

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

*Pour l'obtention du diplôme de :*

***MASTER en Chimie***

***Option : Sciences Séparatives et Environnement***

Présenté par : Mr. DIDDA Fouad

Thème

**Optimisation des conditions de l'activation acide d'une  
Bentonite de Maghnia par l'acide (HCl)**

Soutenu à Tlemcen, le / 06/ 2014 devant le jury composé de :

Président :	Pr. DIDI Mohamed Amine	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	Mr. ABDERRAHIM Omar	MCA à l'Université de Tlemcen
	Mr. BELKHOUCHE Nasreddine	MCA à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	Mr. MAKHOUKHI Benamar	MCA à l'Université de Tlemcen

Année universitaire 2013-2014

# Dédicaces

*A ma chère mère et à la mémoire de mon père*

*A mon frère et mes sœurs*

*Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter.  
En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et  
Chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie.  
Avec toute ma tendresse.*

*A toute ma famille*

*A tous mes professeurs*

*Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et  
ma loyale considération.*

*A tous mes amis et mes collègues*

*Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie  
En particulier Youssef, Mohamed, Amar et Fouad*

*Je dédie ce travail.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaïd de Tlemcen.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur B. MAKHOUKHI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur DIDI Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire (LTSP), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr Omar ABDERRAHIM Maître de conférences à l'Université de Tlemcen et à Mr Nasr-eddine BELKHOUCHE Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, ainsi que mes collègues pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que j'ai pu trouver auprès d'eux.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

## Résumé

Dans le but d'améliorer le pouvoir décolorant de la bentonite de Maghnia dans le traitement des huiles, une optimisation des conditions de l'activation acide de la bentonite a été réalisée en utilisant un plan factoriel complet à trois niveaux ( $3^3$ ).

Pour cela, 27 expériences ont été faites afin d'étudier les effets des trois principaux paramètres, à savoir les effets de la concentration acide, du temps de contact et de la température sur l'efficacité de l'activation. La fonction de réponse obtenue a été modélisée par simulation et optimisation.

La modélisation de la fonction des réponses nous a permis d'optimiser les conditions de l'activation de la bentonite (concentration acide  $> 10\%$ , temps de contact  $> 8h$  et température  $100^\circ C$ ). Le pouvoir décolorant le plus élevé s'est avéré égal à  $99,69\%$ .

L'adéquation du modèle a été vérifiée par des expériences de décoloration additionnelles dans les domaines fixes de paramètres. Les mesures des variations de pouvoir décolorant (PDL), ont montré que le pourcentage de bentonite activée nécessaire pour atteindre la norme exigée pour une huile décolorée (huile de lin) est égal seulement à  $1\%$ .

**Mots-clés :** Décoloration; Bentonite; activation acide; Conception factorielle

## Summary

With an aim of improving the capacity fading of bentonite of Maghnia in the treatment of oils, an optimization of the conditions of the acid activation of bentonite was carried out by using a complete factorial design with three levels ( $3^3$ ). For that, 27 experiments were made in order to study the effects of the three principal parameters, namely the effects of the acid concentration, the time of contact and the temperature on the effectiveness of activation. The function of answer obtained was modelling by simulation and optimization.

The modeling of the function of the answers has enabled us to optimize the conditions of the activation of the bentonite (concentration acid  $> 10\%$ , time of contact  $> 8:00$  and temperature  $100^\circ C$ ). The highest capacity fading proved to be equal to  $99,69\%$ .

The adequacy of the model was checked by additional experiments of discoloration in the fixed fields of parameters. Measurements of the variations of capacity fading (PDL), showed that the percentage of bentonite activated necessary to reach the standard required for a faded oil (linseed oil) is equal only to  $1\%$ .

**Key words:** Discoloration; Bentonite; acid activation; Factorial design.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحسين إمكانية إزالة اللون للصلصال المستخرج من منطقة مغنية في معالجة الزيوت، عملية إيجاد الظروف المثالية لعملية التنشيط أحامضي للصلصال باستخدام مخطط عاملي ذات ثلاث مستويات ( $3^3$ ). من أجل هذا، أنجزت 27 تجربة لدراسة تأثيرات العوامل الأساسية، وهي تأثيرات التركيز الحامضي، زمن التفاعل و الحرارة على فاعلية التنشيط. معادلة الأجوبة المتحصل عليها شكلت عن طريق المحاكاة و الانتقاء . إيجاد معادلة الأجوبة تسمح لنا بتحديد عوامل تنشيط الصلصال (التركيز الحامضي  $< 10\%$ ، زمن التفاعل  $< 8$  ساعات و الحرارة  $100$  درجة مئوية. اعلي قيمة لإمكانية إزالة اللون تساوي  $99,69\%$  . للتحقق من مصداقية النموذج نقوم بإضافة بعض تجارب إزالة اللون في المجال المحدد للعوامل.

القياسات المختلفة لإمكانية إزالة اللون، أثبتت أن نسبة الصلصال المنشط اللازمة للوصول إلى المعيار المحدد للزيت المزال

لونها (زيت الكتان) تساوي  $1\%$  فقط.

**الكلمات المفتاحية:** إزالة اللون، الصلصال، التنشيط أحامضي، النموذج العاملي.

**SOMMAIRE**

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

**PARTIE THEORIQUE**

**Chapitre 1. Généralité sur les argiles**

1. Définition des argiles..... 3

2. Structure et classification..... 3

    2.1. Structure du feuillet..... 3

    2.2. Famille du Kaolin ou série 1/1 (Te.Oc)..... 4

    2.3. Famille des smectites et micas où série 2/1 (Te.Oc.Te)..... 4

    2.4. Famille des chlorites ou série 2/1/1 (Te.Oc.Te.Oc)..... 5

    2.5 Structure des smectites..... 5

3. Propriétés des argiles..... 7

    3.1. Colloïdalité..... 7

    3.2. Dispersion..... 7

    3.3. Adsorption d'ions..... 8

    3.4. Gonflement et hydratation..... 8

    3.5. Capacité d'échange..... 8

    3.6. Surface spécifique..... 9

4. Généralité sur la bentonite de la région de Maghnia..... 9

    4.1. Composition chimique et usages industriel..... 9

    4.2. Paramètres chimiques et physiques des bentonites de Maghnia ..... 13

**Chapitre 2. Les terres décolorantes**

1. Argiles activées..... 15

2. Structure de la terre décolorante activée..... 15

3. Activation à l'acide..... 17

4. Propriétés dans l'eau..... 18

5. Caractéristiques des terres décolorantes naturelles et activées..... 19

    5.1. Propriétés acides ..... 20

    5.2. Propriétés catalytiques ..... 21

    5.3. Propriétés d'absorption..... 21

    5.4. Echange cationique..... 23

6. Usage industriel de la terre décolorante..... 23

    6.1. Huiles et graisses végétales et animales, pour la consommation humaine..... 24

    6.2. Huiles et graisse techniques..... 24

    6.3. Huiles minérales..... 25

    6.4. Paraffine et ceresine..... 25

    6.5. Cire d'abeille..... 25

**Chapitre 3. La décoloration des huiles**

1. Processus de la décoloration.....	26
2. Influence des paramètres de la décoloration.....	26
2.1. Influence de la température .....	26
2.2. Influence du temps .....	27
2.3. Influence de pression .....	27
2.4. Influence de la quantité de la terre décolorante.....	28
3. Technologie de la décoloration .....	29
4. Composition des composés à enlever dans l'étape de décoloration.....	30
4.1. Produits d'oxydation .....	30
4.2. Corps de couleur .....	30
4.3. Phospholipides et glycolipides .....	30
4.4. Traces de métal .....	31
4.5. Savons .....	31
4.6. Contaminants.....	31
4.6.1-Pesticides .....	31
4.6.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	31
5. Décoloration au laboratoire .....	32
6. Contrôle de qualité de la décoloration .....	32
6.1. Qualité de l'huile à décolorer .....	32
6.2. Qualité de l'huile décolorée et contrôle du processus de cycle de décoloration.....	33
- Les oxydants.....	33
- L'absorbance .....	33
- Les couleurs .....	34
- Les Chlorophylles.....	34
- Les métaux .....	34
- Le Phosphore .....	35
- Contenu de savon .....	35

**PARTIE EXPERIMENTALE**

1. Produits et Matériels .....	36
1.1. Acide chlorhydrique.....	36
1.2. Huile de lin .....	36
1.3. Spectrophotomètre UV-VISIBLE.....	37
2. Description des expériences.....	38
2.1. Réalisation de l'activation acide de la bentonite .....	38
2.2. Réalisation de décolorations.....	39
2.2.1. Détermination du pouvoir décolorant .....	39
3. Caractérisation de la Bentonite .....	39
3.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	39
3.2. Mesures de la surface spécifique de la bentonite .....	40
3.3. Analyses physico-chimiques.....	40
3.4. Caractérisation de la bentonite activée .....	42

**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

**Partie 1. Activation de la Bentonite**

1. Introduction.....	44
2. Réalisation de l'activation acide de la bentonite.....	45
Méthode d'activation :.....	45
3. Réalisation des décolorations.....	46
Mode opératoire de la décoloration :.....	46
4. Optimisation des paramètres d'activation acide des bentonites.....	46
4.1. Conception des expériences.....	46
4.2. Conception des expériences pour la décoloration de l'huile de Lin.....	47
4.3. Calcul et amélioration du modèle .....	48
4.4. Optimisation des paramètres.....	53
5. Etude des effets individuels.....	54
5.1. Effet de la concentration d'acide.....	54
5.2. Influence du temps d'activation.....	54
5.3. Effet de la température .....	55

**Partie 2. Etude de l'influence des conditions de décoloration**

1. Influence de la température de chauffage.....	56
2. Influence du temps d'agitation sur la décoloration.....	56
3. Comparaison de la bentonite activée avec différentes T.D Commerciales.....	57
3.1. Mesures des pouvoirs décolorant des différentes T.D .....	57

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>59</b>
----------------------------------	-----------

<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>60</b>
--	-----------

## Abréviations et symboles utilisés

Bentonite-Ca<sup>++</sup> : bentonite calcique

Mt : montmorillonite

T.D : terre décolorante

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

BET : Brunauer, Emmett et Teller

PV : Teneur en peroxyde

AnV : Valeur anisidine

Sp : surface spécifique

$d_{hkl}$  : distance interfeuillelet (Å)

CEC : capacité d'échange cationique

PAF : Perte au feu

PAHs : Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

$\nu$  : nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

T (%) : transmittance

Te : couche tétraédrique

Oc : couche octaédrique





*INTRODUCTION*

## **Introduction générale**

Les argiles présentent un intérêt croissant à cause de leurs applications industrielles qui ne cessent de se diversifier. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de Bentonite, largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. La bentonite est largement utilisée dans l'industrie agroalimentaire comme terre décolorante des huiles et des graisses végétales.

Dans le procès de raffinage des huiles végétales, des adsorbants sont utilisés pour enlever les carotènes, les chlorophylles et d'autres composants formés pendant le processus de raffinage, par exemple les phosphatides et les traces de savons. La terre décolorante est l'adsorbant le plus adapté pour la purification et l'amélioration de la qualité des huiles.

Il existe trois types principaux de terres décolorantes : terres à foulon, terres activées et la bauxite activée.

Les argiles activées à l'acide sont d'origine smectique. Ces types de bentonite possèdent une faible activité naturelle mais sont facilement activables par un traitement avec des acides minéraux. Ces argiles activées à l'acide possèdent, en général, un pouvoir décolorant supérieur aux meilleures qualités de terres à foulon.

La bauxite activée est le produit d'un minerai de bauxite traité à la chaleur qui, à son état naturel, possède très peu d'activité naturelle.

Une bentonite activée doter d'une grande surface spécifique n'assure pas nécessairement la meilleure décoloration de l'huile. L'efficacité de la décoloration dépend fortement de la composition et la structure de bentonite activée et de l'huile à décolorée. C'est pourquoi les investigations actuelles ont été entreprises.

L'activation de la bentonite peut être influencée par de nombreux facteurs, et des approches paramétriques conventionnelles sont souvent nécessaires. Ces approches exigent beaucoup d'expériences, et fournis des résultats qui tiens compte seulement des différents effets individuels (simples) des paramètres.

Des méthodes plus efficaces utilisent des conceptions factorielles et fournissent des modèles mathématiques adéquats, seulement par un nombre réduit d'expériences.

En effet, beaucoup de travaux ont été déjà réalisés en utilisant une telle procédure. Des études semblables sur la base de la conception factorielle ont déjà prouvées qu'une telle méthode de modalisation est efficace et tout à fait précise pour optimiser non seulement les performances de l'argile dans diverses applications, mais également d'autres processus.

De nos jours, les utilisations des conceptions factorielles ont prouvés leurs utilités, et elles sont largement répandues dans la planification statistique des expériences pour obtenir des modèles linéaires empiriques reliant la réponse de processus aux différents facteurs.

C'est pourquoi on a entrepris la présente étude. A cet effet, des tentatives ont été faites pour optimiser les paramètres de l'activation acide d'une bentonite algérienne en utilisant une conception factorielle  $3^3$  (modèle linéaire complet avec interaction à 3 niveaux), et cela dans le but d'améliorer l'efficacité de la bentonite, exprimée en terme de pouvoir décolorant dans le traitement d'une huile de lin.

Alors, les effets de trois principaux paramètres ont été étudiés, à savoir les effets de la concentration acide, du temps de contact et de la température sur l'activation de la bentonite. Le pouvoir décolorant de la bentonite sera considéré comme fonction de réponse, et sera modalisé par simulation et optimisation.

Dans une deuxième étape, nous avons réalisé plusieurs essais de décoloration sur une huile végétale de lin par notre bentonite activée et par des terres décolorantes commerciales.



*PARTIE*

*THEORIQUE*

## Chapitre 1. Généralité sur les argiles

### 1. Définition des argiles

Ce sont des particules minérales de dimensions inférieures ou égales à 2 microns. Elles ont toutes en commun leur plasticité. La bibliographie révèle que l'argile est une substance suffisamment plastique à partir de la quelle Dieu créa l'homme [1]. Mélangée à de l'eau, elle nous permet de la modeler et de la souder à elle-même. Elles se caractérisent souvent par leur structure en feuillet et leur propriété à échanger des éléments chimiques avec le milieu environnant.

Les civilisations successives qui ont utilisé l'argile n'ont jamais essayé de pousser leur curiosité. Ce fut vers 1746 que la première analyse chimique a été faite sur le Kaolin. ATTERBERG en 1913 a donné le sens granulométrique aux minéraux argileux, qui est d'ailleurs toujours en vigueur et porte le nom de classification d'ATTERBERG Mauguin effectuent des travaux de DRX en 1928 a établi les premiers modèles de structures des argiles : composition chimique et nature de la maille qui est formée d'aluminium, de silicium et d'eau. Ce fut ensuite PAULING qui est venu préciser la disposition structurale des ions de signes opposés à l'intérieur de la maille.

En générale les argiles sont des aluminosilicates associés dans le réseau à l'oxygène, au sodium, au magnésium, au calcium, etc. le quartz, la calcite et certaines matières organiques peuvent y exister comme impuretés. La définition la plus complète est celle donnée par Rivière et Belov : Les argiles sont des silicates à texture phylliteuse (bidimensionnelle) ou fibreuse (monodimensionnelle) de taille ne dépassant guère les deux microns.

### 2. Structure et classification

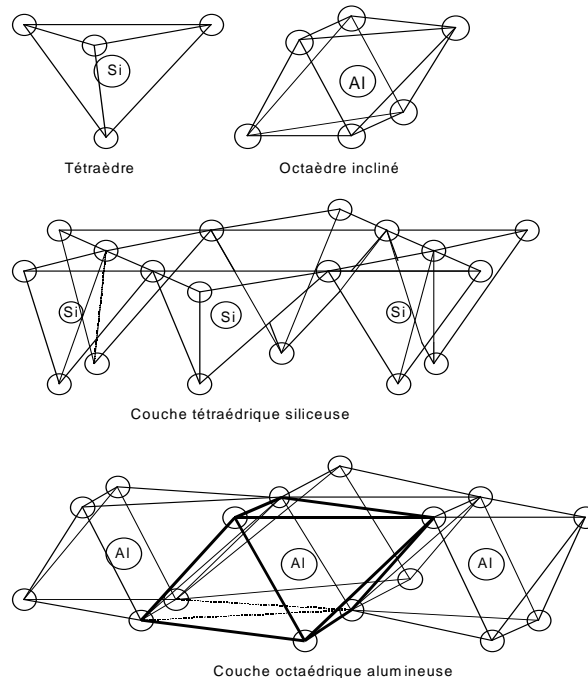
La classification des argiles se fait en fonction de la composition du feuillet élémentaire en accord avec les directives de l'Association Internationale Pour l'Etudes des Argiles AIPEA.

#### 2.1. Structure du feuillet

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre (parfois l'aluminium occupe le centre d'un tétraèdre). L'accolement de plusieurs tétraèdres ou des plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante. La juxtaposition de couches tétraédriques et octaédrique forme.

Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace interfoliaire. Cet espace peut renfermer des cations accompagnés de leurs molécules d'eau de solvation. Ces cations peuvent quitter assez facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres; On dit qu'ils sont mobiles ou échangeables [2].



