analyses que nous avons effectuées sur les produits sucriers. Des spectres IR ont été également obtenus dans le but de caractériser les colorants organiques. Aussi, la mesures texturales (méthode BET) ainsi les images microscopique ont été prises pour analysé la morphologie des résines.

IV.5.1. La spectrométrie IR.

IV.5.1.2. Caractérisation des produits sucrerie

Les spectres infrarouges représentés sur la **figure (IV-9)** représentent la superposition des spectres correspondants aux différents échantillons à savoir, des sirops filtrés, des sirops décolorés, le sucre roux et la saumure de régénération. L'aspect général, montre une similitude entre les différents spectres enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les échantillons analysés possèdent les mêmes pics avec de légères différences en intensité.

➤ Identification des groupements

Nous remarquons une large bande intense vers 3400 cm^{-1} caractéristique des groupements OH et des groupements amines NH.

Un pic vers 2935 cm^{-1} de plus faible intensité attribué à la vibration de la liaison C-H des aliphatiques et cycliques.

Un pic vers 1650 cm^{-1} caractéristique du groupe C=O des amides, et le pic vers 1070 cm^{-1} du groupe C-O des esters et acides carboxyliques.

La zone entre 1300 et 1400 cm^{-1} attribué aux vibrations de la liaison O-H des alcools [34].

Une bande à 600 cm^{-1} correspondant en général aux mélanoïdines, à cause des vibrations des amines primaires et secondaires [35].

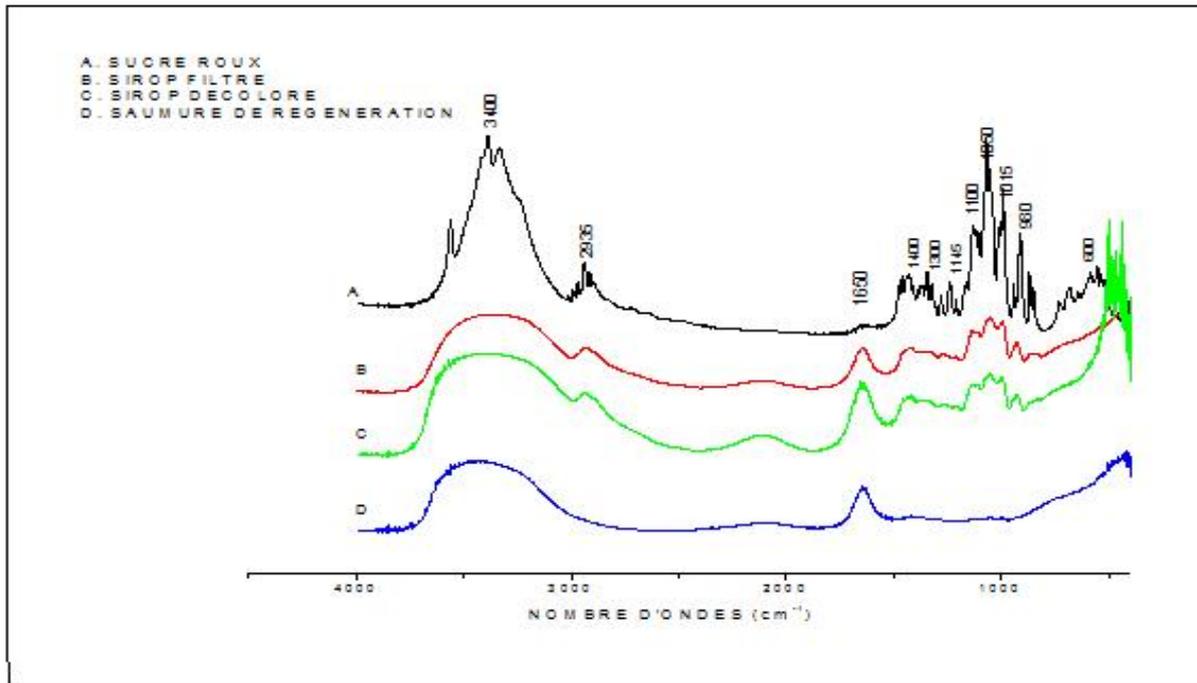


Figure (IV-8) : spectres infrarouge IR des produits sucrerie. A sucre roux, B sirop filtré, C sirop décoloré, D saumure de régénération.

➤ Identification des polysaccharides

Les pectines et les hémicelluloses sont des polysaccharides de structures très complexes.

Pour Kacurakova et al [36] les bande caractéristique des polysaccharides on l'occurrence les liaisons glycosidiques (C-O-C) en combinaison avec d'autres modes tels que : (C-O-H), (C-C), (C-H) se situent entre 1000 et 1200 cm^{-1}

D'après ces résultats, nous pouvons constater la présence des pics caractéristiques des pectines dans tous les échantillons analysés. Cette présence est caractérisée par les absorbances à 980,1140, 1100, 1050 cm^{-1} correspondant aux pectines. En effet, ces absorbances attribuées aux pectines s'accordent avec celles trouvées dans Kacurakova et al [36].

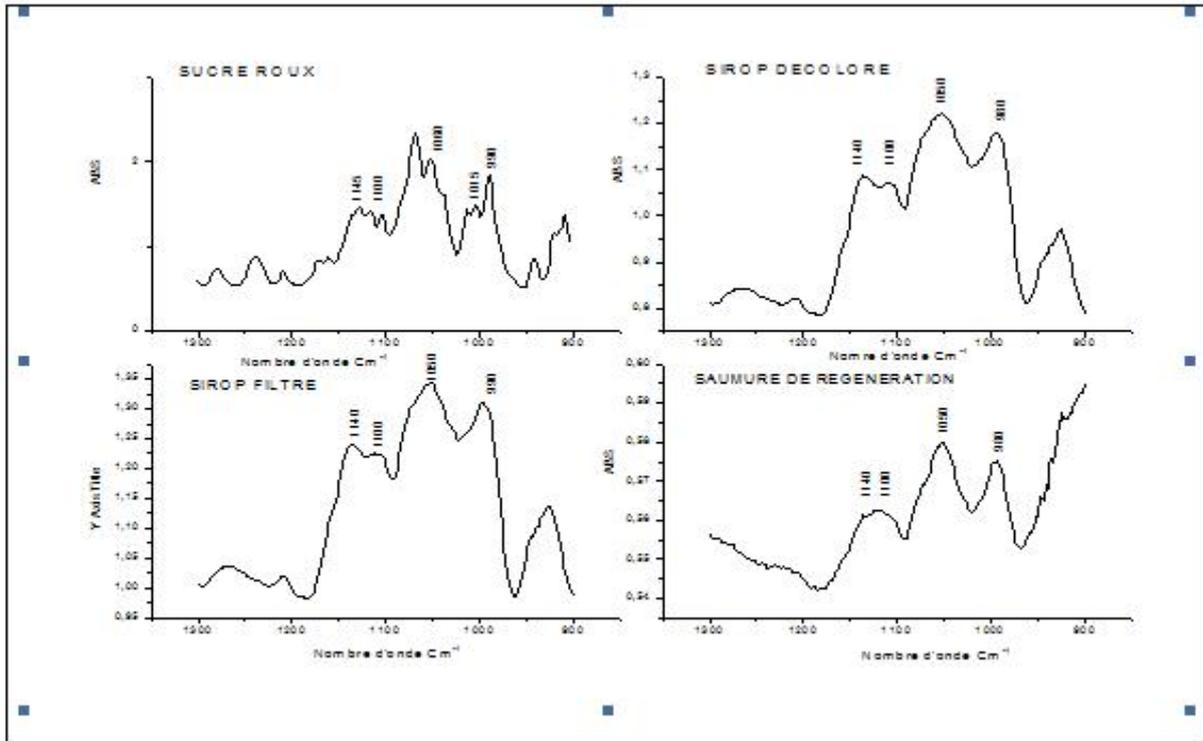


Figure (IV-9) : les bandes caractéristiques des polysaccharides dans les produits sucrerie

➤ **Identification des colorants :**

La figure IV.8, il ressort ce qui suit nous pouvons faire ces quelques remarques :

1. La large bande à 3400 cm^{-1} est caractéristique des groupements hydroxyles et des liaisons intramoléculaires d'hydrogène mais aussi des groupements amines NH souvent présents dans les colorants de type mélanoïdines.
2. Deux pics vers 1300 et 1400 cm^{-1} présent dans toutes les échantillons qui peuvent être attribués aux vibrations de la liaison O-H des poly phénolique
3. Le pic vers 1650 cm^{-1} est caractéristique de l'eau mais aussi de l'absorption des groupements carbonyles des amides rencontrés souvent dans les mélanoïdines.

