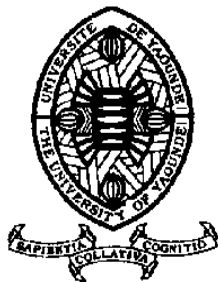


REPUBLIQUE DU CAMEROUN
UNIVERSITE DE YAOUNDE I

*CENTRE DE RECHERCHE ET
DE FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIE
ET GEOSCIENCES*

FACULTE DES SCIENCES

*DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE*



REPUBLIC OF CAMEROON
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCES, TECHNOLOGY
AND
GEOSCIENCES

FACULTY OF SCIENCES

DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
LABORATORY OF APPLIED INORGANIC CHEMISTRY

**ELABORATION DES COMPOSITES A BASE DE CENDRES DE
BALLES DE RIZ ET D'UNE ARGILE SMECTIQUE :
APPLICATION DANS L'ADSORPTION DU β -CAROTENE ET
DES ACIDES GRAS LIBRES DE L'HUILE DE PALME**

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Physicochimie des Matériaux Minéraux

Par

Jean Marie KEPDIEU

Matricule : 05Y088

Master de Chimie



Sous la direction de

NJIOMOU Chantale Epouse DJANGANG

Professeur

Année 2024

DEDICACE

Je dédie ce travail

à

Mes chers parents

NKWATCHIE JEAN, de regrettée mémoire

et

KOUAKEP JEANNETTE

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu Tout-puissant de m'avoir accordé la santé et entouré de personnes qui ont œuvré de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail de recherche.

Ce travail a été effectué au Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. Je tiens alors à exprimer toute ma reconnaissance aux Autorités de l'Université de Yaoundé 1, de Monsieur le Recteur au Chef de Département de Chimie Inorganique en passant par le Doyen de la Faculté des Sciences, les Coordonnateurs de l'Ecole Doctorale et de l'Unité de Recherche Chimie et Applications.

Je tiens également à remercier le Corps Enseignant et le Personnel d'Appui pour leur contribution à mon instruction pendant ma formation universitaire.

J'exprime particulièrement ma gratitude à mon encadreur de thèse, Madame NJIOMOU Chantale Epouse DJANGANG, Professeur à l'Université de Yaoundé 1, pour avoir accepté de tenir ma main et d'assurer l'encadrement de ce travail. Qu'elle trouve ici ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité sans faille, ce qui a contribué efficacement à ma formation et à l'aboutissement de ce travail de recherche.

Je remercie l'ensemble des membres du Jury qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail en vue de son perfectionnement.

Ma reconnaissance et mes remerciements vont aux Docteurs Jacques Richard Mache et Jacques Romain NJimou, Chargés de Cours à l'Université de Ngaoundéré pour avoir été toujours disponibles pour moi ; le premier pour son aide à l'acquisition de la matière première et le second pour son assistance dans la réalisation de certaines analyses à l'Université de Pennsylvanie (USA).

Je voudrais également remercier d'une façon très particulière ma petite famille pour ses encouragements, sa patience durant toutes les années de préparation de ma thèse. Cette thèse est aussi un peu la leur. Particulièrement à ma très chère épouse Mme FOUEPACK Sylvie Paulette, à mes enfants NGOUFACK Loanne Maëlys, KOUAKAP Gédéon Maxwell, NGNINZHEGHA Kaleb et NDONFACK Kiyann Nathan pour leur amour et soutien incommensurables.

Aussi, mes sincères remerciements vont à la famille TCHOYA, promotrice de ZION HILL International School pour son apport et soutien inestimable durant ce travail.

Un merci particulier aux aînés de Laboratoire en occurrence les Docteurs TCHAMO, TCHANANG, BALDE et M. EKANI pour leurs conseils et encouragements.

Remerciements

Je remercie également mes camarades de promotion, en particulier MBELLA MOUKOURI Laure et TIAM TABOU Séverin et tous mes cadets, KOAGNE Raïssa, KAMAHA Ornella, KENGNE BOUGNO Elvis, NYADJOU Trésor, SIMO BAKAM Éric ; FODJEU Lynaresse, DJOUEGO doriane, KOUAKEP Franc Zobel, MEKA Dassi et MOCHE Vanessa pour leurs diverses contributions respectives.

Mentions spéciales aux familles NKWACHIE et NGANSO à Bamena, KAMLEU et NANWA à Douala, MBIANDA et NGNINZEGHA à Yaoundé.

SOMMAIRE

DEDICACE *i*

REMERCIEMENTS..... *ii*

SOMMAIRE..... *iv*

LISTE DES ABREVIATIONS *viii*

LISTE DES TABLEAUX..... *x*

LISTE DES FIGURES *xi*

RESUME *xiv*

ABSTRACT *xvi*

INTRODUCTION GENERALE..... *1*

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE..... *4*

I.1. Généralités sur les argiles..... **4**

 I.1.1. Définition et structure des argiles 4

 I.1.2. Minéraux phylliteux : cas de la smectite 5

 I.1.3. Argile smectite et applications 8

I.2. Généralités sur les silices **10**

 I.2.1. Description : Variétés et structures 10

 I.2.2. Sources de silice 13

 I.2.3. Domaines d’application de la silice 13

I.3. Généralités sur les composites **14**

 I.3.1. Définition et intérêt 14

 I.3.2. Techniques de synthèse : cas des composites silice-smectite 14

I.4. Généralités sur les phénomènes d’adsorption. **16**

 I.4.1. Définitions et types d’adsorption 16

 I.4.2. Isothermes d’adsorption. 17

 I.4.3. Facteurs influençant l’adsorption liquide-solide 20

 I.4.4. Paramètres thermodynamiques de l’adsorption 20

 I.4.5. Cinétique d’adsorption 21

Sommaire

I.5. Généralités sur l'huile de palme	23
I.5.1. Composition de l'huile de palme	23
I.5.2. Raffinage de l'huile de palme	25
I.5.3. β -carotène	26
I.5.4. Acide gras libres : notion d'indice d'acide	27
I.6. Généralités sur la méthodologie des surfaces de réponses	28
I.6.1. Présentation et objectifs	28
I.6.2. Terminologie de la Méthodologie des surfaces de réponses	28
I.6.3. Variables naturelles et variables codées	29
I.6.4. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation.....	29
I.6.5. Modèle mathématique d'étude	30
I.6.6 Méthode ANOVA.....	32
I.6.7 Ajustement et validation du modèle mathématique.....	32
I.6.8 Optimisation du processus.....	34
CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	36
II.1 Matériaux	36
II.1.1 Argile smectitique	36
II.1.2. Balles de riz	37
II.1.3. Huile de palme	38
II.2 Techniques expérimentales.....	38
II.2.1 Réactifs chimiques	38
II.2.2 Matériel	39
II.2.3 Préparation des solutions.....	39
II.2.4. synthèse de composites	40
II.3 Techniques de caractérisation des matériaux de base et des composites	43
II.3.1. Analyse granulométrique par la sédimentométrie.....	43
II.3.2. Mesure de la surface spécifique (SS)	43
II.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)	44
II.3.4 Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	45
II.3.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDS).....	45
II.4 Adsorption du β-carotène et des acides gras libres (AGL) de l'huile de palme.....	47
II.4.1 Adsorption du β -carotène de l'huile de palme	47

Sommaire

II.4.2 Adsorption des acides gras libres de l'huile de palme	48
II.4.3 Paramètres d'optimisation de l'adsorption.....	49
II.4.4 Cinétique d'adsorption	50
II.4.5 Isothermes d'adsorption	50
II.4.6 Paramètres thermodynamiques.....	50
II.4.7 Etude de l'adsorption des AGL par la méthodologie de surface des réponses (MSR)	50
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	53
III.1 Caractéristiques physico-chimiques de la fraction argileuse.....	53
III.1.1 Distribution granulométrique.....	53
III.1.2 Composition chimique	54
III.1.3 Diffractogrammes des Rayons X	54
III.1.4 Spectre Infrarouge à Transformé de Fourier	55
III.1.5 Microstructure	55
III.2 Caractéristiques physicochimiques des balles de riz	56
III.2.1 Microstructure.....	56
III.2.2 Diffractogramme des rayons X.....	56
III.2.3 Spectre Infrarouge à transformé de Fourier.....	57
III.3 Caractéristiques des produits de synthèse.....	58
III.3.1 Aspect des produits de synthèse	58
III.3.2 Diffractogrammes des rayons X	58
III.3.3 Spectres Infrarouge à Transformé de Fourier.....	60
III.3.4 Microscopie électronique et EDS	63
III.3.5 Surfaces spécifiques.....	65
III.3.6 Mécanisme et discussion.....	65
III.4 Applications 1 : Adsorption du β-carotène de l'huile de palme	69
III.4.1 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption du β -carotène.....	69
III.4.2 Etude des paramètres d'optimisation de l'adsorption du β -carotène	70
III.5 Application 2 : Adsorption des acides gras libres de l'huile de palme.....	84
III.5.1 Détermination de l'indice d'acide (IA) de l'huile de palme non traitée	84
III.5.2 Matrice de la conception expérimentale et réponses expérimentales	84
III.5.3 Modèle mathématique et diagramme de Pareto des effets standardisés	84

Sommaire

III.5.4 Analyse de la variance (ANOVA)	86
III.6.5 Courbes factorielles.....	87
III.5.6 Optimisation théorique du processus	92
III.5.7 Vérification et validation du modèle.....	93
III.5.8 Effet de la température et du dosage d'adsorbant	93
III.5.9 Etude cinétique.....	94
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	101
ANNEXES	115
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE LA THESE.....	121

LISTE DES ABREVIATIONS

<i>Adj MS</i>	:	Adjusted Mean Square
<i>Adj SS</i>	:	Adjusted Sum Square
<i>AGL</i>	:	Acides Gras Libres
<i>AIEPA</i>	:	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
<i>ANOVA</i>	:	Analysis Of Variance
<i>ASTM</i>	:	American Society for Testing and Materials
<i>BBD</i>	:	Box-Behnken Design
<i>BET</i>	:	Brunauer, Emmet et Teller
<i>CCD</i>	:	Central Composite Design
<i>CEC</i>	:	Capacité d'Echange Cationique
<i>CMS</i>	:	Clay Mineral Society
<i>CRPG</i>	:	Centre de Recherche Pétrographique et Géologique
<i>CSS0</i>	:	Fraction argileuse enrichie
<i>CSSx</i>	:	Composite Silice-Smectite de la voie x
<i>DL</i>	:	Dégré de Liberté
<i>DM</i>	:	Doehlert Matrix
<i>DRX</i>	:	Diffraction des Rayons X
<i>EDS</i>	:	Energy Dispersive Spectroscopy
<i>EQM</i>	:	Ecart Quadratique Moyen
<i>FTIR</i>	:	Fourier Transformed Infrared
<i>IA</i>	:	Indice d'Acide
<i>ICP-AES</i>	:	Inductive Coupled Plasma by Atomic Emission Spectrometry
<i>IRCER</i>	:	Institut de Recherche sur les Céramiques
<i>IRTF</i>	:	InfraRouge à Transformé de Fourier
<i>MEB</i>	:	Microscopie Electronique à Balayage
<i>MET</i>	:	Microscopie Electronique à Transmission
<i>MIPROMALO</i>	:	Mission de Promotion des Matériaux Locaux
<i>MSR</i>	:	Méthodologie des Surfaces de Reponses
<i>N_s</i>	:	Nanosilice
<i>PDF</i>	:	Portable Document format

Liste des abréviations

<i>PEDS</i>		Polyethylsiloxane
<i>RSM</i>	:	Response Surface Methodology
<i>SEM</i>	:	Scanning Electron Microscopy
<i>SEMRY</i>	:	Société d'Expansion de la Riziculture de Yagoua
<i>SS</i>	:	Surface Spécifique
<i>SSA</i>	:	Specific Surface Area
<i>TEOS</i>	:	Tetraethylorthosilicate
<i>TMOS</i>	:	Tetramethylorthosilicate
<i>UNISA</i>	:	University of South Africa
<i>XRD</i>	:	X-Ray Diffraction

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Différences entre l'adsorption physique et chimique.....	17
Tableau 2. Elements explicatifs de la droite normale de Henry.....	34
Tableau 3. Composition chimique en éléments majeurs de la fraction argileuse	54
Tableau 4. Récapitulatif des données la spectroscopie IRTF des matériaux CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3.....	63
Tableau 5. Surfaces spécifiques des échantillons.....	65
Tableau 6. Comparaison des surfaces spécifiques des composites silice-smectite selon le précurseur.....	69
Tableau 7. Constantes cinétiques de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 à 95 °C.....	74
Tableau 8. Constantes cinétiques de pseudo-1er ordre de l'adsorption of β -carotène.....	76
Tableau 9. Constantes cinétiques du pseudo-2 nd ordre de l'adsorption du β -carotène	76
Tableau 10. Constantes cinétiques de diffusion intra particulaire de l'adsorption of β -carotène	76
Tableau 11. Valeurs des énergies d'activation pour chaque adsorbant.....	77
Tableau 12. Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 à 95°C.....	80
Tableau 13. Constantes d'équilibre à 60 °C, 75 °C et 90 °C	81
Tableau 14. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3.....	82
Tableau 15: Comparaison des rendements d'adsorption du β -carotène	83
Tableau 16. Données de mesure de l'indice d'acide initiale	84
Tableau 17. Valeurs codées et non codées des variables et réponses expérimentales.....	85
Tableau 18. Données de l'ANOVA du modèle quadratique complet.....	86
Tableau 19. Données de l'optimisation du processus d'adsorption	92
Tableau 20. Constantes cinétiques des différents modèles	96
Tableau 21: Comparaison de l'adsorption des acides gras libres	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Illustration d'un tétraèdre silicique, d'un octaèdre aluminique, des couches tétraédrique et octaédrique 6

Figure 2. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [83, 84] 8

Figure 3. Modélisation de la surface d'une silice amorphe hydroxylé 12

Figure 4. Morphologies des composites à base d'une smectite et d'un polymère [106] 15

Figure 5. Illustration schématique de l'adsorption 17

Figure 6. Types d'isothermes d'adsorption en solution 18

Figure 7. Composition de l'huile de palme 24

Figure 8. Structures chimiques de l'acide oléique et de l'acide palmitique 25

Figure 9. Etapes du raffinage de l'huile 26

Figure 10. Molécule du (trans)- β -carotène 26

Figure 11. Photographie de la fraction argileuse enrichie (CSS0) 37

Figure 12. Photographies de (a) balles de riz et (b) cendres de balles de riz 38

Figure 13. Schéma du montage à reflux 40

Figure 14. Photographies de (c) la solution de sodium silicate et (d) la nanosilice 41

Figure 15. Diagramme de synthèse des composites silice-smectite 42

Figure 16. Schéma de principe de la DRX 44

Figure 17. Schéma de principe du microscope électronique à balayage 46

Figure 18. Dispositif de dosage des acides gras libres de l'huile de palme 49

Figure 19. Flow chart de la méthodologie des surfaces de réponses 51

Figure 20. Courbe granulométrique de la fraction enrichie du matériau argileux (CSS0). 53

Figure 21. Diffractogrammes des rayons X de la fraction argileuse enrichie 54

Figure 22. Spectre IRTF de la fraction argileuse enrichie 55

Figure 23. Image MEB de la fraction argileuse enrichie 56

Figure 24 Micrographes (MEB) de la cendre de balles de riz (a) avant 56

Figure 25. Diffractogramme de la cendre de balles de riz 57

Figure 26. Spectre infrarouge de la cendre de balles de riz 57

Figure 27. Photographies des composites (a) CSS1, (b) CSS1 et (c) CSS3 58

Liste des figures

Figure 28. Diffractogrammes des Ryaons X de CSS0 et de CSS1	58
Figure 29. Diffractogrammes des rayons X de CSS0 et de CSS2.....	59
Figure 30. Diffractogrammes de CSS0 et de CSS3	59
Figure 31. Superposition des diffractogrammes de CSS0 et des composites CSS1, CSS2 et CSS3.....	60
Figure 32. Spectre IRTF des matériaux de CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 (a) et zoom sur la zone des vibrations des liaisons Si-O (b).....	62
Figure 33. Micrographe (MEB) et Analyse EDS du produit CSS1	63
Figure 34. Micrographe (MEB) et Analyse EDS du produit CSS2	64
Figure 35. Micrographe (MEB) et Analyse EDS du produit CSS3	64
Figure 36. Schéma général des 3 voies de synthèse utilisées pour l'obtention des composites	66
Figure 37. Illustration des interactions Hydrogène à l'interface smectite-silice	68
Figure 38. Spectre d'absorbance du β -carotène	70
Figure 39. Cinétique d'élimination du β -carotène de l'huile de palme par les adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 à 60°C ; 75°C et 95°C	71
Figure 40. Influence du type d'adsorbant sur l'élimination du β -carotène de l'huile de palme à différentes températures	72
Figure 41. Huile non traitée et huiles décolorées par CSS0, CSS1 CSS2 et CSS3.....	73
Figure 42. Tracés des modèles cinétiques non linéaires du pseudo-1er ordre, du pseudo-2nd ordre et de diffusion intra-particulaire pour les différents adsorbants à 95 °C	74
Figure 43. Tracé de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$	77
Figure 44. Mécanisme proposé du modèle du pseudo-second ordre et du modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption of β -carotène.....	78
Figure 45. Taux d'élimination du β -carotène en fonction de la dose d'adsorbant à (a) 60°C; (b) 75°C et (c) 95°C	79
Figure 46. Formes non linéaires des isothermes d'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3.....	80
Figure 47. Tracé de $\ln K_L$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3.....	82
Figure 48. Diagramme de Pareto des effets standardisés	85
Figure 49. Droite normale de Henry	87

Liste des figures

Figure 50. Courbes des effets principaux du temps, de la température et du dosage d'adsorbent.....	88
Figure 51. Diagrammes des interactions temps-température (a)-(b); temps-dosage (c)-(d) et température-dosage (e)-(f).....	90
Figure 52. courbes de surface des réponses (a) et de contours de surface (b) en fonction du temps et température	91
Figure 53. Illustration des contions optimales des facteurs.....	92
Figure 54. Ligne de corrélation entre les valeurs expérimentales et valeurs prédites.....	93
Figure 55. Adsorption d'AGL en fonction de la température (a) et du dosage d'adsorbant (a)	94
Figure 56. Courbes de régression non-linéaires des modèles cinétiques	95
Figure 57. Mécanisme proposé pour l'adsorption des AGL sur le composite silica-smectite.	97

RESUME

Dans le présent travail, les cendres de balles de riz ont été utilisées comme source de silice pour fabriquer trois types de composites silice-smectite. Pour ce faire, la fraction enrichie à 20 μm de l'argile smectitique de Bana a été respectivement mélangée aux cendres de balles de riz traitées à l'acide (composite dénommé CSS1), à une solution aqueuse de silicate de sodium issue de la dissolution alcaline de la boue de silice, cette dernière étant le résidu de la mise en solution des cendres de balles de riz (composite CSS2), et enfin à une poudre de nanosilice obtenue après hydroxylation/polymérisation de la solution de silicate de sodium susmentionnée (composite CSS3). La caractérisation des produits de synthèse s'est faite par la diffraction des rayons X ; la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et la mesure de la surface spécifique par la technique Brunauer, Emmer Teller. Les résultats montrent que tous les composites ont une morphologie hétérogène mais diffèrent par la distribution des particules de silice dans la matrice argileuse qui varie d'une voie de synthèse à l'autre. Ainsi, le composite CSS1 a une structure principalement tridimensionnelle avec les microparticules de silice réparties à la surface externe des cristallites phyllosilicates, CSS2 présente une structure à feuillets intercalés d'amas de silice nanométrique sous forme amorphe avec une cohésion inter granulaire limitée, CSS3 présente une structure exfoliée avec des nanoparticules de silice régulièrement réparties aussi bien sur la surface externe qu'interne des cristallites d'argile. La silice amorphe a été alors identifiée dans tous les composites synthétisés. Elle a joué un rôle important en faveur de la réactivité des produits à travers la création des groupements silanols et siloxanes additionnels qui contribue à l'augmentation des sites chimiquement actifs. De plus, la porosité est importante et croissante suivant l'ordre de l'évolution de la surface spécifique qui est de 228 m^2/g (CSS1), 257 m^2/g (CSS2) et 300 m^2/g (CSS3). Ce qui fait des composites synthétisés de bons adsorbants et matériaux potentiellement multifonctionnels.

Comme application, les produits de synthèse ont été utilisés dans l'adsorption du β -carotène et des acides gras libres d'une huile de palme. Pour l'adsorption du β -carotène, les conditions optimales sont de 40 min (temps de contact), 95 °C (température de traitement), et 2 % (rapport massique adsorbant/huile). Les rendements de la décoloration sont de 64 % pour CSS1, 79% pour CSS2 et 92% pour CSS3. Le modèle pseudo-2nd ordre est la cinétique la plus suivie pour les trois adsorbants, en plus la diffusion intraparticulaire est respectée pour CSS3.

Résumé

Dans tous les cas, le modèle de Freundlich est suivi et le processus d'adsorption est spontané et endothermique. Pour ce qui est des acides gras libres, la méthodologie des surfaces de réponses (MSR) a été utilisée avec comme domaines de facteurs (20-60 min), (1-2 %) et (60-90 °C) dans la matrice de Box-Behnken. D'après le diagramme de Pareto, tous les facteurs indépendants sont significatifs. L'ANOVA a généré $R^2 = 99,31\%$ et les valeurs- $p < 0,05$ démontrent que le modèle de régression obtenu est valide et pourrait expliquer les variations de l'indice d'acide à plus de 99% et avec plus de 95% d'indice de confiance. L'optimisation théorique du processus prédit un rendement de 90% pour $t = 60$ min, $T = 90$ °C et $d = 2$ %. Une bonne corrélation a été obtenue entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales des variations du taux d'acides gras.

Mots clés : Composite ; Adsorption ; β -carotène ; Acides gras libres ; Méthodologie des Surfaces de réponses

ABSTRACT

The present work aimed to synthesize silica-smectite composites via three different synthetic pathways. Thus, the 20 μm enriched fraction of a smectite clay from Bana was respectively mixed with (1) silica sludge from rice husk ash after acid treatment (composite CSS1), (2) an aqueous sodium silicate solution from the alkaline dissolution of silica sludge (composite CSS2), and (3) a nanosilica powder obtained after the hydroxylation/polymerization of a sodium silicate solution (composite CSS3). Products were investigated by XRD; FTIR spectroscopy, SEM/EDS, and SSA/BET measurements. All composites showed a heterogeneous morphology, where the distribution of silica particles in the clay matrix changed with each synthetic pathway: For CSS1, a predominantly three-dimensional-like structure with a phyllosilicate matrix skeleton was obtained. For CSS2, an amorphous compound with limited intergranular cohesion containing silicate agglomerates intercalated between clay sheets was found and CSS3 has a packed morphology with a regular distribution of silica phases in the clay matrix. In all the synthesized composites, the amorphous silica phase was identified, with a potential higher reactivity and SSA of 228, 257, and 300 m^2/g for CSS1, CSS2 and CSS3, respectively. Correspondingly, the microstructure evidenced both an increased porosity and an increase in chemically active sites due to the presence of additional silanol and siloxane groups from silica. Consequently, the obtained products are potential multifunctional materials. As application, they were used in the adsorption of palm oil β -carotene and free fatty acids (FFA). For β -carotene adsorption, the optimal conditions for all the adsorbents were 2 % (w/w), 40 min and 95 $^\circ\text{C}$ for adsorbent dosage, contact time, and temperature respectively. These conditions yielded the bleaching capacities of 64 % for CSS1, 79 % for CSS2 and 92 % for CSS3. The process was found to follow pseudo-2nd order, intraparticle diffusion and Freundlich models and be spontaneous and endothermic. For FFA adsorption, Response Surface Methodology has been investigated considering (20-60 min), (1-2 %) and (60 - 90 $^\circ\text{C}$) as factors' domains in Box-Berhken matrix. All those factors were significant according to Pareto's charts. Parameters from ANOVA were $R^2 = 99.31$ % and p-values < 0.05 indicating that more than 99% of acid value variation could be explained by the model based on 95 % confidence. The theoretical optimal conditions were found to be $t = 60$ min, $T = 90$ $^\circ\text{C}$ and $d = 2$ %. A good correlation between the predicted and experimental values was also observed.

Keywords: Composites ; Adsorption ; β -carotene ; Free fatty acids ; Response surface methodology

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites sont une combinaison d'au-moins deux matériaux de différentes natures physicochimiques. Ils présentent des performances synergiques plus avantageuses que les constituants pris isolément ne possèdent pas. En général, ils ont une microstructure hétérogène constituée d'une matrice et d'un renfort comme phases indispensables, et aussi d'autres phases optionnelles utiles à l'optimisation des propriétés. Le concept d'assemblage des phases matricielles et de renforcement en vue d'améliorer les propriétés finales par la complémentarité des constituants date depuis l'antiquité avec les matériaux de construction comme le béton et le torchis à côté des composites naturels tels que l'os et le bois [1–4]. A cet effet, l'enjeu réside souvent dans l'obtention d'une plus grande légèreté, résistance mécanique, porosité, surface spécifique, etc. Ce concept s'est arrimé à l'évolution technologique et de nos jours, l'utilisation des matériaux composites est en constante progression dans tous les domaines en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Leur plus grand intérêt est soutenu par le fait que leurs propriétés (électriques, optiques, thermiques, conductrices, médicinales, diélectriques, mécaniques, de surface...) peuvent alors être ciblées à la fabrication en fonction des applications spécifiques [5–12]. Classiquement, la nature physicochimique de la phase matricielle est un paramètre de classement qui permet de définir les composites à matrices céramiques (CMC), métalliques (CCM) et organiques (CMO). Les composites à matrices d'argiles forment une classe moderne où les argiles smectites sont utilisées en raison de leur réactivité élevée. En effet, les argiles smectites présentent des espaces inter-feuillets accessibles qui permettent l'intercalation aussi bien des renforts organiques (polymère) que de composés inorganiques tels que le TiO_2 , le SiO_2 et le $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [13–22]. La silice amorphe peut être utilisée comme renfort inorganique, avec un avantage considérable en raison de sa faible toxicité, de sa grande réactivité et de la fonctionnalisation possible de la surface. En plus, il est aussi rapporté dans la littérature que les argiles qui à l'état naturel contiennent une grande teneur de gel de silice ont des surfaces spécifiques et des volumes de pores intéressants et sont par conséquent très sollicitées pour d'innombrables applications industrielles telles que la catalyse, le traitement des eaux, l'élimination des substances indésirables, etc. [23, 24]. Seulement, ces types d'argiles sont sporadiques ou existent en quantités limitées dans les sites respectifs pour satisfaire la demande élevée; d'où la nécessité de les synthétiser. Les travaux de synthèse des composites

smectite-silice par certains auteurs ont montré que la silice peut soit s'intercaler de façon régulière dans l'espace interfoliaire ou se disperser convenablement dans la smectite ou soit former des composites de type core-shell de haute qualité [25–29]. En général, la silice provient de précurseurs manufacturés, principalement les alkoxydes de silicate tels que l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) [20, 28, 30]. Dans le contexte actuel de développement durable, des méthodes de synthèse plus écologiques, évitant les processus coûteux et l'utilisation de composés moins écologiques sont privilégiées. Les balles de riz représentent une alternative naturelle comme potentiel précurseur pour la synthèse de la silice amorphe biosourcée [7, 31–37]. En outre, il y a lieu de mentionner la grande disponibilité des balles de riz en tant que déchet agricole, de même que celle des argiles smectitiques qui peuvent être extraites dans de nombreuses localités du Cameroun [38–40]. Ce qui est un avantage pour l'utilisation de ces deux matières dans la production des composites silice-smectite à coût potentiellement faible et pouvant être utilisés entre autres comme catalyseurs, agents de transport ou adsorbants pour le traitement des eaux usées ou le raffinage de l'huile de palme.

Le raffinage de l'huile de palme consiste à traiter physiquement ou chimiquement l'huile en vue d'accroître sa qualité et durabilité) [41–44]. L'introduction d'un adsorbant dans l'huile permet d'une part de réduire le taux des pigments comme le β -carotène en vue de sa décoloration et d'autre part de diminuer entre-autres la teneur en acides gras libres en vue d'allonger sa durée de conservation, qualité diététique et stabilité [39, 45–51]. En effet, le β -carotène est le principal pigment responsable de la couleur rouge-orangé de l'huile de palme. Il représente plus de 45 % des caroténoïdes totaux [52]. Sur le plan industriel, la couleur trop marquée de l'huile de palme est indésirable puisqu'elle rend difficile le contrôle de la couleur des produits finis [45, 53–56]. C'est ainsi qu'il est impératif d'atténuer la teneur en β -carotène de l'huile de palme, préalable pour les nombreuses applications industrielles. Par ailleurs selon la norme du codex alimentarius, l'acidité libre d'une huile de qualité ne doit pas exéder 5% [57, 58]. Une teneur élevée en acides gras libres dans l'huile limite sa conservation et peut même causer des problèmes de santé comme l'hypertension, l'artériosclérose [59–64].

L'objectif général du présent travail est de fabriquer des composites potentiellement utilisables comme adsorbants dans le traitement des huiles alimentaires de forte consommation. Ainsi, une argile smectitique locale et les balles de riz ont été utilisées pour élaborer des composites qui ont servi dans l'adsorption du β -carotène et des acides gras libres d'une huile de palme.

Introduction générale

Spécifiquement, il s'agira synthétiser et caractériser des précurseurs solides à base de balles de riz et d'argile, ensuite élaborer les composites et les caractériser et enfin les utiliser dans le traitement d'une huile de palme.

Le document est structuré en une introduction générale suivie de trois chapitres : le premier porte sur la revue de la littérature sur les minéraux argileux, la silice réactive, les composites, les phénomènes d'adsorption, l'huile de palme ainsi que sur la méthodologie des surfaces de réponses (MSR). Le deuxième chapitre présente les matériaux et les techniques expérimentales utilisés pour l'étude. Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble des résultats obtenus et les discussions y relatives. La conclusion générale reprend les principaux résultats de l'étude et les perspectives.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le présent chapitre présente les généralités sur les matériaux argileux en général et les smectites en particulier pour ce qui est de leurs compositions, leurs propriétés et leurs usages divers. Les généralités sur la silice et ses méthodes de synthèse ainsi que son implication dans l'élaboration des composites sont aussi présentées. Une description plus ou moins détaillée des phénomènes de surface a été faite ainsi que les questions de cinétique et de thermodynamique y relatives. L'huile de palme étant une des huiles végétales les plus consommées dans le monde et faisant l'objet de notre étude, sa composition a été brièvement décrite ainsi que son procédé de raffinage en général et en particulier les étapes de décoloration et de désacidification. Des détails importants ont été relevés sur le β -carotène et les acides gras libres contenus dans l'huile de palme. La partie finale de ce chapitre portera sur la méthodologie de surface de réponse (MSR) ainsi que ses moyens d'analyses.

I.1. Généralités sur les argiles

I.1.1. Définition et structure des argiles

Selon l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et la Clay Mineral Society (CMS), le terme « argile » fait référence à un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins (diamètre inférieur ou égal à 2 μm), qui est plastique à des teneurs en eau appropriées et durcit par séchage. Pour plus de précision, c'est un ensemble de particules fines de sols constituées de minéraux dits argileux et d'autres dits non argileux qui gagnent des propriétés plastiques en présence de l'eau et qui se consolident après séchage ou frittage [65–67]. Les utilisations des matériaux argileux dépendent fortement des propriétés physiques et chimiques spécifiques des minéraux argileux qui le constituent. Des études ont montré que les argiles, par leurs compositions, leurs structures et leurs textures très variées peuvent être utilisées dans plusieurs domaines tels que la papeterie, la pharmacologie, la protection de l'environnement, les peintures, l'industrie pétrolière, les cosmétiques, l'industrie du caoutchouc et l'industrie alimentaire [68–73].

A l'état naturel, une argile ou matériau argileux est constituée principalement :

- **des minéraux argileux** : Ce sont ces minéraux qui donnent au matériau sa plasticité en présence d'une teneur d'eau appropriée et son durcissement au séchage ou à la cuisson (Ex : kaolinite, montmorillonite etc.). Ils sont constitués de silicates plus ou moins

hydratés et qui dans leur structure renferment des tétraèdres siliciques et des octaèdres aluminiques ou magnésiques (**Figure 1**).

Les minéraux argileux sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques. Ces tétraèdres et octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et constitués d'anions oxygène et des groupements hydroxyles. Ces plans dénommés X, Y et Z sont séparés par un espace dit « inter-feuillet » qui peut être occupé par des cations hydratés.

- **Le plan anionique X**, non compact, est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion O^{2-} sur deux est manquant toutes les deux lignes, définissant ainsi une cavité hexagonale (dimensions des hexagones: côté, 2,60 Å et diagonale, 5,20 Å). Cette cavité a un diamètre de 2,6 Å, chaque anion a quatre voisins dans le plan.

- **Le plan anionique Y**, compact comprend à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (OH^-). Sur chaque ligne, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement $-OH$. Ainsi, chaque groupement- OH est entouré de six anions oxygène O^{2-}

- **Le plan anionique Z** est un plan compact formé uniquement des groupements hydroxyles (OH). Les groupements hydroxyles de deux lignes contigües sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyles d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral.

- **des minéraux non argileux** : Ce sont les minéraux comme le quartz, les carbonates, les oxydes métalliques, les sulfures, qui sont souvent associés à ceux dits argileux etc.

L'ensemble constitué par le feuillet et l'espace inter-feuillet est appelée « *unité structurale* » et l'épaisseur de celle-ci, nommée « *distance basale* », constitue une caractéristique essentielle des minéraux argileux. Les lacunes laissées par ces plans anioniques constituent les environnements octaédriques et tétraédriques. Selon le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue structurellement trois grandes classes de minéraux argileux : les minéraux phylliteux ou phyllosilicates, les minéraux fibreux ou pseudophyllites ou encore hormites et les minéraux amorphes [67, 68].

I.1.2. Minéraux phylliteux : cas de la smectite

Les minéraux phylliteux ou phyllosilicates sont les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillets. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le taux d'occupation de la couche octaédrique (caractère di-

ou tri-octaédrique). Selon la séquence d'empilement des plans anioniques X, Y et Z, les minéraux phylliteux peuvent se décomposer en trois sous-groupes à savoir :

Les minéraux à 3 plans anioniques (X, Y, Z), appelés minéraux 1:1 ;

Les minéraux à 4 plans anioniques (X1, Y1, Y2, X2), appelés minéraux 2:1;

Les minéraux à 6 plans anioniques (X1, Y1, Y2, X2, Z1, Z2), appelés minéraux 2:1:1.

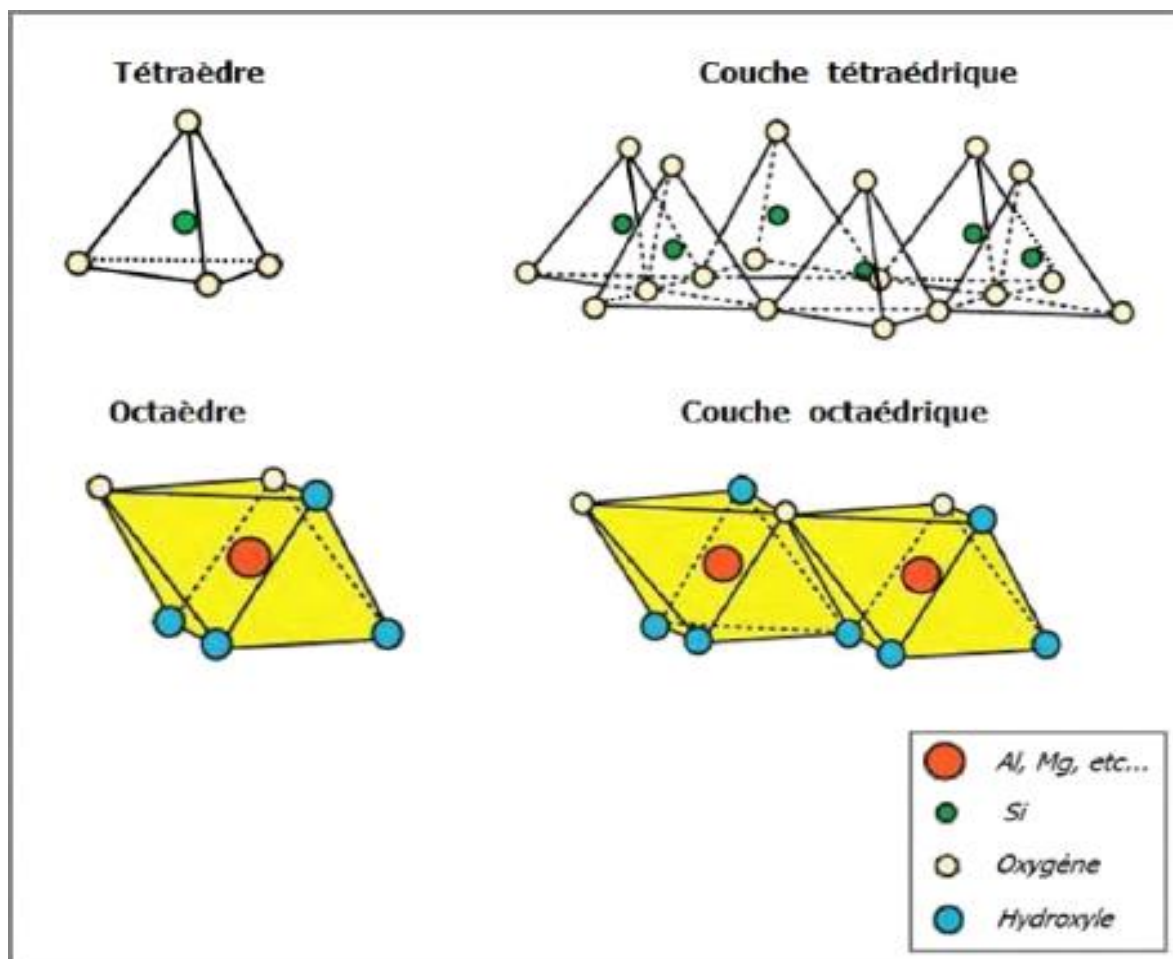


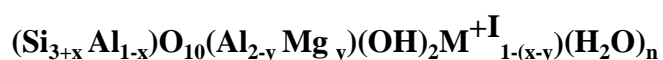
Figure 1. Illustration d'un tétraèdre silicique, d'un octaèdre aluminique, des couches tétraédrique et octaédrique [74]

Les smectites sont des minéraux argileux de très grande importance. Ce sont des minéraux phylliteux du type 2/1, très réactifs et à structure turbostratique (les feuillets sont réparties de façon désordonnée). Elles sont constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. On distingue des smectites di-octaédriques (la montmorillonite et les beidellites) et les smectites tri-octaédriques (l'hectorite et les saponites).

Les montmorillonites sont généralement calciques, ou rarement sodiques. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets

argileux, souvent illitiques pour donner naissance à des interstratifiés. La charge élevée de ces minéraux argileux est due, pour l'essentiel, à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Les cations compensateurs viennent se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge [75]. Ces minéraux argileux ont également une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et, ainsi, le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative. Cette possibilité confère aux smectites des propriétés de « gonflement ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. A titre d'exemple, La montmorillonite est la smectite la plus connue et la plus étudiée ; son unité structurale représentée à la **Figure 2** montre que, dans sa structure, l'aluminium des couches octaédriques peut être, en partie, remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut, aussi avoir remplacement du silicium dans les couches tétraédriques. au delà de 25 %

La formule générale des phyllites 2/1 est donnée par :



Le déficit de charge est $Z = 1-(x-y)$ avec $0,2 < Z < 0,6$. Pour $x = 1$ on a une montmorillonite.