**Figure 1:** Constituants élémentaires du feuillet d'argile

La structure des feuillets permet de classer les familles ou séries d'argiles

## 2.2. Famille du Kaolin ou série 1/1 (Te.Oc)

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique (Te) et d'une couche octaédrique (Oc). Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations  $Al^{3+}$ , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principes de substitution isomorphe. Donc le feuillet est en générale électriquement neutre et sa capacité d'échange cationique (C.E.C) est très faible (0,03 à 0,15 me/g).

Les feuillets adhérents les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals et éventuellement par des ponts hydrogène qui s'établissent entre les hydroxydes de la couche octaédrique et les atomes d'oxygènes de la couche tétraédrique du feuillet adjacent [3].

## 2.3. Famille des smectites et micas où série 2/1 (Te.Oc.Te)

Une couche octaédrique (Oc) alumineuse est encadrée par deux couches tétraédriques (Te) siliceuses. Chaque couche tétraédrique contient trois cavités octaédriques par demi-maille élémentaire. Des substitutions peuvent se produire en position tétraédrique (Si et Al)

ou en position octaédrique (Al par Mg) [3]. Ces substitutions isomorphiques génèrent un déficit de charge au niveau du feuillet.

Le feuillet est chargé négativement. Cette charge négative est compensée par un cation qui est logé à l'intérieur de l'espace interfoliaire. Les cations compensateurs confèrent aux argiles deux propriétés importantes :

- ❖ Le gonflement en milieu polaire grâce à leur capacité de solvation.
- ❖ Les propriétés d'échange dues à leur mobilité.

#### 2.4. Famille des chlorites ou série 2/1/1 (Te.Oc.Te.Oc)

Elle comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2/1, une couche octaédrique insérée dans l'espace interfoliaire. Elle est appelée couche de type brucite [3].

Une autre classification couramment utilisée permet de distinguer les argiles selon l'épaisseur de leur feuillet :

- Série 1/1 : appelés minéraux à 7 Å
- Série 2/1 : appelés minéraux à 10 Å
- Série 2/1/1 : appelés minéraux à 14 Å

7, 10 et 14 Å sont les épaisseurs des différentes couches constituant le feuillet élémentaire de l'argile considérée. Cette classification est couramment utilisée [4].

Ces trois groupes caractérisent les phyllites vraies, un quatrième groupe est représenté par la pseudophyllites.

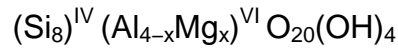
#### 2.5 Structure des smectites

Les smectites sont des aluminosilicates phylliteux appartenant à la série 2/1. Elles se divisent en deux groupes : les dioctaédriques et les trioctaédriques.

Dioctaédrique : deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par un octaèdre d'aluminium.

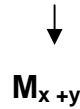
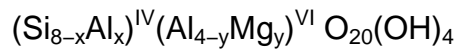
Trioctaédrique : tous les sites octaédriques sont occupés par un octaèdre d'aluminium.

La montmorillonite appartient au groupe des smectites dioctaédrique où l'aluminium octaédrique peut être remplacé par un atome de magnésium. L'argile que nous avons étudiée étant une bentonite composée de montmorillonite, appartenant à la famille des smectites, et se trouvant dans le groupes des dioctaédriques, on se limitera uniquement à l'étude de ce groupe. La structure de montmorillonite est la suivante :



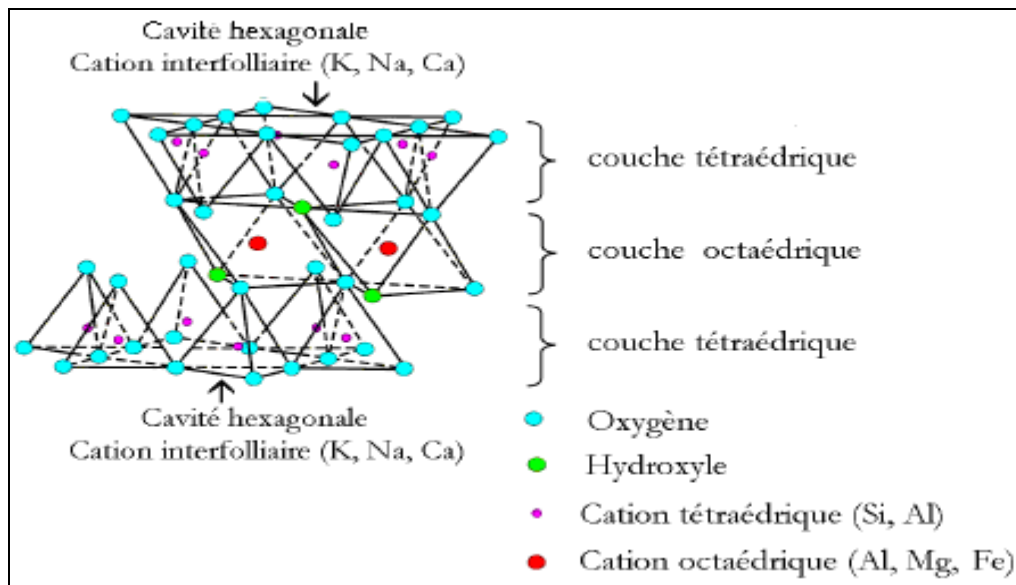
Les nombres IV et VI désignent les couches tétraédrique et octaédrique respectivement.  $M_x$  désigne le cation échangeable logé dans l'espace interfoliaire. Il compense le déficit de charge existant dans la maille élémentaire [5].

On peut y trouver aussi une substitution isomorphe en position tétraédrique comme dans le cas de la beidellite [6].



La valeur de  $x+y$  peut atteindre 1,2 environ.

La **figure 2** ci-dessous représente la structure tridimensionnelle d'une smectite dioctaédrique.



**Figure 2** : Structure tridimensionnelle d'une smectite dioctaédrique

En Algérie et plus exactement à Maghnia, il existe plusieurs gisements d'argile commercialisée sous le nom de bentonite. Celle que nous avons étudiée, provient de la carrière Roussel. Les études déjà faites sur la bentonite de Maghnia ont montré qu'elle est composée essentiellement de montmorillonite. Celle-ci résulte de l'altération de cendre volcanique de rhyolite [7].

La montmorillonite est une argile décrite en 1847 par Damour et Salvétat qui se trouve à Montmorillon (Vienne, France). La bentonite a été étudiée par Knight, en 1897. Elle provient



du gisement de Fort Benton, dans la région de Rock Creek (Wyoming, USA), d'où est tirée la racine du nom bentonite. Cette argile a également été appelée minéral soap ou smectite. On désigne aussi sous le nom de bentonite des mélanges de montmorillonite, attapulgite, etc. [8].

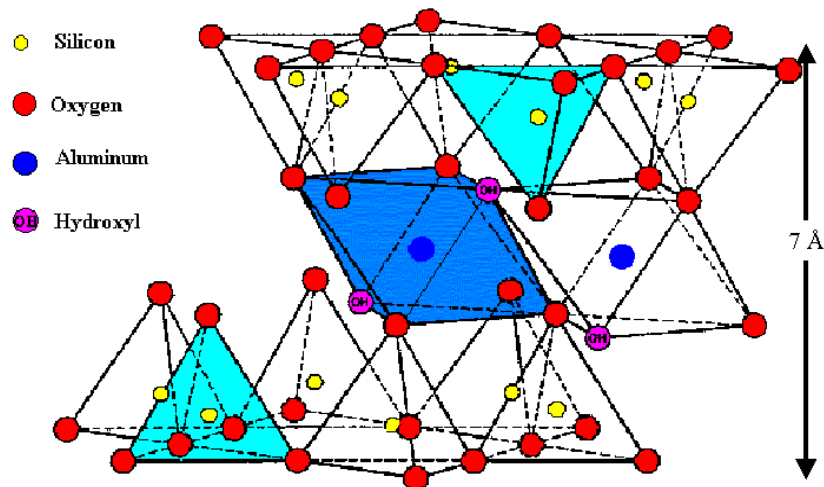


Figure3 : Structure de montmorillonite

### 3. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux ont un comportement particulier vis-à-vis de l'eau. Une particule argileuse en suspension dans l'eau est colloïdale, se disperse, gonfle et adsorbe des quantités d'eau logeant dans l'espace interfoliaire et pouvant atteindre plusieurs couches.

#### 3.1. Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Donc la colloïdalité est liée à l'extrême finesse des particules. On sait qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables et donnent lieu à des phénomènes de prise, grâce à leur grande surface d'interaction.

La colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules. Pour respecter l'électro-neutralité des grains d'argiles, celles-ci vont s'entourer d'une double couche. L'une fixe et l'autre diffuse [9].

#### 3.2. Dispersion

Les argiles se dispersent dans l'eau et forment des suspensions plus ou moins stables.

La dispersion de l'argile est due à :

- La propriété colloïdale
- La capacité d'échange
- L'appartenance au groupe des silicates

L'édifice silicaté est un stabilisateur des propriétés relatives aux colloïdes échangeurs de cations [10].

### 3.3. Adsorption d'ions

Outre l'eau et les solvants polaires, les argiles gonflantes sont susceptibles d'insérer toute espèce cationique organique, inorganique ou organométallique. Plusieurs mécanismes d'insertion sont possibles [10].

- Echange cationique comme dans le cas du bleu de méthylène et des cations métalliques.
- La solvation des cations : de nombreuses molécules polaires telles que les cétones, les acides aminés, les alcools solvates les cations interfoliaire même lorsque ce sont des alcalins ou des alcalino-terreux. La solvation se fait par un pont d'hydrogène à une molécule d'eau liée au cation.
- La formation des complexes : lorsque les cations échangeables sont des cations de transition, il est fréquent d'observer la formation de complexes.

### 3.4. Gonflement et hydratation

L'eau interfeuillet est responsable du phénomène de gonflement. Dans les smectites, les cations échangeables jouent le même rôle lors de l'hydratation intercrystalline. Ainsi, dans une smectites les cations interfoliaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Ag}^+$  échangés, provoquent un gonflement illimité de chaque feuillet. Au contraire, lorsqu'on opère avec les cations divalents, l'hydratation est très forte aux faibles humidités et limitée à trois couche d'eau aux humidités fortes.

Lorsqu'on passe d'une smectite échangée aux cations cités plus haut, à une smectite échangée aux cations potassiums, on observe des difficultés de gonflement (généralement limité à une couche). Il est en de même pour tous les cations plus gros que  $\text{K}^+$  [10].

### 3.5. Capacité d'échange

Les atomes de valence n substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisées dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , etc. le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile.

Par ailleurs certains auteurs citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure. C'est à dire que chaque fois qu'un cristal est brisé, les valences situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées. Les éléments de charge opposée viennent généralement neutraliser ces charges.

L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique ou CEC. La mesure de la CEC se fait par remplacement de ces cations internes par des cations venus de l'extérieur. Elle est exprimée en milliéquivalents grammes/100 g d'argiles.

Pour évaluer la CEC de la bentonite, il existe plusieurs méthodes d'analyse : la méthode au bleu de méthylène, la méthode au cobalt et la méthode conductimétrique [11].

D'autres méthodes sont aussi précises et rapides.

### 3.6. Surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en  $m^2$  ou  $cm^2$  par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. ESCAED J. lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile, mais les dernières traces d'eau rendent inaccessible une partie de la surface spécifique. C'est à dire qu'au début, les voies de passage du gaz sont obstruées par les molécules d'eau fixées par les cations et lorsqu'on élimine les dernières traces d'eau la surface spécifique diminue.

Pour CAILLERE S et coll, il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol peut au contraire solvater les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide. C'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale [11].

## 4. Généralité sur la bentonite de la région de Maghnia

### 4.1. Composition chimique et usages industriel

La bentonite est une roche argileuse composée principalement de montmorillonite. Les minéraux accessoires communément présents dans les gisements de bentonite incluent le quartz, le feldspath, les zéolites, la biotite et le zircon (Deer et al ; 1966). La montmorillonite étant un minéral de formule chimique variable, il en résulte une grande variété de compositions pour la bentonite.

En général, deux variétés principales sont reconnues : la bentonite riche en calcium et bentonite riche en sodium. La bentonite riche en calcium (Ca) est la plus répandue dans la nature. Elle n'est pas gonflable, et donc impropre à la production de boue de forage. Par contre, elle possède une capacité d'absorption élevée et trouve son application dans les terres décolorantes. Le tableau 1 présente la composition chimique de la montmorillonite pure, provenant de la localité type de Montmorillon, en France, ainsi que d'une bentonite riche en calcium provenant du sud des Etats-Unis. La bentonite riche en sodium Na est gonflable, et son indice de gonflement augmente avec sa teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  elle trouve sa principale application dans la préparation des boues de forage [12].

La bentonite de meilleure qualité à cet égard est celle du Wyoming (ouest des Etats-Unis), dont l'analyse typique est présentée au tableau 1. Les résultats des analyses chimiques et des essais physiques effectués sur les échantillons prélevés lors des campagnes d'exploration de la SONAREM (rapports de 1972 et de 1979) et de SIDAM (rapport de 1979 ET DE 1981) permettent d'établir les principales caractéristiques de la bentonite de Maghnia.

La composition de la bentonite de Maghnia est présentée au tableau 1, tandis que les analyses individuelles sont présentées au tableau 2.

**Tableau 1 :** Composition chimiques représentatives de la montmorillonite pure et de bentonite de différentes localités (%poids)

	Montmorillonite pure	Bentonite (Etat-Unis)	Bentonite (Wyoming)	Bentonite de Maghnia
$\text{SiO}_2$	51.14	59.00	64.30	58.89
$\text{TiO}_2$	n.d	n.d	n.d	0.28
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19.76	18.40	19.80	17.37
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.83	5.10	4.04	3.32
$\text{FeO}$	n.d	1.26	2.60	n.d
$\text{MnO}$	n.d	n.d	n.d	0.07
$\text{MgO}$	3.22	2.86	2.03	3.37
$\text{CaO}$	1.62	3.88	0.73	1.06
$\text{Na}_2\text{O}$	0.11	0.41	2.81	1.32
$\text{K}_2\text{O}$	0.04	0.78	0.44	1.30
$\text{H}_2\text{O}^+$	7.99	2.91	1.14	4.46
$\text{H}_2\text{O}^-$	14.81	5.40	2.11	8.26
$\text{P}_2\text{O}_5$	n.d	n.d	n.d	0.05
$\text{SO}_3$	n.d	n.d	n.d	0.68
Total	99.52	100.00	100.00	100.43

SIDAM (1979) avait établie cinq catégories ( $Q_1$  et  $Q_5$ ) de qualités pour les bentonites de Maghnia, basées sur différent paramètres chimiques et physiques. En retour, ses paramètres déterminent les applications industrielles de chaque catégorie de bentonite. La classification de SIDAM (1979) est présentée au tableau 2. En y constate que la bentonite de Maghnia possède une teneur en  $Na_2O$  trop faible pour les boues de forages ( $Q_1$ ) et une teneur en  $MgO$  trop élevée pour la bentonite de deuxième qualité ( $Q_2$ ).

En générale elle possède aussi une teneur en  $MgO$  trop faible pour une décoloration des huiles végétales ( $Q_4$ ), sa teneur en  $MgO$  est satisfaisante pour la décoloration des huiles minérales ( $Q_5$ ), bien que cette teneur en fer soit généralement trop élevée pour cette application.

Conséquemment, la bentonite de Maghnia serait surtout un produit de troisième qualité ( $Q_3$ ), qui pourrait servir dans le traitement des eaux, la bentonite de charge, certaines applications de génie civil (revêtement imperméable) est une bentonite de fonderie de qualité inférieure. En résumé, la bentonite de Maghnia est un composé intermédiaire entre la bentonite calcique et la bentonite sodique (tableau 1) [13].

Sa teneur en  $Na_2O$  est trop faible des boues de forage de haute qualité. Par contre, elle peut être utilisée comme bentonite de charge et comme bentonite de fonderie de deuxième qualité. De plus, dans certains secteurs, sa teneur en  $MgO$  est suffisamment élevée et sa teneur en fer suffisamment faible pour permettre son utilisation dans les terres décolorantes. C'est pourquoi il importe de produire des cartes de distribution spatiale de qualité pour les bentonites de Maghnia, afin de mettre en évidence la présence de zones de plus haute qualité.

