

ACTIVATION ACIDE DE QUELQUES ARGILES DU SUD TUNISIEN : I. PRÉPARATION DE TERRES DÉCOLORANTES POUR HUILES VÉGÉTALES

A. GANNOUNI *, A. BELLAGI **

* ENIG, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie

** E.N.I.M., Avenue Ibn Jazzar, 5060 Monastir, Tunisie (a. bellagi@cnim.rnu.tn)

(Soumis en mai 2000, accepté en avril 2001)

RESUME : Une terre dotée d'un pouvoir décolorant très important vis-à-vis des huiles de soja et de colza est préparée par activation acide d'une argile bentonitique naturelle du Sud Tunisien. La recherche expérimentale des conditions optimales de réaction a été conduite selon la méthode de planification des expériences. Un modèle descriptif du type statistique reliant le pouvoir décolorant aux paramètres d'attaque est établi. L'effet des conditions d'activation sur la structure de l'argile activée est étudiée.

ABSTRACT : The acid activation of south Tunisian bentonitic clay leads to a porous material with very enhanced bleaching properties for soja and colza oils. The experimental investigation is performed in accordance with the methodology of the factorial design of experiments. A descriptive statistical model linking the decoloration effect to the reaction parameters is established and used to find the optimal activation conditions. The effect of the reaction conditions on the solid structure is investigated.

MOTS-CLES : argile, activation acide, décoloration des huiles végétales, planification d'expériences, optimisation.

1 INTRODUCTION

Les argiles bentonitiques et attapulgiques possèdent des propriétés intéressantes qui les classent parmi les substances utiles et leur confèrent une grande valeur commerciale [1 – 6]. A titre d'exemple, les bentonites sont utilisées comme agents clarifiants, décolorants, déshydratants, agents de suspension dans les enduits, inhibiteurs de corrosion, lubrifiants, supports de catalyseurs, etc.

De grandes quantités de terres décolorantes sont importées chaque année pour couvrir nos besoins en agents clarifiants, en particulier pour les huiles végétales et minérales. La richesse de notre sol en gisements argileux permet d'envisager une recherche de produits de substitution locaux.

Les essais préliminaires de clarification des huiles végétales avec de la bentonite *naturelle* de Djebel Haidoudi (El Hamma/Gabès) ont montré que sa capacité à adsorber les produits responsables de la coloration intense de ces huiles est très limitée : son pouvoir décolorant, y – grandeur qui sera définie par la suite – est de l'ordre de 30 %.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche/développement ayant pour objectif la préparation – par activation acide de cette argile – de terres possédant des propriétés décolorantes importantes, si possible comparables à celles des argiles importées à cet effet.

Ce premier article est consacré à la recherche des conditions expérimentales permettant l'obtention d'un matériau susceptible de décolorer efficacement les huiles de soja et de colza. Dans un second article nous appliquerons la démarche développée ici à la préparation d'argiles activées pour la décoloration des huiles minérales usées en cours de régénération.

2 CARACTERISATION DE L'ARGILE BRUTE

Dans le but d'identifier l'argile utilisée, sa composition chimique pondérale et sa composition minéralogique ont été déterminées.

Tableau I: Composition chimique de l'argile brute.

Composé	Fraction mass.(%)	Composé	Fraction mass.(%)
SiO ₂	50.8	K ₂ O	1.4
Al ₂ O ₃	18.8	Na ₂ O	2.2
Fe ₂ O ₃	8.5	TiO ₂	1.2
CaO	2.3	P ₂ O ₅	1.9
MgO	1.5	p.f. ^a	10.0

^apertes au feu

2.1 Composition chimique

La composition chimique de l'argile brute, déterminée à l'aide des analyses classiques et par fluorescence X, est donnée sur le tableau I. Elle fait apparaître, en particulier, un rapport SiO₂/Al₂O₃ compris entre 2 et 3, valeur qui, avec les résultats des analyses minéralogiques, permettra de conclure quant à la nature de l'argile étudiée.

