

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
Université de Guelma

17540.749

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> Année MASTER LMD

749



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

*Présenté par :*

**MESSAIDIA Aicha**  
**MERABET Warda**

---

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES DE  
Djebel Debagh ET Tamazert ACTIVÉES ET LEUR APPLICATION À LA  
DÉCOLORATION DE L'HUILE VÉGÉTALE.**

---

**Sous la Direction de :**

**M<sup>me</sup> Maoui .F**



# Remerciement

*Ce travail a été réalisé aux laboratoires de chimie organique, de matériaux et analyses physico-chimique de l'université de Guelma.*

*La partie de décoloration de l'huile de soja a été réalisée à la raffinerie « la belle » de Annaba.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Madame F.Z. MAOUI pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle nous a toujours témoignée nous ont été d'une grande aide.*

*Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous fait Monsieur A.BOUJAHEM Maître de conférences au département Sciences de la matière de l'université de Guelma, en acceptant de présider le jury d'évaluation de ce travail. Je suis très reconnaissante à Madame S.SERFDI, Maître assistante au département S.M. de l'université de Guelma, d'avoir accepté d'être membre de ce jury. J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M.CHEFFAÏDI, Chargée de cours au département S.M de l'université de Guelma d'être membre de ce jury également.*

*Nous adressons nos remerciements à tout le personnel de l'entreprise de la céramique « EFER » de Guelma, pour la fourniture des argiles. Que Melle Redjimi et Mr Mouloud particulièrement trouvent notre reconnaissance pour leur aide.*

*Nos remerciements à tout le personnel de la raffinerie « la belle » pour la réalisation de la partie de décoloration de l'huile en particulier Mr Abdelhamid. Que Mr Necib trouve ici toute notre gratitude pour sa disponibilité et ses précieux conseils sans oublier Sihem et Hajer pour leur disponibilité et leur gentillesse.*

*Nos vifs remerciements vont également à Sihem ; ingénieurs de laboratoire des matériaux, pour nous avoir permis de faire les analyses physico-chimiques des argiles.*

*Nous n'oublierons pas de remercier très sincèrement Mr Fakhir et Mr Ammar, ingénieurs des laboratoires à l'université de Guelma pour leur aide et leur constante disponibilité.*

*Nous remercions vivement Mr B. Benguella, docteur de l'université de Tlemcen de nous avoir fourni de la bibliographie nécessaire pour ce travail.*

*Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincèrement à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail*

# Sommaire

Introduction générale.....	1
<b><i>-CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES ARGILES-</i></b>	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Les matériaux argiles.....	4
I.3 Classifications des argiles.....	4
a. Minéraux.....	4
b. Minéraux.....	4
c. Minéraux.....	4
d. Minéraux interstratifiés.....	5
A. Kaolinites.....	5
B. Smectites.....	5
C. Illites.....	6
I.4 La smectite.....	7
a. La présence de substituant isomorphique (CEC interne).....	9
b. Les phénomènes de bordure (CEC externe).....	9
c. Le feuillet.....	10
d. L'agrégat.....	10
I.5 La Kaolinite.....	12
I.6 – Les principaux minéraux associés aux argiles kaolinitiques.....	13
I.6.1 Les minéraux du fer.....	13
I.6.2 La silice.....	13
I.6.3 Oxydes et hydroxyde d'aluminium.....	13
I.7 Propriétés des argiles.....	13
A. Les modèles de sorption.....	14
A.1 les modèles de complexation de surface.....	14
A.2. Théorie des échangeurs d'ions.....	15
B. Interactions : argile cations.....	15
B.1 Réaction cations –sites acides en bordure des feuillets.....	16
B.2 Echange d'ions dans l'interfeuillet.....	16
C. Hydratation et gonflement.....	16



Conclusion.....	17
-----------------	----

## ***CHAPITRE II-CARACTERISATION ET PREPARATION DES ARGILES***

II-1 Introduction.....	19
II.2 Présentation des argiles étudiées.....	19
II.2.1 Argile de Tamazert (AT).....	19
II.2.2 Le kaolin de Djebel Debbagh (DD3).....	19
II-3-caractérisation des argiles non activées.....	19
II-3-1 analyse chimique.....	19
II-3-2 analyses physico-chimiques.....	20
a- la granulométrie.....	20
b- L'humidité.....	21
c- La densité.....	22
d- L'acidité.....	23
e- Le pH.....	24
f- Indice de gonflement.....	24
g- La colloidalite.....	25
h- Spectroscopie infra-rouge.....	25
II.4 Préparation des argiles.....	28
II.4.1 Introduction.....	28
II.4.2 -Activation de l'argile.....	28
a. Principe de l'activation acide.....	28
b. Méthode activation.....	28
c. Optimisation des paramètres d'attaque acide de l'argile.....	28
II.3.3 Caractérisation des argiles activées.....	30
Conclusion.....	33

## ***CHAPITRE III-APPLICATION DE LA TERRE DECOLORANTE***

III.1Introduction.....	35
III.2 Les étapes du raffinage chimique des huiles végétales.....	35
III.3 Etapes de décoloration.....	37
III.3.1 Décoloration des huiles végétales.....	37
a- Phénomène d'adsorption.....	37
a.1 Principe de l'adsorption.....	37

a.2 Types d'adsorption.....	38
✚ Adsorption physique.....	38
✚ Adsorption chimique.....	38
III.3.2 Les agents décolorants.....	38
1-Charbon actif.....	39
2-Les argiles.....	39
a- Terres décolorantes naturelles « Terres à foulon ».....	39
b- Terres décolorantes activées.....	40
III.4 Composition des <u>composés</u> a enlever pendant la <u>décoloration</u> .....	40
III.4.1 produit d'oxydation.....	40
III.4.2 corps de couleur.....	40
III.4.3 Phospholipides et glycolipides.....	40
III.4.4 traces de métal.....	40
III.4.5 Savons.....	41
III.4.6 les contaminants.....	41
III.5-Protocole expérimental de décoloration.....	41
III.5.1 analyses de l'huile séchée de soja.....	41
a. L'acidité.....	42
b. L'Humidité.....	42
c. Trace de savon.....	43
d. La coloration Jaune et Rouge (J/R).....	43
e. La teneur en chlorophylle.....	43
III.5.2 Etude du pouvoir décolorant (PDL) des argiles : AT (Argile Tamazert) et DD3 (kaolin de Djebel Dbbagh).....	45
III.5.2.1 Etude de l'influence des conditions de décoloration.....	46
A- Influence de la température sur le PDL.....	48
B- Influence du temps de contact sur le PDL.....	50
C- Influence du pourcentage de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	51
<i>Conclusion</i> .....	53
<i>Conclusion générale</i> .....	55
<i>Références</i>	

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

Ces caractéristiques favorisent l'utilisation des argiles dans plusieurs domaines : pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, adsorbant, charge des pesticides, engrais, aliments de bétail et amendement des sols, injection des sols dans les barrages, construction et autres usages (céramiques et réfractaires). La propriété essentielle de l'argile, avec toute sa variété, est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Par ailleurs, l'Algérie est un pays qui regorge de ces minéraux naturels à bon marché et qui ne sont pas utilisés jusqu'à maintenant à leur juste valeur. Notre travail s'est fixé comme objectif de valoriser ces matières premières en les identifiant par les différentes méthodes d'analyses disponibles et de leur trouver des applications industrielles à grande ou petite échelle. Pour cela nous nous sommes fixées sur deux matières premières d'origine locales très abondantes. La première se trouve à Guelma dans les montagnes d'El Debagh « Kaolin de Djebel Debagh : **DD3** » et la deuxième dans la région de Milia « argile de Tamazert : **AT** ».

Les objectifs de ce travail se sont divisés en deux parties :

- ❖ La première partie est une étude sur les argiles où nous avons rapporté les principaux éléments bibliographiques sur les différents types d'argiles notamment la smectite et la kaolinite deux types d'argiles largement utilisées en industrie.
- ❖ La deuxième partie regroupe deux chapitres d'où le premier chapitre est consacré à la caractérisation et la préparation des argiles sélectionnées pour notre étude : « **DD3** » et « **AT** ». Ces argiles sont activées par un acide fort afin d'améliorer son efficacité dans la décoloration des huiles végétales. Les caractérisations physico-chimiques sont nécessaires pour évaluer les propriétés des argiles utilisées pour ce travail. Le deuxième chapitre, nous avons appliqué les argiles activées à la décoloration d'une huile végétale « huile de soja » prélevée pendant l'opération de raffinage à la raffinerie de Annaba « la belle », et d'effectuer une étude comparative avec les autres terres décolorantes commerciales utilisées par la même raffinerie.
- ❖ Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats trouvés lors de cette étude.



# **Chapitre I**

## **Généralités sur Les Argiles**

**« LA TERRE D'OÙ NOUS VENONS OÙ NOUS RETOURNERONS »**

### I.1 Introduction :

Les argiles sont les minéraux et les roches majeures issues de la dégradation, puis du dépôt, des constituants des autres roches, formées à plus grandes profondeurs (roches plutoniques et magmatiques): ce sont, pour l'essentiel, les argiles qui ferment le "cycle géologique" et en représentent la partie superficielle, issue de l'interaction lithosphère-atmosphère: par conséquent, les mesures de flux de matières et/ou d'éléments chimiques doivent considérer en premier lieu les transports et stockages sous forme d'argiles ou de minéraux argileux [1]. L'argile définit un domaine granulométrique dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

### I.2 Les matériaux argiles :

Les argiles sont des phyllosilicates dans les quels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [1]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 1.1.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  [2]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent le nombre suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédrique dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions iso morphiques dans les couches tétraédrique ( $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) et / ou octaédrique ( $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ ).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

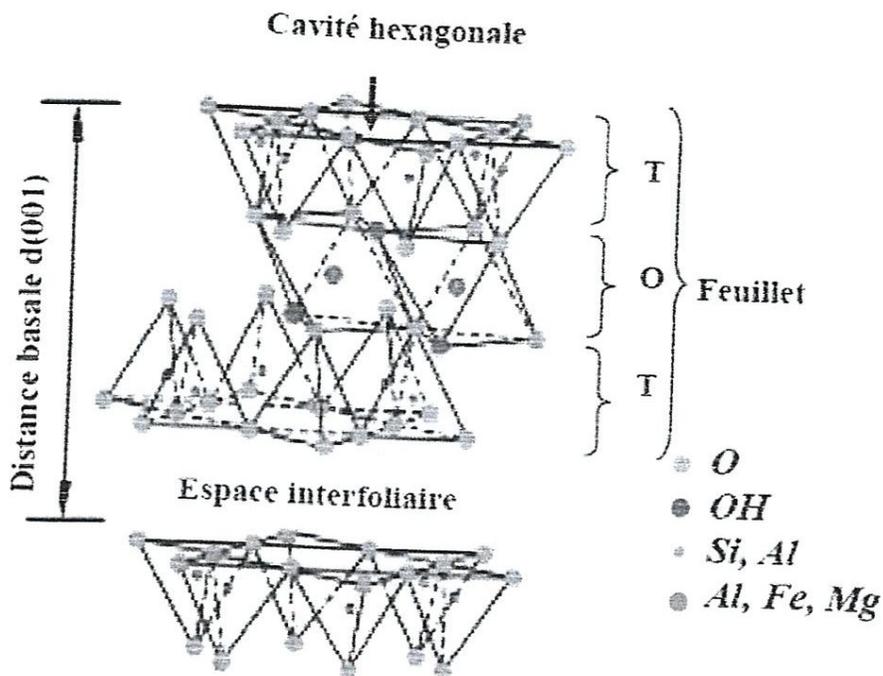


Figure I.1 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).

### I.3 Classifications des argiles :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [3] :

#### a. Minéraux à $7 \text{ \AA}$ :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1 : 1. Son épaisseur est d'environ  $7 \text{ \AA}$ .

#### b. Minéraux à $10 \text{ \AA}$ :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2 : 1. Son épaisseur est d'environ  $10 \text{ \AA}$ .

#### c. Minéraux à $14 \text{ \AA}$ :

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques inter foliaires. Son épaisseur est d'environ  $14 \text{ \AA}$ .

**d. Minéraux interstratifiés.**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau I.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

**A. Kaolinites :**

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$  par demi maille [4]. La kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [3].

**B. Smectites :**

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, a conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories des smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autre est principalement substituée dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédrique, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, ou le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus étudiées [5].

**A. Illites :**

Comme les smectites, cette famille est aussi phyllosilicate 2 :1. Les feuilletts possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [3].

**Tableau I.1 :** Classification des phyllosilicates

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrrique	
1 : 1	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$	
	#0		Berthierins $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}_{6-x}M^{3+}_x)O_{10}(OH)_8$	
	#0	Phrophyllite $(Si_8)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	Talc $(Si_8)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$	
2 : 1	SMECTITE			
	0,4 à 1,2	MONTMORILLONITE $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_{4+M_y^+}$ Beidelnite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4O_{20}(OH)_4M_x^+$	I Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4My^+$ Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4M_x^+$	
	1,2 à 1,8	Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_{4+K^{+}_{x+y}}$	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4K^{+}_{x+y}$	
	MICAS			
	2	Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2K^+_2$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2K^+_2$	
	4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$	

**1.4 La smectite :**

Comme nous l'avons déjà indiqué, ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [3].

Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (Figure I.2.a).

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillett associé est d'environ 14 Å [5], et des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans cette espace (Figure I.2.b).

Le degré d'hydratation dépend de la nature hydratée et de l'humidité relative

Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative.

Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme "argiles gonflantes".

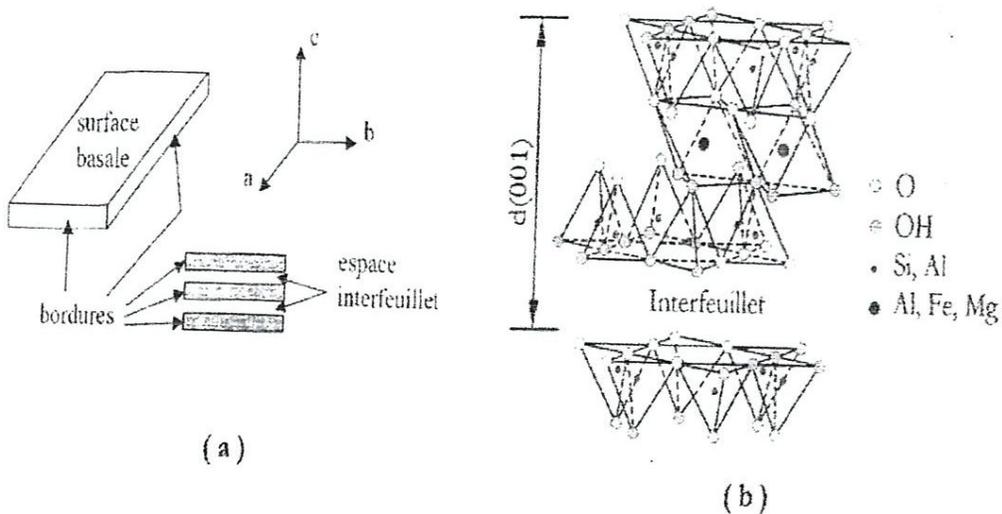


Figure I.2. a) empilement des feuillets d'argile (les surface basales, les bordures des particules et les espaces interfeuillett).

b) représentation de l'empilement des feuillets unitaire dans une smectite

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits compensateurs. La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface [5].

Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques.

Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique. Ces cations peuvent être soit secs soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ). Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de minéraux expansibles.

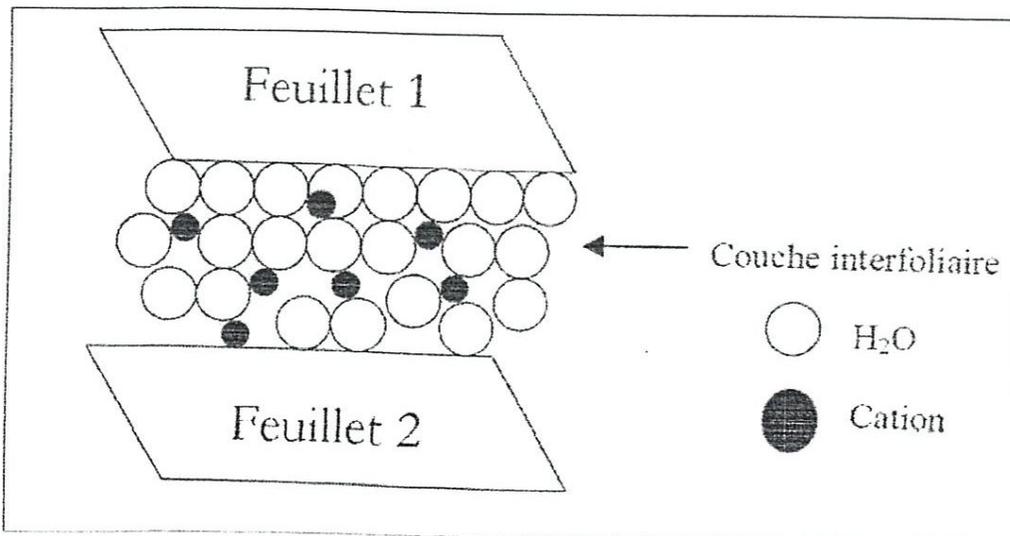


Figure 1.3 : représentation de la couche interfoliaire dans le cas des cations hydratés

La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure.I.3). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa capacité d'échange cationique (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour composer la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y'a, dans les argiles, deux principales causes d'exercices d'une capacité d'échanges ionique, l'une interne et l'autre externe.

**a. La présence de substituant isomorphique (CEC interne) :**

La plus fréquente est la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [6], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeables situe à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

**b. Les phénomènes de bordure (CEC externe) :**

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y'a apparition de groupe silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces dernières peuvent être échangés avec d'autre cation. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pII [3].

Langmuir [7] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite. En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cation, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires.

Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pII neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données

expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 g d'argile [5].

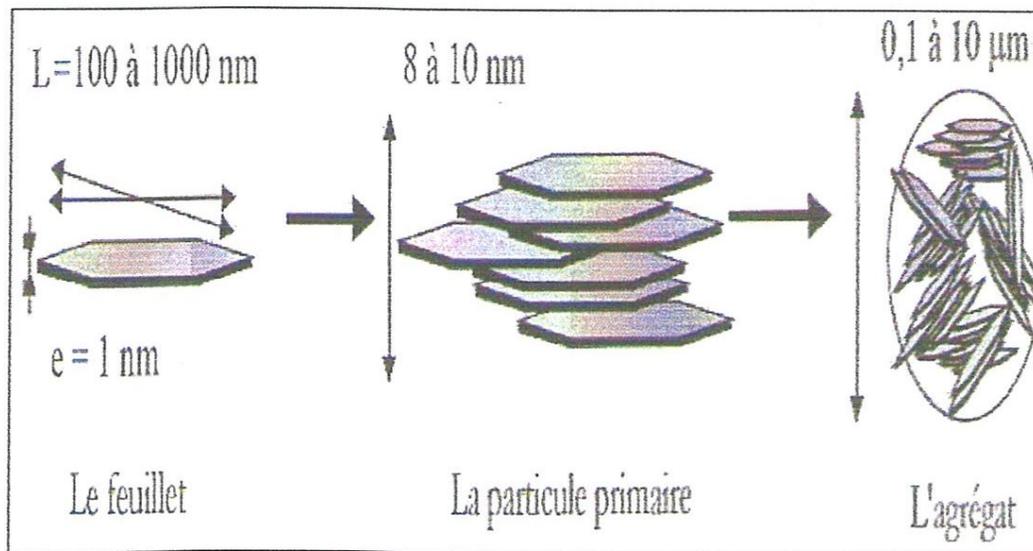


Figure I.4 : structure multi-échelle de la montmorillonite

### c. Le feuillet :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique (Figure.I.4).

Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0.3 à 0.4 électrons par maille [1]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite « calcique » et de montmorillonite « sodique » pour faire référence à la nature de ces cations.

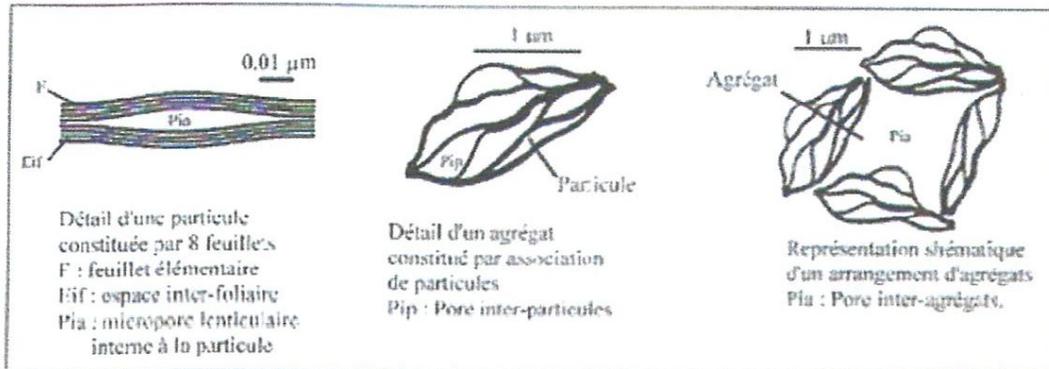
### d. L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie 0.1 à 10 microns comme il est montré sur la figure.I.4. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction) [1].

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration

Comme, par exemple, dans le cas de montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables [8].

La dimension, la forme et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise [9]. On distingue trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure.I.6) :



**Figure I.6:** Les différents types d'espace poreux

- a- l'espace interfoliaire : qui sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau absorbée (1 à 4) et des cations échangeables et son épaisseur moyenne est comprise entre 1.5 et 2.5.
- b- l'espace interparticulaire : qui sépare les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [10]. Dans ce type, les microscopiques micropores lenticulaires sont inférieurs aux particules, à l'échelle de quelques nanomètres.
- c- l'espace interagrégat : correspond à une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement limitant les effets électrostatiques de la couche (Figure.I.6).

**1.5 La Kaolinite :**

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "KAOLING", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ.

Dans l'industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaoliniques, le terme "kaolin" étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans lesquels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse.

La kaolinite est un phyllosilicate de type 1 : 1 dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. On la trouve soit sous forme hydraté ou non.

La kaolinite dioctaédrique non hydraté a une distance basale qui varie de 7.1 à 7.4 Å et sa formule structurale est  $2[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$ . Chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4$  de la couche tétraédrique est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents, désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet.

La position des sites vacants permet de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C. En tous les kaolins comprennent quatre variétés cristallographiques : la kaolinite idéale, la nacrite, la dickite et le métahalloysite.

<i>Kaolinite</i>		<i>Dickite</i>		<i>Nacrite</i>	
<i>Triclinique</i>		<i>Monoclinique</i>		<i>Monoclinique</i>	
$\alpha=91^\circ 8'$	$a=5.16 \text{ \AA}$	$\alpha=96^\circ 50'$	$a=5.15 \text{ \AA}$	$\alpha=90^\circ 20'$	$a=5.15 \text{ \AA}$
$\beta=104^\circ 5'$	$b=8.94 \text{ \AA}$		$b=8.96 \text{ \AA}$		$b=8.96 \text{ \AA}$
$\gamma=90^\circ$	$c=7.38 \text{ \AA}$		$c=14.45 \text{ \AA}$		$c=43 \text{ \AA}$

### ***1.6 – Les principaux minéraux associés aux argiles kaolinitiques :***

À l'état naturel, la kaolinite se trouve associée à d'autres minéraux, notamment du quartz, des feldspaths et des micas en quantité variable et quelquefois gênante. Des oxydes et hydroxydes de fer et/ou d'aluminium, des carbonates d'alcalino-terreux et des matières organiques sont également présents mais en faible proportion.

#### ***1.6.1 Les minéraux du fer :***

Le fer est un élément extrêmement répandu dans le milieu naturel. Il constitue l'une des impuretés les plus fréquemment associées aux minéraux argileux. On la rencontre, d'ailleurs, sous formes très variées. On le trouve dans les argiles essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxy hydroxydes et/ou d'hydroxydes. Ce sont la goéthite ( $FeOOH\alpha$ ), la lépidocrocite ( $FeOOH\gamma$ ), l'hématite ( $Fe_2O_3\alpha$ ), la maghémite ( $Fe_2O_3\gamma$ ), la magnétite ( $Fe_3O_4$ ).

#### ***1.6.2 La silice :***

La silice existe, le plus souvent, sous forme cristalline, quartz, cristobalite et tridymite. Les dimensions des cristaux se situent bien au dessus de la limite supérieure des particules argileuse (20 à 60 $\mu$ m). Le quartz et la cristobalite sont fréquemment associés à l'argile, surtout le premier. Après cuisson la forme sous laquelle se trouve la silice conditionne les propriétés thermiques (dilatation) de la pièce de céramiques silicatées. La transformation réversible quartz  $\beta$  en quartz  $\alpha$  à 573°C s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques du produit fini. Par contre, la transition cristobalite  $\beta$  en cristobalite  $\alpha$  s'avère moins dommageable.

#### ***1.6.3 Oxydes et hydroxyde d'aluminium :***

La gibbsite  $\gamma Al(OH)_3$  est la plus répandue dans les argile alors que la présence du diaspre  $\alpha Al-O-OH$  est exceptionnelle. Aussi on peut trouver la boémite  $\gamma Al-O-OH$ .

### **1.7 Propriétés des argiles :**

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités échanges ioniques.

### A. Les modèles de sorption :

Les interactions solide /solution sont à la base des phénomènes de sorption des solides minéraux. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions, ce type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre-ions sont notés cations compensateurs.

#### *A.1 les modèles de complexation de surface :*

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (Figure.I.7). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes. L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution [11].

#### *Les différents mécanismes d'adsorption :*

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [12]. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvation des cations. Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme « d'adsorption » met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

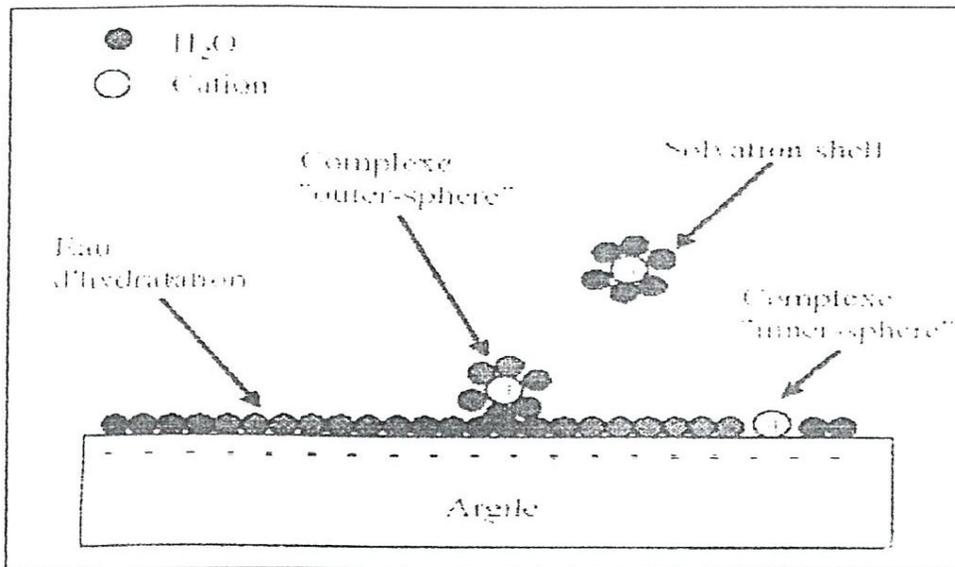


Figure I.7: Représentation des complexes « inner-sphere » et « outer-sphere »

### A.2. Théorie des échangeurs d'ions :

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

- ❖ La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble (solide, ions compensateurs) constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.
- ❖ Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux).

On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

#### B. Interactions : argile cations :

D'après la structure des smectites décrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace interfoliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

### **B.1 Réaction cations –sites acides en bordure des feuillets :**

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux, ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure de feuillets argileux.

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupe silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés d'autres cations.

### **B.2 Echange d'ions dans l'interfeuillet:**

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à de l'échange d'ions dans les inters feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

### **C. Hydratation et gonflement :**

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement.

A l'état anhydre, les feuillets argileux sont accolés les uns aux autres, mais s'écartent en présence d'eau (gonflement), ce qui rend accessibles les surfaces basales initialement en contact. Celles-ci constituent la surface interne du minéral, alors que la surface externe correspond aux surfaces basales externes et aux surfaces des bords des feuillets. La surface siloxane du réseau cristallin peut être hydratée (hydratation des surfaces internes), mais les cations de l'inter feuillets peuvent également être entourés d'une sphère d'hydratation.

