

Effet dû à l'activation acide de la bentonite sur l'adsorption de la chlorophylle et les carotènes

Majid HAYATI-ASHTIANI

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Kashan 873175-1167, Iran

* Correspondance, courriel : hayati@kashanu.ac.ir

Résumé

Une bentonite brute est activée par la solution d'acide sulfurique à ébullition à moments différents de chauffage et par la concentration initiale en acide. La condition optimale de la solution d'acide sulfurique pour activer bentonite est dotée d'un pouvoir d'adsorption de la chlorophylle et des carotènes vis-à-vis de l'huile alimentaire brute. Pour la modélisation, un plan orthogonal composite centré a été utilisé pour activer l'acide de cette bentonite. Il apparaît que la concentration est le facteur le plus important du processus d'attaque. Les valeurs optimales (durée de chauffage : 3,5 h, concentration en H₂SO₄: 15 g / 0,8 L) ont permis l'obtention d'un matériau efficace dans l'adsorption de la chlorophylle et les carotènes d'une huile alimentaire qu'une bentonite activée (terre décolorante) de l'argile importée. Les pourcentages de l'adsorption de la chlorophylle calculés pour les bentonites brute, activée et importée sont respectivement 69,2 %; 99,4 % et 99,5 %.

Mots-clés : *adsorption, aluminosilicaté, argiles, bentonite, nanocristalline.*

Abstract

Effect of acidic activation of bentonite in adsorption of the chlorophyll and carotenes

A natural bentonite is activated by acid sulfuric solutions with reflux at different heating periods and initial acid concentrations. The optimum condition of acid sulfuric solution for acid activation of bentonite is provided through the power of the adsorption of chlorophyll and carotenes for degummed crude edible oil. For modeling, the central composite design method is useful in acid activation of this bentonite. It appears that the time of reaction is the most important factor in the process of acid attack. Optimal values (heating duration : 3,5 h, concentration of H₂SO₄: 15 %) permit obtaining an effective material in adsorption of chlorophyll and carotenes of degummed edible oil that are found in a commercial clay (bleaching clay). Percentages of adsorption of chlorophyll calculated for natural, activated and importing bentonites are 69,2 %; 99,4 % and 99,5 %, respectively.

Keywords : *adsorption, aluminosilicate, bentonite, clays, nanostructure.*

1. Introduction

La bentonite est une argile constituée de montmorillonite formée par le vieillissement de cendres volcaniques. Ce minéral argileux est un "phyllosilicaté" 2 : 1 (TOT) appartenant à la famille des smectites [1, 2]. Au point

de vue structural, les feuillets de la montmorillonite "tiennent" entre eux d'une manière assez lâche grâce aux cations inter foliaire hydrates. Au point de vue morphologique, la taille des cristallites de la montmorillonite est inférieure au nano (*Figure 1*) [3].

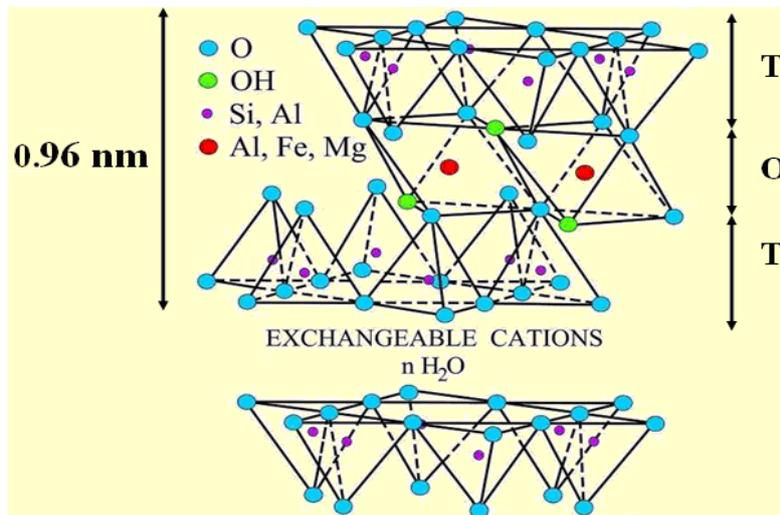


Figure 1 : Schématique représentation de la montmorillonite (nanocristalline aluminosilicate)

