

Filtration d'une huile dopée avec quatre hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur des plaques garnies en charbon actif

Marion SIDANI
Marie GAUD
Xavier PAGÈS
Odile MORIN
Morgan GOUBAND
Jérôme BUCHOUX
Jérémy GOULET
Céline BIROT
Virginie GALAN

ITERG,
Institut des Corps Gras,
11, rue Gaspard Monge,
33600 Pessac,
France
<m.gaud@iterg.com>

Article reçu le 3 septembre 2012

Accepté le 24 septembre 2012

Les préoccupations récurrentes en matière de sécurité sanitaire des produits raffinés imposent de vérifier systématiquement les conditions d'élimination des différents contaminants susceptibles de polluer les huiles brutes. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des contaminants organiques qui présentent une forte toxicité et sont potentiellement cancérogènes. Ils sont formés par une combustion incomplète de la matière organique (végétation, pétrole) et sont émis sous forme de particules ou sous forme gazeuse. Les HAP peuvent être retrouvés en très faible quantité dans certaines huiles brutes telles que les huiles de coprah, de pépins de raisin, de grignons d'olive, ou de tournesol de certaines provenances du fait de mauvaises conditions de séchage des graines ou fruits dont elles sont issues.

Abstract: Filtration of oil spiked with four polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on plates filled with activated carbon

Powdered activated carbon is used in oils and fats refining to bleach and purify vegetable oils and fish oils. Actually, this powder makes it possible to detoxify crude fish oils and to eliminate contaminants like PAH, dioxin and PCB. Nevertheless, the powdered activated carbon used is painful because it is pulverulent. Nowadays, producers advise filtration plates filled with this powder. The aim of this study is to check the efficiency of such plates in the PAH elimination and verify the respect of the new 2011 regulation (2 µg/kg for benzo(a)pyrene, 10 µg/kg for the sum of benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)anthracene and chrysene).

Key words: oils and fats, contaminant, PAH, filtration, plates filled with activated carbon

Le raffinage, et notamment l'étape de traitement sur des adsorbants à base de charbon actif (CA) lors de la décoloration et la désodorisation, permet en général une élimination efficace de ces résidus. Le CA est connu pour son efficacité sur les HAP lourds. Cependant, il est important de noter que l'utilisation du charbon est en pratique assez pénible car il est très pulvérulent et les traitements ne sont pas toujours optimisés. Des fabricants proposent aujourd'hui des plaques de filtration enrichies en charbon actif d'utilisation très pratique. L'utilisation de telles plaques peut s'avérer très utile pour certains industriels qui n'intègrent pas systématiquement de traitement optimisé au CA dans leur process (petites ou moyennes installations).

Jusqu'à présent, la réglementation de 2006¹ fixait la teneur en benzo(a)pyrène [B(a)P] à 2 µg/kg pour les huiles et graisses destinées à la consommation

¹ Règlement (CE) n° 1881/2006 du 19/12/06 modifié (section 6).

humaine. Cette réglementation a évolué en 2011². Elle fixe désormais la teneur maximale de la somme des benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(a)anthracène et chrysène à 10 µg/kg pour ces corps gras en plus des 2 µg/kg au maximum pour le benzo(a)pyrène. Les deux premiers composés cités sont considérés comme des HAP lourds, alors que les deux suivants sont considérés comme légers (figure 1).

En 2008 et 2009³, l'ITERG a testé ces plaques enrichies au charbon actif sur l'élimination du B(a)P. La matrice utilisée, de l'huile de colza raffinée, avait été artificiellement dopée en B(a)P, à hauteur de 10 µg/kg et de 50 µg/kg. Les essais menés à une échelle pilote (20 kg), dans un premier temps avaient montré que l'élimination du B(a)P, quelle que soit la teneur de l'huile

² Règlement (UE) n° 835/2011 du 19 août 2011.

³ Rapports d'activité des Laboratoires & Services de l'ITERG, 2008, 2009, 2011 – Diffusion limitée.

