

ACTIVATION ACIDE DE QUELQUES ARGILES DU SUD TUNISIEN : II. PREPARATION DE TERRES DECOLORANTES POUR HUILES MINERALES USAGEES

Abdelaziz GANNOUNI^{a*}, Abdelfattah AMARI^{a**}, Ahmed BELLAGI^b

^a Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Rue Omar Ibn El Khattab, 6029 Gabès, Tunisie

^b Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Av. Ibn Jazzar, 5060 Monastir, Tunisie

(Reçu le 17 Novembre 2010, accepté le 27 Juillet 2011)

RESUME: Un agent clarifiant pour des huiles minérales lourdes et légères usagées en cours de régénération est préparé à partir d'une argile bentonitique naturelle du Sud Tunisien moyennant une activation acide. L'expérimentation est menée selon la méthode de planification des expériences. L'influence sur la qualité du produit préparé de la température, du temps de réaction, du rapport quantité d'acide/masse d'argile et de la concentration de l'acide sulfurique dans la suspension réactionnelle est étudiée. La recherche des conditions optimales d'activation est effectuée par une procédure numérique à l'aide d'un modèle statistique du processus d'activation.

Mots clés: argile, activation acide, clarification des huiles minérales usées, planification des expériences, optimisation.

ABSTRACT: Bleaching agents for the recycling process of used mineral oils are prepared from south Tunisian natural bentonitic clay via a sulphuric acid activation. The effect on the product quality of the temperature, the reaction time, the liquid/solid ratio and the acid concentration in the reaction suspension is investigated. The experimentation is conducted according to the experimental design method and a fully central composite design is used. The search for the optimal reaction conditions is performed numerically with a statistical model of the activation process.

Key words: bentonitic clay, acid activation, bleaching of used mineral oils, factorial design of experiments, optimization.

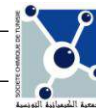
1. INTRODUCTION

Le recyclage des huiles lubrifiantes usées constitue une mesure efficace pour préserver l'environnement de la pollution qu'engendrerait le rejet dans la nature de ces produits après usage. Plusieurs protocoles et accords internationaux sont présentés dont on cite la conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement, tenue en 1992 à Rio de Janeiro. Ces protocoles ont été conclus dans le but de réduire ou éliminer les émissions et les rejets de substances toxiques et polluantes dans l'environnement.

Le recyclage des huiles est également rentable sur le plan économique. Aussi la régénération de ces huiles est-elle pratiquée à l'échelle industrielle. Le procédé comporte les étapes suivantes en amont de la décoloration: (i) déshydratation; (ii) stripping, pour éliminer les hydrocarbures légers; (iii) fractionnement, pour séparer l'huile lourde et l'huile légère; (iv) traitement à l'acide sulfurique concentré (98%) à raison de 2 à 4%, pour réduire la teneur en asphalte et précipiter les métaux d'usure dissous; (v) décantation durant un à deux jours, pour permettre au goudron acide de précipiter. Ces prétraitements sont destinés à la récupération des huiles dites de base qui, elles, ne sont pas altérées par l'utilisation dans les moteurs ou les machines; la dégradation de leurs propriétés lubrifiantes est due essentiellement aux transformations subies par les additifs chimiques dans le produit fini.

* correspondant, e-mail : abd_gannouni@yahoo.fr

** abdelfattah.amari@enig.mu.tn



Nous avons montré dans un premier article [1] que la bentonite de Djebel Haidoudi de sud Tunisien (El Hamma - Gabès), de pouvoir décolorant pour les huiles végétales initialement très modeste, peut être pleinement activée par attaque acide pour devenir comparable aux terres décolorantes commercialisées. Le présent travail est consacré à l'utilisation d'une argile d'un autre gisement de la même région pour la décoloration des huiles minérales usagées en cours de régénération. Ce matériau a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche car il présente un intérêt important et ses applications industrielles ne cessent de s'accroître.

L'argile, notamment celle de la famille des smectites, possède, souvent, un pouvoir décolorant important vis-à-vis de certaines huiles minérales [1-3]. Quelques applications industrielles exigent, parfois, certaines propriétés chimiques et texturales peu abondantes dans une argile à l'état naturel. De ce fait, l'amélioration de ces propriétés devient nécessaire pour une utilisation bien particulière et bien définie. L'activation acide des argiles a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [9-10], permet, en général, d'améliorer la structure poreuse, la surface spécifique et le pouvoir adsorbant de ces matériaux naturels [4-8].

Dans ce présent travail, on a fait subir à l'argile naturelle une activation chimique par attaque à l'acide sulfurique H_2SO_4 . Quatre paramètres d'attaque sont étudiés lors de cette activation à savoir, la température, T , le temps de contact solide/liquide, t , le rapport massique liquide/solide, R et le pourcentage massique de la solution en acide, C . Ces facteurs sont choisis comme variables indépendantes d'une procédure numérique d'optimisation pour la décoloration des huiles réalisée sur des échantillons activés selon un plan d'expériences à 2 niveaux, composite, centré et orthogonal.

2. CARACTERISATION DU MATERIAU ARGILEUX

L'argile utilisée dans ce travail provient du gisement de "Ain Erromana" du sud Tunisien (Gouvernorat de Gabès). L'échantillonnage a été réalisé en faisant un prélèvement dans l'ensemble de la carrière afin de disposer d'un échantillon moyen représentatif. La terre brute collectée est broyée et soumise à un classement par tamisage avant l'étude. Les caractéristiques texturales du matériau brut sont portées sur le tableau I.

Tableau I: Caractéristiques texturales du matériau argileux.

Surface BET (azote, 77 K)	$71 \text{ m}^2 / \text{g}$
Surface au bleu de méthylène	$500 \text{ m}^2 / \text{g}$
Volume total des pores	$143,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{g}$
Fraction vol. des macropores	36%
Rayon moyen des pores	BJH = 46 , BET = 36
Masse volumique apparente	$2,05 \text{ g/cm}^3$

Le pH de la suspension aqueuse - mesuré selon le protocole de la référence de Oboh et Aworth [6] - est de 9,2.

2.1 Analyse chimique

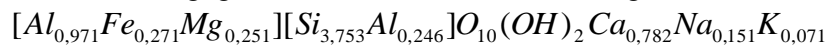
La composition chimique de l'argile brute, déterminée à l'aide de différentes techniques - analyse classique, fluorescence X, torche à plasma - est donnée sur le tableau II. Elle fait apparaître, en particulier, un rapport molaire $n\{SiO_2\}/(n\{Al_2O_3\}+n\{Fe_2O_3\})$ de 4,79, identifiant le matériau comme appartenant à la famille des smectites. On notera par ailleurs que cette argile est caractérisée par une forte teneur en calcium, une faible teneur en magnésium et de minimes fractions de sodium et de potassium.