La montmorillonite est un minéral argileux de la famille des smectites, elle a une structure Te-Oc-Te ; c'est-à-dire une couche octaédrique en sandwich entre deux couches tétraédriques via la mise en commun d'atomes d'oxygène. Elle a la particularité de permettre un nombre élevé de substitutions isomorphiques au niveau des sites octaédriques (remplacement des atomes de Si^{4+} et Al^{3+} respectivement par Al^{3+} et Mg^{2+} par exemple) créant alors une charge surfacique négative conduisant à la présence des cations compensateurs de charges dans l'espace interfoliaire. Ces cations compensateurs sont généralement les ions Na^+ et les ions Ca^{2+} . Les montmorillonites sodiques ont les plus grandes CEC due à la faible valence des ions sodiques [67, 76–78]. La CEC d'une montmorillonite peut varier de 80 à 150 meq/100g pour une surface spécifique pouvant atteindre 800 m²/g. L'accessibilité de l'espace inter-feuillet de la montmorillonite fait d'elle une variété de minéral argileux adaptée à la réalisation des composites.

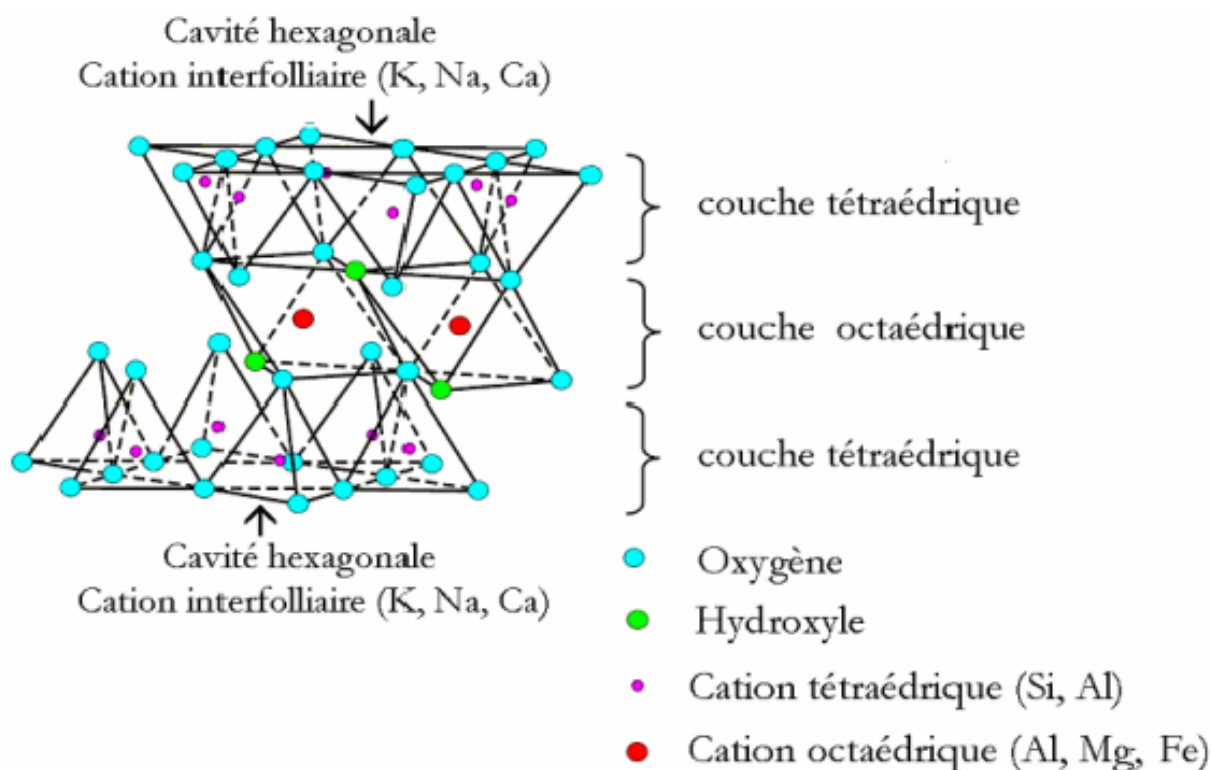


Figure 2. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [79, 80]

Les smectites se caractérisent par plusieurs propriétés dont les principales sont : la surface spécifique ; la capacité d'absorption d'eau ; la charge de surface ; la microstructure ; les échanges ioniques ; le gonflement dans des milieux organiques ; la possibilité de greffage des molécules organiques et des organosilanes. Tout comme les autres minéraux argileux, les smectites comportent des groupes fonctionnels de surface chimiquement réactifs notamment les groupements silanols ($-SiOH$) et aluminols ($-AlOH$). Ces groupes fonctionnels de surface des argiles peuvent être protonés ou déprotonés suivant le pH du milieu suivant les **Equations (1) et (2)**.



avec $S = \{Si, Al\}$.

I.1.3. Argile smectite et applications

Les smectites sont des minéraux argileux naturels très diversifiés dont les propriétés physico-chimiques, minéralogiques et texturales sont largement utilisées dans plusieurs domaines de l'activité humaine à l'état naturel ou modifié. Elles trouvent leurs utilisations dans de nombreuses applications industrielles [80–84] notamment :

- dans l'industrie chimique et pétrolière [85] : Les smectites sont employées comme

boues de forage dans le raffinage du pétrole et l'extraction du bitume. Ils servent aussi comme catalyseurs dans la pyrolyse et les réactions de cracking du pétrole, dans l'isomérisation conduisant à l'obtention d'hydrocarbures à haut indice d'octane ou dans la fabrication de parfums et essences. On peut également s'en servir dans l'alkylation des phénols. Ils sont également utilisés comme agents déshydratants, adsorbants pour les matériaux radioactifs.

- dans l'industrie minière [84] : ici la smectite notamment la montmorillonite, est utilisée pour favoriser la flottation des sulfures, des oxydes et métaux lourds et dans l'industrie cimentière.

- dans l'agriculture et horticulture [83] : les argiles smectitiques sont utilisées pour favoriser la rétention dans les sols de molécules potentiellement polluantes comme les pesticides et limitent leur dispersion dans le milieu naturel (cours d'eau ou les nappes phréatiques) ; elles participent aussi activement à la stabilisation de la matière organique (pesticides) des sols. Leurs propriétés sont également exploitées pour l'adsorption des mycotoxines.

- dans l'industrie pharmaceutique ; médicinale et cosmétique [70, 86–88] : Les smectites sont utilisées comme excipients dans des formulations pharmaceutiques. Dans les liquides, elles sont principalement utilisées comme stabilisateurs de suspension et d'émulsion. Dans les pommades et suppositoires, elles sont utilisées pour contrôler la libération du médicament. Dans les formulations posologiques solides (comprimés), elles sont traditionnellement utilisées comme liants et agents de délitement, sous forme micronisée et de granulations humides pour la compression directe des comprimés. Les smectites sont également utilisées dans les formulations posologiques solides comme composants du système de biodisponibilité de médicaments, cette application est d'intérêt croissant car ces excipients entièrement naturels offrent une combinaison unique de propriétés physico-chimiques (échange de cations, d'anions, liaison hydrogène, surface spécifique élevée) pour l'interaction médicament-argile. L'utilisation des minéraux argileux de type smectites en cosmétologie est très ancienne. Ils y jouent un rôle essentiel comme charge minérale active. Ils ont un effet abrasif très doux. Leurs propriétés d'adsorption et d'échange autorisent leur association à de nombreux éléments actifs, notamment des colorants, des parfums, des huiles essentielles et des oligoéléments. Le fort pouvoir adsorbant des smectites est exploité pour la fabrication de nombreuses crèmes pour soins dermatologiques, onguents, poudres et shampoings.

- dans l'industrie agro-alimentaire [89] : Les smectites sont utilisées dans le domaine agro-alimentaire comme agent de texture dans la fabrication de divers aliments pour animaux. Elles servent aussi pour la filtration des bières, la clarification des boissons (eaux, vins) ainsi

que dans la décoloration des huiles alimentaire d'origine végétales et minérales.

Dans le cadre de l'amélioration des diverses propriétés des smectites pour des applications spécifiques ; le recours à une activation chimique, thermique ; une diminution de la taille des particules, une imprégnation ou une synthèse des composites est parfois nécessaire lorsque ces matériaux ne sont pas assez performants à l'état naturel. Ces traitements ont généralement pour but d'augmenter la surface spécifique, la CEC ; d'améliorer la porosité et la microstructure ou même de créer des groupes fonctionnels de surface selon l'utilisation visée. Dans la décoloration des huiles végétales par exemple, les minéraux argileux (smectites de type montmorillonites) sont utilisées dans leur état naturel (*Terre à foulon ou Fuller's Earth*), et surtout après activation aux acides de Brønsted ou de Lewis [39, 45–47, 51, 90].

Dans tout procédé de raffinage d'huiles végétales, qu'il soit chimique ou physique, la décoloration est une étape critique et déterminante. Elle a pour but principal l'élimination des pigments tels que les carotènes, les chlorophylles et d'autres composés comme les phospholipides, les acides gras, les produits d'oxydation (peroxyde), les métaux en traces (fer, cuivre) et les composés phosphorés présents dans l'huile brute [39, 46, 64]. L'adsorption reste un procédé approprié d'élimination de ces substances et dans lequel les smectites (montmorillonites) activées ou jouent le rôle d'adsorbants.

I.2. Généralités sur les silices

I.2.1. Description : Variétés et structures

Le terme « silice » réfère au composé de stœchiométrie SiO_2 . C'est l'un des composés les plus abondants de l'écorce terrestre. On trouve la silice à l'état libre ou combinée dans les silicates (les groupes SiO_2 sont liés à d'autres atomes Al, Fe, Mg, Ca, Na, K etc.). Les particules de silice ont été d'abord synthétisées par Stober en 1968, en utilisant de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ou autres silicates, l'alcool et l'ammoniac avec une taille désirée [91]. La silice peut se présenter sous différentes variétés naturelles ou synthétiques, avec notamment huit formes cristallines à savoir le quartz, la cristobalite et la tridymite qui sont les plus abondantes, les formes microcristallines comme la calcédoine ou encore sa variété amorphe qu'est la pierre de diatomée. Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique. On distingue principalement six familles de silice amorphe synthétisée: en fonction de leur mode de préparation. Chacune d'entre-elles présente des propriétés de surface remarquables, notamment en termes de réactivité et d'interactions physicochimiques. En fonction de leur mode de preparation, on a la silice précipitée, le gel de silice, la silice colloïdale ou sol, la silice pyrogénée, la silice à l'arc et la fumée de silice [92].

✓ les silices précipitées sont obtenues par action, à un pH supérieur à 7, d'un acide sur une solution de silicate de sodium. Elles sont insolubles dans les acides et solubles dans les solutions basiques de pH supérieur à 9. Les groupes silanols (Si-O-H) présents sur leur surface leur confèrent un caractère hydrophile. Ces silices sont utilisées principalement comme charges de renforcement dans les polymères et les élastomères, en remplacement ou en complément des noirs de carbone, et notamment dans les semelles de chaussures de sport et dans les pneumatiques. Elles sont également employées par l'industrie papetière dans les papiers spéciaux comme les étiquettes autocollantes, par l'industrie cosmétique, notamment dans les dentifrices, par l'industrie des matériaux de construction dans les bétons projetés, ainsi que par les industries agroalimentaire et pharmaceutique;

✓ Les sols de silice ou silices colloïdales sont des suspensions de particules quasi sphériques (de 10 à 100 nm de diamètre) de concentration en SiO₂ généralement inférieure à 50% en masse et stables dans l'eau. Ils sont obtenus par passage d'une solution de silicate de sodium sur des résines échangeuses de cations. Les sols de silice sont utilisés comme agents de polissage des plaquettes de silicium pour différentes applications dans l'industrie de la microélectronique. Après coagulation, ils sont employés comme liants de produits réfractaires, comme précurseurs pour la fabrication de fibres minérales de silice ou encore comme supports de catalyseurs. Ils sont intégrés dans des revêtements de sols auxquels ils confèrent des propriétés anti salissantes et antistatiques ainsi que dans des textiles. Ils sont également incorporés comme charges dans les vernis et les peintures ;

✓ Les silices pyrogénées, nommées également silices de pyrohydrolyse, sont obtenues par hydrolyse de SiCl₄ à 1000°C. Elles sont de haute pureté avec une concentration en SiO₂ voisine de 99,7% en masse. Elles présentent un faible caractère hydrophile. Elles sont utilisées, principalement, comme charges de renforcement dans les élastomères silicones et les résines PVC ainsi que comme additifs dans les encres et les adhésifs. Elles sont également employées dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique pour épaissir les liquides ou faciliter l'écoulement des poudres et empêcher leur prise;

✓ Les silices à l'arc sont obtenues par fusion, à 1800-2100 °C, de sable de grande pureté, à l'arc électrique, pendant environ 15 heures. Le verre de silice est alors coulé en lingots qui sont par la suite broyés. Les silices à l'arc sont très pures avec une concentration en SiO₂ supérieure à 99,8% en masse. Elles présentent une résistance importante aux chocs thermiques et une faible conductibilité thermique. Elles sont notamment utilisées pour l'encapsulation de composants électroniques ;

✓ Les fumées de silice ou la microsilice est un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages. Les particules de fumées de silice ont des dimensions comprises entre 0,01 et 1 mn. Jusqu'en 1985, cette silice n'était pas valorisée. Elle a d'abord été rejetée dans l'atmosphère puis, pour protéger l'environnement, récupérée par filtration et placée en décharge. Elle est utilisée, aujourd'hui, dans les bétons hautes performances afin d'accroître leur fluidité, leur résistance à la compression mais également de diminuer leur perméabilité ;

✓ Les gels de silice sont obtenus de la même façon que les silices précipitées mais à un pH inférieur à 7. La suspension d'hydrogel (très fines particules de silice) ainsi formée est filtrée, lavée et séchée. Elle peut également être frittée (aérogel) ou non (xérogel). Très poreux et très hydrophiles, les gels de silice sont capables d'absorber l'eau jusqu'à plus de 40 % de leur masse. Ils sont principalement utilisés par les laboratoires comme agents desséchants et agents déshydratants, ainsi que par l'industrie cosmétique comme abrasifs et épaississants, principalement dans les dentifrices et comme des adsorbants.

La **Figure 3** illustre la surface d'une silice amorphe hydroxylée.

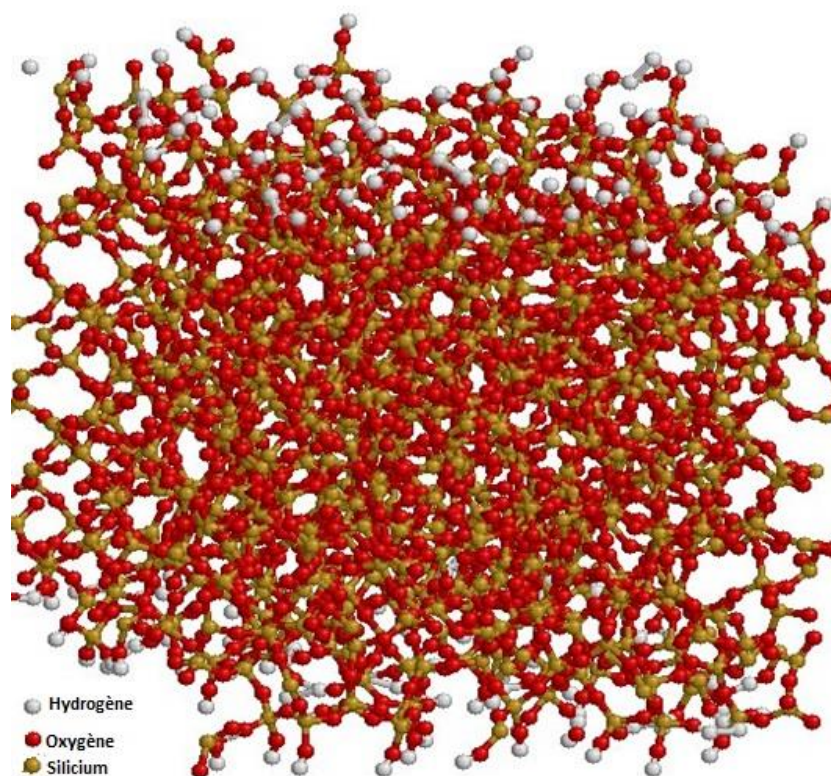


Figure 3. Modélisation de la surface d'une silice amorphe hydroxylé [93]

I.2.2. Sources de silice

•Précurseurs chimiques

Les précurseurs utilisés dans l'élaboration des nanoparticules de silice sont principalement des organosilanes tels que le TMOS, le TEOS ou le PEDS, et les substances inorganiques telles que le sodium silicate et l'olivine [20, 28, 30].

•Précurseurs écologiques

De nouveaux produits plus écologiques, qui évitent l'utilisation des produits manufacturés plus ou moins toxiques comme précurseurs ont été explorés. Ce sont entre autres les déchets agricoles comme les rafles de maïs, les bagasses de canne à sucre, les balles de riz et les argiles comme les kaolins, etc. [6, 20, 31, 94–98].

Les balles de riz sont un déchet agricole de la rizerie, elle est composée de 15 à 20 % en poids de SiO_2 , 74% en poids de partie organique (composé de cellulose, lignine et hémicellulose, ce dernier est un mélange de D-xylose, L-arabinose, acide méthylglucuronique et D-galactose) et 4% en poids cumulé des oxydes tels que Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO et MgO [31, 99]. Lorsque les balles de riz sont calcinées dans des conditions contrôlées : condition d'oxydation (air ou meilleur oxygène), 600-700 °C de 1 à 4 h, elles conduisent à la formation de cendres de balles de riz consistant en masse de 61-71% de silice et qui après traitement hydro-thermique basique peut titrer jusqu'à 93-98% de SiO_2 [31, 35, 100].

Les balles de riz sont donc une bonne alternative aux matériaux conventionnels et elles ont un grand potentiel en tant que produits bio-ressourcés pour la production à grande échelle de la silice amorphe car elles sont largement disponibles.

I.2.3. Domaines d'application de la silice

La silice est un matériau inorganique répandu avec une large gamme d'applications y compris les charges pour caoutchouc, supports de biocatalyse, adsorption sélective et l'élimination des polluants de l'air, des transporteurs dans les aliments et l'agriculture et les abrasifs/anti-agglomérants dans les cosmétiques. Il est également largement considéré comme un matériau important pour applications biomédicales et d'administration de médicaments [91]. Elle a aussi trouvé de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que : la catalyse, la chromatographie, l'immobilisation d'enzymes. A l'état de nanoparticules, elle est utilisée dans la production et le stockage des produits alimentaires. La silice amorphe est utilisée comme agent anti-agglomérant, agent anti-mousse ou aide à l'écoulement dans les aliments en poudre. Le dioxyde de silicium est répertorié comme additif alimentaire dans l'Union européenne sous le code E551 [21]. Elle est également utilisée en imagerie à

résonnance magnétique pour augmenter le contraste d'images, dans l'hyperthermie localisée, dans l'imagerie cellulaire, dans la détection ultrarapide des bactéries pathogènes et des cellules cancéreuses [21]. Elles sont utilisées comme additifs dans la composition des pneumatiques, des aliments pour animaux, des pâtes dentifrices, des cosmétiques, des peintures, des encres et des plastiques des ciments et dans d'autres matériaux de construction comme renforts. Elles interviennent dans les supports biomédicaux de diffusion de médicaments ou dans la formulation des composites [5, 28, 101].

I.3. Généralités sur les composites

I.3.1. Définition et intérêt

Les composites sont issus de la combinaison d'au moins deux composantes dont une matrice et un renfort pour former un matériau final hétérogène donc les propriétés resultantes sont améliorées. Les matériaux composites à base des matériaux argileux de type smectites font l'objet de plus en plus de travaux de recherche au vue de leurs propriétés de surface et de transport qui offrent des applications dans multiples domaines. Ces matériaux sont d'un intérêt capital dans la mesure où leur synthèse peut être facilement orientée selon les applications spécifiques. C'est ainsi que les propriétés électriques, thermiques, optiques, mécaniques, de surface, etc. peuvent être ciblées lors du choix des matériaux constitutifs de base [9].

I.3.2. Techniques de synthèse : cas des composites silice-smectite

La littérature renseigne trois méthodes générales de synthèse en solution des composites et nanocomposites. Ces trois méthodes sont :

- **Mélange en solution**

Cette méthode qui consiste à utiliser la capacité de gonflement de l'argile. Le polymère est dissout dans un solvant avant l'addition de l'argile. Celle-ci est alors gonflée par les molécules de solvant et de polymère. La dernière étape consiste à évaporer le solvant afin de récupérer le composite. Le solvant doit donc être choisi en fonction de sa capacité à dissoudre la matrice ainsi qu'à faire gonfler l'argile.

- **Mélange à l'état fondu**

La matrice est amenée à l'état fondu de façon à y incorporer l'argile. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. Ainsi, la possibilité d'utilisation de procédé continu tel que l'extrusion fait de cette approche la mieux adaptée à la production industrielle.

- **Polymérisation *in situ***

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile.

Le mélange de particules d'argile avec divers additifs peut mener à différents morphologies selon le mode d'arrangement entre les composantes initiales. Les principales morphologies de référence fréquemment évoquées dans la littérature sont illustrées à la **Figure 4**.

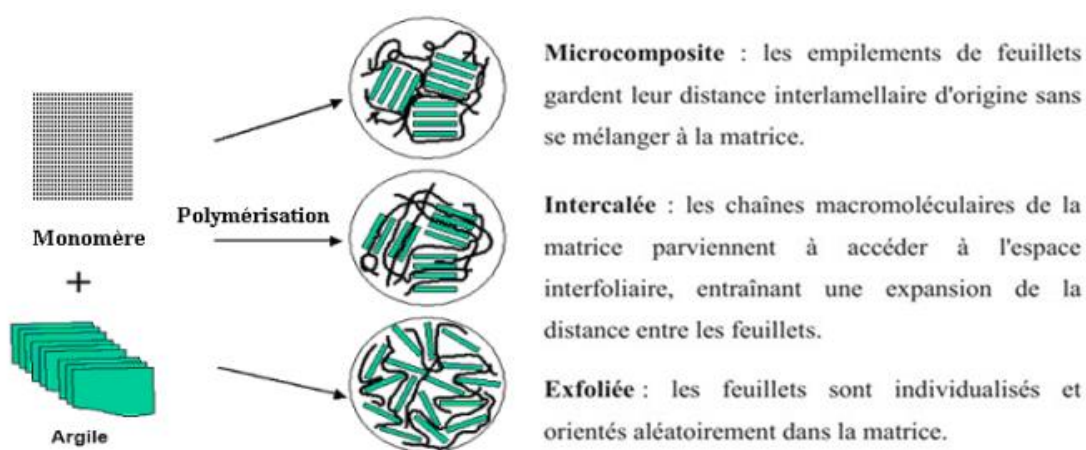


Figure 4. Morphologies des composites à base d'une smectite et d'un polymère [102]

De nombreux auteurs ont constaté que les composites polymère/argile présentent une morphologie mixte, combinant des structures intercalée et exfoliée avec la présence d'agrégats [102, 103]. La morphologie des composites semble effectivement dépendre de l'affinité physico-chimique entre les particules d'argile et celles de l'additif, ainsi que de la méthode employée lors de leur mise en œuvre.

La technique sol-gel couplé à une méthode similaire à la technique de polymérisation *in-situ* permet d'élaborer des composites silice-smectite en produisant la silice (polymère inorganique) *in-situ*. Les précurseurs utilisés dans l'élaboration des nanoparticules de silice sont principalement des organosilanes. A cause de la nature polaire de la surface des argiles naturelles, notamment due à la présence de groupements hydroxyles qui leur confère un caractère hydrophile défavorable aux interactions avec les chaînes de polymère organique ; il est donc essentiel d'améliorer par échange cationique les interactions polymère-argile et ce à l'aide des tensioactifs (qui présentent dans leur structure une partie hydrophile et une partie hydrophobe). On parle d'organophilisation des argiles et les tensioactifs les plus couramment utilisés sont des sels d'ammonium quaternaire [22, 26, 27, 104].

Des travaux portant sur la synthèse des composites smectite-silice ont montré que la silice peut soit s'intercaler de façon régulière dans l'espace interfoliaire de la smectite, se disperser dans la smectite ou soit former des composites de type *core-shell* [25–29, 103].

I.4. Généralités sur les phénomènes d'adsorption.

I.4.1. Définitions et types d'adsorption

Dans les solides et les liquides, les particules constitutives du réseau (ions, atomes, molécules) sont soumises dans les couches internes à des forces symétriques (qui se compensent). Au voisinage de la couche superficielle, ces particules sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par l'existence d'un champ de forces attractif superficiel attirant plus ou moins des molécules de fluides (liquide ou gaz) qui se trouvent au voisinage direct du solide concerné (**Figure 5**). Par opposition à l'absorption qui se produit quand une substance diffuse dans un solide ; l'adsorption peut se définir comme l'accumulation d'une substance (adsorbat) à l'interface entre une surface solide (adsorbant) et un fluide donné [105].

Selon la grandeur des énergies mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [106].

- **Adsorption physique ou physisorption**

La physisorption se fait généralement à basse température et l'adsorbat adhère à la surface de l'adsorbant à travers des interactions de types van der Waals qui sont des interactions de faibles énergies. Elle consiste essentiellement à la condensation des molécules d'adsorbat à la surface d'un solide adsorbant. La physisorption est réversible et la désorption (phénomène inverse de l'adsorption) est facile.

- **Adsorption chimique ou chimisorption**

La chimisorption est un type d'adsorption où les molécules adsorbées adhèrent sur la surface de l'adsorbant à travers la formation des véritables liaisons chimiques avec les atomes superficiels de l'adsorbant ; les énergies de liaisons sont plus élevées et la désorption est plus difficile.

Dans les deux cas, le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée de l'adsorbat [107].

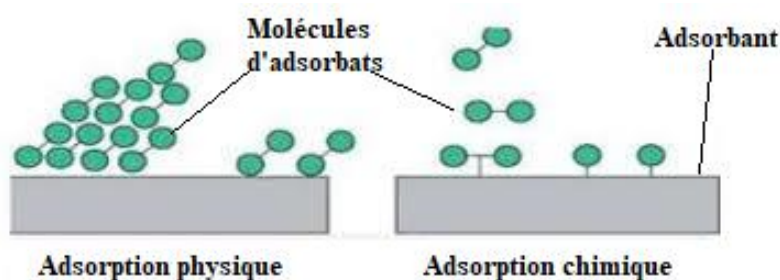


Figure 5. Illustration schématique de l'adsorption

Les différences entre les deux types d'adsorption sont détaillées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Différences entre l'adsorption physique et chimique [108, 109]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10Kj/mol	20 à 100Kj/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Très faible	Elévée
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche
Reversibilité	Reversible	Irreversible

Les caractéristiques les plus importantes lors des phénomènes d'adsorption sont : les interactions adsorbat–adsorbant à l'interface, l'isotherme d'adsorption, les caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption.

I.4.2. Isothermes d'adsorption.

L'adsorption est habituellement décrite à l'aide d'une isotherme, c'est à dire une fonction tracée à température constante qui lie, à l'équilibre la quantité d'adsorbat fixée sur la surface de l'adsorbant et sa concentration (si l'adsorbat est en solution) ou sa pression (si l'adsorbat est un gaz). La **Figure 6** présente les différents types d'isothermes en solution.

Ces isothermes peuvent être caractérisées par leur courbure à l'origine.

- Type S ou Sigmoïde : la concavité est tournée vers le haut.
- Type L ou Langmuir : la concavité est tournée vers le bas.
- Type H ou Haute affinité : une pente élevée aux faibles concentrations
- Type C ou Partition constante : isotherme linéairement oblique.

Plusieurs modèles sont généralement utilisés pour décrire les isothermes, ils existe entre autres les modèles de BET, de Freundlich, de Langmuir, de Dubinin-Radushkevich et de

Temkin. Cependant, dans l'adsorption liquide/solide, les isothermes couramment rencontrées sont celles de Langmuir et de Freundlich [106].

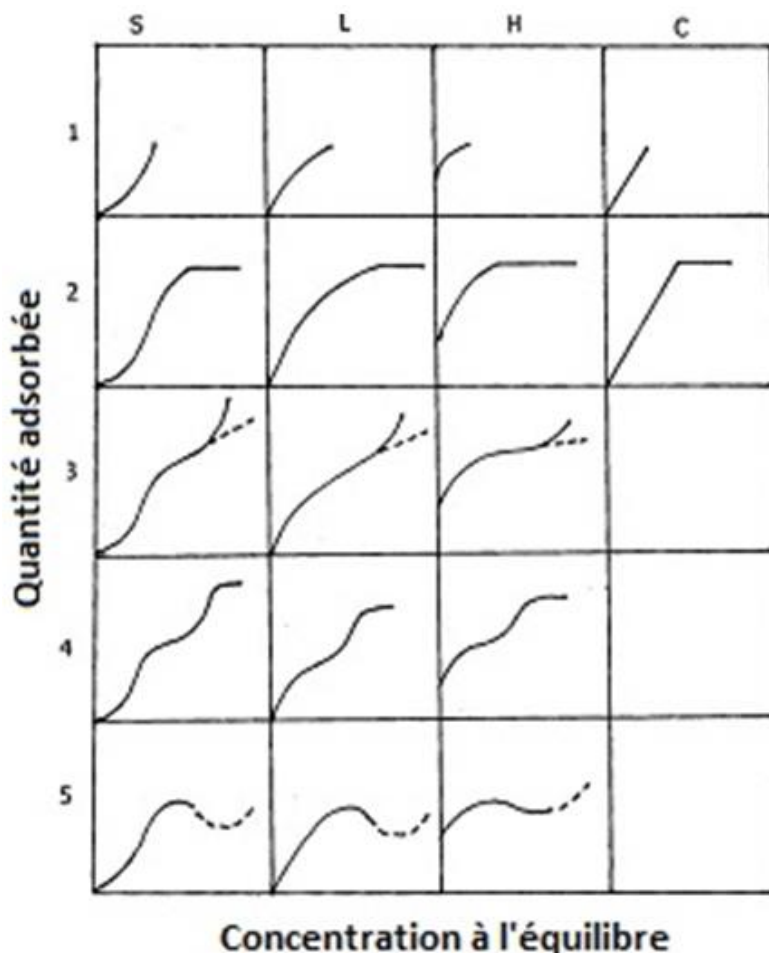


Figure 6. Types d'isothermes d'adsorption en solution [110, 111]

- **Isotherme de Langmuir**

Ce modèle suppose une surface énergiquement homogène, une adsorption localisée, la non interaction entre les particules adsorbées et une adsorption monocouche.

La forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'Equation (3).

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Le transforme linéaire de cette Equation conduit à l'Equation (4).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

où Q_e est la Quantité d'adsorbat (mg/g) fixée à l'équilibre, Q_m est Quantité d'adsorbat (mg/g) nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche, C_e est la Concentration (mg/L) à l'équilibre et est K_L la Constante de Langmuir dépendant de la nature de la solution, de la température et la surface adsorbante.

En représentant graphiquement $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$, on obtient une droite de régression donc la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les valeurs de Q_m et K_L .

Le rapport R_L de Langmuir donné à l'**Equation (5)** comme une grandeur sans unité indique que l'adsorption est d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

- **Isotherme de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich a été établie empiriquement pour les surfaces énergiquement non homogènes. La forme non-linéaire de l'équation de cette isotherme pour l'adsorption en solution est donnée par l'**Equation (6)** :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Le transformé linéaire de l'isotherme de Freundlich en introduisant la fonction logarithme népérien dans les 2 membres de l'**Equation (6)** permet d'obtenir l'**Equation (7)**

$$\log(Q_e) = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (7)$$

où Q_e est la Quantité d'adsorbat (mg/g) fixée à l'équilibre, C_e est la Concentration (mg/L) à l'équilibre et est K_F la Constante de Freundlich dépendant de la nature de la solution, de la température et la surface adsorbante. $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité

En représentant graphiquement $\log(Q_e) = f(C_e)$, on obtient une droite de régression donc la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les valeurs de $1/n$ et K_F .

La quantité relative de pigment adsorbée par gramme d'adsorbant X et la teneur relative de pigment à l'équilibre X_e sont obtenues par les **Equations (8) et (9)**.

$$X = \frac{A_0 - A}{A_0 m} \quad (8)$$

$$X_e = 1 - X \quad (9)$$

Où A_0 et A sont les valeurs d'absorbance de l'huile de palme brute et de l'huile blanchie respectivement. m , la masse d'huile. La forme non linéaire du modèle de Langmuir est réécrite suivant l'**Equation (10)**.

$$\frac{X}{m} = \frac{Q_m K_L X_e}{1 + K_L X_e} \quad (10)$$

où $\frac{X}{m}$ est la quantité relative de pigments adsorbée par gramme d'adsorbant, X_e la quantité résiduelle de pigment à l'équilibre, Q_m la quantité maximale de substance adsorbée, et K_L la

constante reflétant l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant. L'Equation (11) donne la forme non linéaire du modèle de Freundlich.

$$\frac{X}{m} = K_F X_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Où K_F est la constante reflétant la mesure de la capacité d'adsorption, et n est la constante reflétant l'affinité du pigment pour l'adsorbant ; $\frac{X}{m}$ est la quantité relative de pigments adsorbés par gramme d'adsorbant et X_e est la quantité relative de pigment à l'équilibre.

I.4.3. Facteurs influençant l'adsorption liquide-solide

Les phénomènes d'adsorption font intervenir deux principaux éléments: l'adsorbant et l'adsorbat. Les paramètres qui influent sur une adsorption solide-liquide sont essentiellement liés à ces deux éléments. On peut citer entre autres :

- L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat (présence ou non des groupes fonctionnels de surface),
- la charge de surface de l'adsorbant,
- la sélectivité (la nature des sites actifs),
- la microstructure de l'adsorbat (taille des particules et surface spécifique, porosité),
- la nature de l'adsorbat (nature des groupement chimiques ou fonctionnels de surface),
- la concentration de l'adsorbant,
- le dosage de l'adsorbant et autres paramètres comme la température de l'expérience, le temps de contact et le pH pour ne citer que ceux-là.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées, etc. [90, 112–116].

Pour l'adsorption des molécules organiques sur la silice ou sur des surfaces siliciques, l'interaction peut être due à une liaison chimique, aux liaisons hydrogène, à la liaison hydrophobe ou aux forces de van der Waals. Les molécules non ioniques s'adsorbent sur la surface de la silice en impliquant des liaisons hydrogène et généralement les parties polaires des molécules d'adsorbat contribue également au processus d'adsorption.

I.4.4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

A partir des données de l'étude de l'équilibre à différentes températures, une évaluation des variations des fonctions d'état telles que l'enthalpie (H), l'entropie(S) et l'énergie libre de Gibbs(G) peut être faite. L'interprétation des données thermodynamiques permettra de mieux cerner le mécanisme de l'adsorption. Selon le signe de l'enthalpie H, le phénomène est soit

endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$). L'énergie libre de Gibbs G permet de conclure sur la spontanéité du phénomène ($\Delta G < 0$). L'entropie (S) permet de mesurer le niveau de désordre dans le système.

L'énergie libre de Gibbs a été calculée à partir de l'**Equation (12)**.

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (12)$$

où R (8.314 J/(mol K)) est la constante des gaz parfaits et T (°K) est la température du milieu de l'expérience.

A partir du tracé de $\ln K_L$ en fonction de $1/T$ donnée à l'**Equation (13)** ; pour chaque adsorbant, les valeurs de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS ont été déterminées en calculant la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression obtenue.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

I.4.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de comprendre d'avantage le processus d'adsorption d'un fluide à la surface d'un solide jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [117]. Elle fournit plusieurs informations notamment le mécanisme d'adsorption, et le mode de transfert des molécules d'adsorbats de la phase liquide à la surface solide. La littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant [105, 106]. Ainsi, pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, les données des expériences batch sont le plus souvent confrontées à différents modèles cinétiques donc parmi les plus courants se trouvent les modèles du pseudo-1^{er} ordre, du pseudo-2nd ordre, de la diffusion intra particulaire pour ne citer que ceux là.

- **Modèle cinétique du pseudo-1^{er} ordre**

La forme non-linéaire de ce modèle est donnée par l'**Equation (14)** [53, 115].

$$Q_t = Q_e (1 + \exp(-k_1 t)) \quad (14)$$

Un arrangement de cette Equation donne sa forme linéaire représentée par l'Equation (15)

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (15)$$

Avec k_1 (mn^{-1}) la constante cinétique du pseudo-1^{er} ordre, t (mn) le temps de contact; Q_e et Q_t (mg/g) représentent respectivement les quantités d'adsorbats retenus à l'équilibre et à l'instant t .

- **Modèle cinétique du pseudo-2nd ordre**

Les formes linéaire et non linéaire du modèle cinétique du pseudo-2nd ordre sont représentées par les **Equations (16) & (17)** [115].

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (16)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (17)$$

où k_2 ($\text{mg}^{-1} \text{g} \cdot \text{min}$) est la constante de vitesse du pseudo-2nd ordre.

- **Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire**

Encore appelée modèle de Weber–Morris, le modèle de diffusion intraparticulaire est représenté par l'Equation (18).

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + \gamma \quad (18)$$

Où k_{id} ($\text{mg/gmin}^{0.5}$) est la contante de vitesse et γ (mg/g) est un paramètre associé à l'épaisseur de l'interface. Si la diffusion est l'étape limitante du processus d'adsorption, le trace de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ donnera une droite qui passera par l'origine [118].

Q_t , et Q_e peuvent être exprimées par les Equations (19) et (20).

$$q_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0 m} \quad (19)$$

$$q_e = \frac{A_0 - A_e}{A_0 m} \quad (20)$$

où : A_0 , A_t et A_e sont les absorbances de l'huile de palme non blanchie, de l'huile blanchie pendant le temps t et de l'huile blanchie pendant le temps d'équilibre. En les intégrant aux Equations des modèles précédemment établies.

- **Validation des modèles d'isothermes et cinétiques**

La validité des différents modèles est évaluée en regardant le coefficient de détermination (R^2) obtenue par la régression non linéaire de même que l'écart quadratique moyen (EQM) calculés à partir des Equations (21) & (22) [119].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^{k=n} (Q_{pre,k} - Q_{exp,k})^2}{\sum_{k=1}^{k=n} (Q_{pre,k} - \overline{Q_{exp}})^2} \quad (21)$$

$$EQM = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{k=n} (Q_{pre,k} - Q_{exp,k})^2}{n}} \quad (22)$$

où, $Q_{exp,k}$, $Q_{pre,k}$, $\overline{Q_{exp}}$ représentent respectivement la valeur expérimentale et la valeur prédite du $k^{ième}$ essai et la valeur expérimentale moyenne des n essais.

- **Energie d'activation**

Le processus d'adsorption peut être déterminé par les valeurs des énergies d'activation E_a impliquées pour les différents adsorbants. C'est ainsi que pour un procédé de physisorption, les énergies d'activation sont comprises entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ tandis que pour un procédé de chimisorption elles sont comprises entre 40 et 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [59].

Pour la détermination de l'énergie d'activation (E_a), la constante de vitesse de pseudo-2nd ordre K_2 a été considérée en utilisant l'Equation d'Arrhenius donnée par l'**Equation (23)**.

$$k_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (23)$$

où A est la constante pre-exponentielle, R la constante des gaz parfaits et T la température.

En introduisant la fonction logarithme népérienne dans l'**Equation (23)**, l'**Equation (24)** est obtenue.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

Les études d'isothermes et cinétiques décrites ci-dessus seront appliquées à l'adsorption du β -carotène et des Acides gras libres de l'huile de palme. d'où la nécessité de présenter quelques connaissances générales sur l'huile de palme.