Ces remarques ont été mentionnées par plusieurs auteurs dont : Smith [37] et Cosmeur et al [34].

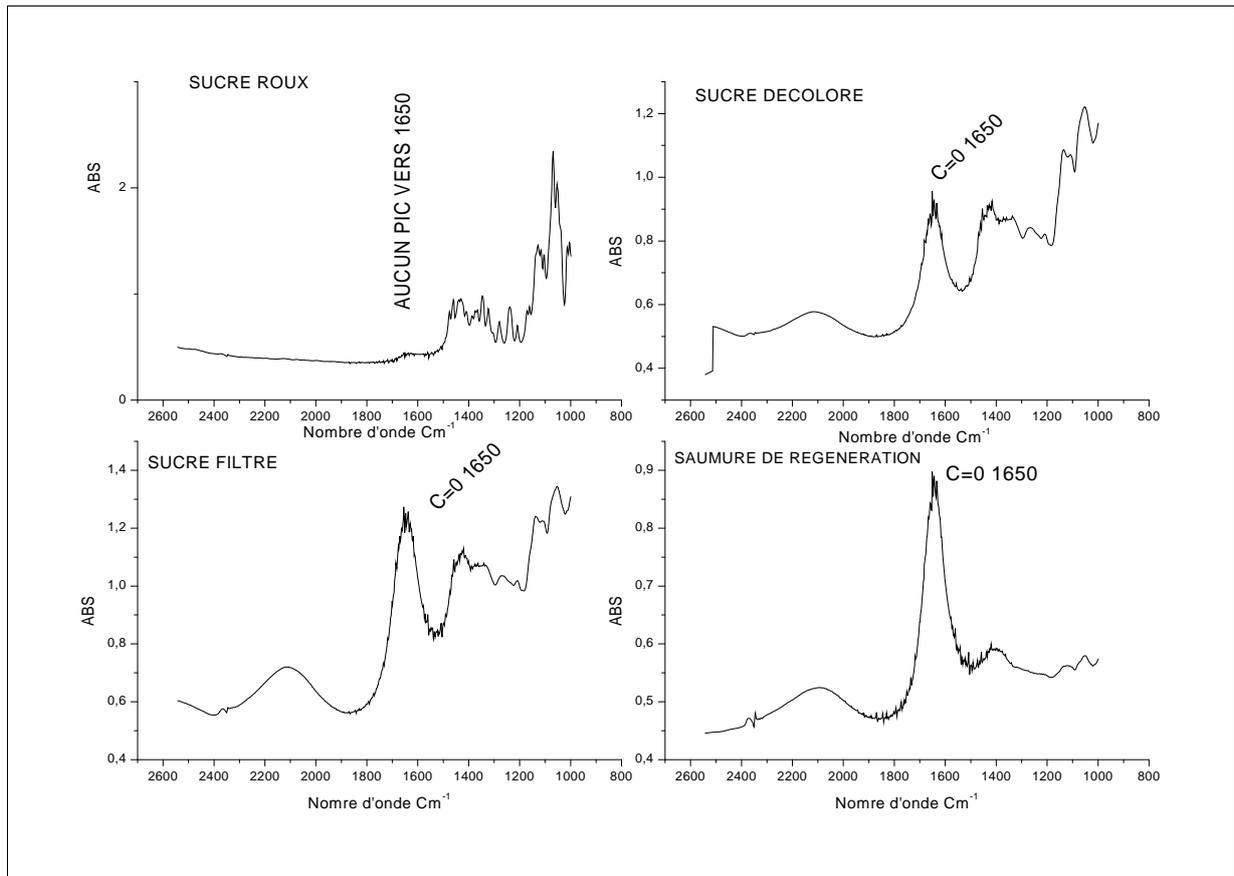


Figure (IV-10) : les bandes caractéristiques des mélanoidines dans les produits sucrierie

On remarque la présence d'un pique vers 1650 Cm^{-1} caractérise les groupements carbonyles des amides rencontrés souvent dans les mélanoidines dans les différent échantillons analyser à savoir le sirop filtré, le sirop, les sirops décoloré, mais aucun pique a été observe pour le sucre roux ver cette bande, ce qui prouve la absence des mélanoidines dans le sucre roux. L'absence de ce colorant dans le sucre roux peut être interprété que ce colorant est généré au cours de procédé de fabrication.

L'identification des polysaccharides et les colorants (les mélanoidines) dans la saumure de régénération explique que la résine styréniques permet de réduire la présence des composes organique (non sucre ou les colorants) dans la solution sucrés.

IV.5.2. les mesures texturales (méthode BET)

La détermination de la surface spécifique à été réalisée par la méthode BET, pour la résine vierge est comparé au résultat obtenu pour la résine utilisés (après l'extraction) et saturée (fin de vie). Il signaler que la résine saturée à été récupérée au niveau de la raffinerie du sucre CIVITAL

Tableau (IV-1) : Surfaces spécifiques des résines vierge, utilisés et saturée

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)
Résine vierge	13.929 m ² /g
Résine adsorbé	13,382 m ² /g
Résine épuisé	4.188 m ² /g

Sur la base de ces résultats on constate que la résine épuisé présente une faible surface spécifique comparée à celle du la résine adsorbé et par rapport à celle de la résine vierge ce qui confirme que les molécules organiques sont fixé sur la surface du support de la résine .ce paramètre peut être déterminant dans le procédé d'adsorption.

IV.5.3. analyse au microscope optique

L'analyse d'images est couramment utilisée pour la caractérisation de la taille et de la forme des particules. L'observation des résines révèle l'état de leur surface en distinguant les billes déforme ou bien dégradé.

Ce système d'analyse d'image a été utilisé pour caractériser le type de déformation de la résine soumis à des actions de dégradation.

Les observations au microscope optique des résines vierges, utilisés et épuisé nous révèle une forme spécifique des billes de différents diamètre dont la couleur varie de blanc pour la résine vierge, noir pour la résine mort (**les figures (IV-11), (IV-12) (IV-13)**). Cette dernière à gardé la forme sphérique des billes ce qui signifie la bonne résistance de ces résines. Cependant l'aspect noir des billes est dû à la charge importante en colorant.

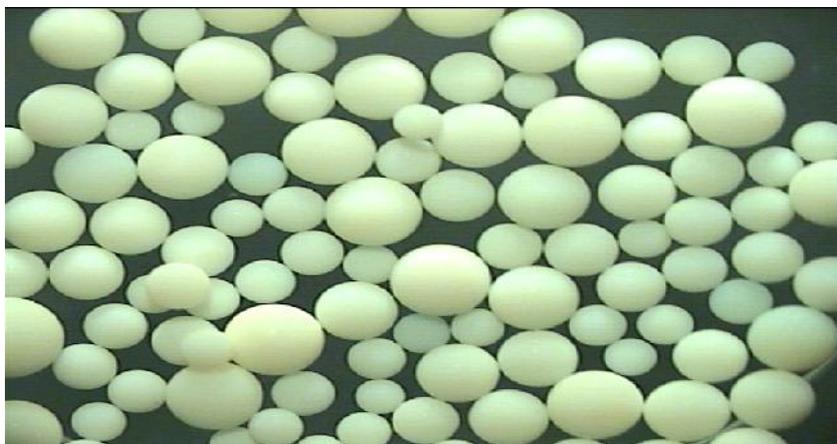
**Figure (IV-11) : Aspect optique de l'échantillon d'une résine vierge.**



Figure (IV-12) : Aspect optique de l'échantillon d'une résine intermédiaire

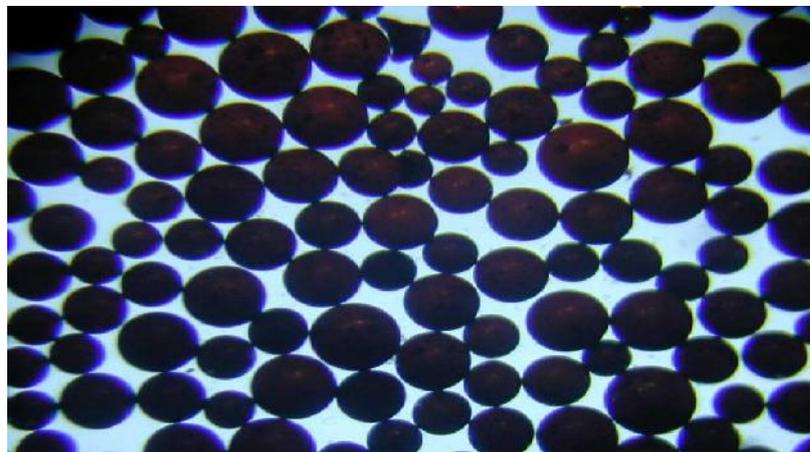


Figure (IV-13) : Aspect optique de l'échantillon d'une résine épuisé. (Échantillon de l'industrie)

Au final, nous pouvons dire que la décoloration par les résines échangeuses d'ions demeure une étape nécessaire pour l'atténuation voire l'élimination des macromolécules dans la mesure où ces dernières se trouvent dans le sirop sucré, en faible quantité dans les conditions industrielles réelles.