Tableau II: Composition chimique de l'argile brute.

Composé	Composition massique (%)	Composé	Composition massique (%)
SiO ₂	49,25	K ₂ O	0,73
Al ₂ O ₃	13,57	Na ₂ O	1,02
Fe ₂ O ₃	6,09	P ₂ O ₅	0,40
CaO	9,60	P.f. ^a	15,76
MgO	2,23		

P.f.^a pertes au feu

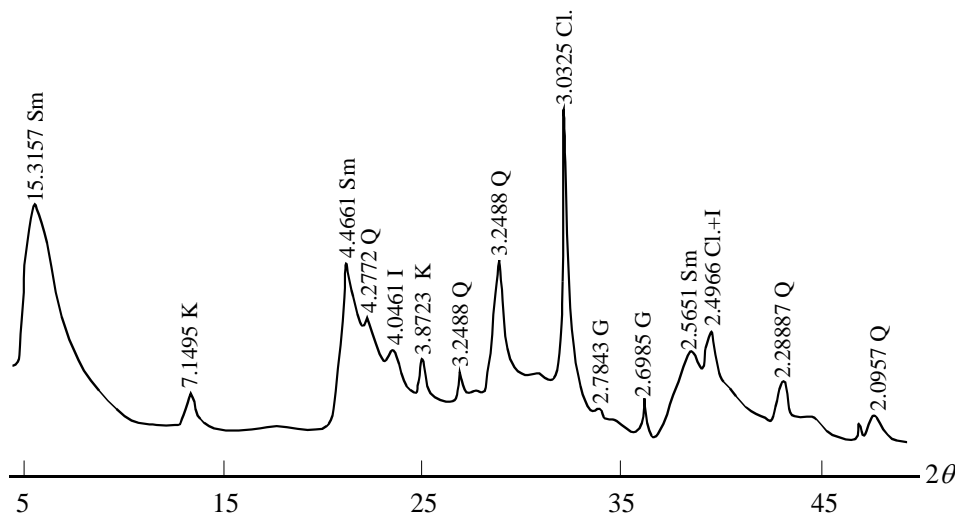
Les résultats de ces analyses ont permis, en procédant selon une méthode décrite dans la référence de Weaver [11], de dégager la formule structurale de l'argile brute :



2.2 Analyse minéralogique

Les différents constituants minéralogiques du matériau utilisé ont été identifiés par diffractométrie aux rayons X. L'analyse a porté aussi bien sur la poudre du tout-venant que sur la pâte orientée de la phase argileuse.

Sur le diffractogramme du produit brut (Figure 1) on identifie les pics de composés argileux smectiques, illitiques et kaoliniques (équidistances à 15,32 ; 7,15 ; 4,47 ; 4,05 ; 3,87 et 2,57 Å), avec une prédominance de la smectite, ainsi que ceux de différentes impuretés cristallisées constituées de quartz (3,25 Å), de résidus feldspathiques, de calcaire et de dolomite.


Figure 1: Diffractogramme du tout-venant, Sm: smectite, K: kaolinite, I: illite, Cl: calcite, G: gypse, Q: quartz.

Les trois spectres habituels de la pâte de la phase argileuse - celui de l'échantillon 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 - sont représentés sur la figure 2.

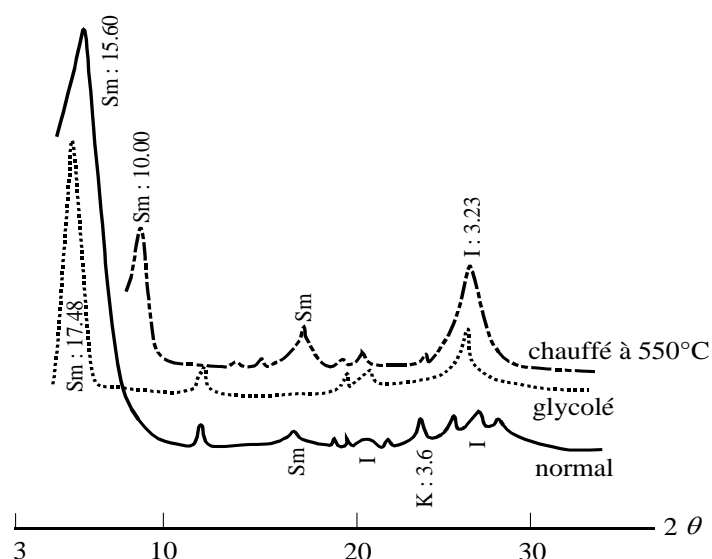


Figure 2: Diffractogrammes de la pâte de la phase argileuse.

On note sur le diffractogramme de l'échantillon normal la présence des équidistances caractéristiques d'une smectite (15,60 Å), de l'illite (4,45, 4,22 et 3,23 Å) et de la kaolinite (7,30 Å). Le spectre de l'échantillon glycolé confirme l'existence d'un minéral smectique et plus précisément d'une montmorillonite (équidistance passant de 15,60 à 17,48 Å suite au gonflement de l'argile), alors que sur celui de l'échantillon chauffé, on enregistre le déplacement du pic principal de la bentonite à 10,00 Å et la disparition des raies caractéristiques de la kaolinite (7,15 et 3,58 Å).

2.3 Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil ATD/ATG de type SETARAM-TGDTA 92 avec une vitesse de chauffage de 10 °C /min, sous balayage d'azote. Les diagrammes couplés des analyses différentielle et thermogravimétrique font apparaître quatre phénomènes endothermiques aux températures 127, 455, 825 et 968 °C ainsi que deux processus exothermiques à 575 et 890 °C (Figure 3):

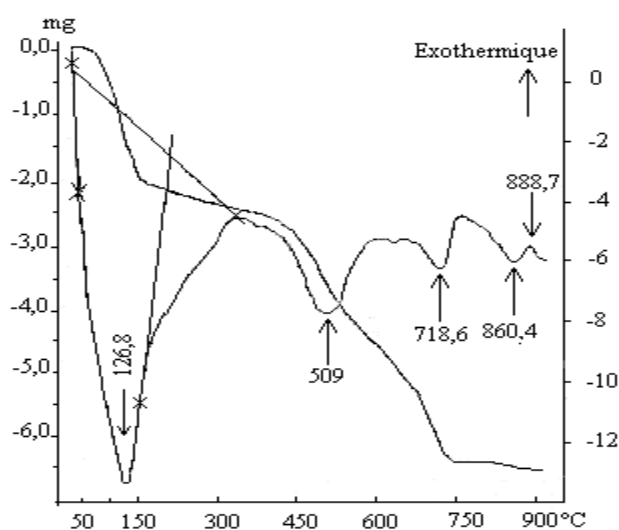


Figure 3: Diagrammes A.T.D et A.T.G. du matériau argileux brut.