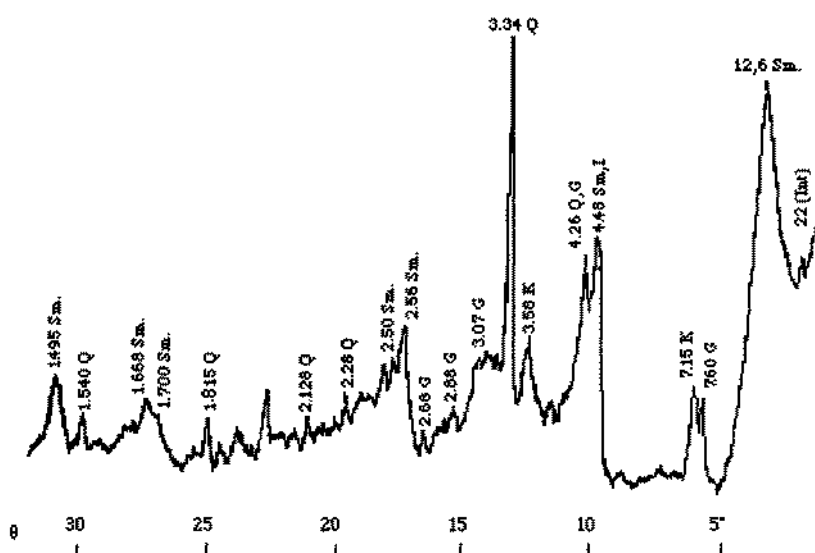


Figure 1: Diffractogramme du tout-venant.

Int. : argile interstratifiée, Sm. : smectite, K. : kaolinite, I. : illite, G. : gypse, Q. : quartz.

2.2 Composition minéralogique

La détermination des différentes espèces minéralogiques constitutives de notre argile a été effectuée par diffraction des rayons X appliquée aussi bien à la poudre du tout-venant qu'à la pâte orientée de la phase argileuse. Le diffractogramme de poudre (Figure 1) révèle la présence de composés argileux (équidistances à 12.60, 7.60, 7.15, 4.48 et 3.58 Å), de quartz (3.34 Å) et de gypse en très faible teneur.

2.3 Analyse de la pâte orientée

La pâte de la phase argileuse, constituée de particules de dimensions inférieures ou égales à $2\mu\text{m}$ et obtenue par sédimentation, a été utilisée pour réaliser les trois spectres habituels (Figure 2) : celui de l'échantillon normal (non traité), de l'échantillon chauffé pendant deux heures à 550°C et celui de l'échantillon exposé pendant 24 heures aux vapeurs de l'éthylène glycole.

Le diffractogramme du produit normal met en évidence la présence d'une *smectite calcique* partiellement déshydratée (12.75 Å) associé à l'illite et à la kaolinite (7.15 Å). Le spectre de l'échantillon glycolé confirme l'existence d'un minéral smectique (équidistance passant de 12.75 à 15.07 Å suite au gonflement d'argile), alors que sur celui de l'échantillon chauffé, on enregistre le déplacement du pic principal de la bentonite à 9.67 Å et la disparition des raies caractéristiques de la kaolinite (7.15 et 3.58 Å). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs [7 - 9].

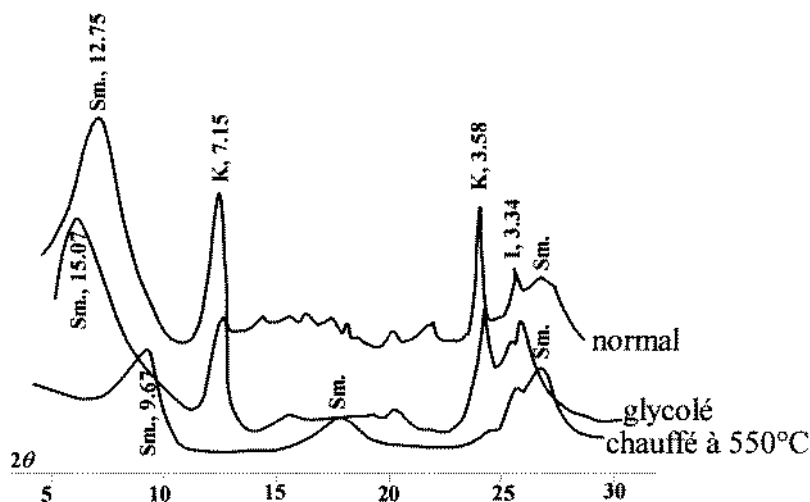


Figure 2: Diffractogrammes de la pâte de la phase argileuse.

2.4 Surface spécifique

La surface spécifique au bleu de méthylène est de $440\text{ m}^2/\text{g}$, valeur proche de celles trouvées par Srasra [7] et Benzina [9] en utilisant de l'éthylène glycole. La surface interne, déterminée par la méthode de BET, est de $60\text{ m}^2/\text{g}$.