Conclusion Générale

La décoloration par résine est un procédé purement chimique, qui fait appel à la résine échangeuse d'ion. Ce sont des polymères synthétiques avec des groupements actifs qui ont une affinité pour les colorants.

Au terme de ce travail, en première lieu nous avons optimisé certains paramètres afin d'améliorer le taux de décoloration du sirop sucré. Il en ressort que le temps d'équilibre est de trente (30) minute, pour une masse de 2g de résine. Cependant l'élévation de la température favorise la cinétique d'extraction des colorants en diminuant la viscosité du sirop à décolorer par conséquent la diffusion des colorants dans les pores des résines. Il est à signaler de travail est limitée par les risques de dégradation thermique des produits dans notre cas, nous nous sommes limités à 80°C

En deuxième lieu, suite à la saturation des résines par les colorants, leur régénération s'avère nécessaire. En effet, pour une meilleur régénération de ces résines l'utilisation du mélange de soude (>7g/l) et la concentration de sel du chlorure de sodium (>100g/l) est le mélange idéale pour une meilleure régénération. L'hydroxyde de sodium était supplémentaire pour renforcer l'action du chlorure de sodium. Après régénération, les résines peuvent être utilisées plusieurs fois jusqu'à dix cycles, voire plus, en raison de leurs surfaces spécifiques élevées qui est de l'ordre de 13m²/g.

En guise de perspectives, il serait intéressant d'approfondir ce travail par une étude comparative avec d'autres adsorbants tel que les microsphères à base de zéolite et de poursuivre l'étude sur colonne en système ouvert ainsi l'étude de régénération des résines saturées afin d'augmenter le nombre de cycle d'utilisation.

References bibliographiques

- [1] **M. Coca, M. Teresa Garcia, G. Gonzalez, M. Pena Jorge, A. Garcia** « Study of coloured components formed in sugar beet processing Résine » Journal of Food Engineering 89, P 429–434, 2008.
- [2] **G. Van AELST** « une brochure est éditée par le Département Commercial de la Raffinerie TIRLEMONTAISE S.A » Edition 2006.
- [3] **H. BOUSSARSAR** « Application de traitements thermique et enzymatique de solubilisation et saccharification de la fraction hémi cellulosique en vue de valorisation de la bagasse de la canne à » thèse de doctorat, Université de Sfax pour le sud, 2008
- [4] **A. ARZAT** « Extraction et raffinage de sucre de canne » Centre de recherche, de développement et de transfert technologique en acériculture, Saint-Norbert d'ARTHABASKA, 2005.
- [5] **Anonyme** « Norme codex pour les sucres » CODEX STAN 212-1999 (Amend. 1-2001)
- [6] **Anonyme** « Manuel opératoire de la Raffinerie CEVITAL » Date d'approbation : 12 février 2008.
- [7] **R.BELHAMRI** « Extraction des macromoléculaires pariétales des eaux de presse de betteraves sucrières Etude de leur composition, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur effet sur le processus sucrier » thèse de doctorat, Université de Reims champagne – Ardanne , 2005.
- [8] **H.MEBARKI et H.HOCINI** « raffinage du sucre roux a la raffinerie CEVITAL » sur l'étude d'un critère de la qualité, la couleur » mémoire de fin de cycle, Université de Bejaia, 2008.
- [9] **M. MATHLOUTHI et BARBARA** « la sucrerie de la canne » centre d'étude et de documentation du sucre, avec la collaboration de l'université de reime,
- [10] **S.IDIR et E.YAYA** « Etude du procédé de décoloration du sucre au niveau de la raffinerie CEVITAL » mémoire de fin de cycle, Université de Bejaia, 2009.
- [11] **M. MATHLOUTI** « propriété physique et chimique de saccharose » centre d'étude et de documentation du sucre, avec la collaboration de l'université de reime, 2004.
- [12] **M. BOURRE** « Cristallisation du saccharose dans la production de sucre dur d'érable » mémoire, Université Laval, 1997.
- [13] **Anonyme** « procédé de transformation en sucrerie », Conférence des Nations Unies Sur le Commerce et le Développement, Extrait des cahiers Techniques de l'ingénieur
- [14] **M. DECLoux** « Procédés de transformation en sucrerie » Extraits des cahiers techniques de l'ingénieur (filière de production : produit d'origine végétale), page 21-23, Mars 2003.
- [15] **M. RAFIK, A. MAS, A. ELHARFI' et F. SCHUE** « Décoloration de solution sucrée par ultrafiltration sur une membrane a base de poly (organocyclophosphazene) » Eur. Polym. J, page 679-490, 1997.
- [16] **Hugh Anthony Broadhurst,** « Modélisation de l'adsorption des colorant de solution de la canne a sucre dans des échangeuse ioniques, projet de fin d'étude, université de Natal, 2002.
- [17] **A. MERSAD, M. DECLoux et C. FARGUES,** « Les colorants en sucrerie formation, masse molaire et rétention par filtration tangentielle » Association AVH 9^{ème} symposium, 2002.
- [18] **L. BENTO, S. Sà** « Study of HMW compounds in sugar liquors from carbonatation and ion-exchange resins using GPC chromatography with an evaporative light scattering detector » Proc, S.P.R.I, Page 233 – 247, 1998.

- [19] **C. MORETTON** « Analyse des caramels liquides: développement et validation de nouvelles méthodes basées sur la chromatographie en phase liquide bidimensionnelle (LC-LC) », thèses doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2009.
- [20] **D.MACHIELS** et **L. ISTASSE** « La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments», Université de Liège Belgique, octobre 2002.
- [21] **A. DUNSMORE** et **P. MELLET** « facteur qui affecte la mesure de la couleur », Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association , June 1980
- [22] **BRIHI Massifa** et **BOUMERAOU Rabah**, Mémoire de fin d'étude, « Extraction d'un colorant synthétique par adsorption et modélisation par les plans d'expériences »université a-mira –bejaia-,2012
- [23] **BARKA Nouredine**, mémoire de fin d'études Etude comparative des propriétés D'ADSORPTION de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif ,université IBN ZOHR ,Agadir ,MAROC , 2004
- [24] **J. C. BOEGLIN**, « Inventaire des traitements d'eaux résiduaires », technique de l'ingénieur, J3 940.
- [25] **François de DARDEL** « Échange d'ions » l'École Polytechnique Fédérale de Zürich Röhm and Ha France SA.
- [26] **Frédéric GRESSIER**, « Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression », Thèse doctorat, université mine paris Tech , 2008
- [27] **A. BENDADA** « Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre», Thèse doctorat, Université de Constantine, 2005.
- [28] **C.D ESNOYER**, « Détermination d'une méthode MESI.JRE de la concentration un cadmium libre (Cd^{2+}) dans l'eau interstitielle de sédiments aquatique » thèse, Institut national de la recherche scientifique (INRS Eau) ,1995
- [29] **A. MABROUK**, « Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression. Application et validation d'un modèle dédié », l'École nationale supérieure des mines de Paris, France, 2012.
- [30] **F. DARDEL**, « **Propriétés des résines échangeuses d'ions** », Extrait des cahiers Techniques de l'ingénieur, 2011.
- [31] **ANONYME**, «Rapport d'analyse laboratoire sur résine échangeuse d'ions», Purolite France janvier 2013.
- [32] **ANONYME**, « résine échangeuse ioniques», Purolite, France, 2013.
- [33] **M.A. THEOLEYRE, S. CARTIER, M. DECLoux**, « Couplage de la décoloration et de la nanofiltration des éluats de régénération en raffinerie de canne » AVH Association 6^{ème} Symposium – Reims, 1999.
- [33] **T. BELAID**, **thèse doctorat**, «Extraction des ions métallique par les résines Amberlite XAD modifiées .Etude et application » université A- mira –Bejaia
- [34] **A. COSMEUR, M. MATHLOUTHI**, « Étude en micro cuite de l'effet de certaines impuretés sur la qualité du sucre blanc de betterave », AVH Association 6^{ème} Symposium – Reims, 1999.
- [35] **S.K.D. AGRAWAL, P.C. JOHARY, D.S MISRA**, « Infrared spectroscopy studies on different constituents of sugar colorants as obtained by paper chromatographic elution and on dialysis», Zuckerind. 24, page 532-535, 1974.
- [36] **M. KACURAKOVA, P. CAPEK, V. SASINKOVA , N. WELLNER, A. EBRINGERROVA** FT-IR study of plant cell wall model compounds pectic polysaccharides and hemicelluloses. Carbohydrate», Polymers 43, page 195-203, 2000.
- [37] **N.H. SMITH** «Fractionation of sugar colorants with molecular sieves», Sugar Proc.Res, Conf., page 84-102, 1966.