Le dédoublement endothermique intense à 127 °C est accompagné d'une perte de masse de 5,7% ; il correspond au départ de l'eau faiblement liée [12, 13]. Le crochet exothermique qui s'amorce à 500 °C et culmine à 575 °C est assez large et de forte intensité ; il est associé à la transformation structurale de la kaolinite observée sur le diffractogramme de l'échantillon chauffé à 550 °C de la pâte orientée de l'argile [6]. La présence de la smectite dans l'échantillon est révélée par l'association du dédoublement endothermique à 127 °C, de la faible inflexion à 240 °C et du crochet endothermique à 822 °C, plus bas que d'habitude à cause de la présence du magnésium.

3. ETUDE EXPERIMENTALE

Comme signalé au début de cet article, les propriétés décolorantes du matériau brut sont trop peu prononcées pour permettre son utilisation directe; le recours à une activation acide est nécessaire.

3.1. Activation de l'argile

Les facteurs agissant sur le processus de l'activation acide des argiles ont été déjà identifiés [1]. Des sept paramètres opératoires trouvés nous avons retenu les quatre les plus importants pour en étudier l'influence sur la qualité du produit préparé. Il s'agit de la température, T , du temps de réaction, t , du rapport massique, R , du liquide et du solide dans le mélange réactionnel et de la concentration, C , de l'acide sulfurique en solution liquide. L'étude expérimentale est menée selon la méthode de planification des expériences [14-17], cette démarche s'étant avérée particulièrement performante dans la recherche, avec un coût expérimental minimal, des conditions sous lesquelles l'activation de l'argile conduit à un matériau décolorant de très haute performance [1, 3].

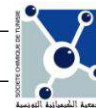
L'expérimentation a été menée d'une façon séquentielle. Nous avons d'abord réalisé un plan factoriel complet à 2 niveaux (plan 2^4). Les 2 niveaux attribués à chacune des variables retenues z_j sont indiqués au tableau III, z_j désignant le paramètre opératoire j ($j:1, 4$) et δz_j , la moitié de l'étendue de son domaine de variation:

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

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

j	Paramètres	z_j^{\min}	z_j^{\max}	δz_j
1	T (°C)	70	100	15
2	t (h)	1,5	6	2,25
3	R (g/g)	3	5	1
4	C (%)	10	45	17,5

L'analyse des résultats des 16 expériences de ce plan a montré qu'il n'était pas adéquat, il a été transformé en un plan composite centré et orthogonal par la réalisation de 9 expériences supplémentaires. Les 25 tests préconisés dans ce cas sont à effectuer sous les conditions spécifiées par le plan d'expérimentation correspondant (Tableau IV). Il s'agit de: (i) 16 expériences selon le plan factoriel à deux niveaux (tests 1-16 du tableau); (ii) au moins un test dans les conditions du centre du domaine de variation des paramètres (test 17); (iii) 8 expériences dites en étoile selon des points situés sur les axes de chacun des facteurs à une égale distance de l'origine égale à 1.41 (essais 18-25). La valeur 1.41 représente le niveau de la variable codée x_j (voir définition au paragraphe 4) qui assure l'orthogonalité de la matrice du modèle [20]. Cette propriété permet d'estimer les valeurs des coefficients du modèle indépendamment les unes des autres.



L'attaque à l'acide sulfurique est menée sur des grains d'argile de dimensions inférieures ou égales à 40µm, obtenus par tamisage humide de l'argile brute. Ce tamisage est nécessaire afin de débarrasser la terre brute des stériles et d'en réduire la teneur en oxyde de fer. Les 25 expériences d'activation sont effectuées en suivant un protocole opératoire identique. On commence par introduire la solution acide dans un réacteur agité plongé dans un bain de glycérine porté à la température désirée. A l'égalisation des températures on ajoute 200g d'argile. Une fois le temps de réaction écoulé, une trempe à l'eau arrête l'activation et ramène le mélange réactionnel à la température ambiante. Le gâteau d'argile est lavé ensuite jusqu'à pH constant puis séché dans une étuve maintenue à 100 °C.

Tableau IV: Plan d'expérimentation.

Essai i	T (°C)	t (h)	R (g/g)	C (%)	Essai i	T (°C)	t (h)	R (g/g)	C (%)
1	100	6	5	45	14	70	1,5	5	10
2	70	1,5	5	45	15	100	1,5	3	10
3	100	1,5	3	45	16	70	6	3	10
4	70	6	3	45	17	85	3,75	4	27,5
5	100	1,5	5	10	18	106,2	3,75	4	27,5
6	70	6	5	10	19	63,8	3,75	4	27,5
7	100	6	3	10	20	85	6,93	4	27,5
8	70	1,5	3	10	21	85	0,57	4	27,5
9	100	1,5	5	45	22	85	3,75	5,4	27,5
10	70	6	5	45	23	85	3,75	2,6	27,5
11	100	6	3	45	24	85	3,75	4	52,2
12	70	1,5	3	45	25	85	3,75	4	2,8
13	100	6	5	10					

3.2. Clarification des huiles

L'étude a porté sur deux types d'huiles lubrifiantes usées - une huile légère et une huile lourde - auxquelles on a fait subir au préalable les mêmes traitements que ceux prévus dans le procédé industriel.

Les expériences de décoloration sont effectuées selon la démarche suivante : l'huile (50g) est d'abord chauffée sous agitation dans un ballon de 250 ml plongeant dans un bain de glycérine à 100 °C. On ajoute ensuite simultanément de la chaux, à raison de 2%, pour la neutralisation de l'huile, et 2g d'argile activée. Le traitement dure 15 minutes. L'activité décolorante de la terre préparée est évaluée à l'aide du pouvoir décolorant, y (en %),

$$y = \frac{\zeta_0 - \zeta}{\zeta_0} 100 \quad (2)$$

où ζ_0 et ζ sont les densités optiques de l'échantillon d'huile, mesurées avant et après le test de décoloration à la longueur d'onde $\lambda = 505\text{nm}$.

3.3. Résultats et discussion

Le tableau V regroupe les différents résultats de cette étude. A côté des valeurs expérimentales du pouvoir décolorant, y_{exp} , on trouve sur ce tableau les valeurs théoriques, y_{cal} , calculées à l'aide des modèles que nous présenterons par la suite, ainsi que leurs écarts relatifs, ε . Les trois tests 26-28 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 IV) et sont destinés à l'estimation de l'erreur expérimentale, exprimée par la variance de reproductibilité, s_{rep}^2 .

