

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

ALOUTI Liza

ADRAR Sarah

Thème

**Valorisation de l'halloysite algérienne en vue de son
application dans la décoloration des huiles alimentaires**

Soutenu le 06/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M. ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de Bejaia	Examineur
M ^{me} . ZAIDI Lynda	MCB	Université de Bejaia	Présidente
M ^{me} . DEHOUCHE Nadjet	MCA	Université de Bejaia	Encadrante
M. SAHNOUNE Mohamed	MCB	Université de Bouira	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous remercions Dieu tout puissant de la volonté et la foi dont ils nous gratifié.

Nos vifs remerciements s'adressent à notre encadrante Mme DEHOUCHE Nadjet, pour ses conseils, ses encouragements ainsi que sa bienveillance.

Nous tenons aussi à témoigner notre gratitude à notre Co-Encadrant M. SAHNOUNE Mohamed, pour ses orientations, ses conseils et remarques qui nous ont été d'un grand profit et pour son accompagnement tout au long de cette période.

Nous adressons un grand merci aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer notre travail de recherche.

On tient à remercier très chaleureusement M^{me} MEZITI Chafika pour son aide précieuse ainsi que le temps qu'elle nous a accordé, et surtout sa grande générosité. Sans oublier sa participation au cheminement de ce mémoire.

Nos vifs remerciements aux cadres et travailleurs du complexe CEVITAL pour nous avoir accueillis au sein de leur société, pour l'expérience enrichissante qu'ils nous ont fait vivre. Nous sommes reconnaissantes à M. MEBARKI Nadhir et au directeur du laboratoire direction recherche et développement de CEVITAL ainsi que M. KHELLAF Aliane pour toute l'aide qu'ils nous ont apportées.

Nous tenons également à remercier le personnel du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés pour leurs concours à la réalisation de cette étude ainsi que le personnel du plateau technique d'analyses physicochimiques du CRAPC de Bejaia.

Nous remercions tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À la source de tendresse et d'amour ma mère, qui m'a entourée avec tant d'amour et d'affection et qui m'a toujours soutenu durant ses années d'études.

À la source de courage mon père, qui a tout sacrifié pour que j'atteigne ce niveau.

À mes chères sœurs qui ne m'ont jamais quitté, que ce travail soit pour vous un exemple à suivre et vous incite à mieux faire

Que dieu les protèges et leurs offre de la chance et le bonheur dans leurs vie. À mon petit et unique frère qui ne cesse de m'encourager

À mes grands-mères et grands-pères, mes oncles et mes tantes. Que dieu leurs donne une joyeuse vie à tous mes cousines et cousins et mes amis Widad, Soulaf, Rafik merci pour tout leur amour et leurs encouragements

Sans oublier ma camarade Liza pour son soutien moral, sa patience, et sa compréhension tout au long de ce mémoire.

Sarah.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À ma très chère mère Nadia, quoi que je fasse ou je dise, Je ne saurai point te remercier comme il se doit, Ton affection Me couvre, Ta bienveillance me guide et Ta présence A mes coté a toujours été ma source de force

À mon précieux père Farid à qui je dois ma vie, ma réussite et tout mon respect

À ma chère sœur Rosa et son mari Ahcene qui n'ont pas cessé de m'encourager et soutenir

Que dieu les protèges et leurs donne la chance et le bonheur dans leur vie A ma sœur Lidya qui m'a accompagner et m'a soutenue tout au long de mon projet Et mon adorable petite sœur Lea qui sais toujours comment Procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

À mon grand et unique frère Yanis qui ne cesse de m'encourager A la mémoire de mon cher-grand père Mohand, puisse dieu le tout puissant l'avoir en sa sainte miséricorde

À mes grands-mères Louisa et Zouina et grand père Rabeh, mes oncles et mes tantes. Que dieu leurs donne une joyeuse vie A tous mes cousins et cousine et mes amies Widad, Soulaf, Rafik merci pour tout leur amour et leurs encouragements

Sans oublier ma camarade Sarah pour son soutien moral, sa patience, et sa compréhension tout au long de ce projet.

Liza.

Sommaire

Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I: Synthèse bibliographique</u>	
I.1. Argiles	3
I.1.1. Structure.....	3
I.1.2. Classification.....	5
I.1.3. Propriétés	5
a. Capacité d'échange cationique (CEC).....	5
b. Surface spécifique	6
c. Phénomène de gonflement.....	6
I.1.4. Halloysite	7
I.1.4.1. Structure et morphologie.....	7
I.1.4.2. Propriétés et applications	8
I.2. Utilisation des argiles dans la décoloration des huiles alimentaires.....	9
I.2.1. L'huile de soja.....	9
I.2.1.1. Définition	9
I.2.1.2. Composition	10
I.2.2. Etapes de décoloration des huiles alimentaires.....	10
a. Décoloration continue.....	11
b. Décoloration discontinue.....	11
I.2.3. Agents décolorants.....	11
I.2.3.1. Terres décolorantes activées naturellement	11
I.2.3.2. Terres décolorantes activées artificiellement.....	11
I.2.3.3. Charbons actifs.....	11
I.2.4. Technologie de la décoloration des huiles alimentaires	12
I.2.5. Facteurs influençant l'étape de la décoloration	12

I.2.6. Modes d'action des terres décolorantes	13
I.3. Terres décolorantes usées (TDU)	13
I.3.1. Problèmes environnementaux issus des rejets des terres décolorantes usagées	13
I.3.2. Régénération des terres décolorantes usées	14
I.3.3. Quelques travaux relatifs à la régénération de la terre décolorante usée	14
I.4. Activation des argiles.....	15
I.4.1. Purification.....	15
I.4.2. Activation.....	16
I.4.2.1. Activation thermique (physique).....	16
I.4.2.2. Activation chimique	16
I.5. Phénomène d'adsorption.....	16
I.5.1. Définition	16
I.5.2. Types d'adsorption.....	17
a. Adsorption physique (physisorption)	17
b. Adsorption chimique (chimisorption)	17
I.5.3. Mécanisme d'adsorption.....	18
I.5.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption	19
I.5.5. Isothermes d'adsorption.....	20
<u>Chapitre II: Matériel et méthodes</u>	
II.1. Matériaux.....	22
II.1.1. Argile brute.....	22
II.1.2. Terre décolorante	22
II.1.3. Huile	23
II.2. Réactifs	23
II.3. Préparation et caractérisation des matériaux adsorbants	24
II.3.1. Préparation de l'halloysite	24
II.3.1.1. Préparation mécanique.....	24

II.3.1.2. Purification	24
II.3.1.3. Activation.....	25
II.3.2. Régénération de la terre décolorante usée	25
II.3.2.1. Traitement thermique (Calcination).....	26
II.3.2.2. Traitement chimique (Activation)	26
II.3.3. Caractérisation des matériaux adsorbants.....	26
II.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	27
II.3.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	27
II.3.3.3. Analyses physico-chimiques.....	27
II.3.3.3.1. Détermination du taux d'humidité	27
II.3.3.3.2. Détermination de la perte au feu.....	27
II.3.3.3.3. Détermination de l'acidité en H ₂ SO ₄	28
II.3.3.3.4. pH (10% suspension).....	28
II.4. Procédé de décoloration de l'huile de soja.....	28
II.4.1. Protocole de décoloration	29
II.4.2. Mesure de l'efficacité de la décoloration	30
<u>Chapitre III : Résultats et discussion</u>	
III.1. Caractérisation des matériaux	31
III.1.1. Analyse de la structure par DRX.....	31
III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	35
III.1.3. Analyses physicochimiques	40
III.1.3.1. Taux d'humidité	40
III.1.3.2. Perte au feu	41
III.1.3.3. Acidité en H ₂ SO ₄	42
III.1.3.4. pH	43
III.2. Résultats de la décoloration.....	43
Conclusion générale	45

Références bibliographiques 47

Listes des figures

Figure I.1 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches.	4
Figure I.2: Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux (a) sans cations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires	4
Figure I.3: Représentation schématiques de la structure des trois types de feuillets	5
Figure I.4: Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux	6
Figure I.5: Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable.	6
Figure I.6 : Structure schématique de l'halloysite.	7
Figure I.7: Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.....	19
Figure I.8: Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide.....	21
Figure II.1 : Illustration du traitement mécanique d'halloysite.	24
Figure II.2: Cycle de température de chauffage au four de la TDU.	26
Figure II.3: Dispositif de décoloration.....	29
Figure III.1 : Diffractogramme DRX de l'halloysite brute.	31
Figure III.2 : Diffractogramme DRX de l'halloysite purifiée.	32
Figure III.3: Diffractogramme DRX de l'halloysite activée.	33
Figure III.4 : Diffractogramme DRX de l'halloysite purifiée activée (0.5N).	33
Figure III.5 : Diffratogramme DRX de l'halloysite purifiée activée (3N).	34
Figure III.6 : Diffratogramme DRX de la terre décolorante vierge, la terre décolorante usée calcinée et de la terre décolorante régénérée.....	34
Figure III.7 : Spectre IRTF de l'halloysite brute.....	35
Figure III.8: Spectre IRTF de l'halloysite purifiée.....	36
Figure III.9 : Spectre IRTF de l'halloysite activée.....	37
Figure III.10 : Spectre IRTF de l'halloysite purifiée activée (0,5N).....	37
Figure III.11 : Spectre IRFT de l'halloysite purifiée activée (3N).....	38
Figure III.12: Spectre IRTF de la terre décolorante vierge.	38
Figure III.13 : Spectre IRTF de la terre décolorante calcinée.	39
Figure III.14 : Spectre IRTF de la terre décolorante régénérée.....	40

Liste des tableaux

Tableau I.1: Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	17
Tableau I.2: Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	19
Tableau II.1: Composition chimique de l'halloysite utilisée.....	22
Tableau II.2: Principales caractéristiques d'halloysite utilisée.	22
Tableau II.3: Composition chimique de la TV.....	23
Tableau II.4: Caractéristiques physico-chimiques de la TV.	23
Tableau II.5: Les réactifs.....	24
Tableau III.1 : Résultats de taux d'humidité des adsorbants.....	40
Tableau III.2: Résultats de perte au feu.....	41
Tableau III.3: Résultats d'acidité en H ₂ SO ₄	42
Tableau III.4: Résultats du pH	43
Tableau III.5: Résultats de la teneur en chlorophylle.....	44

Liste des Abréviations

ATG : analyse thermogravimétrique.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

CCL4 : tétrachlorure de carbone.

CEC : capacité d'échange cationique.

DRX : diffraction des Rayons X.

HA : halloysite activée (3N)

HB : halloysite brute.

HP : halloysite purifié.

HPA (0, 5N): halloysite purifiée activée à 0,5N.

HPA (3N) : halloysite purifiée activée à 3N.

IRTF : infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB : microscopie Electronique à Balayage.

PE : perte au feu.

TDU : terre décolorante usée.

TC : terre décolorantes usée calciné.

TR : terre décolorante régénéré.

TV : terre décolorante vierge.

Introduction générale

Introduction générale

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans notre alimentation, elles assurent des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur en cuisson (exemple des huiles de friture), elles assurent aussi une fonction nutritionnelle qui contribue à l'apport d'énergie. Dans le but de les améliorer et de les produire avec une haute qualité (une saveur douce, une couleur appréciable), ces huiles sont soumises à différentes opérations (dégommage, neutralisation, décoloration et la désodorisation) qui font partie du procédé de raffinage.

L'étape de la décoloration des huiles alimentaires est basée sur l'adsorption des pigments colorés sur un support solide (matériaux adsorbants), dont les plus utilisés sont les terres décolorantes (terres naturelles, les terres activées et à un degré moindre les charbons actifs. Ces terres permettent d'éliminer efficacement les pigments colorés où on cite la chlorophylle ainsi que la caroténoïde et d'autres résidus tels que les traces de savons ...etc. Après usage de ces terres dans la décoloration elles perdent de leurs propriétés d'adsorption et deviennent un déchet appelé terres décolorantes usées.

Généralement, les terres décolorantes utilisées dans le domaine de la décoloration des huiles sont importées, ce qui les rend coûteuses, pour cette raison nous avons essayé de valoriser une argile (halloysite) locale du nord-est de l'Algérie et afin de comparer son efficacité on a étudié une terre décolorante commerciale ainsi qu'une terre décolorante régénérée qu'on a régénérée nous-mêmes.

Notre travail est scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique où on va réunir des généralités sur les argiles et leurs utilisations dans le procédé de décoloration, la régénération d'une terre décolorante usée et sa réutilisation, comme il portera sur l'activation des argiles, pour finir avec une partie décrivant le phénomène d'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et réactifs utilisés, où nous allons décrire les différents protocoles expérimentaux suivis par l'activation de l'halloysite et la régénération d'une terre décolorante usée. Nous finirons par présenter diverses techniques

utilisées pour caractériser les matériaux adsorbants sans omettre le protocole de décoloration de l'huile de soja.

Le troisième chapitre comporte la discussion des différents résultats obtenus que ce soit pour la caractérisation des matériaux adsorbants ou ceux liés à la décoloration de l'huile de soja par les différents matériaux.

Enfin nous terminons notre travail par une conclusion générale résumant l'ensemble des données expérimentales obtenues et quelques perspectives.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique où nous présenterons des généralités sur les argiles et leur utilisation dans la décoloration des huiles, la régénération des terres décolorantes usées et leurs réutilisations. Ce chapitre portera également sur l'activation des argiles, pour finir par une partie sur le phénomène d'adsorption.

I.1. Argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus (entités, particules) cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux. Ces particules sont responsables de ses propriétés tels que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Les argiles présentent une surface de contact très importante et une forte réactivité physico-chimique du fait de ses caractéristiques physico-chimiques : particules élémentaires de très petite taille, structure pailleuse et présence de charge négative sur les feuillets. Les argiles les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, vermiculite et les chlorites. [1]

I.1.1. Structure

Les argiles se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plupart des cas, d'où leur appellation phyllosilicates ou silicates lamellaires voir silicates en feuillets. Elles sont des composés à structure cristalline qui sont formés à partir d'une superposition de plusieurs couches élémentaire : les couches tétraédriques et les couches octaédriques.