3 ACTIVATION DE L'ARGILE

L'activation des argiles par attaque acide a fait l'objet de nombreuses études [2, 10 - 13] traitant soit des différents mécanismes réactionnels, soit de l'effet de l'attaque sur les caractéristiques recherchées du produit. Il a été en particulier montré [14 - 19] que cette attaque

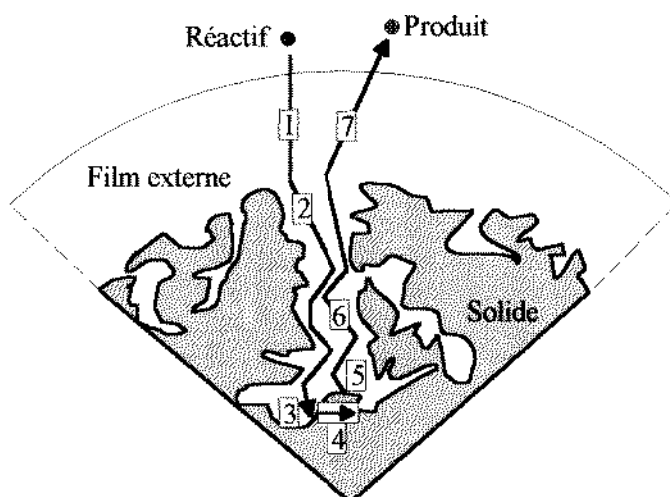


Figure 3: Différentes étapes d'une réaction solide-liquide.

s'accompagne d'une dissolution progressive du solide. Au 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 (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) sont remplacés au cours de l'activation par des protons H^+ .

3.1 Identification des paramètres de l'activation

L'attaque acide de l'argile naturelle est un processus physico-chimique complexe comportant un nombre important de facteurs pouvant influencer sur le produit final. Pour identifier ces facteurs, on doit envisager comme pour toutes les réactions fluide/solide, quelles soient de type catalytique ou pas, les deux aspects de sa cinétique :

1. Sur le plan *macrocinétique*, la réaction procède selon plusieurs étapes placées en série (Figure 3) et que l'on peut identifier comme étant :
 - le transport externe (étape 1), correspondant au passage du réactif en solution du coeur de la phase liquide, à travers la couche limite couvrant ce dernier, vers la surface externe du solide. La vitesse de cette étape dépend essentiellement de la concentration de la solution d'attaque et de l'état d'agitation du milieu réactionnel.
 - le transport diffusionnel interne du réactif dans le réseau poreux du solide (étape 2). La cinétique de cette étape est fonction de la vitesse de déplacement des ions au sein de la texture poreuse.
 - le transport des produits en sens inverse du coeur du solide vers l'extérieur (étapes 6 et 7) après accomplissement de l'acte chimique.
2. Sur le plan *microcinétique* (étapes 3, 4, et 5 correspondant successivement à l'adsorption des réactifs sur la surface du solide, la réaction liquide/solide et la désorption des produits), l'avancement de la réaction d'activation dépend de la durée d'attaque et des différents paramètres de la vitesse de réaction, à savoir :
 - la température, liée à la constante de vitesse par une loi de type *Arrhénius*,
 - les concentrations des réactifs liquide et solide et

– les caractéristiques de la surface d'échange argile/solution.

Il se dégage de ce qui précède les paramètres d'attaque suivants :

1. la nature de l'acide,
2. sa concentration dans la phase liquide,
3. la température de réaction,
4. le temps de contact solide/liquide,
5. l'état d'agitation du milieu réactionnel,
6. la granulométrie du solide et
7. la concentration du solide dans le liquide.

Tableau II: Paramètres de l'étude et leurs domaines de variation.

j	Paramètre	z_j^{\min}	z_j^{\max}	δz_j
1	T (°C)	60	90	15
2	t (h)	1.5	6	2.25
3	R (kg liq./kg sol.)	4	7	1.5
4	C (% mass.)	20	50	15

Des considérations d'ordre pratique permettent de réduire ce nombre élevé de facteurs. En effet, la rentabilité économique du procédé à venir favorise H_2SO_4 comme acide d'activation : cet acide est d'un côté le moins cher des acides préconisés pour cette réaction et de l'autre, une fabrique d'acide sulfurique se trouve à proximité du gisement d'argile.

Par ailleurs, des essais préliminaires ont montré que la vitesse d'agitation de la suspension n'a plus d'effet sur la cinétique d'attaque au delà d'une certaine valeur. Comme le but de l'agitation est d'homogénéiser le mélange réactionnel afin de promouvoir la réaction en facilitant le transport externe des réactifs et des produits dans la couche limite, la vitesse d'agitation a été fixée à la valeur maximale de celle d'un agitateur de laboratoire.

On a constaté en outre que la granulométrie du solide est sans effet notable sur la cinétique pour des grains d'argile de dimension inférieure ou égale à $40 \mu m$. Le choix s'est donc fixé sur cette fraction granulométrique, obtenue par tamisage humide afin de séparer les stériles et réduire la teneur en oxyde de fer de l'argile.

Ainsi il ne reste en définitive que l'influence de *quatre* paramètres opératoires à étudier : la concentration de l'acide dans la phase liquide, C , la température de réaction, T , le temps de réaction, t , et la concentration du solide dans le liquide, R .