**I.8 Conclusion**

Les argiles présentent un grand intérêt dans l'industrie et l'environnement, et le bénéfice économique semble évident parce que les argiles sont largement abondantes dans la nature et elles sont moins coûteuses comparativement à d'autres matériaux. La large utilisation de ces matériaux est justifiée par leur grande surface développée, par la présence de charges négatives sur la surface et par la possibilité d'échange des cations.

L'utilisation des argiles varie suivant le domaine d'application. Comme le cas de la production des papiers, plastiques caoutchoucs, céramiques, cosmétiques, peintures, mastic... utilisent des argiles élaborées. Cette large utilisation des argiles est due à leurs structures qui leur confèrent des propriétés intéressantes. L'adsorption est l'une des propriétés de ces matériaux et qui fera l'objet de notre travail.



**Chapitre II**  
**Caractérisation**  
**et Préparation Des Argiles**

**« LA TERRE QUI REÇOIT LA MORT ET DONNE LA VIE »**

## II-1 Introduction :

L'étude de la caractérisation physico-chimique de « DD3 » et « AT » nous permet d'avoir des informations sur leurs différentes propriétés et d'avoir une idée claire sur leurs utilisations et leurs applications. Pour cela, plusieurs analyses physico-chimiques ont été réalisées : composition chimique, granulométrie, infrarouge et l'étude du pH..... etc, avant de procéder à l'activation acide des argiles.

## II.2 Présentation des argiles étudiées :

### II.2.1 Argile de Tamazert (AT) :

Ce type d'argile situé dans la région d'El-Milia (Est algérien), le gisement de Tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932. La taille du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite. Cette argile nous a été fournie par l'entreprise de la céramique ETER de Guelma sous forme de roches [13].

### II.2.2 Le kaolin de Djebel Debagh (DD3):

Le kaolin DD de Djebel Debagh est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debagh à l'ouest de la wilaya de Guelma (Algérie). Cette région est un ancien bassin d'effondrement, longtemps fermé, où s'est entassé un ensemble varié de sédiments allant du miocène au quaternaire.

La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1% en poids. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se différencient par leurs couleurs, blanche grisâtre pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3 [14].

Le choix de ces matériaux AT et DD3 a été fait sur la base de l'importance de ces gisements, de leur facilité d'exploitation et de l'importance de ces matières premières dans l'industrie.

## II-3- Caractérisation des argiles non activées :

### II-3-1 analyse chimique :

Le tableau II.1 montre les résultats de l'analyse chimique des argiles « AT » argile de Tamazert et « DD3 » kaolin de Djebel Debagh. Ces résultats nous ont été fournis par la société de la céramique ETER de Guelma.

Nous remarquons d'après le tableau II.1 que la silice et l'alumine sont les composés majoritaires des deux argiles. Le rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 3.79 pour « AT » et 1.10 pour « DD3 ». Cette différence dans le rapport suggère que le « DD3 » est du Kaolin pur avec

moins d'impuretés, par contre le pourcentage en MnO a fait la différence comparée avec « AT » car celui-ci donne une couleur grise au minéral.

La composition de « AT » est riche en oxydes de sodium et en potassium par rapport à « DD3 ». Elle est de type smectitique. Cependant, la teneur en soufre dans « AT » suggère la présence de gypse ou d'anhydride.

**Tableau II.1:** Composition chimique des argiles AT et DD3

Oxydes	AT	DD3
SiO <sub>2</sub>	67.9	41.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9	38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.22	0.12
CaO	0.07	0.20
MgO	0.22	0.07
Na <sub>2</sub> O	3.57	/
K <sub>2</sub> O	6.07	/
SO <sub>3</sub>	0.47	/
TiO <sub>2</sub>	/	/
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	/	/
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	/
ZnO <sub>2</sub>	/	/
MnO	/	1.34
P F*	4.87	16.8

**PF\* : la perte au feu: perte de masse.**

### **II-3-2 analyses physico-chimiques :**

#### **a- la granulométrie :**

L'analyse granulométrique permet de déterminer et d'observer les différents diamètres de grains qui consiste un annulât. Pour cela l'analyse consiste à séparer et classer à l'aide de tamis ces grains selon leurs diamètres.

Les argiles sont des roches poly dispersées c'est à dire que leurs particules ont une grande gamme de granulométrie. C'est une caractéristique exprimant la dépendance de la teneur en particules à leur dimension [15].

Mode opératoire :

La granulométrie consiste à verser le matériau séché dans la colonne de tamis. Cette colonne est constituée par l'emboîtement des tamis, en les classant de haut en bas dans l'ordre de mailles décroissantes. Après agitation manuelle et régulière, on recueille les granulats pour les peser. La balance indique le cumul des masses en granulats refusés dans chaque tamis. Cette opération est reproduit ainsi de suite jusqu'au dernier tamis.

- Le tableau II.2 présente les pourcentages de l'argile « DD3 » à différentes dimensions. L'argile « DD3 » présente le pourcentage le plus élevée en particules de 0.180 mm et 0.450 mm et ceci est confirmé par les données qui nous ont été fourni par la société de la céramique de Guelma "ETER". Les valeurs du tableau II.2 sont illustrées dans la figure II.1.

La répartition des particules (%) en fonction de leurs dimensions (mm), montre que l'argile « AT » possède une granulométrie très fine ; environ 99.81% des grains ont un diamètre inférieur à 0.180 mm et 99.73% correspond 0.125 mm.

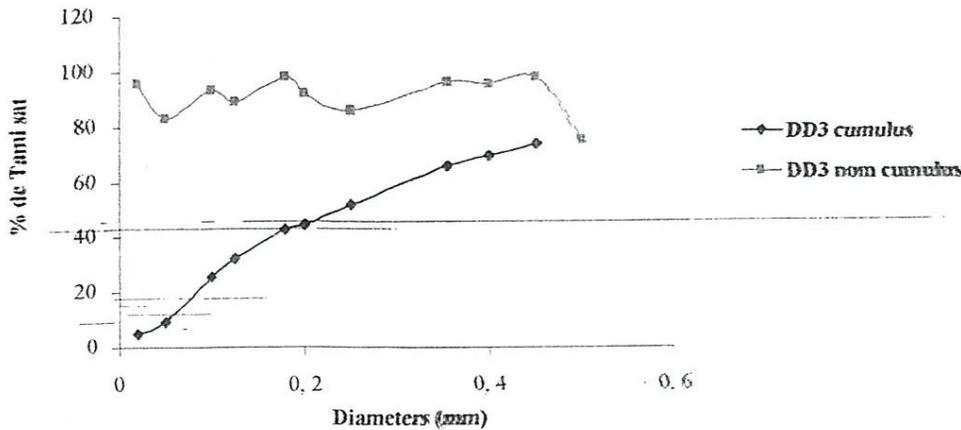


Figure II.1 : distribution granulométrique de l'argile « DD3 ».

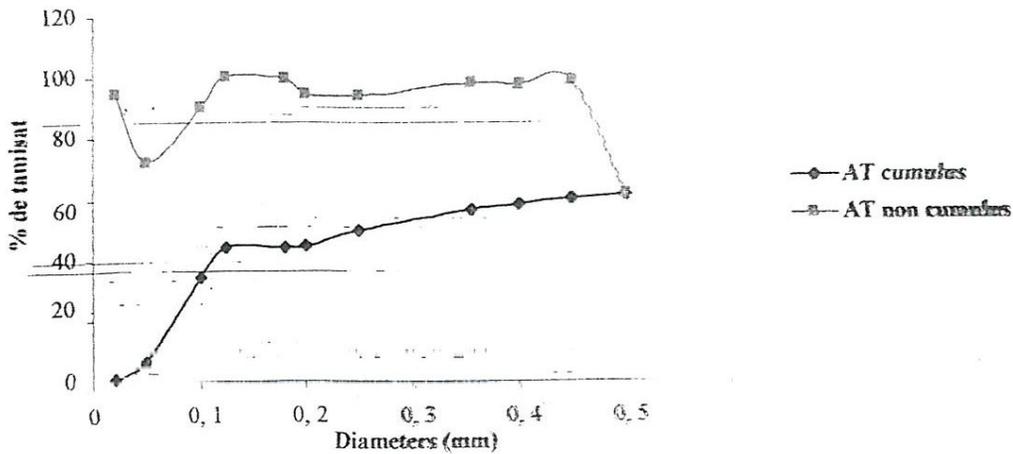


Figure II.2 : distribution granulométrique de l'argile « AT »

Tableau II.2 : L'analyse granulométrique de l'argile « DD3 »

Dimensions des tamis (mm)	M1=200g : masse totale M2=190.5g : masse séchée DD3					
	Masse des refus Ri	Masse des refus cumulés (Ri) en (g)	% de Refus cumulés $100(R_i/M_2)$	% de tamis cumulé $100-100(R_i/M_2)$	% de refus non cumulés $100(R_i/M_2)$	% de tamis non cumulé $100-100(R_i/M_2)$
0.5	48.28	48.82	25.62	75.59	25.34	74.66
0.450	3.99	52.81	27.71	73.6	2.09	97.91
0.400	8.31	61.12	32.07	69.44	4.36	95.64
0.355	7.66	68.78	36.09	65.61	4.02	95.98
0.250	27.19	95.97	50.36	52.02	14.27	85.73
0.200	15.41	111.38	58.44	44.41	8.08	91.92
0.180	3.85	115.23	60.46	42.39	2.02	97.98
0.125	20.68	135.91	71.32	32.05	10.85	89.15
0.100	12.91	148.82	78.09	25.59	6.77	93.23
0.05	32.56	181.38	95.18	9.16	17.09	82.91
0.02	8.82	190.20	99.81	4.9	4.62	95.38
Rn=1390.2g			*le passant dernier : les pertes et les imprécisions liées à la manipulation sont dans des proportions suffisamment faibles pour ne pas fausser l'analyse			
P*=0.15g						
Rn+P*=190.35						
100[M <sub>2</sub> -(Rn+P*)]/M <sub>2</sub> =0.078<1%						

**Tableau II.3 :** L'analyse granulométrique de l'argile « AT »

Dimensions des tamis (mm)	M1=200g : masse totale M2=176.5g : masse séchée AT					
	Masse des refus R <sub>i</sub>	Masse des refus cumulés (R <sub>i</sub> ) en (g)	% de Refus cumulés 100(R <sub>i</sub> /M <sub>1</sub> )	% de tamis cumulés 100-100(R <sub>i</sub> /M <sub>1</sub> )	% de refus non cumulés 100(R <sub>i</sub> /M <sub>2</sub> )	% de tamis non cumulée 100-100(R <sub>i</sub> /M <sub>2</sub> )
0.5	67.93	67.93	38.48	61.52	38.48	61.52
0.450	1.99	69.92	39.61	60.39	1.12	98.88
0.400	3.69	73.61	41.7	58.30	2.09	97.91
0.355	3.53	77.14	43.7	56.30	2	98
0.250	11.15	88.29	50.07	49.98	6.31	93.69
0.200	9.4	97.69	55.34	44.66	5.32	94.68
0.180	0.48	98.17	55.62	44.38	0.27	99.73
0.125	0.35	98.52	55.81	44.16	0.19	99.81
0.100	17.15	115.67	65.53	34.47	9.71	90.29
0.05	49.73	165.40	93.71	6.29	28.17	71.83
0.02	9.52	174.92	99.10	0.9	5.39	94.61
R <sub>n</sub> =174.92g			*le passant dernier : les pertes et les imprécisions liées à la manipulation sont dans des proportions suffisamment faibles pour ne pas fausser l'analyse.			
P*=0.15g						
R <sub>n</sub> +P=175.07g						
100[M <sub>2</sub> -(R <sub>n</sub> +P)]/M <sub>2</sub> =0.81<1%						

**b- L'humidité :**

Le taux d'humidité est défini comme étant le teneur en eau que contient une substance et qui ne figure pas dans la formule, cette eau est liée par adhérence aux particules argileuses.

Mode opératoire :

Prendre 15g d'échantillons (DD3, AT), et broyer ces échantillons dans le mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Ensuite, peser l'échantillon et le porter dans une capsule à l'étuve à température réglée entre (100°C - 110°C) pendant une heure. Mettre l'échantillon

○ séché dans un dessiccateur et le repeser froid. Répéter l'opération jusqu'à obtenir un poids constant (stable).

**Tableau II.4** : Valeurs de l'humidité des argiles « AT » et « DD3 »

Argile	La masse initiale (g)	La masse séchée (g)	La masse d'eau mH <sub>2</sub> O	Taux d'humidité H%
DD3	15	14	1	6.25
AT	15	13.20	1.8	10.71

$$H \% = (m_{H_2O} / (m_{H_2O} + m_s)) * 100 \quad (1)$$

**H %** : le taux d'humidité en %.

**mH<sub>2</sub>O** : la masse de l'eau absorbée par l'échantillon en (g).

**m<sub>s</sub>** : la masse de l'échantillon initiale.

D'après les résultats de tableau II.4, l'argile « AT » est plus humide que l'argile « DD3 ». Comparativement à d'autres argiles qui sont largement utilisées comme terres décolorantes (exemple : bentonite naturelle) ou son taux d'humidité environ 20% ; nos argiles « DD3 » et « AT » sont moins humides.

**c - La densité :**

Certains matériaux ceux élaborés par frittage de poudres peuvent contenir un taux résiduel de porosités. La masse volumique (densité) réelle du matériau est alors inférieure à sa densité théorique. De nombreuses propriétés (mécaniques, thermique, électriques) dépendent du taux de porosité et de la taille et répartition des pores. Il est donc important de pouvoir quantifier ces paramètres.

Mode opératoire :

Prendre un pycnomètre vide, le peser vide (g<sub>a</sub>), mettre quelques grammes (20 g) de la poudre obtenue par le broyage et le tamisage de l'échantillon au tamis de 0.250mm on le repèse (g<sub>1</sub>). Ajouter une quantité d'eau jusqu'à la moitiés du flacon et la laisser bouillir pendant 15 mn pour permettre l'échappement des gaz. Remplir le pycnomètre d'eau jusqu'au bouchon (g<sub>2</sub>) le peser, enfin le vider, le remplir d'eau (g<sub>3</sub>) et prendre la pesée une autre fois.

La densité vraie est calculée d'après la formule suivante :

$$D_v = [(g_1 - g_a) / (g_1 - g_a) - (g_2 - g_1)] * \rho \quad (2)$$

Avec :  $D_v$  : densité varie en ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$G_0$  : poids du pycnomètre vide avec son bouchon.

$G_1$  : poids du pycnomètre vide avec son bouchon + la matière (g).