- Les couches tétraédriques sont constituées par l'arrangement dans un plan de SiO_4^{4-} dont l'atome de Si occupe le centre de chaque tétraèdre.
- Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres centrés sur des atomes d'Al ou sur des atomes de Mg (figure I.1). Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} , la structure est dénommée dioctaédrique. Quand

la totalité des cavités octaédriques est occupée par l'aluminium, la structure s'appelle trioctaédrique. [2]

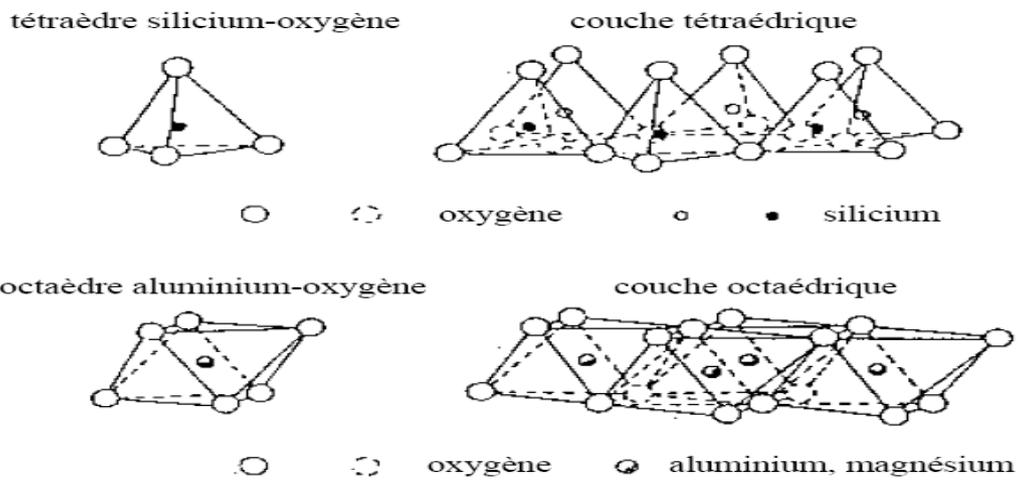


Figure I.1 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches. [3]

La juxtaposition de couches tétraédriques et octaédriques formera le feuillet et leur nombre déterminera son épaisseur. Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace vide appelé espace interfoliaire qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. L'ensemble feuillet élémentaire - espace interfoliaire constitue l'unité structurale, dont l'épaisseur représente une caractéristique fondamentale des minéraux argileux appelée distance interfoliaire ou distance basale « d » (figure I.2).

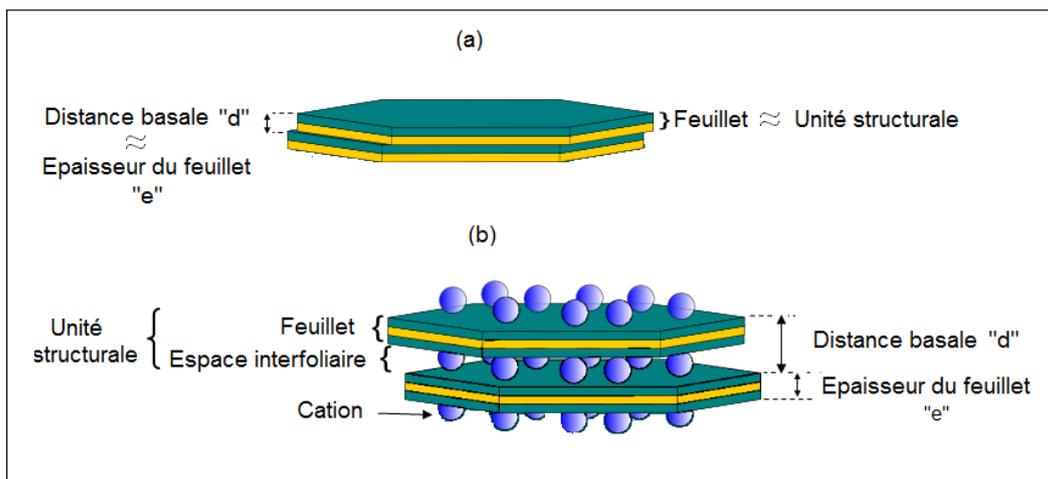


Figure I.2: Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux (a) sans cations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires. [3]

I.1.2. Classification

La classification des argiles se fait en fonction de la composition du feuillet élémentaire. Les couches tétraédriques et octaédriques peuvent s'associer de trois manières pour former un feuillet (figure I.3) :

- Dans les minéraux de type 1 :1 ou T-O (kaolinite, halloysite), le feuillet est composé d'une couche tétraédrique superposée à une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7 Å.
- Pour les minéraux de type 2 :1 (smectite, vermiculite, illite), le feuillet est composé d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (T-O-T), son épaisseur est d'environ 10 Å.
- Pour les minéraux de type 2 :1 :1 ou T-O-T-O (chlorite), le feuillet comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2 :1, une couche octaédrique insérée dans l'espace interfoliaire, son épaisseur est environ 14 Å. [4]

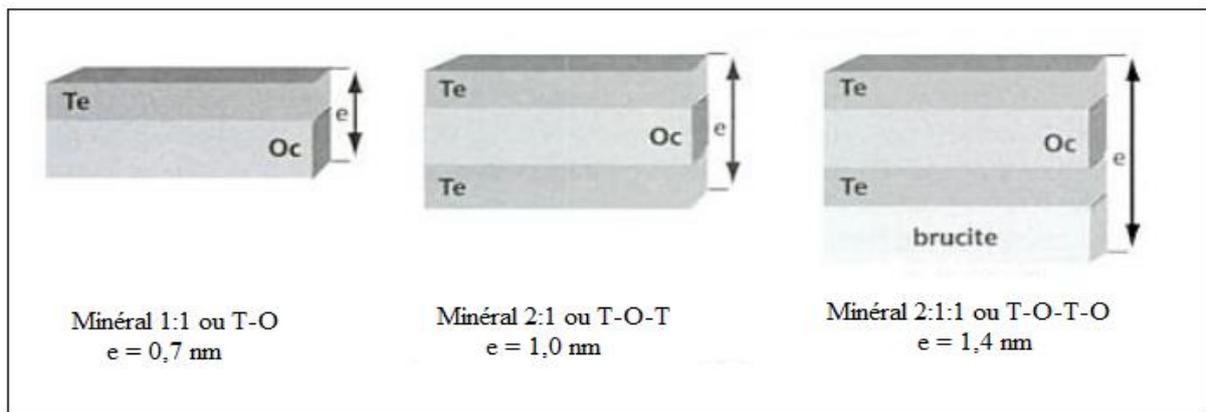


Figure I.3: Représentation schématisques de la structure des trois types de feuillets. [5]

I.1.3. Propriétés

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont :

a. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de cation qu'il est possible de substituer aux actions échangeables pour compenser la charge négative de 100 g du matériau argileux. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour cent grammes (meq/100g). [6]

b. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique, ou aire massique, correspond à la surface totale par unité de masse du solide accessible aux atomes et aux molécules. Dans le cas des argiles, la surface totale comprend deux types de surfaces, l'une externe correspondant à la somme des surfaces basales et latérales du matériau, et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. En revanche, en absence de gonflement interfoliaire la surface totale est uniquement égale à la surface externe du matériau (figure I.4). [7]

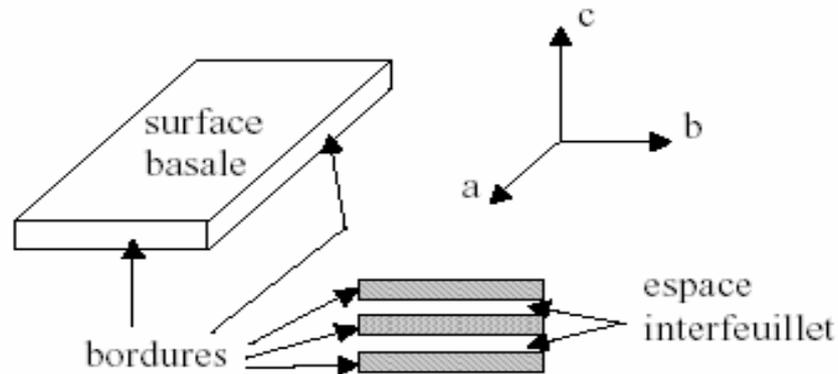


Figure I.4: Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux. [8]

c. Phénomène de gonflement

L'espace interfoliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. Dans le cas des montmorillonites par exemple, les forces d'attractions électrostatiques entre les feuillets (force de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces interfoliaires, l'intercalation de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets.[9]

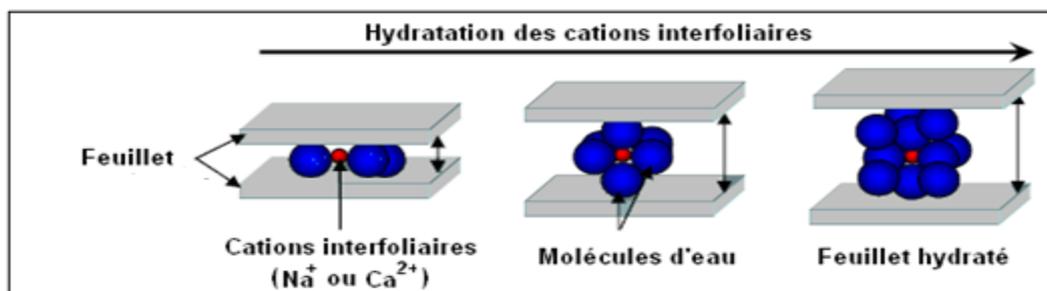


Figure I.5: Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable. [10]

I.1.4. Halloysite

L'halloysite a été pour la première fois décrite par Berthier en 1826 comme étant une argile minérale dioctaédrique de type 1:1 de la famille des kaolinites. La dénomination halloysite vient du baron belge et géologue Omalius d'Halloy (1707-1789), qui l'a trouvé dans les dépôts de zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physique et chimique impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre, on dit alors qu'elles sont de nature hydrothermale. Aussi peuvent être de nature sédimentaire résultant du dépôt fosses de sable. [11]

I.1.4.1. Structure et morphologie

La structure chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, la dickite ou encore la nacrite, la différence étant la présence d'une couche d'eau entre ses feuillets. Sa formule empirique est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et ses principaux éléments chimiques constitutifs sont l'aluminium (20,90%), le silicium (21,76%) et l'hydrogène (1,56%). Le minéral se présente sous deux formes : une forme hydratée, où la distance interbasale est de 1 nm et une forme déshydratée (métahalloysite) avec un espacement de 0,7 nm (qui correspond à celui de la kaolinite). Du fait de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite (10 Å) se déshydrate irréversiblement pour donner la métahalloysite (7 Å). [12]

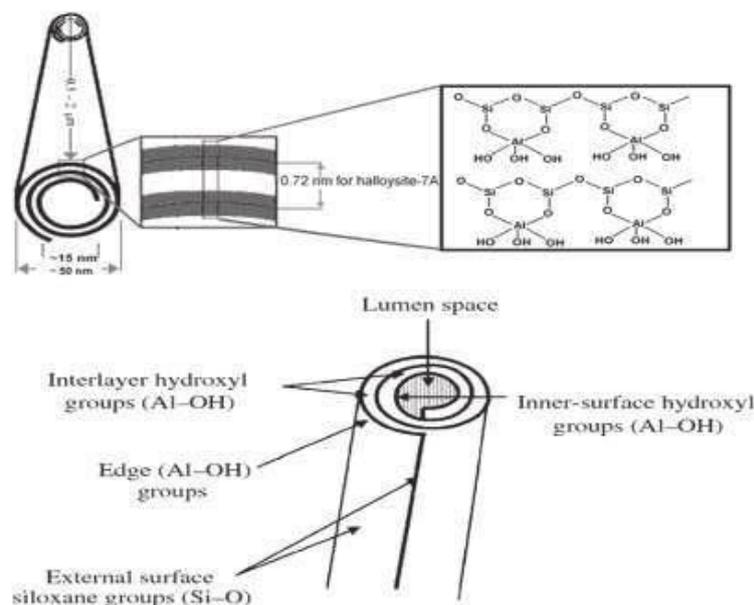


Figure I.6 : Structure schématique de l'halloysite. [13]

La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraîne une réduction des interactions électrostatiques entre deux feuillets adjacents permettant leur enroulement en tube, cet enroulement vient corriger un défaut dans la structure de l'halloysite, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique. [14]

Ce matériau se présente sous trois formes différentes : sphères, plaques et cylindres. Cette variation de forme est due à la structure cristalline, la composition chimique et l'effet de la déshydratation. [11]

L'halloysite pure est de couleur blanche, néanmoins dans certains cas l'halloysite est colorée en gris, jaune... etc. [15]. Elle contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes qui se situent entre les couches à l'intérieur des nanotubes et les externes qui se situent à la surface des nanotubes. En raison de cette structure multicouche, une majorité des groupes hydroxyles sont des groupes internes et seule une faible proportion sont situés à la surface. [16]

I.1.4.2. Propriétés et applications

Les différentes caractéristiques de l'halloysite, notamment sa forme tubulaire unique, son facteur de forme élevé (longueur/diamètre), sa faible concentration en groupements hydroxyles à la surface, sa non-toxicité et son abondance, lui confère des propriétés physico-chimiques intéressantes, parmi lesquelles on citera : [14]

- Biocompatibilité ;
- Surface spécifique de l'ordre de 50-60 m²/g
- Facteur de forme important de l'ordre de 10-50 ;
- Grande porosité avec un volume poreux global de 1,25 ml/g en moyenne ;
- Faible charge de surface et une surface chargée négativement (pour des pH en-dessous de 8,5).

Ces diverses propriétés lui offrent un large domaine d'application :

- Domaine biomédical : l'halloysite est utilisée dans des systèmes de délivrance contrôlée de médicament, des pansements intelligents et aussi comme marqueurs de cellules cancéreuses ;
- Adsorption de teintures et de métaux lourds ;

- Nanocomposites polymère : utilisée sous forme de nanocharges dans des matrices polymères, l'halloysite améliore de nombreuses propriétés du module de Young à la stabilité thermique en passant par la réaction au feu.

I.2. Utilisation des argiles dans la décoloration des huiles alimentaires

Les huiles alimentaires, d'origine végétale, sont extraites à partir des plantes oléagineuses soit à partir de leurs graines comme le colza, le soja et le tournesol ou bien à partir de leurs fruits comme la palme et l'olive. Les techniques d'extraction utilisées provoquent une destruction partielle des cellules oléifères. Ainsi des constituants cellulaires liposolubles sont entraînés dans les triglycérides. Parmi ces constituants on rencontre les phospholipides, les phosphatides, les stérols, les alcools gras, les pigments colorés, les cires, les hydrocarbures, etc. Si certains d'entre eux possèdent des propriétés nutritives comme les vitamines ou les stérols, d'autres au contraire ont un effet négatif sur la qualité et la conservation des huiles telle que les pigments colorés (chlorophylle, carotène...etc.). Ces composés néfastes peuvent donner un mauvais goût, un aspect indésirable, une mauvaise odeur et perturbent les propriétés fonctionnelles de l'huile. L'huile brute ainsi obtenue est soumise à des étapes de raffinage afin d'obtenir un produit à valeur ajoutée améliorée. [17] Elles sont en nombres de quatre étapes principales qui présentent chacune ses objectifs : [18] la démulagination, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation.

I.2.1. Huile de soja

I.2.1.1. Définition

L'huile de soja est fluide et d'une couleur jaune plus au moins foncé suivant la nature des graines et procédés d'extraction, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acides gras essentiels alpha-linoléiques. Elle est recommandée pour les assaisonnements. [19]

Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales, sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent pas la tolérer.

I.2.1.2. Composition

La principale différence entre l'huile de soja et les autres huiles végétales se situe au niveau de la forme d'insaturation et de la présence d'acide linoléique (C18 :3) en quantité appréciable, cet acide gras étant très sensible à l'oxydation, il conviendrait d'éviter au maximum le contact de l'huile avec l'oxygène de l'air. [19]

Les triglycérides constituent plus de 95% des composés lipidiques de l'huile de soja, les autres composés sont les phospholipides et les diacylglycérols ;

L'huile de soja est une huile polyinsaturée à environ 58% et la teneur en acides gras saturés est de 15%. La matière huileuse contient des acides linoléiques et alpha linoléique, des acides oléiques, des acides palmitiques avec des acides gras saturés. Ces acides gras sont très sensibles à l'oxydation qui mène à la dégradation organoleptique et fonctionnelle de l'huile affectant directement sa qualité.