**Tableau 2:** Bentonite, spécifications minimales requises pour chaque application.

	Spécification de la bentonite pure	Marché	Production
<b>Bentonite première qualité</b>			
Q <sub>1</sub>	- Na <sub>2</sub> supérieur à 2% - Indice de gonflement supérieur à 20 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 20% - SiO <sub>2</sub> entre 55-65% - CaO inférieur à 2%	Pelletisation du minerai de fer Boues de forage Fonderie Génie civil	Séchage à 10% d'humidité pour bouletage, vendue en vrac. Séchage à moins 5% humidité et pulvérisation à 90%. Moins 74 microns, pour forage, fonderie et génie civil.
<b>Bentonite deuxième qualité</b>			
Q <sub>2</sub>	- Na <sub>2</sub> O supérieur à 1% - Indice de gonflement supérieur à 20 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 20% - MgO inférieur à 3% - CaO inférieur à 4%	Fonderie Génie civil Bentonite de charge	Séchage à 10% d'humidité maximum, pulvérisation à 85-90% Moins 74 microns, ensachage
<b>Bentonite troisième qualité</b>			
Q <sub>3</sub>	-Indice de gonflement entre 10 à 15 -Propriété chimique ne répond pas aux classes 1 et 2 aux terres décolorantes.	Traitement des eaux, bentonite de charge, génie civil	Séchage à 10% d'humidité maximum, pulvérisation à 85-90% Moins 74 microns, ensachage
<b>Terres décolorantes, huiles végétales</b>			
Q <sub>4</sub>	-MgO supérieur à 4% -Indice de gonflement supérieur à 8 -SiO <sub>2</sub> entre 55-65% -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 18-21% -Fe inférieur à 2%	Décoloration des huiles végétales, milieu d'adsorption Catalyseurs	Séchage à 10% d'humidité, classifications; digestion à l'acide sulfurique 44% en poids; matière solubles: moins de 1% à l'état sec; ires de surface, 200 minimum
<b>Terres décolorantes, huiles minérales</b>			
Q <sub>5</sub>	-MgO supérieur à 3% -Indice de gonflement supérieur à 10 -SiO <sub>2</sub> entre 55-65% -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 8-20% -Fe inférieur à 2%	Décoloration des huiles minérales, milieu d'adsorption Absorbant, désodorisant	Séchage à 10% d'humidité, classifications; digestion à l'acide sulfurique 28% en poids; matière solubles: moins de 1% à l'état sec; ires de surface, 100 minimum

## 4.2. Paramètres chimiques et physiques des bentonites de Maghnia

Au lieu de servir à caractériser globalement la bentonite de la région de Maghnia les données de tableau 2 ont été utilisées, dans un deuxième temps, pour la distribution de certains paramètres chimiques et physiques qui contrôlent les divers usages de la bentonite.

A cet effet, ces données ont été reprises en les regroupant en cinq secteurs, soit ceux des carrières Bab, Dar Embarek, R-M, Roussel et Torba.

Les paramètres physiques déterminés dans les différents rapports de la SONELGAZ et SIDAM ne sont pas les mêmes. De plus, les mêmes paramètres mesurés dans deux rapports ne sont pas directement comparables. Il en résulte un nombre limité de paramètres physiques dont les analyses sont suffisamment nombreuses et comparables. Les paramètres retenus sont la viscosité, le volume d'eau libre, la teneur en sable et le pourcentage de colloïdes [13].

$\text{SiO}_2$  : la teneur en  $\text{SiO}_2$  d'une bentonite de qualité se situe généralement entre 55 et 65%. La plupart des bentonites de la région de Maghnia répondent à ce critère. Les seules valeurs supérieures à 65%  $\text{SiO}_2$  se trouvent au sud et à l'est de la carrière Torba. Elles résultent peut-être d'une contamination par le quartz (teneur en sable plus élevée) ou d'une transformation incomplète des tufs rhyolitiques en bentonite. D'autre part, quelques valeurs inférieures à 55%  $\text{SiO}_2$  sont présentes dans la partie centrale de la carrière Roussel.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  : la teneur en aluminium d'une bentonite commerciale devrait être inférieure à 20% et se localise dans la partie SE de la carrière Roussel, au sud de la carrière Bâb et dans la partie NE de la carrière R-M.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  : la qualité totale de fer exprimée sous forme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour être utilisée dans les terres décolorantes, la bentonite doit contenir moins de 2% de fer. De telles teneurs se retrouvent dans les carrières Torba et Roussel, ainsi qu'à l'est de la carrière R-M. Par ailleurs, les maximales en fer sont représentées dans la carrière Dar Embarek, ce qui fait de lui un minerai impropre à la préparation de terres décolorantes.

$\text{CaO}$  : la teneur en chaux de la bentonite de Maghnia est généralement très faible (inférieure à 1%). Cette propriété serait favorable à son utilisation dans les boues de forage, si seulement sa teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  (son indice de gonflement), était plus élevée. Les seules valeurs très élevées en  $\text{CaO}$  (supérieure 4%) sont observées au sud de la carrière Bâb.

$\text{MgO}$  : la bentonite utilisée dans les terres décolorantes doit posséder une teneur en magnésium supérieure à 3% Poids. La bentonite des carrières Dar Embarek, Bâb et R-M répond à cette exigence, de même que celle située dans la partie Nord-Ouest de la carrière Roussel.

Par contre, la bentonite de la carrière Torba et celle de la partie Sud-Est de la carrière Roussel possèdent une teneur en  $\text{MgO}$  trop faible pour être utilisées comme terres décolorantes.

Na<sub>2</sub>O : la bentonite de première qualité pour les boues de forage doit posséder une teneur en soude supérieure à 2% poids. Les bentonites présentant cette caractéristique sont très rares dans la région de Maghnia. Elles se limitent à quelques échantillons isolés dans la partie Nord-Ouest de la carrière Dar-Embarek. La partie nord de la carrière Torba et l'extrémité Nord-Ouest de la carrière Roussel.



## **Chapitre 2. Les terres décolorantes**

### **1. Argiles activées**

Les termes, argiles activées ou terres décolorantes, sont utilisés pour désigner des argiles qui, dans leur état naturel ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles. Il existe trois types principaux de terres décolorantes : terres à foulon, terres activées et la bauxite activée.

Les terres à foulon sont des argiles naturellement actives composées d'un certain nombre de silicates posés tels que la bentonite, le palygorskite, le herctorite ou la sépiolite [17]. Ces minerais montrent une capacité élevée d'adsorption due à leur superficie élevée. Elles ne sont pas activées commercialement, en fait, elles répondent mal à l'activation à l'acide.

Les argiles activées à l'acide sont d'origine bentonitique. Ces types de bentonite possèdent une faible activité naturelle mais sont facilement activables par un traitement avec des acides minéraux. Ces argiles activées à l'acide possèdent, en général, un pouvoir décolorant supérieur aux meilleures qualités de terres à foulon.

Les argiles activées à l'acide diffèrent des terres à foulon par leur apparence, en général, cireuse et par leur désintégration rapide dans l'eau. De plus, les argiles activées ne collent pas facilement à la langue comme c'est le cas pour les terres à foulon, et ne gonflent pas appréciablement dans l'eau. Les positions d'échange de base sont, habituellement, occupées par des ions calcium et magnésium dans le cas des argiles activées.

### **2. Structure de la terre décolorante activée**

Une connaissance de la structure cristalline de ces minéraux est nécessaire, afin d'être en mesure d'évaluer les applications industrielles de ceux-ci. Les physiciens ont déterminé, en utilisant la diffraction par rayons X, que ces minéraux argileux (montmorillonite) sont constitués de particules cristallines, particulièrement remarquables pour leurs finesses extrêmes et pour la complexité de l'arrangement de leurs atomes.

On peut les décrire comme des silicates d'aluminium aqueux cristallins de formule de base:  $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  donnée par Grim. Une coupe transversale schématique d'un cristal de ce minéral, fait voir une structure lamellaire en couches superposées, semblable à la

structure de grandes feuilles de mica. Chaque couche unitaire de la montmorillonite possède une structure cristalline régulière, qui se répète, uniformément, dans chaque partie du cristal.

Une couche centrale (couche octaédrique) d'ions d'aluminium (atomes d'aluminium possédant trois unités positives de charges électriques) est liée chimiquement à l'oxygène et aux ions OH<sup>-</sup>. La couche centrale du cristal est entourée à chacun de ses cotés, par une des deux couches, en forme de feuilles, et composées de silice liée à l'oxygène. Ces deux couches extérieures sont identifiées sous le nom de couches tétraédriques, parce que les quatre atomes d'oxygène, qui entourent chaque atome de silice, sont situés aux pointes d'un tétraèdre dont la silice constitue le centre.

Vu les dimensions relatives de ces différents atomes, il n'est pas possible de montrer, dans un diagramme, les diverses particules élémentaires à leurs dimensions réelles, sans risquer une perte de clarté. En fait, seulement les feuilles 'oxygène et les ions OH<sup>-</sup>' seraient directement visibles. Les ions silice et aluminium seraient, en comparaison, situés entre les interstices de ces atomes de plus grande dimension. Les cristaux présentent ainsi, deux feuilles non fracturées d'oxygène à leurs surfaces et exposent des liens chimiques brisés à leurs coins irréguliers. A cause de l'absence de forces, tendant à éloigner les cristaux unitaires les uns des autres, les surfaces oxygènes peuvent s'approcher à des distances telles que les forces d'attraction agissent entre les atomes (forces de Van Der Waal). Celles-ci resserrent les cristaux entre eux, formant une structure rigide dans laquelle, le clivage le long du plan des atomes d'oxygène est relativement facile, mais crée, en même temps, un minéral inerte avec des propriétés semblables à celles du talc.

Dans cette structure de base, ce sont les altérations mineures qui donnent naissance aux changements importants dans les propriétés physiques et chimiques. C'est ce qui se produit par exemple, si, dans la couche octaédrique, une faible proportion des ions aluminium sont remplacés par des ions de dimensions identique, mais qui transportent un nombre différent de charge électrique. En l'occurrence, ce peut être deux charges transportées par le magnésium au lieu des trois charges transportés par l'ion aluminium.

Le déséquilibre des charges électriques qui en résultera devra cependant, être corrigé, si les exigences fondamentales pour l'électro-neutralité des cristaux doivent être maintenues. Cette correction s'opère par les ions transportant des charges positives (cations) qui sont attirés vers le cristal de leur milieu. Ces cations possèdent, généralement, des dimensions

supérieures à celles des petites ouvertures dans les feuilles d'oxygènes qui forment la couche tétraédrique. Ils sont, en conséquence, forcés à demeurer en dehors de la structure.

Les ions transportant des charges électriques compensatrices sont connus comme les cations échangeables ; il est possible, simplement par élutration d'une solution appropriée [18].

### 3. Activation à l'acide

L'activation est causée en chauffant la montmorillonite calcique en suspension dans l'eau, en présence d'un acide minéral très fort. L'acide pénètre les fines particules suspendues jusqu'à ce qu'il atteigne les cristaux individuels, dont les coins, de préférence aux surfaces, sont probablement attaqués.

Les ions aluminium, magnésium et de fer sont ainsi extraits de la couche octaédrique et passent dans la solution comme sels de l'acide minéral utilisé pour l'activation. Plus ou moins simultanément, les ions calciques échangeables, reposant dans l'espace intercrystallin, sont remplacés par des cations maintenant présents dans la solution activante, c'est-à-dire, d'une façon prédominante par l'aluminium et d'hydrogène. Les cations extraits de la couche octaédrique sont aussi remplacés par des ions d'hydrogènes.

En lavant avec de l'eau l'argile activée, les sels dissous seront séparés. Après séchage de la suspension résultante, on obtient une argile activée sous forme d'une poudre duveteuse. Le procédé d'activation a deux effets :

1. le remplacement des cations octaédriques force la surface exposée à assumer les propriétés réactives d'un acide fort ;
2. simultanément, la surface disponible pour l'adsorption augmente considérablement, soit de 50-80 jusqu'à 200 m<sup>2</sup>/g, dans le cas de l'azote, qui possède une petite molécule capable de pénétrer des pores étroits. Les causes de cette possibilité de surface agrandie ne sont pas entièrement comprises. Elles résultent, probablement, de squelettes de silice de montmorillonite complètement décomposé, qui agissent comme soutiens, tout en gardant les cristaux éloignés les uns des autres.

Le résultat global est qu'une grande surface dotée de propriétés acides, s'avère disponible, pour fins d'adsorption, lorsque l'argile activée séchée est amenée en contact avec une huile ou un autre liquide. Les sites acides, sur les surfaces prolongées, sont capables

d'attirer préférentiellement ou adsorber spécifiquement, certains types de molécules présentes dans l'huile brute, de les extraire de la solution et de purifier ainsi l'huile.

Autre alternative, les mêmes sites acides peuvent agir comme des centres catalytiques, en augmentant la vitesse des réactions chimiques. On le constate dans le cas du procédé de 'cracking' (dans lequel de larges molécules organiques présentes dans une huile minérale sont brisées en molécules plus petites) et dans le cas de la reformation (reforming) des produits paraffiniques à chaînes multiples.

Le maximum d'une telle activité, que ce soit comme décolorant ou comme catalyseur, se manifeste souvent lorsque la moitié, environ, des cations octaédriques ont été extraits de la structure de l'argile.

#### 4. Propriétés dans l'eau

Si un échantillon séché de montmorillonite est immergé dans l'eau, les cations échangeables tendent à devenir solvatisés et attirent vers eux les molécules d'eau.

Les cations et l'eau remplissent l'espace entre les cristaux voisins, les obligeant à se distancer. Si la solution dans laquelle l'argile est immergée contient peu ou pas de sels, des charges électrostatiques vont s'accumuler sur la surface externe des cristaux. Ces charges créent des forces de répulsion entre les surfaces voisines et éloignent davantage les particules, à point tel qu'il devient possible, pour celles-ci, de se séparer entièrement les unes des autres et de former une dispersion contenant une proportion substantielle de cristallites suspendus sans dépendance avec leurs voisins.

Dans ces circonstances, le diamètre de cristallites individuelles commence à prendre une signification réelle, même que des moyennes de 2000 à 5000 Angstrom ont été découvertes.

La dispersion complète des particules hautement anisotropes, expose leurs coins; Contrairement aux surfaces, ceux-ci sont porteurs de charges électriques positives. Lorsqu'une telle dispersion s'opère avec une montmorillonite calcique dans l'eau pure, les forces de répulsion, causes du gonflement, sont si prononcées, qu'elles peuvent amener les particules à se séparer sur des distances moyennes de 200 à 300 Angstrom.

Alors, l'espace intermédiaire, qui en résulte sera rempli, évidemment, par le milieu de dispersion, soit l'eau. Lorsque ce phénomène se produit, une structure, genre 'maison de cartes', s'érige.

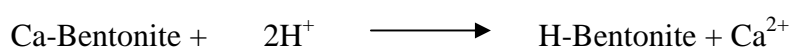
Les charges électriques positives sur les coins des cristaux, tendent alors, à neutraliser les charges négatives sur les surfaces et forme de liens fragiles. Des gelées ou gels thixotropiques est ainsi formés qui peuvent être transformés en liquides. Ces liquides coulent, librement, sur simple agitation. Par contre, si on les laisse reposer durant une brève période, ils retournent à leur état normal de rigidité. Ce procédé peut se répéter à l'infini. En outre, si le contenu en eau est réduit, il en résulte alors des pâtes et des mastics. Enfin, si, des espaces compris entre les couches, on extrait complètement l'eau, on obtient la formation de solides dont la résistance est surprenante.

Les aires de surface prolongées, exposées à l'état sec et humide, combinées avec la structure chimique spéciale des surfaces et des coins des argiles, préparent les conditions requises pour produire une capacité d'adsorption significative et une activité catalytique, toutes deux, décelées dans la montmorillonite calcique naturelle et susceptibles d'améliorations par traitement chimique. La substitution des ions calcium par des bases organiques à longue chaînes, tels les amines, a les effets suivants : non seulement elle tient les feuilles alumino-silicates à distances d'une façon permanente mais elle change, en outre, la nature de la surface, de sorte que le matériel gonfle dans les huiles, plutôt que dans l'eau.

### 5. Caractéristiques des terres décolorantes naturelles et activées

La première différence entre la terre décolorante naturelle et activée réside dans la suspension aqueuse, la terre décolorante naturelle est légèrement acide ou neutre alors que celle de la terre décolorante activée est fortement acide. L'autre différence est dans la surface spécifique qui est de 40-160 m<sup>2</sup>/g pour la terre décolorante naturelle, et de 150-350 m<sup>2</sup>/g pour celle de terre décolorante activée. En outre la densité en bloc des terres décolorantes non activées est plus haute que celui du matériel activé, de plus les terres décolorantes non activées se composent d'un certain nombre de minerais différents comme la bentonite ou le palygorskite, tandis que les terres décolorantes activées sont faites presque exclusivement de bentonite de calcium.

Si l'échangeur naturel cation - bentonite est traité avec l'acide, le cation entre les couches de cristal montmorillonite est remplacé par les protons de l'acide.



Cette réaction aboutit aussi dans la nature, bien que très lentement. Pour cette raison les terres naturelles sont légèrement acides. Les couches externes de silicate de montmorillonite

sont attaquées par l'acide, qui cause la lixiviation des ions posés octaédriques. Ainsi les bandes irrégulières des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  bondissent à la montmorillonite restent. Ceci cause une désorientation et enfilement des couches par un certain effet de cale et d'obstacle stérique. Cette transformation est responsable de la grande augmentation de la surface spécifique et la diminution de la densité en bloc. Par l'intercalation des liquides ou des molécules de couleur pendant la décoloration, une orientation parallèle a lieu entre les couches de silice sous l'élargissement de la distance de couche [19].

Cependant les paramètres mentionnés ne laissent pas prévoir sur l'effet de décoloration d'une terre décolorante particulière. Seulement l'essai peut faire cela. Une explication pour ceci est celle que la terre décolorante à un certain nombre de caractéristiques, qui mènent l'ensemble à un effet global. La bentonite comme les autres minerais confère une charge négative à la bentonite d'addition du cristal lattice. De plus la bentonite à une surface spécifique relativement élevée et par conséquent la puissance d'adsorption est agrandie remarquablement par activation acide.