Pour citer cet article : Sidani M, Gaud M, Pagès X, Morin O, Gouband M, Buchoux J, Goulet J, Birot C, Galan V. Filtration d'une huile dopée avec quatre hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur des plaques garnies en charbon actif. *OCL* 2012 ; 19(6) : 317-323. doi : 10.1684/ocl.2012.0481

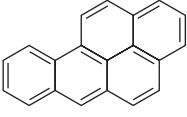
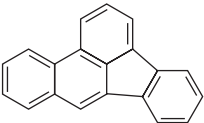
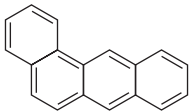
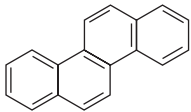
	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(a)anthracène	Chrysène
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₂	C ₁₈ H ₁₂	C ₁₈ H ₁₂
				
Type de HAP	« lourd »	« lourd »	« léger »	« léger »
N °CAS	50-32-8	205-99-2	56-55-3	218-01-9
Masse molaire	252,32	252,32	228,29	228,29
Densité	1,351	1,287	1,3	1,274
Température de fusion	175 °C	169 °C	162 °C	258 °C
Température d'ébullition	310 °C	443 °C	438 °C	448 °C

Figure 1. Caractéristiques des quatre HAP utilisés pour le dopage de l'huile.

contaminée, était très efficace par simple passage sur les plaques enrichies (Pages *et al.*, 2010).

En 2010, les mêmes essais ont été conduits, mais sur des plaques fournies par la société Begerow (Taylor, 2009) (référence BECO plaques filtrantes « en profondeur » au charbon actif ACF07), à l'échelle pilote et à une échelle semi-industrielle (400 kg d'huile). Les résultats obtenus en 2011 ont montré qu'il était possible d'atteindre des taux en B(a)P inférieurs à ceux imposés par la réglementation, par simple passage d'une huile contaminée en B(a)P à 50 µg/kg sur les plaques (débit de 28 L/min).

Avec l'évolution de la réglementation, il a été décidé de poursuivre ces travaux et de les étendre aux quatre HAP de la nouvelle réglementation (benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène et en chrysène). Les travaux présentés ici visent à déterminer l'efficacité de deux types de plaques enrichies en charbon actif sur l'élimination des quatre HAP. Les deux types de plaques utilisés sont présentés tableau 1.

Usage des CA lors du raffinage des huiles

Le charbon actif présente une microstructure poreuse (figure 2 – Bansal RC *et al.*, 1988) et sa surface interne est supérieure à 1 500 m²/g. Ses macropores (> 1 000 Å), mésopores et micropores (< 10 Å) permettent d'adsorber certaines particules. Classiquement, le charbon actif utilisé lors du raffinage des huiles est une poudre dont les particules mesurent environ 25 µm. Ainsi, la surface de contact entre le CA et l'huile est très importante et la distance entre les particules est faible, ce qui favorise une adsorption rapide. Cette poudre de charbon actif (PCA) peut être utilisée en plus des terres décolorantes, ajoutées lors de l'étape de décoloration du raffinage. La PCA est connue pour l'adsorption des HAP lourds. Elle est généralement utilisée au-delà de 0,5 % (5 kg/tonne) pour l'huile de coprah. De plus faibles quantités de PCA peuvent être mises en œuvre dans le cas des autres huiles contaminées en HAP (excepté l'huile de grignons d'olive) afin de respecter les limites réglementaires. Pour les huiles végétales lourdement chargées

en HAP, les conditions de traitement recommandées avec les PCA sont de 45 min à 85-90 °C (Vigneron *et al.*, 2003).

Principe des essais

La matière première utilisée pour cette étude est de l'huile de tournesol à haute teneur en acide oléique, semi-raffinée (tableau 2). Cette huile présente des teneurs inférieures aux limites de détection pour les quatre HAP étudiés (< 0,5 µg/kg). Elle a été dopée en benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(a)anthracène et en chrysène à des niveaux contrôlés et compris entre 30 et 50 µg/kg pour chacun de ces HAP.

Les deux types de plaques ont été testés dans un premier temps à l'échelle pilote, par des essais conduits sur 20 kg d'huile dopée avec utilisation d'un filtre plaque 20 × 20 cm. Ensuite, des essais de confirmation ont été menés à l'échelle semi-industrielle, sur 400 kg d'huile et filtre plaque 40 × 40 cm.