$g_2$  : poids du pycnomètre vide avec son bouchon + la matière + eau distillée.

$G_3$  : poids du pycnomètre vide avec son bouchon + eau distillée.

$\rho$  : masse volumique de l'eau égale  $= 1 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Nous remarquons d'après le tableau II.5 que les valeurs de densité concordent bien avec les résultats obtenus en littérature

**Tableau II.5 :** valeurs de densité des argiles « AT » et « DD3 »

Argile	$g_0$ (g)	$g_1$ (g)	$g_2$ (g)	$g_3$ (g)	$D_v$
DD3	41.05	48	100.32	96.43	2.27
AT	40.52	48.90	100.75	95.25	2.9

#### d- L'acidité :

L'acidité de l'argile est un paramètre important qui reflète l'immensité de la surface d'adsorption est son pouvoir décolorant.

#### Mode d'opérateur :

Peser exactement dans une fiole de 200 ml ,15g de « DD3 » et « AT », ajouter un peu d'eau distillée et mettre à l'ébullition pendant 2 min.

Laisser refroidir puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 200ml ensuite filtrer puis prélever un aliquoté de 100ml de filtrat et ajouter deux gouttes de méthyle orange.

Titrer par la soude NaOH (0,1N). L'acidité A% est calculée par la formule suivante :

$$A\% = V_{\text{NaOH}} * 0.0728 \quad (3)$$

**Tableau II.6 :** Valeurs de l'acidité

L'argile	V (ml)	A (%)
DD3	5.26	0.382
AT	8.2	0.596

Le tableau II.6 donne une acidité plus élevée de l'argile « AT » par rapport à l'argile kaolinitique « DD3 »

**Tableau II.8 :** Valeurs d'indice de gonflement des argiles « AT » et « DD3 »

Argile	Temps de gonflement	Volume de gonflement (ml)	Indice de gonflement IG (%)
DD3	2 heures	1	0.02
AT	2 heures	1	1.27

L'indice de gonflement de « AT » est plus important que celui de « DD3 » qui confirme la grande absorbance de l'argile Tamazert (AT). Dans quelques études réalisées sur la bentonite montrent que celle-ci possède un IG égal à 10.

#### g- La colloïdalite :

##### Mode d'opérateur :

15 g d'argile (DD3 et AT) est mise en suspension dans 100 ml d'eau distillée, on ajoute 0.2 g de CaO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5 mn, le mélange est placé dans une éprouvette graduée, après 24 heures, on mesure le volume (Vml) occupée par le surnagent.

La colloïdalite (C%) est mesurée suivant la formule :

$$C\% = 100 - V \quad (5)$$

**Tableau II.9 :** Valeur de colloïdalite des argiles « DD3 » et « AT »

Argile	V <sub>suragent</sub> (ml)	C%
DD3	9	91
AT	7	93

Nos argiles possèdent une grande colloïdalite et ceci est dû à la granulométrie qui indique la présence de fines particules à pourcentage élevé du tamisat.

#### h- Spectroscopie infra-rouge :

La spectrophotométrie d'absorption infra-rouge est efficace pour l'analyse chimique. Les techniques de spectroscopie infra-rouge sont traditionnellement employées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de connaître la structure moléculaire. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Le spectre d'absorption obtenu est constitué de bandes.

**Mode opératoire :**

L'appareil utilisé pour notre travail afin de réaliser le spectre infra-rouge de la bentonite est un spectrophotomètre modèle " **Spectrum one de Perkin Elmer IRTF** ".

La procédure de réalisation de la pastille est la suivante :

- Broyage de 93 mg de KBr pur et sec avec 7 mg de bentonite dans un mortier.
- Séchage et stockage du mélange au dessiccateur
- Une quantité de l'échantillon KBr-AT et KBr-DD3 sous forme de poudre, est disposée dans un moule à pastille.
- Application d'une pression suffisante, environ 15 tonnes, pendant quelques minutes avec aspiration sous vide.
- Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente.

La pastille transparente ainsi obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infra-rouge.

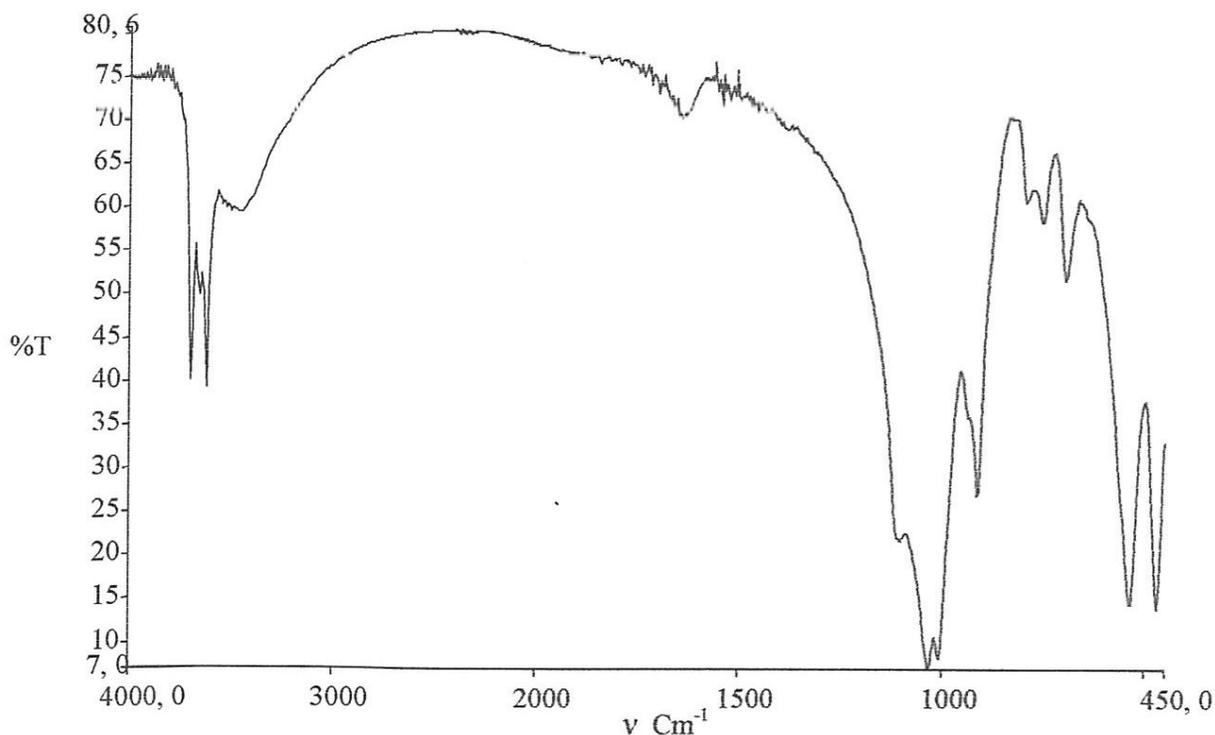


Figure II-3 : Spectre infra-rouge de l'argile « AT » naturelle

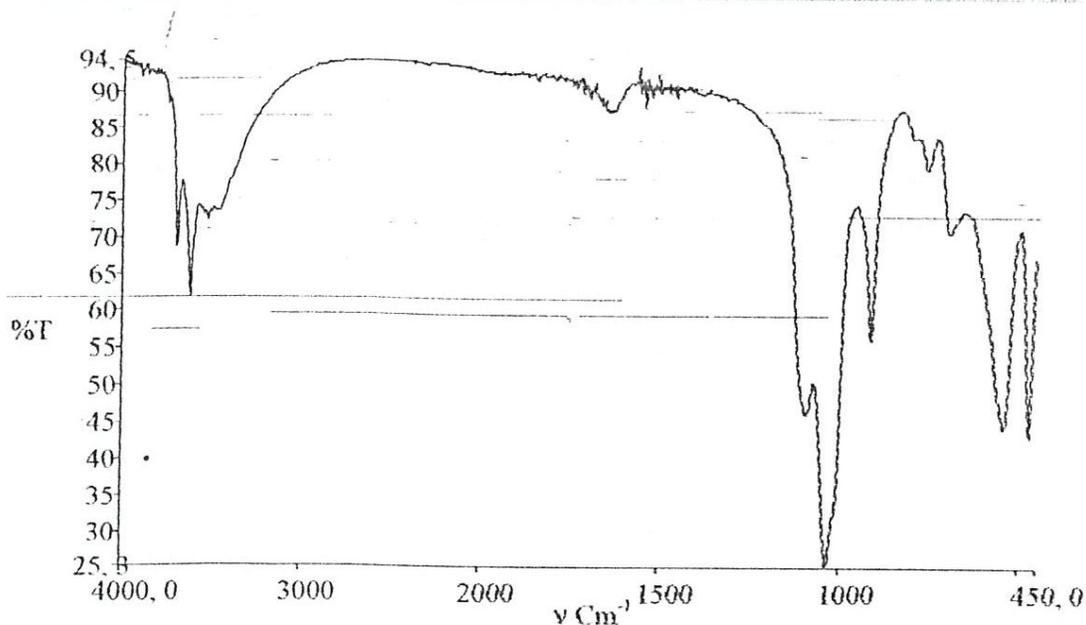


Figure II-4: Spectre infra-rouge de l'argile DD3 naturelle

Nous remarquons pour les deux figures la présence de deux groupes de bandes de vibration :

- ✓ Le 1<sup>ère</sup> groupe est constitué des bandes de vibrations des groupements OH à  $[3620-3550] \text{ cm}^{-1}$  et caractérisent les liaisons O-H situées à  $[3500-3600] \text{ cm}^{-1}$  pour les argiles « AT » et « DD3 ». Pour le « DD3 » nous distinguons une bande à  $3621 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupes OH internes de la couche octaédrique et à  $3489 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'eau d'hydratation. Pour l'argile « AT », il ya la présence d'une bande de groupes de OH internes à  $3700 \text{ cm}^{-1}$  et  $3600 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux groupes OH coordonnées à un atome d'Al et un atome de magnésium respectivement.
- ✓ Le 2<sup>ème</sup> groupe est composé des bandes de réseaux argileux à  $[450-1050] \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée vers  $[1020-1050] \text{ cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison de Si-O. Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait du à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques. Pour « AT » il ya la présence d'une bande de groupes Si-O internes de  $[900-1007] \text{ cm}^{-1}$  et une bande centrée a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O.
- ✓ Les vibrations de déformations métal groupement hydroxyle (M-OH) se situent dans l'intervalle  $[450-980] \text{ cm}^{-1}$ . La bande Al-OH se situe à  $980 \text{ cm}^{-1}$  pour DD3 et celle de l'AT est à  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les bandes de vibrations des liaisons Si-OM qui apparaissent

entre [450-500]  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux liaisons des métaux Mg et Fe situés en position octaédrique [17] pour les deux argiles « AT » et « DD3 ».

## II.4 Préparation des argiles :

### II.4.1 Introduction :

Les termes, terre décolorantes ou terre activée, sont utilisés pour désigner des argiles qui, dans leurs états naturels ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles. Une argile activée dotée d'une surface spécifique n'assure pas nécessairement la meilleure décoloration de l'huile. L'efficacité de la décoloration dépend fortement de la composition, de la structure de l'argile utilisée et de l'huile à décolorée ; c'est la cause pour la quelle les investigations actuelles ont été entreprises [13].

### II.4.2 -Activation de l'argile :

#### a. Principe de l'activation acide :

Le Principe du procédé de l'activation consiste à l'attaque des argiles par les acides minéraux, pour échanger les ions de la série alcaline et alcalino-terreuse et les éléments du 3<sup>ème</sup> groupe du tableau périodique, contre des ions  $\text{H}^+$ . Il a été en particulier montré que cette étape s'accompagne d'une dissolution progressive du solide du départ uniforme (un atome de silicium pour un atome d'aluminium, un atome de magnésium et un atome de fer). Cette dissolution peut conduire à la dislocation, voire l'effondrement sous des conditions sévères d'attaque du réseau cristallin et la formation de silice amorphe. Les cations structuraux de l'argile ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sont remplacés au cours de l'activation par des protons  $\text{H}^+$  [18].

#### b. Méthode activation :

Tous les essais ont été réalisés en utilisant une boue de 320g/l, cette boue est obtenue après délitage et dessablage de l'argile (DD3 et AT) naturelle.

L'opération est conduite selon les étapes suivantes :

- Mise en pulpe d'argile (DD3 et AT) avec une concentration constante d'argile.
- Dessablage de la boue obtenue par tamisage (tamis 0.5 mm)
- Ajoute de l'acide sulfurique selon un pourcentage massique.
- Laisser sous agitation pour un certain temps à une température fixée.
- Après activation, la suspension est filtrée, lavée plusieurs fois, séchée, broyée et tamisée par un tamis de 0.5 mm.

Nous avons préparé nos échantillons argiles pour l'activation selon des les facteurs : de température, de concentration de l'acide et le temps de contact argile/acide [13].

Les étapes d'activation à l'échelle du laboratoire sont schématisées sur la figure II.5.