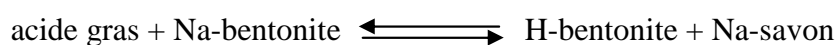
Les autres caractéristiques de la terre décolorante peuvent être attribuées à l'activation. Pendant l'activation acide, les ions du milieu des couches sont échangés par des protons et d'autres ions acides comme  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Ceci a comme conséquence un acide plein, qui exerce une activité catalytique, contribuant aux effets multiples de la terre décolorante activée [20]. Cette dernière est un :

- Acide solide
- agent d'adsorption
- Cation échangeur
- Catalyseur acide

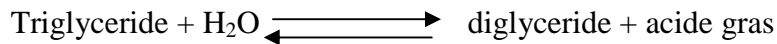
### 5.1. Propriétés acides

Pour activer la Bentonite, il existe plusieurs types d'acides. Avec de l'acide chlorhydrique qui contient moins de 0,1% de l'acide original, ou avec de l'acide sulfurique qui peut contenir 0,1-1 %.

La nature acide est responsable d'un certain nombre de réactions désirées et peu désirées. Par exemple, pendant la décoloration des graisses les savons existants sont convertis comme suit.



Il y a, cependant, une autre réaction d'hydrolyse des triglycérides qui mène à une augmentation des acides gras pendant la décoloration selon l'équation:



La formation des acides gras peut être importante, si avant la décoloration, les huiles ne sont pas séchées et la terre décolorante est trop humide.

Habituellement ce n'est pas un problème avec les terres décolorantes activées avec de l'acide chlorhydrique, comme ces terres décolorantes ont une teneur en eau moins de 10 %. Cependant, pour les terres décolorantes activées avec de l'acide sulfurique la teneur en eau peut atteindre de jusqu'à 18%. Il n'est pas recommandé de sécher la terre décolorante bien stockée avant l'emploi, car ce matériel devrait avoir une certaine teneur en eau pour développer sa pleine activité.

La quantité optimale de l'eau est environ 50 -100 % par rapport à la quantité de terre décolorante. On favorise le contact entre l'huile et la terre sous une pression atmosphérique pendant 20 minutes à environ 70-90 °C. Pendant le procédé de décoloration habituel l'excès d'eau s'évapore et la terre décolorante peut être filtrée sans problème [21, 22].

## 5.2. Propriétés catalytiques

Il est difficile de distinguer entre les propriétés acides et catalytiques de la terre décolorante activée. Néanmoins quelques réactions peuvent être clairement attribuées aux propriétés catalytiques de la terre décolorante, de loin la plus importante est la décomposition des hydroperoxydes. La teneur en peroxyde (PV) diminue avec l'augmentation de l'activité catalytique de la terre décolorante.

Par suite de cette réaction un certain nombre de produits sont formés comme, par exemple, des aldéhydes, des cétones et des polyènes conjugués. Les polyénoates peuvent être convertis en dimères ou mêmes en polymères à cause des propriétés catalytiques de la terre décolorante.

Pour éviter certain réaction d'oxydation, la décoloration devrait certainement être faite sous vide.

## 5.3. Propriétés d'absorption

Il y a une multitude de mécanismes pour expliquer l'adsorption de matériels.

Quand l'absorption est dû à une réaction chimique comme, par exemple, la formation des ponts d'hydrogène, sa s'appelle la sorption chimique. Le paramètre principal pour la caractérisation de la terre décolorante est sa capacité d'adsorption pour les produits donnés.

Il y a un équilibre entre la concentration du produit absorbé et dissous.

Dans l'application technique, l'expression "capacité de chargement" au lieu de la capacité d'adsorption est employée. La capacité de chargement est calculée comme la quantité de matériel absorbé par rapport à la quantité de l'absorbant (1g / 100g).

L'adsorption équilibrée est représentée graphiquement comme un isotherme d'adsorption selon l'équation de Freundlich :  $X / W = K \cdot c^n$  Avec :

X: quantité de substance absorbée.

W: quantité d'absorbant.

K: constante, qui dépend principalement de la surface d'absorbant.

c: la quantité de la substance non absorbée après équilibre.

n: constante, qui dépend principalement du mécanisme d'adsorption, du type de substance absorbée et du processus d'absorption appliqué.

Selon l'équation de Freundlich, il est évident que la capacité d'absorption de la terre décolorante augmente avec le degré activation (ou surface spécifique).

En outre le type de surface de la terre décolorante est important pour la puissance d'absorption. La terre décolorante absorbe préférentiellement les composés qui sont cationiques ou au moins polaires en nature, y compris des molécules étant polarisées en présence de l'acide. Ces composés incluent un certain nombre de corps de couleur. L'absorption a lieu aux centres acides de la terre décolorante [23], la capacité d'absorption de dans ces cas est dus à la charge négative additionnelle de la structure du cristal.

Quelques types des éléments et de corps de couleur ne sont pas absorbés par la terre décolorante, exemples du PAHs et le gossypol, la raison c'est qu'ils sont non polaire et que leur propriétés acide est enlevé pendant la neutralisation; en cas ou ces corps sont présents dans l'huile, un charbon actif approprié doit être ajouté à la terre décolorante [24].



Les moléculaires de PAHs et les pesticides sont enlevés presque totalement pendant la désodorisation.

#### 5.4. Echange cationique

Pendant l'activation acide de la bentonite la capacité d'échange cationique diminue sans interruption. Les bentonites de haute qualité ont une capacité d'échange cationique de 80 –100 m.eq / 100g, elle est réduite selon le degré d'activation à 30-60 meq/100g pour la terre décolorante activée. D'autre part, en raison de l'activation, la surface spécifique et la porosité augmentent considérablement.

Les ions de  $\text{Ca}^{2+}$  entre les couches en cristal sont échangés par des protons pendant l'activation. Ceci signifie que la capacité d'échange cationique est partiellement réduite d'une part, mais les sites formés pendant l'activation ont une force de tain de la capacité d'échange pour fixer des cations.

La capacité d'échange a une influence sur l'adsorption des phospholipides non hydratables, qui sont des sels ou des acides phosphatidiques (seules les propriétés acides ne sont pas suffisantes pour enlevés ces acides). Ces acides doivent être enlevés par une terre décolorante d'échangeur cationique en présence de l'eau.

Un mécanisme semblable de réaction peut également être postulé pour l'absorption de la chlorophylle par la terre décolorante d'échangeur acide d'ion central  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  [25].

Les propriétés d'échange cationique de la terre jouent un rôle important dans le déplacement des oligo-métaux de l'huile. Le fer et le cuivre peuvent entrer dans l'huile de la graine oléagineuse elle-même ou par le stockage des huiles. Aussi les traces de nickel doivent être enlevées des huiles.

#### 6. Usage industriel de la terre décolorante

Il y a lieu de noter tout d'abord que les diverses sortes d'huile sous leurs aspects variés (d'après leur origine, leur âge et le prétraitement subi) ne permettent ni une détermination absolue du procédé de décoloration, ni aucune prédétermination théorique de la qualité de terre décolorante la plus efficace. Les indications suivantes ne peuvent donc être considérées que comme des directives générales qui peuvent constituer la base d'essai de laboratoire approfondis [18].

### **6.1. Huiles et graisses végétales et animales, pour la consommation humaine**

En général toutes les huiles et les graisses végétales et animales doivent subir un prétraitement avant leur décoloration. Ce prétraitement consiste dans la démulgation et la neutralisation. La neutralisation est encore actuellement exécutée dans beaucoup de cas au moyen de solutions alcalines. Les savons qui en résultent doivent être éliminés complètement de l'huile à décolorer.

Il est vrai que la terre décolorante peut absorber des traces de savons encore présent, toutefois une partie de la terre décolorante devient inactive. Il y a lieu, si possible, d'effectuer la décoloration des huiles pour la consommation humaine dans le vide ; par ce moyen on réalise un traitement particulièrement protecteur des matières à décolorer, par rapport au traitement habituel sous pression atmosphérique.

La terre décolorante développe sa plus haute activité pendant 20 à 30 minutes. Un contact trop prolongé entre l'huile et la terre décolorante peut provoquer une réversibilité dans le processus de décoloration. La température de décoloration la plus favorable se situe entre 70 et 95° C.

La décoloration est suivie de la désodorisation qui n'a cependant rien de commun avec la décoloration proprement dite.

### **6.2. Huiles et graisse techniques**

Les huiles et graisses techniques sont décolorées sans prétraitement aux lessives alcalines. Le plus souvent on laisse agir la terre décolorante directement sur les huiles et graisses brutes. Ce n'est que dans des cas particuliers que l'on soumet le produit à décolorer à un traitement à l'acide sulfurique concentré.

Pour la graisse d'os on procède le plus souvent à l'ébullition avec une solution étendue d'acide sulfurique afin que les savons calciques, encore présents dans la graisse d'os, soient détruits avant l'application de la terre décolorante. La concentration de l'acide sulfurique oscille entre 5 et 6°. La température de décoloration, pour les graisses techniques, est généralement comprise entre 70 et 150° C. La durée de décoloration est comprise entre 15 et 30 minutes.

### **6.3. Huiles minérales**

Les huiles minérales, pour autant que nécessaire, soient souvent soumises à un préaffinage à l'acide sulfurique concentré et traité ensuite, après une séparation des goudrons

acides, par les terres décolorantes. La température admise lors de l'action de l'acide sulfurique oscille entre 20 et 45° C, d'après la viscosité des huiles. Il est essentiel que les goudrons acides soient éliminés aussi complètement que possibles de l'huile à décolorer. La durée de décoloration est généralement de 30 minutes pour les huiles minérales. La durée de contact ne peut dépasser une heure ; dans le cas contraire la décoloration obtenue deviendrait moins bonne. La température de décoloration oscille entre 90 et 110° C d'après la viscosité des huiles.

#### **6.4. Paraffine et ceresine**

Pour ces produits on réalise aujourd'hui, d'une manière générale, un préaffinage à l'acide sulfurique en partie à l'oleum qui est pratiqué d'une manière tout à fait semblable à celle employée pour les huiles minérales. Pour les paraffines la température de décoloration est comprise entre 90 et 120° C. Pour les ceresines et l'ozokérite il est parfois utile d'effectuer la décoloration à 180° C. La durée de décoloration est, dans les deux cas, de 30 minutes.

#### **6.5. Cire d'abeille**

Ce produit se décolore directement par les terres décolorantes sans prétraitement chimique. La durée de contact est de 30 minutes, à une température de 90 à 95° C. La décoloration de la cire d'abeille en moyen de terre décolorante est le véritable moyen d'éviter les inconvénients provoqués par la décoloration chimique.

## **Chapitre 3. La décoloration des huiles**

Presque toutes les huiles sont soumises à une opération de décoloration pendant le traitement. Le but de cette étape n'est pas seulement réduire la couleur de l'huile, mais aussi, enlever ou convertir les produits indésirables des graisses et des huiles.

### **1. Processus de la décoloration**

La décoloration est réalisée soit en continue ou en discontinue. Dans les deux cas, le traitement est réalisé sous vide, avec l'utilisation d'une terre décolorante à la température de 80-120°C pendant une durée de 15-30 minutes.

### **2. Influence des paramètres de la décoloration**

La décoloration est influencée par l'effet de la température, de la période de la décoloration, de la quantité et de l'activité de la terre décolorante.

La pression partielle de l'oxygène joue un rôle important, en particulier à des températures plus hautes, la présence d'oxygène à un effet défavorable.

Dans des conditions atmosphériques une meilleure amélioration des couleurs est observée avec la terre décolorante non activée par rapport à lorsque opère sous vide, tandis que l'opposé a été observé avec la terre décolorante activée.

#### **2.1. Influence de la température**

Au par avant, la terre décolorante était considéré seulement comme un agent adsorbant, ou la meilleure décoloration devrait se produire à une basse température, car à températures élevées l'équilibre d'adsorption est décalé vers la désorption. Cependant, des observations simples ont montré que la terre décolorante est bien plus qu'un agent adsorbant, parce que beaucoup de réactions chimiques prennent également l'endroit sur la surface de la terre décolorante. En conséquence, suivant la règle du van't Hoff, quand la température augmente par 10°C, la vitesse de réaction sera le double; cette règle s'applique naturellement à toutes les réactions. On peut conclure de ceci, que la décoloration des graisses et des huiles doit être effectuée à une température optimale qui dépend du type d'huile, des produits et des contaminants présent dans l'huile.

Le temps de décoloration ne doit pas être trop long pour éviter des réactions indésirables et maintenir ainsi une qualité supérieure et une longue conservation de l'huile.

La plupart des huiles sont traitées à une température oscillante entre 80-100°C.

## 2.2. Influence du temps

Les différents rapports au sujet de l'influence du temps sur la décoloration montrent des contradictions. D'après Eckart et Wirzmuller l'effet de la décoloration est observé dans 10 min, après 30 minutes une diminution de la décoloration est remarquée.

D'après Vaillant, une amélioration de couleur est obtenue au cours du temps de 10–30 min.

D'après Rich, le traitement de soja et de l'huile de coton aux températures relativement basses (80°C) a eu comme conséquence l'amélioration des couleurs avec l'augmentation du temps. Pour une décoloration conduite à 105°C et à 120°C, la meilleure amélioration de couleur est obtenue avec la température la plus élevée. Pour cette température, la couleur augmente avec le temps jusqu'à 55 minutes; cet avantage n'est pas remarqué à 105°C [26].

La durée de la décoloration est responsable du problème du retour de couleur et que ceci se produit très souvent. L'expérience pratique et les essais en laboratoire aussi bien que de la décoloration industrielle, prouve que la durée de la décoloration devrait être de 20 à 30 minutes pour la plupart des huiles.

## 2.3. Influence de pression

Dans le temps la décoloration a été effectuée sous pression atmosphérique. C'est à partir de 1929, qu'on savait que l'oxygène a une influence défavorable sur la qualité d'huile.

King et Wharton expliquent que l'efficacité de la décoloration dépend des facteurs positifs de l'absorption et que la présence de l'oxygène engendre la formation de nouveaux corps de couleur et donc la fixation de couleur par la terre décolorante devient plus difficile [27].

Eicke parmi d'autres a étudié la différence entre la décoloration atmosphérique et la décoloration sous vide du suif de bœuf [28].

Les résultats prouvent que pour les suifs, la décoloration atmosphérique à 90°C apporte une meilleure amélioration de couleur que la décoloration sous vide. La teneur en peroxyde reste la même ou elle peut augmenter pendant la décoloration atmosphérique.

Evidemment, l'oxydation des graisses est donc à éviter. Ceci s'applique en particulier à l'étape de la décoloration. La terre décolorante accélère l'oxydation en raison de sa haute surface spécifique et sa haute activité catalytique.

La décoloration doit donc être faite sous le vide. La désaération de la terre décolorante fournit une influence avantageuse.

#### **2.4. Influence de la quantité de la terre décolorante**

Naturellement, plus de contaminants peuvent être enlevés de l'huile en augmentant la quantité de la terre décolorante.

Il est, cependant, beaucoup plus compliqué de déterminer la quantité minimum nécessaire, ceci peut être expliqué par le fait que l'huile à décolorer (c.a.d l'huile qui a subi la démucilagination, la neutralisation et le lavage) contient un certain nombre de contaminants. Chacun de ces derniers réagit ou adsorbé sur la surface de la terre décolorante avec une cinétique d'adsorption différente. Il est probable que ceci cause un blocage de la surface et également une désactivation des centres actifs.

Pendant la filtration de la terre décolorante, on observe qu'on a encore une autre amélioration des couleurs de l'huile décolorée ou des graisses; c'est l'effet de pression. L'effet est rapproché du fait que pendant la filtration l'huile passe par la couche de la terre décolorante sur le filtre et ainsi est épuré plus lentement en raison de la haute concentration de terre décolorante [29]. Il y a, cependant, un autre paramètre, qui influence la quantité minimum pour la décoloration, c'est la forme des particules de la terre décolorante, ou plus spécifiquement, de la forme changée des particules de la terre décolorante dues à l'adsorption des contaminants et au changement des propriétés extérieures.

Si le pourcentage de la terre décolorante utilisé peut juste adsorber une certaine quantité de gommes qui est présente dans l'huile, alors la terre décolorante employée sera complètement chargée par cette proportion de gommes. Ainsi la terre décolorante est saturée sur sa surface, par conséquent une diminution énergétique de la surface efficace est constatée, car la surface intérieure n'est plus accessible. Les particules deviennent plus sphériques et

tendent à agréger et ceci cause la formation d'un gâteau plus dense que de la terre décolorante sur le filtre et par conséquent une augmentation plus rapide de chute de pression pendant la filtration.

Afin d'éviter ceci, On doit ajoutée le pourcentage de terre décolorante qu'est nécessaire pour la saturation. Donc les réactions exigées seront exécutées et de bonnes propriétés de filtration seront assurées en même temps [30].

### 3. Technologie de la décoloration

Avant la désodorisation, les huiles et les graisses traitées préalablement sont traitées avec la terre décolorante. La quantité de la terre décolorante utilisée varie entre 0,1 et 3% selon les conditions.