Pour cette étude, le dosage des quatre HAP a été réalisé selon la méthode d'analyse rapide publiée par Vigneron

Tableau 1. Caractéristiques des plaques filtrantes garnies en CA.

Plaques	Fabricant	Désignation du modèle	Épaisseur (mm)	Taux de CA
Type 1	BEGEROW ^a	ACF07	3,8	> 40
Type 2	FILTROX ^b	Carbofil RW	3,85-4,35	45 %

a) BEGEROW France – 28, rue de Paris BP 20141, 59027 Lille

b) FILTROX France – 1C, rue Clair Matin, 21200 Beaune



Figure 2. Représentation schématique de la microstructure du charbon actif (source : Bansal et al., 1988).

(2003). Elle s'inspire d'une publication de Moret S et Conte S (2002). L'échantillon est purifié sur cartouche de silice avant d'être analysé par chromatographie liquide haute performance avec détection fluorimétrique et étalonnage interne. Les HAP sont séparés des triglycérides et de tout autre composé plus polaire.

Essais à l'échelle pilote (20 kg)

L'huile dopée contenue dans le réacteur est chauffée à 50 °C puis elle est filtrée en totalité sur un filtre plaque garni de

six plaques 20 × 20 cm enrichies en CA. Le réacteur est ensuite rechargé avec l'huile filtrée pour une nouvelle filtration. Dix filtrations pour chaque type de plaques ont été réalisées de la sorte. Les filtrations se sont effectuées à un débit moyen de 0,11 L/s pour les plaques de type 1 et 0,08 L/s pour les plaques de type 2. Les résultats sont présentés *tableau 3* et *figure 3* pour les plaques de type 1, et en *tableau 4* et *figure 4* pour les plaques de type 2.

Ces essais montrent que les deux types de plaques testés permettent de respecter les teneurs maximales autorisées en HAP. En effet, pour les plaques de

type 1, dès la seconde filtration, la teneur en benzo(a)pyrène est inférieure à 2 µg/kg, et la somme des teneurs en benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène et chrysène est inférieure à 10 µg/kg. Pour les plaques de type 2, la nouvelle réglementation est respectée dès la première filtration. En outre, on constate que dès la deuxième filtration, les teneurs en HAP ne varient que légèrement. Il est important de noter que ces plaques retiennent autant les HAP lourds que les légers. Les précédents travaux de l'ITERG avaient montré que les HAP légers avaient tendance à être éliminés plutôt au cours

Tableau 2. Caractéristiques de l'huile de tournesol haut oléique semi-raffinée.

Huile de tournesol haut oléique semi-raffinée	Pour essais pilote	Pour essais semi-industriels
Acidité oléique (%)	0,94	0,76
Composition C18:1	> 85 %	> 85 %

Tableau 3. Évolution de la teneur de chacun des HAP d'une huile dopée au cours des filtrations avec utilisation des plaques fournies par la société Begerow (référence ACF 07) – Essais pilote (20 kg).

Echantillon	Teneur en HAP (µg/kg)				TOTAL HAP
	HAP lourds		HAP légers		
	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(a)anthracène	Chrysène	
Huile semi-raffinée	0,1	0	0,4	0,1	0,6
Huile dopée	39,6	40	44,5	37,9	162
Filtration 1	5,4	6,9	8,1	6,7	27,1
Filtration 2	1,2	1,9	2,5	2	7,6
Filtration 3	0,7	1,1	1,5	1,2	4,5
Filtration 5	0,3	0,4	0,8	0,5	2
Filtration 7	0,2	0,3	0,7	0,5	1,7