Une étude bibliographique [1, 10, 13, 15, 16, 21] a permis de limiter les champs de variation de ces facteurs aux domaines consignés dans le tableau II dans lequel, z_j , désigne le paramètre opératoire j ($j : 1, 4$) et, δz_j , la moitié de l'étendue de son domaine de variation :

$$\delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2} \quad (1)$$

4 ETUDE EXPERIMENTALE

Pour préparer, à partir d'une argile donnée, une terre dotée d'un pouvoir décolorant maximal, la connaissance de l'influence relative de chaque paramètre opératoire sur cette caractéristique recherchée du produit est indispensable. La méthode d'investigation usuelle consistant

à faire varier systématiquement chacun des paramètres à tour de rôle en maintenant fixes les autres nécessite un très grand nombre de tests et n'est pas adaptée à l'objectif du présent travail. Une procédure plus économique est proposée par ce que l'on appelle l'expérience active : il s'agit d'une démarche de recherche expérimentale basée sur la planification judicieuse des expériences [22 – 26]. Cette méthode est très efficace car elle procède par la variation *simultanée* de tous les paramètres de l'étude à la fois - des coupes bien définies dans l'espace des variables sont opérées - de manière à maintenir le nombre total de tests et par conséquent l'effort expérimental dans des limites raisonnables tout en en tirant le maximum d'information sur l'effet des différents facteurs.

4.1 Planification des expériences d'activation

Après avoir essayé les plans factoriels simples puis avec interactions, nous avons opté finalement pour des *plans composites à deux niveaux, centrés et orthogonaux*. Le nombre, N , d'essais à effectuer se déduit dans ce cas à l'aide de la relation

$$N = 2^k + 2k + N_c \quad (2)$$

dans laquelle k est le nombre de facteurs indépendants et N_c , le nombre d'essais effectués au centre du plan ($z_j^0 = z_j^{\min} + \delta z_j$). Avec $k = 4$ et $N_c = 1$, il en résulte $N = 25$ unités d'essai qui devront être réalisées dans les conditions spécifiées dans le tableau III.

Tableau III: Matrice des expériences.

Essai i	T (°C)	t (h)	R (g/g)	C (%)	Essai i	T (°C)	t (h)	R (g/g)	C (%)
1	90	6	7	50	14	60	6	4	20
2	60	6	4	50	15	90	1.5	4	20
3	90	1.5	4	50	16	60	1.5	7	20
4	60	1.5	7	50	17	75	3.75	5.5	35
5	90	6	4	20	18	96.2	3.75	5.5	35
6	60	6	7	20	19	53.8	3.75	5.5	35
7	90	1.5	7	20	20	75	6.93	5.5	35
8	60	1.5	4	20	21	75	0.57	5.5	35
9	90	6	4	50	22	75	3.75	7.62	35
10	60	6	7	50	23	75	3.75	3.38	35
11	90	1.5	7	50	24	75	3.75	5.5	56.2
12	60	1.5	4	50	25	75	3.75	5.5	13.8
13	90	6	7	20					

Avant l'attaque proprement dite, l'argile brute subit un prétraitement consistant en une succession de plusieurs opérations telles que schématisées sur la figure 4. L'argile activée obtenue dans les conditions des différents tests est ensuite soumise aux essais de décoloration.

4.2 Clarification des huiles

Les huiles végétales renferment des colorants divers [1, 2, 20, 27] tels que :

- les chlorophylles et leurs dérivées qui constituent les pigments verts des végétaux. Leur teneur augmente avec l'immaturité des graines au moment de la récolte;

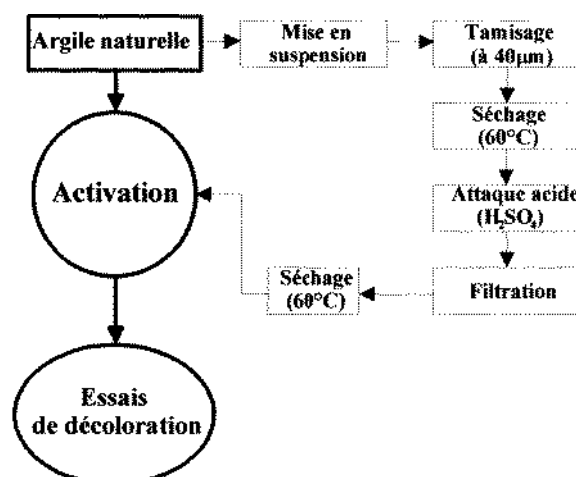


Figure 4: Organigramme de la démarche expérimentale.