I.2.2. Etapes de décoloration des huiles alimentaires

La décoloration est une étape essentielle du raffinage des huiles alimentaires qui succède à l'étape de la neutralisation car elle contribue à améliorer l'aspect, l'odeur, le goût et la stabilité des produits finis. Au cours de ce traitement, les substances indésirables encore présentes dans l'huile (démucilaginée et neutralisée) sont éliminées par adsorption. Ces substances malgré leur faible concentration dans l'huile, dégradent sa qualité organoleptique par l'altération de son goût et de sa saveur et affectent aussi sa valeur marchande en lui donnant une couleur déplaisante pour le consommateur. Cette couleur de l'huile provient des pigments de chlorophylle- α et de β -carotène et de leurs dérivés. Après ces traitements, des résidus de savons, d'acides gras libres, de phosphatides et des traces de métaux peuvent également rester dans l'huile. Le rôle de l'étape de décoloration est de débarrasser l'huile de ses impuretés et de lui rendre sa brillance et sa limpidité. Pour ce faire, les raffineries d'huiles alimentaires font appel à des terres décolorantes et à un degré moindre des charbons actifs qui sont des matériaux à grand pouvoir d'adsorption. [3] Les terres décolorantes sont préférées pour leur faible coût d'achat et leur grand pouvoir d'adsorption vis-à-vis des composants cationiques ou de nature polaire. On distingue deux types de décoloration : la décoloration discontinue et la décoloration continue. [20]

a. Décoloration continue

Dans ce cas, la décoloration se fait grâce à une terre décolorante qui est ajoutée en continue à l'huile. La terre décolorante usée et l'huile sont ensuite séparées par filtration après un certain temps.

b. Décoloration discontinue

La décoloration discontinue est effectuée dans un ou plusieurs récipients équipés d'une terre décolorante ajoutée à l'huile à une certaine température. La suspension est agitée pendant 15-30 minutes puis filtrée afin de faire la séparation liquide – solide.

I.2.3. Agents décolorants

Les agents décolorants les plus utilisés sont les terres décolorantes et à un degré moindre les charbons actifs. Le terme terre décolorante est utilisé pour désigner des argiles qui, dans leur état naturel ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles. On distingue deux types : les terres décolorantes activées naturellement et les terres décolorantes activées artificiellement.

I.2.3.1. Terres décolorantes activées naturellement

Les terres décolorantes activées naturellement appartiennent généralement à la famille des sépiolites ou palygorskites. Elles sont employées directement pour la décoloration sans subir aucun traitement d'activation, car elles possèdent un pouvoir décolorant naturel. Avant utilisation, elles sont séchées et finement broyées pour accroître leur surface de contact. Ces terres décolorantes ne sont pas activables et leur emploi est limité aux huiles très faciles à décolorer. [21]

I.2.3.2. Terres décolorantes activées artificiellement

Les terres décolorantes activées artificiellement sont généralement des bentonites qui possèdent un faible pouvoir décolorant à l'état naturel. Leur activation permet de transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir d'adsorption. [21]

I.2.3.3. Charbons actifs

Les charbons actifs sont des adsorbants carbonés doués de propriétés adsorbants particulières en raison de leur grande porosité. Ils renferment environ 95 à 98 % de carbone et ils sont caractérisés par leur grande surface spécifique pouvant atteindre 600 à 1000 m²/g. [21]

I.2.4. Technologie de la décoloration des huiles alimentaires

L'opération est généralement effectuée sur la matière séchée. L'huile prétraitée (séchée) est chauffée à une température 80-120°C sous vide (30-60 mbar), elle est ensuite mélangée dans le réacteur avec la terre décolorante et d'autres produits de traitement (si nécessaire). Le temps de contact doit rester limité afin d'éviter les risques de réversion ultérieure de couleur, elle est de l'ordre de 15 à 30 minutes. Elle dépend notablement de l'agitation ou de tout dispositif de contact. Le mélange huile-terre décolorante est filtré, puis après refroidissement, l'huile est transférée pour un stockage intermédiaire.

I.2.5. Facteurs influençant l'étape de la décoloration

Les principaux facteurs qui peuvent influencer sur le rendement de la décoloration sont : [20]

- a. Activation de l'argile : consiste à transformer les silicates en silice colloïdale par activation acide. Ce traitement permet d'augmenter la surface spécifique du matériau ainsi que sa capacité d'adsorption;
- b. **Taux de la terre décoloration** : il dépend notamment de la nature de l'huile à traiter. Il est primordiale de déterminer le rapport terre décolorante / huile optimal afin d'avoir un bon rendement ;
- c. **Surface spécifique** : elle a une grande importance car elle influe sur le rendement de la décoloration, étant donné que la quantité adsorbée est proportionnelle à cette surface ;
- d. **Agitation** : une agitation efficace favorise le contact terre décolorante / huile et permet de limiter le temps de réaction ;
- e. **Temps de contact** : généralement un temps de 15 à 20 min est suffisant pour une bonne décoloration, la prolongation de la durée de contact peut conduire à la formation de composés indésirables ;
- f. **Température** : l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température au-delà de 100°C semble diminuer l'adsorption et favorise la désorption ;
- g. **Pression** : la décoloration s'effectue sous vide léger pour empêcher l'oxydation et favoriser la dispersion de la terre décolorante dans l'huile. La pression utilisée est généralement comprise entre 50 et 60 mbar ;

h. Humidité : l'humidité présente dans l'huile diminue la capacité d'adsorption de la terre décolorante.

I.2.6. Modes d'action des terres décolorantes

Le phénomène physique intervenant dans la décoloration des huiles alimentaires est l'adsorption. De nombreux travaux de recherches ont été menés par plusieurs chercheurs sur le phénomène d'adsorption afin de comprendre les mécanismes d'interactions aux interfaces entre la terre décolorante et les différents pigments colorés (caroténoïde et chlorophylle). D'après Mokaya et al. (1994), [22] l'adsorption du caroténoïde et de la chlorophylle sur la terre décolorante est principalement due aux interactions chimiques de ces pigments colorés avec les sites acides de Lewis et de Bronsted présents sur la surface de l'argile. [23]

I.3. Terres décolorantes usées (TDU)

Après usage dans le traitement des huiles alimentaires, la terre décolorante perd ses propriétés d'adsorption et devient un déchet appelé terre décolorante usée (TDU). Ce déchet solide est le gâteau de filtration obtenu à la fin de l'opération de décoloration et qui contient les impuretés (produits d'oxydation, métaux lourds, savons, phosphatides,...), les colorants adsorbés et une quantité très importante d'huile qui a été entraînée lors des différentes étapes.

I.3.1. Problèmes environnementaux issus des rejets des terres décolorantes usagées

L'étape de décoloration produit de grandes quantités de déchets solides qui sont rejetées directement dans les décharges publiques sans subir aucun prétraitement. Chaque année, environ 2 millions de tonnes de déchet de terre décolorante (TDU) sont produites dans le monde sur la base de 1% en poids de terre décolorante pour environ 200 millions de tonnes métriques d'huiles et de graisses comestibles raffinées. [24] L'utilisation excessive des terres décolorantes dans le raffinage des huiles alimentaires pose un problème lors de son élimination et le coût que cela impliquerait. La teneur élevée en huile dans la TDU est un danger pour l'environnement, car l'huile peut s'oxyder rapidement jusqu'au point d'inflammation spontanée via des réactions d'auto-oxydation catalysées par l'argile, exposant ainsi un risque d'incendie, en particulier si l'huile est hautement insaturée. [25] En outre, une telle élimination pose également un risque potentiel pour la vie aquatique car les matières grasses contiennent des micropolluants qui peuvent s'infiltrer dans l'eau. [26] Pour cela, la recherche d'une méthode alternative à la mise en décharge est primordiale.

I.3.2. Régénération des terres décolorantes usées

Dans le but de lutter contre la pollution de l'environnement causée par les rejets des terres décolorantes usées, beaucoup de recherches ont été consacrées à la régénération de ces déchets argileux. Ce traitement consiste à éliminer les colorants et les impuretés adsorbés sur la TDU ainsi que les huiles résiduelles restantes dans le déchet. Elle a pour but la réactivation des matériaux argileux afin de retrouver leur capacité d'adsorption initiale. L'efficacité de la méthode de régénération des TDU est étroitement liée à sa surface spécifique, c'est-à-dire plus la surface spécifique est grande, plus l'efficacité de régénération est élevée. [27-29]

Plusieurs méthodes de régénération de TDU ont été rapportées par la littérature : [30]

- Régénération par traitement thermique ;
- Régénération par extraction aux solvants ;
- Régénération par une imprégnation préliminaire suivie d'un traitement thermique ;
- Activation du déchet après récupération de l'huile retenue.

I.3.3. Quelques travaux relatifs à la régénération de la terre décolorante usée

Dans cette partie de notre étude, on cite quelques travaux de la littérature en rapport avec la régénération de la terre décolorante usée.

Wambus et al (2000). [31] ont déshuilé la terre décolorante usée en utilisant un solvant d'extraction qui est le méthyle éthyle cétone puis ils l'ont carbonisée dans un four à moufle pendant 12h dans un intervalle de température compris entre 50 et 1000°C. Les matériaux traités ont été testés pour l'élimination des ions Cu^{2+} présents en solution. D'après les résultats obtenus, ils ont constaté que la température optimale de carbonisation est comprise entre 350 et 370°C où le taux d'adsorption des ions Cu^{2+} est de 90 %.

Boukerroui et Ouali (2000). [32] ont revalorisé la terre décolorante usée par un traitement thermique à 500°C suivi d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique (1N) afin de débarrasser les pores du matériau obtenu des résidus carbonisés. Le matériau traité a donné de bons résultats dans la décoloration d'une huile alimentaire et dans l'élimination d'un colorant textile basique.

Al Zahrani et al (2000). [33] Se sont intéressés à la régénération de la terre décolorante usée par extraction au solvant afin de récupérer l'huile restante dans le matériau. Le taux de décoloration de l'huile brute en utilisant les argiles déshuilées par le méthyléthylcétone (MEK), par l'acétone, par l'éther de pétrole et par l'hexane étaient de 73, 65,51 et 27 %, respectivement.

Meziti et Boukerroui (2011). [34] Ont imprégné la terre décolorante usée avec une solution de chlorure d'ammonium (3N) puis l'ont traité thermiquement au four à une température de 400°C. Le matériau obtenu est mis en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique (1N) à 10% massique pendant 1h puis lavé abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les cendre et les traces de l'argent d'activation (NH₄Cl) ou de HCl. La terre décolorante usée régénérée est ensuite séchée dans une étuve à 80 °C pendant une nuit puis conservée dans des flacons à l'abri de l'humidité.

I.4. Activation des argiles

L'argile, en particulier notre argile (halloysite) peut être utilisée à l'état naturel (brut) mais afin d'améliorer leurs propriétés on leur fait subir différents traitements chimiques ainsi que thermiques pour les activer.

I.4.1. Purification

Les argiles telle qu'on les rencontre dans la nature sont habituellement constituées de minéraux argileux associés à des minéraux et matériaux amorphes. L'identification des minéraux argileux dans une argile ou un sol cru nécessite toujours une étape de purification. En effet, la présence de carbonates, d'oxydes de fer ou de matières organiques interfère avec la procédure d'identification. La purification est également nécessaire pour étudier les propriétés des minéraux argileux. Une méthode courante pour obtenir des minéraux argileux purifiés est le fractionnement par sédimentation après élimination des carbonates, des hydroxydes et des matières organiques.

Le fractionnement est particulièrement recommandé pour les argiles du sol car elles contiennent généralement différents types et proportions de minéraux argileux. L'enrichissement des minéraux argileux comprend deux étapes : élimination des matières indésirables par traitement physique ou chimique et fractionnement par sédimentation pour faciliter l'élimination des impuretés restantes plus grandes que l'argile (comme le quartz) qui peut être piégées entre les impuretés. [35]

I.4.2. Activation

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique afin d'améliorer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des matières colorées et d'autres impuretés présentes dans les huiles et les solutions aqueuses. Le traitement ou la modification des matériaux argileux est classifié en deux catégories (activation physique et activation chimique).

I.4.2.1. Activation thermique (physique)

L'activation thermique consiste à exposer l'argile à une chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile. Le traitement thermique de l'argile provoque quelques modifications dans sa structure. Le départ de l'eau interfoliaire est presque total à 220°C environ tandis que, le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures très élevées, entre 350 et 1000°C. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile. Par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée. [36-37]

I.4.2.2. Activation chimique

Dans une activation chimique, on utilise généralement des acides forts, tels que l'acide sulfurique, [38] l'acide chlorhydrique, [39- 40] l'acide nitrique. [41] Ce traitement provoque la digestion de la partie cristalline la plus vulnérable aux acides, ce qui se traduit par la formation d'espaces dans le matériau argileux appelé pores. Ce type d'activation est souvent accompagné par le départ dans un premier temps des éléments Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , puis en second lieu des composés Al_2O_3 , Fe_2O_3 . [42]

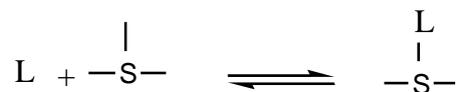
I.5. Phénomène d'adsorption

La décoloration étant un phénomène d'adsorption on va présenter des généralités sur l'adsorption : la définition, les types ...etc.

I.5.1. Définition

De manière générale, l'adsorption est définie comme étant un phénomène d'interface pouvant se manifester entre la surface d'un solide et les molécules du milieu environnant. Au cours de ce processus, les molécules du fluide (gazeux ou liquide) appelées adsorbats se fixent

sur la surface active du solide appelé adsorbant. [43] Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs.



Où « L » représente une molécule d'adsorbat et « S » un site d'adsorption de l'adsorbant.

I.5.2. Types d'adsorption

Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre l'adsorbant et l'adsorbat et qui conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption). [44]

a. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de l'adsorbat. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals.

b. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est un phénomène irréversible qui implique la formation d'une liaison chimique covalente ou ionique qui résulte du transfert d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Le tableau I.1 récapitule la différence entre ces deux types d'adsorption.