Annexe 1**A 500 P & A 500 PS**

PUROLITE A 500 P and PUROLITE A 500 PS are strong base type 1 anion exchange resins with a highly macroporous polystyrenic matrix specially designed for the adsorption of natural organic matters and colour bodies from waters and other aqueous solutions.

Thanks to its special macroporous structure **PUROLITE A500 P** effectively adsorbs large organic molecules such as humic and a fulvic acid often present in water supplies during the loading cycle and efficiently desorbs them during the regeneration. For this reason PUROLITE A 500 P is used as “scavenger” ahead of ion exchange water treatment systems to protect the anion resins from organic fouling. In fact its resistance to organic fouling is far superior to any other gel or macroporous resin.

A peculiar application of PUROLITE A 500 PS is the decolourisation of sugar solutions. For the decolourisation of cane sugar remelts PUROLITE A 500 PS is often used in conjunction with PUROLITE A 860 S, an acrylic strong base anion exchanger used as adsorbent. The unique pore structure of PUROLITE A 500 PS promotes better diffusion rates of the large organic molecules into and out of the resin beads resulting in high decolourisation efficiencies and adsorption capacities. The excellent elution efficiency completes the job.

TYPICAL PHYSICAL & CHEMICAL CHARACTERISTICS

Polymer structure	Polystyrene crosslinked with DVB
Physical form and appearance	Opaque spherical beads
Functional groups	$R-N^+(CH_3)_3$
Ionic form, as shipped	Cl^-
Total capacity, volume, Cl^- form	0.8 meq/ml min.
Moisture retention, Cl^- form	63-70%
Bead size range: A 500 P	0.3 - 1.2 mm with 1% max < 0.3 mm and 2% max > 1.2 mm
A 500 PS	0.425 - 1.2 mm with 2% max < 0.425 mm and 2% max > 1.2 mm
Reversible swelling, $Cl^- \rightarrow OH^-$	20% max.
Specific gravity, moist Cl^- form	1.07
Shipping weight	640 - 670 g/l
Max. operating temperature	100°C in Cl^- form
pH limits, stability	0 - 14

RECOMMENDED OPERATING CONDITIONS

Service flow rate,	in water treatment in sugar decolourisation	10 to 20 BV/h 2-to 3 BV/h
Pressure drop (water)		20 kPa/m of bed depth at 20 m/h and 20 °C
Bed depth,	recommended minimum	1200 - 1800 mm 900 - 1200 mm
Backwash flow rate		6 m/h at 20°C or 8 m/h at 50°C to get a 50% bed expansion
Regenerant,	warm alkaline brine (10% NaCl + 1-2% NaOH at 40-50 °C)	200-300 g 100% NaCl/l + 30-40 g 100% NaOH/l
Regenerant flow rate		2 - 3 BV/h
Slow rinse,	flow rate volume	2 - 3 BV/h 1 - 2 BV
Fast rinse,	flow rate volume	10 - 20 BV/h 3 - 5 BV

RECOMMENDED REGENERATION CONDITIONS

PUROLITE A 500 P and PUROLITE A 500 PS are regenerated with a couple of bed volumes of a warm alkaline brine (100 g of NaCl plus 10-20 g of NaOH per liter of solution prepared with soft water) with a contact time of approximately one hour. It's important that the salt used does not produce any precipitate when mixed with the alkali. Should any precipitate appear, this must be filtered out before using the solution as regenerant for the ion exchangers.

For the best efficiency the resin beds should be pre-heated with warm softened water to the regeneration temperature, which is conveniently chosen between 40 and 50 °C. The slow rinse should also be carried out with warm softened water.

To avoid precipitation of divalent cations on the resins during the service run the alkaline brine is usually followed by one bed volume of neutral brine (in soft water).

OPERATING INFORMATION

The resin adsorption efficiency and capacity depend upon the nature and structure of the organic molecules present in water. The experience has shown that 60 to 70% of natural organics are usually removed. The exact operating adsorption capacity can only be established by running a field test with the water to be treated.

EB/eb
08/05

PUROLITE INTERNATIONAL LIMITED

Cowbridge Road, Pontyclun, Wales, UK CF72 8YL _ Tel: +44 1443 229334 _ Fax: +44
1443 222336 _ www.purolite.com

Local Sales Office: PUROLITE GLOBAL SALES LIMITED

Viale Coni Zugna, 29 - 20144 Milano _ tel: +39 02 4818145 _ fax: +39 02 48012359 _
e-mail: purolite@purolite.it

All suggestions and recommendations given above concerning the use of Purolite products are based on tests and data believed to be reliable. However, as Purolite cannot control the use of its products by others, no guarantee is either expressed or implied by any such suggestion or recommendation by Purolite nor is any information contained in this leaflet to be construed as a recommendation to infringe any patent currently valid

FORMATION CONTINUE – ARTICLE DE SYNTHÈSE

**La réaction de Maillard :
importance et applications en chimie des aliments**

MACHIELS D., ISTASSE L.

Service de Nutrition des Animaux Domestiques, Université de Liège, B43, Faculté de Médecine Vétérinaire, Sart-Tilman B-4000 Liège, Belgique

Correspondance : Machiels D.
e-mail : dmachiels@ulg.ac.be
tél : +32 4 366 41 34
fax : +32 4 366 41 22

RESUME: La réaction de Maillard est l'ensemble des interactions résultant de la réaction initiale entre un sucre réducteur et un groupement aminé. Cette réaction a une importance énorme dans la chimie des aliments. Elle est la responsable principale de la production des odeurs, des arômes et des pigments caractéristiques des aliments cuits. Elle peut aussi donner naissance à des composés cancérigènes et également réduire la valeur nutritionnelle des aliments en dégradant des acides aminés essentiels. *In vivo*, elle intervient dans les processus de dégradation du collagène. On peut subdiviser la réaction de Maillard en trois étapes principales. La première conduit à la formation réversible de glycosylamines qui se réarrangent les réarrangements d'Amadori ou de Heyns. La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns. Elle conduit, notamment, à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. La troisième étape correspond à la polymérisation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la deuxième étape. Elle produit des mélanoidines. La température, le temps de réaction, la teneur en eau ainsi que la concentration et la nature des précurseurs influencent la réaction de Maillard. Les applications industrielles de la réaction de Maillard sont multiples.

INTRODUCTION

Les saveurs sont produites dans la nature soit par l'action d'enzymes soit par des processus thermiques dus aux interactions entre différents précurseurs et à leurs produits de dégradation. L'interaction de sucres réducteurs et d'acides aminés et l'ensemble de leurs réactions successives est appelée brunissement non-enzymatique ou encore réaction de Maillard (Maillard, 1912). Cette réaction ou plutôt cet ensemble de réactions est considérée comme la plus importante dans la chimie des aliments (Shenoy, 1993). Elle a lieu lors du stockage des aliments ou plus fréquemment lors de leur traitement par des processus thermiques. En plus de son rôle prépondérant dans le développement des saveurs, il a aussi été démontré qu'elle est responsable de la formation de couleurs, d'anti-oxydants (Griffith et Johnson, 1957 ; Manzocco *et al.*, 2001) et d'agents cancérigènes (Nagao *et al.*, 1979). Elle peut aussi réduire de manière drastique la valeur nutritionnelle des aliments en diminuant la concentration et

donc la disponibilité des acides aminés essentiels (Kaanane et Labuza, 1989). L'apparition d'une couleur brune distincte et d'arômes associés à des aliments rôtis, grillés ou cuits au four est caractéristique de cette réaction avec pour conséquence le fait que des aliments présentant des goûts ou des arômes peu appétissants lorsqu'ils sont crus peuvent être transformés en produits désirables après avoir subi des traitements thermiques. C'est notamment le cas du pain, des graines de café et des fèves de cacao. Elle intervient également, *in vivo*, dans les processus de dégradation du collagène notamment. Enfin, elle contribue à la transformation des matières végétales et à la transformation de l'humus. La réaction de Maillard est initiée par la réaction entre la forme ouverte d'un sucre réducteur et un acide aminé. Elle aboutit à la formation d'une base de Schiff qui existe en équilibre avec un acide glycosylaminé (Hodge, 1953). Malgré le fait que la constante d'équilibre de cette réaction est défavorable à la formation de l'acide glycosylaminé,