- les carotènes et les caroténoïdes, substances synthétisées uniquement par les végétaux. Ces composés fortement insaturés sont solubles dans les graisses et leurs solvants mais insolubles dans l'eau. Elles sont responsables de la coloration jaune et parfois rouge foncée des graisses et des huiles.

La séparation de ces pigments est nécessaire pour assurer aux huiles une longue conservation en les protégeant contre une oxydation lente par l'oxygène de l'air au niveau des doubles liaisons. La décoloration vise précisément l'élimination des pigments colorés que la neutralisation n'a que très partiellement détruits. Elle met en jeu un processus d'adsorption : ces colorants sont fixés sur la surface interne de terres décolorantes, de charbon actif ou d'autres substances adsorbantes appropriées et peuvent être ainsi aisément séparés.

Les huiles de soja et de colza qui ont fait l'objet de la présente étude ont été mises à notre disposition par la société *Zitex*. Les tests de décoloration, d'une durée de 30 minutes, ont été réalisés à pression atmosphérique et à 85°C dans un réacteur *agité et fermé* avec une rapport massique argile/huile de 2%. La qualité décolorante des terres produites est jugée en comparant la densité optique à la longueur d'onde $\lambda = 505$ nm de l'échantillon d'huile avant (ζ_0) et après le test de décoloration (ζ) effectué dans les conditions standardisées spécifiées précédemment. Dans le but d'évaluer cette caractéristique, on définit le *pouvoir décolorant*, y (en %), par la relation

$$y := \frac{\zeta_0 - \zeta}{\zeta_0} 100 \quad (3)$$

Pour une argile et une huile données, y est une fonction des variables d'activation, z_j , que nous établirons par la suite :

$$y = \Psi(T, t, R, C) \quad (4)$$

Les résultats des tests de décoloration sont rassemblés dans le tableau IV. Sur ce tableau figurent également les pouvoirs décolorants calculés à l'aide du modèle que nous présenterons dans le chapitre suivant ainsi que les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques de y . Les tests 26 à 29 ont été effectués avec une argile préparée aux conditions du centre du plan ($z_j = z_j^0$, correspondant aux conditions du test 17 du tableau III).

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

Tableau IV: Résultats des tests de décoloration.

<i>j</i>	huile de soja			huile de colza		
	<i>y_{exp}</i>	<i>y_{cat}</i>	$\varepsilon(\%)$	<i>y_{exp}</i>	<i>y_{cat}</i>	$\varepsilon(\%)$
1	94.70	92.98	1.82	94.55	93.65	0.95
2	70.00	70.23	0.33	79.30	79.65	0.44
3	74.70	75.79	1.45	80.90	81.76	1.06
4	84.70	85.44	2.06	88.76	89.22	0.51
5	80.00	79.85	0.18	82.33	83.21	1.10
6	62.00	68.16	9.93	69.50	73.16	5.26
7	92.70	93.06	0.39	90.50	91.21	0.79
8	64.70	70.17	8.45	72.23	75.34	4.30
9	77.30	72.23	6.56	82.44	79.80	3.20
10	82.70	82.88	0.22	86.33	87.26	1.08
11	94.30	96.54	2.37	94.20	95.61	1.49
12	72.00	73.79	2.49	80.67	81.61	1.16
13	92.00	89.50	2.71	90.44	89.26	1.31
14	72.70	62.61	8.38	76.17	73.38	3.66
15	85.30	83.41	.21	86.67	85.20	1.70
16	74.00	71.72	3.08	76.17	75.11	1.39
17	90.30	88.72	1.75	90.70	88.56	2.36
18	91.30	96.97	6.21	90.90	94.30	3.75
19	85.30	80.47	5.66	85.00	82.82	2.57
20	69.30	75.57	9.05	78.55	80.07	1.94
21	86.70	80.61	7.03	86.00	82.84	3.67
22	92.00	88.97	3.29	92.67	90.17	2.70
23	70.00	73.20	4.58	79.67	80.54	1.09
24	91.30	91.23	0.08	91.70	92.33	0.69
25	85.30	86.21	1.07	84.50	84.79	0.34
26	92.70			91.50		
27	87.30			89.70		
28	92.00			88.20		
29	89.30			90.00		

- Les décolorations les plus importantes sont obtenues avec les argiles préparées dans les conditions des tests 1 et 11; elles constituent ainsi deux optimums expérimentaux.
- Mis à part le temps, *t*, ces optimums correspondent aux valeurs maximales des autres paramètres opératoires.
- A cause de la variation simultanée des différents paramètres de l'expérience, il est difficile de prévoir l'effet de chaque facteur indépendamment des autres, ces derniers pouvant agir de concert. Il devient alors nécessaire de formuler un modèle mathématique reliant le pouvoir décolorant de l'argile aux différents paramètres de l'activation et permettant d'interpréter les résultats de ce tableau.