Tableau I.1 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Type d'adsorption	Physique	Chimique
Nature des interactions	Liaisons faibles de Van Der Waals	Liaisons chimiques
Chaleur d'adsorption	< 40 kJ/mole	> 40 kJ/mole
Activation de processus	Processus non activé	Processus activé
Cinétique de processus	Spontanée	Appréciables

Réversibilité	Complètement réversible	Souvent irréversibles
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Nombre de couches adsorbées	Mono ou poly moléculaire	Mono moléculaire
Température du processus	Basse température	Température élevée

I.5.3. Mécanisme d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes (figure I.7) : [45]

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse des grains vers les sites actifs) ;
- Interaction d'adsorption de l'adsorbat au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

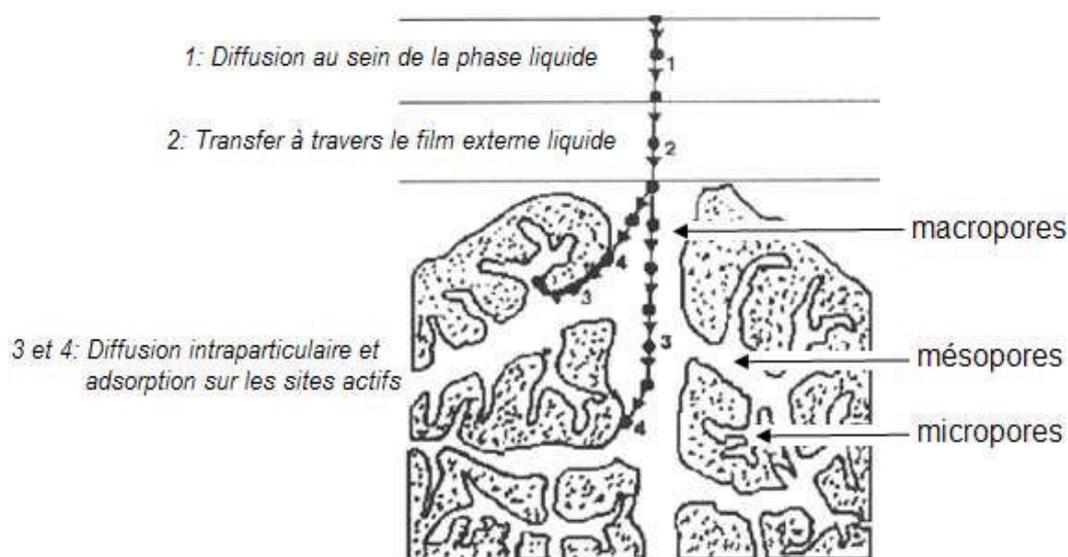


Figure I.7: Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux. [45]

I.5.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, entre autres, on distingue les facteurs liés à : la nature de l'adsorption, la nature d'adsorbat, les conditions opératoires. Le tableau (I.2) montre les principaux facteurs influençant l'adsorption : [46]

Tableau I.2: Principaux facteurs influençant l'adsorption.

	Facteurs influençant l'adsorption
Adsorbant	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Surface spécifique ; ✓ La densité et la nature du groupe fonctionnel qui se trouve à la surface ; ✓ La distribution de la taille des pores.
Adsorbat	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sa masse moléculaire ; ✓ Sa polarité ; ✓ Sa solubilité ; ✓ La taille des molécules ; ✓ La nature des groupements fonctionnels (acide ou basique).

Conditions opératoires	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La concentration en adsorbant et en adsorbat ; ✓ La température de la solution ; ✓ Les forces ioniques ; ✓ Le pH de milieu ; ✓ Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ; ✓ Vitesse d'agitation.
------------------------	--

I.5.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe caractéristique de la quantité de soluté par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non...Cependant, de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. [47]

La forme de l'isotherme peut nous donner une information quasi-qualitative sur la nature de l'interaction surface-soluté. La Figure I.8 montre les différents types d'isothermes d'adsorption que distingue la classification de Giles et al. [44] Dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse. Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface du solide.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

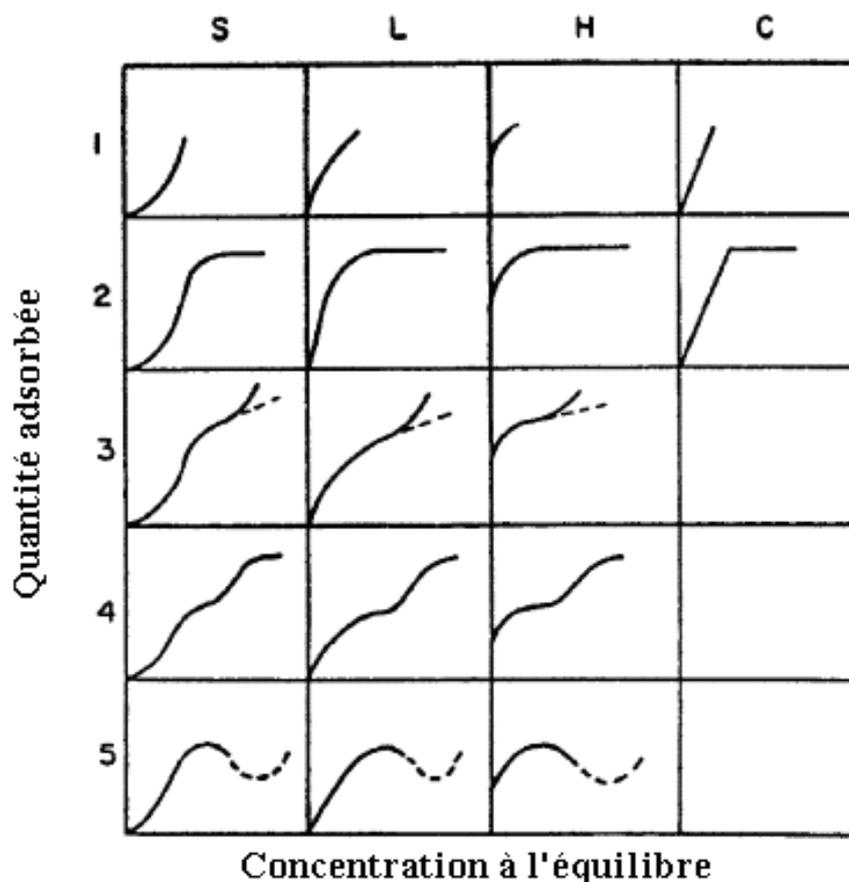


Figure I.8: Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide. [48]

a. Classe S : les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les isothermes de type S indiquent une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

b. Classe L : les isothermes de la classe L présentent un palier qui indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Ce type de courbes se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt horizontalement.

c. Classe H : à très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des ordonnées relatif aux quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté.

d. Classe C : cette classe est caractéristique de l'adsorption de molécules de soluté ayant une grande affinité pour un solide. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption, avec toujours le même partage

Chapitre II

Matériel et méthodes

Chapitre II

Matériel et méthodes

Ce chapitre, a pour objectif de présenter les différents aspects pratiques de notre étude à savoir les matériaux et réactifs utilisés, les protocoles expérimentaux suivi pour l'activation de l'halloysite et la régénération de la terre décolorante usée. Nous finirons par les diverses techniques utilisées pour caractériser les matériaux adsorbants ainsi que le protocole de décoloration de l'huile de soja.

II.1. Matériaux

II.1.1. Argile brute

L'argile brute (halloysite) utilisée dans cette étude est issue d'un gisement de Djebel Debbagh dans la willaya de Guelma. Les composants de l'halloysite et ses caractéristiques physico-chimiques sont présentés dans les tableaux II.1 et II.2, respectivement :

Tableau II.1: Composition chimique de l'halloysite utilisée.

Composant	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PF*
% massique	37,4	40,1	1,72	0,41	0,3	1,88	0,14	0,04	17,10

PF : perte au feu

Tableau II.2: Principales caractéristiques d'halloysite utilisée.

Caractéristique	Surface spécifique (m ² /g)	Densité (g/cm ³)	Diamètre (nm)	Longueur (µm)
	54	-	10-100	0,1-1

II.1.2. Terre décolorante

Les Terres décolorantes (Tonsil 276 FF) vierge TV et usée TDU utilisées dans cette étude nous ont été fournies par l'unité de raffinage des huiles alimentaire du groupe CEVITAL à Bejaïa. Les composants chimiques majeurs de la TDV et ses caractéristiques physico-chimiques essentielles mentionnés sur la fiche technique, sont présentés dans les tableaux II.3 et II.4, respectivement :

Tableau II.3: Composition chimique de la TV.

Composant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O ₃	K ₂ O	PF*
% massique	55,4	8,2	3	16,4	1,9	0,5	1,7	11,4

PF : perte au feu

Tableau II.4: Caractéristiques physico-chimiques de la TV.

Propriété	Conditions de mesure	Valeur moyenne
Humidité	110°C, 2 heures	<10 % massique
Densité	/	<500
Perte au feu	Pré-séché 1000°C, 2h	11,4 %
pH	Suspension à 10%, filtrée	4-6
Taille des particules	>25µm	55%
	>45µm	30%
	>63µm	15%
	>100µm	5%
	>150µm	1%

II.1.3. Huile

L'huile utilisée pour l'analyse d'adsorption des matériaux est l'huile de soja du groupe CEVITAL à Bejaia.

II.2. Réactifs

Les réactifs qu'on a utilisés dans le cadre de cette étude sont présentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5: Les réactifs.

Produits	Formule chimique	Pureté	Densité	Masse molaire
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95%-97%	1,84	53,49 g/mol
Acide chloridrique	HCl	35-38%	1,18	36,46 g/mol
Proxide d'hydrogène	H ₂ O ₂	30%	1,11	34,01 g/mol

II.3. Préparation et caractérisation des matériaux adsorbants

Deux matériaux adsorbants sont utilisés dans le cadre de notre étude : une argile brute (halloysite) et une terre décolorante pour comparaison. L'halloysite a subi des traitements pour but de voir l'effet de l'activation et aussi l'effet de la purification, pour la terre décolorante on a essayé de la régénérer par calcination et activation. Dans les points qui suivent nous allons décrire les différents protocoles utilisés.

II.3.1. Préparation de l'halloysite

II.3.1.1. Préparation mécanique

L'halloysite utilisée dans cette étude est récupérée sous forme d'agrégats, avant son utilisation elle a subi un traitement de préparation à savoir un concassage manuel et un broyage avec un broyeur de type FRITSCH. Elle fut ensuite tamisée manuellement à l'aide d'un tissu très fin.



Figure II.1 : Illustration du traitement mécanique d'halloysite.

II.3.1.2. Purification

La purification de l'argile est une étape préliminaire afin d'utiliser ce matériau dans diverses applications entre autre son utilisation comme un matériau adsorbant, il sert à l'élimination de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ... etc.) et matières

organiques. La purification consiste à faire une attaque acide sur notre solide argileux en mélangeant celui-ci avec l'acide chlorhydrique comme première étape ; cette expérience a été réalisée en mélangeant 5g d'argile avec 2,1 ml d'HCl de 0,1M avec de l'eau distillée, sous agitation magnétique pendant 24 H. Celle-ci est, par la suite, décantée et centrifugée dans une centrifugeuse de type (NUVE Z10.NF 200) à une vitesse de 4000 tr/min pendant 5 min. Notre gâteau a été lavé 3 fois afin d'éliminer l'excès d'acide, séché à l'air libre puis à l'étuve à une température de 110 °C pendant une nuit, et enfin broyé à l'aide d'un mortier dans le but d'obtenir une poudre fine d'halloysite purifiée. Toutes ces expériences ont été réalisées à température ambiante.

La deuxième étape fut le traitement à l'eau oxygénée H_2O_2 ou la poudre obtenue en phase finale a subi la même expérience en remplaçant l'HCl par H_2O_2 d'un volume de 42,39 ml, pendant une nuit, ensuite au bain marie à 70 °C pendant 30 min. Cette étape a été faite pour l'élimination de la matière organique.

II.3.1.3. Activation

L'argile est activée par une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) (3N), dans les proportions 30g d'argile pour 30 ml d'acide pendant une nuit à l'air libre puis séchée dans une étuve réglée à une température de 80°C pendant 24 heures. Le mélange argile/acide est ensuite broyer avec un mortier en porcelaine puis tamisé manuellement, le matériau est après introduit dans un four programmé comme suite :

- Montée de température ambiante jusqu'à 500°C.
- Palier maintenus à 500°C durant une heure.

Le matériau obtenu subit une série de lavage avec de l'eau distillée à l'aide d'une pompe à vide afin d'éliminer les cendres et les traces de l'agent d'activation (H_2SO_4), ensuite il est introduit dans une étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures, le produit séché est enfin broyé et tamisé puis conservé à l'abri de l'humidité. Le même protocole a été réalisé sur de l'halloysite purifiée mais à deux concentrations différentes (3N et 0,5N).

II.3.2. Régénération de la terre décolorante usée

La terre décolorante usée régénérée est obtenue après un traitement physico-chimique de la terre décolorante usée (TDU). Le matériau (TDU) subit un traitement thermique

(calcination) pour le débarrasser de toutes trace d'huile, et un traitement chimique (activation) avec de l'acide sulfurique afin d'améliorer ses propriétés d'adsorption.

II.3.2.1. Traitement thermique (Calcination)

Une masse de 150g environ de TDU est répartie dans des creusets en porcelaine puis introduit dans un four en vue de sa calcination. Le matériau subit un traitement thermique à 500°C comme décrit dans le protocole de la figure II.2.

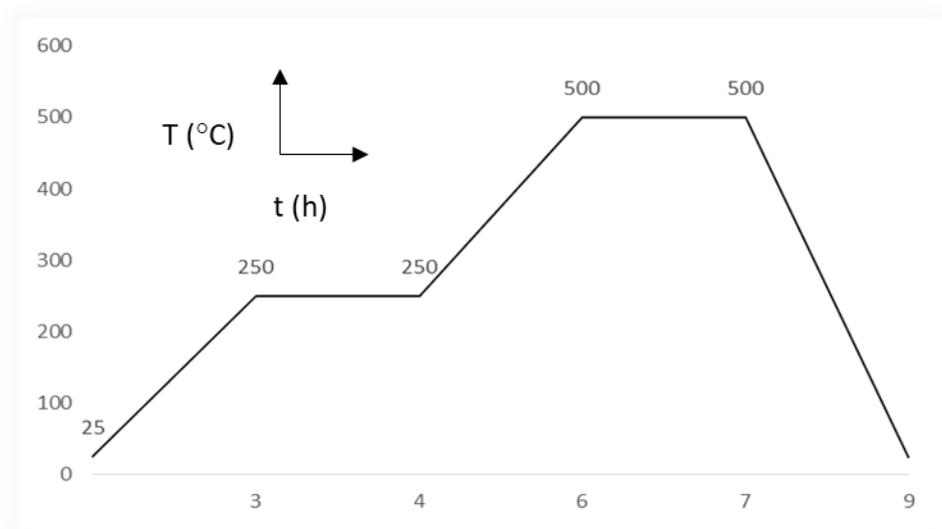


Figure II.2: Cycle de température de chauffage au four de la TDU.

Après le traitement thermique, le matériau obtenu a subi une série de lavage avec de l'eau distillée à l'aide d'une pompe à vide puis séché dans une étuve à une température de 105°C pendant 24h. La terre décolorante régénérée (TR) séchée est broyée avec un mortier en porcelaine ensuite tamisée manuellement à l'aide d'un tissu, Le matériau récupéré est conservé dans des flacons à l'abri de l'humidité.

II.3.2.2. Traitement chimique (Activation)

L'activation chimique de la terre décolorante a subi exactement le même protocole que celui de l'halloysite décrit plus haut.

II.3.3. Caractérisation des matériaux adsorbants

Les divers traitements chimiques ainsi que thermiques que la terre décolorante et l'halloysite ont subi peuvent induire des modifications dans la structure des matériaux. Ces matériaux sont caractérisés afin d'identifier leurs propriétés physico-chimiques. Cette

identification nécessite l'utilisation de plusieurs techniques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ainsi que des analyses physico-chimiques.