L'huile prétraité est chauffé à une température de (80-120°C) sous vide (30-60 hPa), et mélangée dans le réacteur avec la terre décolorante et d'autres produits de traitement.

Après un temps de conservation jusqu'à 30 minutes, le mélange huile- terre décolorante est filtré, puis après refroidissement, il est transféré pour un stockage intermédiaire. La terre décolorante séparée est déshuilée par le soufflement, enlevée des plats de filtre elle est utilisé pour d'autres applications.

Pendant beaucoup d'années on supposé que le procédé de la décoloration est conduit pour enlever seulement les divers corps de couleur et les produits de dégradation, plus tard il a été reconnu que les absorbants appropriés enlèvent aussi une quantité considérable d'autres ingrédients, qui interfèrent les étapes successives de raffinage et la durée de conservation du produit final. Particulièrement les phospholipides, les traces de métal et de savons.

Une tâche très essentielle de la décoloration c'est la décomposition des hydroperoxydes présents dans l'huile. Cela améliore la qualité du produit fini et augmente sa durée de conservation d'avantage.

## 4. Composition des composés à enlever dans l'étape de décoloration

### 4.1. Produits d'oxydation

L'oxydation enzymatique des graisses et des huiles mènent principalement aux hydroperoxydes. Celles-ci se transforment pendant le traitement pour former divers produits secondaires d'oxydation tels que les hydroxydes, les cétoniques, et les époxydes.

D'une façon générale les produits d'oxydation sont des composés polaires, qui peuvent facilement être enlevés par l'adsorption avec la terre décolorante ou par d'autres adsorbants. La terre décolorante activée également peut enlever certains produits tels que des produits d'oxydation les peroxydes hydrauliques et les époxydes; car ces produits de décomposition sont principalement les aldéhydes et les cétones volatils [31].

### 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 palmier est très riche en caroténoïde qui se compose de  $\alpha$ -,  $\beta$ - et de  $\gamma$ -carotène et le lycopène, l'huile de palmier contient aussi une petite quantité de lutéine. Les caroténoïdes en huile de soja, de colza, de maïs et d'arachide comportent principalement des xanthophylles, et aussi des petites quantités de chlorophylles trouvées dans presque chaque type d'huile [32].

### 4.3. Phospholipides et glycolipides

Les huiles de Soja, de Colza, de Tournesol, d'Arachide et de coton sont connues pour leur teneur élevée en phospholipides. L'huile de palme et de noix de coco ne contiennent pas de phospholipides, mais contiennent différentes quantités de glycolipides.

En règle générale les phospholipides et les glycolipides sont principalement éliminés par la démucilagination de l'huile brute. Les phospholipides et les glycolipides restants dans l'huile seront hydratés et hydrolysés pendant la neutralisation avec de l'eau douce, et séparés avec la phase de l'eau. Les phospholipides et glycolipides encore restants dans l'huile après que la démucilagination et la neutralisation seront enlevés dans l'étape de décoloration [33].



#### 4.4. Traces de métal

L'hydrolyse partielle des phospholipides pendant la neutralisation d'alcalines à pour conséquence la formation des savons de calcium et de magnésium dans l'huile neutralisée. Quoique le fer et le cuivre soient naturellement présents dans la graine, ils peuvent également entrer dans l'huile à partir des équipements en fer et en cuivre utilisés pendant traitement sous pression. Le plomb et le cadmium sont également des contaminants fréquents d'huiles végétales brutes. Les graisses durcies contiennent de petites traces de nickel car il est employé comme un catalyseur pour l'hydrogénation des graisses.

Ces traces en métal doivent être enlevées de l'huile avant la désodorisation pour garantir une bonne stabilité des produits finis [34].

#### 4.5. Savons

Les savons de sodium formés pendant la neutralisation d'alcalines d'huiles et des graisses sont enlevés avec de l'eau. Néanmoins, une huile neutralisée est rarement complètement débarrassée des savons. Les savons de calcium et de magnésium, contrairement aux savons de sodium, sont moins solubles dans l'eau. Ils peuvent mener à des produits de décomposition indésirables comme les cétones à longue chaîne ou cycliques s'ils restent dans l'huile. Donc, ces composés doivent être enlevés avec la terre décolorante.

#### 4.6. Contaminants

##### 4.6.1-Pesticides

Des usines de graine oléagineuse sont protégées avec une gamme des pesticides comme (les pesticides, à base d'organophosphoré et contenant de l'azote).

Le phosphore et l'azote contenu dans des pesticides sont biodégradables, pourtant, ils sont pris par les usines et apparaissent dans l'huile plus tard. Contrairement au chlore, au phosphore et à l'azote contenu dans les pesticides, sont hydrolysés pendant le raffinage et enlevés par absorption [35].

##### 4.6.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) sont présents dans l'huile minérale. Se sont généralement des constituants de fumées formés 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.

## 5. Décoloration au laboratoire

La décoloration au laboratoire est une possibilité très avantageuse surtout de point de vu coût pour déterminer l'exactitude de dosage de la terre décolorante et, la nécessité de l'utilisation du charbon actif pour avoir les paramètres désirés de l'huile décolorée.

Des essais de décoloration au laboratoire sont recommandés pour déterminer les paramètres appropriés pour des huiles de qualité inconnue. Cette évaluation est exécutée dans un flacon à fond arrondi équipé d'un agitateur, d'un thermomètre de contact, et d'une valve à trois voies. La température désirée est commandée par l'intermédiaire du thermomètre de contact. La valve trois est utilisée pour appliquer ou casser le vide avec le nitrogène.

Après que l'huile soit décolorée, la terre décolorante est séparée par filtration et la couleur comme d'autres paramètres du filtrat sont mesurés. Cette méthode permet au laboratoire de simuler les conditions de décoloration.

## 6. Contrôle de qualité de la décoloration

### 6.1. Qualité de l'huile à décolorer

Les huiles, qui doivent être décoloré, montrent 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'acides gras libres, de savons, de phospholipides et de la teneur en eau sont contrôlés; il existe des limites supérieures pour chaque paramètre. Les valeurs recommandées sont les suivantes :

	Raffinage physique	Raffinage d'alcali
Savon	50 mg/kg	50 mg/kg
Phospholipides	20 mg/kg	5 mg/kg

---

Acides gras libres	0,05 %
Eau	0,10 %

Ces paramètres sont importants pour l'huile à décolorer; les grandes quantités de savon ou bien de phospholipides bloquent les centres actifs de la terre décolorante réduisant ainsi le pouvoir d'adsorption des autres impuretés. Il devient donc nécessaire d'utiliser un pourcentage élevé de terre décolorante pour éviter une coloration foncée du produit final.

Une teneur élevée en eau influe sur la vitesse de décoloration et cause l'hydrolyse des triglycérides.

## 6.2. Qualité de l'huile décolorée et contrôle du processus de cycle de décoloration

### - Les oxydants

Le degré d'oxydation des graisses et des huiles est mesuré par la teneur en peroxyde (PV) et par la valeur anisidine (AnV) [36].

- Teneur en peroxyde

Le PV est la quantité de l'oxygène qui a réagi avec l'huile ou les graisses (rapportant particulièrement des hydroperoxydes). Le PV indique la quantité de l'oxygène en mmol par kilogramme d'huile ou graisse qui oxyde l'iodure de potassium.

- Valeur anisidine

L'AnV est la mesure des produits secondaires d'oxydation qui sont lentement formés des hydroperoxydes. La plupart des produits secondaires caractéristiques d'oxydation  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -aldéhydes insaturés.

### - L'absorbance

Pendant la décoloration des graisses et des huiles, les différentes réactions d'absorption ayant lieu peuvent être prouvées par les spectres UV Visible.

Les hydro peroxydes montrent une absorption maximum entre 232-233 nm; la décomposition et l'isomérisation des hydro peroxydes mènent à la formation de tiennes conjuguées ayant une absorption maximale de 270 nm.

### **- Les couleurs**

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, de la couleur de Gardner etc. Mais, la meilleure méthode est l'utilisation d'un calorimètre de type Lovibond. Il est composé d'une échelle additive en verre dans les différentes d'intensités de couleurs sont marqué. Il y a la version manuelle aussi bien que l'automatique (Livibond Tintometer). Cependant, la couleur mesurée peut changer avec le type de Tintomètre utilisé, les résultats ne sont donc pas nécessairement comparables.

### **- Les Chlorophylles**

Beaucoup d'huiles végétales brutes sont foncées et montrent une teinte verte. Cette teinte est due à la présence des caroténoïdes et des corps de couleur de chlorophylles. Ces composés doivent être enlevés pendant le traitement.

Dans le raffinage, la quantité de corps de couleur est réduite seulement légèrement (excepté le gossypol). Cependant, ils sont enlevés presque totalement pendant la décoloration avec la terre décolorante de haute activité. La réduction de chlorophylle à un niveau de 50  $\mu$  / kg est suggérée, car des niveaux plus élevés influencent négativement sur la stabilité oxydante, les propriétés organoleptiques et la durée de conservation.

La détermination de la chlorophylle dans l'huile de raffinage est la plupart du temps fait par spectroscopie, car ces composés ont des limites d'absorption caractéristiques dans la gamme rouge de la lumière visible. La chlorophylle A à un maximum d'absorption à 660nm et la chlorophylle B à 642.5 nm.

### **- Les métaux**

Les traces des métaux doivent être enlevées très soigneusement parce qu'elles influent négativement sur la qualité d'huile. Le dosage de métal dans les graisses et les huiles est d'habitude faite par l'absorption atomique. Cette technique permette la détermination des traces de métaux dans la sensibilité est de  $\mu$ g/kg

Pour éviter une influence négative d'oxydation sur des graisses et des huiles, il est recommandé que le contenu en fer soient réduit ( $< 0,1$  mg/kg) et en cuivre ( $< 0,1$  mg/kg), et le contenu en nickel à 0,05 mg/kg.

**- Le Phosphore**

Pendant la décoloration les phosphatides restants et qui ne sont pas éliminés dans les étapes de traitement sont réduits à  $< 5$  mg/kg. La vérification de l'efficacité de la décoloration en ce qui concerne l'élimination des phosphatides est faite indirectement par l'analyse du contenu de phosphore dans l'huile ou dans les graisses.

**- Contenu de savon**

De petites proportions de savon jusqu'à un maximum de 50 mg/kg sont enlevées par la terre décolorante ou converties en sel correspondant d'acide gras et de sodium par l'addition habituelle de l'acide phosphorique ou citrique. Le contenu de savon après la décoloration est habituellement  $< 1$ mg/kg.



***PARTIE  
PRATIQUE***

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Ainsi que les matériels et les produits utilisés.

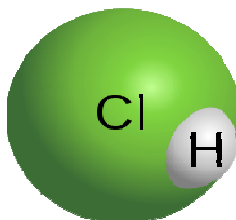
### **1. Matériels et produits utilisés**

#### **1.1. Acide chlorhydrique**

L'acide chlorhydrique, connu également dans l'histoire sous le nom d'**acide muriatique**, qui est un acide inorganique très fort, utilisé dans un grand nombre de procédés industriels. La qualité du produit utilisé dépend généralement de l'application envisagée. Cet acide sert à la fabrication d'engrais, de chlorures et de sels métalliques divers. De plus, on l'utilise pour le décapage et le détartrage des métaux.

#### **Propriétés :**

L'acide chlorhydrique pur est un liquide, incolore avec une odeur piquante. La formule brute de l'acide HCl et  $(\text{H}_3\text{O}^+) + (\text{Cl}^-)$  (dissout).



**Figure 4** : Modèle moléculaire du chlorure d'hydrogène.

- Masse moléculaire:  $M = 36,461 \pm 0,002 \text{ g/mol}$  ; Densité:  $d = 1,19$  liquide ; Température de fusion:  $T_f = 243 \text{ K}$  ; Température d'ébullition :  $T_v = 321 \text{ K}$  ; Solubilité:  $700 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  (eau).

#### **1.2. Huile de lin**

L'huile de lin est tirée des graines de lin cultivé. Elle est utilisée à la fois dans l'alimentation humaine et comme siccatif dans les arts et l'industrie.

La composition en acides gras des triglycérides de l'huile de lin est la suivante:

- Acide  $\alpha$ -linoléique: 45 - 70 %
- Acide de linoléique: 12 - 24 %
- Acide oléique: 10 - 21 % Acide gras: 6 - 18 %

L'analyse nutritionnelle, pour 5 ml d'une huile de lin alimentaire typique est la suivante:

**Tableau 3** : Analyse nutritionnelle d'une huile de lin alimentaire

Énergie	Protéines	Lipides
42 Cal 176 kJ	0 g	4,7 g dont Acides gras saturés : 0,4 g monoinsaturés : 0,8 g polyinsaturés : 3,5 g linoléique : 0,6 g

### 1.3. Spectrophotomètre UV-VISIBLE

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet la mesure de l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée. L'absorbance est proportionnelle à la concentration des substances en solution si l'on se place à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe (arrête) les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance à doser. Sous l'effet des radiations ultraviolet (200-400 nm) ou le visible (400-800 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique.

#### Appareillage:

- Une source de lumière: lumière blanche (lumière poly chromatique) ou lumière UV
- Un monochromateur: formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser.
- Une cuve transparente dans laquelle on place la solution à étudier.
- Une cellule photoélectrique: restituant un courant proportionnel au nombre de photons reçus Sur des modèles récents, le détecteur unique est remplacé par une barrette, ou une barrette de diode (chaque cellule sensible reçoit une couleur fixe).
- Un détecteur électronique: Dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV- visible modèle analytikjena (SPECOD 210), mono faisceau à lecture digital avec une cellule en quartz de 1cm de trajet optique.



## 2. Description des expériences

### 2.1. Réalisation de l'activation acide de la bentonite

Le procédé d'activation consiste à soumettre la bentonite dans l'acide chlorhydrique dans un milieu aqueux à une température entre 90 - 120°C durant un certain temps.

Après décantation et lavage, trois à quatre fois généralement pour éliminer l'acide résiduaire, le produit est filtré, séché et broyé.

Les principaux paramètres qui influent le procédé d'activation et par conséquent influent le pouvoir décolorant de la bentonite activée :

- La quantité de l'acide utilisée: Cette quantité est exprimée en pourcentage d'acide par rapport au poids du produit activé.
- Le temps d'activation : des temps prolongés permettent un meilleur échange d'ion, donc une augmentation de pouvoir décolorant.
- La température: elle influe sur la capacité d'échange cationique, elle ne doit pas dépasser la température d'ébullition de la solution d'acide.

Dans le but d'optimiser les différents paramètres d'activation, nous avons effectué une série d'essais dans les quelles nous avons fait varier les paramètres selon un plan d'expérience complet à trois niveau ( $3^3$ ).

#### Méthode:

Tous les essais ont été réalisés en utilisant une boue de concentration de 200 g/l, cette boue est obtenue après délitage et dessablage de la bentonite naturelle.

L'opération est conduite selon les étapes suivantes:

- Mise en pulpe la bentonite selon un rapport liquide – solide déterminé (200 g/l),
- Dessablage de la boue obtenue par tamisage (tamis de 0,2 mm),
- Ajout de l'acide chlorhydrique dans selon un pourcentage massique,
- Fixer la température et laisser sous agitation pour un certain temps.

La quantité d'acide ajouter a été calculé par la relation suivante:

$$M_1 = \frac{5 * 200}{100} = 10.0g ; M_2 = \frac{7.5 * 200}{100} = 15.0g ; \text{ ou bien } M_3 = \frac{10 * 200}{100} = 20.0g$$

Après activation, la suspension est filtrée, lavée 3 fois, séchée, broyée et tamisée par un tamis de 200 microns.

## 2.2. Réalisation des décolorations

Pour réaliser les opérations de décoloration, on a utilisé une huile de lin comme huile de référence (parce que c'est une huile difficile à décolorer et présente les mêmes caractéristiques que les huiles végétales traitées au niveau des raffineries comme l'huile de colza).

On prend 100 g d'huile dans un bêcher, on chauffe sans agitation jusqu'à 80°C.

On ajoute un pourcentage de terre décolorante et on laisse sous agitation pendant 20 minutes. Après, on procède à la filtration pour récupérer l'huile décolorée.

Enfin, l'huile est analysée par un spectrophotomètre. On mesure les transmittances de l'huile en fonction de la longueur d'onde.

Toutes les opérations de décoloration sont effectuées avec un pourcentage égal à 1%.

### 2.2.1. Détermination du pouvoir décolorant (PDL)

La détermination du PDL se fait par comparaison de la performance de notre bentonite avec une terre décolorante de référence (Tonsil optimum).

Les mesures des transmittances à : 550nm, 580nm, 610nm et 640 nm ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible modèle analytikjena (SPECOD 210).

Le pouvoir décolorant est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Pouvoir décolorant} = \left[ \frac{T_{550}}{T'_{550}} + \frac{T_{580}}{T'_{580}} + \frac{T_{610}}{T'_{610}} + \frac{T_{640}}{T'_{640}} \right] \times 4$$

Avec, T : transmittance de l'huile décolorée par la terre à contrôler.

Et T' : transmittance de l'huile décolorée par la terre de référence.