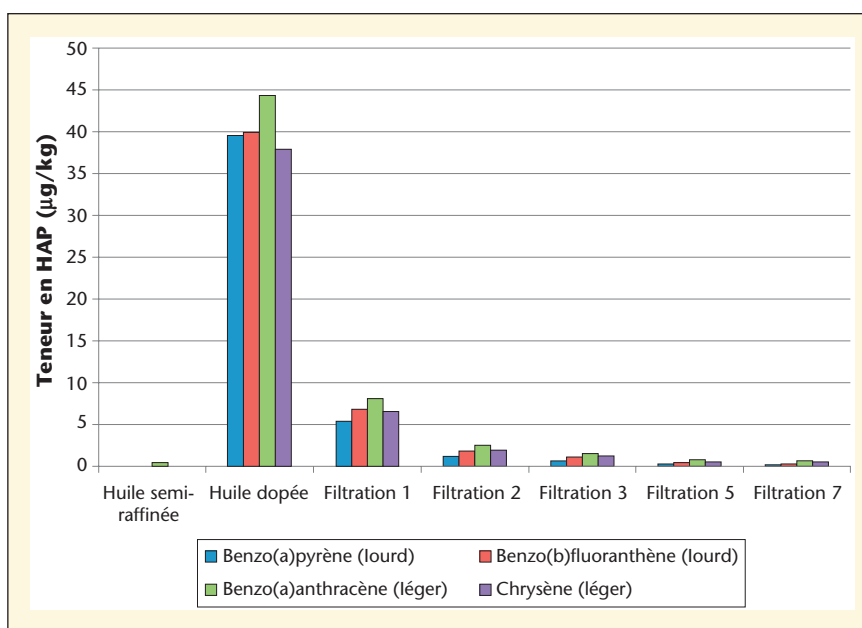


Figure 3. Évolution de la teneur de chacun des HAP d'une huile dopée au cours des filtrations avec utilisation des plaques fournies par la société Begerow (référence ACF 07) – Essais pilotes (20 kg).

Tableau 4. Évolution de la teneur de chacun des HAP d'une huile dopée au cours des filtrations avec utilisation des plaques fournies par la société Filtrix (référence Carbofil RW) – Essais pilote (20 kg).

Echantillon	Teneur en HAP (µg/kg)				TOTAL HAP
	HAP lourds		HAP légers		
	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(a)anthracène	Chrysène	
Huile semi-raffinée	0,1	0	0,4	0,1	0,6
Huile dopée	34,8	39,5	44,1	37,1	155,5
Filtration 1	1,3	1,5	2,6	2,1	7,5
Filtration 2	0,4	0,4	1	0,8	2,6
Filtration 3	0,1	0,1	0,5	0,4	1,1
Filtration 5	0,1	0	0,4	0,3	0,8

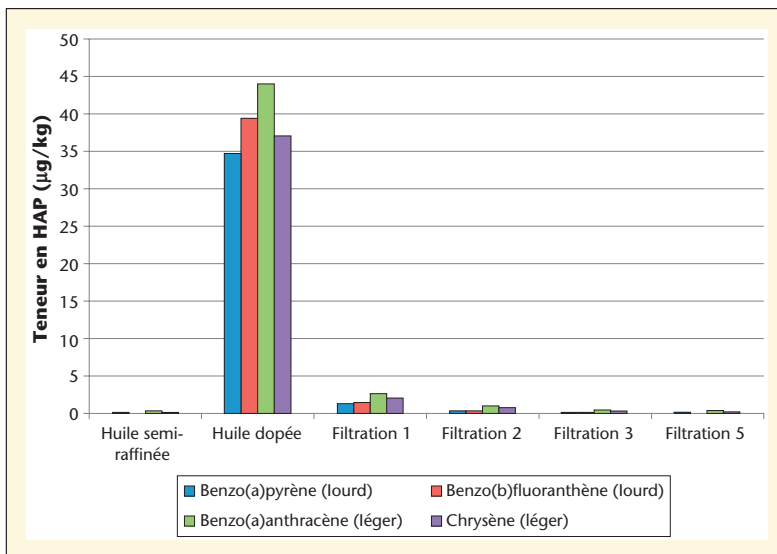


Figure 4. Évolution de la teneur de chacun des HAP d'une huile dopée au cours des filtrations avec utilisation des plaques fournies par la société Filtrix (référence Carbofil RW) – Essais pilote (20 kg).

Tableau 5. Évolution de la teneur de chacun des HAP au d'une huile dopée cours des filtrations avec utilisation des plaques de fournies par la société Begerow (référence ACF 07) – Essais semi-industriels (400 Kg).