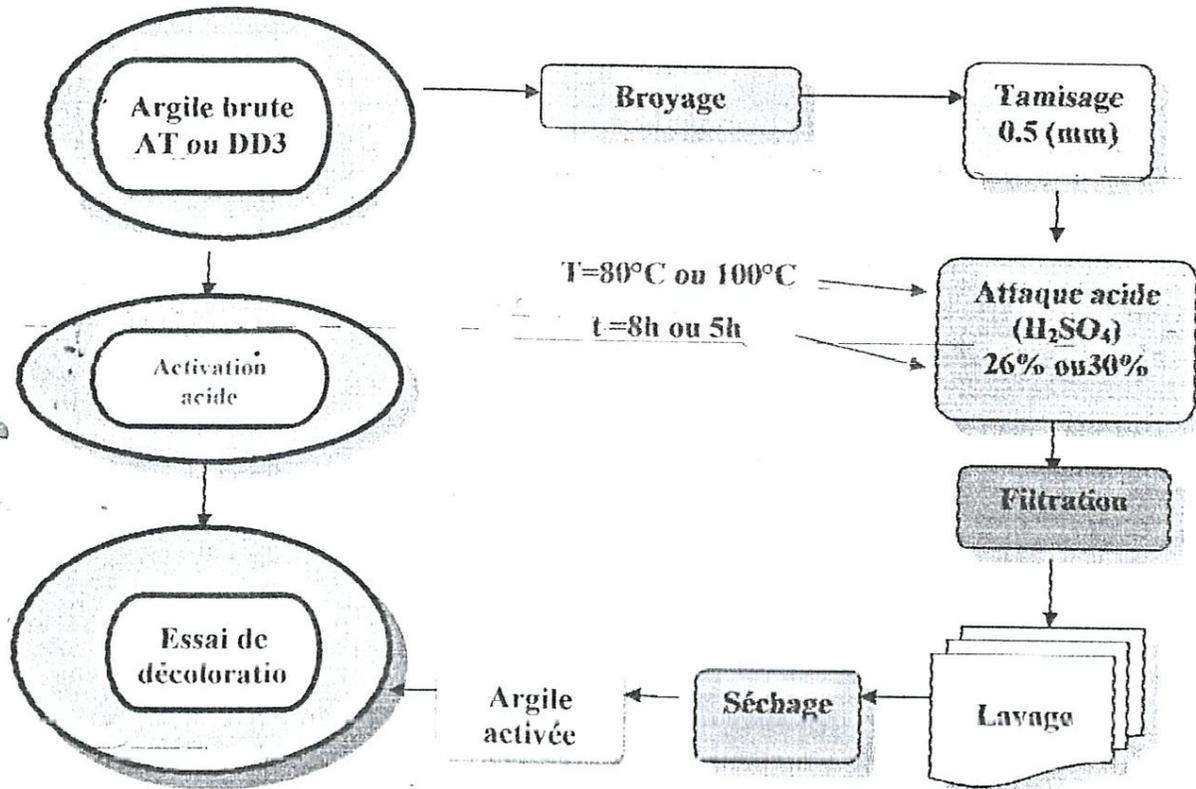


Figure II.5 : Organigramme de procédé d'activation acide de l'argile

### e. Optimisation des paramètres d'attaque acide de l'argile :

L'attaque d'une argile brute avec une solution acide provoque un changement de sa composition chimique et de ses propriétés physiques. Les résultats de plusieurs travaux de recherche concernant l'activation acide ont montré que les paramètres d'attaque [19, 20] les plus importants sont:

- ✓ la concentration de l'acide
- ✓ la température d'activation
- ✓ le temps d'activation
- ✓ le rapport liquide/solide

Pour préparer une terre dotée d'un pouvoir décolorant maximal, nous avons fait varier chacun des trois premiers paramètres systématiquement tout en maintenant fixes les autres. L'argile activée, obtenue dans les conditions des différents tests, est soumise aux essais de décoloration de l'huile végétale.

**Choix de l'acide :** La concentration de la solution acide d'attaque est un paramètre déterminant dans le procédé d'activation. La vitesse d'attaque augmente avec la concentration de l'acide

quelque soit la nature de l'argile utilisée. L'augmentation de la concentration de la solution d'acide sulfurique conduit à la formation de quantités plus importantes de silice amorphe et entraîne également une augmentation du volume poreux et de la surface spécifique de l'argile.

**Choix de température** : La température est un paramètre d'attaque très important dans le processus d'activation acide des argiles, résultant de la formation des centres acide et de la silice amorphe, suite à une destruction modérée de la structure de phyllosilicates par action de la température et dépendamment du temps d'attaque acide.

**Choix du temps de contact** : Le temps d'activation est fortement dépendant de la concentration de la solution d'acide et de la température. En effet, plus la concentration est élevée, plus la durée d'attaque nécessaire pour une activation optimale est courte. Les durées d'attaque très prolongées, entraînent généralement la dissolution progressive des ions des couches tétraédrique et octaédrique.

A la lumière de ce qui a été rapporté pour les conditions d'activation, nous avons préparé 16 échantillons pour les deux argiles : « AT » et « DD3 ».

**Tableau II.10** : Conception expérimentale de l'activation des argiles : AT et DD3

Argiles	T (°C)	t (h)	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DD3	80°C	5	26
			30
		8	26
	100°C	5	26
			30
		8	26
AT	80°C		26
			30
		8	26
	100°C		30
		5	26
		8	26

### II.4.3 Caractérisation des argiles activées :

La caractérisation physico-chimique des argiles activées était réalisée à la raffinerie « la belle » de Annaba. Nous nous sommes limitées à deux échantillons pour comparer les propriétés de nos argiles activées avec leurs terres décolorantes utilisées à la décoloration de l'huile à la raffinerie. L'acidité et l'humidité sont les deux caractéristiques physico-chimiques les plus importantes réalisées à la raffinerie pour valoriser le pouvoir décolorant « PDL » de la terre décolorante.

La terre décolorante VOLCANSIL D.E.11 est une terre commerciale utilisée par la raffinerie la-belle, elle est fournie par une société espagnole et sert comme référence par rapport à nos argiles activées.

**Tableau II.11** caractéristiques physico-chimiques des argiles activées « AT » et « DD3 » et la terre décolorante commerciale

Argile	A % <sup>a</sup>	H % <sup>b</sup>
DD3 8h 100°C 26%	0.53	0.0019
AT 8h 100°C 26%	0.87	0.022
<b>VOLCANSIL D.E.11</b> <sup>*</sup>	0.20	0.013

**a** : Acidité calculée à partir de la formule (1)

**b** : Humidité calculé à partir de la formule (3)

**\*** : Terre décolorante commerciale (Espagne).

### II.5 Conclusion

L'étude des caractéristiques physiques et chimiques de nos argiles « AT » et « DD3 » montre clairement que l'argile Tamazart (AT) a donné de meilleurs résultats par rapport à l'argile Djebel Debagh (DD3). Elle renferme un taux d'humidité (10,71%), plus faible, une acidité importante (0,596%), un indice de gonflement élevé (1,27%) et une colloïdalié supérieure à celle de DD3 (93%). L'analyse granulométrique de AT montre une taille de particules plus fines (0,180mm) ce qui assure un bon comportement adsorbant de l'argile. L'étude par IRTF montre des spectres qui identifient nos argiles d'après la littérature.

Ces caractéristiques favorisent l'utilisation de l'argile (AT) dans notre application qui est la décoloration de l'huile. A cet effet, nous avons préparé des argiles activées avec l'étude des paramètres expérimentales : Température, temps de contact et % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Chapitre III**  
**Application De la terre Décolorante**  
**à la Décoloration de L'huile de Soja**

« LA TERRE D'OÙ VIENT TOUT CE QUI VIT  
OÙ RETOURNE TOUT CE QUI MEURT »

### III.1 Introduction

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

### III.2 Les étapes du raffinage chimique des huiles végétales:

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle. Dans les deux cas elles doivent être traitées tant pour leur donner la qualité correspondant au but poursuivi que pour faciliter leur conservation.

Les huiles comestibles subissent un raffinage chimique plus complet que les autres huiles à destination industrielle. Les opérations essentielles du raffinage sont les suivantes (Figure III.1) [21, 22, 23].

- la déémucilagination,
- la neutralisation,
- la décoloration ou le blanchissement,
- La desodorisation.

Nous rappelons le principe de chacune de ces étapes en portant un intérêt particulier sur l'étape de décoloration qui fera l'objet de l'étude expérimentale de notre travail.

**Etape de déémucilagination:** Les mucilages sont les phospholipides, les protéines et les autres impuretés colloïdales présentes dans l'huile brute. Il est important de signaler que les huiles raffinées, mal débarrassées de leurs phospholipides peuvent s'acidifier, s'oxyder et développer plus rapidement un goût désagréable. De point de vue technique, l'élimination incomplète de ces composés peut conduire à des difficultés dans les étapes ultérieures du raffinage tels que la désactivation des terres décolorantes, le colmatage au niveau des filtres et l'inhibition de la desodorisation.

**Etape de neutralisation:** La neutralisation consiste à éliminer les acides gras libres de l'huile déémucilaginée. Cette opération permet, en outre, d'éliminer la totalité des phospholipides, les traces de métaux et les produits dégradés par oxydation.

Les techniques de neutralisation des huiles végétales les plus utilisées sont :

- ✓ La neutralisation chimique ou alcaline (par la soude ou par la chaux).
- ✓ La neutralisation physique (par distillation)

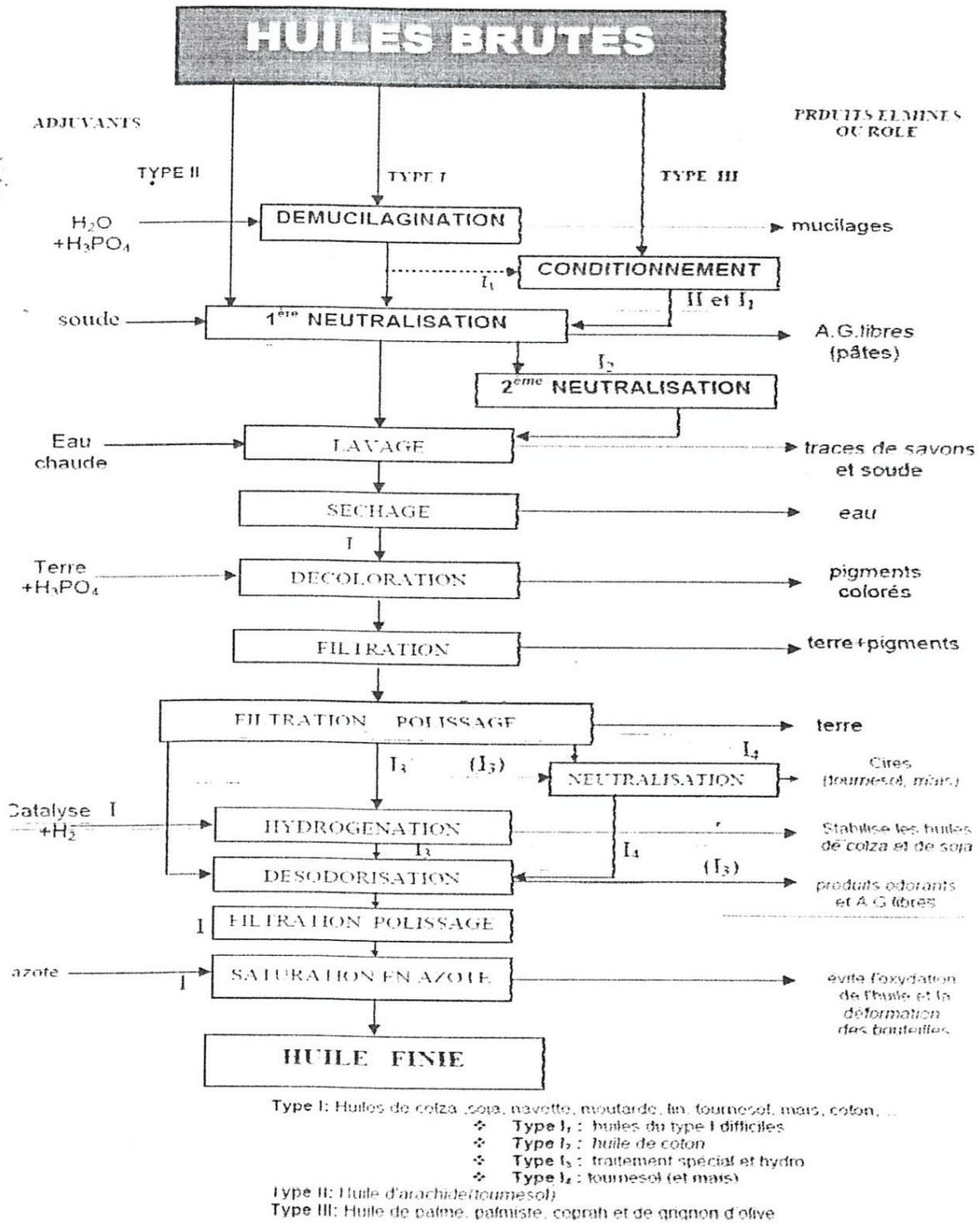


Figure III.1 : Les étapes du raffinage chimique à l'échelle industrielle des huiles végétales.

**Etape de décoloration** : Cette étape fait l'objet de notre travail et consiste à éliminer les pigments colorés restant dans l'huile. Le procédé de décoloration des huiles alimentaires est basé sur l'adsorption des pigments colorés sur un support solide (adsorbant). Il existe différents types d'adsorbants solides, dont les plus utilisés sont les terres naturelles, les terres activées et à un degré moindre les charbons actifs. Une description détaillée de l'étape de décoloration se fera par la suite.

**Etape de désodorisation** : Cette étape a pour but d'éliminer les substances odorantes (essentiellement les composés volatils) dans l'huile décolorée. L'opération est réalisée sous vide à haute température. Il s'agit, en effet, d'un entraînement à la vapeur d'eau sous vide des composés résultant de la dégradation des huiles.

### **III.3 Etapes de décoloration :**

L'opération de décoloration permet d'éliminer outre les pigments colorés (chlorophylles et caroténoïdes), les savons résiduels, les traces de mucilage, des métaux lourds. Les peroxydes sont largement détruits par les terres activées. [24]

La quantité des terres décolorantes utilisée dans l'industrie des corps dépend à la fois de l'objectif poursuivi et de la nature de l'huile à traiter. Ces quantités varient de 0.20 à 0.5 à % pour les huiles d'arachide et de tournesol ; de 0.4 à 0.7% pour l'huile de maïs ; de 0.6 à 0.9% pour les huiles de soja, de colza et de coton. Pour l'huile de palme et l'huile grignon d'olive (pouvant contenir plus que 20 ppm de chlorophylles), la quantité des terres activées peut atteindre et même dépasser 2% [24].

#### **III.3.1 Décoloration des huiles végétales:**

La décoloration succède à l'étape de neutralisation au cours du raffinage. C'est une opération qui vise à éliminer les pigments colorés que la neutralisation n'a que partiellement détruits. Elle fait intervenir un phénomène physique : l'adsorption sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances [24, 25, 26].

##### **a. Phénomène d'adsorption :**

###### **a.1 Principe de l'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour « récupérer » des molécules de fluides (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. L'adsorption est utilisée généralement dans le cas des phases liquides dans le but de les décolorer.

La substance qui se fixe est appelée adsorbat ou soluté. Elle peut être liquide ou gazeuse. Quant à la surface sur laquelle se produit ce phénomène, elle limite généralement une phase condensée (solide) et reçoit le nom d'adsorbant. [27]

On distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Figure III.2) :

### a.2 Types d'adsorption :

#### ✚ Adsorption physique :

L'adsorption est dite physique lorsque les forces qui fixent l'adsorbat sont de même ordre que les forces de Van der Waals [27]. Elle consiste essentiellement à la condensation des molécules d'adsorbat à la surface d'un solide adsorbant, elle est donc favorisée par un abaissement de la température [28].