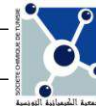
Tableau V: Résultats des tests de décoloration.

j	Huile légère			Huile lourde		
	Y _{exp}	Y _{cal}	ε (%)	Y _{exp}	Y _{cal}	ε (%)
01	56,88	59,773	5,086	69,10	80,676	16,753
02	62,14	69,045	11,111	64,55	70,364	9,007
03	77,73	74,270	4,451	86,16	83,601	2,970
04	66,06	66,951	1,348	72,33	75,959	5,017
05	40,55	43,644	7,629	52,20	53,591	2,665
06	45,89	53,334	16,221	47,17	54,749	16,066
07	46,21	43,290	6,320	49,33	49,115	1,592
08	17,24	18,331	6,330	44,07	37,513	14,878
09	79,45	74,476	6,260	92,45	85,549	7,465
10	76,98	75,766	1,577	89,62	81,992	8,512
11	51,78	55,242	6,686	87,42	83,503	4,480
12	63,31	64,554	1,965	60,78	59,556	2,013
13	55,59	50,275	9,561	49,17	44,903	8,678
14	32,81	25,277	22,959	48,51	46,936	3,244
15	43,84	40,983	6,517	50,89	53,028	4,201
16	41,16	42,063	2,194	48,69	50,100	2,897
17	66,02	65,674	0,525	84,63	82,746	2,226
18	52,35	59,443	13,549	77,10	79,263	2,806
19	61,65	54,736	11,216	70,44	69,224	1,726
20	54,75	50,374	7,993	76,86	71,302	7,231
21	39,43	43,991	11,566	59,34	65,848	10,968
22	82,40	81,440	1,165	89,94	85,508	4,928
23	72,20	73,326	1,560	75,47	80,844	7,121
24	80,66	76,556	5,088	85,68	86,339	0,769
25	32,88	37,162	13,024	45,17	45,463	0,649
26	64,18	65,674	2,328	87,73	82,746	5,681
27	67,75	65,674	3,064	81,94	82,746	0,984
28	64,35	65,674	2,057	82,55	82,746	0,237

On peut noter d'ores et déjà que les argiles activées dans les conditions des tests 22 et 9 ont le meilleur pouvoir décolorant respectivement pour l'huile légère et l'huile lourde et représentent ainsi les deux optimums expérimentaux. A cause de la variation simultanée des différents paramètres d'une expérience à l'autre, il est difficile d'interpréter les résultats du tableau V. Un modèle mathématique, $y = \Psi(T, t, R, C)$, corrélant le pouvoir décolorant de l'argile aux paramètres de son activation nous aidera à mieux dégager l'influence des différents facteurs. Il servira en outre à rechercher les conditions optimales d'activation.

4. MODELISATION ET OPTIMISATION

L'exploitation des résultats expérimentaux est largement facilitée par l'utilisation des variables adimensionnelles et normées x_j :



$$x_j = \frac{\langle z_j - z_j^0 \rangle}{\delta z_j} \quad (j : 1, 4) \quad (3)$$

au lieu des paramètres technologiques T, t, R et C. x_j exprime l'écart de la valeur actuelle du paramètre opératoire z_j par rapport au centre de son domaine de variation, z_j^0 , rapporté à la moitié de son champ de variation, δz_j . Pour les expériences effectuées au centre du plan (tests 17 et 26-28) on a, $x_j = 0$, ($j:1, 4$).

Avant de présenter les modèles utilisés pour corrélérer le pouvoir décolorant aux quatre paramètres de l'attaque acide, il est utile de rappeler que la démarche de modélisation procède en général par les étapes suivantes: (i) formulation du modèle; (ii) détermination de ses coefficients ajustables par lissage aux données expérimentales; (iii) analyse statistique du modèle. Cette analyse comporte le test de Student, qui permet de dégager les termes significatifs dans l'équation du modèle, et le test de Fisher afin de s'assurer de la qualité de représentation globale du modèle; (iv) vérification du modèle à l'aide de données expérimentales ou observées supplémentaires, autres que celles utilisées pour la détermination de ses coefficients, s'il y en a. Deux types de modèle sont mis à profit pour la représentation mathématique des résultats des tests de décoloration, l'un linéaire et l'autre quadratique.

4.1. Modèle polynomial du premier degré

Dans l'équation de ce modèle

$$\begin{aligned} y = & b_0 + (b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4) \\ & + (b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4) \\ & + (b_{123} x_1 x_2 x_3 + b_{124} x_1 x_2 x_4 + b_{134} x_1 x_3 x_4 + b_{234} x_2 x_3 x_4) \\ & + (b_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4) \end{aligned} \quad (4)$$

Sont considérés les effets linéaires des paramètres seuls et en combinaisons binaires, ternaires et quaternaires. Les 16 coefficients b sont déterminés en utilisant les $N=16$ expériences du plan factoriel à deux niveaux. Afin de dégager les termes significatifs dans l'équation (4) on fait appel à la variable aléatoire t [18-20].

$$t_k = \frac{b_k}{\sigma_b} \quad (5)$$

où

$$\sigma_b = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}}$$

Pour un niveau de signification donné - dans ce travail 95% - la valeur de $t\{k\}$ pour chaque coefficient b_k est comparée à sa valeur tabulée, t , pour le nombre de degrés de liberté des expériences au centre du plan, à savoir 3:

$$T(3) = 3,182$$

Pour $t_k < t$, l'hypothèse nulle du test de Student est acceptée: la valeur du coefficient est en réalité nulle, et son estimation b_k , différente de zéro, est considérée comme résultant d'erreurs expérimentales fortuites et non significatives. Pour $t_k \geq t$, par contre, l'écart de b_k par rapport à zéro ne peut s'expliquer par les erreurs aléatoires d'échantillonnage : le coefficient b_k est déclaré significatif et retenu dans l'équation du modèle.

En notant par y_{hl} et y_{hL} les pouvoirs décolorants respectifs de l'huile légère et de l'huile lourde, les résultats de cette analyse s'écrivent:

$$y_{hl} = 53,60 + 2,90x_1 + 2,69x_3 + 13,19x_4 - 5,36x_1x_2 - 3,23x_1x_4 - 5,33x_2x_4 - 2,91x_1x_2x_4 - 2,01x_1x_2x_3x_4 \quad (6)$$

$$y_{hL} = 63,28 + 3,81x_1 + 14,52x_4 - 4,16x_1x_2 - 3,18x_1x_2x_4 - 2,67x_1x_2x_3x_4 \quad (7)$$

L'examen des deux modèles obtenus montre qu'ils ne sont pas adéquats, pour cette étude, pour deux raisons. La première est due au fait que les effets d'interactions entre trois facteurs et même quatre facteurs, qui n'ont aucune chance d'exister dans ce type d'expérimentation [17], sont significatifs. La deuxième raison, est que les valeurs expérimentales moyennes de y pour les deux types d'huile, respectivement 65,57 et 84,21%, s'écartent significativement des valeurs prédites par les modèles, 53,60 et 63,28%. La différence est dans chaque cas très supérieure à l'intervalle de confiance pour le niveau de signification fixé. Le modèle linéaire est en définitive inadéquat et un modèle plus élaboré est nécessaire pour corrélérer correctement le pouvoir décolorant de l'argile aux paramètres d'activation.