## 3. Méthodes de caractérisations de la bentonite

Diverses techniques ont été utilisées pour l'analyse de la bentonite utilisée dans ce travail, notamment, la Diffraction des rayons X, l'analyse B.E.T, granulométrie, capacité d'échange cationique (CEC),....

### 1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique, les analyses par fluorescence des rayons X ont été effectuées grâce à un diffractogramme de marque PHILIPS PW 3710. L'analyse chimique consiste à identifier et quantifier les éléments présents dans les échantillons argileux. Cette méthode consiste à prélever une quantité précise de bentonite, l'échantillon est étuvé à 110°C pour éliminer l'eau contenue dans notre bentonite, puis elle est

chauffée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes dont les teneurs sont évalués en pourcentage massiques.

## 2. Mesures de la surface spécifique de la bentonite (analyse BET)

La détermination de la surface spécifique et des volumes micro poreux a été réalisée grâce à un appareil B.E.T de marque NOVA 1000 de l'université d'Oran.

## 3. Analyses physico-chimiques

### 1. Colloïdalité

La colloïdalité est déterminée par une mise en suspension de 4 g d'argile brute dans 100 ml d'eau, auxquels on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. On agite la suspension pendant quelque temps puis on la laisse au repos pendant 24 heures. La colloïdalité C de la bentonite est mesurée, en appliquant la formule suivante:

$$C = 100 - V$$

C : colloïdalité en %

V : volume du surnageant en ml

100 : volume d'eau versé en ml

### 2. Humidité

Peser  $10 \pm 0.01$ g de la terre décolorante puis sécher à l'étuve jusqu'à poids constant pendant 2 heures à une température de 105°C.

Peser l'échantillon séché.

Teneur en eau exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule suivante:

$$\text{Humidité (\% en poids)} = \frac{\text{Perte en poids}}{\text{Poids initial de l'échantillon}} \times 100$$

### 3. Densité

Peser un volume de 100 ml de terre décolorante grâce à un tube gradué de 100 ml.

La densité est exprimée par la formule suivante :

$$\text{Densité} = \frac{\text{Poids}}{\text{Volume}}$$

#### 4. Acidité (en HCl)

Peser exactement dans une fiole de 200 ml, 10g de terre décolorante et ajouter un peu d'eau distillée et mettre à l'ébullition pendant une minute.

Laisser refroidir puis compléter avec de l'eau jusqu'à 200 ml ensuite filtrer puis prélever une aliquote de 100 ml de filtrat et ajouter deux gouttes de méthylorange.

Titrer par la soude NaOH (0.1N). L'acidité A% est calculée à l'aide de l'expression suivante:

$$\text{Acidité (en HCl)} = V_{\text{NaOH}} \times 0.0728$$

#### 5. pH (10% suspension)

On mélange 10g de terre décolorante avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre. Les valeurs de pH sont mesurés à 0.02 unité près à l'aide d'un pH-mètre multi analyseur de type « ACCUMENT 831 » muni d'une électrode combinée.

#### 6. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC):

On mélange 2 gr d'argile avec 100ml d'une solution 0.045 N de chlorure de cobalt. Après 45 min d'agitation, la solution est filtrée et l'excès de sel de cobalt est dosé sur une longueur d'onde 470 nm par spectromètre UV- visible.

L'étalonnage est fait à partir une solution contenant 4.5 gr/l de chlorure de cobalt (on mesure l'absorbance  $B_0$ ). Soit B : l'absorbance après échange.

$$\text{C.E.C} = \text{Quantité fixée } .50\text{meg}/100\text{gr}$$

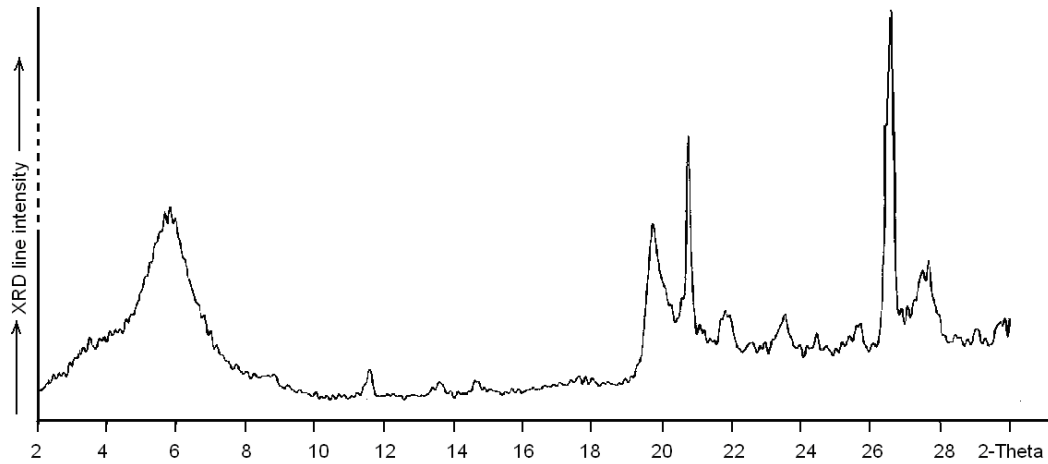
Avec : Quantité fixée = Quantité d'ion introduite - Quantité trouvée

$$\text{Quantité introduite} = (0.045 \cdot 100) / 1000 \text{ et } \text{Quantité trouvée} = (B / B_0) \cdot 4.5$$

#### 4. Résultats de la caractérisation de la bentonite

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X montre la présence de la montmorillonite (Mt) en grande proportion (85% poids).

La composition de la bentonite inclut également le quartz (10%), la cristobalite (4.0%) et la beidellite (moins de 1%).



**Fig. 5.** Spectres de DRX de la bentonite naturelle

Les principaux oxydes présents dans la composition chimique sont la silice (58%), l'aluminium (20%) et la magnésie (4%). Une composition chimique plus complète est donnée dans le tableau 4.

**Tableau 4.** Compositions chimiques de la bentonite naturelle

Eléments chimiques (% poids)	Avant activation
SiO <sub>2</sub>	57.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.67
MgO	3.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.10
Na <sub>2</sub> O	1.50
K <sub>2</sub> O	1.26
CaO	1.60
MnO	0.04
TiO <sub>2</sub>	0.13
Perte au feu à 500 °C	12.2

Ici on doit signaler qu'une partie du minerai d'argile devrait contenir des phases denses, avec des surfaces spécifiques très basses, exemple du quartz et de la cristobalite. On s'attend à ce que ces phases montrent une contribution moins significative dans la capacité de décoloration.

Quelques propriétés physico-chimiques de la bentonite sont montrées dans le tableau 5.

**Tableau 5.** Quelques paramètres physico-chimiques de la bentonite

Paramètres	Avant activation
Espace réticulaire $d_{001}$ (Å)	15.28
Humidité (%)	18
Capacité d'échange cationique (meq/100g)	67.5
Acidité (en HCl)	0
pH	8.20
Densité apparente (g/L)	-
Surface spécifique ( $m^2/g$ )	52.6
Volume microporeux	-
Granulométrie ( $\mu m$ )	<150 $\mu m$ (100%) <80 $\mu m$ (95%) <53 $\mu m$ (90%)



*RESULTATS*  
*ET*  
*DISCUSSIONS*

## **Partie 1. Activation de la Bentonite**

### **1. Introduction**

Dans le procédé de raffinage des huiles végétales, des adsorbants sont utilisés pour enlever les produits indésirables comme les phospholipides, les traces de savons, les carotènes, les chlorophylles, les trace de métaux et d'autres composants formés pendant le processus de raffinage [14, 15]. La terre décolorante est l'adsorbant le plus adapté pour la purification et l'amélioration de la qualité des huiles [16, 17].

Les termes, terre décolorante ou terre activée, sont utilisés pour désigner des argiles qui, dans leur état naturel ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles.

Une bentonite activée dotée d'une grande 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 la bentonite utilisée et de l'huile à décolorée ; c'est la cause pour la quelle les investigations actuelles ont été entreprises.

L'activation de la bentonite peut être influencée par de nombreux facteurs, et des approches paramétriques conventionnelles sont souvent nécessaires. Ces approches exigent beaucoup d'expériences, et fournissent des résultats qui tiennent compte seulement des différents effets individuels des paramètres.

Des méthodes plus efficaces utilisent des conceptions factorielles et fournissent des modèles mathématiques adéquats, seulement par un nombre réduit d'expériences. En effet, beaucoup de travaux ont été déjà réalisés en utilisant une telle procédure [18-23].

Des études semblables sur la base de la conception factorielle ont déjà prouvé qu'une telle méthode de modélisation est efficace et tout à fait précise pour optimiser non seulement les performances de l'argile dans diverses applications, mais également dans d'autres processus [24-27].

De nos jours, les utilisations des conceptions factorielles ont prouvé leurs utilités, et elles sont largement répandues dans la planification statistique des expériences pour obtenir des modèles linéaires empiriques reliant la réponse de processus aux différents facteurs.

A cet effet, des tentatives ont été faites pour optimiser les paramètres de l'activation acide d'une bentonite algérienne en utilisant une conception factorielle  $3^3$  (modèle linéaire complet avec interaction à 3 niveaux), et cela dans le but d'améliorer l'efficacité de la bentonite, exprimée en terme de pouvoir décolorant dans le traitement d'une huile de Lin.



Alors, les effets de trois principaux paramètres ont été étudiés, à savoir les effets de la concentration en acide, du temps de contact et de la température sur l'activation de la bentonite.

Le pouvoir décolorant de la bentonite est considéré comme fonction de réponse, et sera modélisé par simulation et optimisation. Les modèles résultants décrivent entièrement non seulement les effets individuels de chaque paramètre mais décrivent également les effets combinés des interactions entre deux paramètres ou plus.

## 2. Réalisation de l'activation acide de la bentonite

Le procédé d'activation acide consiste à mettre la bentonite dans l'acide chlorhydrique dans un milieu aqueux à une température entre 60–100°C durant un certain temps. Après plusieurs lavages pour éliminer l'acide résiduaire, le produit est filtré, séché puis broyé.

Les principaux paramètres qui influent sur le procédé d'activation et par conséquent déterminent le pouvoir décolorant de la bentonite activée sont généralement :

- 1- La quantité de l'acide utilisée: cette quantité est exprimée en pourcentage d'acide.
- 2- Le temps d'activation : des temps prolongés permettent un meilleur échange d'ion, donc une augmentation de pouvoir décolorant.
- 3- La température: elle influe sur la capacité d'échange cationique, elle ne doit pas dépasser la température d'ébullition de la solution d'acide.

Dans le but d'optimiser les différents paramètres d'activation, nous avons effectué une série d'essais dans lesquelles nous avons fait varier les paramètres selon un plan d'expérience complet à trois niveaux ( $3^3$ ).

### Méthode d'activation :

Tous les essais ont été réalisés en utilisant une boue de concentration de 200 g/L, cette boue est obtenue après délitage et dessablage de la bentonite naturelle.

L'opération est conduite selon les étapes suivantes:

- Mise en pulpe de la bentonite selon un rapport liquide–solide déterminé (200 g/L),
- Dessablage de la boue obtenue par tamisage (tamis de 0,2 mm),
- Ajout de l'acide chlorhydrique,
- Laisser sous agitation pour un certain temps à une température fixe.

Après activation, la suspension est filtrée, lavée 3 fois, séchée, broyée et tamisée par un tamis de 200 microns.

### 3. Réalisation des décolorations

Une huile de Lin commerciale a été utilisée pour réaliser toutes les opérations de décoloration.

#### Mode opératoire de la décoloration :

On prend 100 g d'huile dans un bêcher, on chauffe sans agitation jusqu'à la température choisie. Ensuite, on ajoute un pourcentage de terre décolorante et on laisse sous agitation pendant un certains temps. Après, on procède par une filtration pour récupérer l'huile décolorée [28, 29].

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 un pourcentage égal à 1%.

### 4. Optimisation des paramètres d'activation acide des bentonites

#### 4.1. Conception des expériences

Des expériences préliminaires ont montré que l'activation acide des bentonites est influencée par plusieurs facteurs, mais seulement certains d'entre eux, à savoir la concentration acide, le temps de contact et la température peuvent être considérés comme étant les principaux paramètres qui régissent l'efficacité du procédé.

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle polynomial précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Les limites des domaines de variables doivent tenir compte des résultats des essais préliminaires.

Dans notre étude, une série de 27 expériences a été faite selon une conception factorielle  $3^3$ , en variant la concentration acide, % A ( $X_1$ ), le temps de contact, t ( $X_2$ ) et la température, T ( $X_3$ ) dans des gammes bien appropriées. Trois niveaux de variation pour chaque paramètre ont été considérés comme le montre le tableau 6.

**Tableau 6.** Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
Pourcentage d'acide (%)	$X_1$	5	7,5	10
Temps de contact (h)	$X_2$	4	6	8
Température (°C)	$X_3$	60	80	100

#### 4.2. Conception des expériences pour la décoloration de l'huile de Lin

Pour toutes les expériences, la concentration de la boue a été fixée à 200 g/L. Un plan factorielle  $3^3$  nécessite la réalisation de 27 expériences en faisant varier les trois variables principales : % d'acide ( $X_1$ ), le temps de contact ( $X_2$ ) et la température ( $X_3$ ). Les résultats des tests de décoloration ont été exprimés en termes de pouvoir décolorant (Tableau 7).

**Tableau 7.** Conception expérimentale et pouvoir décolorant de la bentonite activée

N°. d'expérience	Niveaux des facteurs			Fonction de réponse	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	(%) Pouvoir décolorant	
1	-1	-1	-1	84,60	
2			0	86,93	
3			1	88,93	
4		0	-1	-1	91,50
5				0	95,08
6				1	96,59
7		+1	-1	-1	94,94
8				0	97,46
9				1	97,48
10	0	-1	-1	89,52	
11			0	90,24	
12			1	91,59	
13		0	-1	-1	93,35
14				0	95,89
15				1	97,44
16		+1	-1	-1	94,18
17				0	98,44
18				1	99,06
19	+1	-1	-1	90,29	
20			0	91,58	
21			1	92,51	
22		0	-1	-1	94,00
23				0	98,82
24				1	99,39
25		+1	-1	-1	96,33
26				0	99,53
27				1	99,69
(28, 29, 30) <sup>a</sup>	0	0	0	95,18 ; 95,82 ; 96,67	

<sup>(a)</sup> Trois essais additionnels au point central (0, 0, 0) ont été réalisés pour le calcul du test student's, en utilisant le tableau des variances.

Les premières observations montrent que le pouvoir décolorant varie d'une manière significative avec les différents paramètres, il atteint des valeurs entre 84–100% dans certaines conditions d'expérimentation. D'après le tableau 7, il s'avère déjà que la valeur du

pouvoir décolorant la plus élevée (99,69%) a été obtenue dans les conditions élevés de concentration d'acide, temps de contact et température.

### 4.3. Calcul et amélioration du modèle

La modélisation du pouvoir décolorant est réalisée sur la base des 27 valeurs mesurées, en utilisant le modèle polynomial de Taylor du deuxième ordre [36, 37]. Les calculs du modèle sont réalisés sur la base des valeurs réduites (non dimensionnelles) des variables, chacune d'elles étant variée à trois niveaux. Le tableau 8 récapitule les valeurs des coefficients du modèle, censées décrire les différents effets individuels des paramètres, avec leurs interactions possibles.

**Tableau 8.** Les Coefficients du modèle et leurs effets correspondants sur le PDL

Variable	Modèle		Effet sur le pouvoir décolorant (PDL)
	Coefficient	Valeur	
$X_0 = 1$	$b_0$	98,15	PDL moyen de la bentonite activée
$X_1$	$b_1$	1,59	(+ ) Effet individuel favorable de $X_1$
$X_2$	$b_2$	3,94	(++++) Effet individuel très avantageux de $X_2$
$X_3$	$b_3$	1,88	(++) Effet individuel favorable de $X_3$
$X_1 X_2$	$b_{12}$	-0,68	(- -) Interaction binaire défavorable de $X_1$ avec $X_2$
$X_1 X_3$	$b_{13}$	-0,08	(-) Interaction défavorable très faible de $X_1$ avec $X_3$
$X_2 X_3$	$b_{23}$	0,18	(+) Interaction favorable très faible de $X_2$ avec $X_3$
$X_1^2$	$b_{11}$	-0,20	Maximum non prononcé avec $X_1$
$X_2^2$	$b_{22}$	-2,26	Maximum prononcé avec $X_2$
$X_3^2$	$b_{33}$	-0,91	Maximum non prononcé (léger et plat) avec $X_3$
$X_1 X_2 X_3$	$b_{123}$	0,36	Interaction ternaire faiblement favorable

(+) Effet favorable ou bien positif ; (-) Effet nuisible ou négatif

La fonction de réponse du modèle complet s'écrira donc, comme suit :

$$Y = 98,15 + 1,59X_1 + 3,94X_2 + 1,88X_3 - 0,68X_1X_2 - 0,08X_1X_3 + 0,18X_2X_3 - 0,20X_1^2 - 2,26X_2^2 - 0,91X_3^2 - 0,36X_1X_2X_3 \quad (1)$$

Les effets individuels ainsi que les effets des différentes interactions entre les paramètres seront discutés sur la base du signe et de la valeur absolue de chaque coefficient. Ces valeurs des coefficients donnent des informations sur l'implication et la force de l'effet correspondant ainsi que son influence sur le pouvoir décolorant (favorable ou nuisible).