#### ✚ Adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou la chimisorption est appelée aussi adsorption activée. Elle se caractérise par des forces bien plus intenses que celles de Van der Waals et par conséquent par des liaisons comparables à celles qui relient les atomes entre eux.

A ce type de liaison correspond une chaleur d'adsorption environ dix fois plus élevée que dans le cas de l'adsorption physique [29]. Elle est favorisée par une augmentation de température [28].

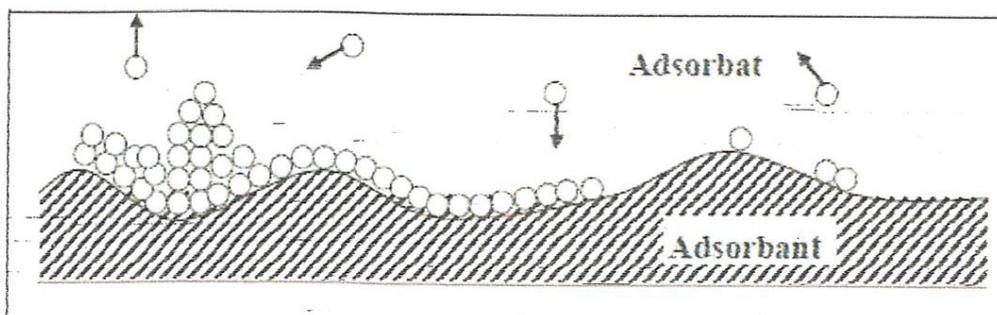


Figure III.2 : Situation à l'interface solide fluide.

### III.3.2 Les agents décolorants :

Les adsorbants les plus utilisés sont les terres naturelles, les terres activées et à un degré moindre les charbons actifs [24].

Les terres naturelles sont employées telles quelles car elles possèdent un pouvoir décolorant naturel. Ce sont des argiles plastiques simplement séchées et finement broyées pour accroître leur surface de contact. Ces terres sont peu actives et ne sont pas activables. Leur emploi est limité aux huiles très faciles à décolorer.

Les terres activables possèdent un pouvoir décolorant faible à l'état naturel.

### III.3.2.1 Charbon actif :

Ils sont doués de propriétés adsorbantes particulières en raison de leur grande porosité [30]. Ils renferment 95 à 98% de carbone et ils sont caractérisés par leur surface spécifique très importante pouvant atteindre 600 à 1000 m<sup>2</sup> pour 1g de charbon actif [24].

L'activation des charbons développe une structure capillaire et débouche les pores obstrués par des goudrons. Elle est réalisée en général par l'utilisation des acides inorganiques peu volatils tels que l'acide phosphorique ou des sels d'halogènes tels que le chlorure de zinc [24].

### III.3.2.2. Les argiles

L'application des argiles à la décoloration des huiles végétales puis des huiles minérales, est très ancienne. Les terres naturelles à pouvoir adsorbant élevé, dite terres à foulon ont été tout d'abord utilisées [31].

Les terres activées, dont la consommation demeure importante, sont apparues parallèlement à ces produits. Ces terres sont obtenues à partir d'argile de faible pouvoir adsorbant à l'état naturel. Cependant ce pouvoir est accru d'une manière remarquable après traitement acide en suspension aqueuse de ces argiles [32].

#### a- Terres décolorantes naturelles « Terres à foulon »

Elles sont constituées par environ 90% d'attapulgit, de sépiolite ou de montmorillonite. Elles peuvent renfermer également, en faible proportion des minéraux tels que le quartz, la muscovite, la glauconite, la biotite, etc... [32].

Ces terres étant naturellement décolorantes ne subissent après extraction et avant usage qu'un simple conditionnement physique, comme le traitement thermique à une température pouvant atteindre 400 à 650°C et le traitement granulométrique.

L'élimination de l'eau libre et d'une partie de l'eau de constitution dans la phase de séchage développe dans le produit une porosité importante submicroscopique de diamètre moyen de 190 à 200 Å et une surface de 120 à 140 m<sup>2</sup>/g.

C'est ce grand accroissement de surface qui engendre le pouvoir adsorbant du produit. Ces terres ont en général un pH compris entre 6.5 et 7.5. Malgré ce pH, elles peuvent agir comme agent neutralisant des acides forts par un mécanisme d'adsorption sélective.

## **b-Terres décolorantes activées :**

Les terres non activées, ne possèdent aucun pouvoir décolorant à l'état naturel.

L'activation acide consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant. Cette transformation est réalisée par voie chimique par l'action d'acides forts (l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique).

L'acide fort agit en remplaçant les cations de l'argile par des protons tout en augmentant la surface adsorbants [25, 26].

### **III.4 Composition des composés à enlever pendant la décoloration :**

#### **III.4.1 produit d'oxydation :**

D'une façon générale les produits d'oxydation sont des composés polaires, qui peuvent facilement être enlevés par la bentonite ou d'autre adsorbants. La terre décolorante également peut enlever certains composés d'oxydation tels que les peroxydes et les époxydes.

#### **III.4.2 corps de couleur :**

Les corps de couleur dans les huiles et les graisses sont principalement des caroténoïdes et des chlorophylles. L'huile de très riche en caroténoïdes qui se compose de  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ - carotènes, elle contient aussi une petite quantité de lutéine.

Les caroténoïdes dans les huiles de soja, colza, maïs et d'arachide comportent principalement des xanthophylles et aussi de petites quantités de chlorophylles.

#### **III.4.3 phospholipides et glycolipides :**

Les huiles de soja, de colza, de tournesol, d'arachide et de coton renferment des teneurs élevées en phospholipides. L'huile de palme et de noix de coco ne contiennent pas de phospholipides, mais contiennent différentes quantités de glycolipides [33, 34].

#### **III.4.4 traces de métal :**

La présence de métaux dans l'huile comme le fer, le plomb, le cadmium et le nickel provoque une contamination des huiles végétales brutes. Ces traces en métal doivent être enlevées de l'huile avant la désodorisation pour garantir une bonne stabilité des produits finis [35].

### **III.4.5 Savons :**

Une huile neutralisée n'est pas complètement débarrassée des savons surtout que les savons de calcium et de magnésium, contrairement aux savons de sodium, sont moins solubles dans l'eau. La présence de traces de savon dans l'huile peuvent mener à des produits de décomposition indésirables comme les cétones à longue chaîne ou cycliques [36].

### **III.4.6 les contaminants :**

- ✓ **Pesticides :** Toute une gamme de pesticides (à base d'organophosphorés ou d'azote) est utilisée dans les usines des grains oléagineuses. Le phosphore et l'azote contenus dans les pesticides sont biodégradables, mais, ils apparaissent dans l'huile plus tard. Ils sont hydrolysés pendant le raffinage et enlevés par absorption [36].
- ✓ **Hydrocarbures aromatiques polycycliques :** Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) sont présents dans les huiles minérales. Se sont généralement des constituantes de fumées formées pendant la combustion. La cause principale pour la contamination des huiles et des graisses par les (PAHs) est le séchage occasionnel pratiqué sur les graines et les fruits en employant la fumée [37].

### **III.5-Protocole expérimental de décoloration :**

L'efficacité des argiles activées est testée par des essais de décoloration de l'huile de soja qui nous a été procurée par la raffinerie la Belle de Annaba.

Le procédé de décoloration sera décrit ultérieurement. Celui ci est appliqué selon un protocole bien déterminé. Enfin, l'huile de filtration est analysée par un spectrophotomètre.

#### **III.5.1 analyses de l'huile séchée de soja :**

Une huile séchée, c'est une huile qui a subit les premières étapes de raffinage qui précède l'étape de décoloration (la démucilagination, la neutralisation, a décoloration ou le blanchissement, La désodorisation).

Les principales caractéristiques de l'huile avant et après décoloration sont : l'humidité, l'acidité, les traces de savon, la couleur (jaune/rouge) et la teneur en chlorophylle.

**a. L'acidité :**

Les corps gras en s'hydrolysant naturellement donnent naissance à des acides gras libres et à du glycérol.

La mesure de l'acidité libre d'un corps gras est un des meilleurs moyens de déterminer son altération par hydrolyse.

L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres exprimés conventionnellement selon la nature du corps gras en acide oléique de poids moléculaire 282 : acide palmitique de poids moléculaire 256 ou laurique de poids moléculaire.

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de base nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1 g de corps gras.

Mode d'opérateur :

Bien homogénéiser l'échantillon. Prélever 10 g dans une éprouvette et les verser dans un erlenmeyer de 300ml. Agiter l'éprouvette en ajoutant de l'alcool 96% neutralisé 3 fois le volume de l'huile.

Titre l'acidité au moyen de soude 0.035 N pour une prise d'essai de 10 g. Chaque ml de soude représente exactement 1% d'acidité oléique.

**b. L'Humidité :**

La présente méthode a pour objet de mesurer l'humidité sur une huile brute de réception.

Mode d'opérateur :

Peser à 0.01 g environ 20 g de l'échantillon préparé dans la capsule séchée et tarée avec le thermomètre. Chauffer l'échantillon à feu doux (jusqu'à 90°C) en agitant constamment avec le thermomètre, ne pas dépasser 105°C. Continuer à agiter jusqu'au moment où tout dégagement de bulles a cessé.

Répéter plusieurs fois l'opération jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives effectuée après refroidissement dans le dessiccateur pendant 1 heure ne dépasse 2 mg.

La formule utilisée pour le calcul de l'humidité est la même que nous avons utilisée pour calculer l'humidité des argiles « AT » et « DD3 ».

L'humidité (H %) est calculée à partir la formule (1) (Voir chapitre II).

### **c. Traces de savon :**

#### Mode opératoire:

Ajouter 50ml d'eau chauffée à 100°C à 50ml d'huile avec quelques gouttes de phénolphaléine. Après agitation, nous constatons un changement de couleur qui vire de rouge brique au transparent en indiquant l'absence du savon. Dans le cas contraire, la couleur vire au rose.

### **d. La coloration Jaune et Rouge (J/R) :**

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

Il y a plusieurs méthodes pour mesurer la couleur comme, par exemple la mesure de la couleur d'iode. Mais, la meilleure méthode est l'utilisation d'un calorimètre de type Lovibond [38], Il est composé d'une échelle additive en verre dont les différentes intensités de couleurs sont marquées. Il y a version manuelle aussi bien que l'automatique (Lovibond Tintometre). Cependant, la couleur mesurée peut changer avec le type de Tintomètre utilisée, les résultats ne sont donc pas nécessairement comparables [39].

### **e. La teneur en chlorophylle :**

La plupart des huiles brutes ont une couleur foncée et montrent une teinte verte. Cette teinte est due à la présence des caroténoïdes et des chlorophylles, ces dernières doivent être enlevées pendant le traitement. Dans le raffinage alcalin, une très légère quantité de corps de couleur est enlevée. Cependant, les corps de couleur sont enlevés presque totalement pendant la décoloration avec la terre décolorante de haute activité.

La détermination de la teneur en chlorophylle dans l'huile de raffinage est la plus part des temps faite par spectroscopie, car ces composés ont des limites d'absorption caractéristiques dans la gamme rouge de la lumière visible. La chlorophylle A présente un maximum d'adsorption à 660nm et la chlorophylle B à 642,5nm [40].

Les mesures des teneurs de chlorophylle après chaque opération de décoloration ont été effectuées grâce à un spectre photomètre UV visible suivant la méthode de l'A.O.C.S (American Oil Chimists Society)

Une cellule de 1 cm de longueur n'ayant pas plus de 0.5% d'absorption à 400 nm (lorsqu'elle est remplie d'eau distillée).

La référence est le tétrachlorure de carbone pour spectrophotométrie ne présentant pas plus de 50% d'écart de transmission avec l'eau distillée à 400 nm.

Remplir la cellule d'huile chauffée au voisinage de 30°C, lire l'absorbance de l'huile par rapport au tétrachlorure de carbone dans la cuve témoin à 630, 670 et 710 nm.

La teneur en chlorophylle exprimée en ppm est donnée par la formule suivante :

$$\text{Teneur en chlorophylle (ppm)} = [(A_{670}) - (A_{630} + A_{710}) / 2] / 0.1086 * L$$

(6)

L : longueur de la cuve (cm).

Le tableau III.1 donne les résultats de caractérisation de l'huile séchée de soja avant décoloration.

**Tableau III.1** : caractéristiques de l'huile de soja séchée

Paramètres	Résultats	Normes
Acidité	0.07%	[0.05-20]*%
Humidité	0.0001%	[0-0.005]*%
Couleur (J/R)	(50/5)	[20/2]*
Traces de Savon	Néant	Néant
Teneur en Chlorophylle	0.71	1.29 ppm

\*Les normes concernent un produit fini. Pour l'huile séchée, il n'existe pas de normes adaptées pour la coloration et la teneur en chlorophylle.

L'analyse de l'échantillon d'huile montre des caractéristiques différentes selon le type, l'origine, les conditions de stockage et le prétraitement. Un contrôle de qualité pendant la production et avant la décoloration est nécessaire.

Pour une bonne décoloration, des paramètres comme la quantité d'acide gras libre, de savons, de phospholipides et de la teneur en eau sont contrôlés : il existe des limites supérieures pour chaque paramètre [37].

### III.5.2 Etude du pouvoir décolorant (PDL) des argiles : AT (Argile Tamazert) et DD3 (kaolin de Djebel Dbagh) :

Les calculs des pouvoir décolorants sont réalisés pour les deux argiles « DD3 » et « AT » utilisées aux différents pourcentages allant de 0.1% jusqu'à 0.6% en terre décolorante.

Les mesures des transmittances 550 nm, 580nm, 610 nm et 640nm ont été effectuées à l'aide d'un spectre photomètre de type « NV202 spectre photomètre ».

Le pouvoir décolorant est calculé par la formule suivante :

$$PDL (\%) = [(T_{550}/T'_{550}) + (T_{580}/T'_{580}) + (T_{610}/T'_{610}) + (T_{640}/T'_{640})] / 4$$

(7)

T : transmittances de l'huile décolorée par terre décolorante.

T' : transmittances de l'huile décolorée par terre de référence (huile finie).

PDL : pouvoir de décoloration de la terre.

#### Mode d'opérateur :

On prend 100g d'huile dans un bécher, on chauffe sans agitation jusqu'à 90°C. Ensuite on ajoute un pourcentage de terre décolorante environ et on laisse sous agitation pendant 15mn

Après, on procède par une filtration pour récupérer l'huile décolorée [31, 32].