4.2. Modèle polynomial du second degré

L'équation de ce modèle s'écrit

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i x_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 b_{ii} x_i^2 \quad (8)$$

Comme on peut le remarquer, seuls les effets linéaires, les effets d'interactions binaires et les effets quadratiques, sont maintenant considérés.

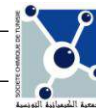
Dans le but de déterminer la qualité descriptive du modèle et connaître si le modèle est adéquat, il est nécessaire de réaliser l'analyse statistique du modèle dans sa globalité. Un tableau d'analyse de la variance (ANOVA) est construit en utilisant le test statistique F de Fisher [21-24]. L'analyse de la variance consiste à expliquer la variation totale de la réponse qui se décompose en une somme des carrés de la variation due à la régression et en une somme des carrés aux écarts ou résidus. L'analyse statistique ANOVA pour ce modèle quadratique pour les deux huiles est présentée dans les tableaux VI et VII.

Tableau VI: Analyse de la variance (ANOVA): cas de l'huile légère.

Sources de variation	Somme des carrés	Degrés de libertés	Carré moyen	Rapport F	Prob(P) > F
Régression	6838,881	14	488,491	13,773	<0,0001
Résidus	461,080	13	35,468		
Total	7288,348	27	523,959		

Tableau VII: Analyse de la variance (ANOVA): cas de l'huile lourde.

Sources de variation	Somme des carrés	Degrés de libertés	Carré moyen	Rapport F	Prob(P) > F
Régression	6136,576	14	438,327	9,965	<0,0001
Résidus	571,831	13	43,987		
Total	6729,679	27	482,314		



Le test de Fisher montre que le modèle quadratique obtenu est adéquat dans les deux cas. Une faible valeur de la probabilité indique une forte signification du modèle de régression toutefois les valeurs de $F_{0,05 (14, 13)}$ calculées pour les deux huiles (respectivement 13,773 pour l'huile légère et 9,965 pour l'huile lourde) sont plus grandes que celle de la valeur tabulée ($F_{0,05 (14, 13)}=2,55$).

La qualité des modèles peut encore être jugée à partir du coefficient de corrélation R^2 , en divisant la variation expliquée par le modèle par la variation totale [21]. Les valeurs obtenues de R sont respectivement 0,969 pour l'huile légère et 0,955 pour l'huile lourde. Ceci montre bien une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et prédites par le modèle. Les valeurs calculées de R^2 sont 0,938 et 0,912 pour l'huile légère et l'huile lourde respectivement. Ceci montre que 93,80% et 91,20% de la variation totale de la réponse, respectivement pour l'huile légère et l'huile lourde, est attribuée aux variables expérimentales. Une grande valeur du coefficient de corrélation R^2 justifie une excellente corrélation entre les variables indépendantes et la variable dépendante (la réponse)[21].

L'application de la méthode des surfaces de réponse, basée sur les paramètres estimés pour les deux huiles, aboutit aux expressions (9) et (10), exprimant (y en %) en fonction des variables réduites:

Huile légère

$$\begin{aligned}
 y_{hl} = & 65,673 + 1,664x_1 + 2,257x_2 + 2,869x_3 + 13,930x_4 \\
 & - 4,293x_1^2 - 9,248x_2^2 + 5,856x_3^2 - 4,408x_4^2 \\
 & - 5,356x_1x_2 - 1,071x_1x_3 - 3,233x_1x_4 \\
 & + 1,081x_2x_3 - 5,333x_2x_4 - 0,613x_3x_4
 \end{aligned} \tag{9}$$

Huile lourde

$$\begin{aligned}
 y_{hL} = & 82,746 + 3,550x_1 + 1,929x_2 + 1,649x_3 + 14,454x_4 \\
 & - 4,252x_1^2 - 7,087x_2^2 + 0,215x_3^2 - 8,425x_4^2 \\
 & - 4,125x_1x_2 - 2,215x_1x_3 + 2,132x_1x_4 \\
 & - 1,194x_2x_3 + 0,954x_2x_4 + 0,346x_3x_4
 \end{aligned} \tag{10}$$

La signification de chaque coefficient est testée par le test, t , de Student et le P -valeur illustrés dans le tableau VIII. Le test, t , de Student peut être obtenu en divisant chaque coefficient par son erreur standard. Une grande valeur de, t , implique que le coefficient est plus grand que son erreur standard. Le P -valeur est utilisé comme outil pour vérifier la signification de chaque coefficient. Une grande valeur de, t , et une faible valeur de P , montrent un effet significatif important sur le pouvoir décolorant de l'argile activée [23].

Nous notons par ailleurs que: (i) le facteur le plus influent est, dans chaque cas, la concentration de l'acide, C ; (ii) tous les effets linéaires des facteurs influents sont positifs: un accroissement de la variable x_j au cours de l'activation s'accompagne, d'une augmentation du pouvoir décolorant de l'argile; (iii) aussi bien pour l'huile légère que pour l'huile lourde, les coefficients des interactions binaires mixtes ($x_i x_j$ avec $i \neq j$), mis à part l'effet conjugué du rapport massique et de la température pour l'huile lourde, sont négatifs. Un phénomène de compensation a donc lieu. Pour augmenter le pouvoir décolorant de l'argile il faut que les valeurs de deux variables soient de signe opposé. Si la valeur de l'un des deux facteurs se trouve dans la moitié supérieure de son domaine de variation, la valeur de l'autre variable doit se trouver dans la moitié inférieure; (iv) tous les effets quadratiques, exception faite de celui du rapport R pour l'huile légère, sont négatifs: l'augmentation de la température, lors de l'attaque acide, du temps de réaction ou de la concentration

de l'acide sulfurique s'accompagne en général d'une diminution du pouvoir décolorant de l'argile activée.

On entrevoit aisément, au vu de ces remarques, que le pouvoir décolorant peut être maximisé en choisissant judicieusement les conditions d'activation.

Tableau VIII: Estimation des paramètres (test significatif des coefficients de régression).