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite en lui faisant subir un traitement chimique [4, 5]. Dans une activation chimique, on utilise en général l'acide sulfurique [6 - 8]. L'activation chimique se fait par des acides forts, l'acide sulfurique, de ce fait que la cinétique du processus est relativement rapide. Les facteurs sélectionnés pour l'activation acide sont différents comme la type et la concentration de l'acide, le temps de l'opération d'activation, etc. [9]. La bentonite est utilisée de plusieurs façons en purification et stabilisation des huiles végétales, catalyse, adsorption des impuretés dans l'eau utilisée, pelletisation des minerais, pélothérapie, etc. [10]. Il est connu [3, 11] que les huiles végétales renferment des colorants, tels que la chlorophylle et les carotènes et d'autres produits dont la formule contient un très grand nombre de doubles liaisons, tous ces derniers donnent aux huiles une jaunâtre, rougeâtre ou brune. L'élimination de ces pigments permet une protection des huiles contre une oxydation lente par l'oxygène de l'air, au niveau des doubles liaisons, ce qui permet leur conservation pendant une plus longue durée. L'objectif de cette étude est d'étudier des conditions opératoires permettant obtenir bentonite possédant un pouvoir adsorption maximale de la chlorophylle sur la bentonite brute et activée vis-à-vis les huiles végétales, par contre, la connaissance du mécanisme de adsorption, des impuretés transférés suite à la décoloration et les effets des impuretés sur la performance de l'adsorbant bentonitique. Notre intérêt a porté en premier lieu sur les caractérisations physico-chimique du nôtre matériel brute par différentes techniques (DRX et XRF), en deuxième lieu nous nous sommes intéressés à l'activation d'argile brute, différents paramètres ont été considérés pour la activation et le modèle a été testés. Pour représenter les données de sorption nous avons validé le modèle de modèle quadratique polynôme du second ordre avec interaction paramètres.

2. Matériel et méthodes

2-1. Matériaux utilisés

La bentonite est prélevée du gisement de "Chahr-e Babak", en province de Kerman, situé dans le sud-est de l'Iran. Elle a été caractérisée par Diffraction des Rayons X (DRX), en utilisant un générateur des rayons X Philips

type PW 1800, avec une anticathode de cuivre. L'analyse chimique de la bentonite brute est été effectuée par fluorescence X, en utilisant un Oxford ED-2000 avec Xpertease software. Dans un réacteur 50 g de bentonite brute ont été mis sous agitation modérée (400 rpm), dans 0,8 L de solution d'acide sulfurique (5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 et 30 g / 0,8 L solution) à 95°C pendant 0,5; 1; 2 et 3,5 h.

2-2. Méthodes

2-2-1. Adsorption la chlorophylle et carotènes

L'adsorption de chlorophylle est effectuée dans un rotatoire évaporateur (Heidolph) sous une 10 kPa vacuum et dans les conditions suivantes :

- Révolution per minute : 60 rpm ;
- Température du bain : 90 + / -1°C ;
- Temps d'adsorption de chlorophylle : 15 min.

Le pouvoir adsorption de la chlorophylle d'argile est déterminé avec un spectromètre du Beckman Modèle B par ***l'Équation (1)***:

$$C = \frac{A_{670} - (A_{630} + A_{710}) / 2}{0.0964 \times L} \tag{1}$$

où, La lettre C indique le colorant de chlorophylle, ppm ; A est absorbance en respectif longueurs d'ondes, nm ; L est cuvette longueur, cm.

Colorimètre visuel Lovibond (Tintometer, Model F) calibrés dans lequel chacune des couleurs de base rouge et jaune est appropriât pour détermination des carotènes.

2-2-2. Méthode de modélisation

Des essais préliminaires nous ont montre que la bentonite brute n'a pas bon pouvoir adsorption de la chlorophylle et carotènes vis-à-vis des huiles végétales d'où l'idée d'une activation acide. L'activation acide de la bentonite brute est un processus chimique complexe comportant un nombre important de paramètres pouvant influencer sur le résultat recherche (adsorption de la chlorophylle et carotènes). Les facteurs sélectionnes pour l'activation acide dans le présent travail sont le temps de l'opération d'activation (t en h) et de la concentration la sulfurique acide (C en g / 0,8 L). La L'examen de la littérature en Introduction partie indique que nous a permis de choisir les domaines de variation des paramètres d'attaque regroupe dans le ***Tableau 1***.