Enfin, l'huile de filtration est analysée par un spectrophotomètre (on mesure les transmittances de l'huile en fonction de la longueur d'onde). Dans notre travail, toutes les opérations de décoloration sont effectuées avec des pourcentages de 0.1 à 0.6%.

Les échantillons des argiles activées qui sont testés dans la décoloration de l'huile de soja sont sélectionnés en dépendance des paramètres de temps et de la matière disponible à la raffinerie.

Le tableau III.2 donne la liste des échantillons sélectionnés pour la décoloration.

**Tableau III.2 ;** les échantillons sélectionnés

Argile / Paramètres	Temps (h)	Température (°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)
AT	5	100	30
	8	80	26
	8	100	26
	5	80	30
	5	100	26
DD3	5	80	26
	8	80	26
	8	100	26
	5	100	30

### III.5.2.1 Etude de l'influence des conditions de décoloration :

Dans le but d'optimiser les conditions opératoires de l'activation de l'argile (Température, temps de contact et pourcentage d'acide), nous avons testé les argiles activées préparées suivant les conditions citées dans le tableau III.2 dans la décoloration de l'huile en calculant leur pouvoir décolorant en fonction des différentes quantités des deux argiles prises pour notre étude : « AT » et « DD3 ».

Tout d'abord, nous avons étudié les caractéristiques (humidité, acidité, couleur (J/R), traces de savons) de l'huile séchée après décoloration par les échantillons sélectionnés pour évaluer la qualité de nos argiles (AT et DD3).

Le tableau III.3 donne les résultats des analyses de l'huile après décoloration par les argiles activées et la terre décolorante commerciale selon les conditions citées dans le tableau ci-dessus.

**Tableau III.3 :** Caractéristiques de l'huile de soja séchée après décoloration en fonction des quantités d'argiles activées

Argile	Huile de soja après décoloration		
	Humidité (%)	Acidité (%)	Couleur (J/R)
AT : 5 h 100°C 30%	0.0004*	0.41*	20/3.5*
AT : 8h 80°C 26%	0.0004*	0.39*	20/3.6*
AT : 8 h 100°C 26%	0.0004*	0.38*	20/4*
AT : 5h 80°C 30%	0.0001	0.07	20/5
AT : 5h 100°C 26%	0.0001	0.09	20/4
DD3 : 8 h 80°C 26%	0.0001	0.08	30/4
DD3 : 8h 100°C 26%	0.0001	0.06	20/5
DD3 : 5h 100°C 30%	0.0001	0.07	21/4.1
DD3 : 5h 80°C 26%	0.0004*	0.36*	30/4*
<b>VOLCANSIL D.E.11<sup>a</sup></b>	0.0004*	0.39*	20/4*

a : Terre décolorante commerciale (Espagne).

\*: l'huile utilisée pour la décoloration était stockée.

Le tableau III.3 indique de faibles valeurs dans l'humidité et l'acidité pour les argiles après décoloration en les comparant avec celles après l'activation (tableau II.11 de chapitre II). La variation de ces valeurs est due à l'adsorption d'une variété des

composés lors de la décoloration, ces composés qui peuvent être de nature phénoliques, phospholipides, glycolipides, traces de métal et de savon.

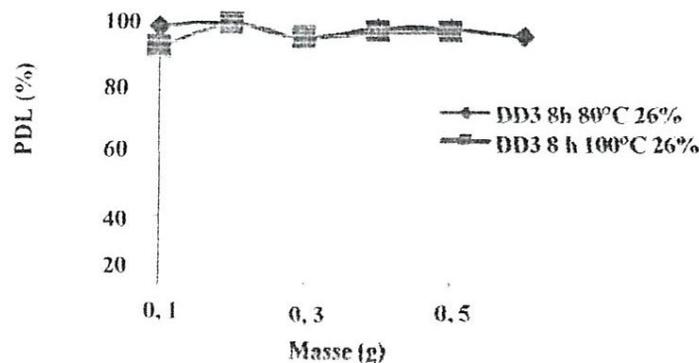
Nous remarquons aussi d'après le tableau III.3 que la couleur (J/R) et la teneur en chlorophylle diminuent par rapport aux valeurs de l'huile avant décoloration (Tableau III.1) et ceci montre la grande adsorption de nos argiles (AT et DD3) aux chlorophylles et couleurs surtout pour l'argile AT activée à 5h 100°C 30%.

Nous signalons que la couleur rouge est plus difficile à éliminer alors qu'avec notre argile AT (5h 100°C 30%) activée seulement par faible quantité suffit pour atteindre les valeurs recommandées même en teneur en chlorophylle.

Les résultats des essais de décoloration de l'huile de soja séchée par nos argiles activées (AT et DD3) sont comparés à ceux obtenus par la terre décolorante commerciale (VOLCONSIL). Ces résultats sont regroupés dans le tableau III.3 et nous observons que les valeurs en couleur (J/R) et en chlorophylle sont meilleures pour nos argiles notamment l'argile « AT » (5h 100°C 30%) qui a une teneur en chlorophylle de 0.11% et couleur (20J/3.5R) par rapport au VOLCONSIL de valeurs : TC (0.71%) et couleur (30J/4R).

#### A- Influence de la température d'activation sur le PDL :

Nous avons effectué des expériences pour étudier l'influence de la température d'activation sur la décoloration de l'huile et ceci en calculant le pouvoir décolorant des argiles « AT » et « DD3 » à différentes quantités.



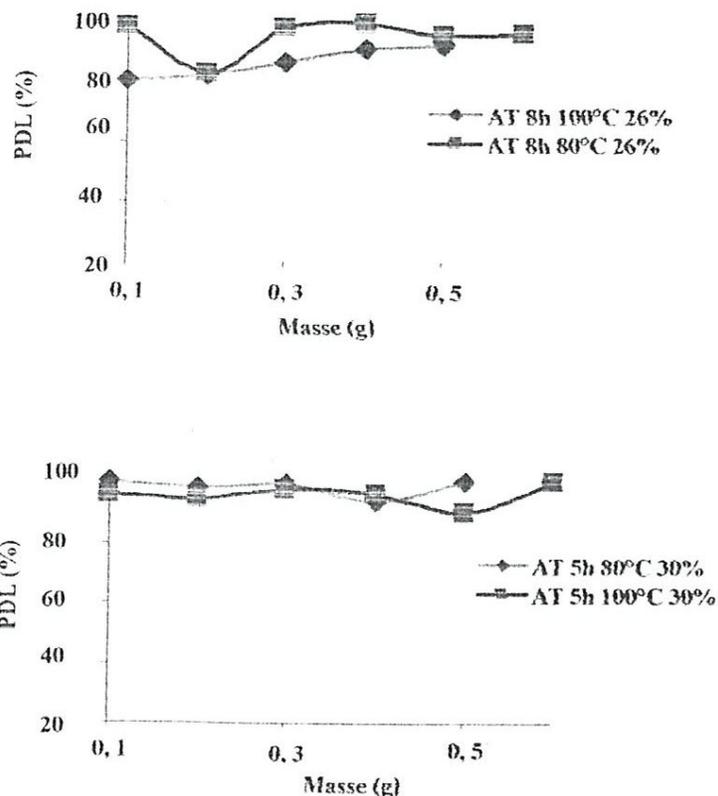
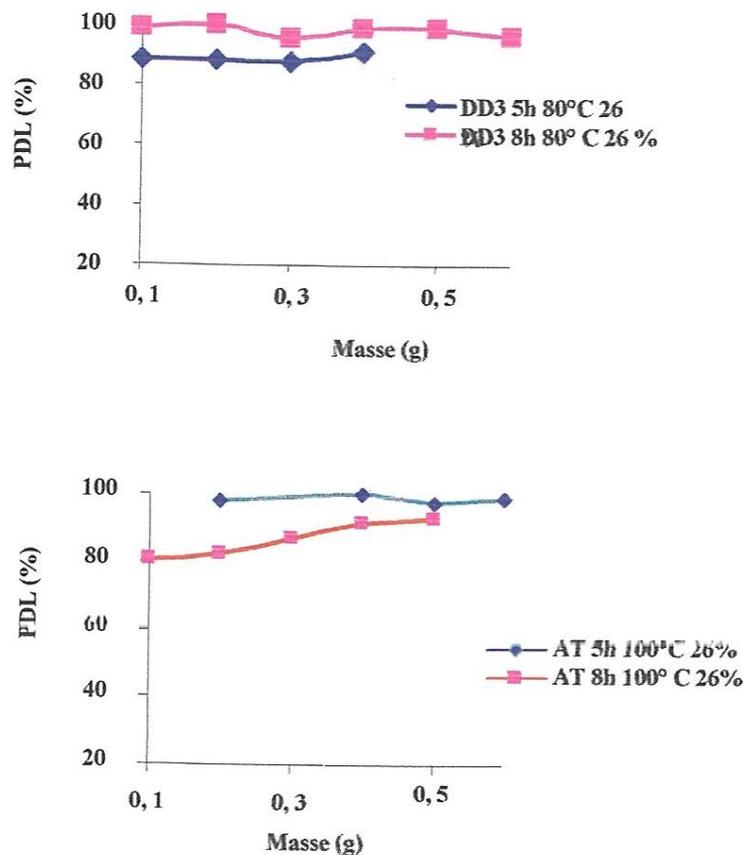


Figure III.3 : Influence de la température sur le PDL des argiles AT et DD3.

L'augmentation de la température du chauffage de 80°C à 100°C conduit à une légère diminution du PDL pour l'argile « DD3 » et une diminution de 8% pour l'argile « AT » à la même variation de température. Nous constatons qu'une diminution de température à 80°C favorise la décoloration et que l'augmentation à 100°C rend l'argile passive à la dégradation de l'huile.

La même variation du PDL en fonction de la température observée par rapport à l'argile AT traitée avec un pourcentage d'acide 30 % et un temps de contact 5h.

Nous pouvons conclure que la température élevée risque l'effondrement de la structure de l'argile et par conséquent l'absence des sites acides actifs à l'adsorption.

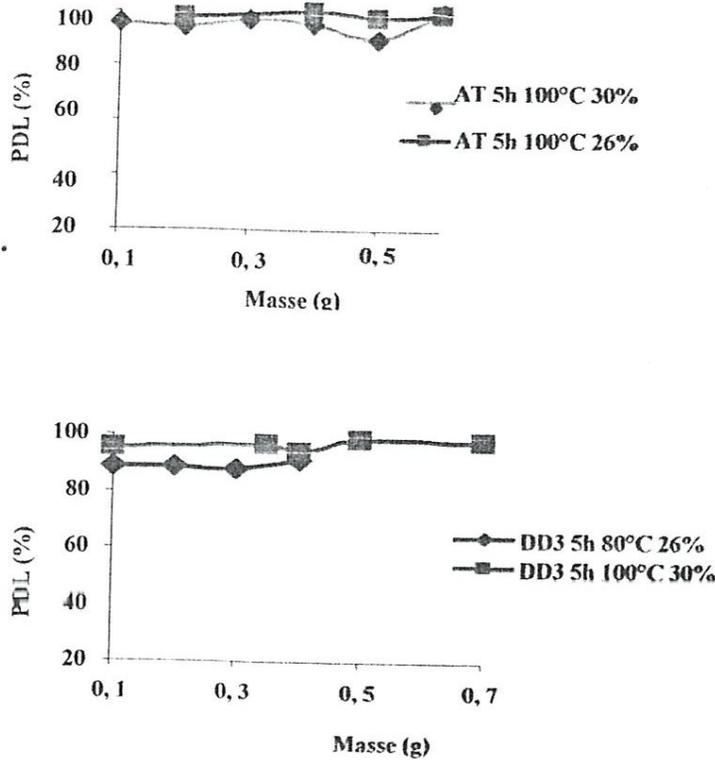
**B- Influence du temps de contact argile/acide sur le PDL :**

**Figure III.4 :** Influence du temps de contact sur le PDL des argiles AT et DD3

La figure III.4 montre que l'argile « DD3 » nécessite un temps de contact plus élevé par rapport à « AT ». Le prolongement de la durée d'activation dans l'argile de DD3 fait augmenter le PDL de 91,20 % pour un temps de contact 5 h jusqu'à 99,95 % pour un temps de contact de 8h. Par contre dans l'argile AT, un temps de contact d'activation de 8h fait diminuer le PDL jusqu'à 92,68% tandis qu'il était à 99,96% pour un temps de contact de 5h.

D'après la littérature [41], un temps de contact d'activation trop long provoque une dissolution progressive des ions des couches tétraédriques et octaédriques. Le prolongement du temps d'activation entraîne une attaque hétérogène de l'argile, ce qui est en accord avec nos résultats dans le cas de l'argile AT. L'argile DD3 a un comportement différent, ceci est dû à la composition chimique de chaque argile et la granulométrie. (Tableau II.1 chapitre II).

**C- Influence du pourcentage de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :**



**Figure III.5 :** Influence du pourcentage de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur le PDL des argiles « AT » et « DD3 ».

La figure III.5 montre que pour « AT » le PDL augmente légèrement. En diminuant le pourcentage de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> le PDL passe de 97,45% pour 30% d'acide à 99,96% pour 26%.

La diminution du PDL avec l'augmentation de pourcentage de l'acide provoque un effondrement de la structure de l'argile suivi d'une diminution de sa surface spécifique.

D'autre part, l'argile « DD3 » a un PDL plus élevée de 98,81 % à un pourcentage d'acide de 30% et une température de 100°C par rapport à 26% d'acide et une température de 80°C le PDL est 91,20%. Dans ce cas, la température l'emporte sur l'effet du pourcentage d'acide.

Nous observons d'après les figures III.3, III.4 et III.5 ; une légère variation du PDL en fonction de la quantité de l'argile soit pour « AT » (Argile Tamazert) ou « DD3 » (argile Djebel Debagh). En général, la quantité choisie d'argile pour la décoloration d'huile est faible, elle avoisine 0.3-0.5g.

Pour montrer l'effet de chaque paramètre, nous avons regroupé dans le tableau III.4 les valeurs du pouvoir décolorant maximales de chaque argile : « AT » et « DD3 » activées à différentes conditions de température, de temps de contact et de pourcentage d'acide sulfurique en comparaison avec la terre décolorante commerciale utilisée dans la raffinerie de Annaba la belle.

La quantité des argiles utilisées pour la décoloration n'est pas un facteur significatif (les normes sont atteints en utilisant une terre bien activée et non pas en utilisant une grande quantité de terre).