5 MODELISATION

L'établissement d'un modèle cognitif de la réaction d'activation nécessite une connaissance détaillée de la cinétique sous ses deux aspects que la méthodologie expérimentale adoptée ne

permet de dégager que très partiellement. Nous avons donc opté, comme par ailleurs la méthode des plans d'expérience le préconise, pour un modèle de représentation statistique, *purement descriptif*. Il se présente sous la forme d'un polynôme de second degré (équation 6) reliant les résultats des essais de décoloration, y , aux paramètres d'attaque, z_j . Ces derniers y figurent sous forme de variables adimensionnelles, x_j , traduisant l'écart de la valeur actuelle de chaque paramètre opératoire par rapport à celle du centre de son domaine de variation, z_j^0 , rapporté à la moitié de son champ de variation δz_j

$$x_j := \frac{z_j - z_j^0}{\delta z_j} \quad (j : 1, 4) \quad (5)$$

Le modèle s'écrit comme suit

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k \left(\sum_{m=j+1}^k b_{jm} x_j x_m \right) + \sum_{j=1}^k b_{jj} \left(x_j^2 - \overline{x_j^2} \right) \quad (6)$$

le terme $\overline{x_j^2}$ désignant la moyenne quadratique de x_j :

$$\overline{x_j^2} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_j^2)_i}{N} \quad (7)$$

L'ordre du polynôme est fixé par le nombre d'expériences adopté dans ce travail qui ne permet pas d'appréhender les interactions - peu courantes - d'ordre supérieur à deux. Les 15 coefficients b sont déterminés par la méthode des moindres carrés en minimisant l'écart quadratique, Φ , entre les valeurs du pouvoir décolorant expérimentales, y_{exp} , et théoriques, y_{th} , calculées par le modèle :

$$\Phi = \sum_{i=1}^N (y_{exp} - y_{th})_i^2 \quad (8)$$

Le minimum est trouvé en annulant les 15 dérivées partielles de Φ par rapport à ces coefficients. A cause de l'orthogonalité de la matrice de planification, le système de 15 équations linéaires à 15 inconnues obtenu est facile à résoudre : les coefficients de regression, b , sont déterminés indépendamment les uns des autres.

Après l'établissement du modèle, ce dernier est soumis à une série de tests statistiques pour en juger la qualité. D'abord la signification de chaque coefficient b est vérifiée par le test de *Student* [22, 28]. Pour ce faire, la variance, σ_b^2 , de b est déterminée et le rapport t_b

$$t_b = \frac{b}{\sigma_b} \quad (9)$$

est comparé à sa valeur tabulée, t_b , pour le niveau de signification préconisé (dans ce travail, 0.95) et le degré de liberté $f_1 = k - 1$ ($= 3$) [28]. Si $t_b < t_b$, le coefficient est jugé non significatif et pris égal à 0. Avec la valeur trouvée de $t_b = 3.18$, c'est le cas des coefficients b_{11} , b_{44} , b_{13} , b_{23} et b_{34} : les effets quadratiques de la température et de la concentration sont négligeables ainsi que ceux de l'interaction du rapport, R , avec le reste des paramètres.

La qualité globale du modèle est ensuite évaluée par le test de *Fisher* [28]. A cet effet la variance résiduelle, σ_{res}^2 , du modèle est comparée à la variance de reproductibilité expérimentale, σ_{rep}^2 ,

celle-ci étant calculée à partir des quatre essais complémentaires effectués au centre du plan (tests 26 à 29 du tableau IV). Les valeurs de σ_{rep}^2 trouvées sont 6.22 pour l'huile de soja et 1.83 pour l'huile de colza. Le modèle est jugé adéquat si le rapport, F , des deux variances

$$F = \frac{\sigma_{res}^2}{\sigma_{rep}^2} \quad (10)$$

est inférieur à sa valeur tabulée [28] pour le niveau de signification donné et les degrés de liberté $f_1 = 3$ et $f_2 = N - L = 15$, L étant le nombre de coefficients non nuls dans le modèle ($L = 10$ pour les deux huiles). Les valeurs trouvées sont 3.39 pour l'huile de soja et 3.28 pour celle de colza, toutes les deux inférieures à 8.6, valeur de F tabulée. Le modèle choisi est donc adéquat dans les deux cas. Ses expressions finales pour les deux huiles sont les suivantes :

– en fonction des variables réduites

– pour l'huile de soja

$$y = 88.72 + 5.83 x_1 - 1.78 x_2 + 5.58 x_3 + 1.77 x_4 - 3.81 x_3^2 - 5.31 x_2^2 + 2.03 x_1 x_2 - 2.81 x_1 x_4 + 2.78 x_2 x_4 \quad (11)$$