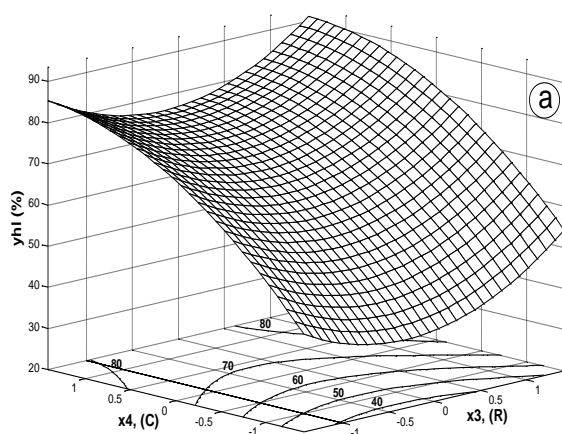
Coefficient	Terme	t test	Huile légère			Huile lourde		
			Valeur du coefficient	Valeur t calculée	p-valeur	Valeur du coefficient	Valeur t calculée	p-valeur
b₀	Intercepte		65,6730		0,0000	82,7460		0,0000
b₁	x_1	t₁	1,6640	4,4550	0,0006	3,5499	6,0771	<0,0001
b₂	x_2	t₂	2,2570	6,0410	<0,0001	1,9287	3,3017	0,0057
b₃	x_3	t₃	2,8690	7,6790	<0,0001	1,6490	2,8230	0,0144
b₄	x_4	t₄	13,9300	37,2860	<0,0001	14,4541	24,7441	<0,0001
b₁₁	x_1^2	t₁₁	-4,2930	7,2680	<0,0001	-4,2525	4,6042	0,0005
b₂₂	x_2^2	t₂₂	-9,2480	15,6560	<0,0001	-7,0875	7,6737	<0,0001
b₃₃	x_3^2	t₃₃	5,8560	9,9140	<0,0001	0,2150	0,2327	0,8196
b₄₄	x_4^2	t₄₄	-4,4080	7,4630	<0,0001	-8,4250	9,1218	<0,0001
b₁₂	x_1x_2	t₁₂	-5,3560	12,8230	<0,0001	-4,1250	6,3161	<0,0001
b₁₃	x_1x_3	t₁₃	-1,0710	2,5640	0,0236	-2,2150	3,3915	0,0048
b₁₄	x_1x_4	t₁₄	-3,2330	7,7410	<,0001	2,1325	3,2652	0,0061
b₂₃	x_2x_3	t₂₃	1,0810	2,5880	0,0225	-1,1937	1,8278	0,0906
b₂₄	x_2x_4	t₂₄	-5,3330	12,7690	<0,0001	0,9537	1,4604	0,1679
b₃₄	x_3x_4	t₃₄	-0,6130	1,4690	0,1656	0,3462	0,5302	0,6049

Afin de bien visualiser la relation entre les variables expérimentales et la réponse, nous avons représenté les surfaces de réponse et les courbes iso-réponses (Figures 4 et 5). Une courbe iso-réponse est le résultat d'une coupe de la surface de réponse par un plan horizontal. Chaque surface représentée par ces figures est une combinaison de deux variables, les autres paramètres sont gardés constants au point du centre du plan.

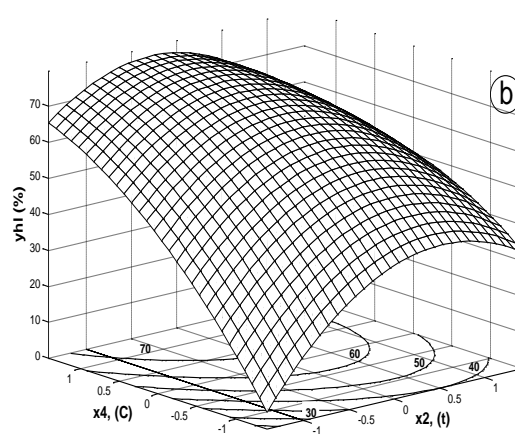
Les surfaces de réponse montrent des formes géométriques différentes pour la représentation des deux huiles. Dans les deux cas, une interaction mutuelle est observée entre la température et le temps de contact. La surface de réponse est une partie d'une sphère (Figures 4.f et 5.l). Le pouvoir décolorant passe par un maximum dont la valeur est 65,88% de coordonnées $T=87,15^\circ\text{C}$ ($x_1=0,143$)

et $t=3,93h$ ($x_2=0,080$) pour l'huile légère et 83,488% de coordonnées $T= 91,14$ °C ($x_1=0,409$) et $t=3,79h$ ($x_2=0,017$) pour l'huile lourde.

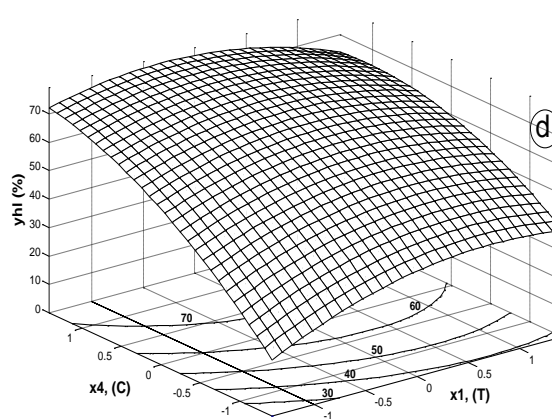
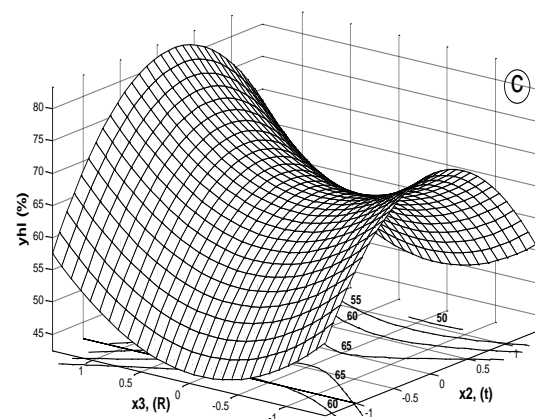
Les Figures 4.c et 4.e montrent une forme géométrique cylindrique. La surface de réponse ressemble à une partie d'un cylindre tordu. La représentation des contours indique que l'interaction mutuelle entre le rapport massique liquide/solide et le temps de contact d'une part, et l'interaction entre le rapport massique et la température d'autre part, pour le cas de l'huile légère, sont beaucoup plus grandes que celles obtenues pour le cas de l'huile lourde (Figures 5.i et 5.k). La forme elliptique des contours montre bien que l'interaction entre les variables est significative. L'interaction entre le pourcentage massique en acide et la température d'activation, ainsi que l'interaction entre le pourcentage massique en acide et le temps, pour le cas de l'huile légère (Figures 4.b et 4.d), sont moins prononcées que dans le cas de l'huile lourde (Figures 5.j et 5.h). Ceci est bien confirmé par les tests significatifs des termes des interactions entre x_1 et x_4 et entre x_2 et x_4 dans le modèle. On note aussi pour le cas de l'huile lourde, dans l'intervalle considéré du pourcentage massique en acide $[-1,414 - 0]$, l'effet du rapport massique liquide/solide sur le pouvoir décolorant est négligeable (Figure 5.g). En revanche une interaction assez importante est constatée dans le cas de l'huile légère (Figure 4.a).