II.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type Panalytical european 3rd génération en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5° et 90° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

II.3.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un instrument de type IRAffinity-1 SCHIMADZU afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux adsorbant. Les analyses ont été effectuées sur des pastilles, préparées après broyage-mélange de 2% de nos matériaux adsorbant avec 98% de KBr.

II.3.3.3. Analyses physico-chimiques

II.3.3.3.1. Détermination du taux d'humidité

L'humidité est la quantité d'eau (eau libre) contenue dans un échantillon, dont l'évaporation est obtenue par séchage à 105°C pendant 24 heures. Le taux d'humidité est exprimé par la relation : [49]

$$\%H_2O = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \dots \dots \dots \text{(II.1)}$$

Avec

- m_1 : Masse de l'échantillon initial qui est égale à 1g.
- m_2 : Masse de l'échantillon après séchage à 105°C .
- $\%H_2O$: Taux d'humidité.

II.3.3.3.2. Détermination de la perte au feu

La perte au feu est la quantité de matière qui est volatilisée lors de sa mise au four à une température de 1050°C pendant 1 heure. Ces matières volatilisées sont principalement l'eau de constitution, les carbonates, les sulfures, les matières organiques...etc. La perte au feu (PE) est réalisée sur une prise d'essai de 1g dans un creuset en porcelaine séchée préalablement à 105°C

pendant 24h, puis pesés (m_2). Ensuite, on introduit l'échantillon séché dans un four programmé comme suit : [49]

- Montée de température ambiante jusqu'à 1050°C.
- Palier maintenu à 1050°C durant 1h.

On pèse la masse finale m_3 après refroidissement dans un dessiccateur. Les pertes au feu sont alors calculées par la relation suivante :

$$s = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

$$\%PF = \frac{100 - \%H_2O}{100} \times S \dots\dots\dots (\text{II.3})$$

Avec :

m_2 : Masse de l'échantillon après séchage à 105°C

m_3 : Masse de l'échantillon après calcination à 1050°C

$\%H_2O$: Taux d'humidité.

II.3.3.3. Détermination de l'acidité en H_2SO_4

Afin de vérifier l'efficacité du lavage réalisé, on a effectué le test d'acidité pour cela il faut peser dans une fiole de 200 ml, 10g d'adsorbant et ajouter un peu d'eau distillée et mettre à l'ébullition pendant une minute. On laisse alors refroidir puis on doit compléter avec de l'eau jusqu'à 200ml ensuite on filtre puis on prélève une aliquote de 100 ml de filtrat auxquels on ajoute deux gouttes de méthylorange. A la fin, il faut titrer par la soude NaOH (0,1N). L'acidité A% est calculée à l'aide de l'expression suivante : [50]

$$\text{Acidité } (H_2SO_4) = V_{NaOH} * 0,0728 \dots\dots\dots (\text{II.4})$$

II.3.3.3.4. pH (10% suspension)

On mélange 10g de matière avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre. Les valeurs de pH sont mesurées avec un appareil PHM210.

II.4. Procédé de décoloration de l'huile de soja

Le test de la décoloration réalisé sur nos échantillons a été effectué au niveau du laboratoire de la direction recherche et développement du groupe CEVITAL qui est un complexe agro-alimentaire. Elle dispose de plusieurs unités de production ultramodernes, dont

le complexe de CEVITAL Bejaia se situe au niveau du quai du port de Bejaia à 3 kilomètres du sud-ouest de la ville et repartie sur une superficie de 450000 m².

II.4.1. Protocole de décoloration

L'efficacité de l'halloysite activée et de la terre décolorante régénérée est testée par des essais de décoloration de l'huile de soja réalisés sur une chaine pilote au niveau du laboratoire de la direction recherche et développement de CEVITAL.

Les essais de décoloration à l'échelle pilote nécessitent l'utilisation d'un montage équipé d'un régulateur de température, d'un agitateur et d'une pompe selon la (figure II.3)

- La température a été commandée par un thermomètre régulateur intégré à la chaine pilote, elle a été fixée à 105°C pour l'huile de soja.
- Le vide a été fixé à 50 mbar avec une pompe à vide.
- L'agitation a été commandée par un agitateur approximativement à 200 tr/min.



Figure II.3: Dispositif de décoloration.

Ces essais sont effectués selon les étapes suivantes :

- Peser pour chaque essai 80g d'huile séchée dans un ballon.
- Peser 0,8g de chaque adsorbant.
- Laisser l'huile se chauffer jusqu'à 105 °C, sous agitation puis ajouter les différents adsorbants.

- Laisser la décoloration s'effectuée pendant 20 min.

Les échantillons décolorés sont filtrés avec un papier filtre puis analysés.

II.4.2. Mesure de l'efficacité de la décoloration

Le pouvoir décolorant est déterminé par différentes analyses chimiques effectuées sur l'huile neutralisée et décolorée, parmi ces analyses on cite la teneur en pigments chlorophylliens.

La teneur en chlorophylle est mesurée par rapport à un solvant pris comme référence (tétrachlorure de carbone (CCl₄)) et à une longueur d'onde donnée (nm). Elle est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de type HACH (lange) DR(3900).

Un essai à blanc a été effectué par remplissage de la cuve en quartz par du tétrachlorure de carbone CCl₄ (témoin) puis placé dans le spectrophotomètre, alors on procède à la lecture de l'absorbance du blanc à 400 nm, on place la cuve remplie d'huile chauffée puis les absorbances de l'huile par rapport au tétrachlorure de carbone sont lus à 630, 670, 710 nm. La teneur en chlorophylle en ppm est exprimée par la formule suivante

$$\text{Chlorophylle ppm} = [A_{670} - (A_{630} + A_{710})/2] / 0,1086 \dots\dots\dots (\text{II.5})$$

Avec :

A : absorbance à la longueur d'onde indiqué

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce dernier chapitre comporte deux parties, la première a pour objectif de caractériser les matériaux adsorbants à savoir l'halloysite (HB, HP, HA, HPA (0,5N), HPA (3N)) et une terre décolorante (TV, TC, TR) par diverses techniques.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous allons présenter l'ensemble des résultats liés à la décoloration de l'huile de soja par les différents matériaux adsorbants.

III.1. Caractérisation des matériaux

III.1.1. Analyse de la structure par DRX

La diffraction par rayons X (DRX) est l'une des techniques la plus couramment utilisée pour l'identification des différentes formes cristallographiques présentes dans les matériaux étudiés. Cette technique a été mise en œuvre afin d'identifier les différentes phases minéralogique qui constituent nos matériaux, et les résultats obtenus sont présentés par les diffractogrammes illustrés dans les figures ci-dessus :

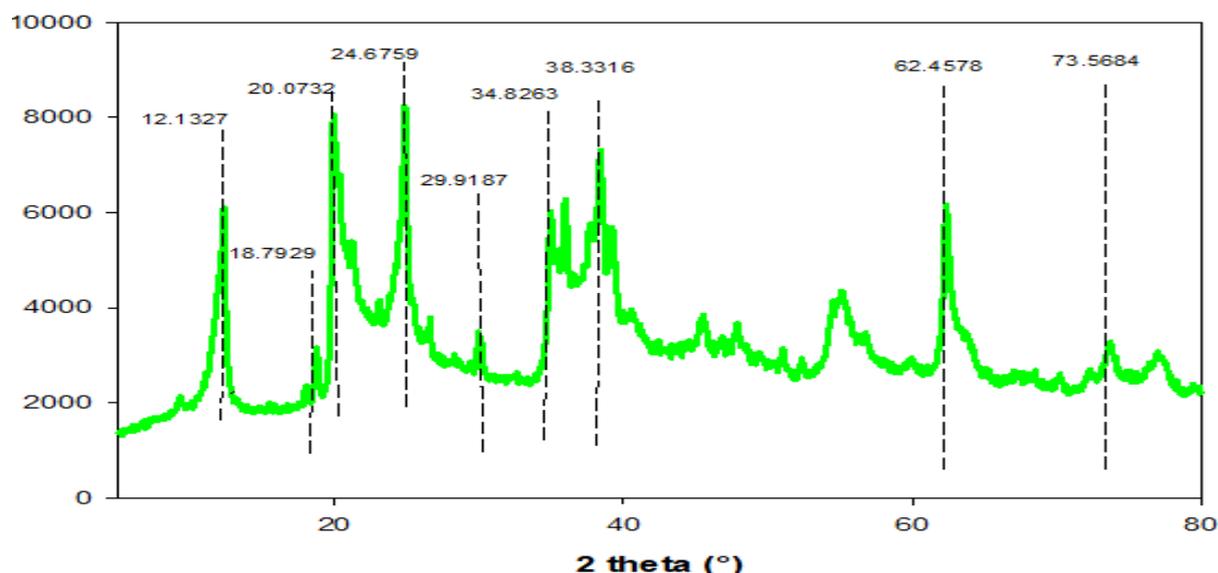


Figure III.1 : Diffractogramme DRX de l'halloysite brute.

La figure III.1 illustrant le diffractogramme de l'halloysite brute, montre la présence d'un pic à $2\theta=12,13^\circ$, qui désigne l'espacement basal de $7,26 \text{ \AA}$ calculé par la loi de Bragg, ce pic correspond au plan 001 caractéristique d'une halloysite déshydratée. L'existence des pics

situés aux alentours de $2\theta=18,79^\circ$ et $2\theta=29,91^\circ$ prouve la présence d'alunites et de la calcite dans l'halloysite. La forme déshydratée de HB est confirmée par la présence du rai à $2\theta=24,67^\circ$. Le pic à $2\theta=20,05^\circ$ confirme la morphologie tubulaire de notre argile. Le rai de diffraction à $2\theta=38,33^\circ$ suggère la présence du quartz dans notre halloysite. [12-51-52-53]

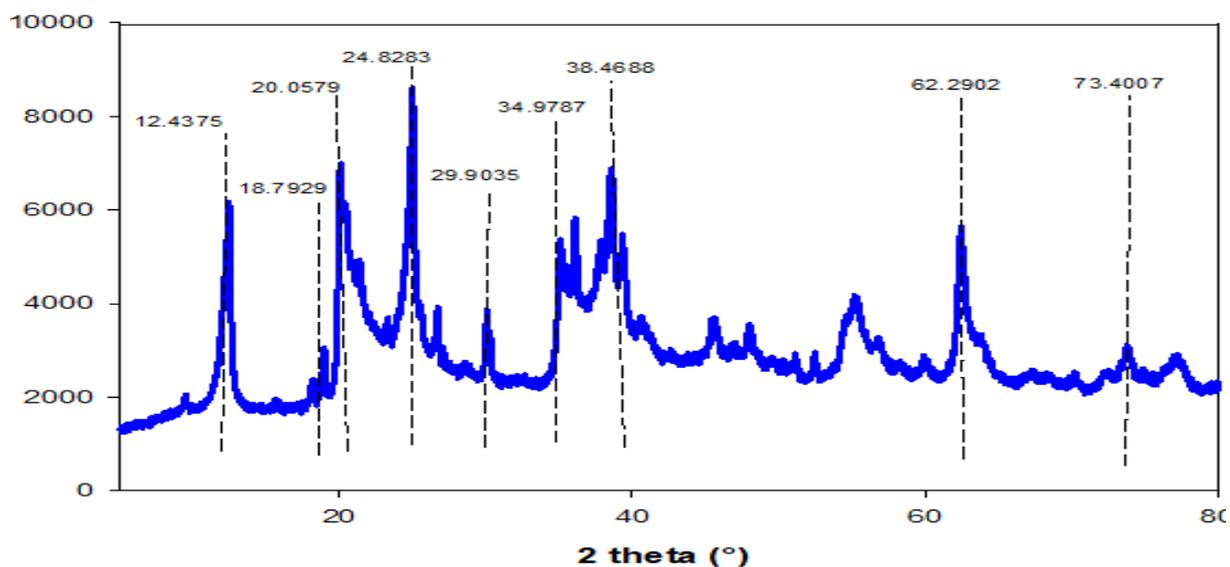


Figure III.2 : Diffractogramme DRX de l'halloysite purifiée.

La figure III.2 présente le diffractogramme DRX de l'halloysite purifiée, on remarque une similitude entre le spectre de l'halloysite brute ainsi que celui de la purifiée avec un faible abaissement d'intensité des pics suivants : $2\theta=20^\circ$, $2\theta=38^\circ$, $2\theta=62^\circ$, $2\theta=73^\circ$ qui peut être dû à l'attaque acide que l'halloysite a pu subir.

D'après cette analyse on peut déduire que la purification n'a pas vraiment affecté la structure initiale d'halloysite.

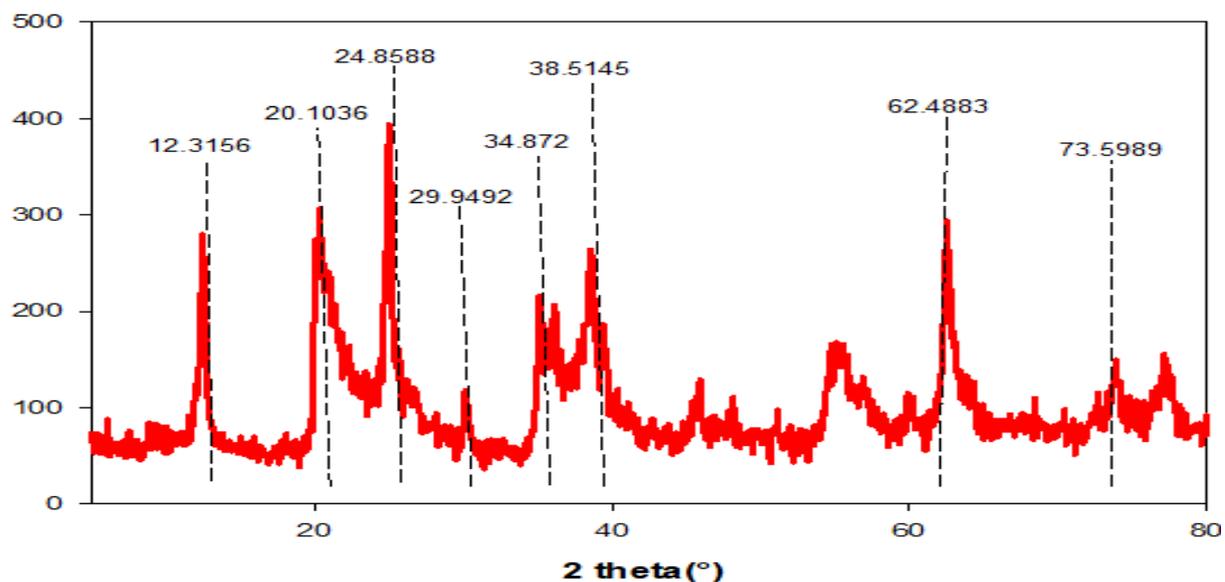


Figure III.3: Diffractogramme DRX de l'halloysite activée.