Les premières observations (tableau 8) laissent déjà faire les constatations suivantes :

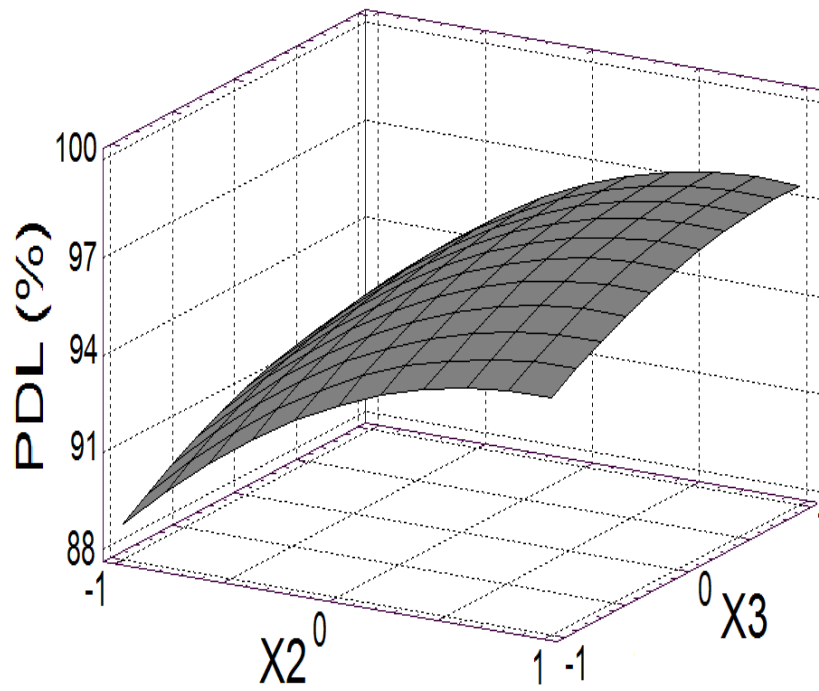
- i.** comme remarque générale, différents effets favorables des paramètres sont observés;
- ii.** l'effet du temps de contact est trois fois plus important par rapport à l'effet du deux autres paramètres (le température et la concentration d'acide);
- iii.** des faibles interactions entre les paramètres sont observés avec presque la même grandeur;
- iv.** à l'exception de l'interaction entre la concentration d'acide et le temps, toutes les autres interactions sont négligeables;
- v.** le maximum prononcé avec le temps et à un moindre degré celui prononcé avec la température d'activation caractériseront la surface de réponse et donneront les valeurs optimaux précis des paramètres;
- vi.** la faible convexité (presque négligeable) avec la concentration d'acide caractérise la surface de réponse;
- vii.** une synergie très faible est observée entre les trois paramètres.

Ces remarques sont en accord avec la forme de la surface de réponse, tracée trois fois en fixant successivement l'un des trois paramètres à la valeur centrale, selon les équations suivantes (tableau 9).

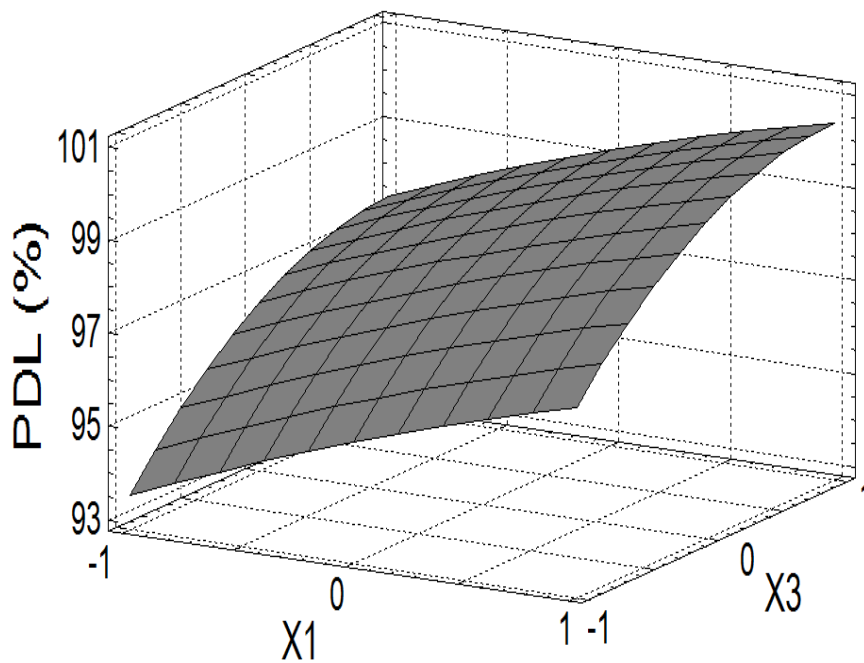
**Tableau 9.** Les Fonctions spécifiques pour une variable fixe

Variable codée, $X_i = 0$	Modèle Polynomial
$X_1 = 0$	$Y = 98,15 + 3,94X_2 + 1,88X_3 + 0,18X_2X_3 - 2,26X_2^2 - 0,91X_3^2$
$X_2 = 0$	$Y = 98,15 + 1,59X_1 + 1,88X_3 - 0,08X_1X_3 - 0,20X_1^2 - 0,91X_3^2$
$X_3 = 0$	$Y = 98,15 + 1,59X_1 + 3,94X_2 - 0,68X_1X_2 - 0,20X_1^2 - 2,26X_2^2$

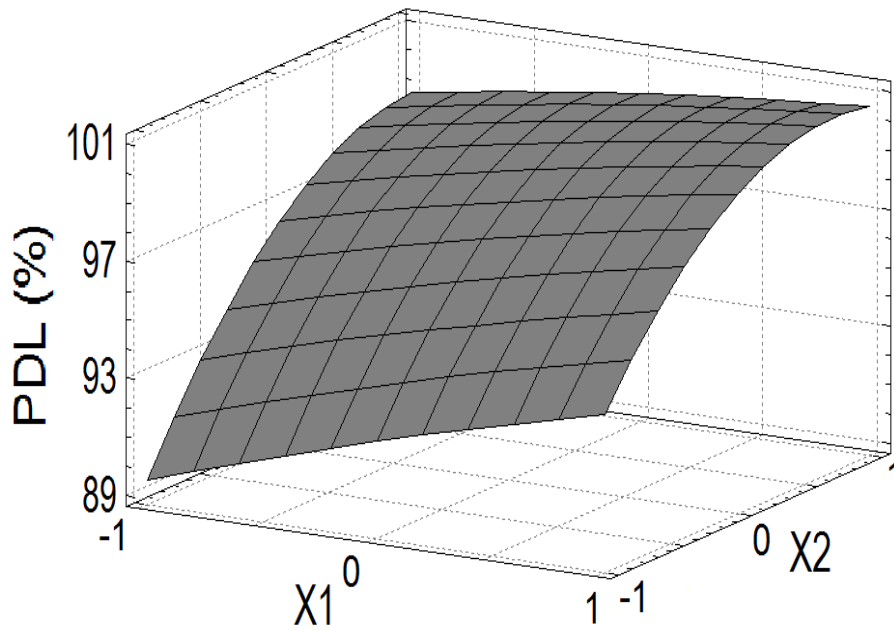
Les représentations 3-D résultantes de la fonction de réponse sont illustrées dans les figures 6, 7 et 8. La proximité autour de ces valeurs centrales est censée inclure l'optimum.



**Fig. 6.** Représentation (3D) du PDL de la bentonite pour  $X_1 = 0$   
 $X_2$ : temps d'activation;  $X_3$ : température



**Fig. 7.** Représentation (3D) du PDL de la bentonite pour  $X_2 = 0$   
 $X_1$ : pourcentage d'acide;  $X_3$ : température



**Fig. 8.** Représentation (3D) du PDL de la bentonite pour  $X_3 = 0$   
 $X_1$ : pourcentage d'acide;  $X_2$ : temps d'activation

Pour vérifier si notre modèle décrit parfaitement le processus étudié et pour s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats, il faut déterminer quels coefficients pourraient être négligés, cela par le calcul du test Student's [23, 32]. L'adéquation du modèle dépend de l'exactitude des différentes mesures. Les principales erreurs pendant les manipulations résultent des mesures de volume et de poids. Pour cela, trois expériences additionnelles au point central (0, 0, 0) sont exigées pour estimer l'erreur moyenne en valeur de chaque coefficient, sur la base d'un modèle de variance aléatoire. Les calculs effectués sont récapitulés dans le tableau 10.

**Tableau 10.** Essai d'adéquation du modèle

	Symbole / Equation	Valeur
Nombre de paramètre	P	3
Nombre de niveau	L	3
Nombre des expériences	N	27
N <sup>bre</sup> d'essais au point (0, 0, 0)	N	3
Modèle de variance	v	2
Réponses au point (0, 0, 0)	$y_{01}, y_{02}, y_{03}$	95,28 ; 95,56 ; 96,83
Valeur moy. au point (0, 0, 0)	$y_0 = \sum y_{oi} / 3$	95,89
La variance	$S^2 = \sum [y_{oi} - y_0]^2 / v$	0,5587
L'écart type	S	0,7474

Facteur de risque	A	0,05 (95%) *
Le facteur du test Student's	$t_{v,1-\alpha/2}$	4,3 **
Erreur moy. sur les coeffs.	$\Delta b_i = \pm t_{v,1-\alpha/2} \cdot S/N^{0.5}$	$\pm 0,6185$ à 95%
N <sup>bre</sup> des coefficients restants	R	7 ***
Réponse du modèle au point (0, 0, 0)	( $y_{000}$ )	98,15
Anomalie moyenne sur le rendement	$d = y_o - b_o$	2,2644
Erreur sur l'anomalie moyenne	$\Delta d = \pm t_{v,1-\alpha/2} \cdot S \cdot (1/N + 1/n)^{0.5}$	$\pm 1,9560$
Moyenne des 27 expériences	$Y_m = \Sigma y_i / 27$	94,27
Variance Résiduelle	$S_r^2 = \Sigma [y_i - y_m]^2 / (N-R)$	25,6973
Degré de freedom	$v_1$	3
Degré de freedom Résiduel	$v_2$	4
Test de Fisher's	$F = S_r^2 / S$	45,9948

\* le facteur de risque ( $\alpha = 0,05$ ) est choisi arbitrairement. Dans notre cas, un intervalle de confiance de 95% est considéré comme satisfaisant.

\*\* le test Student's est calculé à 2 degrés de freedom avec une confiance de 95% ( $t_{2; 0,975}$ ).

\*\*\* après élimination des coefficients moins significatifs.

Avec une confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), pour un modèle de variance égal à 2 et pour les trois expériences au point central : Le facteur du test Student's ( $t_{v,1-\alpha/2}$ ) est égal à (4,3).

Par conséquence, à un niveau de  $(1-\alpha)$ , l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés en utilisant les 27 expériences, serai  $\Delta b_i = \pm 0,6185$  à 95%. D'après le calcul du test Student's, il en résulte que  $|b_i| < |\Delta b_i|$  pour  $b_{13}$ ,  $b_{23}$ ,  $b_{11}$  et  $b_{123}$ . En conséquence ces coefficients doivent être enlevés du modèle mathématique parce que leurs effets sur la fonction de réponse sont non significatifs. Le nouveau modèle résultant serait comme suit :

$$Y = 98,15 + 1,59X_1 + 3,94X_2 + 1,88X_3 - 0,68X_1X_2 - 2,26X_2^2 - 0,91X_3^2 \tag{2}$$

La valeur  $d = 2,2644$  : présente l'anomalie entre la valeur du pouvoir décolorant moyen (98,5 %) et la réponse du modèle pour les trois expériences additionnelles au point centrale. Elle est plus petite que l'erreur sur l'anomalie moyenne  $\Delta d (\pm 1,9560)$ , cela indique que le modèle est valide dans le domaine des paramètres étudiés [23, 32].



#### 4.4. Optimisation des paramètres

A partir du modèle polynômial trouvé, le pouvoir décolorant le plus élevé a été obtenu avec une bentonite activée dans les conditions élevées (de % d'acide, de temps et de température).

La détermination des valeurs optimales des paramètres ne peut être réalisée, ni par la méthode graphique, ni par la dérivation du modèle polynômial.

Notre modèle ne décrit pas bien le processus étudié, les valeurs codées ( $X_1$  et  $X_2$ ) sont supérieures à 1, ce qui veut dire que notre modèle n'est pas parfaitement exacte.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 11.

**Tableau 11.** Valeurs optimales des paramètres

Paramètres	Variable codée	Valeurs adimensionnelles	Valeurs optimales réelles
Concentration d'acide	$X_1$	> 1	> 10 %
Temps d'activation	$X_2$	> 1	> 8 h
Température	$X_3$	1	100 °C

On remarque bien que les calculs d'optimisation ne donnent pas des valeurs dans les domaines choisis (concentration d'acide > 10% et temps de contact > 8 h), ce qui confirme en premier lieu que le choix des domaines de paramètres n'était pas judicieux et confirme aussi le manque dans l'exactitude du modèle développé pour décrire la corrélation entre les paramètres d'activation de la bentonite.

Malgré que les résultats obtenus montrent une valeur très importante du PDL égale à 99,69 % dans les conditions suivantes (concentration d'acide = 10%, temps de contact = 8h et température = 100°C). A notre avis, les résultats obtenus après modélisation ne sont pas très satisfaisants, et il est nécessaire de faire une conception factorielle additionnelle avec des paramètres d'activation plus centrés.

Exemple d'un plan d'expérience additionnel :

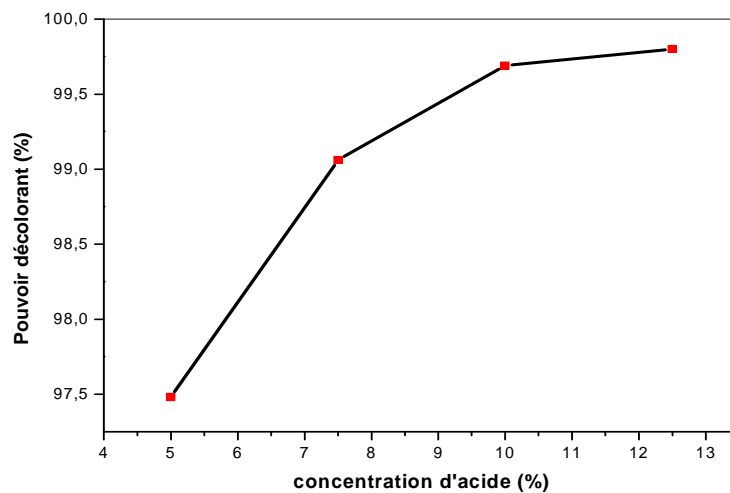
**Tableau 12.** Conception factorielle additionnelle proposée

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
Pourcentage d'acide (%)	$X_1$	10	15	20
Temps de contact (h)	$X_2$	8	10	12
Température (°C)	$X_3$	80	100	120

## 5. Etude des effets individuels

### 5.1. Effet de la concentration d'acide

Dans une autre étape de l'étude, on a effectué des expériences additionnelles afin de vérifier la validité, la reproductibilité et l'exactitude du modèle. Ainsi, le PDL de divers échantillons de bentonite activée à différentes concentrations d'acide a été calculé, et cela dans des conditions de temps de contact et de température fixes (figure 9).

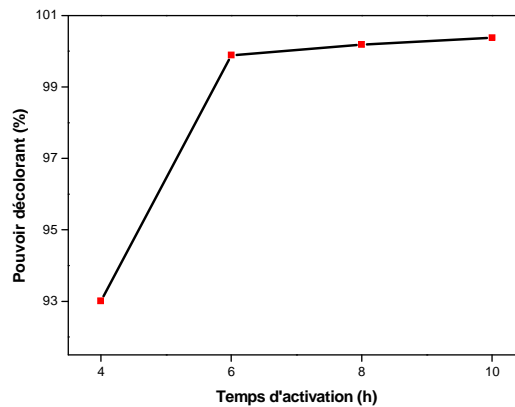


**Fig. 9.** Influence de la concentration acide sur le PDL de la bentonite  
Temps d'activation = 8 h; Température = 100°C

Comme prévu, on observe clairement une augmentation du PDL avec la concentration d'acide jusqu'à 100% (pour une concentration d'acide de 12,5%) ; Au delà de cette valeur on observe que le PDL continu a augmenté.

### 5.2. Influence du temps d'activation

De même que précédemment, l'effet du temps d'activation sur le PDL a été examiné dans des conditions de concentration acide et de température fixes. La meilleure valeur du PDL (100%) est obtenue après un temps d'activation égal à 10 heures, comme le montre la figure 10.