ce dernier subit lentement un réarrangement pour produire un dérivé stable. La nature de ce dérivé

est variable. Il dépend du sucre réducteur de départ. Les aldoses suivent le réarrangement d'Amadori

pour produire des 1-amino-1-désoxy-2-cétoles, tandis que les cétoles subissent le réarrangement de Heyns et produisent des 2-amino-2-désoxyaldoses. Les deux réarrangements sont catalysés par les acides; le groupe acide des acides aminés four nit le catalyseur acide interne. Le résultat net est la transformation d'un aldose en cétole et *vice et versa*. L'étape initiale est assez bien comprise et documentée. Néanmoins, les mécanismes qui, des produits de réarrangement, aboutissent à la formation de flaveurs ou de pigments sont peu ou mal connus. Les produits de réarrangement ne sont pas, pour leur part, responsables des odeurs, ou encore de la couleur des matrices dont ils sont issus; mais leurs produits de dégradation ou les réactions successives de ces derniers peuvent interagir avec d'autres composants des aliments et former une large gamme de composés, notamment des hétérocycles, qui possèdent des caractéristiques de flaveur très puissantes et ce, même à de très faibles concentrations. Ils sont des éléments essentiels dans le développement des arômes d'aliments

cuits ou rôtis. Certains composés peuvent polymériser pour former les pigments bruns appelés mélanoidines qui sont caractéristiques des aliments cuits. La structure de ces composés est peu connue (Hofmann, 1998). Les produits « colorés » de la réaction de Maillard comprennent les mélanoidines, polymères de haut poids moléculaires et de plus petites chaînes (2 à 4 monomères) de bas poids moléculaires (Ames *et al.*, 1998).

La température, le temps de réaction, le pH, l'humidité, la concentration et la nature des précurseurs ainsi que la présence d'oxygène, de métaux et d'inhibiteurs influencent la réaction de Maillard (Ames, 1998). Les applications industrielles de la réaction de Maillard peuvent se retrouver dans au moins

trois situations en agroalimentaire : le développement des flaveurs dans des procédés traditionnels de

fabrication (fèves de cacao, graines de café, pain,...), l'utilisation délibérée de la réaction pour la production d'arômes artificiels et les efforts pour contrôler le brunissement indésirable dans les

aliments industriels.

CHIMIE DE LA RÉACTION DE MAILLARD

La réaction de Maillard se produit dans pratiquement tous les aliments et plus spécifiquement dans les aliments qui sont traités thermiquement. Elle met en oeuvre des composés contenant une fonction amine (acides aminés, protéines, peptides et même

l'ammoniaque) et des sucres réducteurs (glucose, ribose, fructose, xylose,...). On peut subdiviser la réaction de Maillard en trois étapes principales (figure 1). La première étape est bien documentée. Il s'agit de réactions carbonyles-amines conduisant à la production de 1-amino-1-désoxy-2cétose à partir d'un aldose à travers le réarrangement d'Amadori et à la formation de 2-amino-2-désoxy-aldose à partir d'une cétose *via* le réarrangement de Heyns. La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns. Elle conduit, notamment, à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. Cette étape est moins connue étant donné la complexité et le nombre de combinaisons possible entre intermédiaires. La troisième étape correspond à la polymérisation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la deuxième étape. Elle conduit à la production de pigments, les mélanoidines.

Etape 1

La première étape de la réaction de Maillard fait partie d'un large spectre de réactions appelées réactions carbonyles-amines. Ces réactions interviennent dans un certain nombre de processus enzymatiques et biologiques tels que la vision, le vieillissement et la détérioration des tissus. La réaction est initiée par la condensation entre un sucre réducteur dans sa forme ouverte et le groupe amine d'un acide aminé. Les réactions entre carbonyles et amines sont favorisées dans des conditions faiblement acides. Cette phase initiale étant autocatalysée par le groupement acide de l'acide aminé, la vitesse de formation des bases de Schiff est rapide. La phase suivante est, dans le cas des aldoses, le réarrangement d'Amadori (figure 2), et dans le cas des cétoses, le réarrangement de Heyns (figure 3). Les deux réarrangements sont catalysés par les acides. Il en résulte la formation de 1-amino-1-désoxy-2cétose ou de 2-amino-2-désoxy-aldose. La première étape de la réaction de Maillard produit globalement un aldose au départ d'une cétose et *vice et versa*. Les produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns sont des composés relativement stables qui, dans certains aliments comme le lait, et sous des conditions douces de chauffage, peuvent représenter l'étape ultime de la réaction de Maillard. Ces produits, bien que ne contribuant pas à la formation des pigments et des saveurs dans l'aliment, réduisent la disponibilité d'acides aminés essentiels.

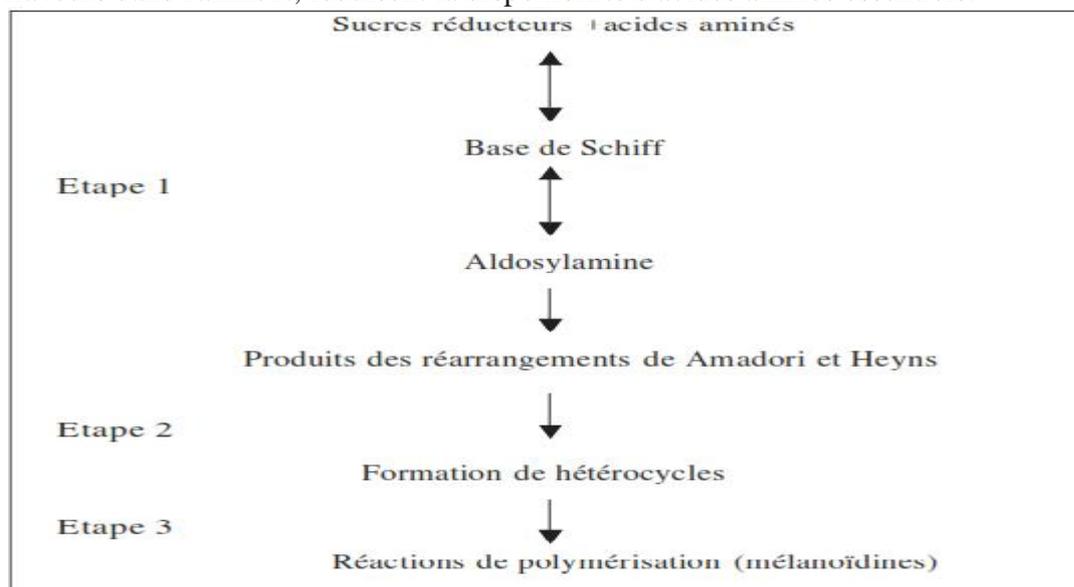


Figure 1. Principales étapes de la réaction de Maillard

Etape 2

Plusieurs mécanismes de formation ont été proposés pour la seconde étape de la réaction de Maillard. Certains chemins réactionnels commencent directement à partir des

composés d'Amadori et de Heyns, tandis que d'autres impliquent des composés dicarboxylés dérivant indirectement des produits de la réaction initiale.

Enolisation 1,2- et 2,3-

Une des caractéristiques les plus marquées des produits d'Amadori est leur tendance à former des énols. Leur formation peut se faire aussi bien entre les carbones 1 et 2 du sucre que entre les carbones 2 et 3 du même résidu. A Ph 7 et à des pH plus faibles, l'énolisation 1-2 est favorisée tandis qu'à un pH plus élevé, la dégradation des produits d'Amadori se fait principalement via l'énolisation 2-3 (Martins *et al.* , 2001). Dans les deux cas, une décomposition caractéristique est observée (Figure 4). Dans le premier cas, le groupe hydroxyle en c3 est éliminé. Une liaison double est ainsi créée entre c2 et c3, et favorise la rupture la liaison entre le sucre et le résidu acido-aminé pour former un composé appelé 3-désoxy-hexulose. Ce composé est relativement stable et a été identifié dans plusieurs aliments tels que la sauce de soja ou les fruits secs. La réaction se poursuit par déshydratations successives et par déplacement de la double liaison et donne notamment de l'hydroxyméthylfurfural.