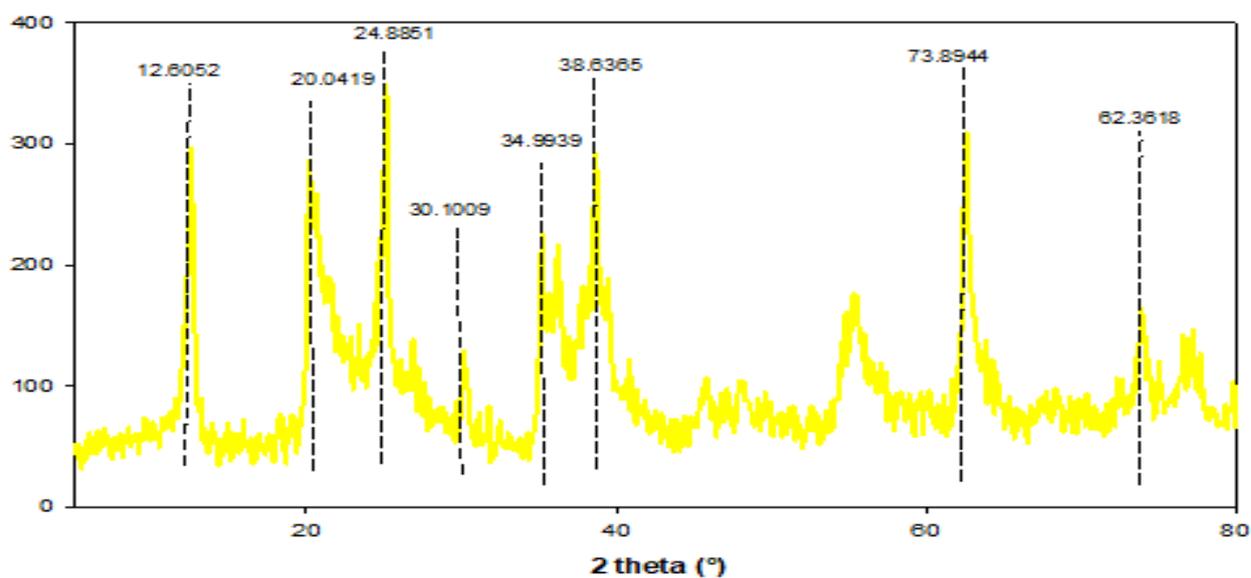


Figure III.4 : Diffractogramme DRX de l'halloysite purifiée activée (0.5N).

D'après les figures III.3 et III.4 on aperçoit une similitude entre le diffractogramme de l'halloysite activée et celui de la purifiée activée à (0,5N) ainsi que la disparition du pic $2\theta=18,79^\circ$ et une baisse d'intensité de tous les pics caractéristiques de l'halloysite.

On conclut, que le fait d'avoir attaqué ce matériau par deux traitements acide fort a conduit à une destruction partielle de la structure initiale d'halloysite.

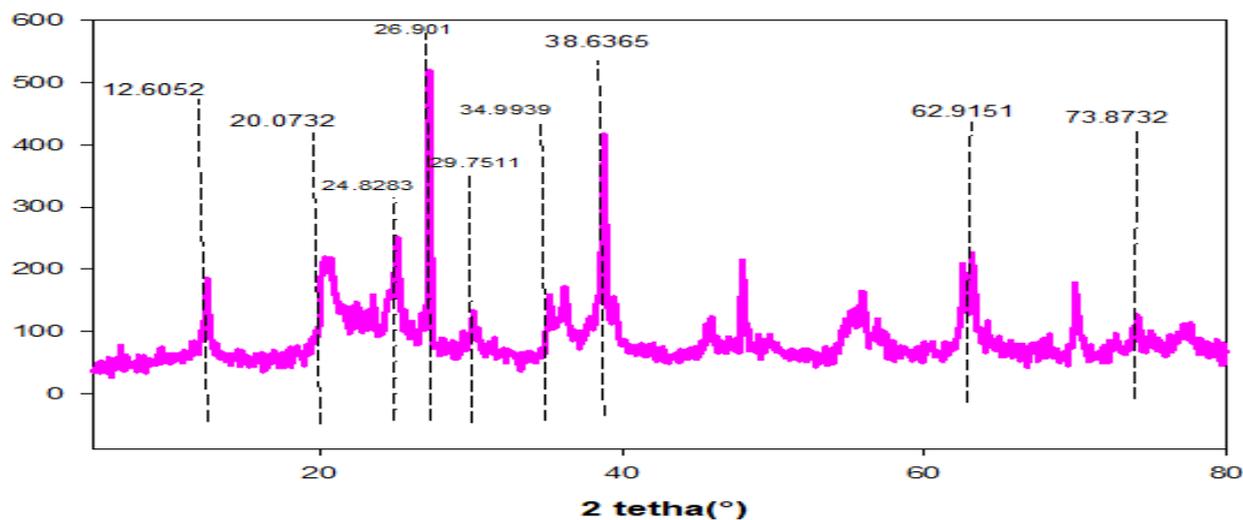


Figure III.5: Diffractogramme DRX de l'halloysite purifiée activée (3N).

L'observation du diffractogramme de HPA (3N) sur la figure III.5 montre un abaissement d'intensité de tous les pics caractéristiques, ce qui nous permet de dire que le fait d'avoir purifiée cette argile avec un acide puis l'activée avec un autre acide à (3N), on a détruit sa structure.

La figure III.6 montre le résultat des différents spectres DRX de la terre décolorante :

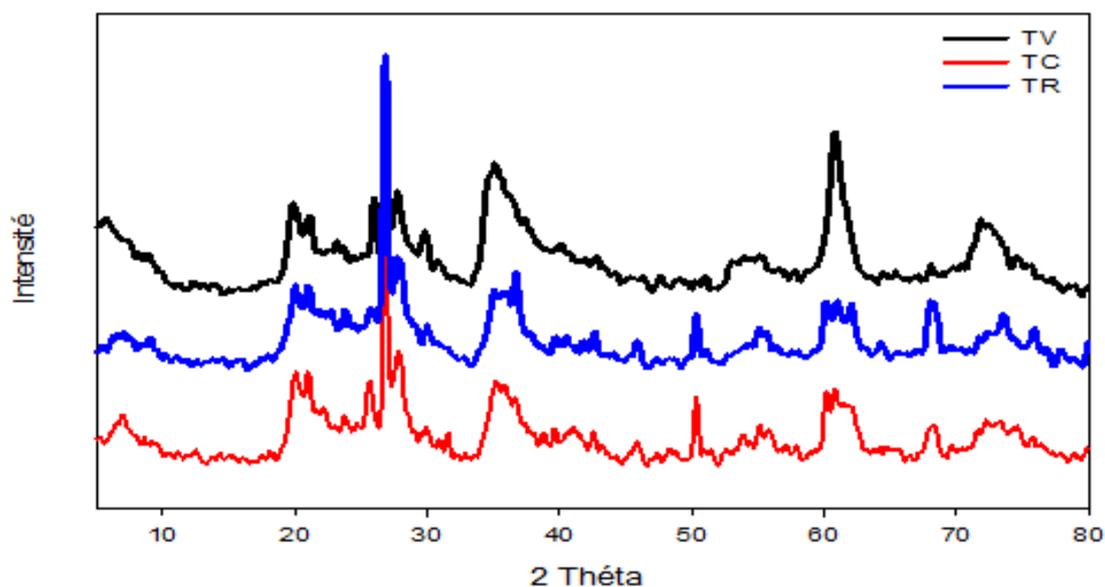


Figure III.6 : Diffractogramme DRX de la terre décolorante vierge, la terre décolorante usée calcinée et de la terre décolorante régénérée.

La figure III.6 montre que les diffractogrammes présentent des raies de diffraction plus ou moins larges et asymétriques ce qui traduit une hétérogénéité cristalline due à l'interstratification de feuillets avec différentes épaisseurs et d'un état d'hydratation différent de l'ensemble de l'échantillon. L'identification des phases constituant cette argile et la détermination des proportions de chaque phase nécessitent de faire une simulation par ordinateur en utilisant généralement un logiciel.

III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Dans le but de voir l'influence des traitements (chimique, thermique) sur la structure des matériaux, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface de nos matériaux adsorbants. Le changement de structure chimique se manifeste par l'apparition, la disparition ou le déplacement des bandes caractéristiques apparaissant dans les spectres IRTF.

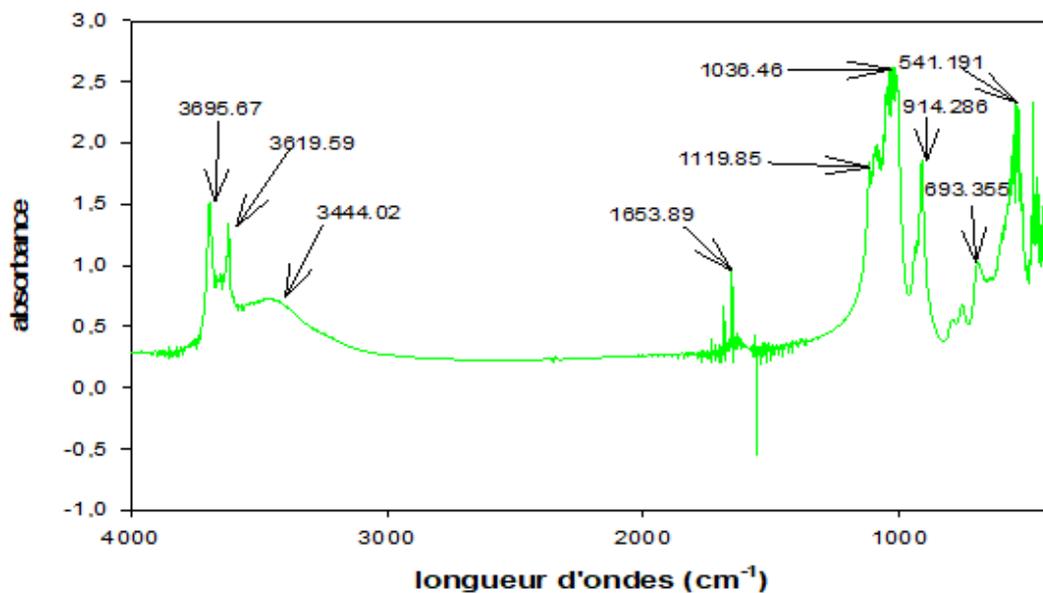


Figure III.7: Spectre IRTF de l'halloysite brute.

La figure III.7 présente le spectre IRTF de HB. L'analyse de ce spectre révèle la présence de plusieurs bandes caractéristiques, on cite notamment la bande d'adsorption située à 3695 cm^{-1} correspond aux groupements OH liés aux octaèdres aluminiques qui forment des liaisons hydrogènes avec les oxygènes de la couche tétraédrique (les OH externe). La bande observée à 3619 cm^{-1} est caractéristique des groupements hydroxyles (OH) situés sur l'interface commune de la couche tétraédrique (les OH externes).

La bande d'adsorption à 1653 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformations des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets enroulés. Celle située à 1119 cm^{-1} est assimilée à l'élongation des liaisons Si-O, et la bande d'adsorption localisée à 1033 cm^{-1} correspond à l'élongation Si-O-Si. La bande existante à 914 cm^{-1} est due aux déformations des groupements OH liés aux aluminols de l'halloysite (Al-O-H). Les bandes centrées à 693 et 541 cm^{-1} sont assignées à l'élongation perpendiculaire des groupements Si-O et à la déformation des groupements Al-O-Si respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par la littérature. [12-53]

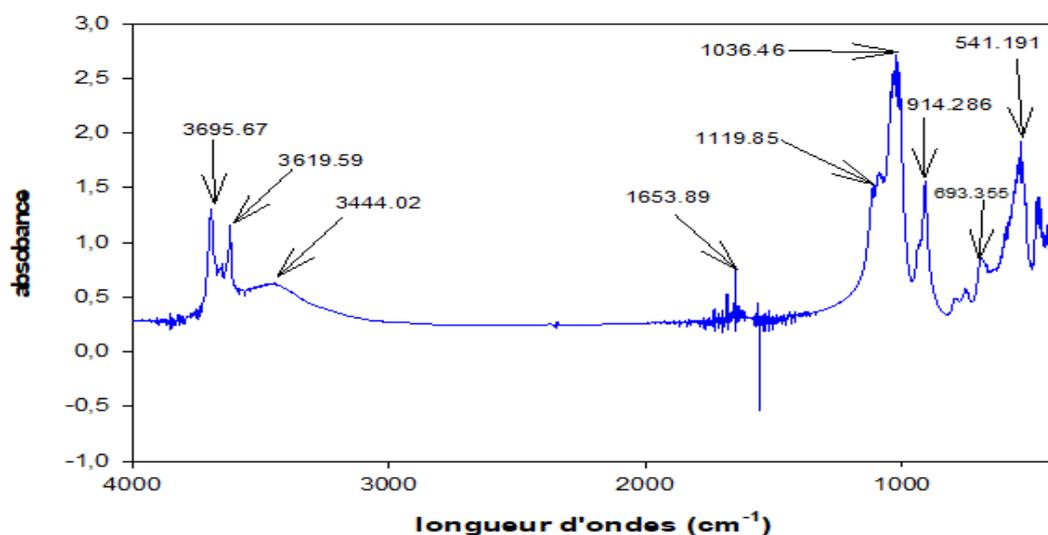


Figure III.8: Spectre IRTF de l'halloysite purifiée.

La figure III.8 illustrant le spectre IRTF de HP, montre un abaissement de l'intensité des bandes d'adsorption notamment la bande d'adsorption à $3695,67\text{ cm}^{-1}$ ainsi que d'autres bandes telle que $3619,59\text{ cm}^{-1}$, $16530,89\text{ cm}^{-1}$, $1119,85\text{ cm}^{-1}$... etc. Ce qui confirme le résultat obtenu de la DRX d'HP ou la purification n'a pratiquement pas altéré la structure de l'argile.

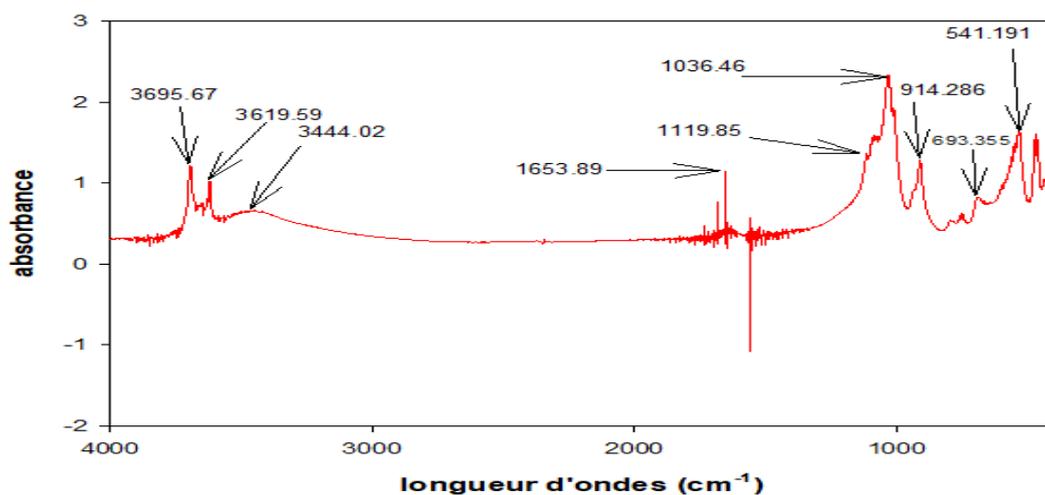


Figure III.9 : Spectre IRTF de l'halloysite activée.