– pour l'huile de colza

$$y = 88.56 + 4.06 x_1 - 0.98 x_2 + 3.41 x_3 + 2.67 x_4 - 1.60 x_3^2 - 3.55 x_2^2 + 1.56 x_1 x_3 - 2.43 x_1 x_4 + 1.96 x_3 x_4 \quad (12)$$

– en fonction des paramètres opératoires

– pour l'huile de soja

$$y = 0.805 + 0.314T + 7.08t + 11.36R + 0.358C - 1.05t^2 - 1.69R^2 + 0.09TR - 0.012TC + 0.12RC \quad (13)$$

– pour l'huile de colza

$$y = 36.18 + 0.275T + 4.82t + 1.86R + 0.524C - 0.70t^2 - 0.71R^2 + 0.069TR - 0.011TC + 0.087RC \quad (14)$$

En complément des remarques émises précédemment relativement aux coefficients des modèles, on constate que la température et le rapport massique ont un effet plus important que celui du temps de contact et de la concentration de l'acide.

Tableau V: Conditions optimales calculées à l'aide de l'algorithme de Box [28, 29].

Paramètre	Huile de soja	Huile de colza
T (°C)	95.27	95.61
t (h)	3.66	3.86
R (kg liq./kg sol.)	7.21	7.63
C (% mass.)	42.49	46.10
y	100.00	100.00

6 OPTIMISATION

Les modèles mis au point sont mis à profit pour rechercher les conditions opératoires conduisant éventuellement à un pouvoir décolorant maximal. Ceci n'est possible que si la fonction $y(x_1, x_2, x_3, x_4)$ présente à l'intérieur du domaine étudié un extrémum. En effet, la nature statistique de ces modèles interdit l'extrapolation au delà des limites de variation explorées ; seule l'interpolation est permise.

6.1 Procédure numérique

Le programme utilisé est basé sur l'algorithme du complexe de *Box* [29, 30] codé en *Fortran* 77. Il s'agit d'une technique de recherche séquentielle de l'extrémum d'une fonction non linéaire $y = f(x_1, \dots, x_n)$ à n variables – dont certaines peuvent être implicites – soumises à des contraintes d'inégalité linéaires ou non.

6.2 Résultats et discussion

La procédure d'optimisation a fourni les conditions optimales d'activation rassemblées dans le tableau V. On notera que les optimums pour les deux huiles ont pratiquement les mêmes coordonnées ce qui augmente l'intérêt pratique et économique de l'argile ainsi préparée qui peut donc être utilisée indifféremment pour l'une ou l'autre des huiles. L'attaque acide des argiles effectuées dans les conditions optimales d'activation conduisent à des terres avec le pouvoir décolorant maximal possible, $y = 100\%$ (v. tableau V). L'effet des conditions d'attaque sur la

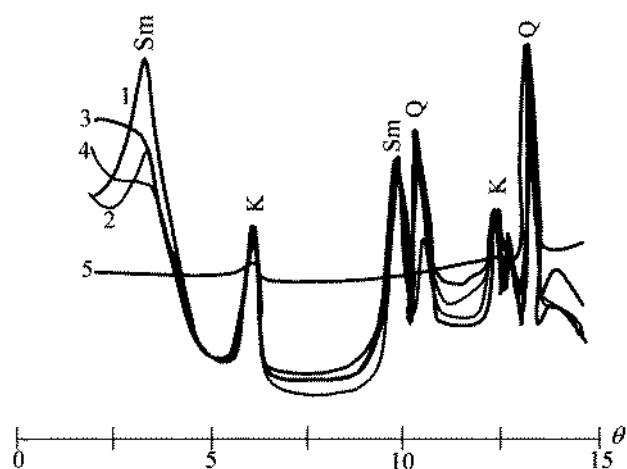


Figure 5: Diffractogrammes de poudre d'argiles préparées sous différentes conditions. 1 : Argile brute non activée, 2 : Conditions d'attaque les moins sévères (-1,-1,-1,-1), 3 : Conditions du centre du plan (0,0,0,0), 4 : Conditions de l'optimum, 5 : Conditions les plus sévères (1,1,1,1).

structure des constituants argileux du produit a été suivi par diffraction X. Les diagrammes de poudre de quelques échantillons activés sous différentes conditions (Figure 5) montrent que l'activation acide provoque un aplatissement du pic principal de la smectite surtout dans le cas où l'argile est soumise à des conditions très sévères ($T = 110^\circ\text{C}$, $t = 6$ h, $R = 7$ et $C = 50\%$). La smectite passe d'un état partiellement cristallisé à un autre de plus en plus amorphe lorsqu'on augmente les valeurs des différents paramètres de l'activation. La kaolinite, par contre, reste presque inaltérée.