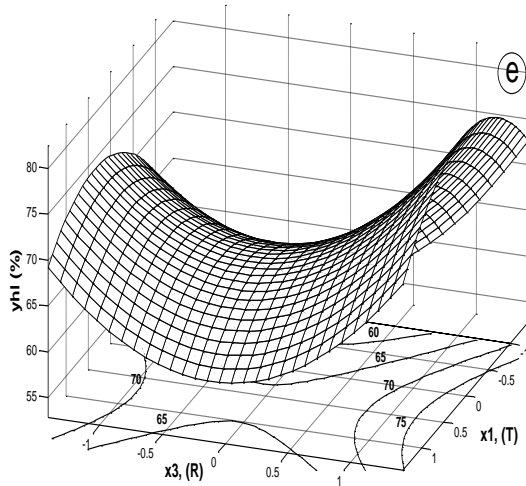
a. Effet du rapport massique liquide/solide (R) et du pourcentage massique de l'acide (C). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_1=x_2=0, x_3, x_4)$.



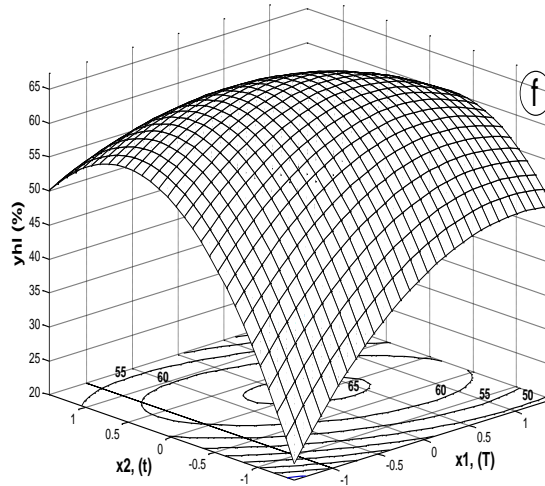
b. Effet du temps de contact (t) et du pourcentage massique de l'acide (C). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_1=x_3=0, x_2, x_4)$



c. Effet du temps de contact (t) et du rapport massique (R). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_1=x_4=0, x_2, x_3)$.



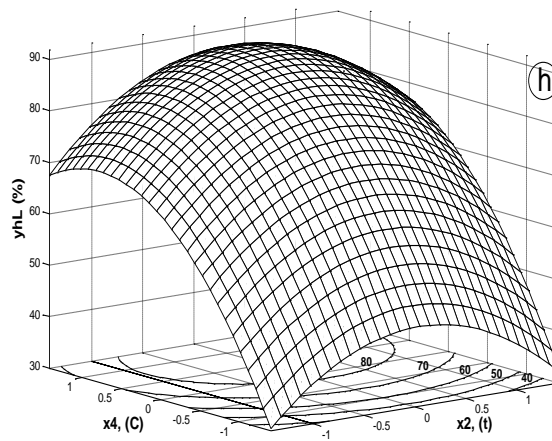
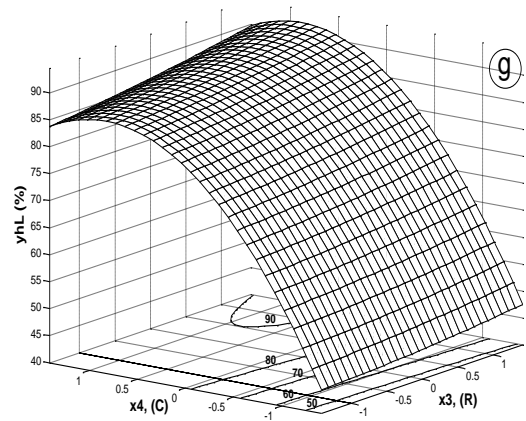
d. Effet de la température (T) et du pourcentage massique (C). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_2=x_3=0, x_1, x_4)$.



e. Effet de la température (T) et du rapport massique (R). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_2=x_4=0, x_1, x_3)$.

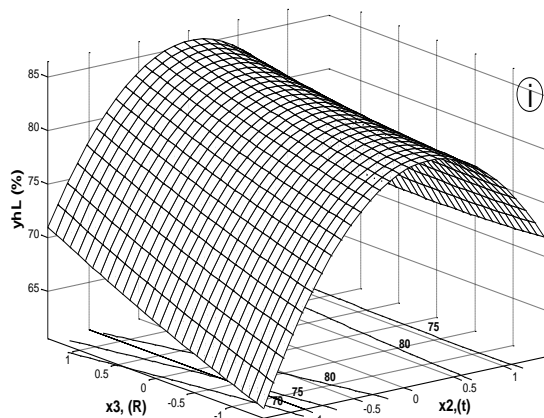
f. Effet de la température (T) et du temps (t). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_3=x_4=0, x_1, x_2)$.

Figure 4: Effet des différents paramètres de l'activation sur le pouvoir décolorant de l'huile légère (surfaces de réponse : a, b, c, d, e et f).

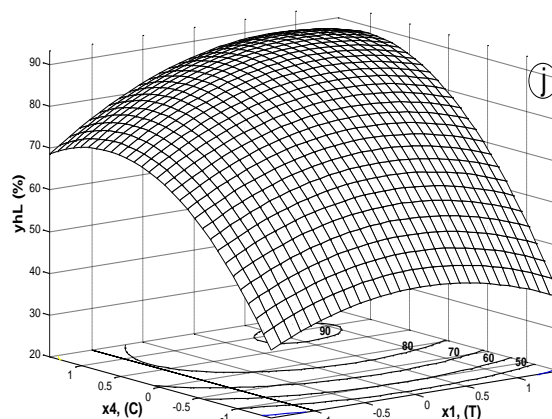


g. Effet du rapport massique liquide/solide (R) et du pourcentage massique de l'acide (C). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_1=x_2=0, x_3, x_4)$

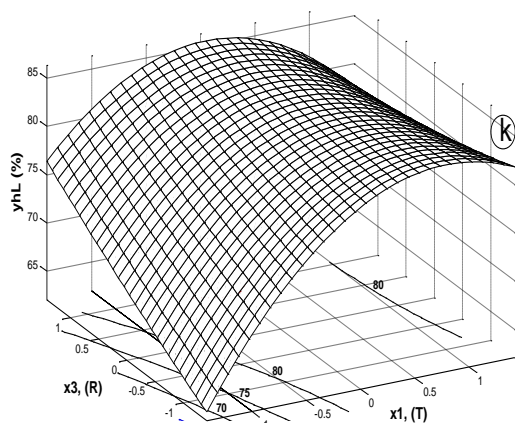
h. Effet du temps de contact (t) et du pourcentage massique de l'acide (C). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hl}(x_1=x_3=0, x_2, x_4)$.