**Tableau III.4 :** valeurs maximales du PDL (%) en fonction des quantités d'argilles

Argile	PDL (%)	TC (%)
AT.8 h 26% 100°C	92.68	0.24
AT : 8h 26% 80°C	100	0.46
AT : 5 h 30% 80°C	100	0.71
AT: 5h 30% 100°C	100	0.11
AT : 5 h 26% 100°C	99.96	-
DD3 : 8 h 26 % 80°C	99.95	0.05
DD3 : 5 h 26% 80°C	91.20	0.07
DD3 : 5 h 30% 100°C	98.81	0.41
DD3 : 8h 26% 100°C	100	0.9
<b>VOLCANSIL D.E.11*</b>	<b>95</b>	<b>0.33</b>

\* Terre décolorante commerciale

Nous remarquons clairement d'après le tableau III.4 que le PDL de nos argiles activées atteint 100% en général et ceci est du à la forte activation des argiles suivant les conditions dans lesquelles étaient prises. Nous remarquons également que le PDL

Tableau III.5 : composition chimique de la terre décolorante commerciale

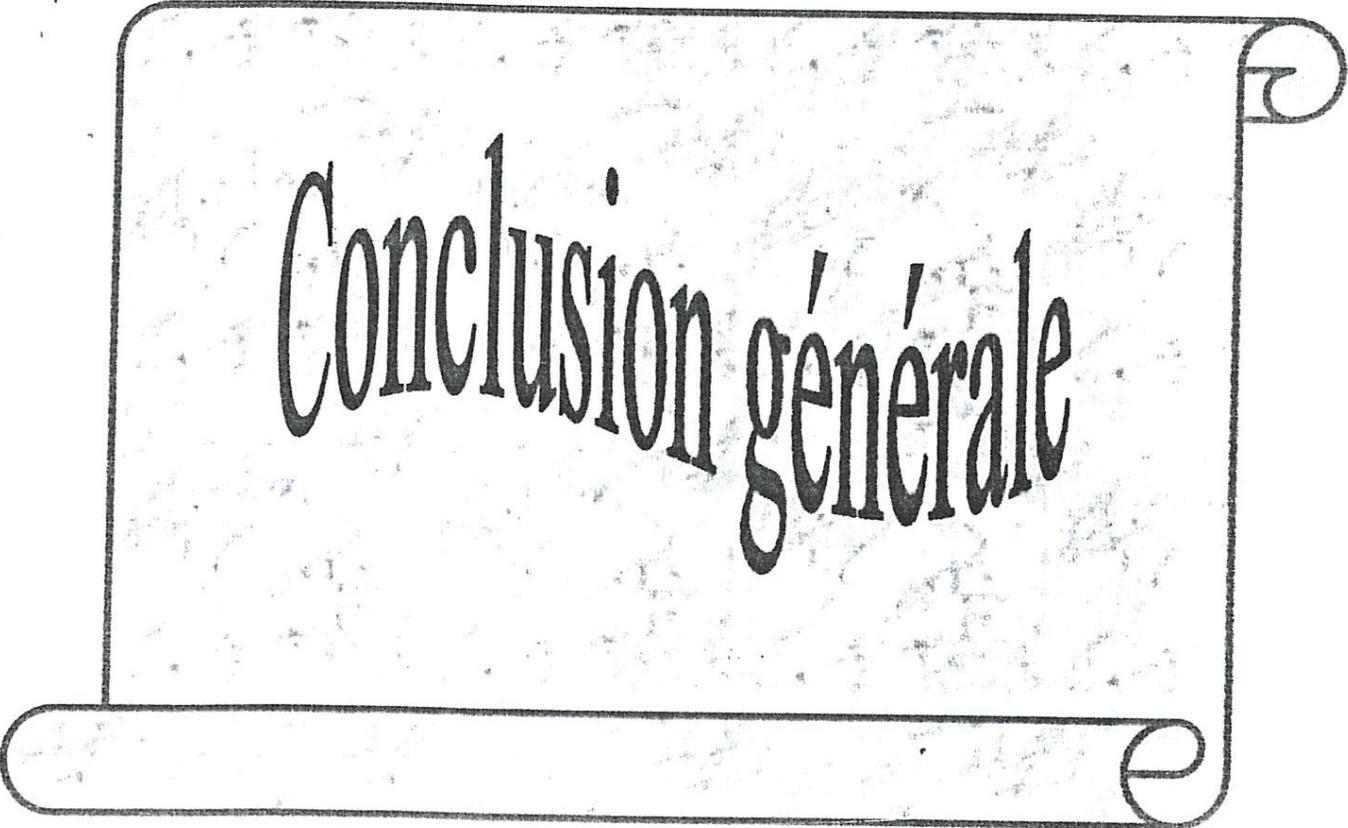
Σ.F*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
15.55	49.70	10.63	3.99	7.28	10.40	0.23	1.75	/	0.38	0.06	/	0.03

\*Perte au feu

### III.6 Conclusion :

Les résultats de ce chapitre montrent que l'argile Tamazart (AT) a un pouvoir décolorant plus important (100%) par rapport à l'argile (DD3). La teneur en chlorophylle et la coloration (R/J) sont plus faibles pour cette argile qui montre les performances de cet échantillon préparé dans des conditions optimisées.

Nous avons conclu que nos argiles activées (AT, DD3) ont un pouvoir décolorant plus élevé que la terre décolorante commerciale utilisée par la raffinerie.



Conclusion générale

Le travail, faisant l'objet de ce mémoire, est divisé en deux parties :

La première partie est une contribution à la valorisation des argiles très abondantes en Algérie, notamment dans l'est Algérien. Nous nous sommes intéressés en particulier à deux argiles de différents gisements : l'argile de Tamazert « **AT** » du gisement d'El Milia et argile Djebel Debagh « **DD3** » du gisement Djebel Debagh de Guelma.

La deuxième partie de ce travail concerne la préparation et l'application des argiles comme terre décolorantes. Nous avons tout d'abord caractérisé les argiles **AT** et **DD3** par des analyses physico-chimiques disponibles au sein de nos laboratoires de l'université de Guelma. Les résultats des analyses ont montré les qualités de l'argile « **AT** » par rapport à l'argile kaolinitique « **DD3** » : faible humidité, faible acidité, indice de gonflement élevé et une granulométrie fine.

La préparation des argiles est réalisée par activation acide. Les conditions opératoires d'activation ont été étudiées en faisant varier la température de chauffage, la teneur d'acide sulfurique et le temps de contact argile/acide. Une caractérisation des argiles activées serait importante pour évaluer les propriétés structurales et texturales de chaque argile : RX et BET.

Les différents tests de décoloration de l'huile de soja séchée par les argiles activées « **AT** » et « **DD3** » nous ont permis de constater que :

- ❖ Un pourcentage de terre décolorante est suffisant pour obtenir un pouvoir décolorant élevé (PDL) de 100%
- ❖ Un temps de contact moins prolongé (5h) permet d'atteindre un PDL important.
- ❖ Un pourcentage acide de 26% améliore le PDL. Le traitement acide est un paramètre important dans la décoloration puisque cette dernière dépend fortement de centres acides formés lors de l'activation ainsi que l'adsorption des pigments de couleur dans l'huile est reliée aux sites acides.
- ❖ La décoloration obtenue avec nos argiles « **AT** » et « **DD3** » est meilleure (100%) par rapport à la terre décolorante commerciale « **VOLCANSIL** » (93%) Une réduction importante des couleurs (J/R) de l'huile de soja et une élimination presque totale des chlorophylles ont été constatées.

Les caractéristiques physico-chimiques et le calcul du PDL des argiles utilisées montrent la grande performance de l'argile Tamazer « AT » par rapport à l'argile kaolinitique « DD3 ». D'autres caractérisations de l'argile seraient importantes pour compléter notre étude et argumenter cette performance.

Les résultats intéressants obtenus pour les argiles « AT » et « DD3 » nous laisse envisager d'analyser les argiles après activation afin de voir les modifications de structure des argiles après attaque acide et une analyse physico-chimique plus détaillée de l'huile : mesure d'indice d'insaponifiable, indice de peroxyde et acides gras polyinsaturés serait importante pour l'étude de la stabilité de l'huile après décoloration.

## Références:

- [1] Lepluard L., Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite :Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux INSA de Lyon, p.252, (2002).
- [2] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci., part A*, 33, 1047-1057(1995).
- [3] Lepluard L., Duchet J., Sautereau H. et al., Surface modification of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. *J. Adhes.*, 78, 645-665(2002).
- [4] Okada A., Uski A., The chemistry of polymer-clay hybrids. *Mater. Sci. Eng.*, 3, 3, 109-115(1995).
- [5] Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater.*, 6, 1017-1022(1994).
- [6] Bouras O., thèse de doctorat, propriétés d'adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, Université de Limoges, Janvier (2003).
- [7] Farmer V.C. The infrared spectra of minerals, Mineralogical society. Monograph 4, p.539 (1974).
- [8] Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 57-61 (2000).
- [9] Moore C.M., Hackman S., Brennan T., Shelley D., Minter S.D., Effect of mixture casting phosphonium salts with Nafion on the proton exchange capacity and mass transport through the membranes. *Journal of Membrane Science*, 254(1-2) 63-70 (2005).
- [10] Sugimoto O., Mori M., Moriya K., Tanji K.I., Application of phosphonium salts to the reactions of various kinds of amides. *Helvetica Chimica Acta*, 84(5), 1112-1118 (2001).
- [11] McNulty J., Cheekooris S., Nair J.N., Larchiv V., Capretta A., Robertson A mild esterification process in phosphonium salt ionic liquid. *Tetrahedron Lett.* 46 (21), 3641-3644 (2005).
- [12] Villemin D., Didi M.A., Makhoukhi B., Selective synthesis of mono or diphosphonium salts- Solvent effect. *Letters in Organic Chemistry*, 4 (7), 509-511 (2007).
- [13] Z, BELMARI, Mémoire de Magister en Physique, Univ. Mentouri-Constantine (2008)
- [14] A. MECIF, Thèse Doctorat d'état en physique, Univ. Mentouri-Constantine (2010).
- [15] M. BENAMAR MAKHOUKHI, Thèse Doctorat en génie des matériaux et environnement, Univ. Abou Bekr Belkeid-Telmeen, (2008).
- [16] S, BANDO, Mémoire de Magister en Chimie Tannerie, Univ. M'hamed Bougara-Boumerdes (2009).
- [17] Caillere S., Hélin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles*. Editions Masson, Tomes 1 et 2, P189 (1982).
- [18] E. SRASRA, " Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes", Thèse de Doctorat d'Etat Es-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Tunis (2002).
- [19] A. GANNOUNI, A. BELLAGI, M. BAGANE, *Ann. Chim. Sci. Mat. Fr.*, 24,

407 (1999).

[20] A. GANNOUNI, A. BELLAGI, J. Soc. Chem. De Tunisie, 10, 1:, 1357 (2001).

[21] J.P. WOLF, "Manuel chis corps gras", A. KARLESKIND - éd, Lavoisier Paris (1992)

[22] J. DENISE, "Le raffinage des corps gras", Editions des BEFFROIS, (1983).

[23] R. FRANCOIS, Les industries des corps gras- Biochimie- Extraction Raffinage- Nuisances- Réglementation, I.P.E., p 132, éd- Lavoisier, Paris (1974).

[24] A. KARLESKIND "Manuel des corps gras", tome II, édition Lavoisier, p1174.

[25] A. GANNOUNI, A. BELLAGI, M. BAGANE, Ann. Chim. Sci. Mat. Fr., 24, 407 (1999).

[26] A. GANNOUNI, A. BELLAGI, J. Soc. Chem. De Tunisie, 10, 1:, 1359 (2003).

[27] L. ROBERT, « Adsorpti~n », Technique de l'ingénieur, J 2730, 1-9 (1989).

[28] G. ARDITTI, « Technologie chimique industrielle II : les transferts de matière sans intervention de la chaleur- les modes de transmission de la chaleur », Eryolles, Paris, p164 (1968).

[30] M. STEINBERG, M. TRENIL, J.C. JOURA Y, "Géochimie: Principe et méthodes de cristalochimie et éléments en traces", DOIN, Paris, 372-384 (1979).

[31] R. PERRIN, ' J.P. SCHARFF, {( Chimie industrielle 2 », Masson, Paris, 864 (1993).

[32] Mc. CARTER, Attapugus clay, U. S. Patent, 2, 477, 386 (1994).

[33] E. SRASRA, " Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes", Thèse de Doctorat d'Etat Es-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Tunis (2002).

[34] Goh S.A .,ChooY.M.,Ong S.H.,Minor Constituents of Palm oil .J.Am.Oil Chem.Soc ., 62,p.237(1985).

[35] Tan Y. A., A Study of the Cause of Rapid Color Development of Heated Refined Palm Oil.JAOCS, 999, 62(1985)

[36] Grekov I.N.,Rubenchik Y.I.,Karponko G.V.,A new method of investigating the cause of blistering of metal in oil refining equipment.Chemistry and Mat . Sci., 3, 4,351-352 (1967).

[37] Nikanorov M.E.S., Stradomskaya A.G., Chronis pollution of freshwater bodies: Data on 4accumulation of pesticides, oil products, and other toxic substance in bottom deposits. JAOCS, 34, 3,314-320(2007).

[38] Rosseil J.B., RPritchard J.L., Analysis of oilseeds, fats and fatty foods. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. Amsterdam (the Netherlands), p. 457 (1991).

[39] Rosseil J.B., RPritchard J.L., Analysis of oilseeds, fats and fatty foods. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. Amsterdam (the Netherlands) 460-462 (1991).

[40] Official and Tentative Methods of the American Oil, AOCS-Methods Cc 13d-55.

[41] M. Benamar Makhoukhi, Thèse Doctorat en génie des matériaux et environnement, Univ. Abou Bekr Belkeid- Tlemcen, (2008).

---

## **Résumé :**

Une série d'échantillons d'argiles de Tamazert et de Djebel Debagh ont été préparés par activation acide. Les paramètres d'activation de température, de temps de contact et de pourcentage d'acide sulfurique ont été optimisés. Les argiles activées ont montré une bonne efficacité dans la décoloration de l'huile de soja avec un pouvoir décolorant de 100% meilleur à celui obtenu avec une terre décolorante commerciale « VOLCANSIL ». Une réduction dans la coloration J/R et en teneur en chlorophylle de l'huile décolorée par rapport à l'huile non décolorée avec des valeurs qui se trouvent dans les normes internationales. L'argile « AT » comme terre décolorante présente des propriétés physico-chimiques meilleures que celles de l'argile « DD3 ».

---

**Mots clés :** Argile Tamazert, argile djebel Debagh, activation acide, caractérisation physico-chimique, décoloration des huiles.

---