Dans le second cas, un ènediol est formé entre c2 et c3. La double liaison facilite l'élimination du groupement résiduel acido-aminé et conduit à la formation de 1-désoxy-hexulose. Ce dernier se décompose lors d'étapes ultérieures pour donner du pyruvaldéhyde, de l'acétylfuran et essentiellement du 2,5-diméthyl-3,4-dihydroxy-furanone.

Dégradation de Strecker

La réaction de Strecker implique une désamination oxydative et une décarboxylation d'un acide α -aminé en présence d'un dicarboxyle (Machiels *et al.* , 2000). Elle aboutit à la formation d'un aldéhyde qui correspond à l'acide aminé de départ avec un carbone de moins et à une aminocétone. Les aldéhydes de Strecker sont des intermédiaires très importants intervenant dans la formation des mélanoïdines. La condensation de deux α -amino-cétones peut former des pyrazines, composés odorants que l'on retrouve dans un grand nombre de produits cuits tels que la viande rôtie et le café torréfié.

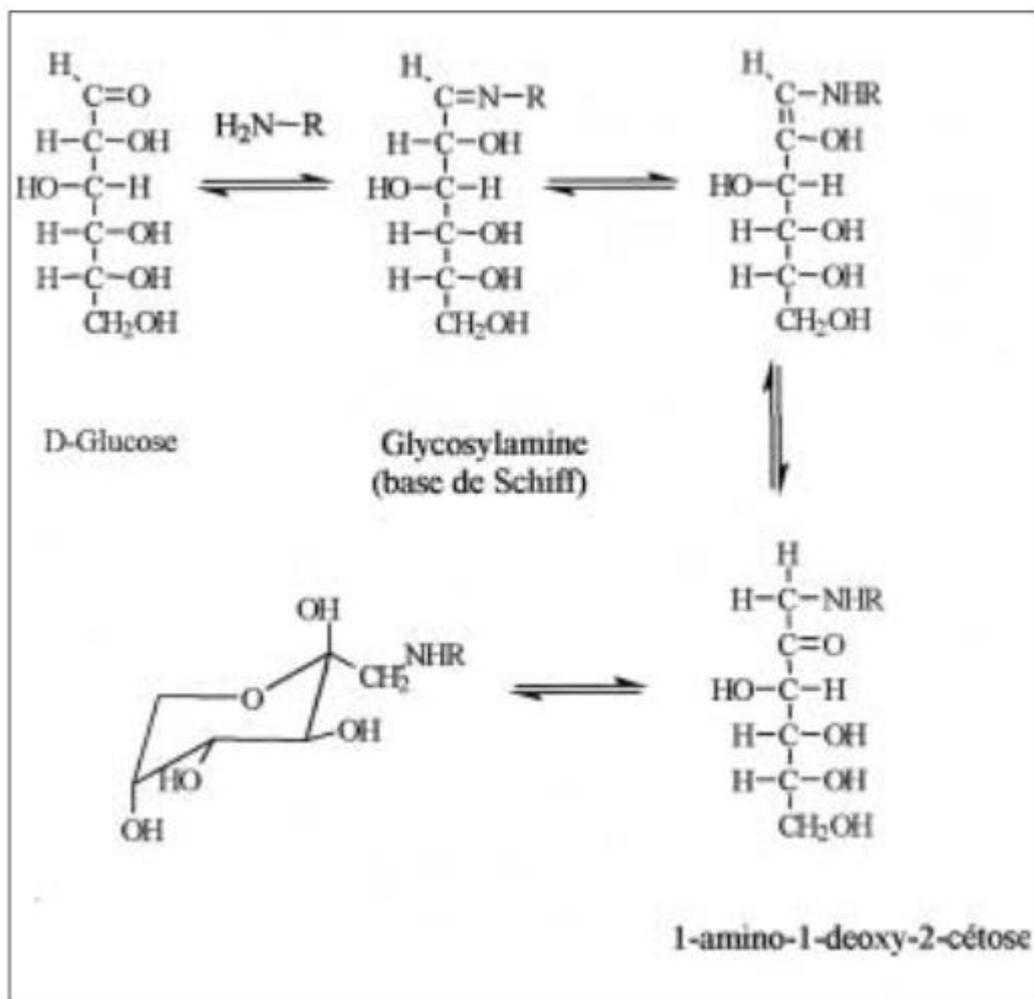
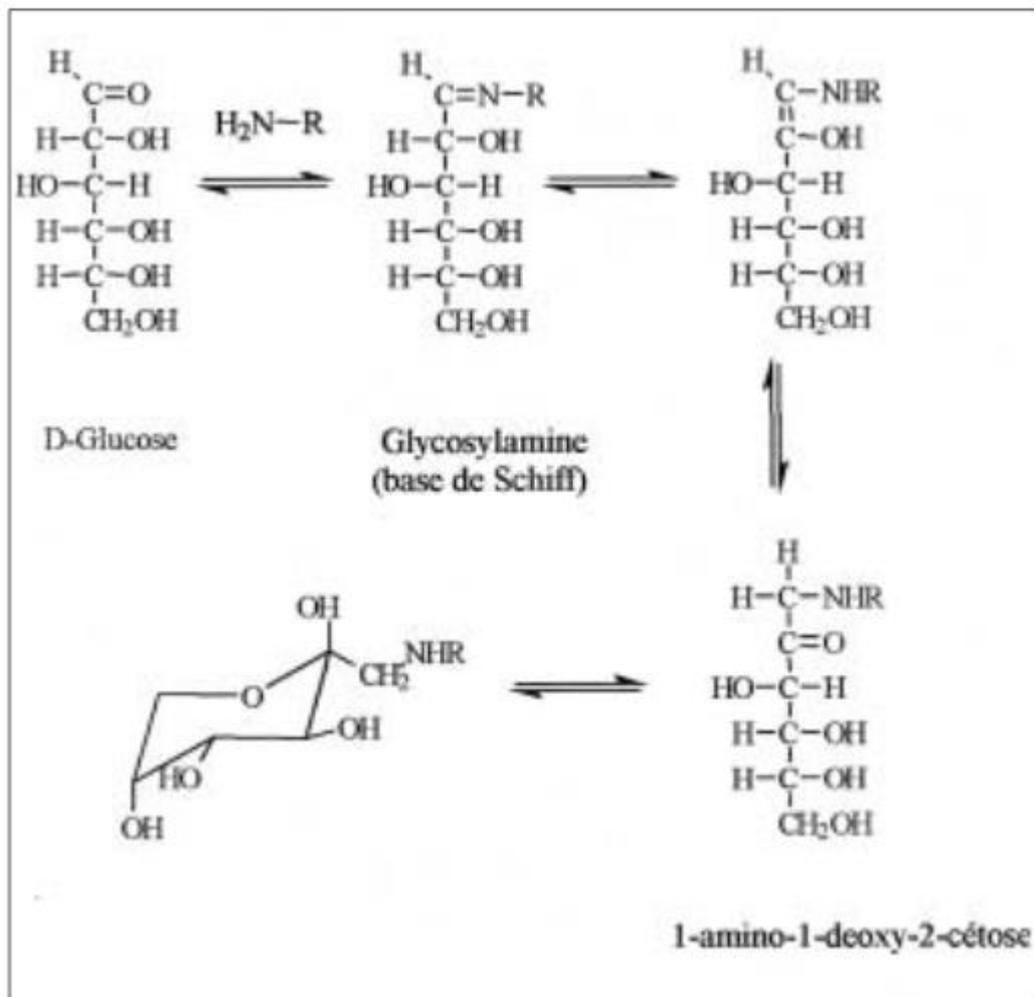