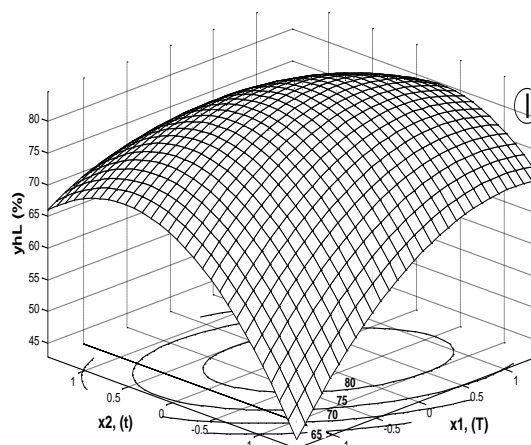
i. Effet du temps de contact (t) et du rapport massique (R). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hL}(x_1=x_4=0, x_2, x_3)$.



j. Effet de la température (T) et du pourcentage massique (C). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hL}(x_2=x_3=0, x_1, x_4)$.



k. Effet de la température (T) et du rapport massique (R). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hL}(x_2=x_4=0, x_1, x_3)$.



l. Effet de la température (T) et du temps (t). Les autres paramètres sont maintenus constants au centre du plan, $y_{hL}(x_3=x_4=0, x_1, x_2)$.

Figure 5: Effet des différents paramètres de l'activation sur le pouvoir décolorant de l'huile lourde (surfaces de réponse : g, h, i, j, k et l).

4.3. Tests de confirmation

Les modèles 9 et 10 sont mis à profit pour rechercher numériquement les conditions optimales d'activation. Le programme utilisé est basé sur l'algorithme du complexe de Box [25-26] codé en Fortran 77.

Les valeurs des variables opératoires conduisant au maximum du pouvoir décolorant sont rassemblées dans le tableau IX. On notera que les optima pour les deux huiles ont des coordonnées quelque peu différentes. Une argile préparée selon les conditions optimales pour traiter l'huile lourde ne pourra pas déployer un maximum de pouvoir décolorant pour l'huile légère.

Tableau IX. Conditions optimales d'activation.

Paramètres	Huile légère	Huile lourde
T (°C)	77,89	89,23
t (h)	3,60	3,74
R	5,41	5,41
C (% mass)	52,24	43,64
y (%)	92,27	92,46

5. CONCLUSION

Le présent travail a été mené dans le cadre d'une recherche/développement ayant pour but l'activation acide d'une argile smectique locale pour promouvoir son pouvoir décolorant, initialement très faible, pour les huiles minérales usées en cours de régénération. L'étude expérimentale, menée selon la méthode de planification des expériences, associée à une modélisation statistique, a permis de dégager les conditions opératoires conduisant à la préparation de terres de pouvoir décolorant maximal pour les deux huiles étudiées. Cette démarche peut être transposée avec profit à d'autres domaines de recherche de produits de substitution locaux pour les terres importées.

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Gannouni, A. Bellagi, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2001**, 4 (10), 1357-1369.
- [2] E. Srasra, F. Bergaya, H. Van Damme, N. K. Arguib, *Appl. Clay Sci.* **1989**, 4, 411.
- [3] A. Gannouni, A. Bellagi, M. Bagane, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **1999**, 24, 407-416.
- [4] J. Fijal, Z. Klapya, J. Zietkiewicz, M. Zyla, *Polonica*, **1975**, 6 (6), 29-41.
- [5] L. Stoch, K. Bahrnowski, Z. Gatarz, *Polonica*, **1979**, 10, 21-35.
- [6] A. O. Oboh, O. C. Aworth, *Food Chem.* **1988**, 27, 311-317.
- [7] D. R. Taylor, D. B. Jenkins, *Acid activated clays*, *Transactions*, **1988**, 1901-1910.
- [8] P. Komadel, J. Madejova, *Acid activation of clay minerals*, in: *Handbook of Clay Science*; F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Eds., vol. 1. Elsevier, Amsterdam, **2006**, 263-287.
- [9] F. Bergaya, G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* **2001**, 19 (1), 1-3.
- [10] K.A Carrado, P. Komadel, *Elements*, **2009**, 5 (2), 111-116.
- [11] E. C. Weaver, *Developments in Sedimentology 44: Clays. Muds and Shales*, Elsevier, **1989**.
- [12] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles I : structures et propriétés physico-chimiques*, 2. éd. Masson. Paris, **1982**.
- [13] 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**.
- [14] V. Kafarov, *Méthodes Cybernétiques et Technologie Chimique*, Mir, Moscou, **1974**.
- [15] G. Sado, M. C. Sado, *Les Plans d'Expériences: de l'Expérimentation à l'Assurance Qualité*, Normes Afnor. Paris, **1991**.
- [16] A. Coteron, N. Sanchez, M. Martinez, J. Aracil, *Can. J. Chem. Eng.* **1993**, 71 (3), 485-488.
- [17] J. Goupy, *La Méthode des Plans d'Expériences*, Dunod, Paris, **1996**.
- [18] A. Monfort, *Cours de Statistique Mathématique. Collection Economie et statistiques avancées*, **1982**, 303.
- [19] T. Horvath, *Basic Statistics for Behavioural Sciences*, Little, Brown and Company, Boston, **1985**.
- [20] D.C. Montgomery, G.C. Runger, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, John Wiley & Sons, **1994**.
- [21] G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building*. New York: Wiley, 1978.
- [22] G. E. P. Box, N. R. Draper, *Empirical Model-building and response surfaces*. New York: Wiley, **1987**.
- [23] A.I. Khuri, J.A. Cornell, *Response Surfaces: Design and Analysis*, Marcel Dekker Inc., New York, **1987**.
- [24] H. Kapucu, N. Yildiz, R. Gonulsen, A. Calimli, *Adsorpt. Sci. Technol.* **2002**, 20, 729-740.
- [25] A. Adelman, W. F. Steve, *AIChE J.* **1972**, 18 (1), 20-26.
- [26] K. Jame, M. Joe, *Optimization Techniques with Fortran*, Mc Graw Hill Book Company, New York, **1973**.