I.5. Généralités sur l'huile de palme

C'est une huile végétale obtenue par pression à chaud ou à froid de la pulpe des fruits du palmier à huile (*Elaies guineensis*). Elle est liquide à la température ordinaire et soluble dans les solvants organiques tels que la cétone, l'hexane, le chloroforme, l'éthanol, etc. Le point de fusion de l'huile de palme se situe entre 36 et 40°C. L'huile de palme est utilisée dans la production de divers produits alimentaires comme les margarines, les biscuits, la pâte à pizza, les pâtes et les crackers, etc.[120]. En cosmétique, elle sert à la production de produits oléochimiques de base tels que les crèmes et huiles corporelles, nettoyants (produits d'hygiène et de démaquillage), rouges à lèvres, etc. En outre, l'huile de palme suscite un intérêt considérable en tant que l'une des principales sources d'énergie renouvelables pour l'industrie du biodiesel[121–123].

I.5.1. Composition de l'huile de palme

L'huile de palme comme tous les corps gras du règne végétal est essentiellement constituée de triglycérides qui sont des triesters d'acides gras. Ces derniers doivent leurs propriétés physiques principales comme la polarité et l'hydrophobie aux longues chaînes hydrocarbonées. Les techniques d'extraction des corps gras à partir des fruits ou des graines provoquent une destruction partielle des cellules oléifères. Ainsi des constituants cellulaires liposolubles sont entraînés dans les glycérides. Ces constituants sont dits mineurs et sont

toujours présents dans les corps gras bruts et raffinés ; il s'agit en occurrence des phospholipides, des phosphatides, des stérols, des alcools gras, des pigments colorés et des hydrocarbures. Ces techniques d'extraction de même que le stockage des huiles provoquent également une hydrolyse partielle des triglycérides avec la formation de mono et diglycérides et des acides gras libres.

On regroupe les composantes de l'huile de palme en deux fractions (**Figure 7**), l'une saponifiable représentant un pourcentage massique de 95 à 99% et l'autre insaponifiable représentant un pourcentage massique de 1 à 5% seulement.

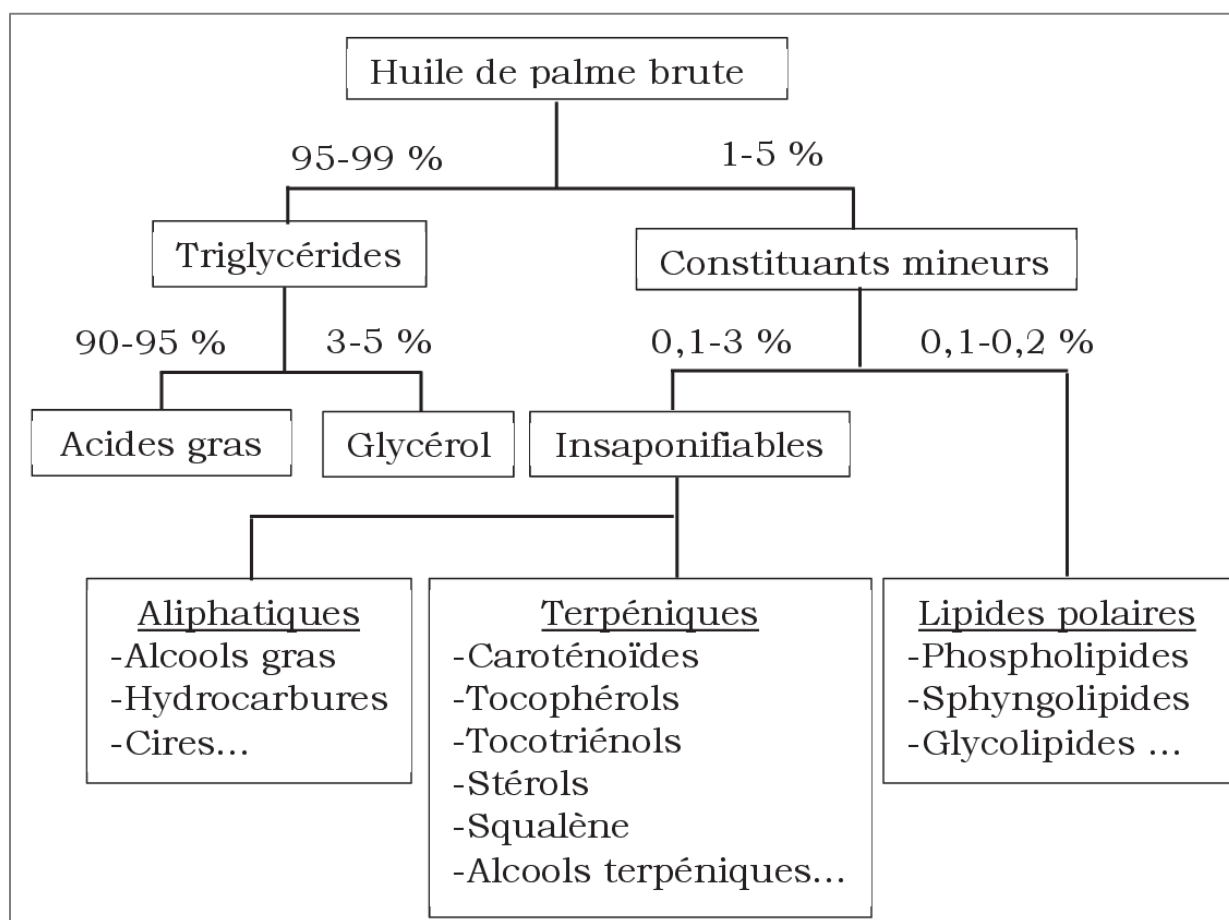


Figure 7. Composition de l'huile de palme [124]

Les acides gras quant à eux sont les composants pondéralement majoritaires des triglycérides. Ils représentent 90 à 96% de la masse molaire de la glycérade. Les acides gras connus dans le règne végétal sont extrêmement nombreux. Plusieurs acides différents sont présents dans un même corps gras et des acides identiques se retrouvent dans de nombreux corps gras différents. La chaîne hydrocarbonée d'un acide gras peut être saturée, mono-insaturée ou poly-insaturée correspondant respectivement à des acides gras dits saturés, mono insaturés ou poly-insaturés. Les acides gras mono-insaturés sont des monoacides aliphatiques dérivant des hydrocarbures monoéthyléniques. Les acides gras mono-insaturés que l'on

rencontre dans les corps gras naturels sont sous la forme cis et sont liquides dans les conditions ordinaires. L'acide palmitique et l'acide oléique (**Figure 8**) sont les espèces majoritaires respectivement pour les acides gras saturés (45-55%) et les acides gras insaturés (36-44%).

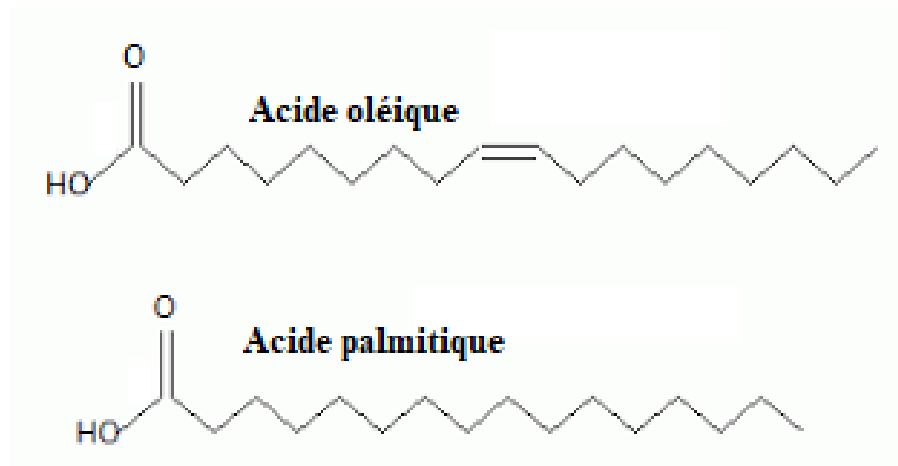


Figure 8. Structures chimiques de l'acide oléique et de l'acide palmitique

La fraction insaponifiable de l'huile de palme quant à elle comprend les hydrocarbures aliphatiques saturés ou insaturés, les vitamines (tocophérols), les stérols que sont des alcools tétracycliques en C₂₇, C₂₈ et C₂₉ possédant un groupe OH en C₃ et une chaîne aliphatique greffée en C₁₁, les alcools terpéniques, les pigments (carotènes et chlorophylles) et les composés phénoliques.

I.5.2. Raffinage de l'huile de palme

Le but du raffinage est de purifier les huiles brute. Il consiste à éliminer au mieux les composés nocifs afin d'obtenir la qualité correspondante aux normes en vigueur et de faciliter leur conservation. Le raffinage classique (**Figure 9**) comprend plusieurs étapes dont les opérations essentielles sont la démulcination ou dégomme, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation. Même les plus récents développements en matières de raffinage des huiles impliquent l'étape de décoloration et cette dernière nécessite l'emploi des adsorbants pour enlever certaines substances dans l'huile.

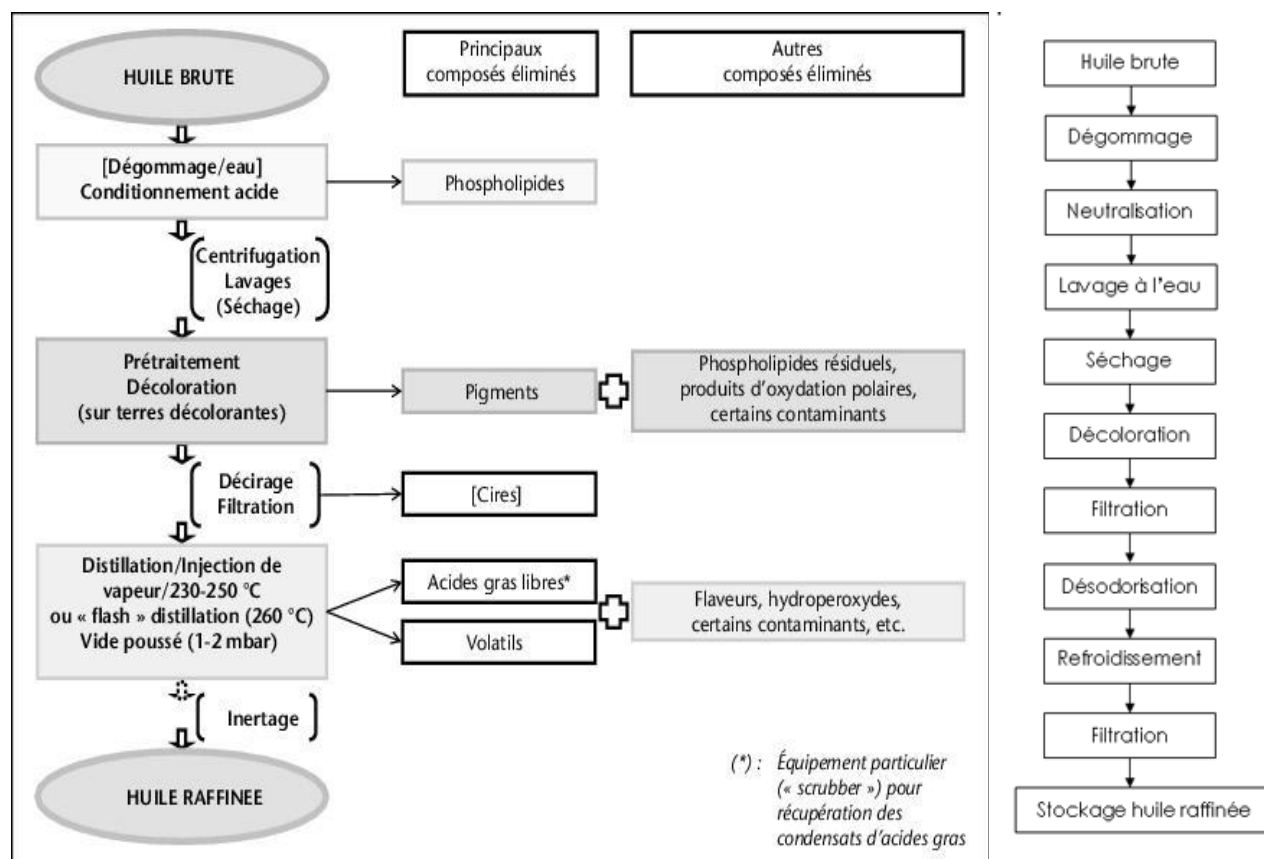


Figure 9. Etapes du raffinage de l'huile [118, 125]

I.5.3. β -carotène

Le β -carotène est le principal pigment responsable de la coloration rouge-orangé de l'huile de palme. La Figure 10 donne sa formule structurale sous la configuration trans. En fait, la couleur est le résultat de la présence d'un système de doubles liaisons conjuguées dans la molécule qui permet des transitions caractéristiques de sa couleur [126].

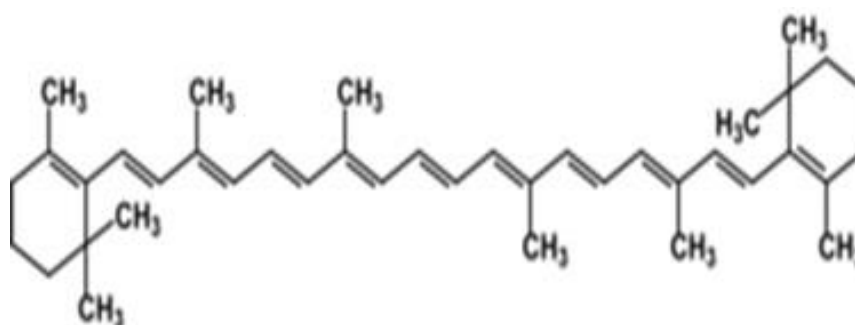


Figure 10. Molécule du (trans)- β -carotène

Son point de fusion se situe entre 178 et 179 °C et sa longueur d'onde du maximum d'absorption se situe autour de 445 nm. L'huile de palme brute non raffinée est considérée comme l'aliment naturel le plus riche en β -carotène (700 mg/kg) [127]. Une forte teneur de β -carotène dans huile de palme peut être préjudiciable pour son utilisation comme matière

première dans la fabrication de certains produits cosmétiques, énergétiques, alimentaires [121–123]. Il est donc nécessaire d'atténuer la couleur par réduction de la teneur en β -carotène (forme majoritaire des carotènes). La décoloration succède à l'étape de neutralisation au cours du raffinage. C'est une opération qui vise à éliminer les pigments colorés que la neutralisation n'a que partiellement détruits. Elle fait intervenir un phénomène physique : l'adsorption sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances [90, 113, 114, 116]. L'opération de la décoloration permet d'éliminer outre les pigments colorés (chlorophylles et caroténoïdes), les savons résiduels, les traces de mucilage, des métaux lourds. Les peroxydes sont largement détruits par les terres activées. La quantité d'adsorbant utilisée dans l'industrie des corps gras dépend à la fois de l'objectif poursuivi et de la nature de l'huile à traiter.

I.5.4. Acide gras libres : notion d'indice d'acide

• Définition et norme

L'indice d'acide (IA) selon la norme *NF EN ISO 660* est la masse en milligramme de KOH nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme d'huile. Les noix de palme, matière de base dans la production de l'huile de palme contiennent des taux élevés d'enzymes grasses productrices d'acides gras. Comme intrant dans la fabrication des nombreux produits alimentaires, la teneur en acides gras libres de l'huile est un paramètre important à contrôler pour assurer la qualité de l'huile et sa conservation. Les normes reconnues pour l'huile de palme brute de haute qualité soutiennent qu'elle doit contenir moins de 10 mg de KOH (*NF EN ISO 660*). Dans l'industrie du biodiesel, les huiles contenant plus d'un 1% d'AGL formeront difficilement des émulsions pendant la séparation des biodiesel et pourra conduire à l'encrassement du moteur [128, 129]. Vu la la forte demande du marché en huile de palme, il est impératif d'atteindre les standards de qualité pour garantir aux consommateurs des produits attractifs et durables [59, 61, 113]. Et pour cela, il est important de contrôler le teneur en acides gras libres dont dépend fortement la qualité de l'huile.

• Détermination de l'indice d'acide

L'indice d'acide est exprimé par la formule de l'**Equation (25)**.

$$I.A = \frac{C \cdot M \cdot V_{\text{éq}}}{m_h} \quad (25)$$

avec I.A : indice d'acide (en mg de KOH/g), C : concentration molaire de KOH (mol/L), M : masse molaire de KOH, $V_{\text{éq}}$: volume équivalent de KOH alcoolique et m_h : : masse d'huile analysée.

I.6. Généralités sur la méthodologie des surfaces de réponses

I.6.1. Présentation et objectifs

Le concept de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) est né de la volonté de représenter les fluctuations d'une grandeur représentative d'un phénomène appelée réponse en fonction de variables aléatoire [130]. La méthode classique (one-at-time) prévoit de changer une variable indépendante tout en maintenant toutes les autres à un niveau fixe, ce qui est extrêmement long et coûteux pour un grand nombre de variables. Mais le principal inconvénient reste le manque d'inclusion des effets interactifs entre les variables. Cependant, cela ne pouvait pas conduire à de véritables optima dans de nombreux cas. Par conséquent, les procédures d'optimisation des facteurs par des techniques multivariées ont été encouragées, car elles sont plus rapides, plus économiques et efficaces et permettent d'optimiser plus d'une variable simultanément. La méthodologie de surface des réponses (MSR) a donc pour objectif de définir le minimum d'expériences qui permettent une étude complète de l'influence des différents facteurs ou paramètres sur le phénomène étudié ainsi que leur optimisation et ce dans divers domaines de la chimie, des processus industriels et biologiques [131, 132]. Parmi les différentes approches de surface de réponse, trois conceptions multiniveaux courantes à savoir la conception composite centrale (CCD), la conception Box-Behnken (BBD) et la matrice de Doehlert (DM) sont fréquemment utilisées pour l'optimisation finale des processus souhaités et la comparaison théorique de ces conceptions a été discutée par Ferreira et al. en 2004 [131]. La biosorption est l'un des domaines auxquels la conception expérimentale de Box-behnken a été appliquée pour son optimisation. Plusieurs logiciels notamment Nemrodw Software; Design Expert 9.0 Software, Minitab Software sont appropriés pour cette étude [133].

I.6.2. Terminologie de la Méthodologie des surfaces de réponses

Le vocabulaire autour de la MSR s'articule essentiellement autour de certains concepts de base définis ci-après.

Réponse : variable dépendante qui représente le résultat expérimental mesuré à chaque essai, c'est la grandeur d'intérêt.

Facteur : grandeur ou variable qualitative ou quantitative ; continue ou discontinue ; contrôlable ou non contrôlable qui influe sur la grandeur d'intérêt.

Effet : c'est l'influence d'un facteur sur la grandeur d'intérêt.

Niveau d'un facteur : Valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai ou une expérience donnée.

Domaine de facteur : l'ensemble de toutes valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas (-1) et le niveau haut (+1).

Espace expérimental ou domaine expérimental : espace délimité par au moins deux facteurs considérés.

Plus le domaine expérimental est grand, les points expérimentaux sont éloignés et on perd en précision. Par contre lorsqu'il est petit, le modèle mathématique est plus proche de la réalité mais l'exploitation de la modélisation est restreinte.

I.6.3. Variables naturelles et variables codées

Les variables naturelles sont des grandeurs définies algébriquement pour quantifier les divers facteurs par exemple la température ; le temps de contact ; la pression etc. Généralement ces variables naturelles ne sont pas exprimées dans le même système d'unité ; ce qui rend difficile la comparaison de leurs effets principaux et de leurs interactions. D'où la nécessité de les convertir en variables codées respectives. La transformation des variables naturelles (U_{ij}) en variables codées (X_{ij}) comprises entre -1 et 1 et sans dimension est nécessaire en utilisant l'**Equation (26)**.

$$X_{ij} = (U_{ij} - U_j^0) / \Delta U_j \quad (26)$$

où X_{ij} , U_{ij} and U_j^0 sont respectivement les valeurs de la variable codée; de la variable naturelle et de la variable naturelle au centre de son domaine de variation du facteur j à l'expérience i. ΔU_j est le pas de variation du domaine de la variable naturelle j. La transformation d'une variable codée en sa variable naturelle correspondante est obtenue par simple deduction.

I.6.4. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

L'étude d'un phénomène repose sur des observations expérimentales; pour cela, la mise en oeuvre d'un certain nombre d'expériences est nécessaire. Une expérience est définie par un ensemble de conditions expérimentales et à chaque expérience, le niveau de chaque variable, naturelle ou codée est fixée. Une matrice d'expériences se définit comme un objet mathématique qui présente, sous forme codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau de n lignes correspondant à n expériences et k colonnes correspondant aux k variables dont les effets sur la réponse sont étudiés.

Le plan d'expérimentation est la conversion de la matrice d'expériences en données directement utilisables (variables naturelles).

Les matrices sont directement générées par le logiciel une fois que la conception est choisie et les inputs relatifs aux domaines des facteurs introduits. Parmi les conceptions

communément utilisées ; il existe entre autres le *Fractionnal Factorial Design* (Plans factoriels fractionnaires) lorsque le nombre de facteurs est supérieur à 5, le *Screening Design* (criblage) quand le nombre de facteurs est supérieur 10 et pour des études à 3 facteurs; le *Box-Berhken Design* est approprié [134, 135].

I.6.5. Modèle mathématique d'étude

C'est une fonction mathématique qui exprime la réponse en fonction des facteurs dans un domaine expérimental supposé continu. Le modèle mathématique peut être prévisionnel en permettant ainsi de lire la réponse en tout point du domaine et/ ou explicatif en permettant de quantifier les effets des facteurs et leurs interactions. Parmi les modèles les plus postulés, il y a le modèle exponentiel, le modèle logarithmique et le modèle polynomial. Ce dernier model est plus utilisé et est généralement un bon model pour décrire les réponses et elle est développée en série de Taylor suivant l'**Equation (27) et (28)**[136–140].

$$\gamma = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_i \sum_j b_{ij} X_i X_j + \sum_i \sum_j \sum_l b_{ijl} X_i X_j X_l + \dots \quad (27)$$

$$1 \leq n \leq k, 1 \leq i \leq j \leq k \text{ and } 1 \leq i \leq j \leq l \leq k$$

$$Y = \gamma + \delta \quad (28)$$

où γ , b_0 , Y , δ designent respectivement la reponse théorique d'un essai, la reponse théorique au centre du domaine experimental ou valeur moyenne des réponses et la reponse experimentale et l'erreur expérimentale de la mesure. b_i est le coefficient mesurant l'effet du facteur i et b_{ij} le Coefficient mesurant l'effet de l'interaction entre les facteur i et j . k : nombre de facteurs. Le plus souvent, les modèles étudiés se limitent au degré 2 et lorsque $k = 3$ facteurs, la reponse theorique est donnée par l'**Equation (29)**

$$\gamma = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (29)$$

- **Calcul des coefficients du modèle mathématique**

Le calcul des coefficients du modèle mathématique peut être initié directement par un logiciel approprié, par la méthode des moindres carrés ou par calcul en utilisant les formules assez simples données aux **Equations (30) & (31)**.

$$b_i = \frac{\sum_1^N X_{in} Y_n}{N} \quad (30)$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_1^N X_{in} X_{jn} Y_n}{N} \quad (31)$$

$$(1 \leq n \leq N)$$

où X_{in} , X_{jn} sont respectivement les valeurs des variables codées des facteurs i et j . Y_n est la Valeur de la réponse à l'expérience n et N le nombre d'expériences.

- **Interpretation des résultats**

L'interprétation des résultats se fait à l'aide des coefficients donnés par le modèle mathématique et par l'exploitation des diagrammes factoriels (le diagramme des effets et le diagramme des interactions). Ces derniers permettent de représenter les relations entre la réponse et les variables. Le diagramme des effets principaux affiche la relation entre la réponse et des variables individuelles et le diagramme des interactions indique dans quelle mesure la relation entre une variable et une réponse ajustée dépend de la valeur d'une deuxième variable. Pour trois facteurs par exemple, l'étude des interactions entre deux facteurs se fait en maintenant le troisième facteur constant et généralement fixé à la valeur au centre de son domaine.

Pour ce qui concerne le diagramme des effets principaux:

- Lorsque la ligne est horizontale (parallèle à l'axe des x), aucun effet principal n'est présent. Chaque niveau du facteur affecte la réponse de la même manière et la moyenne de réponse est la même pour tous les niveaux de facteurs.

- Lorsque la ligne n'est pas horizontale, il existe un effet principal. Différents niveaux du facteur affectent différemment la réponse. Plus la pente de la ligne est raide, plus la valeur de l'effet principal est élevée.

Cependant, les graphiques des effets principaux n'illustrent pas les interactions. Pour visualiser les interactions entre les facteurs, le diagramme des interactions est nécessaire. Il permet de déterminer l'influence d'un facteur sur la relation entre un second facteur et une réponse continue.

Pour ce qui concerne le diagramme des interactions entre facteurs :

- Il affiche les moyennes des réponses correspondant aux niveaux d'un facteur sur l'axe des x , ainsi qu'une courbe distincte pour chaque niveau d'un autre facteur.

- Il indique dans quelle mesure la relation entre une variable et une réponse dépend de la valeur d'une deuxième variable

- Les droites non parallèles sur le diagramme des interactions représentent les effets d'interaction entre les facteurs. Cet effet d'interaction indique que la relation entre l'un des facteurs et la réponse dépend de l'autre facteur.

L'évaluation de la signification statistique des effets et des interactions en vue de la validation du modèle et d'une bonne interprétation est faite à l'aide d'un tableau d'analyse de la variance (ANOVA).

I.6.6 Méthode ANOVA

L'analyse de la variance (ANOVA) vérifie en général l'hypothèse selon laquelle les moyennes de deux populations ou plus sont égales (Hypothèse nulle H_0). L'hypothèse nulle stipule que toutes les moyennes de la population (moyennes des réponses correspondantes aux niveaux de facteurs) sont égales, tandis que l'hypothèse alternative (H_1) stipule qu'au moins l'une des moyennes diffère des autres.

Cette analyse est appelée "analyse de variance" parce que sa procédure s'appuie sur les variances pour déterminer si les moyennes sont différentes. En principe, la procédure demande la comparaison de la variance entre les groupes (niveaux de facteurs) et la variance à l'intérieur des groupes. Elle évalue ainsi l'importance d'un ou plusieurs facteurs en comparant les moyennes des réponses pour les différents niveaux de facteurs. Pour cela, cette analyse exprime pour le modèle et pour chaque facteur et interaction les résultats principaux tels que la valeur-p (probabilité pour que le résultat soit obtenu accidentellement) et la F-test (test qu'équivalence des variances).

I.6.7 Ajustement et validation du modèle mathématique

La procédure implique les résultats principaux telle que la valeur- p, la valeur du F-test; la droite d'ajustement, le coefficient de corrélation R^2 et les graphiques des valeurs résiduelles. Les étapes pour l'ajustement sont données ci-après :

Etape 1 : Déterminer si l'association entre la réponse et le terme polynomial est statistiquement significative

Pour déterminer si l'association entre la réponse et chacun des termes polynomiaux du modèle est statistiquement significative, la valeur-p du terme est comparé au seuil de signification pour évaluer l'hypothèse nulle. L'hypothèse nulle est que le coefficient du terme est égal à zéro, ce qui indique qu'il n'existe aucune association entre le terme et la réponse. En général, un seuil de significativité noté α de 0,05 fonctionne bien. Un seuil de significativité de 0,05 indique un risque de 5% de conclure à tort qu'il existe une association.

- **Si Valeur-p $\leq \alpha$** : l'association est statistiquement significative

Si la valeur de p est inférieure ou égale au seuil de signification, il existe une association statistiquement significative entre la variable de réponse et le terme. Si dans un modèle quadratique ou cubique et que les termes quadratiques ou cubiques sont significatifs, alors les données contiennent une courbure.

- **Valeur- p $> \alpha$** : l'association n'est pas statistiquement significative

Si la valeur- p est supérieure au seuil de significativité, il existe une association statistiquement significative entre la variable de réponse et le terme. Si le modèle quadratique

et les termes quadratiques ne sont pas statistiquement significatifs, il est sans doute nécessaire de sélectionner un modèle différent.

Pour ce qui est de la valeur de F-test ; on doit avoir $F\text{-test} \gg 1$ ou $F\text{-test calculé} > F\text{-test théorique}$ ce qui implique $p\text{-value} < 0.05$ et par conséquent le degré de dépendance de la réponse des groupes considérés (niveaux de facteurs) est significatif.

Etape 2 : Déterminer l'ajustement du modèle aux données

Pour déterminer l'ajustement du modèle aux données, les données statistiques d'adéquation se présente sous forme de tableau et contient les paramètres clés expliqués ci-après :

R carré : Le R^2 est le pourcentage de variation dans la réponse qui est expliquée par le modèle. Plus la valeur de R^2 est élevée, plus l'ajustement offert par le modèle est bon. Le R^2 se situe toujours entre 0 et 100 %.

R carré (ajusté) : La valeur R^2 ajusté permet de comparer des modèles n'ayant pas le même nombre de prédicteurs (terme exclu le coefficient). R^2 augmente toujours lorsqu'on ajoute un prédicteur au modèle, même lorsque ce prédicteur n'apporte aucune amélioration réelle au modèle. La valeur de R^2 ajusté intègre le nombre de prédicteurs dans le modèle pour aider à mieux choisir le modèle correct.

Les statistiques d'adéquation de l'ajustement du modèle aux données ne sont qu'un des types de mesures permettant d'évaluer l'ajustement du modèle. Même si un modèle a des constantes souhaitables, l'exploitation des graphiques des valeurs résiduelles restent valable pour la vérification des hypothèses du modèle.

Etape 3: Déterminer si votre modèle vérifie les hypothèses de l'analyse

Les graphiques des valeurs résiduelles permettent de déterminer si le modèle est adapté et si les hypothèses de l'analyse sont vérifiées. Si elles ne le sont pas, il se peut que le modèle ne soit pas ajusté aux données et cela nécessite une prudence dans l'interprétation des résultats. Pour cela ; des graphiques des valeurs résiduelles seront nécessaires. Ces graphiques sont commentés ci-après.

- **Droite normale de Henry**

La droite de Henry des valeurs résiduelles permet de vérifier l'hypothèse selon laquelle les valeurs résiduelles sont normalement distribuées. Les valeurs résiduelles doivent suivre approximativement une ligne droite. Ainsi les schémas dans le **Tableau 2** suivant peuvent indiquer que le modèle ne répond pas aux hypothèses du modèle.

Tableau 2. Elements explicatifs de la droite normale de Henry

Schéma	Indication
Une ligne pas droite	Non-normalité
Un point éloigné de la ligne	Une valeur aberrante
Une modification de la pente	Une variable non identifiée

Toutefois, lorsque les données contiennent au moins 15 points, la normalité ne pose généralement pas de problème pour calculer de manière fiable la valeur-p.

I.6.8 Optimisation du processus

L'optimisation des réponses permet d'identifier la combinaison des paramètres de variables qui optimisent une réponse. Ceci est utile lorsque qu'on veut évaluer l'impact de plusieurs variables sur une réponse. Une fois le modèle validé, les courbes de contours des interactions significatives permettent de déterminer un ensemble de points où la réponse est satisfaisante. Cette optimisation peut aller plus loin en ciblant une réponse donnée ou en maximisant le résultat en utilisant un logiciel approprié. Avec le logiciel Minitab21 par exemple, la fonction *Response optimizer* permet de rechercher des réponses optimales en fonction des contraintes définies à savoir : Minimiser la réponse, cibler la réponse ou maximiser la réponse. Minitab calcule alors une désirabilité en fonction de l'importance que vous attribuez à la réponse. Une solution optimale apparaît lorsque la désirabilité composite atteint son niveau maximum (1). A l'aide d'un diagramme d'optimisation, les niveaux des facteurs peuvent être ajustés et utilisés pour évaluer l'impact des changements sur la réponse. Pour que l'optimisation des réponses soit la plus efficace possible, le recours à l'expertise pertinente dans le domaine concerné, notamment les informations de fond, les principes théoriques et les connaissances acquises lors des observations et des expériences précédentes sont parfois nécessaires. Par exemple l'indice d'acide d'une huile de palme doit être inférieur ou égal à 10 mg de KOH/1000 mg d'huile.

Ce Chapitre a permis de présenter les généralités sur les termes clés de notre travail. Notamment ont été abordées les notions sur les propriétés et utilisations des argiles smectitiques et de la silice. Les applications et les méthodes de synthèse de composites silice-smectite ont aussi été données. Il en ressort que leurs applications sont diverses, mais aussi les précurseurs utilisés couramment pour leur synthèse sont les matières synthétiques industrielles, principalement pour ce qui de la source de silice. Il serait donc bénéfique

d'envisager le remplacement ces précurseurs chimiques utilisés par les matières premières naturelles. Les généralités sur la méthodologie des surfaces de réponses et plus précisément sur la manière d'exploiter les résultats y relatifs ont été développées, cette technique permet de limiter les essais pratiques puisque qu'elle permet d'anticiper pr une analyse statistique prévisionnelle des résultats.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, sont présentés les matières premières utilisées dans ce travail, les méthodes de synthèse de composites silice-smectite ainsi que les différentes techniques de leur caractérisation. Plusieurs essais ont été réalisés à l'Université de Yaoundé I, mais aussi, certaines analyses se sont déroulées dans les laboratoires partenaires (IRCER-Université de Limoges, France et Indiana University of Pennsylvania, USA). Il s'agit de la Diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS), la surface spécifique par la technique BET.

II.1 Matériaux

II.1.1 Argile smectitique

•Origine

L'argile smectitique utilisée dans le cadre de ce travail a été récoltée dans la localité de Bana, Région de l'Ouest-Cameroun, coordonnées géographiques 5°09'00'' longitude Est et 10°17'00'' de latitude Nord.

•Préparation de l'échantillon

L'échantillon d'argile a été trempé dans de l'eau pendant 24 h, puis l'ensemble a été homogénéisé pour obtenir une suspension qui a subi un tamisage humide à 75 μm avec un petit refus constitué essentiellement de petits débris végétaux et de sable. Les tamisats sont alors décantés pendant 24 h. L'eau surnageante est versée et les résidus séchés à l'air libre puis à l'étuve à 110°C. Ensuite, un enrichissement plus accru du matériau en fraction argileuse (diamètre $\leq 20 \mu\text{m}$) a été effectué par sédimentation en utilisant une solution dispersante contenant l'hexametaphosphate de sodium 5%. La méthode est basée sur la vitesse de chute d'une particule dans un fluide. En effet, lorsqu'une particule de diamètre d (en m) et de masse volumique ρ_p (en kg/m^3) se déplace dans un fluide de masse volumique ρ_f et de viscosité dynamique μ_L (en Pa.s), la vitesse de sédimentation en écoulement laminaire (les particules se déplacent dans la même direction) des particules est donnée par la loi de Stokes représentée à l'**Equation (32)**.

$$v_p = \frac{d^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\mu_L} \quad (32)$$

En admettant que les particules atteignent cette vitesse limite et se déplacent donc en mouvement rectiligne uniforme, la distance parcourue x est donnée par l'**Equation (33)**.

$$x = v_p t \quad (33)$$

Avec x (en m), t (en seconde)

Les constantes ρ_f et μ_L sont prises dans le *Handbook of Physics and Chemistry* et selon la température de l'expérience. Les constantes g et ρ_p sont obtenues dans la littérature. A 20°C, l'eau a une masse volumique $\rho_f = 999 \text{ kg/m}^3$ et une viscosité dynamique $\mu_L = 0,001 \text{ Pa.s}$ (0,01 poise) et une particule de smectite pure a une masse volumique $\rho_p = 2700 \text{ kg/m}^3$. Le diamètre d de la particule qui parcourt la distance x pendant le temps de chute t est exprimé par l'**Equation (34)**.

$$d = \sqrt{\frac{18\mu_L}{(\rho_p - \rho_f)g} \cdot \frac{x}{t}} \quad (34)$$

La fraction obtenue après sédimentation est séchée à l'étuve à 110°C pendant 48 h (**Figure 11**) et est désignée CSS0. Elle a subi une analyse granulométrique par sédimentométrie dont le principe est la sédimentation tel que décrit précédemment.



Figure 11. Photographie de la fraction argileuse enrichie (CSS0)

II.1.2. Balles de riz

- **Origine et traitement de base**

Les balles de riz utilisées dans ce travail proviennent de la SEMRY de Yagoua à l'Extrême-Nord Cameroun. L'échantillon brut a été lavé dans de l'eau distillée pour éliminer les particules de sable et de terre qui se déposent au fond du récipient par simple décantation. La partie surnageante de la suspension riche en balles de riz a été tamisée à 400 μm et son tamisat centrifugé. Les balles de riz ainsi récupérées sont séchées à l'étuve à 110°C pendant 24 h. L'échantillon ainsi préparé est conservé dans un bocal en verre pour d'éventuelles analyses.

- **Calcination des balles de riz et lavage des cendres**

Les balles de riz nettoyées et séchées à l'étuve ont été ensuite calcinées dans un four à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et maintenues au pic de température pendant 2 h. Ce traitement thermique a permis d'éliminer les matières organiques et d'obtenir des cendres des balles de riz plus riches en silice. Elles ont ensuite été lavées à l'eau distillée, dans un rapport de 5,0 g de cendres pour 100 ml d'eau distillée et la solution a été agitée pendant 2 heures et filtrée. L'effet de cette étape de lavage de la cendre a été mis en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB) des cendres de balle de riz avant et après le lavage. Le résidu a ensuite été pulvérisé au mortier en porcelaine pour donner une poudre de la cendre de balles de riz lavée. Cette dernière a été caractérisée à la Diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour l'identification des phases structurales. La microscopie électronique par balayage (MEB) a été menée sur les cendres de balles de riz et les cendres de balles de riz lavées. La **Figure 12** montre les photographies des balles de riz et des cendres des balles de riz.

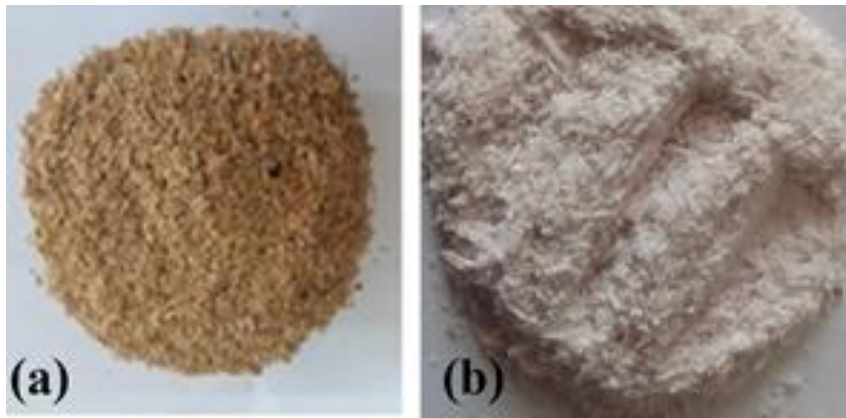


Figure 12. Photographies de (a) balles de riz et (b) cendres de balles de riz

II.1.3. Huile de palme

L'huile de palme sur laquelle des essais d'application des composites ont porté est vendue sur le marché local. Cette huile a été utilisée en l'état.

II.2 Techniques expérimentales

II.2.1 Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques utilisés sont tous d'origine Prolabo et ont été utilisés en petites quantités.