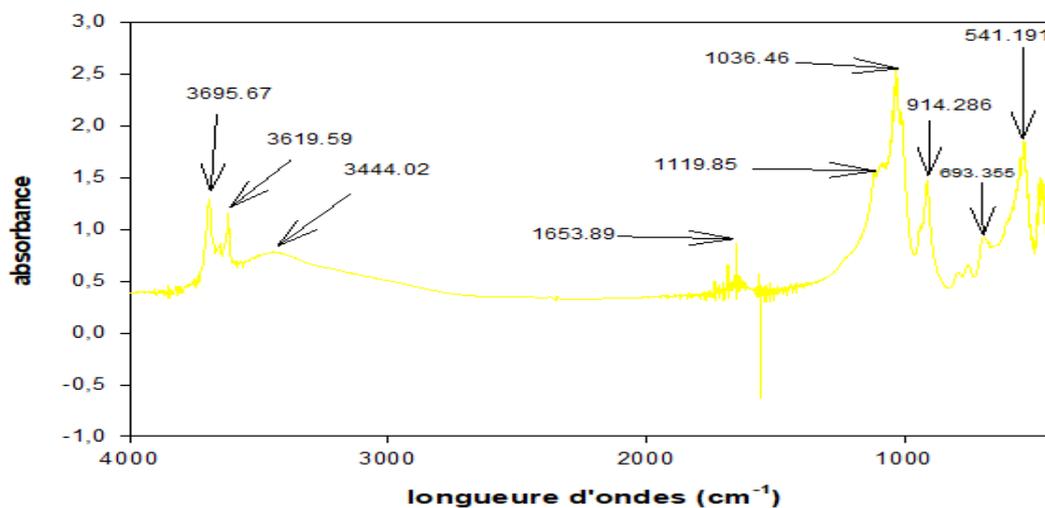


Figure III.10 : Spectre IRTF de l'halloysite purifiée activée (0,5N).

L'analyse des spectres IRTF des figures III.9 et III.10 démontre une similitude entre ces deux spectres qui est suivie par un abaissement d'intensité sur toutes les bandes d'adsorption, de ce fait plus on a purifié et activé les matériaux, plus on est susceptible de détruire la structure de l'halloysite cela s'accorde aux résultats de la DRX de HA et HPA (0.5N).

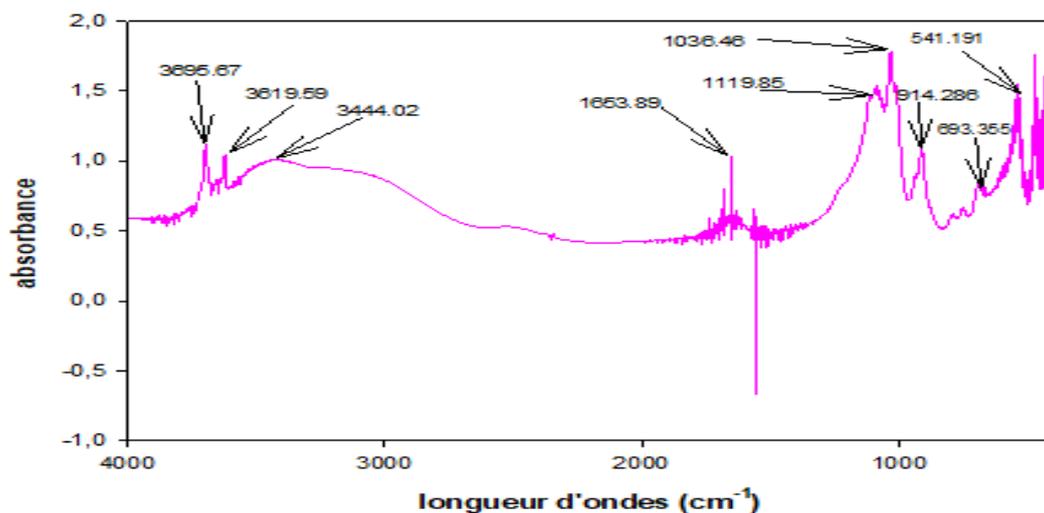


Figure III.11 : Spectre IRTF de l'halloysite purifiée activée (3N).

Le spectre IRTF illustré dans la figure III.11 montre que l'intensité d'attaque acide sulfurique (H_2SO_4) que l'halloysite a subi cause une destruction de sa structure qui est confirmé par l'apparition d'une grande bande d'absorption très large engendré avec une basse d'intensité de toutes les bandes.

Les spectres IRTF relatifs aux matériaux de terre décolorante sont représentés sur les figures ci-dessous.

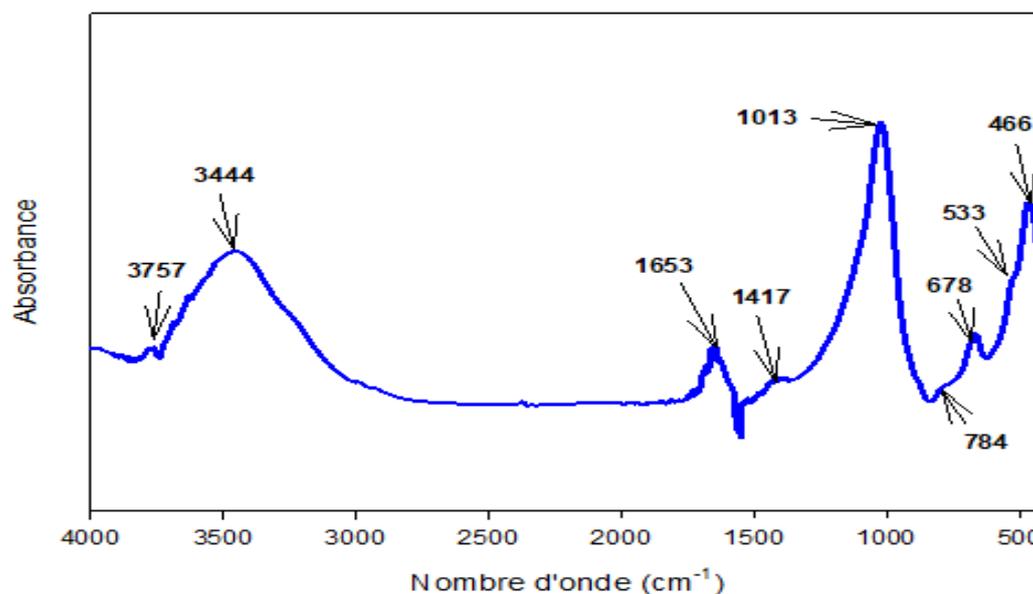


Figure III.12: Spectre IRTF de la terre décolorante vierge.

Sur le spectre de la figure III.12 relatif à la terre décolorante vierge (TV), la bande à 3757 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH liés aux cations

octaédriques Mg. Les deux bandes de vibration à 3444 cm^{-1} et 1653 cm^{-1} sont attribuées à l'eau d'hydratation des cations interfoliaires. Les deux bandes de vibration à 1013 cm^{-1} et 784 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements Si-O. [54-55] La bande à 678 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de flexion des groupements OH, la bande à 533 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg et Mg-OH et enfin 466 cm^{-1} est attribuée à Si-O-Mg. La présence d'une bande au alentour de 1417 cm^{-1} est due à la présence d'une petite quantité de calcite dans le mélange. [56-57-58]

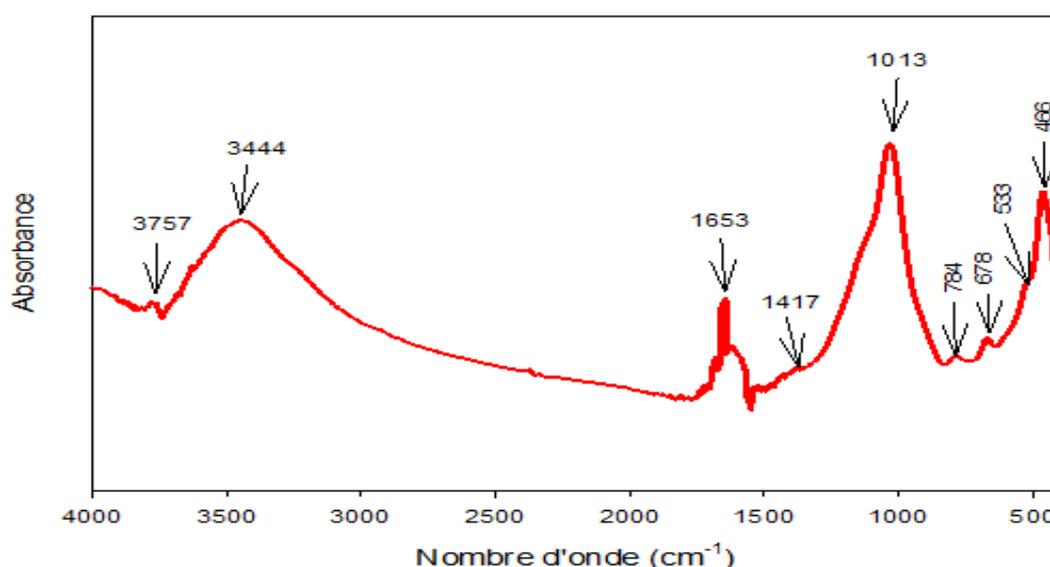


Figure III.13 : Spectre IRTF de la terre décolorante calcinée.

Après le traitement thermique de la terre décolorante usée, on remarque que le spectre IRTF de la figure III.13 relatif à la terre décolorante usée carbonisée est semblable au spectre de la terre décolorante vierge. Ce qui montre que le traitement thermique seul n'affecte pas la structure chimique de l'argile.

Il est à remarquer que les bandes caractéristiques de l'huile résiduelle présente dans la terre décolorante usée n'apparaissent pas dans le spectre de la TC. Ces bandes caractéristiques de l'huile résiduelle sont : deux bandes à 2926 et 2858 cm^{-1} , correspondantes aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des chaînes carbonées saturées de l'huile et des acides gras libres, [58] une bande à 1745 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation du carbonyle d'ester de l'huile résiduelle (C=O) et une autre bande à 1468 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C=C des acides gras insaturés de l'huile de soja ou aux vibrations des groupements OH des acides gras libres. [59] Ce qui montre que le traitement thermique a provoqué uniquement la disparition de la matière organique présente dans le déchet de la terre décolorante.

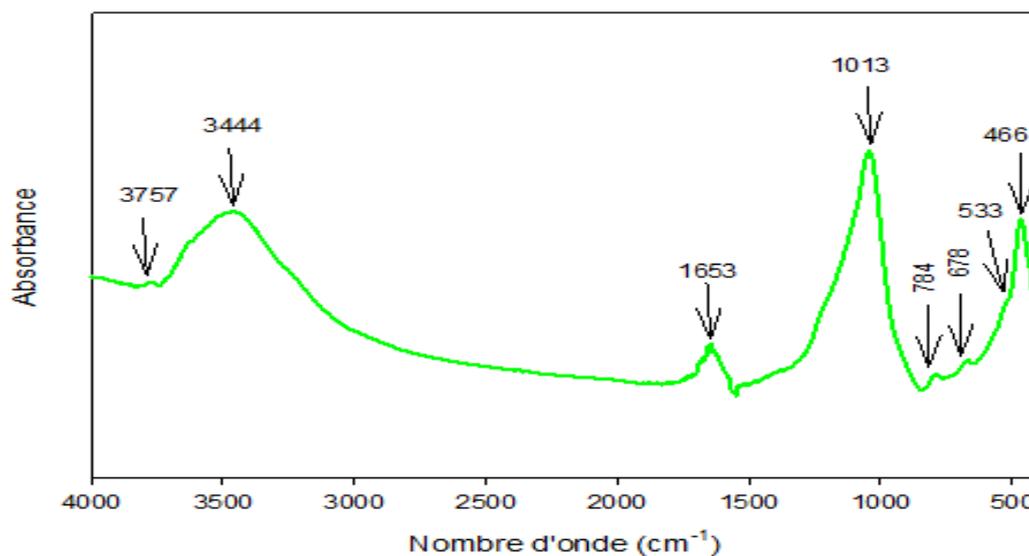


Figure III.14 : Spectre IRTF de la terre décolorante régénérée.

La figure III.14 montre un abaissement d'intensité des bandes d'absorption notamment la bande à 3757 cm^{-1} et la disparition de la bande à 1417 cm^{-1} correspondant à la calcite. Ceci est dû à l'effet de l'acide sulfurique.

III.1.3. Analyses physicochimiques

III.1.3.1. Taux d'humidité

L'humidité est définie comme étant la masse perdue après séchage d'un échantillon, sa mesure permet de déterminer le poids sec de cet échantillon. Les résultats sont représentés sur le tableau III.1.

Tableau III.1 : Résultats de taux d'humidité des adsorbants.

Adsorbants	Humidité (%)
HB	3,01
HP	3,15
HA	6,69
HPA (0,5N)	6,42
HPA (3N)	8,23

TV	0,238
TC	0,72
TR	3,77

Le tableau III.1 réunit les valeurs d'humidité de nos différents matériaux. D'après ce tableau le taux d'humidité de l'halloysite à augmenter de 3,01 % jusqu'à 8,23%. D'après la littérature on attribue l'augmentation de l'humidité adsorbée à une plus grande porosité. Le taux d'humidité de la (TV) est faible par rapport à celui de la (TC) et la (TR) ce qui suppose qu'elle est moins poreuse. [49]

III.1.3.2. Perte au feu

La perte au feu permet de connaître la quantité de produits susceptibles de se décomposer ou de se volatiliser au cours de la cuisson. Les résultats sont représentés sur le tableau III.2.

Tableau III.2: Résultats de perte au feu.

Adsorbants	PF (%)
HB	15,77
HP	15,44
HA	14,18
HPA (0,5N)	14,12
HPA (3N)	15,52
TV	7,36
TC	18,10
TR	7,68

Les résultats obtenus lors de la calcination montrent que le pourcentage de la matière organique est variable dans les différentes fractions des matériaux adsorbants.

On remarque que :

- l'halloysite purifiée possède approximativement le même résultat que celui de l'halloysite brute ce qui indique que la purification n'a pas apportée de modification dans sa composition, on constate aussi que les halloysites purifiées et activées montrent presque les mêmes résultats car peut être fait d'avoir été activées les a rendus plus poreuses.

- la valeur de la perte au feu de la TC est plus élevée par rapport ou autre matériaux, cette dernière est peut-être en relation avec la présence de minéraux carbonatés et silicatés ou avec les pertes d'eau. [49]

III.1.3.3. Acidité en H₂SO₄

Après le traitement chimique avec le H₂SO₄, les matériaux adsorbants ont été lavés abondamment avec l'eau distillée afin d'éliminer toutes traces d'acide. Pour cela on a effectué l'analyse d'acidité dans le but de vérifier l'efficacité de ce lavage. Les résultats sont représentés sur le tableau III.3.

Tableau III.3: Résultats d'acidité en H₂SO₄.