Tableau 1 : *Choix des domaines de variation des paramètres : (Z₁ = t et Z₂ = C).*

Paramètre	Z ₁ (h)	Z ₂ (g / 0,8 L)
Z _i ^{min} : valeur minimale	0,5	5
Z _i ^{max} : valeur maximale	3,5	25
Z _i ⁰ : valeur au centre	2	15

Dans le présent travail, on cherche à minimiser le coût de l'activation acide de la bentonite, qui continue à être subordonnée à des produits importés. Pour cela nous à paru inutile de procéder par la méthode classique qui nécessite un grand nombre d'expérience, en faisant varier les paramètres d'attaque un per un en

maintenant fixes les autres. Nous avons en revanche, préféré l'adoption de la méthode de planification des expériences suivant un "CCD" (Central Composite Design) plan des expériences du type orthogonal. Dans ce cas, le nombre d'essais à effectuer est :

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (2)$$

K est le nombre des paramètres indépendants, égal à 2 dans le cas présent, et n_0 celui des expériences réalisée dans les conditions du centre du plan dans l'Équation (2). Les conditions opératoires, en variables réelles, de la totalité des expériences sont rassemblées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Plan d'expériences

N°	Z ₁ (h)	Z ₂ (g / 0,8L)
1	1	10
2	1	20
3	3	10
4	3	20
5 ^a	0,5	15
6	3,5	15
7	2	5
8	2	25
9	2	15
10 ^a	0,5	15
11 ^b	1	15
12 ^b	3	5

Pour trouver la variation de l'adsorption de la chlorophylle avec les différents de l'activation, nous avons opté pour un modèle statistique représenté par un polynôme du second ordre (équation 3) et ce dans le but de faire apparaître les effets linéaires, d'interaction et quadratique, de chacun des deux paramètres opératoires sélectionnés.

$$y = A_0 + A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_1x_2 + A_4x_1^2 + A_5x_2^2 \quad (3)$$

En vertu de l'orthogonalité de la matrice de planification, les coefficients de régression sont tout déterminés indépendamment l'un de l'autre suivant la fonction "regstats" en MATLAB. On estime la signification des coefficients de l'Équation de régression (Équation 3) par le test t de Student ("tstat" variable en MATLAB). La validité de l'Équation est vérifiée par le test de Fischer en calculant rapport des variances F ("fstat" variable en MATLAB) :

$$F = \frac{S_{\text{res}}^2}{S_{\text{rep}}^2} \quad (4)$$

où, S_{res}^2 est la variance résiduelle et S_{rep}^2 est la variance de reproductibilité dans l'Équation (4) [12 - 16].

3. Résultats et discussion

L'analyse chimique de la bentonite brute est été effectuée par fluorescence X. L'analyse chimique qui a pour but de déterminer la teneur en SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, etc. dans la bentonite a donné les résultats suivants (**Tableau 3**). Le rapport SiO₂ / (Al₂O₃ + MgO + Fe₂O₃) proche de 2,4 indique que cet argile est un phyllosilicate de type 2 : 1 (TOT) [17]. La **Formule** structurale de l'échantillon (**Équation 5**) est [18] :



Tableau 3 : Composition chimique (g / 0,8 L) du matériel

constituant	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	TFeO ^a	P.F. ^b
Agrile Brute	3,19	1,22	52,53	13,66	7,02	0,91	0,05	0,23	1,19	20,18

^aTFeO = FeO + Fe₂O₃

^bP.F.: Perte au feu

L'analyse chimique ne peut à elle seule suffir pour la caractérisation minéralogique du matériau. La Diffraction des Rayons X (DRX) sur la bentonite révèle que la bentonite brute dans ce travail est composée de montmorillonite, de cristobalite, de quartz, de dolomite et d'halite

Tableau 4 : Résultats adsorptions de la chlorophylle

N° d'essai	mg/kg (ppm)	C = $\frac{A_{670} - (A_{630} + A_{710})/2}{0.0964 \times L}$
1		0,006
2		0,0039
3		0,0104
4		0,013
5 ^a		0,0026
6		0,0103
7		0,0091
8		0,0117
9		0,0065
10 ^a		0,0021
11 ^b		0,0030
12 ^b		0,0117

Des essais préliminaires de modélisation résultats du **Tableau 4** ont montré que le modèle linéaire n'est pas adéquat. En conséquence, nous avons adopté le modèle quadratique avec interaction dont l'**Équation (6)** de régression trouvée après le test t de Student est :

$$y = 1.446 \times 10^{-2} - 2.161 \times 10^{-4} x_1 - 1.445 \times 10^{-3} x_2 - 2.35 \times 10^{-4} x_1 x_2 - 9.046 \times 10^{-5} x_1^2 + 3.567 \times 10^{-5} x_2^2 \tag{6}$$

SSE : 3,726 × 10⁻⁶

R-carré : 0,9638

RSME : 1,114 × 10⁻³

où, y est la valeur de la réponse ou chlorophylle resté (ppm) (valeur de réponse prédite); x_1 est la variable de temps (h); x_2 est la variable de concentration (g / 0,8 L); SSE est Somme du Squares à cause d'Erreur; R -carré (ou R^2) est square de la corrélation entre de la réponse et prévu réponse; RMSE est "racine de l'erreur quadratique moyenne".