Il s'agit essentiellement :

- des pastilles de soude (NaOH, 99%) ;
- des pastilles de potassium hydroxyde (KOH, 99 %)
- l'acide chlorhydrique (HCl) concentré (densité 1,18 ; pourcentage massique 32%) ;
- l'acide sulfurique (H₂SO₄) concentré (densité 1,84 ; pourcentage massique 97%)

- l'éthanol (C₂H₅OH) à 95% ;
- solution de nitrate d'argent 2% ;
- solution de chlorure de baryum.

II.2.2 Matériel

En plus de la verrerie et du petit matériel usuel de laboratoire (fioles jaugées, béchers, spatule, entonnoir, éprouvette, etc.), d'autres dispositifs ont été utilisés à savoir :

- une balance 1/10000^e ;
- une plaque chauffante à agitateur magnétique ;
- un montage à reflux ;
- un dispositif de filtration sous vide ;
- un thermomètre (100 °C) ;
- Un pH mètre ;
- Une centrifugeuse de marque Medifield equipment & scientific 4000 rpm munie des tubes à centrifuger ;
- Un rouleau de papier Whatman N°1 ;

II.2.3 Préparation des solutions

- **Solution de HCl 10%**

La solution d'acide chlorhydrique 10% (≈ 3,5 N) a été préparée en diluant une quantité d'acide dans de l'eau distillée. En effet, un volume de 169 mL de la solution mère (10,35 M) a été introduit dans une fiole de 500 mL contenant au préalable une quantité d'eau distillée, après avoir homogénéisé, le mélange est complété à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- **Solution de H₂SO₄ 30%**

La solution d'acide sulfurique 30% (≈ 3N) a été préparée en diluant une quantité d'acide dans de l'eau distillée. Pour une solution de 500 mL d'acide, un volume de 83 mL d'acide (18,21 M) a été introduit dans une fiole de 500 mL contenant au préalable une quantité d'eau distillée, après avoir homogénéisé, le mélange a été complété à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- **Solution de NaOH 3,5N**

La solution de soude 3.5 N a été préparée en dissolvant une quantité de soude dans de l'eau distillée. En effet, 70 g de soude ont été introduits dans une fiole jaugée de 500 mL contenant au préalable une quantité d'eau ; après agitation et dissolution totale, le volume a été complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- **Solution de KOH 0,05N**

La solution de potasse (0,05 N) a été préparée en dissolvant 1,40 g de KOH dans une fiole jaugée de 500 mL contenant au préalable une quantité d'eau distillée ; après agitation et dissolution totale, le volume a été complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

II.2.4. synthèse de composites

- **Dispositif expérimental (montage à reflux)**

La synthèse des composites a été faite à partir des cendres de balles de riz lavées et la fraction argileuse enrichie (CSS0). Les différents traitements et synthèses ont été menés en reflux en utilisant le montage illustré à la **Figure 13**.

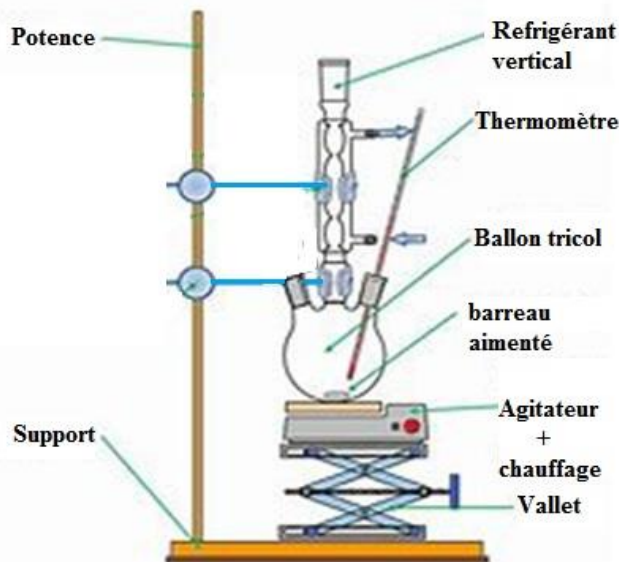


Figure 13. Schéma du montage à reflux

- **Préparation de la boue de silice**

Dans le but d'enrichir les cendres de balles de riz en silice, les cendres de balles de riz lavées ont été soumises à un traitement hydro-thermique acide à reflux à 90 °C pendant 2 h dans un rapport de 100 g des cendres des balles de riz pour 200 mL d'acide chlorhydrique 10% et en suite dans 300 mL d'acide sulfurique 30% pour dissoudre les minéraux parasites et enrichir d'avantage les cendres en silice. La boue obtenue a été débarrassée des ions chlorures et sulfates par lavages répétés et séchée à l'étuve à 110°C jusqu'à masse constante. Les tests d'absence des ions chlorures et ions sulfates ont été menés respectivement avec une solution de nitrate d'argent 2% et de chlorure de baryum 2%.

- **Synthèse nanoparticules de silice**

5 g de boue de silice pour 100 mL d'une solution 3,5 N de NaOH ont été introduits dans un réacteur monté à reflux contenant et l'ensemble a été maintenu sous agitation à $t \geq 90$ °C pendant 4 h pour dissoudre la boue et donner une solution de sodium silicate suivant la réaction donnée à l'**Equation (35)**.



On obtient après filtration une solution de sodium silicate claire et limpide. Le pH de cette dernière a été maintenu à une valeur supérieure à 9 pour éviter la formation de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui se polymérise pour des pH acide généralement compris entre 3 et 4 avec formation de SiO_2 [6, 141, 142]. Le gel obtenu a été placé à l'étuve à 110 °C pendant 24h et la poudre obtenue est notée Ns.

La **Figure 14** présente les images de la solution de silicate et celle de la poudre de nanosilice.



Figure 14. Photographies de (c) la solution de sodium silicate et (d) la nanosilice

- **Voies de synthèse**

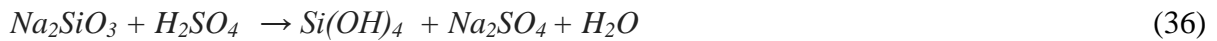
A partir des cendres de balles de riz lavées et de la fraction argileuse enrichie, les composites ont été synthétisés suivant trois voies batch différentes.

- **Voie 1 : Suspension boue de silice + argile smectitique**

100 mL d'eau distillée pour 10 g d'argile ont été introduits dans un bécher et l'ensemble a été mis sous agitation à une température de 60-65 °C pendant 30 mn. Ensuite 5 g de boue de silice ont été ajoutées à la suspension et l'ensemble est agité à la même température pendant 90 minutes. Le mélange a été enfin séparé par centrifugation et la partie solide récupérée sous forme de pâte a été placée à l'étuve à 110 °C pendant 24h et le résidu séché obtenu a été noté CSS1.

- **Voie 2 : Précipitation in-situ de la silice réactive**

On réalise une suspension constituée de 2,5 g d'argile smectitique pour 50 mL de solution eau/ethanol (V/V) et 5ml de H_2SO_4 30%. L'ensemble est maintenu sous-agitation à température ambiante (25-27°C) pendant 30 minutes. Ensuite 100 mL de solution limpide de sodium silicate précédemment fabriquée ont été ajoutés à la suspension et le pH est ramené entre 3-4 pour provoquer la formation d'un gel de silice *in si-situ* par condensation de l'acide silicique formé et suivant les **Equations (36)** et **(37)**.



Le gel est ensuite laissé au repos pendant 48 h pour la condensation continue avant d'être récupéré et dispersé dans l'éthanol. Après plusieurs cycles lavages/centrifugations successives jusqu'à élimination totale des ions sulfates (test au $BaCl_2$), le résidu gélifié est placé à l'étuve à 110 °C pendant 24 h et la poudre obtenu est noté CSS2.

○ **Voie 3 : Suspension nanosilice + argile smectitique**

Une suspension de 10 g d'argile pour 50 mL d'eau distillée est maintenue sous agitation pendant 30 minutes à 60-65 °C et ensuite un ratio de 4 g de nanosilice ont été ajoutés à la suspension et l'ensemble est maintenu sous agitation à la même température pendant 1h. Ensuite le mélange est centrifugé et le résidu solide a été séché à 110 °C à l'étuve et est désigné par CSS3.

Les trois méthodes de synthèse sont résumées dans le diagramme de la **Figure 15**.

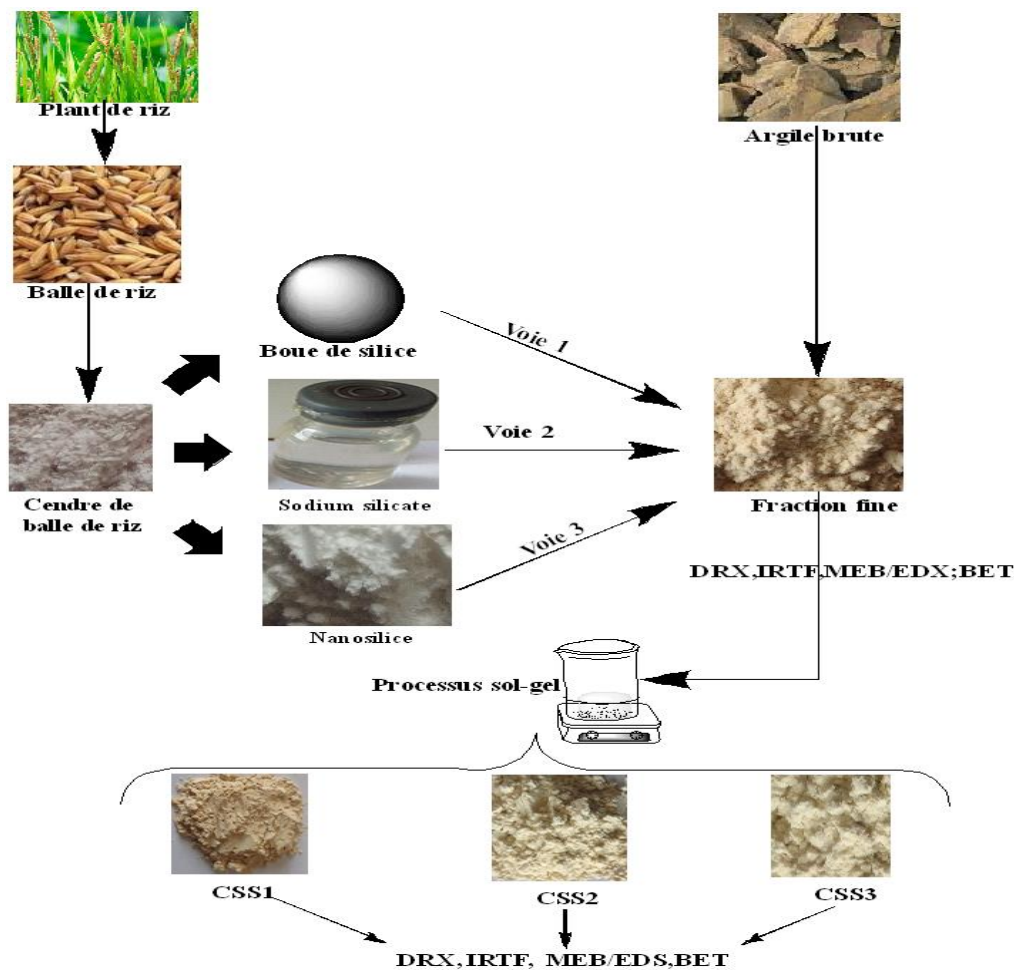


Figure 15. Diagramme de synthèse des composites silice-smectite

II.3 Techniques de caractérisation des matériaux de base et des composites

Les matériaux de base et les composites synthétisés ont été caractérisés par Analyse granulométrique et Sedimentométrie, Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectrométrie Infrarouge à Transformés de Fourier (IRTF) ; la Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'EDS (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) (MEB/EDS) et la Surface Spécifique (SS).

II.3.1. Analyse granulométrique par la sédimentométrie

L'analyse granulométrique par la sédimentométrie a été faite à la MIPROMALO selon les normes françaises respectives NF P94-056 et NF P94-057: Le principe est basé sur la loi de Stokes qui mesure la vitesse de décantation des particules sphériques en fonction de la viscosité du milieu. En d'autres termes, la séparation par décantation consiste à déterminer les diamètres équivalents des particules sphériques en fonction de leur vitesse de chute dans un environnement visqueux. L'échantillon est préalablement dispersé en solution aqueuse à l'aide d'un défloculant (hexamétaphosphate de sodium à 5%). La mesure de la densité de la suspension en fonction de la vitesse de décantation des particules s'est faite avec un densimètre à des dates précises (0,5, 2, 5, 10, 20, 40, 80 mn, 4, 8 et 23 h) avec une prise de température à chaque date. Le mode opératoire est détaillé à l'**Annexe II**.

II.3.2. Mesure de la surface spécifique (SS)

Diverses techniques permettent de mesurer la surface spécifique d'une poudre. La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) est la plus utilisée de nos jours; cependant, les méthodes d'adsorption comme le «Test à la Tâche» ou Test au Bleu de Méthylène [143, 144] sont aussi efficaces pour la détermination de la surface spécifique. Cette dernière a permis de déterminer la surface spécifique de nos échantillons, conformément à la Norme NF P94-068. La technique mise en œuvre est décrite à l'**Annexe III**. Elle permet de déterminer la surface spécifique d'une poudre à travers la Valeur au Bleu (VB) ou quantité de bleu de méthylène adsorbée par 100 g de l'échantillon. Le principe repose sur la base d'échanges ioniques ayant lieu entre les particules d'argile facilement échangeables et les cations de bleu de méthylène libérés lors de sa dissolution dans l'eau. L'essai a consisté à mesurer dans un premier temps, pour 100 g de matériau, la quantité de Bleu de Méthylène nécessaire pour recouvrir la surface externe et interne des particules d'argile conformément à l'**Equation (38)**.

$$VB = \frac{CV_{BM}}{M_{\text{échantillon}}} \cdot 100 \quad (38)$$

Ensuite, la surface spécifique active (en m²/g) est calculée à partir de la valeur au bleu (VB) à l'**Equations (39)**.

$$SSA = 24 \times VB \quad (39)$$

$C.V_{BM}$: quantité de bleu de méthylène adsorbée (en gramme);

$M_{\text{échantillon}}$: Masse de la prise d'essai (en gramme) préalablement étuvée à 100 °C pendant 24 h et F : le facteur de conversion (constante qui vaut 24).

Pour comparaison, la mesure de la surface spécifique a été aussi faite par la méthode BET. Bref, le protocole implique le dégazage des échantillons pendant une nuit à température ambiante à une pression inférieure à 10^{-4} Pa et l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77K, à l'aide d'un appareil volumétrique Carlo Erba Sorptomatic 1990.

II.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des Rayons X (DRX) donc le schéma de principe est donné à la **Figure 16** permet d'étudier les phases cristallines dans l'échantillon analysé. Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon. Les rayons diffractés par une famille de plans réticulaires sont en phase et donnent lieu à une diffraction maximale dont le faisceau résultant est capté par un détecteur. Un spectre constitué de rayonnements diffractés en fonction de l'angle de réflexion (angle de Bragg θ) est obtenu. Ce dernier est lié à la distance inter-réticulaire des plans hkl par la loi de Bragg, représentée par l'**Equation (40)**.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (40)$$

où n est l'ordre de diffraction (nombre entier); $d(hkl)$ est la distance inter-réticulaire des plans hkl; λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

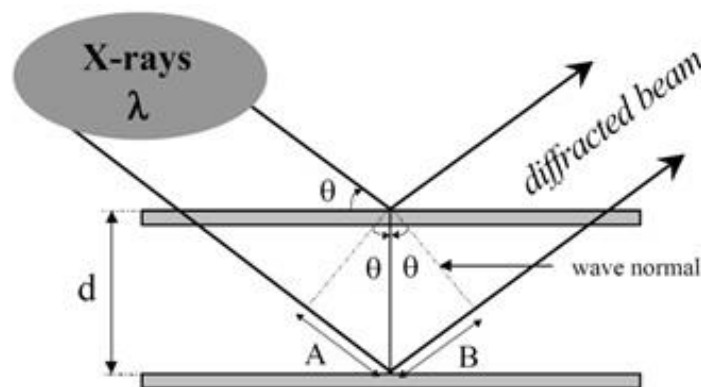


Figure 16. Schéma de principe de la DRX

Le diffractogramme obtenu présente des pics successifs correspondant à des distances réticulaires $d(hkl)$ et à des angles 2θ des phases cristallines contenues dans l'échantillon analysé. L'attribution des pics aux minéraux correspondants se fait par comparaison avec des données fournies par les fichiers ASTM [13, 145] ou en comparant les modèles avec les normes du fichier de diffraction des poudres (PDF). Les analyses DRX ont été effectuées sur

la fraction d'argile enrichie et sur les composites synthétisés à l'aide d'un diffractomètre Emperean series 2 équipé d'un dispositif d'enregistrement utilisant le *PANanalytical (BBHD10-90.xrdmp) measurement software*. L'analyse a été faite utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $1,54060 \text{ \AA}$ (40 kV et 45 Ma) avec un pas de $24,765 \text{ sec}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et pour l'intervalle 2θ allant de 20 to 90° . Pour ce qui concerne les cendres de balles de riz lavées et les nanoparticules de silice, les mesures ont été faites à l'aide d'un diffractomètre de type Debye-Scherrer et les paramètres enregistrés dans l'intervalle 2θ de $3\text{--}120^\circ$ avec la radiation $\text{Cu-K}\alpha 1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$).

II.3.4 Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge (IRTF) utilise les rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre $0,8$ et $200 \text{ }\mu\text{m}$, soit pour les nombres d'onde allant de 12500 à 50 cm^{-1} . C'est une technique qui permet d'étudier les vibrations de liaison atomique dans les édifices cristallins ou dans les molécules. Elle donne les informations sur la structure d'un matériau et complète la DRX. L'avantage est que l'IRTF n'a pas besoin que les phases à étudier soient cristallines. L'échantillon étant irradié par un rayonnement infrarouge, l'absorption du rayonnement dépend de la masse atomique des éléments et de la stabilité des forces de liaison interatomique, c'est à dire de l'interaction avec la matière. Ainsi, en fonction des longueurs d'onde, certains types de liaisons caractéristiques du composé expérimenté peuvent être identifiés. La technique permet aussi l'étude de l'environnement local d'un groupe moléculaire dont la fréquence propre est différente des fréquences du réseau auquel il est lié. La spectroscopie IRTF peut être aussi utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon et même parfois les doser si les conditions expérimentales sont convenables. L'analyse par spectrométrie IRTF des matériaux argileux et assimilés permet de déterminer les fréquences d'absorption des groupements fonctionnels. L'analyse de nos échantillons a été faite à l'aide d'un spectromètre de marque Bruker en mode absorbance pour un balayage dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm^{-1} en utilisant la méthode du culot KBr. Un milligramme de poudre de matériau à analyser est déposé à la surface d'un cristal en diamant, méthode ATR (Attenuated Total Reflexion). Après avoir rabattu la manivelle pour recouvrir l'échantillon, l'enregistrement des absorbances en fonction des nombres d'onde est automatiquement réalisé par un logiciel associé à l'appareillage.

II.3.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, émet certaines particules. Ces particules sont

analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. La **Figure 17** ci-contre illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

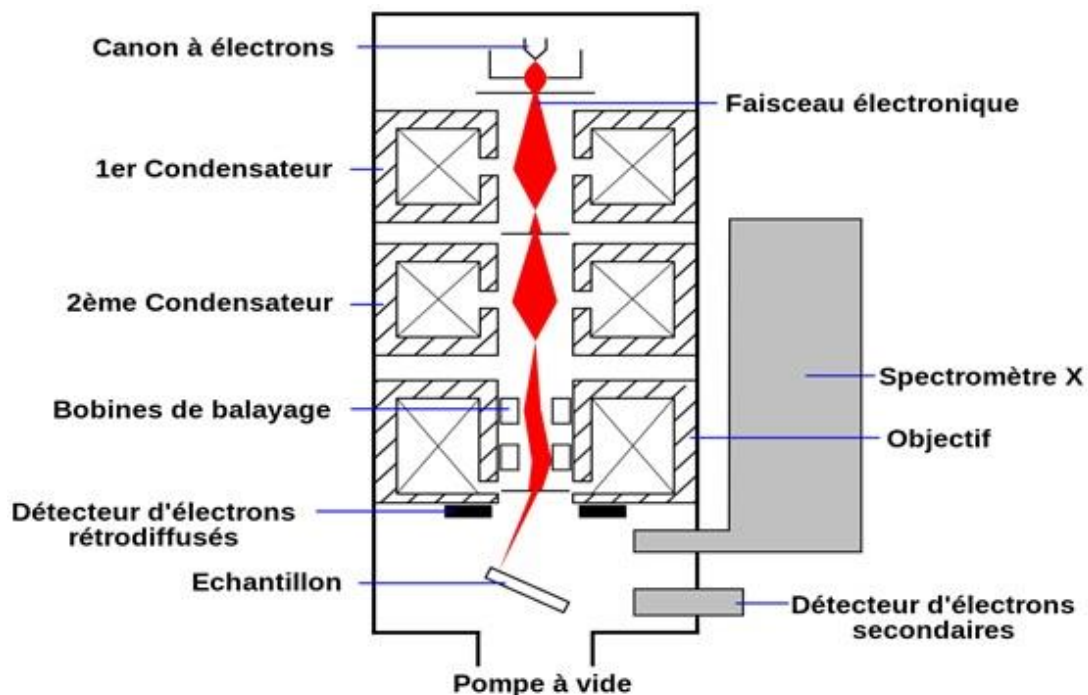


Figure 17. Schéma de principe du microscope électronique à balayage

La morphologie et les propriétés de surface des différents composites ont été déterminées par Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDS): les échantillons ont été recouverts d'une couche d'or de 10 nm à l'aide d'un dispositif approprié. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un microscope de marque Thermo Scientific Prisma E. SEM avec un système Oxford EDS. Le vide a été créé à 4,14 mbar pour atteindre -0,05 mbar avant le début de l'analyse. L'opération a été effectuée à une vitesse de balayage de 7 avec un filament LaB6 à 40 μ A. L'expérience a été opérée à un potentiel accéléré de 20,00 keV et un grossissement des images SEM à 2500x. L'effet de l'étape de lavage sur les cendres de balles de riz a été démontré par des analyses de microscopie

électronique à balayage (SEM) avant et après le lavage à l'aide d'un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra Plus FEG pour l'analyse de la morphologie de surface.

II.4 Adsorption du β -carotène et des acides gras libres (AGL) de l'huile de palme

Les composites synthétisés et caractérisés ont été utilisés dans le traitement d'une huile de palme notamment pour l'adsorption du β -carotène et des acides gras libres. Pour le β -carotène, une étude cinétique et thermodynamique pour l'optimisation des paramètres a été réalisée. Pour les acides gras libres, l'étude faite a été basée sur la méthodologie des surfaces des reponses (MSR).

II.4.1 Adsorption du β -carotène de l'huile de palme

- **Protocole expérimental**

Pour les essais de décoloration, une masse connue d'huile de palme est introduite dans le réacteur monté à reflux; lorsque la température a atteint la valeur fixée, l'huile est mise en condition et une masse connue de l'adsorbant considéré y est ajoutée et le mélange est agité pendant le temps fixé. Au bout de ce temps, le mélange est filtré à chaud sur papier Whatman N°1. Le filtrat est dosé par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 450 nm déterminée à l'avance. L'évaluation de l'effet de la dose d'adsorbant a été faite en mettant en contact une masse de 5 g d'huile avec des masses de chaque adsorbant dans les rapports 1%, 1,5% ; 2% ; 2,5% et 3% correspondant respectivement à 0,050 ; 0,075 ; 0,100 ; 0,125 et 0,150 g d'adsorbant. Pour chaque adsorbant, l'étude de la capacité de blanchiment en fonction du dosage d'adsorbant a été faite aux trois températures de 60, 75 et 95°C avec des temps d'équilibre respectifs préalablement déterminés.

- **Dosage par spectrophotométrie UV-visible de l'huile blanchie**

Cette technique analytique quantitative consiste à envoyer un rayonnement d'une longueur d'onde donnée λ sur une cuve contenant la solution à analyser. Le faisceau lumineux lors de sa traversée dans la solution sera absorbé par les espèces présentes (ions ou molécules). Ainsi, l'absorbance obtenue est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et celle de la lumière émise. Elle est basée sur la loi de Beer- Lambert qui établit une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration (**Equation (41)**).

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l c \quad (41)$$

Avec **A** = Absorbance ou densité optique, **I₀** = Intensité incidente, **I** = Intensité du rayon émergent, **c** = concentration de la substance absorbante, **l** = l'épaisseur de la solution exprimée en cm et **ϵ** = coefficient d'extinction spécifique ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) lorsque la concentration est exprimée en mol/L ou coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) lorsque concentration est exprimée en g/L. **ϵ** est caractéristique de la substance absorbante.

Dans le cadre de notre travail, le spectrophotomètre UV-Visible utilisé a pour marque JENWAY 6305 uv-Spectrophotometer avec une gamme spectrale qui s'étale sur un domaine allant de 330 à 900 nm. La longueur d'onde du maximum d'adsorption de β -carotène a été préalablement déterminée en traçant une courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Concrètement, le protocole consiste à diluer 0,05 g d'huile dans 5 mL de cétone, homogénéiser et mesurer l'absorbance à l'aide des cuves en quartz en prenant comme référence l'acétone. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration du bêta-carotène dans l'huile. Le pourcentage d'élimination (%E) du β -carotène dans l'huile blanchie est calculé par la relation de l'Equation (42)

$$\%E = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) * 100 \quad (42)$$

où A est l'absorbance de l'huile blanchie et A_0 celle de l'huile non blanchie.

II.4.2 Adsorption des acides gras libres de l'huile de palme

- **Protocole expérimental**

Le protocole expérimental de l'adsorption des AGL de l'huile de palme est pratiquement le même que celui décrit pour le cas du β -carotène à la seule différence que le dosage est volumétrique.

- **Dosage volumétrique des acides gras libres**

La détermination de la concentration des acides gras libres restant dans l'huile après contact avec l'adsorbant est faite par neutralisation de l'huile traitée par une solution de KOH alcoolique 0,05 N en présence de la phénolphtaléine comme indicateur coloré (voir **Figure 18**)

On procède comme suit :

- Effectuer un dosage à blanc de neutralisation du solvant (éthanol) en présence de la phénolphtaléine ;
- Peser avec précision 1g de d'huile blanchie dans un erlenmeyer de 50 mL ;
- Ajouter 25 mL d'éthanol neutralisé et dissoudre la prise d'essai en chauffant légèrement ;
- Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré (phénolphtaléine) ;
- Titrer à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium alcoolique 0,05 mol/L en agitant constamment. veiller que le changement de couleur de incolore à rouge violacé persiste au moins 15s ; faire au moins trois essais à la goutte près et noter le volume équivalent $V_{\text{éq}}$ comme moyenne de trois valeurs cohérentes.

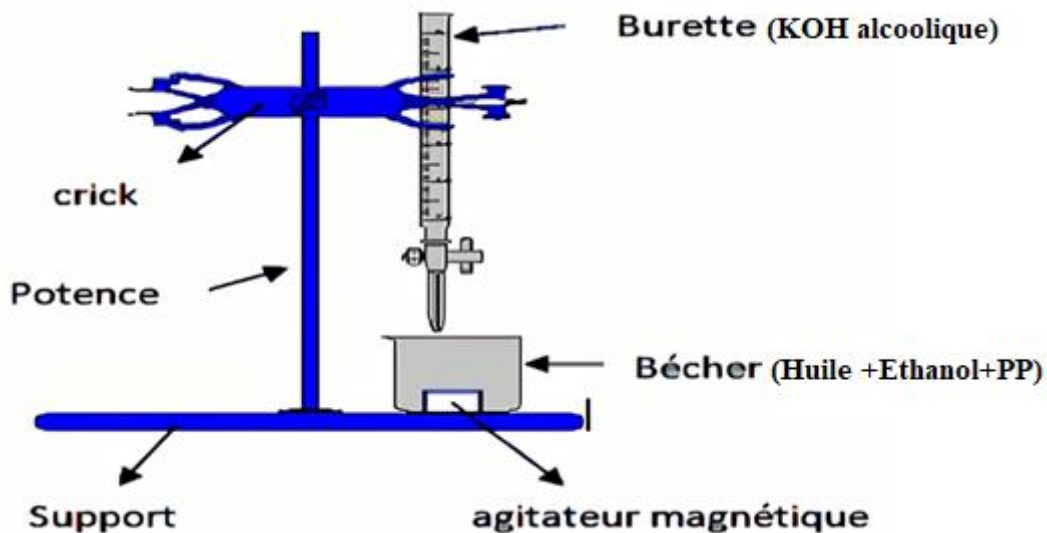
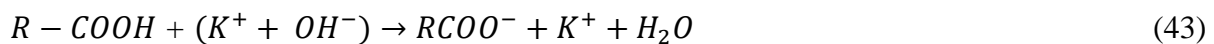


Figure 18. Dispositif de dosage des acides gras libres de l'huile de palme

En principe, si une molécule d'AGL saturé mono ou polyinsaturé est modélisée par la formule $R-COOH$ où R est la chaîne carbonée, la réaction acido-basique qui se produit entre elle et KOH est totale et schématisée par l'**Equation (43)**.



A l'équivalence, on déduit l'indice d'acide (IA) suivant l'**Equation (44)** :

$$IA(\text{mg de KOH/g}) = \frac{C_{KOH} V_{\text{eq}} M_{KOH}}{m_h} \quad (44)$$

Avec :

- IA : Indice d'acide de l'huile analysée
- C_{KOH} : concentration molaire du KOH alcoolique (0,05mol/L) ;
- V_{eq} : Volume équivalent de KOH alcoolique (ml) ;
- M_{KOH} : Masse molaire de KOH (56,1 g/mol) ;
- m_h : Masse d'huile (1000mg).

La teneur en acides gras libres a été déterminée dans l'huile par titrage du surnageant après traitement et la quantité adsorbée a été calculée et exprimée comme variation l'indice d'acide (ΔIA) donnée à l'**Equation (45)**.

$$(\Delta IA) = \text{Indice d'acide initial } (IA_0) - \text{Indice d'acide courant } (IA) \quad (45)$$

II.4.3 Paramètres d'optimisation de l'adsorption

Pour optimiser l'adsorption du β -carotène et des AGL de l'huile de palme étudiée, plusieurs paramètres ont été étudiés notamment le temps de contact dans l'intervalle 10-90 min, le dosage de l'adsorbant entre 1 et 3%, par rapport à la masse de l'huile, et pour la

température de l'expérience les valeurs de 60, 75 et 90 °C ont été considérées. Pour chaque essai, les teneurs de β -carotène et acides gras libres restants dans ont été déterminées respectivement par spectrophotométrie et par volumétrie.

II.4.4 Cinétique d'adsorption

- **Temps d'équilibre et effet de la température**

En fixant la température de l'expérience respectivement à 60 °C, 75 °C et 90 °C, la vitesse d'agitation à 250 trs/min et le rapport massique adsorbant/ huile à 2%, l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption a été étudiée pour les quatre (04) adsorbants avec les temps de contact variant de 10 à 90 mn avec un pas de 10.

- **Modèles cinétiques et énergie d'activation**

Les données collectées dans l'étude de l'influence de la température sur le temps d'équilibre ont d'une part été confrontées à quelques modèles cinétiques notamment le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra et d'autre part permis de calculer les énergies d'activation respectives à fin de mieux élucider le mécanisme d'adsorption.

II.4.5 Isothermes d'adsorption

En maintenant la vitesse d'agitation de 250 trs/min et les temps d'équilibre déterminés plus haut, on fait varier le rapport massique adsorbant/huile de 1 à 3%. Le but étant de déterminer le rapport optimal. Les résultats obtenus permettront de tracer les isothermes d'adsorption et cette technique est bien connue dans la littérature. Les isothermes les plus utilisées dans l'adsorption des pigments végétaux sont celles de Langmuir et de Freundlich [43, 59].

II.4.6 Paramètres thermodynamiques

En prenant pour chaque adsorbant les valeurs optimales du temps de contact et du dosage, les isothermes ont été tracées à des températures de 60°C, 75°C et 90°C. Le tracé des isothermes à ces différentes températures a permis de déterminer les fonctions d'état telles que l'enthalpie (H), l'entropie (S) et l'énergie libre de Gibbs (G) pour mieux interpréter les effets thermodynamiques de l'adsorption du β -carotène.

II.4.7 Etude de l'adsorption des AGL par la méthodologie de surface des réponses (MSR)

La MSR a été appliquée dans le cas de l'adsorption des acides gras libres uniquement sur le composite CSS3 pour sa performance dans l'adsorption. La réponse recherchée est l'indice d'acide (IA) de l'huile traitée en mg de KOH par gramme de d'huile (mg de KOH/g). La démarche scientifique appliquée est donnée dans le *Flow chart* de la **Figure 19**. Les domaines des facteurs ont été choisis de manière à réduire le domaine expérimental en vue

d'obtenir des résultats plus précis. Il s'agit notamment du temps de contact huile-adsorbant (t) (de 20 à 60 mn), du dosage de l'adsorbent (d) variant de 1 à 3% et de la température de traitement de l'huile (T) allant de 60 à 90 °C. Pour chaque expérience, des niveaux donnés ont été attribués à chaque facteur conduisant à une réponse expérimentale. Les données expérimentales ont été traitées à l'aide du logiciel MINITAB21[®] qui a permis de faire l'ANOVA (*Analysis of variance*). L'optimisation du processus sera basée sur le fait que pour une huile respectant les normes, l'indice d'acide est tel que $IA \leq 10$ mg de KOH/g[128]

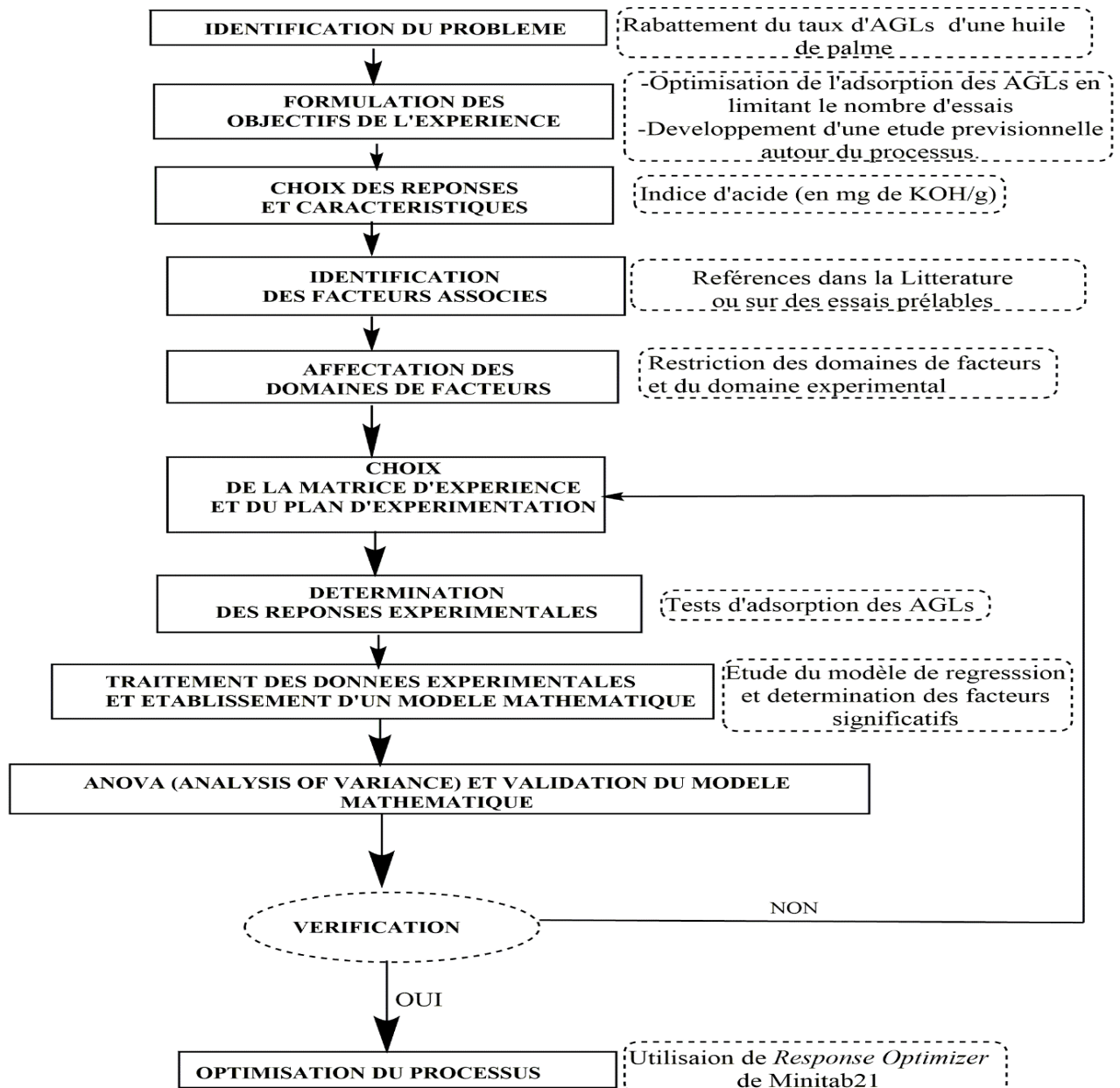


Figure 19. Flow chart de la méthodologie des surfaces de réponses

Parmi les matrices existantes, celle de Box-berhken semble idéal pour les études à 3 facteurs de trois niveaux chacun.

Les conditions expérimentales des différents essais selon Box-Berhken sont consignés dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Valeurs codées et non codées des variables

Plan de Box-Behnken			Matrice d'expérimentation		
X_1	X_2	X_3	t (min)	t(°C)	d(%)
0	0	1	40	60	2,0
1	0	0	60	75	1,0
0	0	0	40	75	1,5
-1	0	1	20	75	2,0
0	1	0	60	90	1,5
0	0	1	60	75	2,0
0	-1	-1	40	60	1,0
0	1	1	40	90	2,0
-1	0	0	20	60	1,5
0	1	-1	40	90	1,0
-1	0	-1	20	75	1,0
0	0	0	40	75	1,5
0	0	0	40	75	1,5
0	-1	0	60	60	1,5
0	1	0	20	90	1,5

En somme, ce chapitre a présenté les matières premières (argile smectitique et les balles riz) utilisées dans ce travail ainsi que les techniques de caractérisations y relatives. Les protocoles de synthèse des composites ainsi que ceux de leurs applications dans l'adsorption du β -carotène et des acides gras libres de l'huile de palme y ont été également détaillés. Les résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats de la caractérisation des matériaux utilisés dans nos travaux et des composites synthétisés. Pareillement, se trouvent les résultats de l'optimisation des paramètres d'adsorption du β -carotène et des acides gras libres de l'huile de palme par ces composites. Les données ainsi obtenues ont été confrontées et discutées relativement aux différents modèles d'équilibre et cinétique considérés. Les aspects thermodynamique et mécanistique ont également été abordés et discutés à la lumière de la littérature. La Méthode des surfaces de réponses (MSR) a permis d'évaluer statistiquement les effets des facteurs et leurs interactions et d'optimiser le processus d'adsorption des acides gras libres.

III.1 Caractéristiques physico-chimiques de la fraction argileuse

III.1.1 Distribution granulométrique

La courbe de distribution granulométrique (**Figure 20**) de la fraction argileuse enrichie montre qu'environ 85% des particules ont un diamètre $\varnothing \leq 0,02$ mm. Ce qui présage une bonne réactivité lors la synthèse car plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est grande favorisant de plus en plus les interactions entre elles [146, 147].