Adsorbants	Acidité (%)
HB	0,014
HP	0,232
HA	0,291
HPA (0,5)	0,265
HPA (3N)	0,295
TV	0,007
TC	0,029
TR	0,145

On remarque que ce lavage a apporté le même effet pour tous les matériaux.

III.1.3.4. pH

La détermination du pH est nécessaire pour la mesure de l'acidité ou de la basicité d'un matériau adsorbant en contact avec une solution. Les résultats sont représentés sur le tableau III.4.

Tableau III.4: Résultats du pH

Argile	pH (10% suspension)
HB	8,19
HP	6,17
HA	4,19
HPA (0,5N)	5,08
HPA (3N)	3,82
TV	5,41
TC	7,95
TR	5,83

Les résultats obtenus pour le pH, montrent que :

- l'halloysite brute possède un pH (8,19) plus élevé que celui des halloysite traitées, il est presque le double de HA avec un pH de (4,19), HPA (3N) à un pH (3,82) plus acide que les autres matériaux traités.

- La TV et la TR ont à un pH acide qui égale à (5,41) et (5,83) respectivement, la TC est moins acide que la TV et la TR on suppose que c'est dû au traitement thermique qu'elle a subi.

III.2. Résultats de la décoloration

Les résultats obtenus de la décoloration de l'huile de soja par nos matériaux adsorbant sont rassemblés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Résultats de la teneur en chlorophylle.

Terres décolorantes	Teneur en chlorophylle
HB	0,488
HA	0,355
HP	0,552
HPA (0,5N)	0,405
HPA (3N)	0,552
TV	0,230
TC	0,691
TR	0,451
Huile séchée	0,935

À la lecture des résultats du tableau III.5, on note que :

- La terre décolorante vierge à un taux de capacité d'adsorption plus élevé par rapport aux autres matériaux adsorbant.
- Tous les matériaux étudiés ont un pouvoir décolorant et que l'halloysite activée à 3N (HA) possède le meilleur taux de décoloration par rapport aux autres échantillons d'halloysite (HB, HP 0.5N, HP, HP3N) et les terres décolorantes traitées (TC, TR). Ce matériau peut être utilisé comme adsorbant pour la décoloration des huiles.
- Le pouvoir décolorant de HP vis-à-vis l'huile de soja séchée est inférieur à celui de HB, ce qui confirme encore une fois que la purification n'a entraîné aucune amélioration de la structure de l'halloysite.
- Plus on augmente la concentration de H₂SO₄ plus le pouvoir décolorant de l'halloysite purifiée diminue. Ceci peut être attribué à la destruction partielle de la structure du matériau.
- La terre décolorante régénérée (TR) provenant d'un déchet industriel peut être utilisée comme un adsorbant bon marché pour la décoloration des huiles.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de valoriser une argile algérienne (halloysite) dans l'objectif de l'utiliser comme matériau adsorbant dans la décoloration des huiles notamment l'huile de soja, et afin de remplacer les terres décolorantes commerciales (importées). De ce fait, notre étude contient deux parties : la valorisation d'une argile brute (halloysite) dans le domaine de la décoloration et aussi la régénération d'une terre décolorante commerciale à des fins de comparaisons. Pour mettre en évidence l'efficacité de ces deux méthodes, les matériaux adsorbants ont été testés dans l'élimination d'un pigment coloré (chlorophylle) contenu dans l'huile de soja.

Des analyses caractéristiques ont été réalisées sur les matériaux adsorbants afin de suivre les changements dans la structure, la composition et la morphologie de ces matériaux qui pourraient être entraînés par les traitements chimique et thermique.

Les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions suivantes :

1. Le procédé de purification n'entraîne aucune modification ni amélioration dans la structure chimique et cristallographique de l'halloysite.
2. Plus l'attaque acide est forte plus on détruit la structure initiale d'halloysite ce qui limite sa capacité d'adsorption et explique son faible taux de décoloration. Il serait donc préférable d'éviter la purification avant l'activation.
3. La capacité d'adsorption de l'halloysite brute vis-à-vis la chlorophylle est moindre que celle de la terre décolorante vierge mais elle décolore mieux que la terre décolorante calcinée.
4. Comme les résultats l'on montré, l'halloysite activée avec l'acide sulfurique à 3N donne un résultat proche de celui de la TV, cela indique que notre halloysite a besoin que d'une seule activation afin d'améliorer ses propriétés d'adsorption.

Perspectives

- Cette étude a mis en évidence la possibilité d'utiliser l'halloysite activée à 3N dans l'étape de la décoloration des huiles, dans notre cas c'était l'huile de soja mais il serait

possible d'envisager son utilisation pour décolorer d'autres huiles telles que : l'huile de tournesol, de colza et l'huile de palme ...etc.

- Le protocole d'activation suivi a donné des résultats mais il serait intéressant de l'améliorer et de le tester avec une variation de concentration d'acide sulfurique à (2.5N) et (2N).
- Compléter la caractérisation des matériaux adsorbants par MEB, ATG ainsi que BET.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] VINCENT Ch., « Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère ». INSA LYON, 2004. Français.
- [2] GRIDI-BENNADJI F., « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite - kaolinite », Thèse doctorat, Université de Limoges (2007).
- [3] MEZITI Ch., « Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire » Thèse doctorat, Université A.MIRA-BEJAIA 2016.
- [4] NEVILA J., « Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Minéralogie ». Université d'Orléans, 2003. Français.
- [5] BERGAYA F., LAGALY G., « Handbook of Clay Science », In: Development in Clay Science volume 5 (2013), Elsevier.
- [6] BOUKERROUI A., OUALI M S., « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil », Journal of Chemical Technology & Biotechnology 75 (2000) 773-776.
- [7] BENCHABANE A., « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères ». Thèse doctorat Université Louis Pasteur – Strasbourg I (2006).
- [8] ROUQUEROL F., LUCIANI L., LLEWELLYN P., DENOYEL R. et ROUQUEROL J., « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050.
- [9] WAKIM J., « Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses », Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de paris. France, (2005).
- [10] MARTY N., « Modélisation couplée (transport -réaction) des interactions fluides – argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite », Thèse doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg (2006).

- [11] JOUSSEIN E., PETIT S., CHURCHMAN. J, THENG. B, RIGHI. D, DELVAUX. B. «Halloysite clay minerals – à review». Clay Miner 2005.
- [12] Article in Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects · February 2012 « Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite ». 2012
- [13] KENNOUCHE S., « Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly (3 Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d’halloysite et évaluation de leurs performances ». Université Montpellier; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa, 2016. Français.
- [14] SAHNOUNE M., « Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposites à base de polyamide-11/halloysite ». Université Montpellier; Université Abderrahmane Mira- Bejaïa, 2016. Français.
- [15] LVOV Y., ABDULLAYEV E., «Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents». Prog Polym Sci 2013.
- [16] ALEXANDER L T., FAUST G T., HENDRICKS S.B, INSLEY. H, MCMURDIE. H.F. « Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. American Mineralogist». 1943.
- [17] KARLESKIND A., WOLFF J. P., « Manuel des corps gras», Volume 1, Edition Lavoisier (1992).
- [18] FRANCOIS R., « Les industries des corps gras », Technique et Documentation Paris (1974).
- [19] BARKA A., « Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur ». Mémoire master université de Tlemcen, Algérie 2016.
- [20] BOUHAROUN O. et DJEMA D., «Décoloration des huiles par un support bentonite (argile) et application d’un modèle mathématique ». Mémoire mestre université de Bejaia, Algérie 2014.

- [21] JAHOUACH W., « études des propriétés physico-chimiques des huiles d'olive et de grignon d'olive décolorées par des argiles tunisiennes activées aux ondes ultrasonores » Thèse doctorat université de Sfax (2009).
- [22] MOKAYA R., JONES W., DAVIES M E., « The mechanism of chlorophyll adsorption on acid-activated clays», *Journal of Solid State Chemistry* 111 (1994).
- [23] SARIER N, GÜLER C., « β -carotene adsorption on acid activated montmorillonite», *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65 (1989).
- [24] LOH S K., « The potential of the Malaysian oil palm biomass as a renewable energy source», *Energy Conversion and Management* 141 (2017).
- [25] BOEY P L., SALEH M I., SAPAWE N., GANESAN S., MANIAM G.P., ALI D.M.H., «Pyrolysis of residual palm oil in spent bleaching clay by modified tubular furnace and analysis of the products by GC–MS», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011) 199-204.
- [26] LEE C., SENG C., LIEW K., «Solvent efficiency for oil extraction from spent bleaching clay», *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (2000).
- [27] TSAI W.T., CHEN H.P., HSIEH M.F., SUN H.F., CHIEN S.F. , «Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002) 157–170.
- [28] TSAI W. T., LAI C.W., HSIEN K.J., «Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth», *Chemosphere* 55 (2004) 829–837.
- [29] MANA M., OUALI M.S., LINDHEIMER M., L.C., de menorval, «Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth», *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008).
- [30] BAHL J. S., DAYAL U., «Regeneration of spent bleaching clay», *Research and industry* 22, 145-149(1977).
- [31] ENOS W., WAMBUS et al., « Regeneration of spent bleaching earth and its adsorption of copper (II) ions from aqueous solutions», *Applied Clay Science* 46 (2009) 176–180.

- [32] BOUKERROUI A., OUALI M.S., «Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil», *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 75 (2000) 773-776.
- [33] AL-ZAHRANI A.A., and DAOUS M.A., «Recycling of spent bleaching clay and oil recovery», *Institution of Chemical Engineers* 78, 224-228 (2000).
- [34] MEZITI C., BOUKERROUI A., « Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery», *Ceramics International* 37 (2011)1953-1957.
- [35] GOUTTAL K., « Conception de nouveaux coagulants à base d'argiles modifiées par des polymères de Fe-Al-Mn. Utilisation dans le traitement organique des eaux usées »
Thèse doctorat, université Djillali Liabes Sidi bel Abbes. 2016.
- [36] SARIKAYA Y., ONAL M., BARAN B., ALEMDAROGLU T., « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », *Clays and Clay Minerals* 18 (2000) 557-562.
- [37] BOJEMUELLER E., NENNEMANN A., LAGALY G., « Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites », *Applied Clay Science* 18 (2001) 277–284.
- [38] KUMAR P., JASRA R.V., BHAT T. S. G., «Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation», *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 1440-1448.
- [39] KOMADEL P., SCHMIDT D., MADEJOVA J.,CICEL B., «Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solution», *Applied Clay Science* 5 (1990) 113-122.
- [40] MILES W.J., «Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by x-ray diffraction after phosphoric acid digestion», *Analytica Chimica Acta* 286 (1994) 97-105.
- [41] GIL A., GUIU G., GRANGE P., MONTES M.,« Preparation and characterization of microporosity of silica-alumina pillared clays », *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 301 31.

- [42] GATES W.P., ANDERSON J.S., RAEN M.D., CHURCHMAN G.J., « Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Austria and characterization of its acid activation products », *Applied Clay Science* 20 (2002)189-197
- [43] DAVID D., CAPLAIN R., « Méthodes usuels de caractérisation des surfaces », Edition Eyrolles (1988).
- [44] CHITOUR C. E., « Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979).
- [45] ZEMBOUAI I., MANSOURI O., « Régénération d'une terre décolorante usée: Adsorption d'un colorant textile », *Mémoire Master* Juin 2010.
- [46] Abdellah T., «Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée». thèse de doctorat université mohammed V – AGDAL.2006.
- [47] BUI T.X., CHOI H., « Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica», *Science Direct, Chemosphere* 80 (2010) 681-686.
- [48] GILES C.H., SMITH D.,« A general treatment and classification of the solute adsorption», *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
- [49] QLIHAA A., DHIMNI S., MELRHAKA F., HAJJAJI N., SRHIRI A., « Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay ».Université Ibn Tofail de Kénitra, BP 133, 14000 Kénitra, Maroc.
- [50] TAHRAOUI S., « Décoloration d'une huile végétale (huile de lin) par différentes bentonites activées ». *Mémoire master, université Tlemcen* 2014.
- [51] LEVIS S.R., DEAYS P. B., « Characterisation of halloysite for use as a micro tubular drug delivery system »*International Journal of Pharmaceutics* 243 125-134, 2002.
- [52] POORIA P., JOCK CHURCHMAN G., JOHN L., KEELING., « Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers ». *Applied clay science* 75 (2013) 47-57.

- [53] MELLOUK S., CHERIFI S., SASSI K., MAROUF-KHELIFA., BENGUEDDACH A., SCHOTT J., KHELIFA A., « Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions ». *Applied clay science* 44 (2009) 230-236.
- [54] TAKAHASHI N., TANAKA M., SATOH T., ENDO T., « Study of synthetic clay minerals. III. Synthesis and characterization of 2-dimensional talc », *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67 (1994) 2463 – 2467.
- [55] BREW D. R. M., GLASSER F. P., « Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels », *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 85 – 98.
- [56] ÖNAL M., « Determination of some physicochemical properties of hexamine reacted sodium bentonite », *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series B. V.* 48 (N°2) (2002) 1 – 12.
- [57] ELTON N. J., HOOPER J. J., HOLYER V. A. D., « An occurrence of stevensite and kerolite in the Devonian Crousa gabbro at Dean Quarry, The Lizard, Cornwall, England », *Clay Minerals* 32 (1997) 241 – 252.
- [58] MANA M., OUALI M. S., DE MENORVAL L.C., « Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth », *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 9 – 16.
- [59] TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEH M. F., SUN H. F., CHIEN S. F., « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002) 157 – 170.

Résumé

Dans ce travail, nous avons valorisé une argile algérienne, l'halloysite pour une utilisation comme un matériau adsorbant dans la décoloration des huiles alimentaires. Afin d'améliorer les capacités d'adsorption de cette argile, elle a été activée chimiquement avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4). À des fins de comparaison, on a également étudié une terre décolorante vierge et une terre décolorante régénérée par traitements thermiques (calcination) et chimique (activation par H_2SO_4). Les matériaux ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, IRTF et des analyses physicochimiques), et les résultats obtenus montrent que la purification n'est pas efficace dans l'optique de l'élimination des impuretés de l'halloysite, et que plus on augmente la concentration de l'acide plus le taux de décoloration diminue. Toutefois, le matériau obtenu testé dans la décoloration d'huile de soja a donné un résultat satisfaisant comme confirmé par les essais de décoloration par spectroscopie UV.

Mots clés : activation, halloysite, huile, régénération, terre décolorante.

Abstract

In this work, we valued an Algerian clay; halloysite for the use as adsorbent in the discoloration of edible oils. To improve the adsorption capacities of this clay, it has been chemically activated with sulfuric acid (H_2SO_4). For comparison purposes, we studied a virgin bleach and a regenerated bleaching earth with heat (calcination) and chemical (H_2SO_4 treatment) activation. The materials were characterized by several techniques (XRD, FTIR and physicochemical analyses), and the obtained results show that the purification is not effective in order to achieve the elimination of halloysite impurities, and that the more the concentration of the acid is increased, the more the discoloration rate decreases. However, the obtained material tested in the discoloration of soybean oil gave a satisfactory result, as confirmed by de discoloration tests by UV spectroscopy.

Keywords: Halloysite, Bleaching earth, activation, regeneration, oil.