Figure 2. Mécanisme de formation des produits d'Amadori



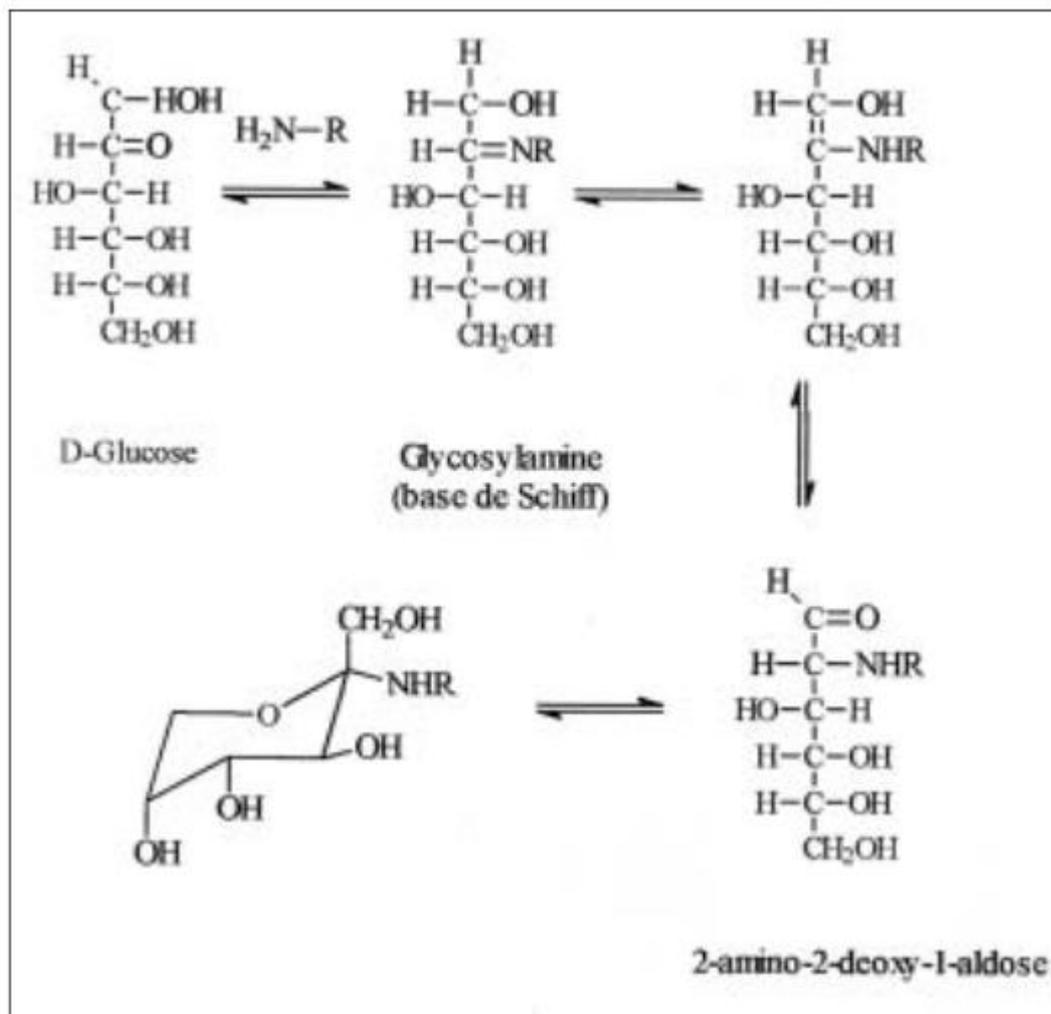


Figure 3. Mécanisme de formation des produits de Heyns

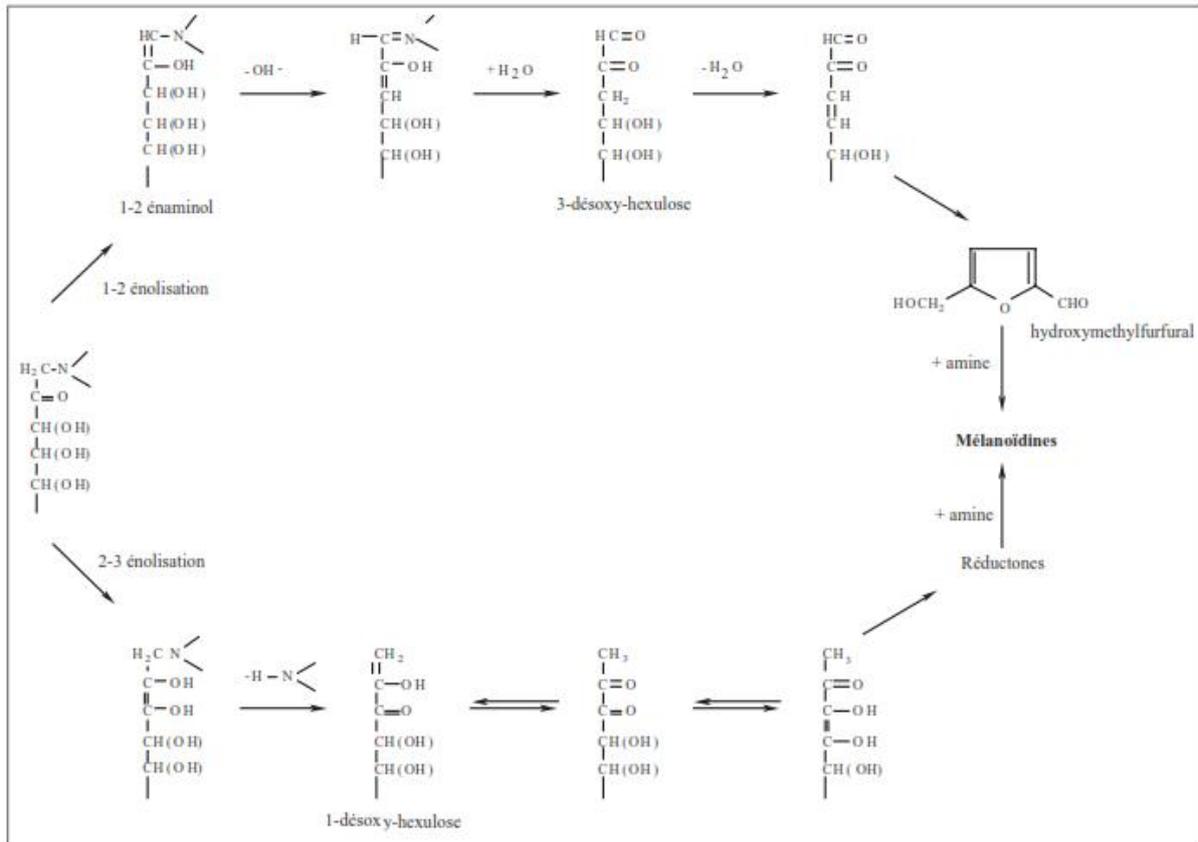


Figure 4. Enolisation 1-2 et 2-3 des composés de Amadori et de Heyns pour aboutir à la formation de mélanoïdines

Etape 3

Les mélanoïdines qui constituent les pigments bruns des aliments sont produites dans la troisième et dernière de la réaction de Maillard. Il s'agit de polymères bruns, de haut poids moléculaire qui contiennent des furanes et de l'azote et qui peuvent contenir des groupes carbonyle, carboxyle, amine, amide, pyrrole, indole, ester, anhydride, éther, méthyle et/ou hydroxyles (Ledl et Schleider, 1990 ; Tressl *et al.*, 1998). Leur formation est le résultat de la polymérisation de composés très réactifs produits au cours de la deuxième étape et spécialement des composés carbonylés insaturés et le furfural. La polymérisation de ce dernier en présence d'amines donne des pigments bruns insolubles dans l'eau. En plus de leur contribution à la couleur brune des aliments, ces réactions de polymérisation participent au durcissement des aliments cuits et stockés. Jusqu'à présent, la chimie de ces réactions est peu connue. D'un autre côté, des composés de bas poids moléculaires qui peuvent renfermer jusque quatre unités monomériques sont formés au cours de cette troisième étape. Leur importance n'a pas encore été élucidée ; ils pourraient être des précurseurs des mélanoïdines Ou encore des produits finaux de la réaction (Ames, 1988). La température et le temps de réaction, le pH et l'humidité du milieu, la présence de métaux, d'oxygène et d'inhibiteurs ainsi que la nature et la concentration des différents réactifs influencent la vitesse de la réaction de Maillard.

Applications de la réaction de Maillard

La réaction de Maillard a été utilisée depuis de très nombreuses années pour produire des aliments qui paraissent attractifs pour les consommateurs ; et ce aussi bien au niveau de l'apparence et que des saveurs. L'industrie agroalimentaire applique la réaction de Maillard à de nombreux processus de transformation des aliments de manière à fournir aux consommateurs les saveurs et les Couleurs qu'il désire. Pour ce faire, il est indispensable de pouvoir contrôler les réactions qui les forment. Selon les conditions employées, la réaction de Maillard peut conduire à la formation de couleurs ou à une décoloration ; elle peut favoriser la formation de saveurs agréables ou bien rances, la production de composés antioxydants ou de composés toxiques ou encore elle peut réduire la valeur nutritionnelle des aliments (Ames, 1998) et éventuellement conduire à la formation de substances cancérigènes (Nagao *et al.*, 1979).