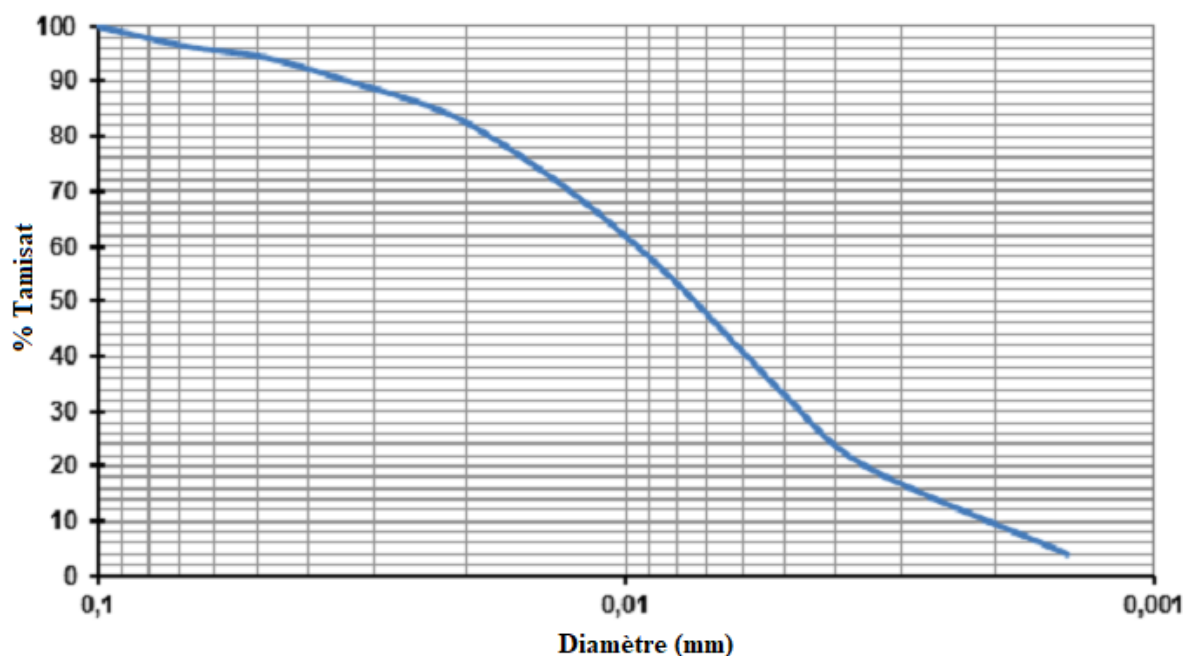


Figure 20. Courbe granulométrique de la fraction enrichie du matériau argileux (CSS0).

III.1.2 Composition chimique

Le **Tableau 4** présente la composition chimique en pourcentages massiques des oxydes majeurs de la fraction argileuse enrichie.

Tableau 4. Composition chimique en éléments majeurs de la fraction argileuse [40]

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	T
Wt.%	50.94	22.39	5.52	0.01	0.05	1.85	0.70	0.02	2.31	0.26	16.15	100

PF : Perte au Feu T : Total

Les résultats de la composition chimique montrent que la fraction argileuse enrichie contient en proportions massiques 50,94% et 22,39% en SiO₂ et Al₂O₃ respectivement. Ceci correspond à un rapport SiO₂/Al₂O₃ = 2,28 qui est proche de 2,36 caractéristique des argiles smectitiques [40, 148]. Les oxydes colorés Fe₂O₃ (5,52%) et TiO₂ (2,31%) sont en quantité considérable, ce qui serait responsable de la couleur jaune pâle du matériau. Sont aussi présents les oxydes alcalins Na₂O (0,70) % et K₂O (0,02%) et alcalino-terreux CaO (0,05%) et MgO (1,85%).

III.1.3 Diffractogrammes des Rayons X

La **Figure 21** présente le diffractogramme des rayons X de la fraction enrichie de l'argile.

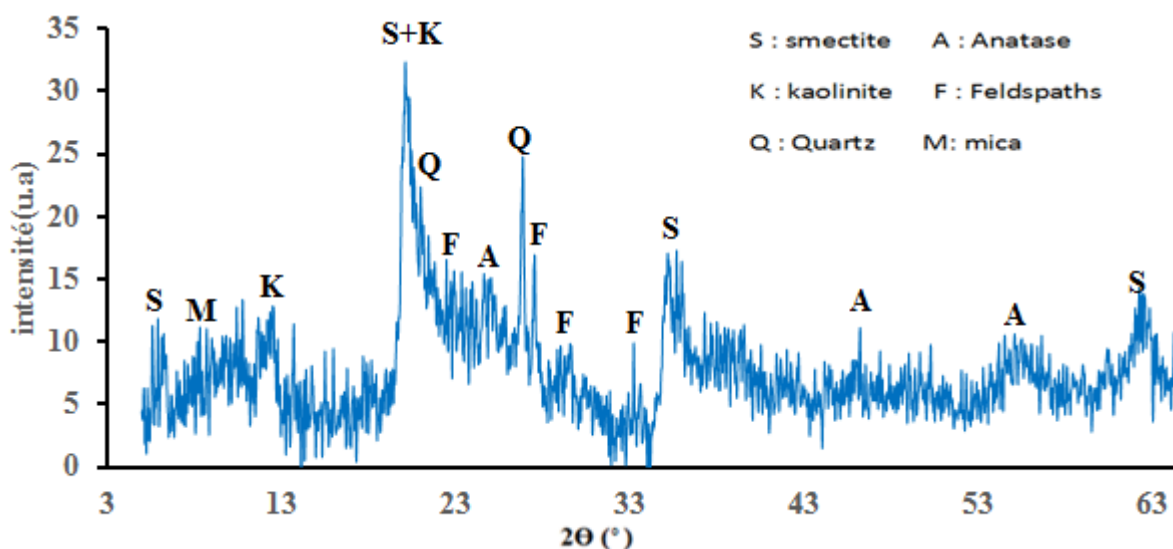


Figure 21. Diffractogrammes des rayons X de la fraction argileuse enrichie

Ce spectre présente des pics correspondant à la smectite $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ à la kaolinite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}))_5$ qui sont les minéraux argileux. Quelques minéraux non argileux sont aussi identifiés, ce sont l'anatase TiO₂, le quartz (SiO₂), le mica $(\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2)$ et les feldspaths $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$.

III.1.4 Spectre Infrarouge à Transformé de Fourier

Le spectre IRTF de la fraction argileuse enrichie est représenté sur la **Figure 22**.

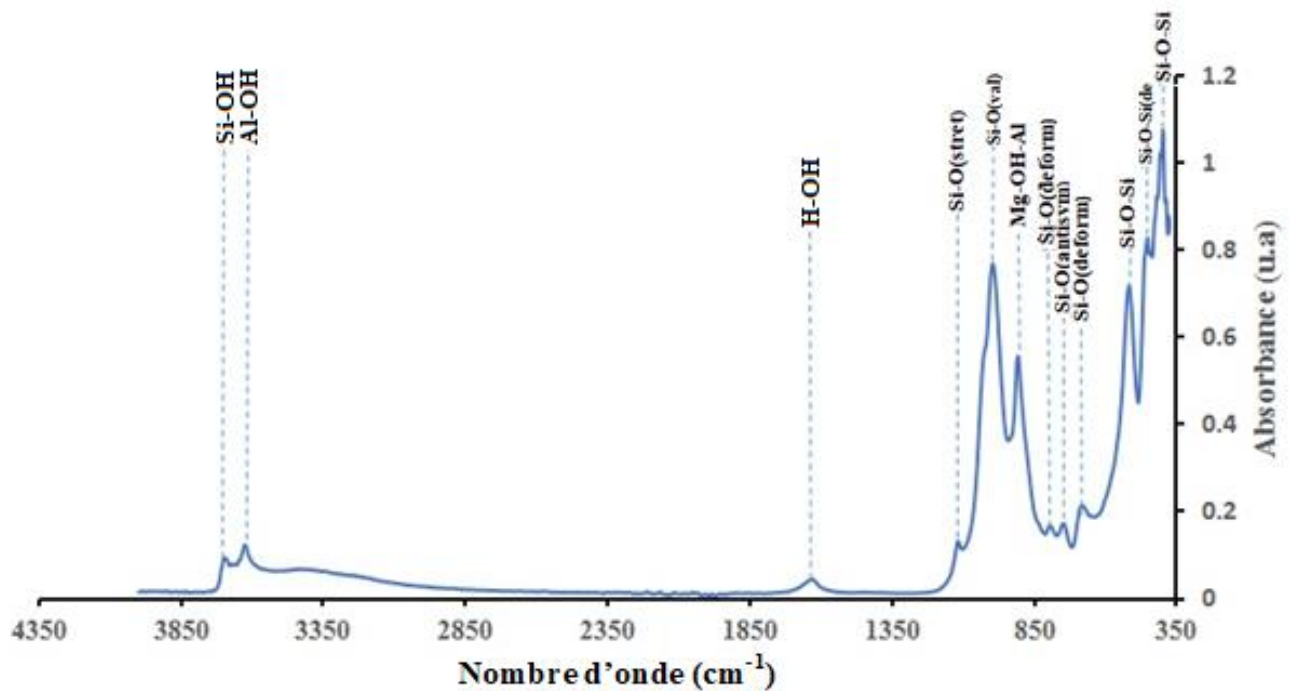


Figure 22. Spectre IRTF de la fraction argileuse enrichie

Les bandes d'absorption à 3621 et 916 cm^{-1} représentent respectivement les bandes de vibrations d'élongation et de déformation des groupements Al-Al-OH et Mg-OH-Al indiquant ainsi la présence de la smectite dioctaédrique. La bande à 1110 cm^{-1} et les larges épaules à 987 et à 690 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de valence et de déformation des liaisons Si-O des smectites [40, 149]. Les vibrations des liaisons O-H à 3696 cm^{-1} et 3621 cm^{-1} sont caractéristiques de la kaolinite [40, 150–152]. Ces deux minéraux argileux ont aussi été préalablement par le diffractogramme des rayons X de la **Figure 21**.

La faible bande observée autour de 782 cm^{-1} est liée au quartz ainsi que celle à 465 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si.

III.1.5 Microstructure

La **Figure 23** montre que la microstructure de la fraction argileuse a une texture en cire d'abeilles caractéristique des smectites [153]. Cette morphologie laisse perceptible une porosité élevée. Une telle serait très intéressante pour la fabrication des adsorbants et adsorbants.

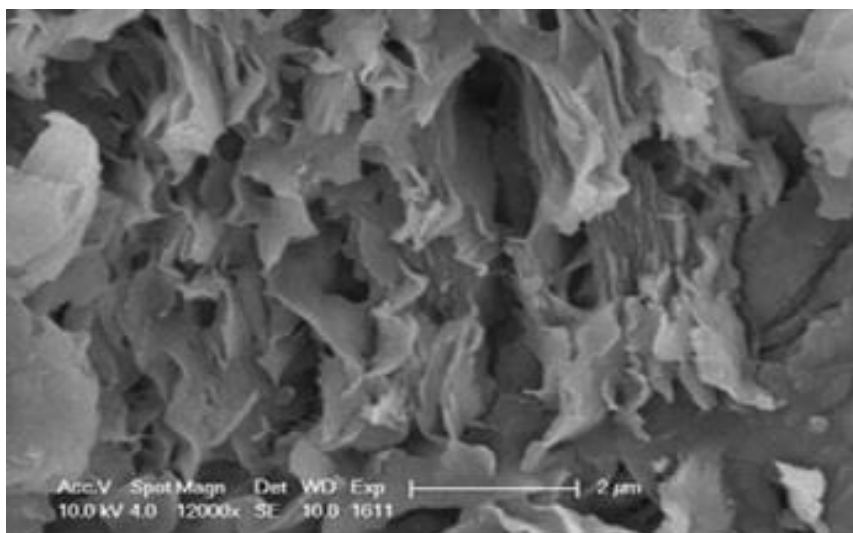


Figure 23. Image MEB de la fraction argileuse enrichie [154]

III.2 Caractéristiques physicochimiques des balles de riz

III.2.1 Microstructure

Sont présentées sur la **Figure 24** les images de la microscopie électronique à balayage de la cendre de balles de riz avant et après lavage à l'eau distillée.

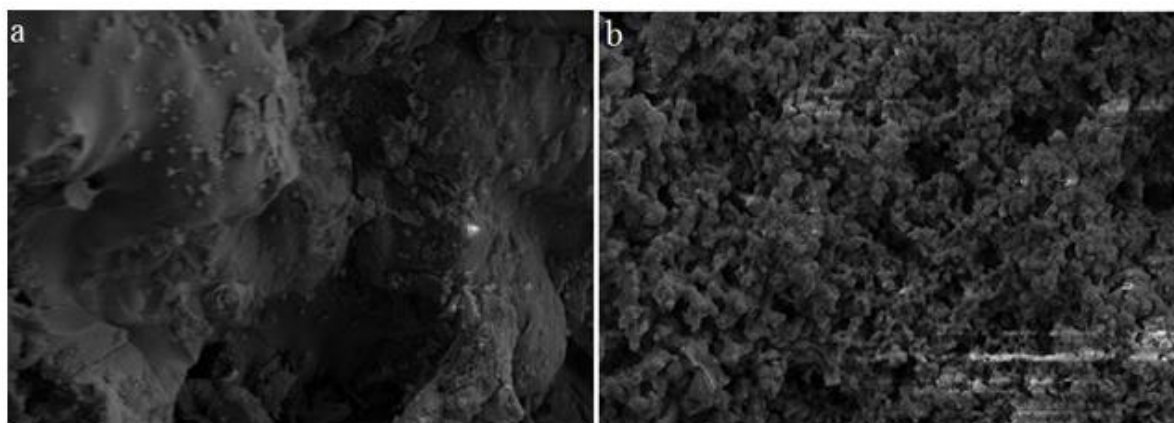


Figure 24 Micrographes (MEB) de la cendre de balles de riz (a) avant

L'influence du lavage est évidente puisque la microstructure de la poudre avant le lavage est hétérogène sous forme compacte et agglomérée ; par contre après le lavage, les particules sont plus détachées les unes des autres et constituant une microstructure plus homogène et organisée. Ce qui justifie l'importance du lavage de la poudre avant son utilisation dans la synthèse à venir car la surface réactive serait plus grande.

III.2.2 Diffratogramme des rayons X

La **Figure 25** représente le diffratogramme des rayons X de la cendre de balles de riz.

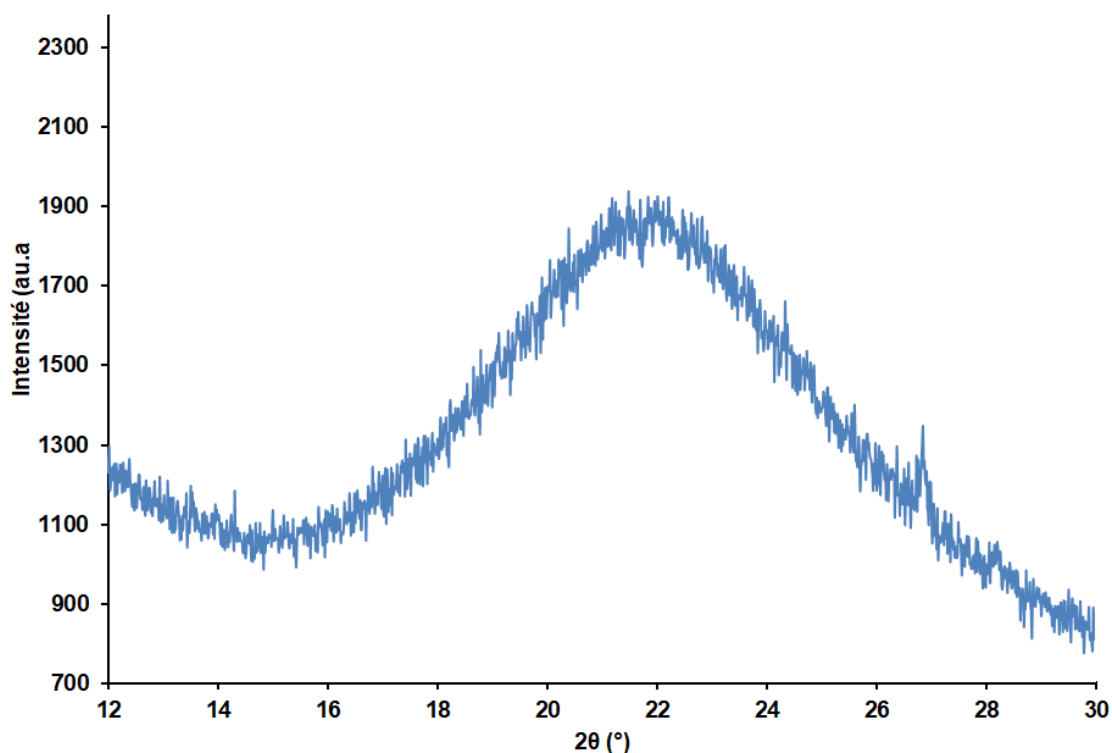


Figure 25. Diffractogramme de la cendre de balles de riz

Il forme un dôme centré autour de $2\theta = 22,5^\circ$, démontrant la nature amorphe du matériau analysé. On peut toutefois observer 02 pics à $2\theta = 24,33$ et $26,84^\circ$, ils sont attribuables à des impuretés cristallisées résiduelles ou formées durant le traitement thermique. Ils correspondraient probablement au quartz/cristobalite [145].

III.2.3 Spectre Infrarouge à transformé de Fourier

La **Figure 26** représente le spectre IRTF de la cendre de balles de riz.

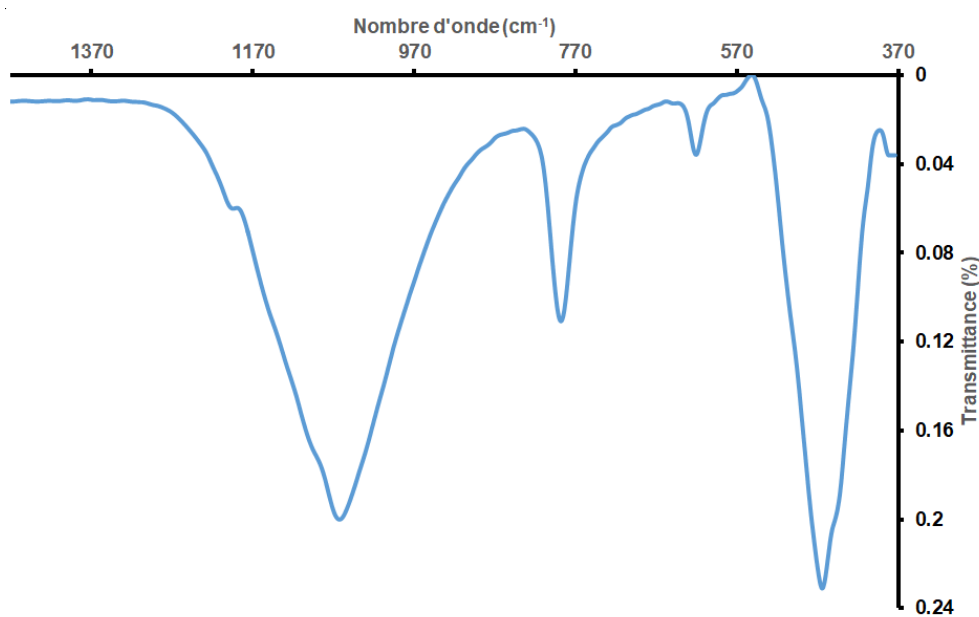


Figure 26. Spectre infrarouge de la cendre de balles de riz

Les bandes à $1061,33 \text{ cm}^{-1}$ et $788,19 \text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations

de déformation symétrique et antisymétrique des liaisons Si–O. La bande d'absorption apparue à $456,46\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Si. La bande autour de $620,99\text{ cm}^{-1}$ n'étant pas liée à la silice est indicatrice de la présence d'impuretés résiduelles. Ces observations confirment que le matériau analysé est essentiellement constitué de la silice. Ce qui corrobore les résultats de la DRX qui a présenté un dôme caractéristique centré à $2\theta = 22,5^\circ$ [31, 155].

III.3 Caractéristiques des produits de synthèse

III.3.1 Aspect des produits de synthèse

La **Figure 27** présente l'aspect des produits (CSS1, CSS2 et CSS3). Ils sont tous d'aspects similaires, sous l'aspect physique d'une fine poudre à texture granulaire et de couleurs jaune rougeâtre du code Munsell proche (7,5YR8/6). Cette faible coloration s'expliquerait par la présence des traces d'oxydes colorés de fer et de titane.

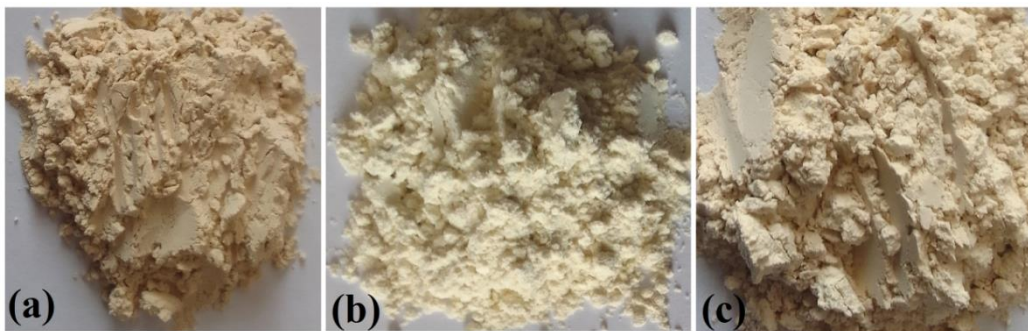


Figure 27. Photographies des composites (a) CSS1, (b) CSS1 et (c) CSS3

III.3.2 Diffractogrammes des rayons X

Les **Figure 28-Figure 30** présentent les diffractogrammes des rayons X des composites CSS1, CSS2 et CSS3 couplés respectivement à celui de la fraction argileuse enrichie (CSS0).

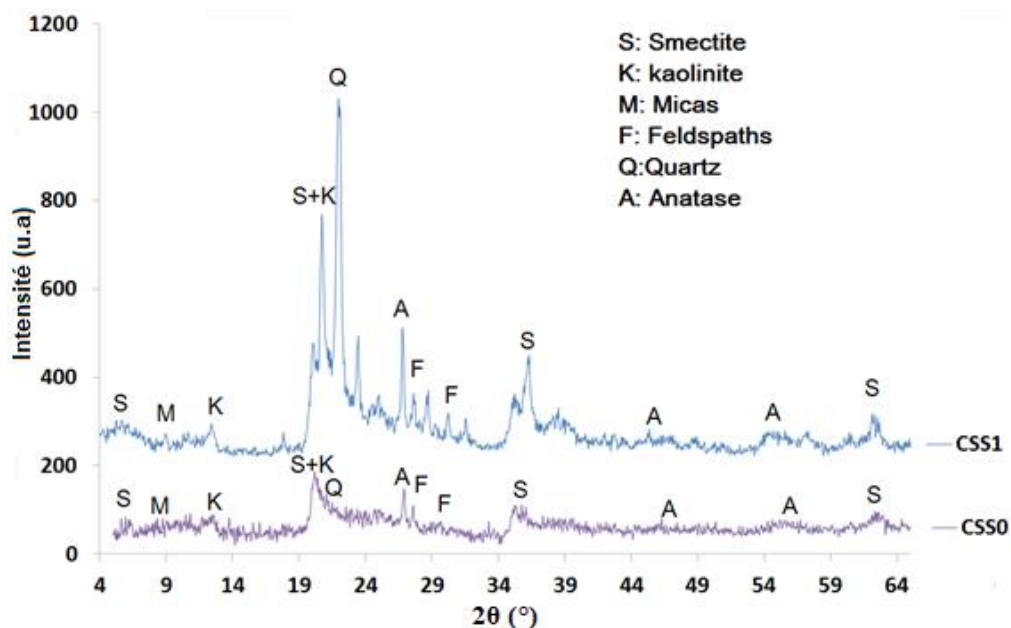


Figure 28. Diffractogrammes des rayons X de CSS0 et de CSS1

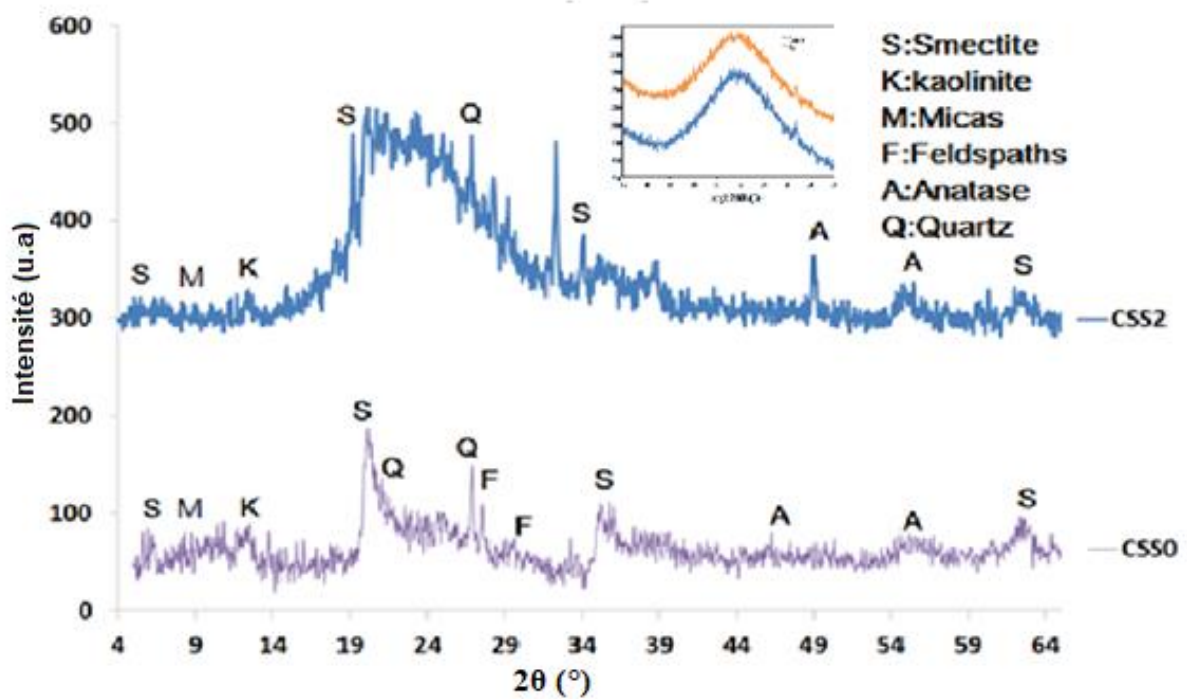


Figure 29. Diffractogrammes des rayons X de CSS0 et de CSS2

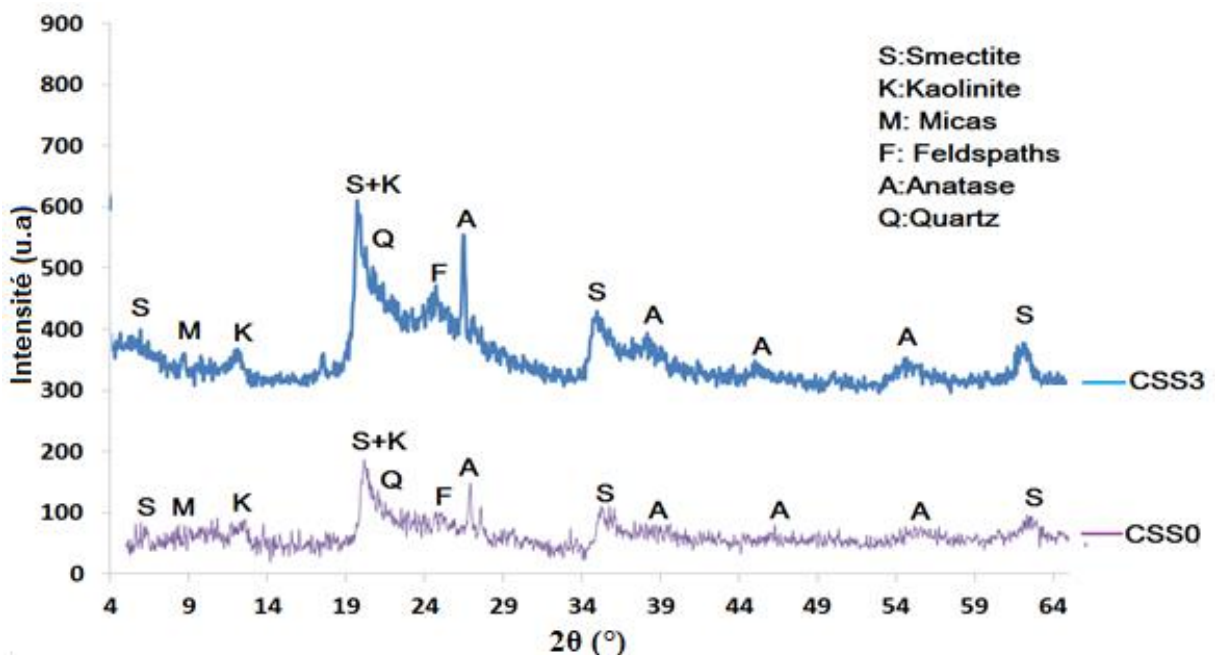


Figure 30. Diffractogrammes de CSS0 et de CSS3

Les diffractogrammes révèlent un pic autour de $2\theta = 6,5^\circ$ correspondant à une distance basale de $13,587 \text{ \AA}$ ce qui indique la présence de la smectite et plus précisément la montmorillonite. D'autres pics qui apparaissent à 2θ égal à $19,7$; $34,7$ et $62,5^\circ$ confirment cette présence [145, 156, 157]. La kaolinite est détecté à $2\theta = 12,3^\circ$ correspondant à la distance basale $d = 7,167 \text{ \AA}$ comme autre minéral argileux. Quelques minéraux non argileux que sont les micas, l'anatase, le quartz et les K-feldspaths sont aussi observés [145, 158]. Aucune nouvelle phase minéralogique n'est identifiée dans les trois composites CSS1, CSS2

et CSS3, par rapport à CSS0. Pour CSS1 et CSS3, on note la présence des pics assez bien résolus correspondants aux phases minéralogiques sus-citées. De plus, pour ces deux produits, les surfaces sur les courbes sont plus importantes que celle de CSS0 du fait de l'augmentation en matériau amorphe après l'ajout de la boue de silice pour CSS1 et de la nanosilice pour CSS3. Pour le composite CSS2, le motif est surtout caractérisé par un large dôme autour de $2\theta = 22,5^\circ$ qui est comparable à celui obtenu dans le spectre de la silice. Ce qui montre que la silice s'est effectivement formée suite à l'hydrolyse acide de la solution de silicate. La **Figure 31** récapitule tous les spectres des produits de synthèse et il en ressort qu'il y a effectivement une augmentation en phase amorphe comparativement à la fraction argileuse initiale. Cela se traduit par une augmentation de la surface des dômes sous les pics (zones grises).

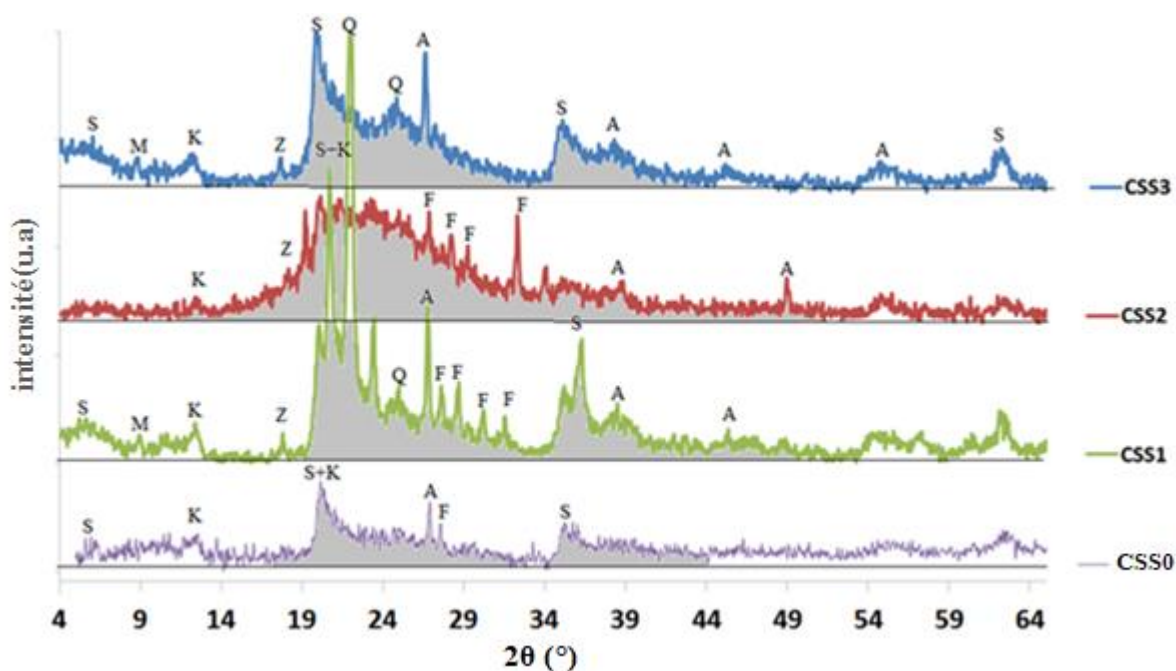


Figure 31. Superposition des diffractogrammes de CSS0 et des composites CSS1, CSS2 et CSS3.

III.3.3 Spectres Infrarouge à Transformé de Fourier

Les spectres IRTF des composites CSS1, CSS2 et CSS3 couplés à celui de la fraction argileuse enrichie sont tracés sur la **Figure 32** et un zoom a été fait sur le domaine des vibrations des liaisons Si-O en vue de mettre en évidence d'éventuels changements structuraux dûs à la silice.

Le domaine des vibrations des liaisons O-H présente deux bandes de vibrations d'étirement des O-H à 3710 et 3643 cm^{-1} . Les bandes à 3643 et 915 cm^{-1} ont révélé la présence dominante de smectites dioctaédriques car elles correspondent respectivement à la vibration Al-Al-OH et à la vibration de déformation Mg-OH-Al. La bande à 1650 cm^{-1} a été attribuée à l'eau d'hydratation. Le domaine d'étirement Si-O a révélé une bande à 1053 cm^{-1} attribuée à la

vibration d'étirement Si-O. La bande à 1110 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence du Si-O des smectites et celle à 691 cm^{-1} aux vibrations de déformation de la même liaison. Les bandes à 1053 cm^{-1} et 810 cm^{-1} correspondaient respectivement aux vibrations Si-O symétriques et antisymétriques [34, 38, 151]. La bande d'absorption qui apparaît à 465 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Si, mais elle est plus large pour CSS2 du fait de la plus grande quantité de silice. Le spectre de CSS2 présente quelques différences par rapport à la disparition des bandes d'étirement des groupements O-H à $3710 - 3643\text{ cm}^{-1}$. Cela peut provenir de la polymérisation des groupements silanols au cours du processus de synthèse. De plus, et pour le même produit, les bandes de vibrations d'étirement Si-O et Si-O-Si sont plus larges, ce qui peut être corrélé le dôme observé dans les diffractogrammes. C'est une preuve supplémentaire de la quantité accrue de silice amorphe. Quelques bandes les plus pertinentes sont regroupées dans le **Tableau 5**.

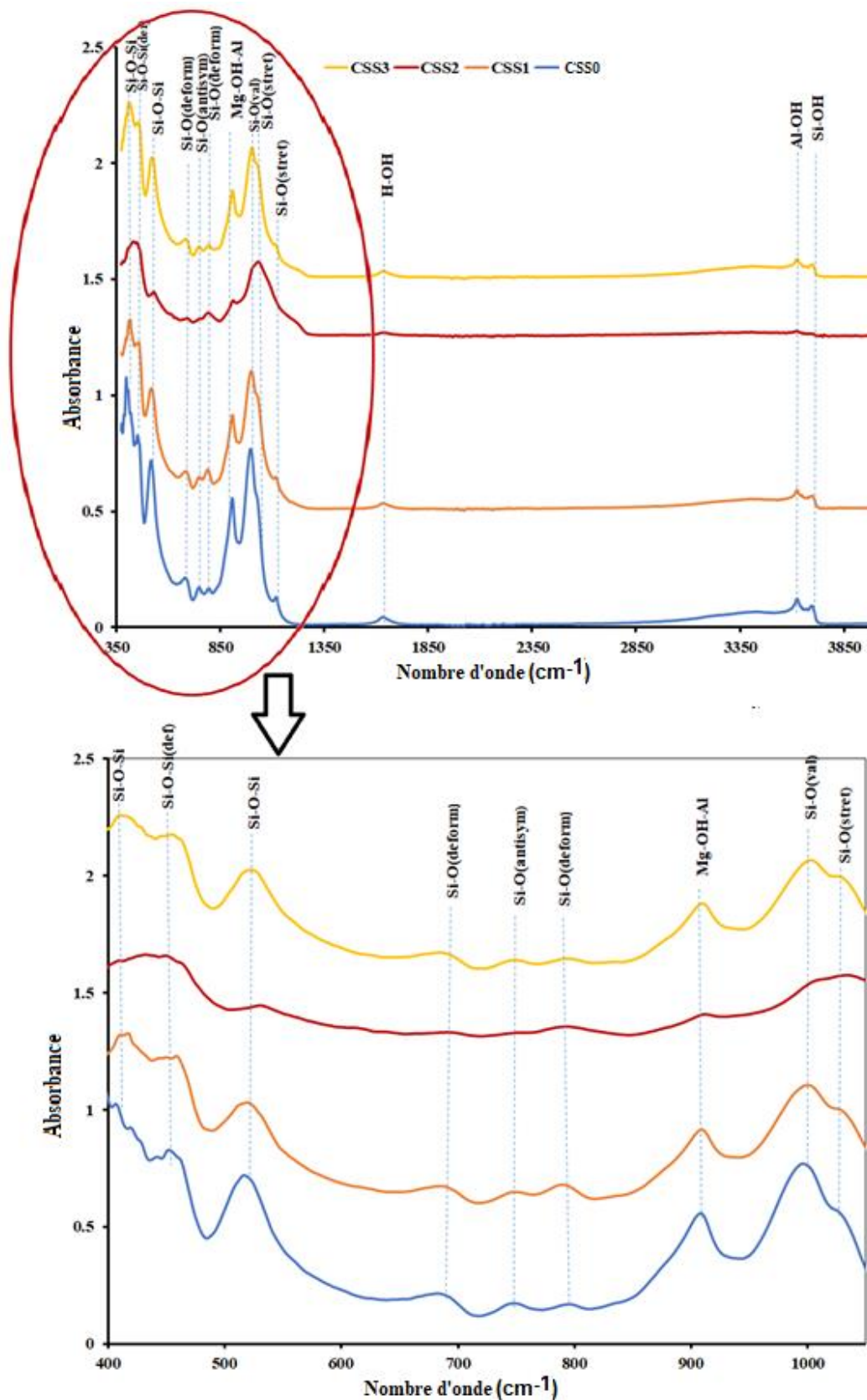


Figure 32. Spectre IRTF des matériaux de CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 (a) et zoom sur la zone des vibrations des liaisons Si-O (b)

Tableau 5. Récapitulatif des données la spectroscopie IRTF des matériaux CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3

	4000-3550 (étirement des O-H)		1630-1000		1150-400 (Si-O étirement)						
	3710 OH	3643 Al-Al-OH (smectite)	1650 hydratation	1053 Sym	1010 valence	810 Antisy	793 Silica	691 deform	53 0	465 Deform	42 0
CSS0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CSS1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CSS2	-	-	-	+	+large	+	+	+	+	+large	+
CSS3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ Present - absent

L'absence de certaines bandes de vibration des liaisons O-H dans CSS2 pourrait s'expliquer par la polymérisation des groupements silanols et aluminols de surface et l'ensemble des réactions impliquées dans la formation de ce composite est détaillé plus loin.