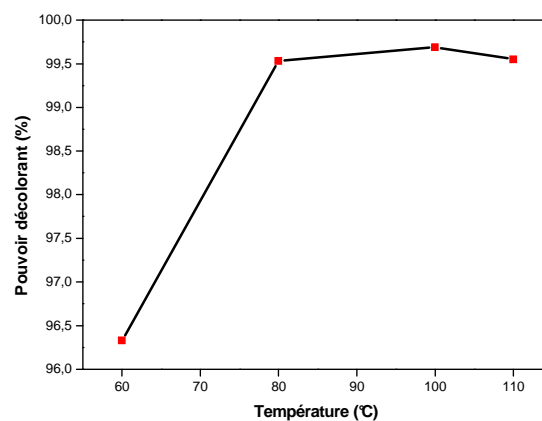


**Fig. 10.**Influence du temps d'activation sur le PDL de la bentonite  
Pourcentage d'acide= 10 %; Température = 100°C

Un temps d'activation prolongé augmente légèrement l'activité de la bentonite dans la décoloration, cela confirme de nouveau que l'effet de ce paramètre est plus faible que celui de la concentration d'acide.

### 5.3. Effet de la température

La variation du PDL en fonction de la température est montrée sur la figure 11. On observe une légère augmentation du pouvoir décolorant jusqu'à 100°C, au-delà de cette valeur une diminution est observée.



**Fig. 11.**Influence de la température sur le PDL de la bentonite  
Pourcentage d'acide = 10%; Temps d'activation = 8h

Comme prévu, une très faible convexité de la courbe a été obtenue, ce qui rend l'évaluation précise d'une valeur optimale de température très difficile. Le meilleur rendement est obtenu avec une température de 100°C, ce qui justifie le choix de cette valeur comme optimale.

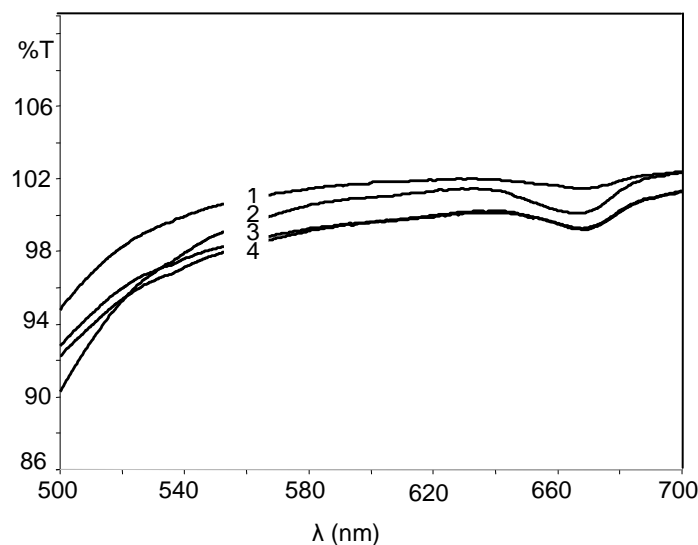
## **Partie 2. Etude de l'influence des conditions de décoloration**

### **1. Influence de la température de chauffage**

Des expériences préliminaires de décoloration ont été réalisées afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement pour le procédé de décoloration.

Pour évaluer la température de décoloration optimale, on mesure les transmittances de l'huile décolorée en fonction de la longueur d'onde, les résultats ont été montrés sur la figure 12.

Le pouvoir décolorant augmente peu avec la température qui ne doit pas dépasser 120°C (risque de dégradation de l'huile à cette température).



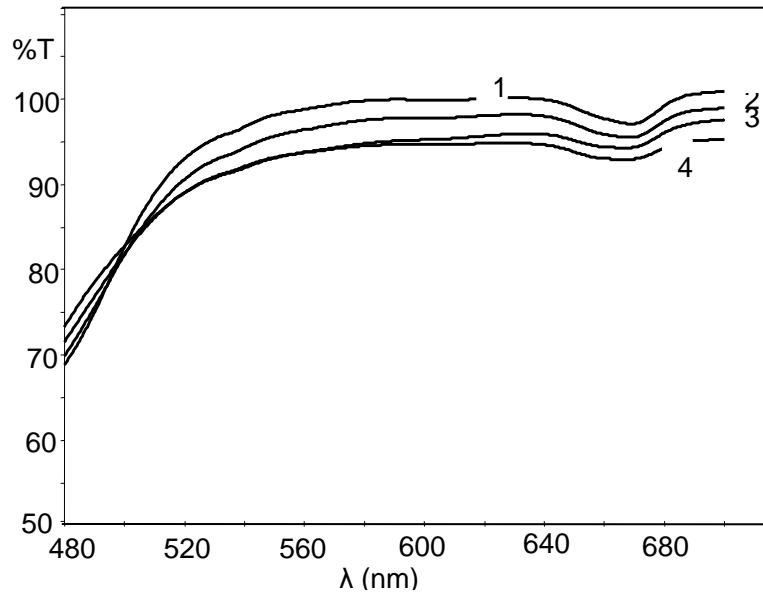
**Fig. 12.** Influence de T° de chauffage (1% de Tonsil Optimum)  
(1) 80°C; (2) 90°C; (3) 100°C; (4) 70°C

Le changement de température induit une légère modification dans la transmission spectrale de l'huile traitée, et les valeurs les plus élevées ont été obtenues pour une température de 80°C. C'est pourquoi on considère cette température comme optimale pour poursuivre nos investigations dans le traitement d'huile de Lin.

### **2. Influence du temps d'agitation sur la décoloration**

Des essais de décoloration ont été exécutés en utilisant la T.D de Maghnia à différents temps d'agitation.

Les transmittances d'huile traitée ont été mesurées dans la région 480-680 nm de longueur d'onde. La figure 13 prouve que les transmittances de l'huile augmentent avec le temps de décoloration. Par conséquent, le temps de décoloration optimum est de 20 minutes.



**Fig. 13** : Transmittance d'huile décolorée par la T.D de Maghnia.  
(1) 20 min; (2) 25 min; (3) 15 min; (4) 10 min

### 3. Comparaison de la bentonite activée avec différentes T.D Commerciales

Le but de cette partie est d'établir une comparaison entre quatre terres décolorantes commerciales et notre bentonite activée dans les conditions optimales.

Nous avons choisi le Tonsil EX 096 (Allemagne) qui est une terre commerciale activée par l'acide chlorhydrique, la terre décolorante de Maghnia (Algérie) et une terre décolorante de Turquie qui sont également des terres commerciales activées par l'acide sulfurique et une terre à foulon naturellement actives de l'Indonésie.

Les terres de l'Indonésie et de la Turquie, nous ont été fournies par l'entreprise de raffinage des huiles (CEVITAL Spa – quai du Port de Béjaia – Béjaia – ALGERIE).

#### 3.1. Mesures des pouvoirs décolorant des différentes T.D

Comme on le constate sur le tableau 13, le pouvoir décolorant augmente avec le pourcentage de la terre décolorante utilisée.

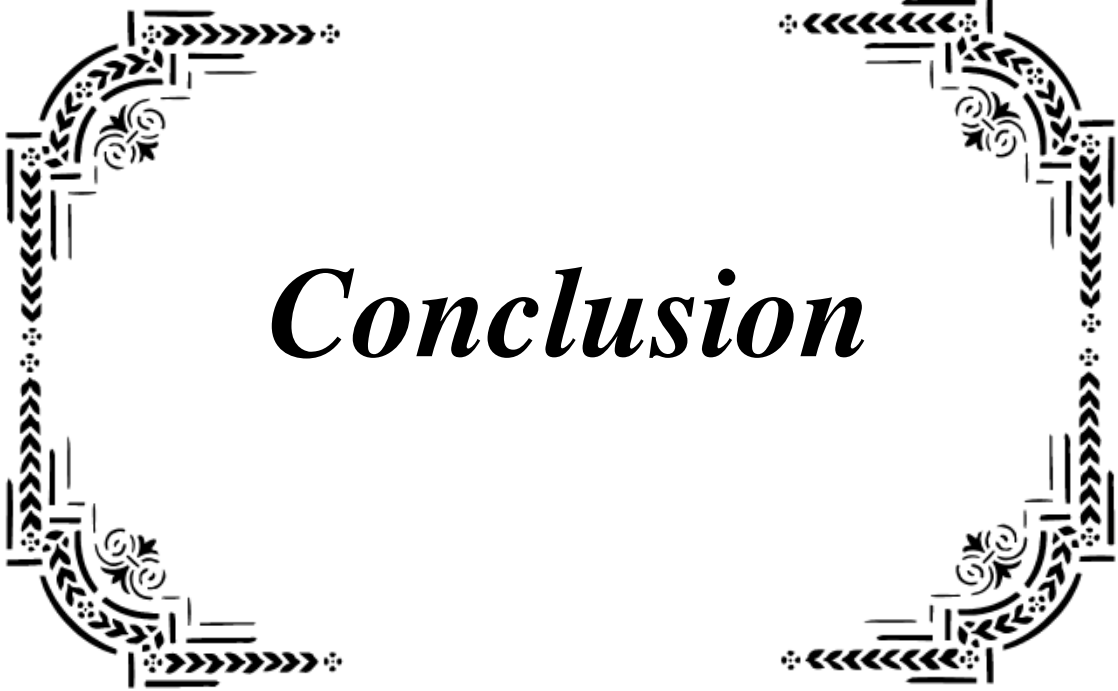
Avec le Tonsil EX096, le PDL augmente d'une façon considérable jusqu'à 1,2 %, au-delà de ce pourcentage l'augmentation est négligeable.

Pour la T.D de Maghnia l'augmentation est importante même après 1,2 %, le pouvoir décolorant se stabilise en vers 2 %.

Avec la terre de Turquie et de l'Indonésie, le PDL est peu important par rapport à celui des autres terres ; On peut donc dire que c'est deux terres ne sont pas efficace pour la décoloration de l'huile de Lin.

**Tableau 13.** Variation du pouvoir décolorant en fonction du % de T.D

	Pouvoir décolorant (P.D.L)				Bentonite activée
	Tonsil EX096	T.D «Maghnia»	T.D «Turquie»	T.D «Indonésie»	
<b>1%</b>	<b>99,74</b>	<b>100,82</b>	<b>93,29</b>	<b>94,87</b>	<b>99,69</b>



*Conclusion*

## Conclusion générale

L'optimisation du procédé de l'activation de la Bentonite de Maghnia par l'acide HCl a conduit à une terre décolorante très performante et efficace notamment pour une huile de Lin.

Un rapport solide/liquide égal à 200 g/L été considérée comme étant convenant dans cette étude. La détermination du pouvoir décolorant le plus élevé et le modèle de l'activation acide idéale ont été faites grâce une conception factorielle complète  $3^3$ . La réponse du modèle été le PDL pour une huile de lin.

Les résultats trouvés montrent clairement l'influence des trois paramètres sur le pouvoir décolorant de la bentonite. Une valeur très importante du PDL égale à 99,69 % a été obtenue dans les conditions suivantes (concentration d'acide = 10%, temps de contact = 8h et température = 100°C).

Le modèle polynomial développé dans cette étude ne décrit pas bien le processus étudié, les valeurs codées ( $X_1$  et  $X_2$ ) sont supérieures à 1, ce qui veut dire que notre modèle n'est pas parfaitement exacte et le choix des domaines de paramètres n'était pas judicieux. A notre avis, il est nécessaire de faire une conception factorielle additionnelle avec des paramètres d'activation plus centrés.

Des tests de décoloration d'une huile de lin ont montré que la décoloration obtenue avec notre bentonite activée au laboratoire est la meilleure par rapport aux autres terres décolorantes commerciales. Avec le Tonsil EX096, le PDL augmente d'une façon considérable jusqu'à 1,2 %, au-delà de ce pourcentage l'augmentation est négligeable. Pour la T.D de Maghnia l'augmentation est importante même après 1,2 %, le pouvoir décolorant se stabilise en vers 2 %.

Notre bentonite activée donne un pouvoir de 99.69% seulement avec 1% de terre.

Avec la terre de Turquie et de l'Indonésie, le PDL est peu important par rapport à celui des autres terres ; On peut donc dire que c'est deux terres ne sont pas efficace pour la décoloration de l'huile de Lin.



## Références bibliographique

- [1] Boukerroui A. Purification et caractérisation des bentonites de Maghnia, Thèse de doctorat université des sciences et de technologie Oran (2002).
- [2] Caillière «et coll., «Minéralogie des argiles.2. Structures et propriétés physicochimiques » Masson(1982).
- [3] Caillière et coll., «Minéralogie des argiles.1. Classification et nomenclature ». Masson (1982).
- [4] Brown C. Minéral Society Great Britan Monograph, Londres, 544, 1961.
- [5] Marshal C.E., Layer lattices and the base-exchange clays. *Z. Kristallogr.* 1935, 91, 433-449.
- [6] Hendricks S.B., Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *J. Geol.*, 1942, 50, 276-290.
- [7] Belbachir M., Bensaoula A., Composition and Method for Catalysis using bentonites, US Patent 2003/0069446A1 (2003).
- [8] Hofmann U., Endell K., Wild M D., Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite. *Z. Kristalloger .*, 1933, 86,340-348.
- [9] Jouenne C.A. Traité de céramiques et matériaux minéraux. 2éme Edition, Tome II, Masson, Paris, 1964.
- [10] J. MERING. Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. Institut National de recherche chimique appliquée 1983. France.
- [11] Kahr G., Madsen F.T., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption.*Appl. Clay. Sci.*, 1995, 9, 327-336.
- [12] Abdelouhab C. Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et Zn(II). Thèse de Magister, U.S.T.H.B, Alger, 1987.
- [13] ENOF. Etude de développement des argiles bentoniques de la région de Maghnia février 1994.
- [14] Boukerroui A., Ouali M.S., Edible oil bleaching with a bentonite activated by micro wave irradiation. *Annales Chimie–Science des Materiaux*, 27, 73–81 (2002).

- [15] Park E.Y., Mori M., Kinetic study of esterification of rapeseed oil contained in waste activated bleaching earth using *Candida rugosa* lipase in organic solvent system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 37, 95–100 (2005).
- [16] Lara A.V., Park E.Y., Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system. *Enzyme Microb. Technol.*, 34, 270–277 (2004).
- [17] Du D., Sato M., Mori M., Park E.Y., Repeated production of fatty acid methyl ester with activated bleaching earth in solvent-free system. *Process Biochemistry*, 41, 1849–1853 (2006).
- [18] Chegrouche S., Bensmaili A., Removal of Ga (III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. *Water Research*, 36, 2898–2904 (2002).
- [19] Gannouni A., Bellagi A., Bagane M., Préparation d'argile activée pour la décoloration de l'huile d'olive. *Annales Chimie–Science des Matériaux*, 24, 407–416 (1999).
- [20] Nistor D., Dron P.I., Surpateanu G.G., Siminiceanu I., Miron N.D., Azzouz A., Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84, 527–530 (2006).
- [21] Bodo R., Ahmanache K., Hausler R., Azzouz A., Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. *J. Environ. Eng. & Sci.*, 3, 529–536 (2004).
- [22] Azzouz A., Zvolinschi A., Rotar D., Elisei R., Optimization of whey separation process. *Science & Technologie, Constantine (ISSN-1111-5041)*, 19, 88–91 (2003).
- [23] Azzouz A., Concepte de modelare și elemente de strategie in design industrial. Editions Tehnica-Info. Chișinău, Moldova. ISBN (2001).

- [24] Pradymna K., Nail L.B.S., Das S.C., Aqueous SO<sub>2</sub> leaching studies on nishikhal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy*, 54, 217–228 (2000).
- [25] Şayan E., Bayramog lu, M., Statistical modeling and optimization of ultrasound assisted sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud. *Hydrometallurgy*, 71, 397–401 (2004).
- [26] Duckworth W.E., *Méthodes statistiques de la recherche technologique*. Dunod. Edition française, p. 37–100, Paris (1973).
- [27] Sado G., Sado M.C., *Les Plans d'expérience de l'expérimentation à l'assurance Qualité*. Nouvelle Edition. Afnor, p. 103, 134 et 238, Paris (2000).
- [28] *European Journal of Lipid Science and Technology* (Official Journal of the European Federation for the Science and technology of Lipids). Practice of Bleaching. Cooperative work of the German Society for Fat Science (DGF), 103 (8): 499–558 (2001).
- [29] *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society (AOCS)*, Official Method Cc 8b-52. Bleaching Test. Revised (1979).
- [30] Zhansheng W., Chun L., Xifang S., Xiaolin X., Bin D., Jin'e L., Hongsheng Z., Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang. *Chin. J. Chem. Eng.*, 14 (2), 253–258 (2006).
- [31] Gülşah K.E., Laçin O., Statistical modelling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite. *J. Food Eng.*, 75, 137–141 (2006).
- [32] Bergouzini J.C., Duby C., *Analyse et planification des expériences – les dispositifs en blocs*. Masson, Paris, France (1995).
- [33] Madejová J., Bednářníková E., Komadel P., Cícel B., in *Proc. 11<sup>th</sup> Conf. Chem. Miner. Petrol. Ceske Budějovica* (1990); J. Konta, Ed.; Charles University: Prague, p. 267 (1993).

[34] Onali M. et al., Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro-Mesoporous Material from a Bentonite. *Turk. J. Chem.*, 27, 683–693 (2003).

[35] Temuujin J. et al., Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*, 30, 251–255 (2004).

[36] Didi M.A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D., Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science*, (2008), doi:10.1016/j.clay.2008.03.014.