Échantillon	Teneur en HAP (µg/kg)				TOTAL HAP
	HAP lourds		HAP légers		
	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(a)anthracène	Chrysène	
Huile semi-raffinée	0,1	0	0,4	0,1	0,6
Huile dopée	49,7	60,9	60,2	52,3	223,1
Démarrage de filtration	< 0,1	< 0,7	< 0,25	< 0,2	< 1,25
Après 6 min. de filtration	0,3	< 0,7	0,6	0,5	< 2,1
Fin de filtration	0,3	< 0,7	0,9	0,7	< 2,6

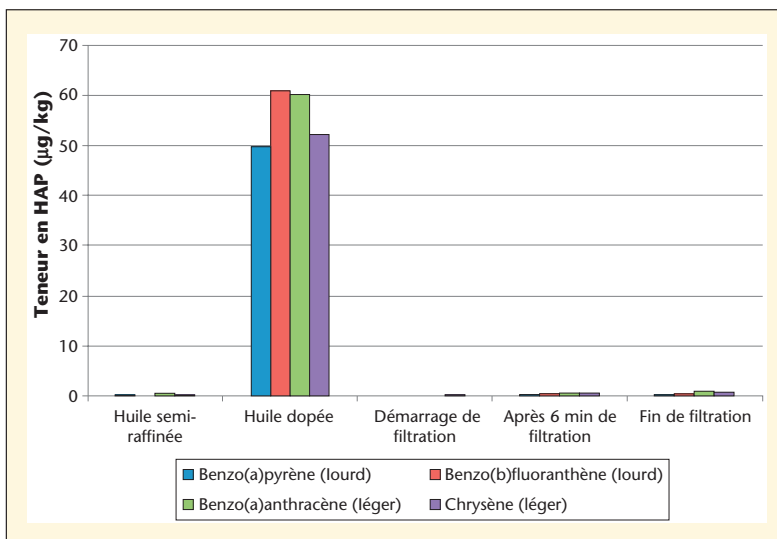


Figure 5. Évolution de la teneur de chacun des HAP d'une huile dopée au cours des filtrations avec utilisation des plaques fournies par la société Begerow (référence ACF 07) – Essais semi-industriels (400 kg).

Tableau 6. Évolution de la teneur de chacun des HAP d'une huile dopée au cours des filtrations avec utilisation des plaques fournies par la société Filtrox (référence Carbofil RW) – Essais semi-industriels (400 Kg).

Échantillon	Teneur en HAP (µg/kg)				TOTAL HAP
	HAP lourds		HAP légers		
	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(a)anthracène	Chrysène	
Huile semi-raffinée	0,1	0	0,4	0,1	0,6
Huile dopée	43,1	52,4	52,8	46,1	194,4
Démarrage de filtration	< 0,1	< 0,7	< 0,25	< 0,2	< 1,25
Après 6 min. de filtration	0,2	< 0,7	0,4	0,3	< 1,6
Fin de filtration	0,1	< 0,7	0,5	0,3	< 1,6

de la désodorisation, dernière étape du procédé de raffinage, par distillation (Pagès, 2010).

Essais à l'échelle semi-industrielle (400 kg)

L'huile dopée est la même que celle utilisée pour les essais à l'échelle pilote. La filtration a été réalisée à 70 °C, sur un filtre à plaques muni de 10 cadres inox 40 × 40 cm équipés de 20 plaques filtrantes garnies en CA. Les débits de filtration ont été de 0,40 L/s pour les plaques de type 1 et 0,34 L/s pour les plaques de type 2. Les résultats obtenus avec les plaques de type 1 sont présentés *tableau 5* et *figure 5*, et ceux

des plaques de type 2 sont reportés *tableau 6* et *figure 6*.