Les bandes plus larges de vibration d'étirement des liaisons Si-O et Si-O-Si observées pour ce même composite sont dues à l'augmentation des chaînes siliciques.

III.3.4 Microscopie électronique et EDS

Les images de la MEB couplées aux spectres EDS des trois composites sont représentées sur les **Figure 33-Figure 35**.

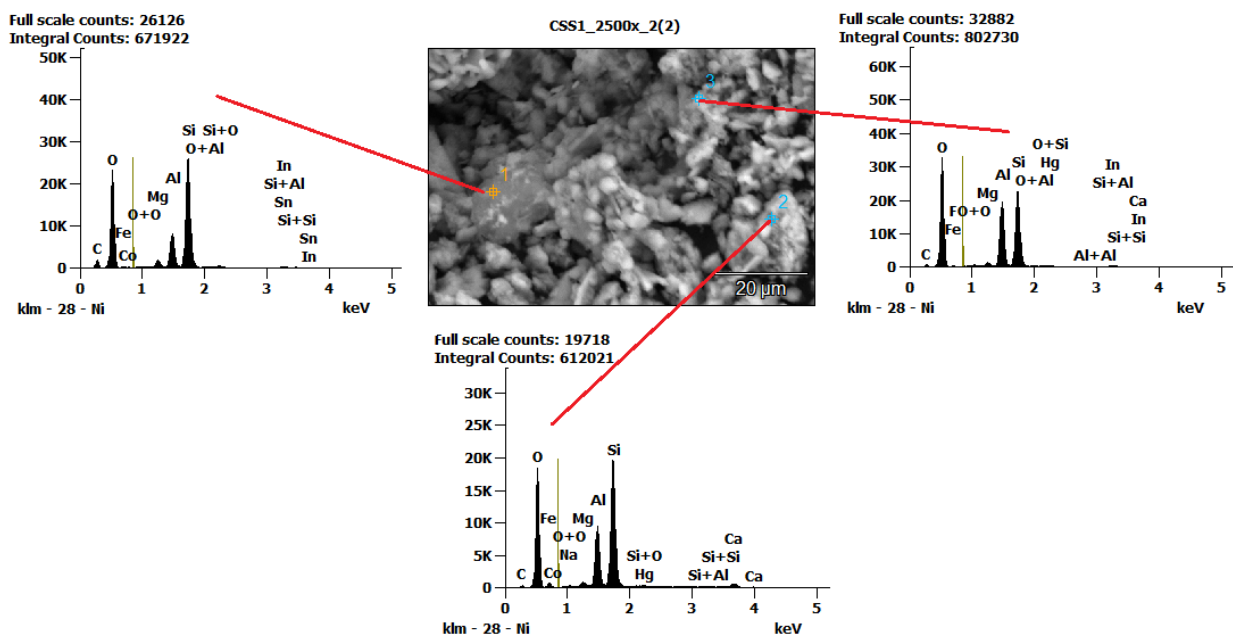


Figure 33. Micrographie (MEB) et Analyse EDS du produit CSS1

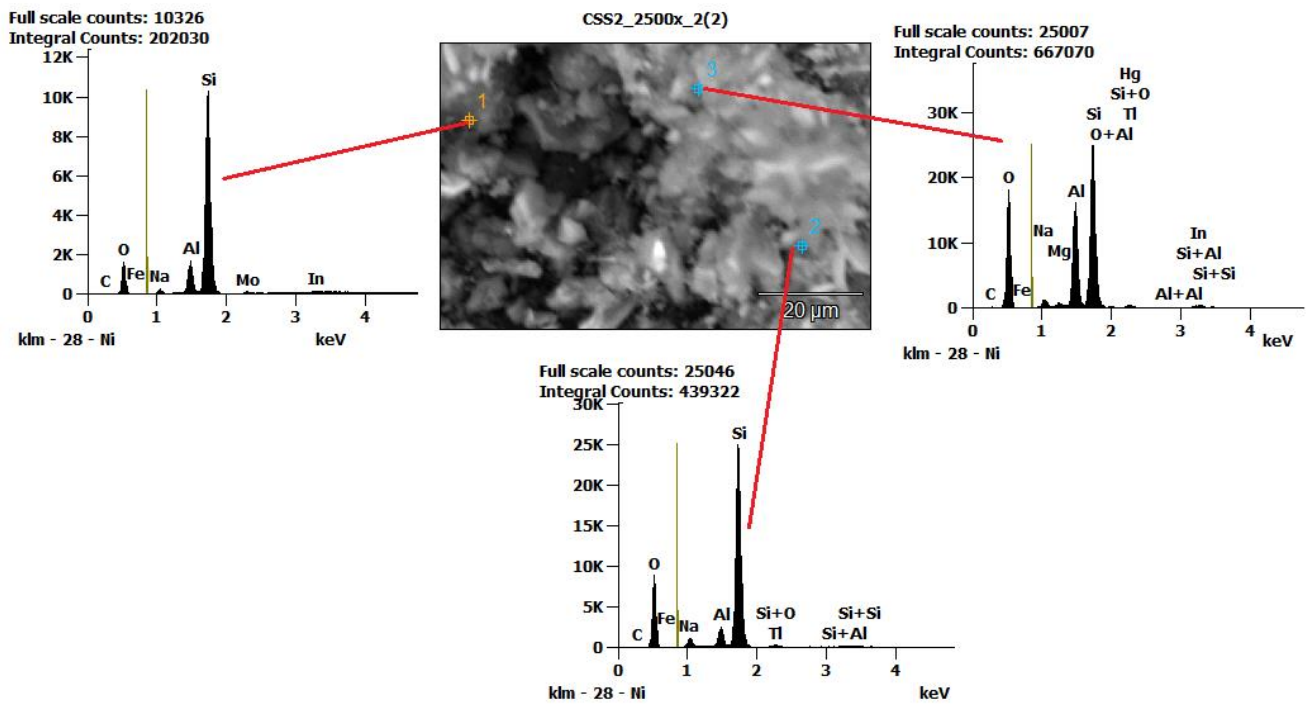


Figure 34. Micrographie (MEB) et Analyse EDS du produit CSS2

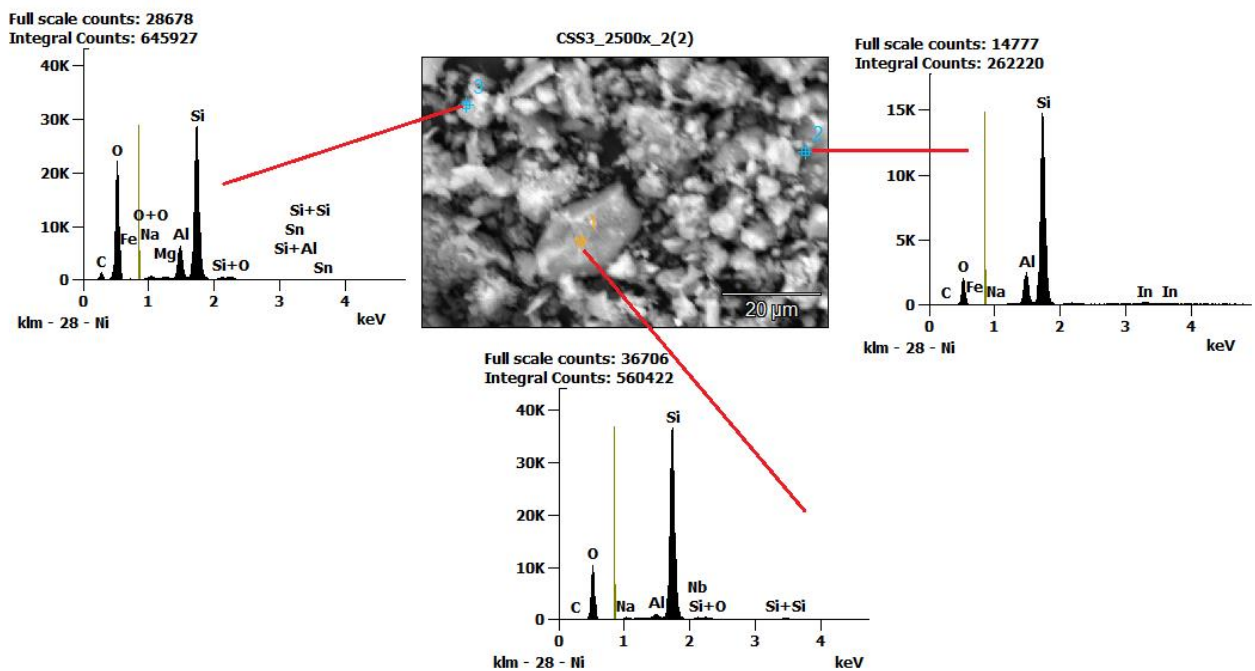


Figure 35. Micrographie (MEB) et Analyse EDS du produit CSS3

Les images MED montrent des morphologies hétérogènes avec des spécificités pour chaque cas :

- pour le composite CSS1, un arrangement microstructural des cristallites argileux et de silice agglomérés a été observé. Des amas de silice individuels ont été distribués dans le squelette des phases cristallines identifiées par DRX et surtout en surface. L'ensemble met aussi en évidence une densité réduite au profit d'une porosité;

- pour CSS2, un nombre prédominant d'agglomérats de silice est dispersé de manière aléatoire sur les surfaces externe et interne de la matrice argileuse. L'ensemble du système étant moins hétérogène et plus compact, comparé à CSS1 et ;
- pour CSS3, il présente une microstructure multiphasique avec une répartition plus homogène de la matrice phyllosilicate et des particules de silice agglomérées. La microstructure quasi organisée induit une compacité accrue, mais avec une certaine porosité piégée.

III.3.5 Surfaces spécifiques

Les valeurs des surfaces spécifiques des produits de synthèse sont présentées dans le

Tableau 6.

Tableau 6. Surfaces spécifiques des échantillons

Echantillon	Surface spécifique (BET) (m^2g^{-1})
CSS0	233
CSS1	228
CSS2	257
CSS3	300

La valeur de la surface spécifique de CSS1 ($228 \text{ m}^2/\text{g}$) est inférieure et comparable à celle de fraction enrichie initiale ($233 \text{ m}^2/\text{g}$). En revanche, CSS2 ($257 \text{ m}^2/\text{g}$) et CSS3 ($300 \text{ m}^2/\text{g}$) ont présenté une des surfaces spécifiques plus grandes. Ces écarts seraient liés aux différences structurales dans les produits obtenus. CSS1 a une structure plus proche de la fraction argileuse enrichie comme l'ont montré les analyses précédentes. Par contre CSS1 et CSS2 contiennent des nanoparticules de silice réparties dans la matrice phyllosilicate.

III.3.6 Mécanisme et discussion

Pour obtenir des matériaux composites plus durables, en plus de leurs applications étendues tirées de leurs hétérostructures, trois différentes méthodes de synthèse faciles à mettre en œuvre ont été employées en utilisant une argile smectite naturelle et un déchet agricole notamment les balles de riz. La **Figure 36** résume les trois méthodes, des ressources initiales aux produits finaux et leurs structures possibles. Les méthodes de synthèse diffèrent principalement par les processus chimiques qui modifient la taille et la morphologie des amas de silice ainsi que leur distribution et leur comportement dans la matrice argileuse. Bien que ce soit la même ressource en balles de riz qui soit utilisée pour l'obtention de la cendre, on observe que la voie 1 est plus favorable à l'obtention de particules de taille micrométrique,

alors que les deux autres voies donnent de la silice nanométrique, formée in situ pour la voie 2 et préalablement synthétisé pour la voie 3.

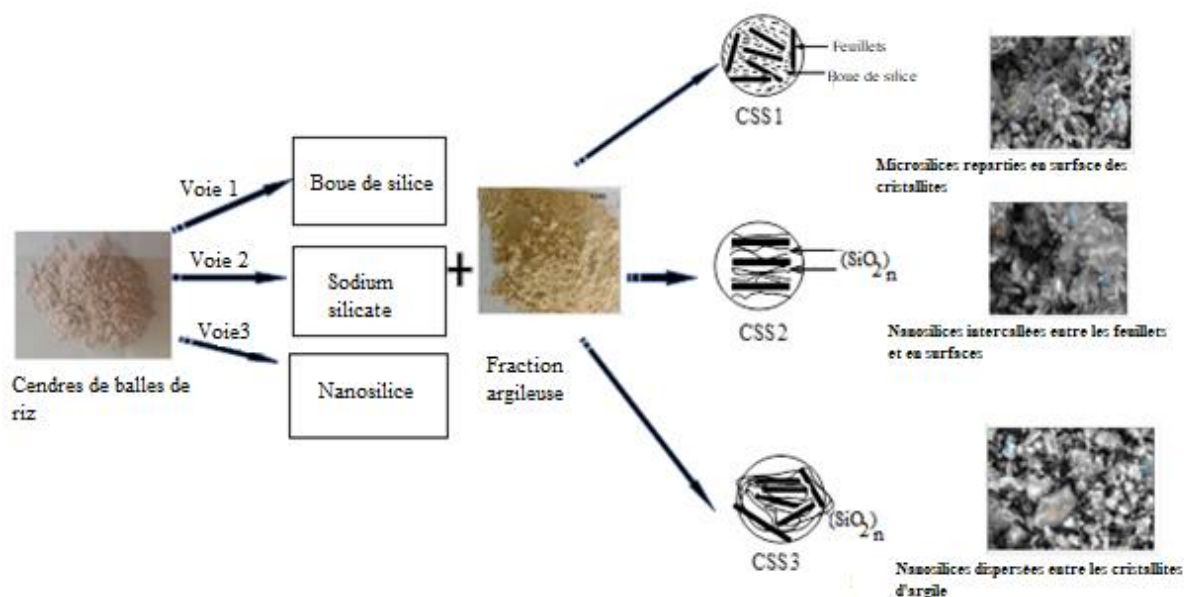


Figure 36. Schéma général des 3 voies de synthèse utilisées pour l'obtention des composites

Le produit CSS1 semble être un mélange de phases bien cristallines et d'une quantité accrue de phases amorphes majoritairement réparties en surface des cristallites argileux. En principe, la taille relativement importante des microparticules de silice dans la boue de silice n'est pas favorable à l'insertion dans les interfeuillets de la smectite puisque l'espacement basal de ce dernier a été rapporté être autour de 10-18,5 Å selon l'état d'hydratation [75, 159, 160]. Un tel produit a des propriétés synergiques à la fois des phases amorphes et cristallines et en tant que matériau structural, peut avoir des tendances de performance similaires [24, 161, 162]. Des propriétés mécaniques avancées sont également attendues de ce type de composite comme indiqué par des investigations antérieures sur des composites à structure de réseau tridimensionnel. Le renfort fibreux à matrice minérale est un matériau typique bien connu avec une bonne résistance mécanique et un retrait limité [163, 164] qui pourrait être comparable au composite actuel à base de minéral argileux renforcé de boue de silice.

Concernant la voie 2, le composite CSS2 est obtenu via la formation in-situ de nanosilice dans le mélange d'argile smectite avec la solution de silicate de sodium. Le processus provient de la condensation en milieu acide et de la précipitation de la silice amorphe en combinaison avec les particules argileuses. En principe, Il y a un léger processus de protonation des atomes d'oxygène internes et externes des feuilles d'argile pour former des groupes Si-OH. Ils sont similaires à ceux de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ formé à partir d'une solution de silicate lorsque le pH est compris entre 3 et 4. Dans ce cas, une réaction de condensation s'est produite entre les groupes Si-OH pour former des amas de nano-silice.

Les étapes de la réaction sont récapitulées dans les **Equations (46) à (49)**.

Protonation de la surface de l'argile en milieu acide



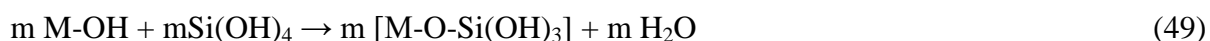
Formation de l'acide silicique à partir de la solution de silicate



Condensation des molécules d'acide silicique



Condensation entre les groupements silanols Si-OH de surface de l'argile et les molécules d'acide silicique.



Ce chemin réactionnel est en réalité une formation en une étape de nanosilice capable de renforcer la matrice argileuse. Il est mis en évidence que CSS2 est un matériau composite obtenu avec un nombre limité d'étapes chimiques et par conséquent avec une certaine économie d'énergie, de temps et de coût. À partir de la DRX et des images MEB, il est montré que le produit a des phases principalement amorphes réparties dans la microstructure des phases minérales cristallines provenant de l'argile initiale. On s'attendrait à un déplacement du pic principal de la smectite vers les valeurs inférieures de 2θ , ce qui traduirait l'augmentation de la distance basale de la smectite due à l'intercalation de la silice, en accord avec certains auteurs [14, 25, 26]. Toutefois la faible dose de silice introduite dans le mélange (4-5%) aurait milité pour un déplacement non perceptible de la distance basale.

En outre, le spectre IRTF met également en évidence l'absence de bandes de vibration OH impliquées dans le processus de polymérisation avec des groupes Si-OH d'acide silicique pour former de la silice. Un tel composé est supposé avoir des propriétés supérieures et diverses qui sont avantageuses dans de nombreuses applications. En fait, le caractère amorphe restreint les limites que l'on trouve généralement dans les structures organisées rigides, augmentant l'occurrence du comportement polyvalent dans le produit. Les liaisons hydrogène dans les intercouches se produisent selon l'illustration de la **Figure 37**.

Le produit CSS3 obtenu par la voie 3 est un composite typique caractérisé par la forte combinaison de nanosilice et d'argile mise en évidence dans les images de la MEB avec une morphologie de phases compactes et hétérogènes.

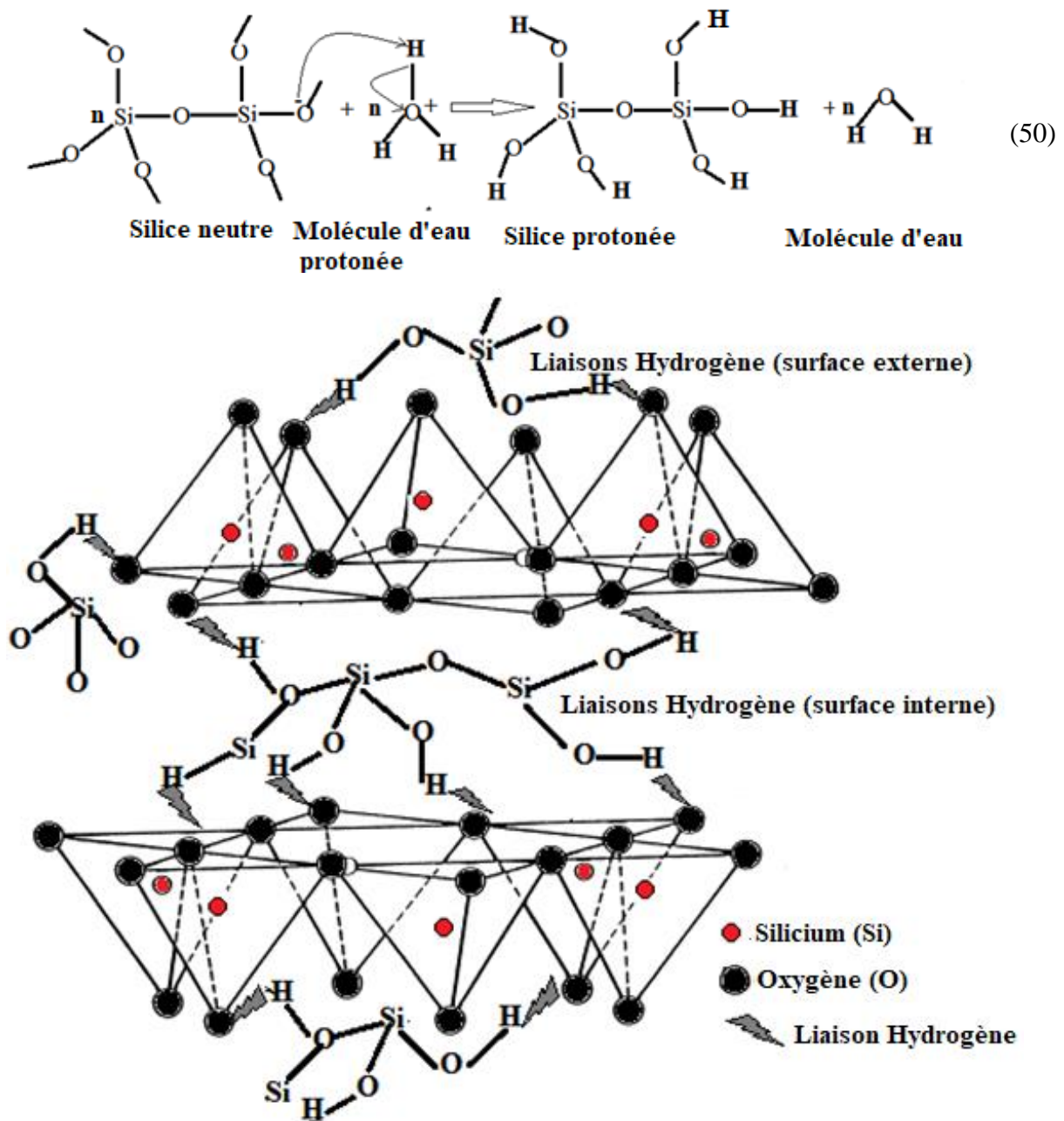


Figure 37. Illustration des interactions Hydrogène à l'interface smectite-silice

L'insertion des particules de nanosilice dans les couches d'argile est possible puisque leur taille est comparable à celle de l'espace interfeuillet qui est d'environ 10 Å. Les nanoparticules de silice sont également retrouvées sur les surfaces externes de l'argile où elles sont liées par des liaisons hydrogène et Van der Waals en raison de la présence de groupes silanols (Si-OH) à l'interface silice-eau [165]. Ce phénomène est accentué en milieu acide aqueux (voir **Equation (50)**). Sur les divers arrangements possibles des groupes silanols, l'argile renforcée gagne évidemment un rapport surface/volume élevé. Ce sont quelques-unes des propriétés intéressantes des composites qui rendent leurs applications étendues avec des propriétés physico-chimiques de surface innovantes.

Les surfaces spécifiques des composites CSS1, CSS2 et CSS3 ont été comparées avec certains composites silice-smectite obtenus à partir d'autres précurseurs. Les résultats sont consignés dans le **Tableau 7**.

Tableau 7. Comparaison des surfaces spécifiques des composites silice-smectite selon le précurseur

Précurseur	Surface spécifique BET (m ² /g)	Référence
silicon acetylacetonate complex	220	[26]
TEOS	79.9	[35]
TMOS	550	[32]
SiCl ₄ + acetylacetone	174	[25]
SiCl ₄ + benzaldehyde	190	[25]
CSS1	228	Present travail
CSS2	257	Present travail
CSS3	300	Present travail

En définitive, une comparaison des surfaces spécifiques des produits de ce travail avec celles des composites silice-smectite issus des autres précurseurs chimiques révèle que les composites du présent travail ont des valeurs plus élevées que la majorité. Il s'agit d'un résultat intéressant d'autant plus que les voies de synthèse utilisées sont moins coûteuses et plus écologiques.

III.4 Applications 1 : Adsorption du β -carotène de l'huile de palme

III.4.1 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption du β -carotène

La **Figure 38** présente le graphe de $A = f(\lambda)$ où A représente la valeur des absorbances de l'huile décolorée, mesurées à des longueurs d'onde, λ variant de 350 à 700 nm (proche du visible).

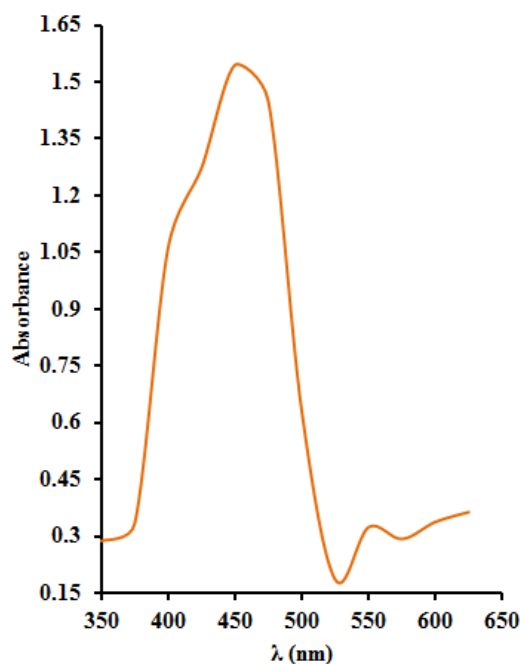


Figure 38. Spectre d'absorbance du β -carotène

Ce spectre s'accorde avec la littérature pour confirmer que le maximum d'absorption du β -carotène se fait à la longueur d'onde de 450 nm [47, 166].

III.4.2 Etude des paramètres d'optimisation de l'adsorption du β -carotène

Sont principalement étudiés dans cette partie les aspects cinétique et thermodynamique ainsi que l'étude de l'influence de la température, du rapport massique adsorbant/huile et du type d'adsorbant.

a) Cinétique de l'adsorption

• Temps d'équilibre de l'adsorption : effet de la température

L'effet de la température sur le temps d'équilibre a été étudié en mettant en contact de l'huile de palme et l'adsorbant dans le rapport massique (adsorbant/huile) de 2% pendant des temps de contact allant de 0 à 90 mn. Les températures choisies sont 60 °C, 75 °C et 95 °C. La **Figure 39** présente les variations du taux d'élimination du β -carotène E (%) en fonction du temps et de la température pour chacun des adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3.

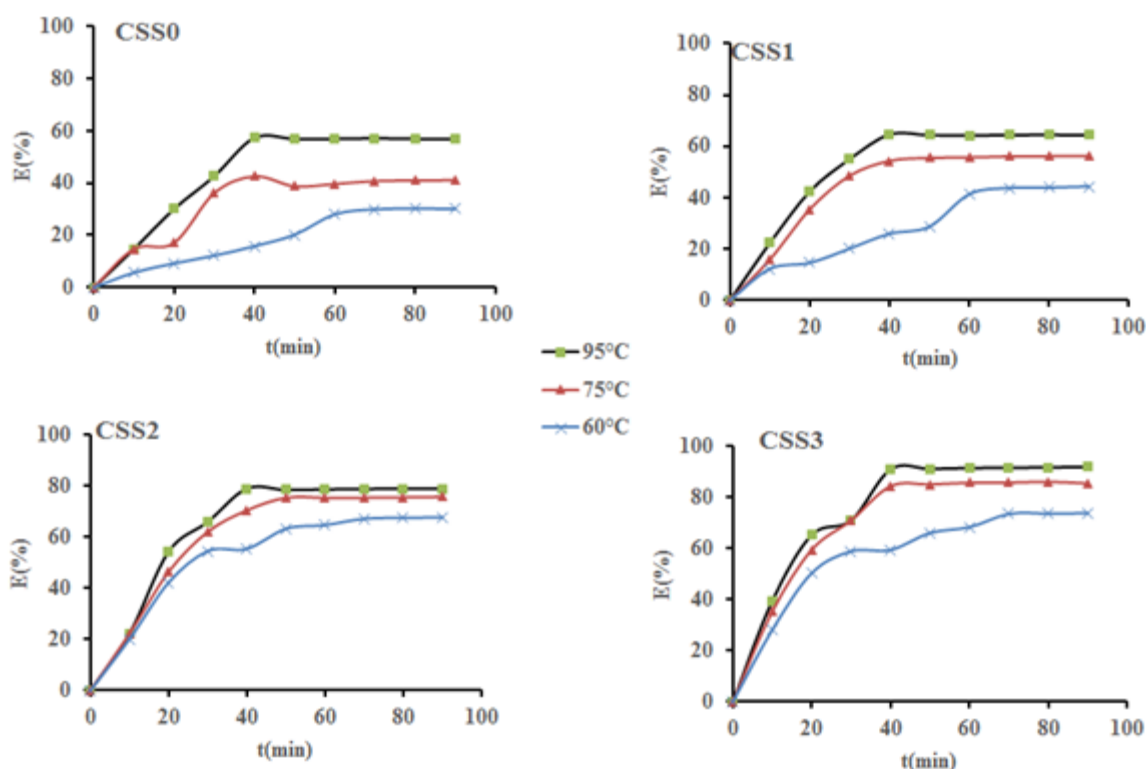


Figure 39. Cinétique d'élimination du β -carotène de l'huile de palme par les adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 à 60°C ; 75°C et 95°C

Les résultats montrent que pour les adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3, le taux d'élimination du β -carotène augmente avec le temps et indépendamment de la température du processus. La température affecte à la fois la cinétique d'adsorption et la capacité d'adsorption de chaque adsorbant à l'équilibre. Pour tous les adsorbants et à toutes les températures considérées, le taux d'élimination du β -carotène croît avec le temps de contact pour atteindre un état d'équilibre défini par un plateau sur les courbes. L'élimination du β -carotène de l'huile a commencé de manière rapide en raison de la forte concentration de sites actifs initiaux. Le temps d'équilibre obtenu sont proches de ceux de précédentes études, ~15 à 45 mn [167, 168]. Il en est de même pour le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption qui diminue avec l'augmentation de la température, 70 (60°C), 50 (75°C) et 40 (95°C) min [169, 170]. Cet effet de la température s'explique par la diffusion rapide des pigments β -carotène vers la surface des adsorbants due à la diminution de la viscosité des huiles avec l'augmentation de la température. De plus, l'élévation de température est connue pour activer les sites d'adsorption ce qui conduit également à une adsorption rapide des pigments [171, 172]. La dépendance à la température de l'adsorption montre que la fixation du pigment sur l'adsorbant étudié est un processus endothermique [173]. Les courbes cinétiques pour chaque adsorbant montrent que les meilleurs résultats sont obtenus à 95 °C pour un

temps de contact de 40 min, en particulier la plus grande quantité de pigment adsorbé, et le temps de contact adsorbant-huile le plus court.

- **Influence de l'adsorbant**

La **Figure 40** présente la capacité de décoloration de chacun des trois adsorbants en fonction de chaque température, évaluée pour un rapport massique adsorbant/huile de 2%.

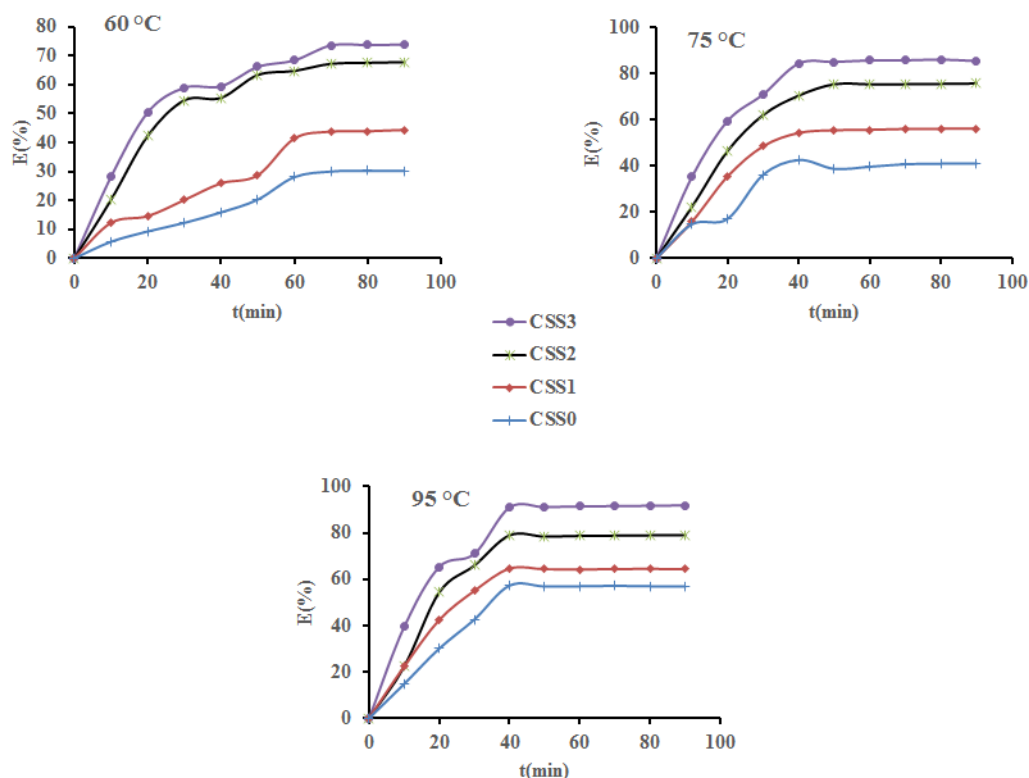


Figure 40. Influence du type d'adsorbant sur l'élimination du β -carotène de l'huile de palme à différentes températures

A la température de 95°C, les valeurs de la capacité de décoloration à l'équilibre sont de 60% pour CSS0, 64% pour CSS1, 79% pour CSS2 et 92% pour CSS3. Cet ordre croissant d'efficacité d'un composite à l'autre va dans le même sens que la surface spécifique soit 228 m²/g pour CSS1, 257 m²/g pour CSS2 et 300 m²/g pour CSS3. Par conséquent, il y a donc lieu d'évoquer le rôle de l'étendue de la surface active dans le processus. En effet, il a été établi par d'autres travaux que les interactions entre les molécules organiques telles que le β -carotène et les matrices inorganiques à base de silice se font principalement à travers les systèmes conjugués de la molécule, les liaisons sur les sites de Lewis de la surface de l'adsorbant et/ou les interactions de Van der Waals [43, 53, 165, 174]. Les différences entre les microstructures des composites ne sont pas sans influence sur l'efficacité sur les propriétés adsorbantes. Faut-il le rappeler, CSS0 a une microstructure presque similaire à celle de CSS1 qui est un mélange de phases cristallines argileuses et de microparticules de silice amorphe

reparties en surface. CSS2 quant à lui se caractérise par une structure de feuillets délamérés entre lesquels des nanoparticules de silice sont insérées de manière plus ou régulière. CSS2 offre ainsi une grande concentration des groupements silanols sur la surface interne des cristallites d'argile favorisant les interactions aussi bien sur les surfaces externe qu'interne de l'argile smectitique. CSS3 est un composite typique avec une formation nano-structurée et exfoliée. Il présente alors une plus grande flexibilité dans la formation de groupements silanols, ce qui conduirait à une plus grande surface spécifique et par ricochet une grande efficacité dans l'adsorption du β -carotène

Ces résultats montrent clairement que le type d'adsorbant a une influence significative sur la capacité d'adsorption. Les propriétés structurales jouent un rôle important dans la fixation du carotène puisqu'elles déterminent la disponibilité et l'affinité des sites actifs d'adsorption. La

Figure 41 montre l'apparence physique de l'huile non décolorée et des huiles décolorées à l'aide de divers adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3. Il ressort que dans cet ordre, les huiles deviennent de plus en plus claires.

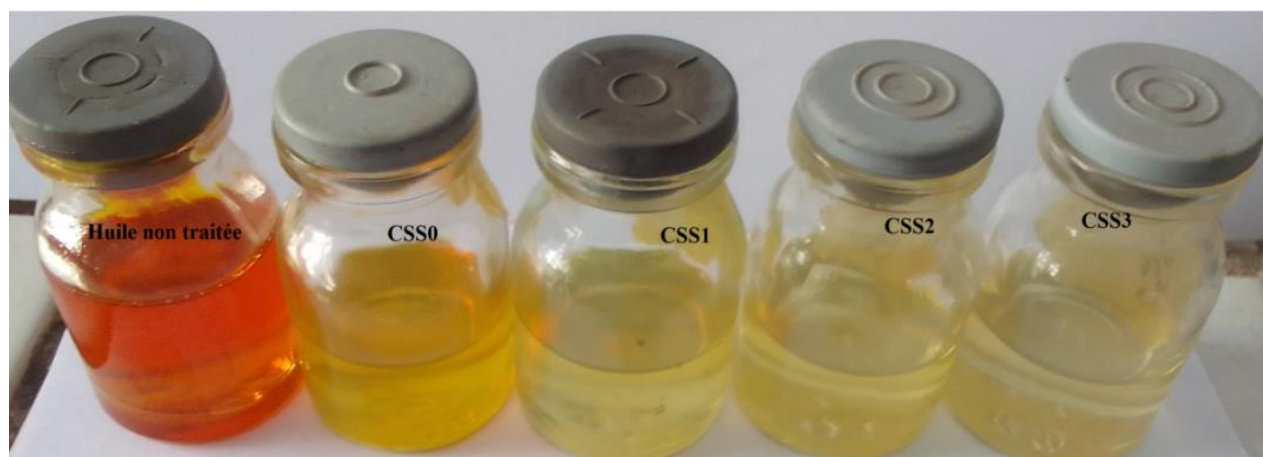


Figure 41. Huile non traitée et huiles décolorées par CSS0, CSS1 CSS2 et CSS3

- **Modèles cinétiques**

La **Figure 42**, représente les tracés des régressions non-linéaires des modèles cinétiques et les paramètres cinétiques y afférents obtenus par la comparaison des données expérimentales à des modèles théoriques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire (modèles couramment utilisés dans l'adsorption des pigments alimentaires) à la température de 95 °C (celle ayant donné les meilleurs taux d'adsorption pour chacun des adsorbants) .

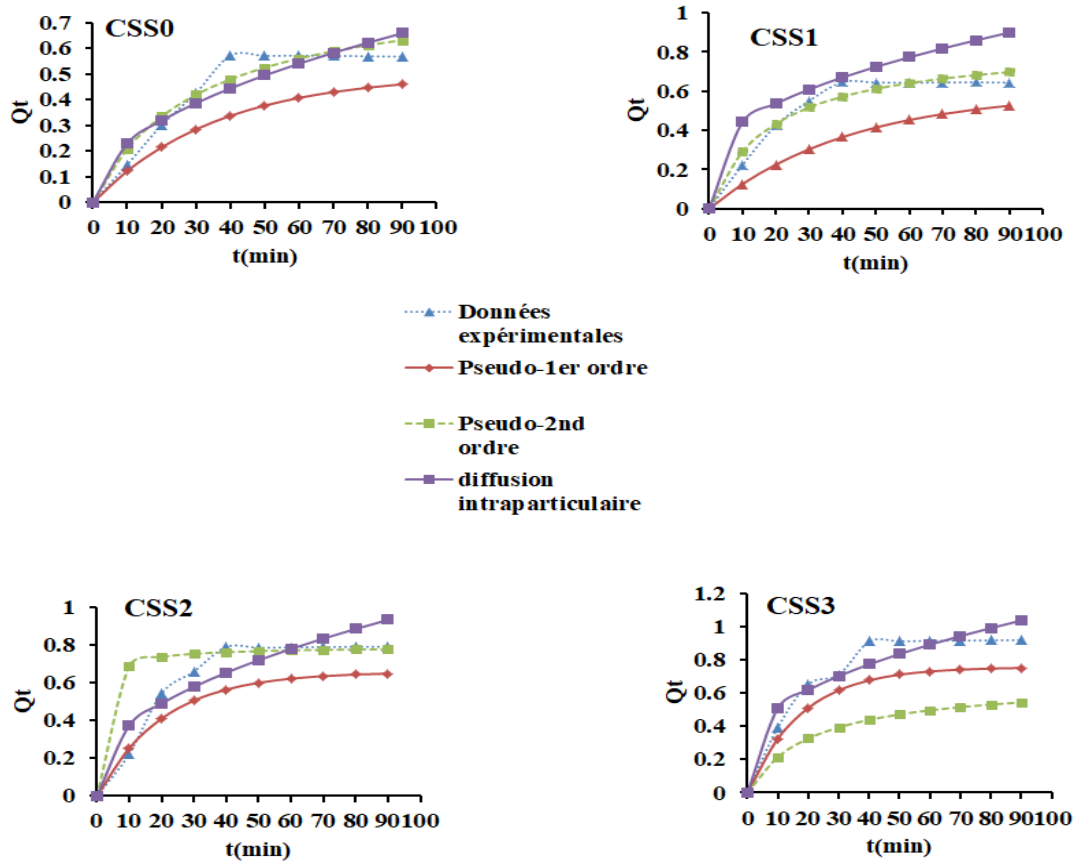


Figure 42. Tracés des modèles cinétiques non linéaires du pseudo-1er ordre, du pseudo-2nd ordre et de diffusion intra-particulaire pour les différents adsorbants à 95 °C

Tableau 8. Constantes cinétiques de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 à 95 °C

Modèle cinétique	Equation	CSS0	CSS1	CSS2	CSS3	
Pseudo-1 ^{er} ordre	$Q_t = Q_e(1 - \exp(-K_1 t))$	K_1	0,0281	0,0238	0,0490	0,0562
		Q_{exp}	0,5730	0,6433	0,7896	0,8171
		Q_{cal}	0,4470	0,5254	0,6478	0,7512
		R^2	0,4596	0,3920	0,6114	0,6645
		EQM	0,5002	0,621	0,541	0,1582
Pseudo-2 nd ordre	$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t}$	K_2	0,0386	0,0075	0,0046	0,068
		Q_{cal}	0,5909	0,68.16	0,7756	0,5435
		R^2	0,8469	0,9611	0,9696	0,9651
		EQM	0,0468	0,0411	0,0414	0,0418
diffusion Intraparticulaire	$Q_t = K_{id} t^{1/2} + \gamma$	K_{ind} (mg/gmin ^{0.5})	0,0679	0,0722	0,0884	0,0833
		Q_{cal}	0,4951	0,8586	0,8844	0,9812
		γ (mg/g)	0,0150	0,2129	0,0935	0,2459

R^2	0,8835	0,7320	0,8784	0,9291
EQM	0,0772	0,1456	0,0932	0,0772

k_1 (mn^{-1}), k_2 ($\text{mg}^{-1}\text{g}\cdot\text{mn}$) et k_{id} ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{mn}^{0.5}$) sont les constantes cinétiques du 1^{er} ordre, 2nd ordre et de la diffusion intra particulaire respectivement. γ (mg/g) est un paramètre associé à l'épaisseur de l'interface, t (min) est le temps de contact; Q_e et Q_t (mg/g) représentent les quantités de β -carotène adsorbées à l'équilibre et au temps t (min) respectivement.