Le 3-D graph dans la **Figure 2** présent de la relation entre différents paramètres du x_1 , x_2 et y .

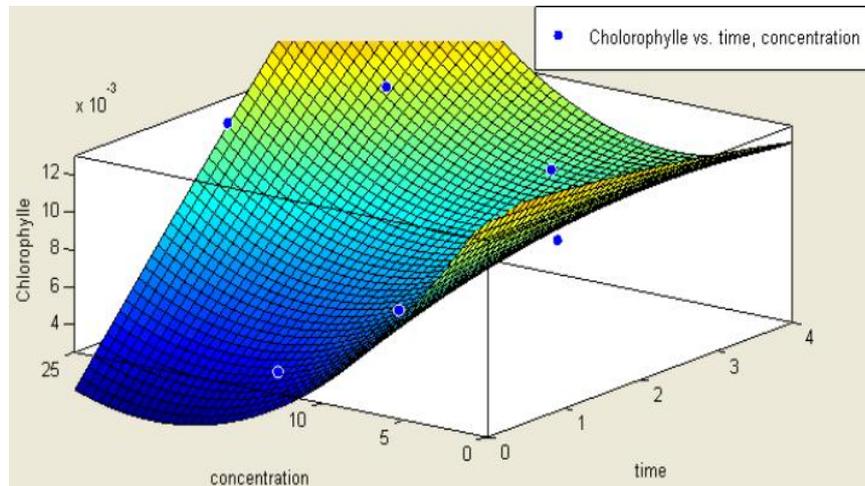


Figure 2 : Représentation graphique de la relation entre différents paramètres, x_1 , x_2 et y

La validité de **l'Équation (6)** est vérifiée par le test de Fischer (F). Le nombre des coefficients non nuls de modèle est égal à 6. Ainsi nous trouvons par MATLAB que $F = 15,974$. Le modèle est jugé acceptable car le rapport F est inférieur à 26,62 (valeur tabulée du test de Fischer, f_{stat} , pour le niveau de signification $p_{val} = 0,0226$ et les degrés de liberté $d_{fe} = 3$ et $d_{fr} = 5$ que d_{fe} est degré de liberté pour l'erreur et d_{fr} est degré de liberté pour la régression. Nous signalons que les effets linéaires de rapport de la concentration (x_2) sur le pouvoir adsorption de la chlorophylle de la bentonite sont significatifs, l'effet de la concentration est beaucoup plus important. Le temps de la réaction agit par son effet quadratique (x_1^2) et aussi par son effet d'interactions (x_1x_2). Après avoir déterminé le modèle quadratique avec interaction, nous avons cherché les conditions optimales de préparation de la bentonite ayant le plus grand pouvoir adsorption de la chlorophylle vis-à-vis l'huile étudiée. Les méthodes numériques de "Golden Section" et interpolation parabolique inverse [19] ($fminbnd$ fonctionne en Matlab) sont été mise à profit pour la recherche de l'optimum théorique et ses coordonnées. Les résultats de calcul sont $t \rightarrow 0$ h et $C = 18$ g / 0,8 L. Afin d'évaluer les performances du produit ainsi prépare, nous avons compare entre le pouvoir adsorption de la chlorophylle de la bentonite avec celui de deux argile activée importée, l'une de l'Malaysienne. Nous avons porte dal le **Tableau 5** les résultats de cette comparaison.

Tableau 5 : Comparaison entre concentration de la chlorophylle (argile brute, activée et importée)

Type d'argile	Concentration de la chlorophylle (ppm)	% Adsorption de la chlorophylle
Agrile brute	0,0674	69,2
Agrile activée	0,0013	99,4
Agrile importée	0,0010	99,5

Pour s'assurer de la qualité de notre bentonite préparée dans les conditions de l'optimum nous avons procédé à des analyses de l'huile décolorée à l'aide de ce matériau. Il est important de signaler (**Tableau 6**) que l'huile traitée par la bentonite locale activée dans les conditions de l'optimum acquiert des propriétés satisfaisantes car il est connu que pour les huiles végétales, lorsque la teneur en chlorophylle après adsorption de la chlorophylle et carotènes dépasse 0,02 ppm, l'huile désodorisée risque d'être instable. De même on constate une réduction considérable des carotènes.