Les deux types de plaques garnies en charbon actif permettent d'abaisser les teneurs en HAP et de respecter la nouvelle réglementation. Cependant, il est important de noter que les teneurs en HAP augmentent légèrement au cours du temps, ce qui signifierait que les plaques se saturent et adsorbent de moins en moins les contaminants. Cette saturation semble plus affecter l'adsorption des HAP légers que celle des HAP lourds. En passant 400 kg d'huile sur les plaques, cette saturation reste faible et n'influe que légèrement sur les teneurs en HAP. Mais il est probable que si la quantité d'huile avait été considérablement supérieure, les plaques auraient

pu se saturer davantage et perdre de l'efficacité : ainsi, l'huile en fin de filtration n'aurait pas forcément été conforme à la réglementation.

Conclusion

Les plaques garnies en charbon actif testées dans cette étude se révèlent être une bonne alternative pour abaisser considérablement les teneurs en HAP. En effet, elles permettent d'éliminer la presque totalité des HAP d'une huile initialement dopée à plus de 30 µg/kg en chacun des quatre HAP. Les plaques fournies par les sociétés Begerow et Filtrox permettent de respecter la nouvelle réglementation sur les teneurs limites en benzo(a)pyrène, benzo(a)

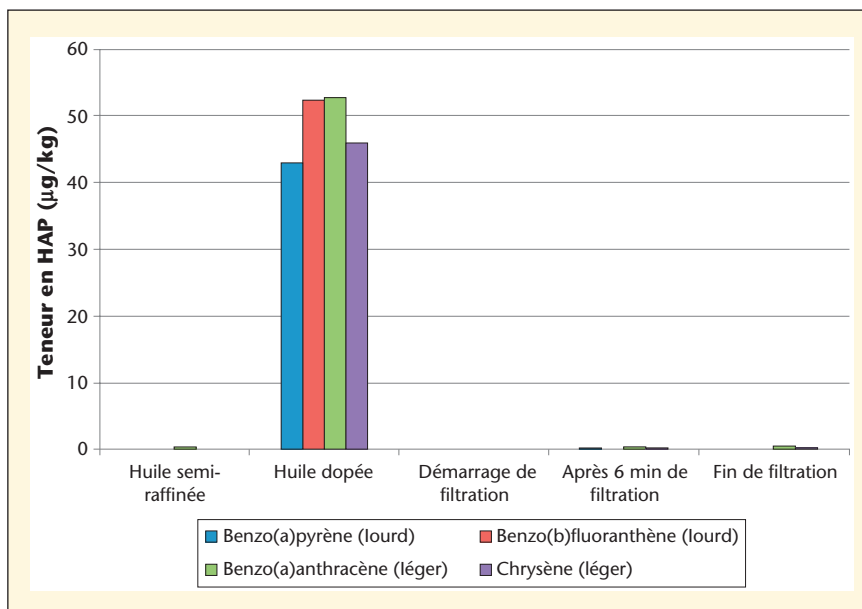


Figure 6. Évolution de la teneur de chacun des HAP d'une huile dopée au cours des filtrations avec utilisation des plaques fournies par la société Filtrox (référence Carbofil RW) – Essais semi-industriels (400 kg).

anthracène, benzo(b)fluoranthène et en chrysène, et ce dès le début de la filtration. Les HAP légers sont autant retenus en début de filtration que les lourds, mais les essais à l'échelle semi-industrielle montrent que si le volume d'huile filtrée est important, cette catégorie d'HAP est de moins en moins adsorbée au cours du temps. D'autres essais permettraient d'établir la quantité maximale de HAP pouvant être retenue par ce type de plaques.

Conflits d'intérêts : aucun

RÉFÉRENCES

Bansal RC, Donnet JB, Stoeckli F. *Active Carbon*, Marcel Dekker Inc. : New York and Basle, 1988 : 20-3.

Moret S, Conte LS. A rapid method for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in vegetable oils. *Journal of Separation Science* 2002 ; 25 : 96-100.

Pages X, Morin O, Birot C, Gaud M, Fazeuilh S, Gouband M. Raffinage des huiles et corps gras et élimination des contaminants. *OCL* 2010 ; 17 : 86-99.

Taylor D. Adsorbents. In : List GR (Ed.), *Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice, 2nd edition*. Urbana (Illinois, United States of America) : AOCS Press, 2009.

Vigneroy PY, Allaert JP, Stoelin B. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils: proposal for industrial quality control. *OCL* 2003 ; 10 : 155-8.