En ce qui concerne les données de la modélisation cinétique de l'adsorption du β -carotène par les composites, le modèle de pseudo-2nd ordre a présenté les valeurs les plus élevées de R^2 et les plus basses pour l'EQM: Précisément, les valeurs R^2 sont 0,8408 ; 0,9611; 0,9696 et 0,9651; et celles de l'EQM sont 0,046 ; 0,0411 ; 0,0414 et 0,418 respectivement pour les adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3. Il commence par une étape rapide correspondant à la diffusion externe du β -carotène de l'huile à la surface de l'adsorbant en raison du gradient de concentrations entre les surfaces adsorbat et adsorbant. L'étape suivante est une étape régulière qui peut être attribuée à l'interaction entre l'adsorbat et les particules d'adsorbant [43, 59, 113].

Selon les constantes cinétiques, la décoloration avec CSS1 suit un modèle de pseudo-2nd ordre puisque la quasi-totalité des sites actifs sont sur la surface. Il en est de même pour CSS0 qui a une microstructure similaire. CSS2 et CSS3 s'adaptent non seulement au modèle du pseudo-2nd ordre, mais aussi au modèle de diffusion intra particulaire avec des valeurs de R^2 tendant vers l'unité ($> 0,96$ pour la plupart). Le modèle de diffusion intra particulaire est dû à la présence de nanoparticules de silice qui crée une porosité ouverte, ce qui indique dans ces cas qu'en plus de la diffusion externe, une diffusion interne des micropores s'est produite résultant en une interaction avec les sites actifs internes.

b) Evaluation des énergies d'activation

Les **Tableau 9-10** présentent les constantes cinétiques des trois modèles susmentionnés. Ces constantes ont été déterminées à différentes températures dans le but de déterminer l'énergie d'activation de l'adsorption du β -carotène sur chacun des adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3.

Tableau 9. Constantes cinétiques de pseudo-1^{er} ordre de l'adsorption du β -carotène

T(°C)	CSS0	CSS1	CSS2	CSS3
	K_1 (min ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)
60	0,0041	0,0061	0,0087	0,0065
75	0,0050	0,0085	0,0160	0,0118
95	0,0281	0,0238	0,0490	0,0562

Tableau 10. Constantes cinétiques du pseudo-2nd ordre de l'adsorption du β -carotène

(°C)	CSS0	CSS1	CSS2	CSS3
	k_2 ($\mu\text{mol/g.min}$)	k_2 ($\mu\text{mol/g.min}$)	k_2 ($\mu\text{mol/g.min}$)	k_2 ($\mu\text{mol/g.min}$)
60	0,0287	0,0063	0,0039	0,062
75	0,0322	0,0065	0,0043	0,055
95	0,0386	0,0075	0,0046	0,068

Tableau 11. Constantes cinétiques de diffusion intra particulaire de l'adsorption of β -carotène

T(°C)	CSS0	CSS1	CSS2	CSS3
	K_{id} ($\mu\text{mol/g.min}$)	K_{id} ($\mu\text{mol/g.min}$)	K_{id} ($\mu\text{mol/g.min}$)	K_{id} ($\mu\text{mol/g.min}$)
60	0,0332	0,0453	0,0765	0,0792
75	0,0369	0,0553	0,0870	0,0798
95	0,0679	0,0722	0,0884	0,0833

La **Figure 43** est le tracé de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ où k_2 est la constante cinétique du pseudo-second ordre.

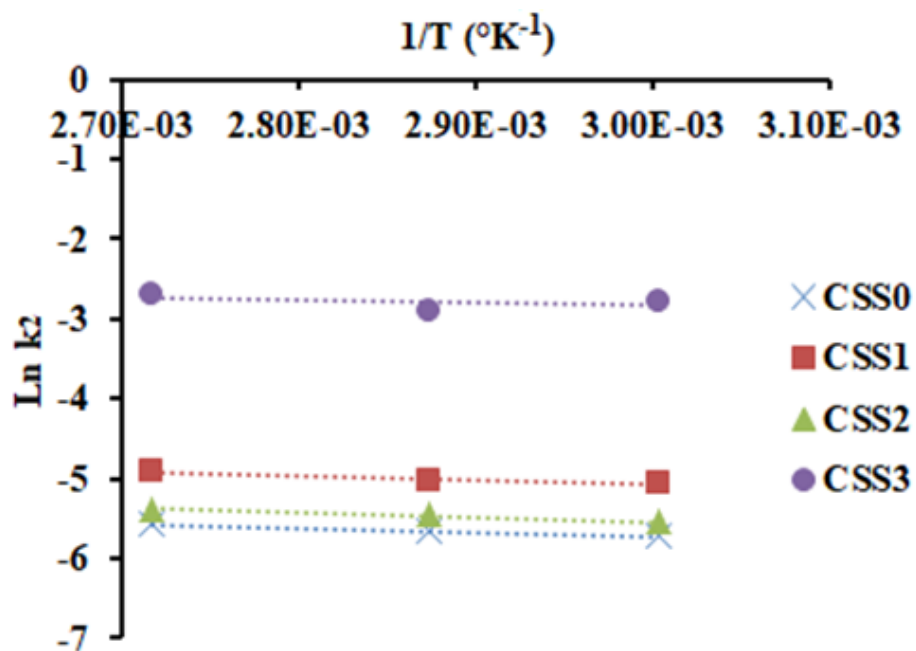


Figure 43. Tracé de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$

Les énergies d'activation E_a ont été calculées à partir des pentes des droites obtenues et les résultats sont consignés dans le

Tableau 12.

Tableau 12. Valeurs des énergies d'activation pour chaque adsorbant

Adsorbant	E_a (Kj/mol)
CSS0	4,03
CSS1	5,16
CSS2	4,77
CSS3	2,98

Pour les quatre adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3, les valeurs de l'énergie d'activation vont de 2,98 à 5,16 kJ/mol. Comme rapportées par plusieurs auteurs, les valeurs de l'énergie d'activation jusqu'à 20 kJ/mol sont considérées comme faibles et sont plus

susceptibles de décrire la chaleur dégagée au cours d'un processus physique par rapport à celles du processus chimique qui peuvent aller jusqu'à 200 kJ/mol [45, 118, 175]. C'est ainsi qu'il a été suggéré que le processus physique est indiqué pour le mécanisme de fixation du β -carotène sur chacun des trois adsorbants. Ce qui s'accorde avec le mécanisme décrit par la **Figure 44** selon lequel les interactions entre le β -carotène et les particules d'adsorbants sont des liaisons directes sur les sites de Lewis ou des liaisons hydrogène avec la surface de l'adsorbant [59].

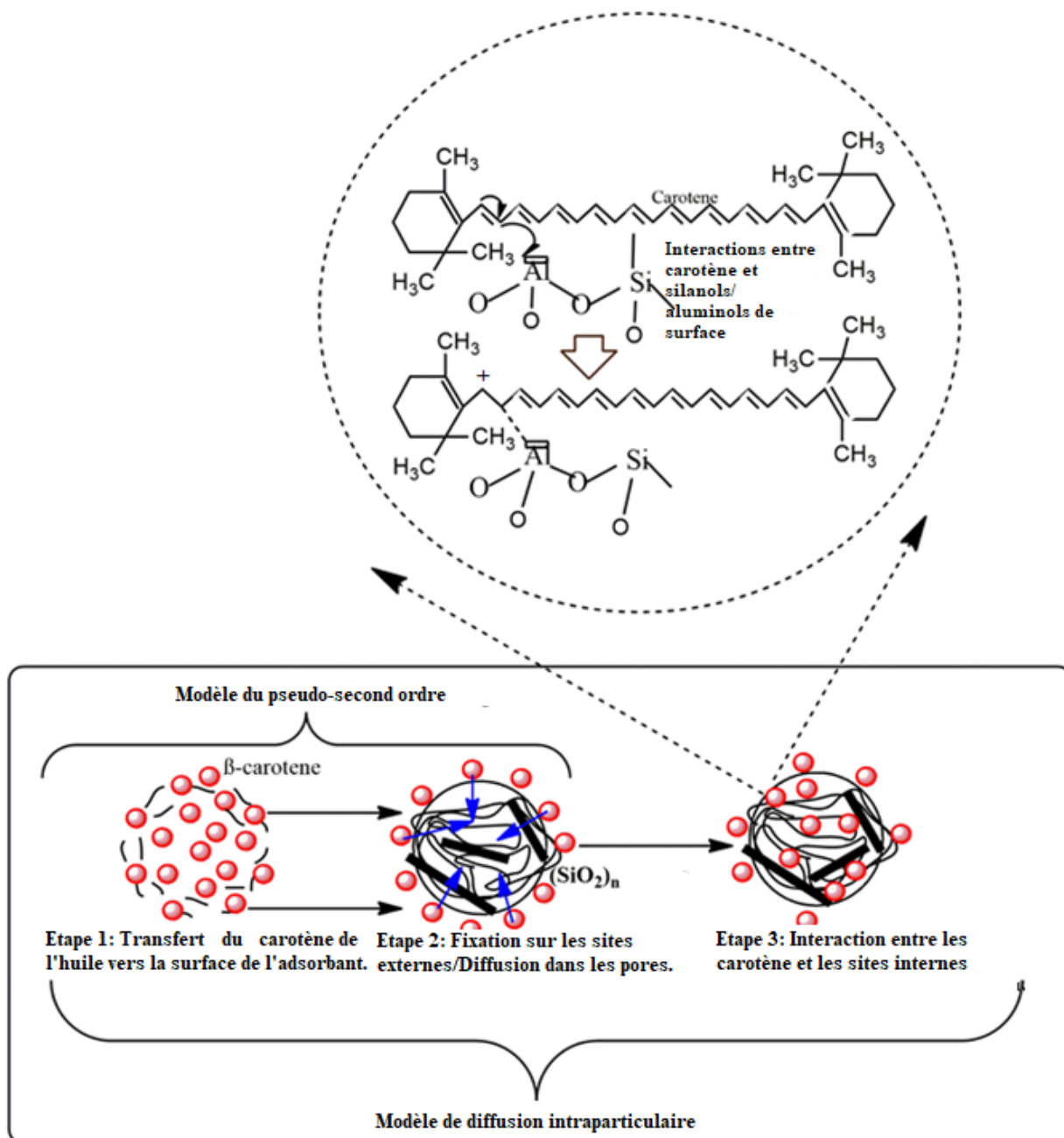


Figure 44. Mécanisme proposé du modèle du pseudo-second ordre et du modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption of β -carotène

c) Effet du rapport massique adsorbant/huile

La **Figure 45** présente les résultats de l'effet de la dose d'adsorbant sur le taux d'élimination du β -carotène. Les graphes montrent que la capacité d'adsorption croît légèrement lorsque le rapport massique adsorbant/huile varie de 1 à 2% et le passage à 3% n'a pas montré une amélioration notable de la capacité de blanchiment. En effet, une augmentation de la dose d'adsorbant de 2 à 3 % en masse a entraîné indépendamment de l'adsorbant une augmentation de moins de 1% du taux d'élimination du β -carotène, donc négligeable.

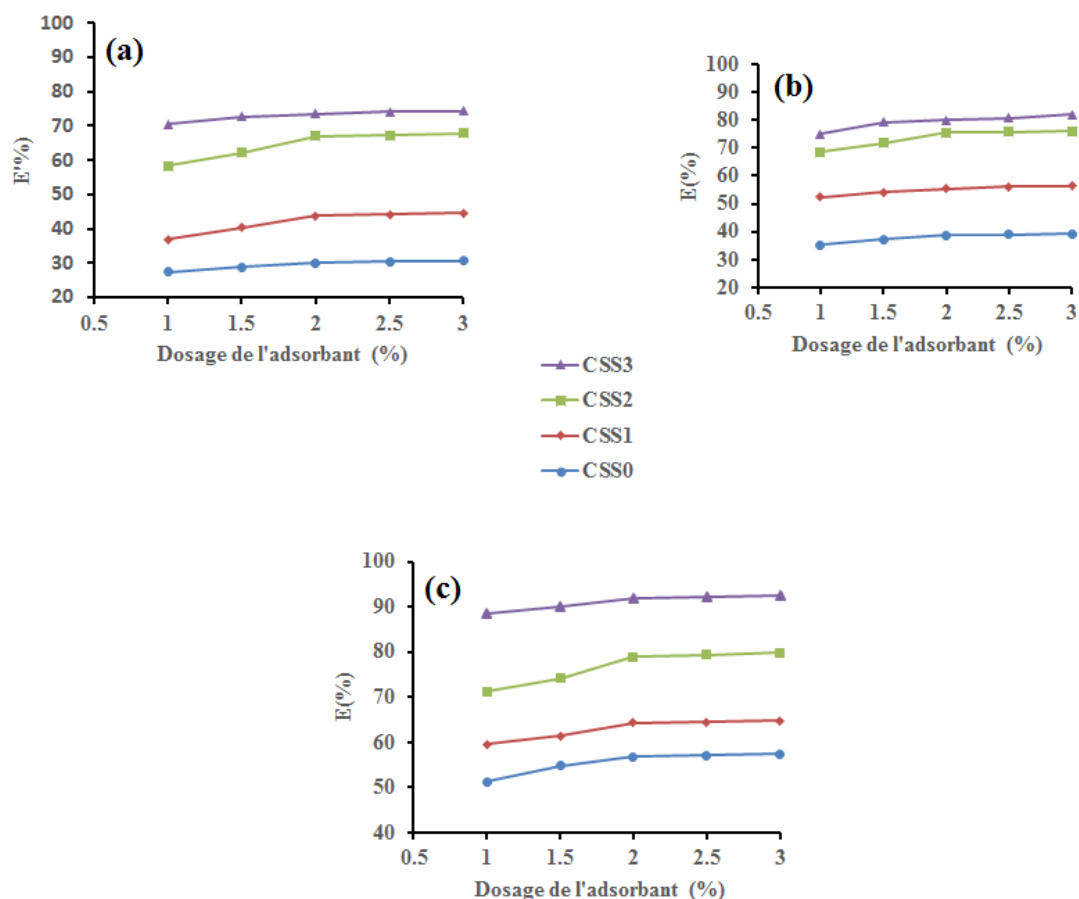


Figure 45. Taux d'élimination du β -carotène en fonction de la dose d'adsorbant à (a) 60°C; (b) 75°C et (c) 95°C

Cela signifie que même si le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, il y a une tendance à l'obstruction de certains sites. La raison pourrait être l'agglomération de l'adsorbant à fortes doses et aussi la limitation de la mobilité des molécules d'adsorbant [64, 118]. Ainsi, pour des raisons économiques, il est donc judicieux de limiter le dosage d'adsorbant à 2% en masse.

d) Etude des isothermes d'adsorption du β -carotène

L'étude cinétique a montré que la température et le temps nécessaires pour atteindre rapidement l'équilibre d'adsorption sont de 95 °C et 40 mn. Ces paramètres ont été choisis

pour construire les isothermes d'adsorption. Les données expérimentales ont également été confrontées au modèle de Langmuir et de Freundlich.

Les tracés des formes non linéaires des isothermes susmentionnées à différentes températures de 65, 75 et 95 °C sont donnés sur la **Figure 46**. Les constantes d'équilibre non linéaires sont présentées dans le **Tableau 13**.

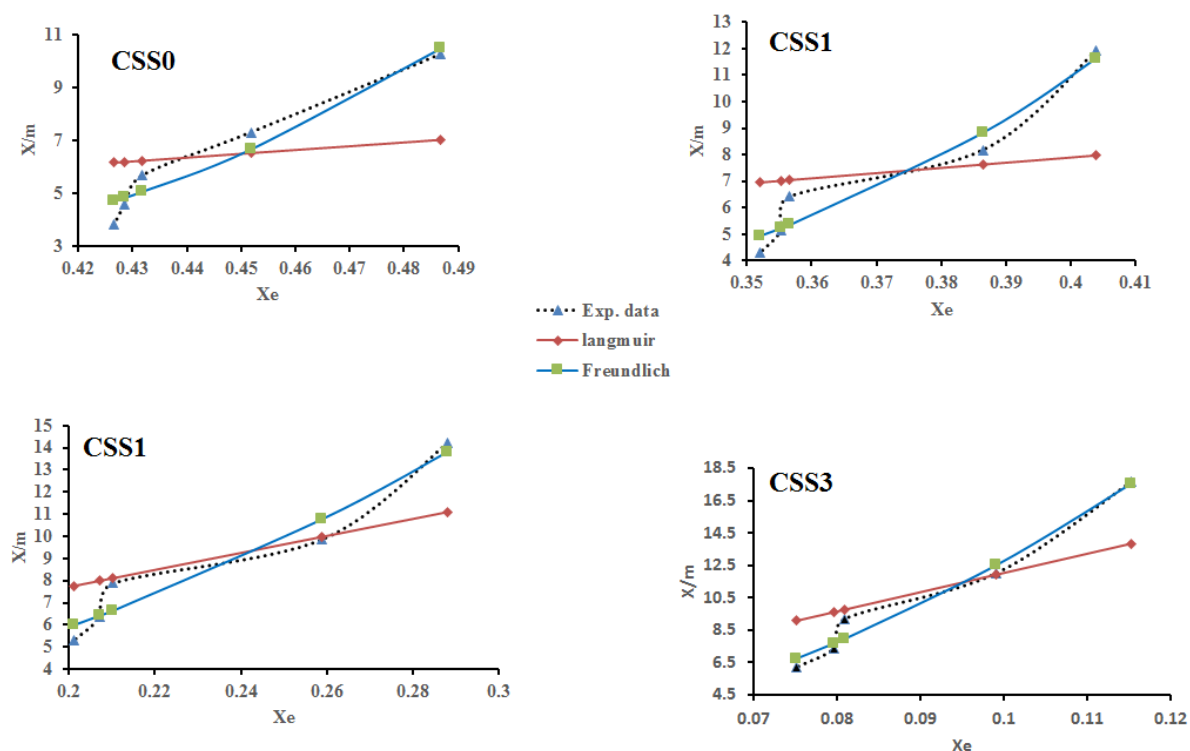


Figure 46. Formes non linéaires des isothermes d'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3

Tableau 13. Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 à 95°C

Isothermes	Constantes				
	CSS0	CSS1	CSS2	CSS3	
Langmuir	K_L	1,1515	2,2209	2,3454	5,9250
	Q_m	1,2692	1,3833	6,7249	8,4388
	R^2	0,520	0,4146	0,7566	0,7495
Freundlich	EQM	1,803	2,1088	1,7594	2,1863
	K_F	196	318	243	745
	$1/n$	0,1511	6,243	2,330	2,236
	R^2	0,9735	0,9762	0,9729	0,9873

EQM	0.5306	0,5865	0,7078	0,6063
-----	--------	--------	--------	--------

Le **Tableau 13** répertorie les valeurs des constantes d'adsorption pour les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du β -carotène sur les adsorbants CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3 à 95 °C. Le modèle de Freundlich donne un meilleur ajustement que le modèle de Langmuir comme en témoigne les coefficients de détermination non linéaires qui tendent tous vers 1 pour le modèle de Freundlich contre 0,7566 comme valeur la plus élevée pour le modèle de Langmuir, ce qui suggère une hétérogénéité de la surface ou au moins une distribution hétérogène des sites d'adsorption sur l'adsorbant [64, 118, 176–178]. Cela est en accord avec les structures hétérogènes des adsorbants qui sont des composites.

e) Paramètres thermodynamiques

Le **Tableau 14** donne les constantes de Langmuir K_L et de Freundlich K_F déterminées à 60, 75, et 95 °C pour chaque adsorbant.

Tableau 14. Constantes d'équilibre à 60 °C, 75 °C et 90 °C

Adsorbant	T (°C)	Modèle Langmuir		Modèle de Freundlich	
		K_L	Q_m	K_F	n
CSS0	60	1,3397	0,1753	96	0,0501
	75	1,4841	0,3296	105	0,0700
	95	1,2692	1,1515	196	0,1511
CSS1	60	1,4166	0,9228	129	0,1626
	75	1,9899	0,6300	202	0,0878
	95	2,2209	1,3833	318	0,1614
CSS2	60	1,8596	3,4965	148	0,3159
	75	2,4762	3,9984	198	0,3190
	95	2,3454	6,7249	243	0,4328
CSS3	60	3,1156	1,4053	130	0,1415
	75	3,1688	4,3290	252	0,3159
	95	5,9250	8,4388	745	0,4414

On remarque que les constantes d'adsorption augmentent avec la température pour chacun des deux modèles. Cela confirme le fait que l'énergie cinétique des particules d'adsorbant et donc la fréquence des collisions entre l'adsorbant et le β -carotène augmente avec la température, ce qui favorise le processus d'adsorption [59, 64, 118, 178]. En général, à mesure que la valeur K_F augmente, la capacité d'adsorption de l'adsorbant augmente également. La valeur de n se situe dans la plage de 0,05 à 0,5 et est en accord avec la

littérature donne la plage comprise entre 0 et 1 montrant une affinité entre les pigments et la surface des adsorbants [59].

Les résultats des constantes thermodynamiques déduites de la **Figure 47** sont consignés dans le **Tableau 15**.

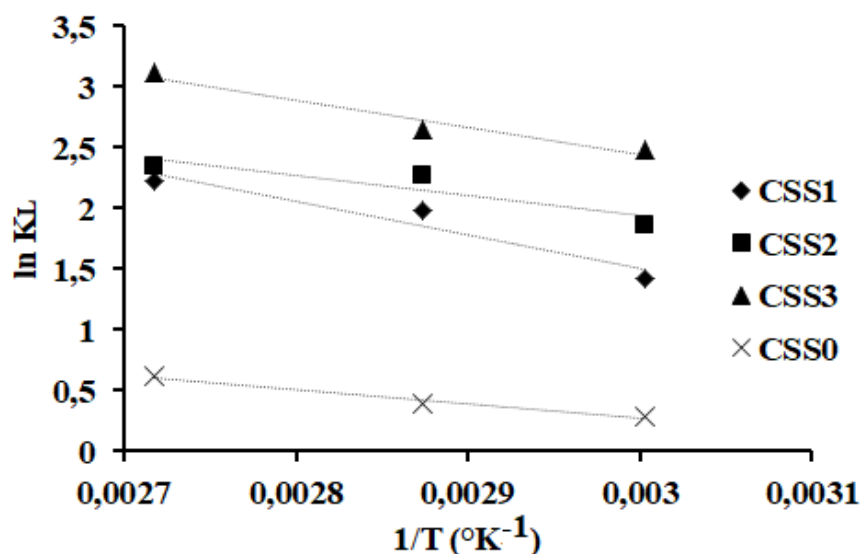


Figure 47. Tracé de $\ln K_L$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3

Tableau 15. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du β -carotène sur CSS0, CSS1, CSS2 et CSS3

T(°C)	CSS1			CSS2			CSS3		
	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
60	-964.2	23.0	81.6	-1717.5	13.8	57.5	-2510.3	18.8	76.8
75	-1990.8			-6585.7			-2814.6		
95	-2441.3			-7175.9			-3476.9		

L'énergie libre de Gibbs pour l'adsorption du β -carotène sur tous les adsorbants utilisés a une valeur négative, ce qui indique la faisabilité du procédé et le caractère spontané de l'adsorption [49, 179]. La spontanéité du processus augmente également avec la température avec des valeurs de ΔG allant de -810 à -1914 pour CSS0 ; -964 à -2441 J/mol pour CSS1, -1718 à -7176 J/mol pour CSS2 et -2510 à -3477 J/mol pour CSS3. La valeur positive de ΔH montre que le processus d'adsorption est endothermique quelle que soit la nature de

l'adsorbant utilisé. La valeur positive de ΔS suggère l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/solution au cours du processus d'adsorption. Cela se produit à la suite d'une redistribution d'énergie entre les molécules de β -carotène et l'adsorbant [177].

Les résultats de l'adsorption du β -carotène montrent des rendements satisfaisants allant de 60 à 92%. Les travaux effectués sur la décoloration des huiles par des adsorbants à base d'argiles camerounaises et assimilés n'ont pas relevé de caractère toxique des huiles de décolorées. Par opposition à la dégradation thermique qui pollue l'huile et y laissent des sous-produits d'oxydation et des impuretés pouvant être cancérigènes pour la plupart, elle garde par contre sa qualité même quand le taux de β -carotène est fortement diminué [39, 46, 177, 180–182].

Le **Tableau 16** montre une étude comparative des rendements d'adsorption du β -carotène avec certains adsorbants disponibles dans la littérature.

Tableau 16: Comparaison des rendements d'adsorption du β -carotène

Adsorbant	Paramètres optimaux	Rendement	Reference
Fulmont AA (Adsorbant commercial)	95 °C / 1 h / 2% (w/w)	50%	[46]
Silice/composite (CSS1)	95°C/40min/3% (w/w)	64%	Présent travail
Kaolin activé avec 5M H ₂ SO ₄	120°C/3% (w/w)/30min/	77.87%	[183]
Silice-composite (CSS2)	95°C/40min/3% (w/w)/	79%	Présent travail
resine Polymerique (dianion HP-20)	30°C /25min/10% (w/w)/	80%	[115]
Argiles smectite activées 4N H ₂ SO ₄	95 °C /2.5 h / 2% (w/w)	90%	[46]
FlorB80 and Enge (adsorbants commerciaux)	95°C/30min/2% (w/w)/	90%	[46]
Silice-composite (CSS3)	95°C/40min/3% (w/w)	92%	Présent travail
Argile smectite de Nando (Nigeria) Activée	100°C/1.5 g in 100mL /	96%	[43]

Les composites utilisés comme adsorbants sont plus efficaces que plusieurs autres adsorbants commerciaux de la littérature notamment Fulmont AA. Le temps de contact est aussi relativement court comparé aux autres.

III.5 Application 2 : Adsorption des acides gras libres de l'huile de palme

Pour des essais d'adsorption des acides gras libres (AGL) de l'huile de palme, un seul composite, CSS3 a été utilisé à cause de ses caractéristiques et sa performance intéressante dans l'adsorption du β -carotène.

III.5.1 Détermination de l'indice d'acide (IA) de l'huile de palme non traitée

L'indice d'acide initiale IA_0 de l'huile non traitée a été déterminé en exploitant l'équation-bilan de la réaction entre la potasse alcoolique et les AGL de l'huile de palme et suivant le protocole décrit au *paragraphe II.4.2*. Les données sont consignées dans le **Tableau 17**.

Tableau 17. Données de mesure de l'indice d'acide initiale

N° essai	1	2	3	4
Volume versé	11	10,8	10,9	10,7

$$V_{eq} = \frac{10,8+10,9+10,7}{3} = 10,8 \text{ mL.}$$

d'où $(I.A_0) = 30,3 \text{ mgde KOH/g.}$

Il ressort qu'il faut 30,3 mg de KOH pour neutraliser tous les AGL contenus dans 1000 mg d'huile de palme non traitée.

III.5.2 Matrice de la conception expérimentale et réponses expérimentales

15 essais expérimentaux générés par la matrice de Box-Behnken se sont déroulés de manière dupliquée pour optimiser les niveaux des variables choisies.

Les trois variables (codées et non codées), les conditions expérimentales ainsi que les valeurs moyennes des réponses expérimentales correspondantes (diminution de l'indice d'acide ΔIA) sont résumées dans le **Tableau 18**.

III.5.3 Modèle mathématique et diagramme de Pareto des effets standardisés

Grace au logiciel Minitab21, les coefficients principaux b_i et les coefficients d'interaction b_{ij} ont été générés à partir des réponses expérimentales. Le modèle de régression de l'étude en valeurs codées est alors donné par l'**Equation (51)**.

$$\Delta IA(\text{mg of KOH/g}) = 19,230 + 4,858 X_1 + 1,23 X_2 + 1,271 X_3 - 1,158 X_1 X_1 + 0,678 X_2 X_2 + 0,400 X_3 X_3 + 0,642 X_1 X_2 + 0,003 X_1 X_3 + 0,030 X_2 X_3 \quad (51)$$

Le signe positif (+) des coefficients principaux et d'interaction montre que les facteurs évoluent dans le même sens que la réponse et aussi le comportement synergique des paramètres de traitement vis-à-vis du processus d'adsorption [184]. Pour une meilleure compréhension des interprétations des effets, le diagramme de Pareto des effets standardisés représenté à la **Figure 48**.

Tableau 18. Valeurs codées et non codées des variables et réponses expérimentales

Plan de Box-Behnken			Matrice d'expérimentation			ΔIA	IA
X_1	X_2	X_3	t (min)	t(°C)	d(%)	Y	
0	0	1	40	60	2,0	20,67	9,63
1	0	0	60	75	1,0	21,81	8,49
0	0	0	40	75	1,5	19,23	11,07
-1	0	1	20	75	2,0	15,13	15,17
0	1	0	60	90	1,5	26,08	4,22
0	0	1	60	75	2,0	24,39	5,91
0	-1	-1	40	60	1,0	18,22	12,08
0	1	1	40	90	2,0	22,44	7,86
-1	0	0	20	60	1,5	12,69	17,61
0	1	-1	40	90	1,0	19,87	10,43
-1	0	-1	20	75	1,0	12,56	17,74
0	0	0	40	75	1,5	19,23	11,07
0	0	0	40	75	1,5	19,23	11,07
0	-1	0	60	60	1,5	21,58	8,72
0	1	0	20	90	1,5	14,62	15,68

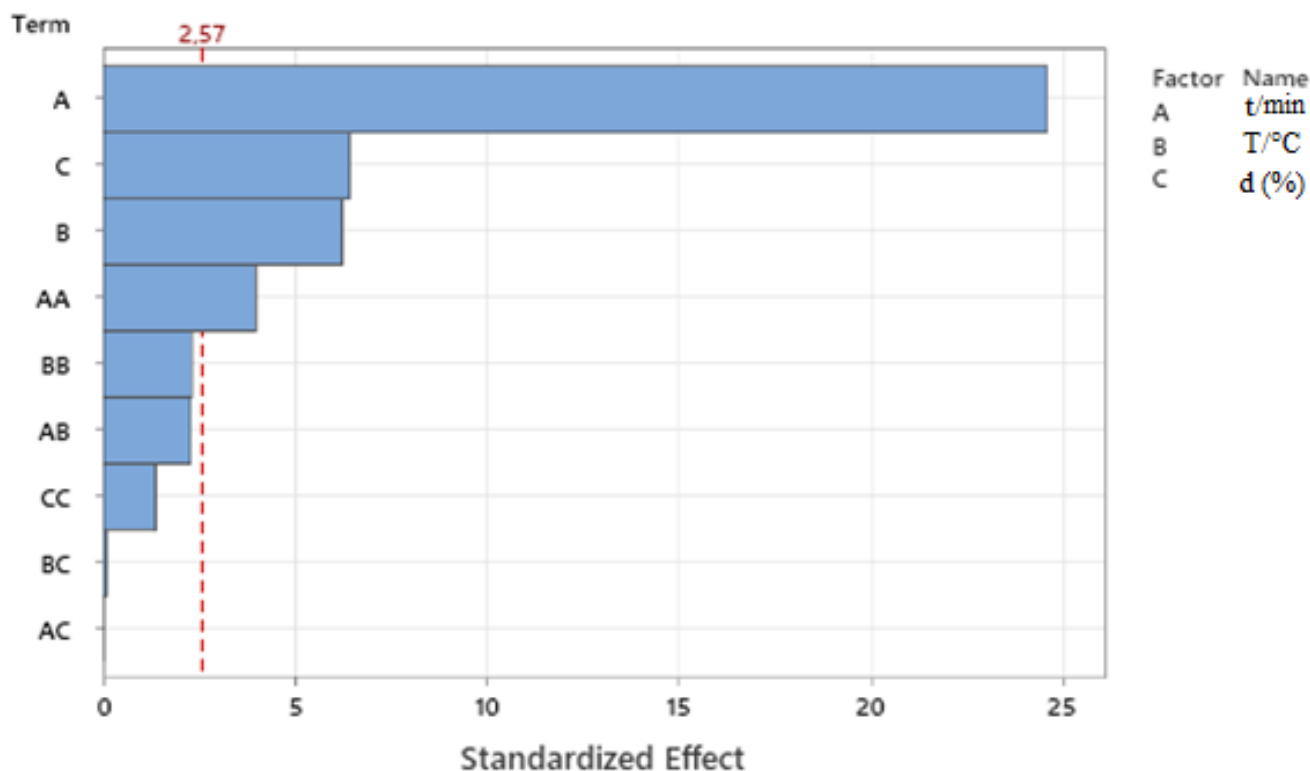


Figure 48. Diagramme de Pareto des effets standardisés

Concernant les effets principaux, la température, le dosage et le temps de coefficients respectifs 1,231 ; 1,271 et 4,858 donnés par l'équation du modèle sont dans l'ordre croissant

de leur influence sur le processus d'adsorption des AGL sur le composite silice/smectite. Les valeurs globalement positives des coefficients principaux confirment que lorsque le niveau d'un facteur augmente indépendamment; le processus d'adsorption est favorisé.

Il ressort également du diagramme de Pareto que le seuil de signification est de 2,57 et donc, les facteurs temps, température et dosage d'adsorbant sont tous statistiquement significatifs et plus pour le premier. Dans les domaines des facteurs étudiés, l'interaction temps-température est plus influente pour le procédé comparée aux interactions *temps-dosage* et température-dosage qui sont très faibles avec respectivement 0,03 et 0,003 comme coefficients. Les valeur-p sont en accord avec ses constatations.

III.5.4 Analyse de la variance (ANOVA)

D'autres analyses ont été effectuées pour évaluer la précision du modèle mathématique de l'étude. La signification du modèle est principalement calculée par le coefficient de régression (R^2) [184–187]. Par conséquent, une ANOVA a été effectuée et les détails sont présentés dans le **Tableau 19**.

Tableau 19. Données de l'ANOVA du modèle quadratique complet

Source	DL	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	223,267	24,807	79,62	0,000
Linear	3	213,819	71,273	228,76	0,000
t(min)	1	188,762	188,762	605,85	0,000
t(°C)	1	12,128	12,128	38,93	0,002
d(%)	1	12,929	12,929	41,50	0,001
Square	3	7,793	2,598	8,34	0,022
t(min)*t(min)	1	4,947	4,947	15,88	0,010
t(°C)*t(°C)	1	1,657	1,657	5,32	0,069
d(%)*d(%)	1	0,591	0,591	1,90	0,227
2-Way Interaction	3	1,655	0,552	1,77	0,269
t(min)*t(°C)	1	1,651	1,651	5,30	0,070
t(min)*d(%)	1	0,000	0,000	0,00	0,993
t(°C)*d(%)	1	0,004	0,004	0,01	0,919
Error	5	1,558	0,312		
Lack-of-Fit	3	1,558	0,519	*	*
Pure Error	2	0,000	0,000		
Total	14	224,824			
R^2				99,31%,	

L'ANOVA montre que $R^2 = 99,31\%$, ce qui signifie que plus de 99% des variations de l'indice d'acide peuvent être expliquées par leur relation avec les facteurs considérés et en accord entre les valeurs expérimentales et prédites [184]. Le modèle mathématique pour toutes les réponses sont validés à partir des résultats des tests statistiques puisque la valeur F est de $79,62 \gg 1$ et la valeur $p < 0,05$ pour le modèle. De tels résultats ont été obtenus par d'autres auteurs [134, 136, 188]. De plus, sur la droite normale de Henry illustrée par la **Figure 49**, tous les points sont autour de la ligne droite, ce qui signifie que les résidus suivent une distribution normale. Cela confirme que le modèle décrit avec précision les variations des réponses et prouve également que les valeurs obtenues sont régulières, symétriques et sans valeurs anormales ou aberrantes [136].

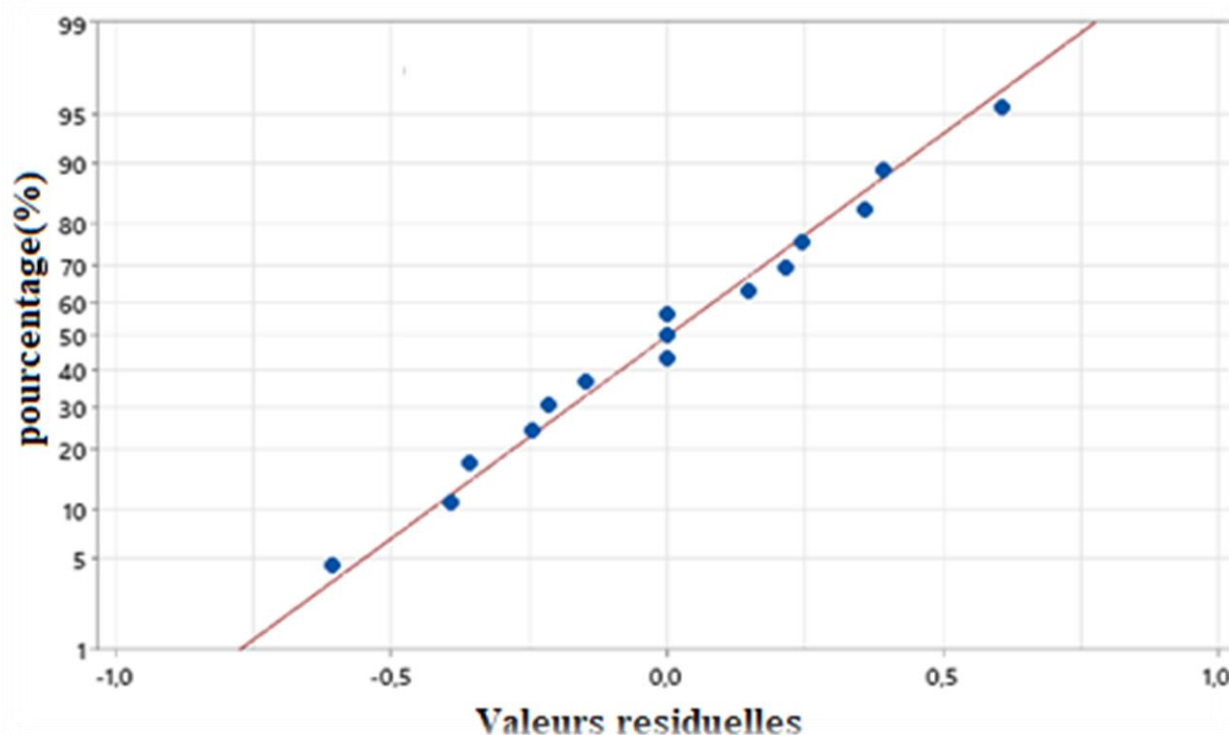


Figure 49. Droite normale de Henry

III.6.5 Courbes factorielles

Les données précédentes ont montré que le modèle mathématique développé est approprié pour l'étude de l'adsorption des AGL sur le composite silice-smectite étudié. Les courbes factorielles des effets principaux, des interactions et des surfaces de réponses en 2D et 3D du processus sont représentées sur les **Figure 50** et **Figure 51**.