Tableau 6 : Comparaison entre huile brute et huile décolorée

	Huile brute	Huile décolorée
Chlorophylle	0,2191 ppm	0,0013
Carotènes (avec Lovibond)	jaune = 38 rouge = 4,1	17 2,9

4. Conclusion

Les conclusions suivantes peuvent être tirées. Des essais préliminaires ont montré que la bentonite à l'état brut ne possède pas un bon pouvoir adsorption de la chlorophylle d'argile vis-à-vis des huiles végétales. Son activation acide s'est avérée alors indispensable. L'expérimentation a été menée selon la méthode de planification des expériences et ce afin de réduire au minimum le nombre d'essai et de couvrir l'ensemble de domaines des paramètres. C'est ainsi qu'avec 2 paramètres d'action on a réussi à réduire à 9 le nombre d'essais. Cette méthode se prête bien pour la modélisation et a permis d'avoir un modèle descriptif du type statistique reliant le pouvoir adsorption de la chlorophylle aux paramètres d'attaque. Le modèle obtenu met en évidence la contribution de chaque paramètre, quelle que soit sa nature d'interaction à condition que son coefficient soit significatif, c'est à dire, ayant un effet sur le pouvoir adsorption de la chlorophylle. À l'aide d'une procédure numérique, le modèle a permis de déterminer l'optimum ainsi que ses conditions de préparation. Dans ce travail, où l'activation à l'acide sulfurique d'une bentonite naturelle du Sud-est de l'Iran a été réalisée, nous sommes parvenus à préparer une terre dont le pouvoir adsorption de la chlorophylle et carotène vis-à-vis des huiles végétales est comparable à ceux de la bentonite importée.

Références

- [1] - M. HAYATI-ASHTIANI, H. AZIMI, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 17384 - 17399.
- [2] - M. HAYATI-ASHTIANI, *Particulate Science and Technology Journal*, 31 (2013) 568 - 575.
- [3] - R. E. GRIM, "Clay Mineralogy". McGraw Hill Book Co., New York, (1968).
- [4] - F. HUSSIN, M. K. AROUA and W. M. A. W. DAUD, *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 90 - 106.
- [5] - Z. P. TOMIĆ, V. P. LOGAR, B. M. BABIC, J. R. ROGAN and P. MAKRESKI, *Spectrochimica Acta : Part A*, 82 (2011) 389 - 395.
- [6] - E. L. FOLETTO, D. S. PAZ and A. GÜNDEL, *Applied Clay Science*, 83 - 84 (2013) 63 - 67.
- [7] - P. KOMADEL, *Applied Clay Science*, 131 (2016) 84 - 99.
- [8] - H. NOYAN, M. ÖNAL and Y. SARIKAYA, *Food Chemistry*, 105 (2007) 156 - 163.
- [9] - Z. WU, C. LI, *Journal of Hazardous Material*, 171 (2009) 582 - 587.
- [10] - M. HAYATI-ASHTIANI, S. H. JAZAYERI, M. GHANNADI and A. NOZAD, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44 (2011) 67 - 77.

- [11] - K. OTHMER, "*Encyclopedia of Chemical Technology*", 2nd Edition, Vol. 4-5, John Wiley & Sons, New York, (1965).
- [12] - D. A. BELSLEY, E. KUH and R. E. WELSCH, "*Regression Diagnostics*", Hoboken., John Wiley & Sons Inc, New York, (1980).
- [13] - S. CHATTERJEE and A. S. HADI, "*Statistical Science*", 1 (1986) 379 - 393.
- [14] - R. D. COOK and S. WEISBERG, "*Residuals and Influence in Regression*", Chapman & Hall / CRC Press, New York, (1983).
- [15] - C. R. GOODALL, "*Computation Using the QR Decomposition*", Vol. 9, Elsevier / North-Holland, Amsterdam, (1993).
- [16] - C. LABROUSSE, "*Statistique*", 2nd Edition, Dound, Paris, (1972).
- [17] - F. AYARI, E. SRASRA et M. TRABELSI-AYADI, "*Journal de Physique IV France*", 122 (2004) 229 - 234.
- [18] - H. VAN OLPHEN, "An introduction to clay colloid chemistry", Interscience Publishers, London, (1963).
- [19] - J. C. LAGARIAS, J. A. REEDS, M. H. WRIGHT and P. E. WRIGHT, "*SIAM Journal Optimization*", 9 (1998) 112 - 147.