7 CONCLUSION

Le présent travail a été mené dans le cadre d'une recherche/développement ayant pour but l'activation acide d'une argile locale pour lui conférer un pouvoir décolorant important pour les huiles végétales, en particulier celles qui ont fait l'objet de nos investigations, les huiles de soja et de colza. L'expérimentation a été effectuée selon la méthode de planification des expériences. Un modèle statistique reliant l'effet de décoloration aux paramètres de la réaction a été établi. Une procédure numérique d'optimisation a permis de dégager les conditions opératoires conduisant à la préparation d'une terre dotée d'un pouvoir décolorant maximum pour les deux huiles étudiées, comparable à celui des argiles importées. L'effet des conditions d'activation sur la structure du matériau argileux a été suivi.

L'importance des résultats obtenus et l'efficacité de la démarche adoptée nous incitent à étendre l'étude au problème de la décoloration des huiles minérales usées qui, en cours de régénération, passent par une étape de décoloration. Ce dernier travail fera l'objet d'un second article sur le thème.

Références bibliographiques

- [1] K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, tomes 4-5, New York, **1965**.
- [2] W. Forst, *Ulmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Ed. Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, **1956**, tome 7, 437-551.
- [3] I. E. Odom, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **1984**, A. 311, 391-409.
- [4] P. Laszlo, *La Recherche*, N. 219, Mars **1990**, 314-323.
- [5] J. M. Thomas, *Scientific American*, Avril **1992**, 82-88.
- [6] H. Gaboriau, P. Le Berre, F. Bergaya, C. Clinard, C. H. Pons, *Les Techniques*, mars **1994**, 47-50.
- [7] E. Srasra, N. El Ariguib, F. Ayadi, F. Bergueya, H. Van Damme, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1988**, 2(7), 37-45.
- [8] M. Benzina, A. Bellagi, *Entropie*, **1993**, 13-18.
- [9] M. Benzina, *Contribution à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des vapeurs organiques sur des argiles locales, modélisation d'un adsorbent en lit fixe*, Thèse ès Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, **1990**.
- [10] M. B. Makki, C. Flicoteaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 15-20.
- [11] A. Gannouni, M. Baguene, A. Bellagi, *Ann. Chim. Fr.*, **1994**, 19, 27-37.
- [12] A. Gannouni, A. Bellagi, M. Bagane, *Ann. Chim. Fr. Sci. Mat.*, **1999**, 24, 407-416
- [13] A. O. Oboh, O. C. Aworh, *Food Chemistry*, **1988**, 27, 311-317.
- [14] G. J. Ross, *Can. Mineral*, **1968**, 9, 522-530.
- [15] L. Stoch, K. Bahranowski, L. Budek, J. Fijal, *Mineralogia Polonica*, **1977**, 8(1), 31-49.
- [16] L. Stoch, K. Bahranowski, L. Budek, J. Fijal, *Mineralogia Polonica*, **1979**, 10(2), 21-35.
- [17] A. Numan, E. W. Charles, *Clays and Clay Minerals*, **1969**, 17, 169-178.
- [18] J. Fijal, Z. Klapita, J. Zietkiewicz, M. Zila, *Mineralogia Polonica*, **1975**, 6(1), 29-41.
- [19] D. R. Taylor, D. B. Jenkins, *Transactions*, **1988**, 282, 1901-1910.
- [20] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, Mc Graw Hill, New York, **1968**, 359-434.
- [21] K. Winnacker, L. Kuchler, *Technologie Minérale*, tome 3, Eyrolles, Paris, **1965**.

- [22] V. Kafarov, *Méthodes Cybernétiques et Technologie Chimique*, Mir, Moscou, **1974**.
- [23] A. Coteron, N. Sanchez, M. Martinez, J. Aracil, *Can. J. Chem. Eng.*, **1993**, *71*, 485–488.
- [24] J. Goupy, *La Méthode des Plans d'Expériences*, Dunod, Paris, **1996**.
- [25] G. Sado, M. C. Sado, *Les Plans d'Expériences : de l'Expérimentation à l'Assurance Qualité*, Normes Afnor, Paris, **1991**.
- [26] G. Sado, J. Goupy, *Analisis*, **1986**, *14(8)*, 389–400.
- [27] A. Kaleskind, *Manuel des Corps Gras*, tome 1, Lavoisier, Paris, **1992**.
- [28] A. Monfort, *Cours de Statistique Mathématique*, Collection Economie et statistiques avancées, **1982**, p. 303.
- [29] K. Jame, M. Joe, *Optimization Techniques with Fortran*, Mc Graw Hill Book Company, New York, **1973**.
- [30] A. Adelman, W. F. Steve, *AIChE J.*, **1972**, *18(1)*, 20–26