Les propriétés antioxydantes des produits de la réaction de Maillard sont peu comprises jusqu'à présent. Elles peuvent être dues à la formation de structures de type phénols et/ou aux propriétés chélatantes des mélanoidines. Il n'est pas évident de savoir si les mélanoidines sont des agents cancérigènes ou anticancérigènes. Il semble que les propriétés anticancérigènes des mélanoidines peuvent être associées à leurs propriétés antioxydantes (Ames, 1988). Ledl et Schleicher (1990) rapportent l'hypothèse que des réactions impliquant des radicaux oxygène contribuent à piéger ces radicaux et les transforment en composés moins agressifs. La croissance des animaux nourris avec des protéines préalablement chauffées en présence de sucres peut être retardée. Plusieurs études ont mis en évidence la réduction de la valeur nutritionnelle des protéines du lait chauffées en présence de sucres. Une des conséquences est la nécessité d'un contrôle strict de la production de lait en poudre ou d'autres aliments pour bébés. La compréhension de la réaction de Maillard n'est donc pas seulement indispensable pour les procédés traditionnels de cuisine tels que rôtissage ou cuisson au four mais aussi pour le développement, par exemple, de nouvelles technologies utilisées pour la production d'aliments destinés aux fours à microondes.

Lors du développement de nouveaux produits, il est prépondérant de chercher à trouver le meilleur compromis Entre les effets favorables et défavorables de la réaction de Maillard. Il peut s'agir de minimiser les pertes Nutritionnelles en obtenant une saveur optimale lors du traitement thermique de céréales par exemple, ou encore de maximiser la production d'antioxydants en minimisant la production de saveurs et de couleur lors du traitement thermique du lait, etc.

Réaction de Maillard *in vivo*

Il vient d'être rappelé que la chimie de la réaction de Maillard ainsi que ses implications dans les aliments ont fait l'objet d'investigations depuis des décennies. Par contre, l'étude *in vivo* des relations entre cette réaction et certaines maladies ou le vieillissement a seulement été entreprise depuis peu (Friedman, 1996). L'hémoglobine et l'albumine peuvent subir des fructosylations qui se passent essentiellement sur le groupe amine des lysines faisant partie de la protéine. L'effet de ces fructosylations se marque au niveau du fonctionnement des protéines. C'est ainsi que les groupes aminés des lysines jouent un rôle important dans les interactions entre hormones, entre anticorps et antigènes, entre enzymes et inhibiteurs. Par exemple, l'hémoglobine des diabétiques présente un taux de fructosylation deux à trois fois plus élevé que chez les individus normaux. On a également remarqué que le cristallin accumulait avec l'âge des pigments fluorescents jaunes/bruns. Ces pigments peuvent jouer le rôle de lien entre protéines. Il a été suggéré que des produits du brunissement non-enzymatique pourraient être responsables du développement de ces pigments dans le cristallin (Yaylayan, 1992). La réaction de Maillard apparaît également

comme intervenant dans les processus de lente dégradation de molécules telles que le collagène. L'application des connaissances acquises dans le domaine de la chimie alimentaire aux études *in vivo* et *vice et versa* devrait conduire à des développements intéressants aussi bien en chimie des aliments qu'en médecine.

CONCLUSION

La réaction de Maillard est une série de réactions parallèles et consécutives dont la complexité a été illustrée. Il est dès lors très important de pouvoir contrôler l'entière de la réaction, depuis les précurseurs en passant par les procédés de transformation, les conditions de stockages et les produits finis. La réaction de Maillard intervient énormément dans notre vie quotidienne depuis que l'homme a appris à cuisiner. De plus, depuis quelques années, l'accent a été mis sur l'implication que la réaction de Maillard pouvait avoir sur la santé ou encore sur certains mécanismes biochimiques et géochimiques. A ce titre, c'est une réaction des plus intéressantes et utiles à étudier et à comprendre en chimie alimentaire et en médecine.

BIBLIOGRAPHIE

AMES J. M.

The Maillard browning reaction : an update. *Chem. Ind.*, 1988, **5**, 558-561.

AMES J. M.

of the Maillard reaction in the food industry. *Food Chem.*, 1998, **62**, 431-439.

AMES J.M., DEFAYE A.B., BAILEY R.G., BATES L.

Analysis of the non-volatile Maillard reaction products formed in an extrusion-cooked model food system. *Food Chem.*, 1998, **61**, 521-524.

FRIEDMAN M.

Food browning and its prevention : an overview. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 631-653.

GRIFFITH T., JOHNSON J.A.

Relation of the browning reaction to storage of sugar cookies. *Cereal Chem.*, 1957, **34**, 159-169.

HODGE J.E.

Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agric. Food Chem.*, 1953, **1**, 928-943.*

HOFMANN T.

Characterization of the most intense coloured compounds from Maillard reactions of pentoses by application of colour dilution analysis. *Carbohydr. Res.*, 1998, **313**, 203-213.

KAANANE A., LABUZA T.P.

The Maillard reaction in food. In : The Maillard reaction in aging, diabetes, and nutrition : proceedings of a NIH Conference on the Maillard reaction in Aging, Diabetes, and Nutrition, held in Bethesda, Maryland, September 22-23, 1988. A.R. Liss : New York, 1989, 301-327.

LEDL F., SCHLEIDER E.

New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body. *Angew. Chem.*, 1990, **29**, 565-594.

MACHIELS D., CLINQUART A., EPPE G., DOTREPPE O., DE PAUW E., ISTASSE

L. Caractéristiques et techniques d'analyse des odeurs de la viande cuite. *Ann. Méd. Vét.*, 2000, **144**, 279-287.

MAILLARD L.C.

Action des acides aminés sur les sucres : formation des mélanoïdines par voie méthodique. *C R Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1912, **154**, 66-68.

MANZOCCO L., CALLIGARIS S., MASTROCOLA D., NICOLI M.C., LERICI C.R.

Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 340-346.

MARTINS S.I.F.S., JONGEN W.M.F., VAN BOEKEL M.A.J.S.

A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 364-373.

NAGAO M., TAKAHASHI Y., YAMANAKA H., SUGIMURAT.

Mutagens in coffee and tea. *Mutat. Res.*, 1979, **68**, 101-106.

SHENOYV.R.

Maillard reaction and its applications. *J. Sci. Ind. Res.*, 1993, **52**, 684-689.

TRESSL R., WONDRAK G.T., GARBE L.A., KRÜGER R.P., REWICKI D.

Pentoses and hexoses as sources of new melanoidin like Maillard polymers. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 1765-1776.

YAYLAYAN V.A

Maillard reaction and formation of heterocyclic flavor compounds in food. In Yaylayan V.A. : Flavor Chemistry. McGill University Macdonald Campus : Montreal, 1992, 83-109.

Résumé

Dans les industries sucrerie, la présence des colorants est devenue de plus en plus préoccupante dont le mélange est composé de plusieurs composants rendant leur mesure et évaluation difficile. Ces colorants sont les produits de dégradation alcalines des hexoses, des mélanoidines et des caramels. Afin de produire un sucre extra-blanc, les teneurs de ces colorants doit être la plus faible possible. Pour cela, et dans le but de réduire des niveaux de couleur dans les cristaux du sucre, l'extraction de ces colorants est nécessaire. A l'échelle industrielle, l'adsorption est le procédé le plus utilisé en raison de son efficacité, son prix de revient et la disponibilité des adsorbants.

Dans notre étude nous nous sommes proposé de s'orienter vers l'étude du phénomène de la décoloration des sucres par les résines échangeuses d'ions.

Plusieurs techniques de caractérisation des produit sucrerie et des résines ont été utilisées pour mètre en évidence la présence des colorants et la modification texturales à savoir : IRTF et BET. L'efficacité et les fiabilités de ces résines ont été vérifiées dans la recherche des conditions optimales de la décoloration des sucres.

Mots clés : décoloration, mélanoidines, caramels, les Produits de dégradation alcalins des hexoses, résines Purolite A500PS.

Summary

In the industries sugar refinery, the presence of colorings agents became more and more worrisome whose mixture consists of several components returning their measure and difficult evaluation. These colorings agents are the products of degradation alkaline of the hexoses, melanoïdines and caramels. To produce an extra-white sugar, the contents of these colorings agents has to be the lowest (weakest) possible. For that purpose, and with the aim of reducing levels of color in the crystals of the sugar, the extraction of these coloring agents is necessary. In the industrial scale (ladder), the adsorption is the process the most used because of its efficiency, its cost price and the availability of adsorbents.

In our study we suggested turning to the study of the phenomenon of the discoloration of sugars by ion exchange resin.

Several techniques of characterization of produced sugar refinery and resins were used for meter in obvious fact the presence of coloring agents and the modification textural namely: IRTF and BET. The efficiency and the reliabilities of these resins were verified in the search (research) for the optimal conditions of the discoloration of sugars.

Keywords: discoloration, mélanoidines, caramels, the alkaline Products of degradation of hexoses, resins Purolite A500PS.