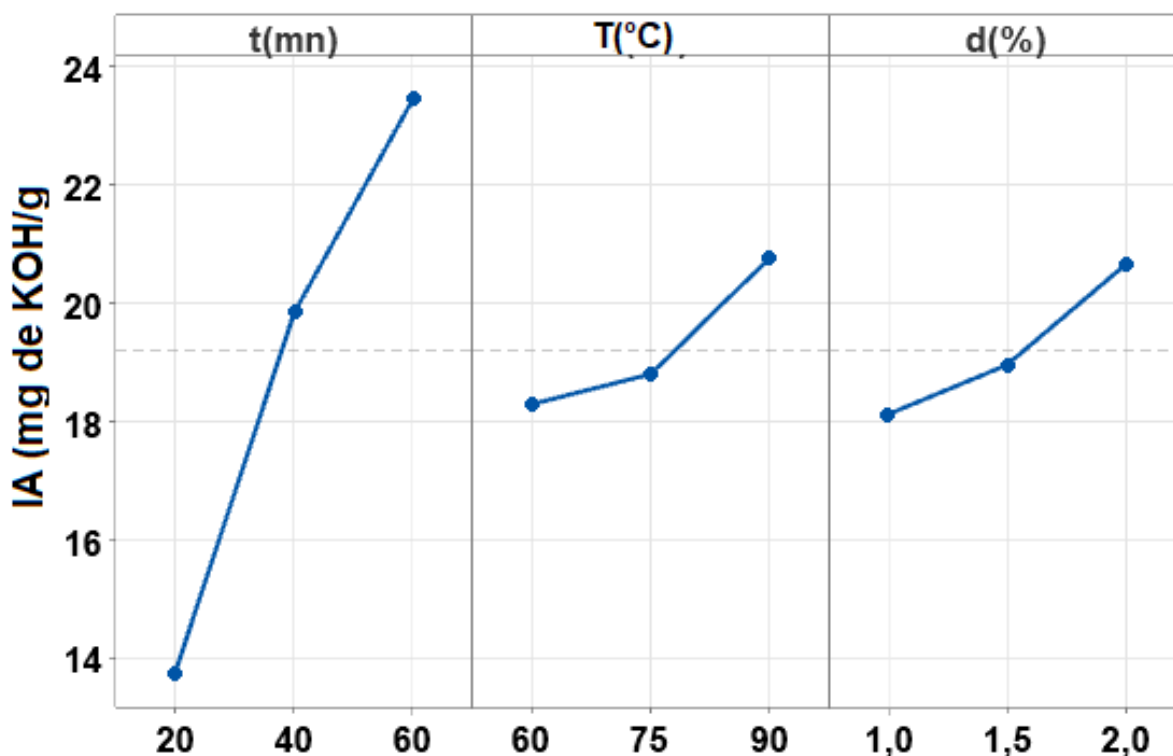


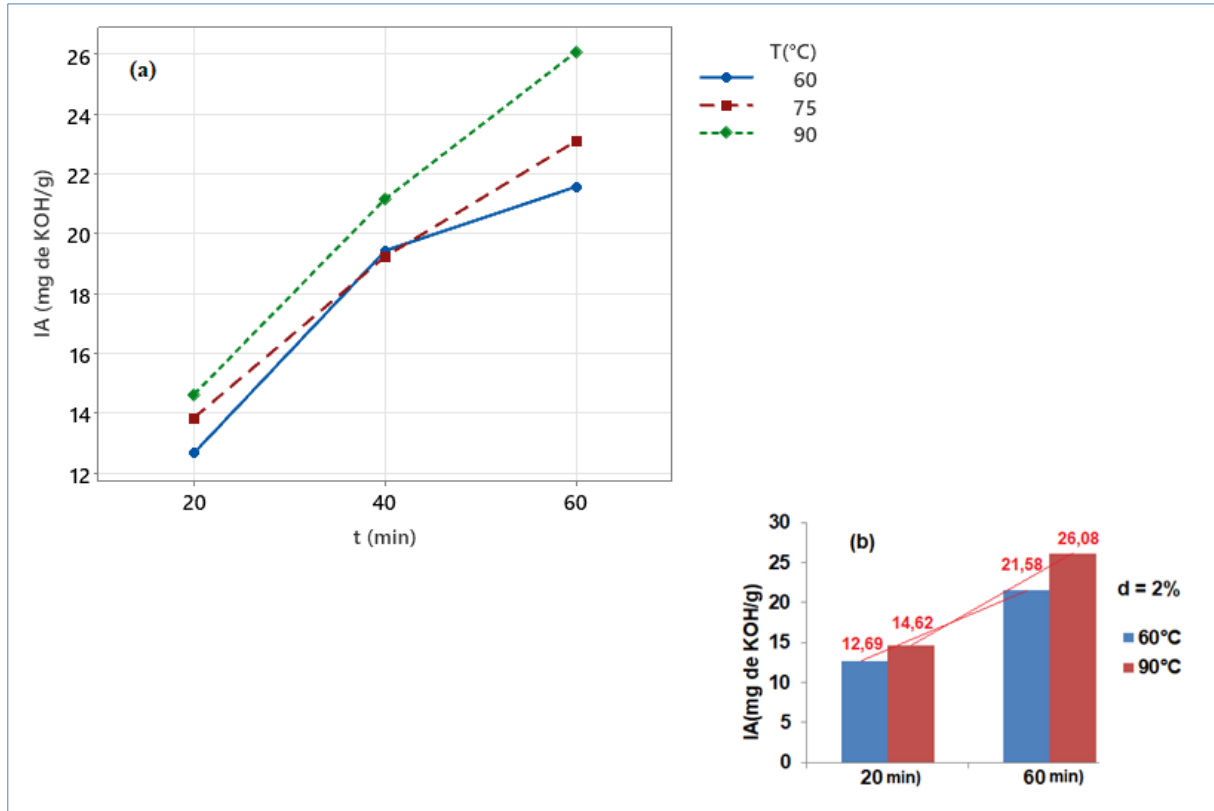
Figure 50. Courbes des effets principaux du temps, de la température et du dosage d'adsorbent

Les diagrammes des effets principaux et des d'interactions pour l'adsorption des AGL sur le composite sont conformes aux prédictions du modèle de régression et des diagrammes de Pareto des effets standardisés. Concernant la **Figure 50**, il ressort que tous les facteurs semblent affecter l'absorption des AGL car les lignes ne sont pas horizontales. Substantiellement, la relation entre le temps, la température, le dosage d'adsorbant et la réponse est respectivement synergique puisque la valeur moyenne de la réponse augmente à mesure que les niveaux de ces facteurs augmentent.

La **Figure 51(a)** montre des lignes non parallèles indiquant que l'interaction temps-température est observable et significative, comme le montre le diagramme de Pareto. De plus, la **Figure 51(b)** montre que lorsque la température est fixée à sa valeur la plus basse (60°C), la variation de l'indice d'acide (ΔIA) évolue de 12,69 à 21,58 mg de KOH/g lorsque le temps de contact varie de 20 à 60 min respectivement. Cela correspond à une demi-variation de 4,45. Pour la valeur la plus élevée de la température (90°C), ΔIA passe de 14,62 à 26,08 mg de KOH/g pour le même intervalle de temps correspondant à une demi-variation de 5,73. Les deux demi-variations sont différentes et graphiquement, elles sont également matérialisées par deux segments non parallèles sur l'histogramme de la **Figure 51(b)**. Ces informations confirment l'existence d'interactions entre le temps et la température.

La **Figure 51(c)** montre des courbes presque parallèles indiquant des interactions mineures ou nulles entre le temps et le dosage. D'après la **Figure 51(d)**, lorsque le dosage de l'adsorbant est fixé à sa valeur la plus basse (1%), la variation de l'IA passe de 12,56 à 21,81 mg de KOH/g lorsque le temps varie de 20 à 60 min respectivement. La demi-variation correspondante est de 4,63. Pour la valeur la plus élevée du dosage de l'adsorbant (2%), la demi-variation calculée correspondant à une variation de l'IA de 15,13 à 24,39 est presque les mêmes. De plus, ces résultats sont prouvés graphiquement par les deux segments parallèles sur l'histogramme de la **Figure 51(d)**.

Les effets d'interaction température-dosage présentés dans les **Figure 51(e)** et **Figure 51(f)** montrent des résultats similaires à ceux des **Figure 51(c)** et **Figure 51(d)**. En effet, lorsque la température est fixée à sa valeur la plus basse (60°C), la variation de l'IA passe de 18,22 à 21,67 mg de KOH/g lorsque le dosage varie de 1 à 2 % respectivement. Cela correspond à une demi-variation de 1,73. Pour la valeur la plus élevée de la température (90°C), la demi-variation calculée correspondante différente (0,90). Ces résultats sont prouvés graphiquement par les deux segments se croisent sur l'histogramme de la **Figure 51(f)**. L'interaction est un peu moins importante que l'interaction temps-dosage. Ce résultat est également mis en évidence dans le modèle mathématique où le coefficient de l'interaction temps-dosage est 10 fois supérieur au coefficient de l'interaction température-dosage.



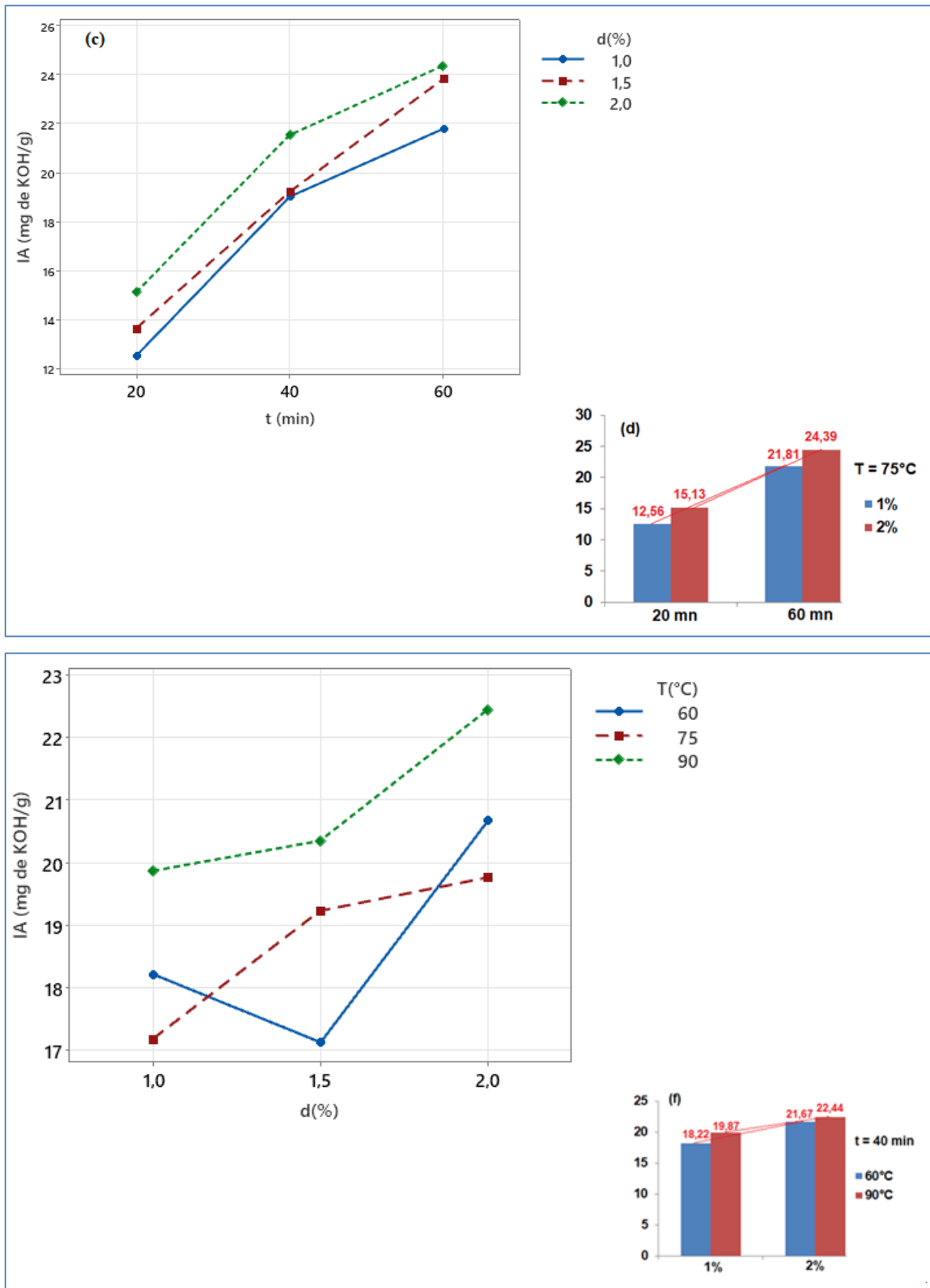


Figure 51. Diagrammes des interactions temps-température (a)-(b); temps-dosage (c)-(d) et température-dosage (e)-(f)

Les courbes de surface des réponses en 2D ou 3D fournissent une méthode simple pour optimiser le processus et identifier les interactions entre les variables [136]. Les trois facteurs

indépendants étudiés étant tous significatifs, deux d'entre eux, le temps et la température ont été choisis pour produire des courbes de surface de réponses représentées sur la **Figure 52**. Sur le tracé en 3D (**Figure 52a**), le plan horizontal matérialise le domaine de variation du temps et de la température, et l'axe vertical la variation des valeurs moyennes de la variation de l'IA. Le tracé 3D est conforme aux résultats précédents car il peut être mis en évidence que les valeurs moyennes de la réponse augmentent lorsque le temps ou la température augmentent.

Pour une meilleure compréhension, une projection suivant l'axe des z (axe des réponses) à différentes valeurs a été effectuée et les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 52b** sous forme de courbes des contours de surface.

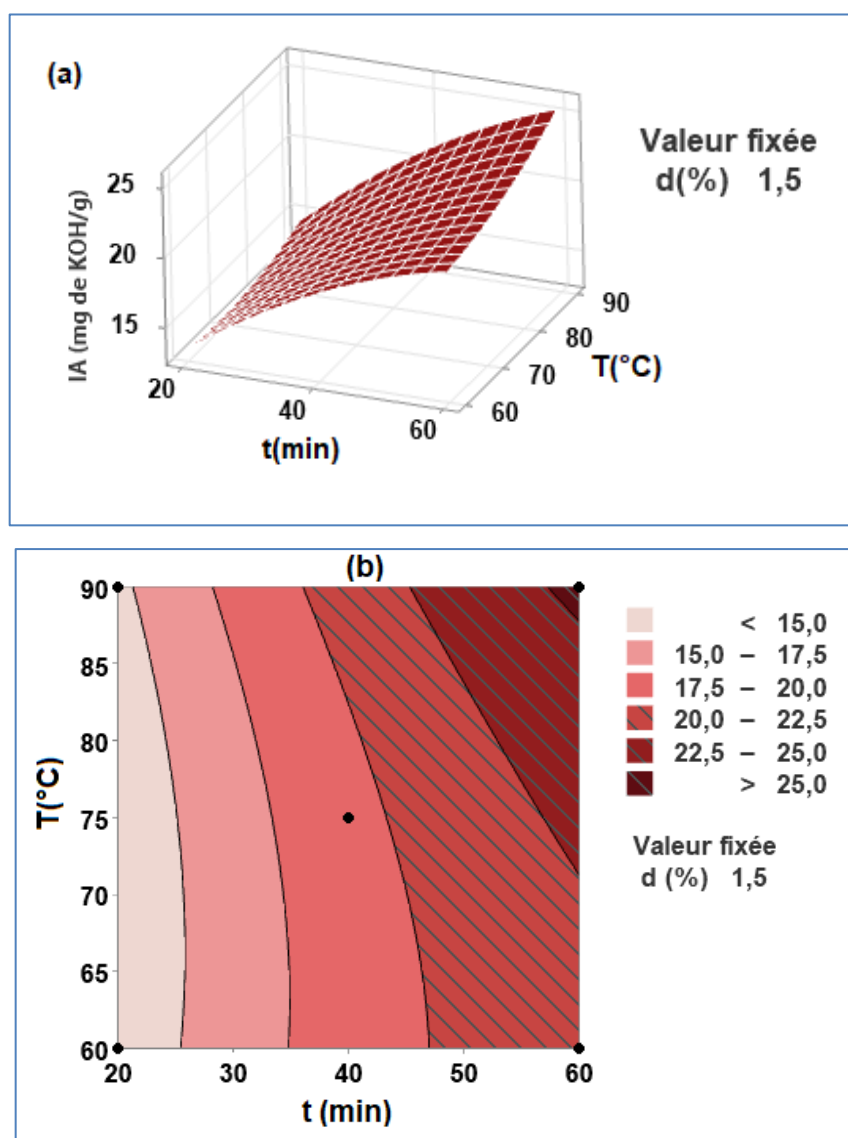


Figure 52. courbes de surface des réponses (a) et de contours de surface (b) en fonction du temps et température

Le graphe des contours de surfaces montre qu'en maintenant le dosage d'adsorbant à un niveau moyen constant de 1,5% correspondant à 0 en valeur codée, Il y a une infinité de combinaisons entre les niveaux des facteurs temps et de température.

Considérant que l'indice d'acide de référence est inférieur ou égal à 10 mg de KOH/g dans l'huile de palme ; on peut remarquer sur la **Figure 52b** que la zone hachurée est satisfaisante (Variation de l'IA ≥ 20 mg de KOH/g). Cette zone est délimitée par l'intervalle 45-60 min pour le temps et la température 60-90 °C. D'autre part, le graphique montre clairement qu'un temps de contact inférieur à 45 min n'est pas intéressant et ce pour n'importe quel niveau de température.

III.5.6 Optimisation théorique du processus

À l'aide de la fonction *Response Optimizer* intégrée dans le logiciel Minitab21, une évaluation théorique a été effectuée afin de déterminer les conditions optimales du processus par rapport à la référence d'indice d'acide. Ces conditions sont rapportées dans le **Tableau 20** et représentées dans la **Figure 53**.

Pour les raisons susmentionnées, 26,08 mg de KOH/g pris comme réponse ciblée et 20 mg de KOH/g comme valeur minimale. Le système a généré une prédiction à double réponse avec une valeur de désirabilité idéale de 1.000 avec 95% de confiance.

Tableau 20. Données de l'optimisation du processus d'adsorption

Solution	t(min)	t(°C)	w(%)	Fit	SE fit	CI	Desirabilité
1	60	90	2	27,18	0.659	95%	1
2	53,8	90	2	26,08		95%	1

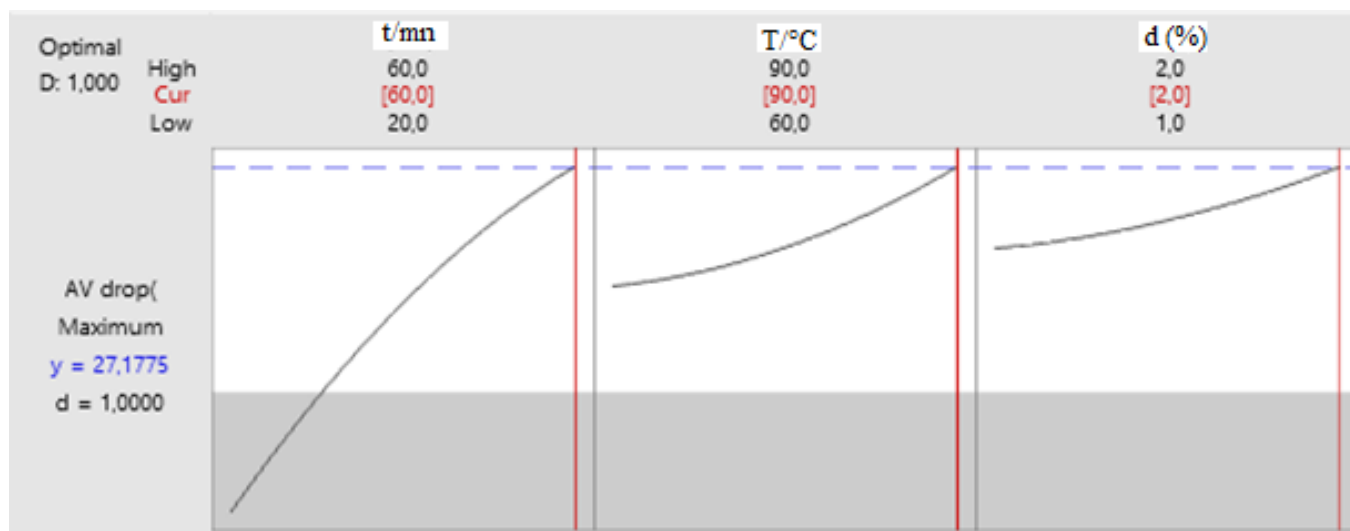


Figure 53. Illustration des conditions optimales des facteurs

III.5.7 Vérification et validation du modèle

La **Figure 54** présente les résultats du nuage de points tracé pour vérifier la relation entre les valeurs prédites et expérimentales. La comparaison entre ces résultats montre que une excellente estimation du modèle puisque presque tous les points sont situés le long de la première bissectrice, en effet pour qu'un modèle soit validé, les réponses prédites doivent être les plus proches possibles des réponses expérimentales. Le modèle peut donc être adapté pour l'interprétation des tests.

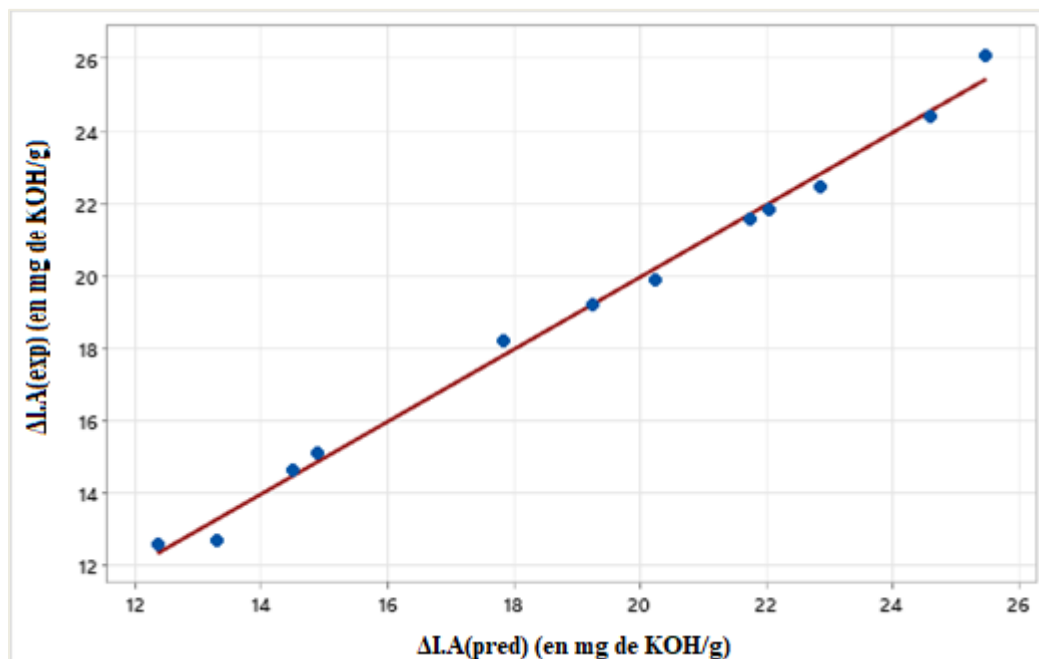


Figure 54. Ligne de corrélation entre les valeurs expérimentales et valeurs prédites

L'étude de l'adsorption des AGL de l'huile de palme a été faite pour des intervalles plus larges des paramètres temps de contact, température et dosage de l'adsorbant. Les résultats obtenus et discutés sont présentés dans les volets décrits ci-après.

III.5.8 Effet de la température et du dosage d'adsorbant

La **Figure 55** présente les courbes de l'adsorption des AGL en fonction de la température d'une part et du dosage d'adsorbant d'autre part. Il en ressort que la quantité d'AGL adsorbés augmente avec la température de traitement. En effet, quand la température varie de 60 à 90°C, la viscosité de l'huile de palme diminue, favorisant ainsi une plus grande mobilité des molécules d'AGL. Simultanément, il y aurait également activation d'un nombre croissant de sites d'adsorption lorsque la température augmente [41, 53, 59]. Le processus peut être considéré comme endothermique car il est favorisé par l'augmentation de la température [173]. La **Figure 55b** indique une augmentation perceptible de la quantité adsorbée d'AGL avec le dosage, de 1 à 2% et au-delà, une variation quasi stable. La tendance

initiale à l'augmentation rapide de l'adsorption lorsque la dose d'adsorbant augmente serait due à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs initiaux potentiels pour agir avec les molécules d'acides. Ce qui n'est plus le cas au-delà de 2% où tous les AGL sont pratiquement déjà retenus. Certains auteurs ont évoqué l'idée de la formation des agrégats qui d'une part obstrueraient les autres sites actifs du composite et d'autre part limiterait la mobilité des AGL dans le mélange huile-adsorbant [59]. Il semble donc judicieux sur le plan économique d'envisager 2% pour des rendements proches de 90%.

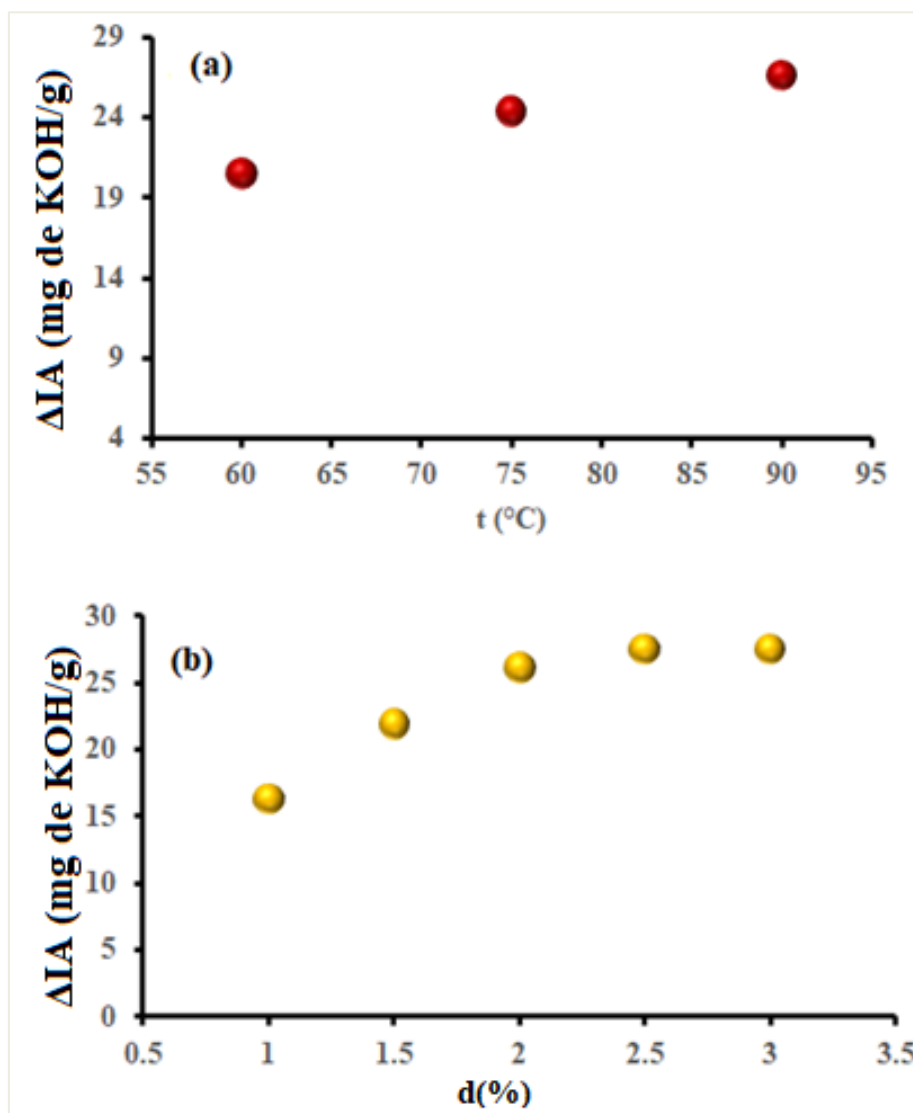


Figure 55. Adsorption d'AGL en fonction de la température (a) et du dosage d'adsorbant (a)

III.5.9 Etude cinétique

a) Effet du temps de contact et regression non-linéaire

La Figure 56 montre les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire. On constate que la quantité d'AGL adsorbée augmente avec le temps de contact et atteint un état d'équilibre.

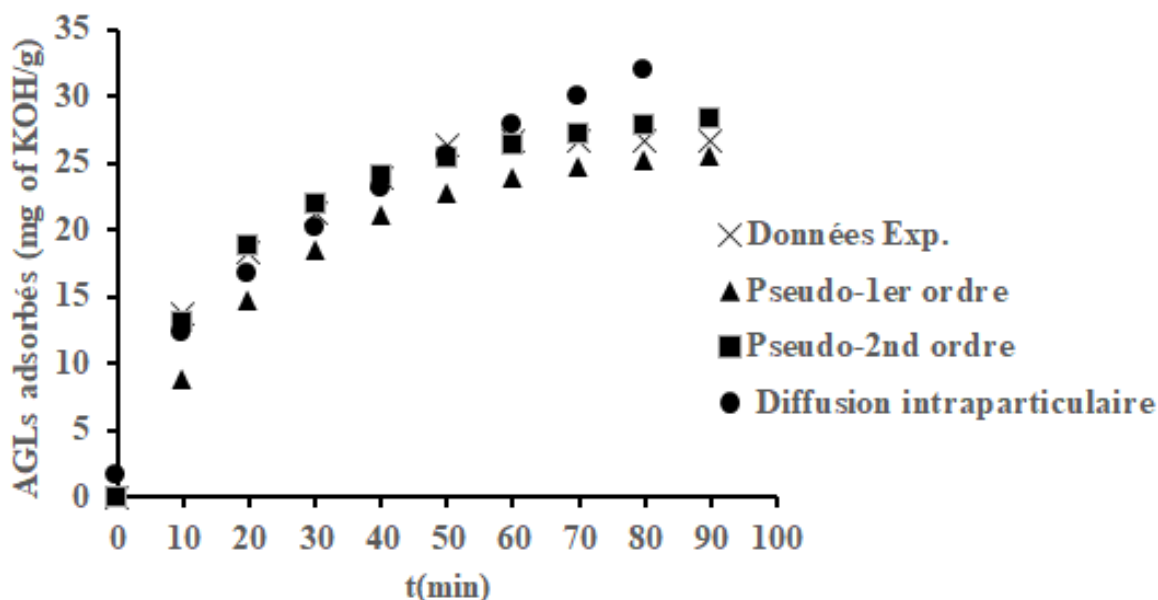


Figure 56. Courbes de régression non-linéaires des modèles cinétiques

En effet, de 0 à 60 min de contact, on constate une augmentation rapide de la quantité adsorbée du fait de la grande concentration initiale en sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant utilisé. Après 60 min, la vitesse devient plus lente et tend vers l'équilibre, ce qui correspond à environ 27 mg de KOH/g (environ 90 % des AGL adsorbés).

La tendance à l'état stationnaire s'explique par la réduction du nombre de sites disponibles et la diffusion potentielle des molécules d'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Cette vitesse cesse d'évoluer lorsque la quasi-totalité des sites actifs sont occupés.

Des résultats similaires ont été obtenus par Susemo et al. dans l'adsorption des acides gras libres de l'huile de sardine par l'attapulгите et la bentonite [189]. L'efficacité du composite s'explique principalement par la présence de pores et de mésopores dans sa structure exfoliée. Une explication similaire a été rapportée dans la littérature pour l'adsorption des acides gras libres de les balles de riz sur le silicate de magnésium [190]. Les constantes cinétiques sont données dans le **Tableau 21**.

Tableau 21. Constantes cinétiques des différents modèles

Modèle cinétique	Equation	constantes	Valeurs
Pseudo-1 ^{er} ordre		K_1	0,0176
		Q_e	0,5311
	$Q_t = Q_e(1 - \text{Exp}(-K_1 t))$	R^2	0,8668
		EQM	3,188
Pseudo-2 nd ordre		K_2	0,009
		Q_e	1,151
	$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t}$	R^2	0,9958
		EQM	0,555
Diffusion intraparticulaire		K_{ind}	0,0986
	$Q_t = K_{id} t^{1/2} + \gamma$	γ	0,0023
		R^2	0,9643
		EQM	1,650

k_1 (mn^{-1}) k_2 ($\text{mg}^{-1}\text{g.mn}$) and k_{id} ($\text{mg/g.mn}^{0.5}$) sont respectivement les constantes cinétiques du pseudo-1er ordre, du pseudo-2nd et de diffusion intra-particulaire. γ (mg/g) est la constante associée à la largeur de l'interface, t (min) est le temps; Q_e et Q_t (mg/g) représentent respectivement les quantités adsorbées d'AGL à l'équilibre et à l'instant t .

Le modèle le plus suivi est le pseudo-2nd ordre qui présente la constante de détermination R^2 la plus élevée (0,9958) et l'écart quadratique moyen le plus faible EQM de 0,556 par rapport aux autres modèles. Ce modèle suggère un mécanisme d'adsorption à deux étapes comprenant principalement des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques (**Figure 57**). Il commence par une étape rapide correspondant à la diffusion externe des AGL de l'huile à la surface de l'adsorbant en raison du gradient de concentration entre l'huile et la surface de l'adsorbant. L'étape suivante est l'interaction entre l'adsorbat et les particules d'adsorbant [43, 59]. Cependant, la constante de détermination correspondant à la diffusion intraparticulaire est $R^2 = 0,9643$. Cette valeur est suffisamment grande pour motiver la possibilité que certaines molécules suivent le modèle de diffusion intraparticulaire favorisé par la structure poreuse de l'adsorbant qui est un composite poreux [113, 114]

b) Mécanisme d'adsorption proposé pour l'adsorption des AGL sur le composite silice-smectite

Sur la base de l'analyse IRTF du composite CSS3 qui a précédemment mis en évidence la présence de groupes silanol (Si-OH) résiduels sur la surface de l'adsorbant, le mécanisme d'adsorption des AGL sur la surface du composite est principalement contrôlé par des interactions faibles comme la liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles présents sur les molécules d'acide (RCOOH) et les groupes silanols (Si-OH) sur la surface du composite. De plus, l'huile de palme est une substance acide [191, 192]. Elle donne donc la possibilité dans le mélange huile-adsorbant de protoniser les atomes d'oxygène de Si-OH et Si-O⁻ trouvés sur la surface du composite avant les interactions électrostatiques entre ces groupes protonisés (Si-OH⁺-Si et Si-OH²⁺) et d'autres molécules d'AGL.

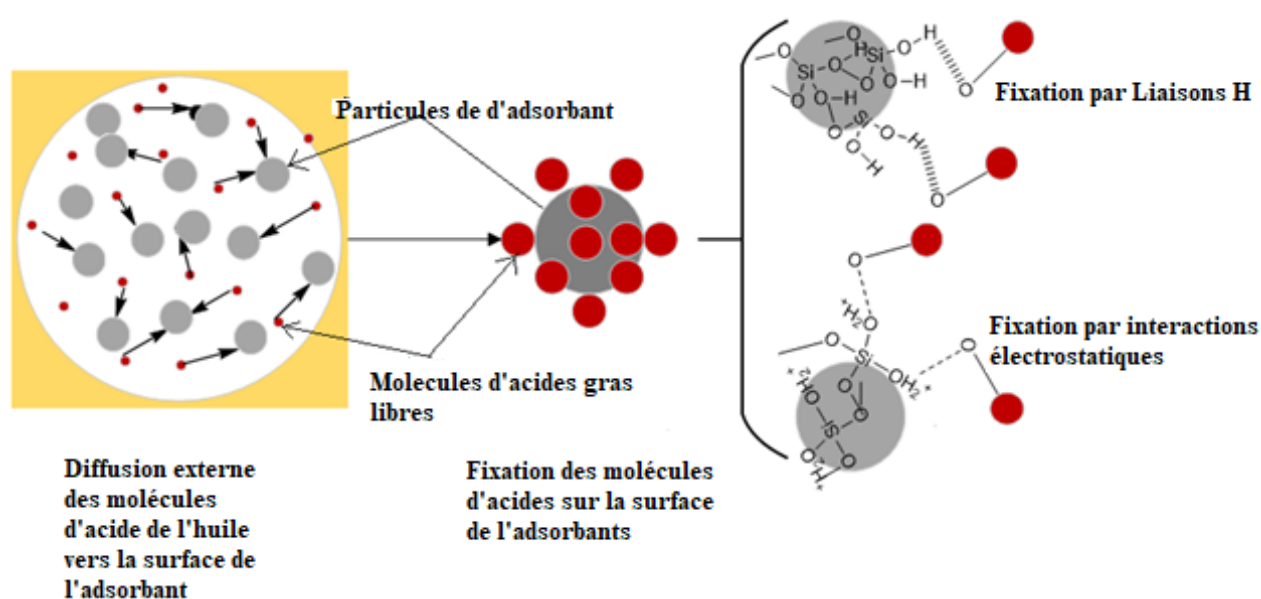


Figure 57. Mécanisme proposé pour l'adsorption des AGL sur le composite silica-smectite

Le **Tableau 22** présente une étude comparative des composites obtenus dans ce travail et ceux disponibles dans la littérature en insistant sur les conditions optimales et la capacité d'adsorption.

Tableau 22: Comparaison de l'adsorption des acides gras libres

Adsorbant	Paramètres optimaux	AGL adsorbés (mg /g d'adsorbant)	Référence
Cendres de coques de café	30 °C /5.5 h/1%.w	1966	[193]
Composite silice-smectite (CSS3)	95 °C/1h/2%.w	617	Présent travail
Resine échangeuse	Ambiante/8 h/ 0.4%	589.5	[194]
Magnesium silicate issue de balles de riz	50 °C /1h / 2%.w	185	[190]
Silice fonctionalisée (mSiO ₂ -NH ₂)	70°C//1.5h /5%	147	[195]
Magnesium silicate Commercial	50 °C/ 1h/ 4%.w	70	[190]
Montmorillonite	25 °C / 1h/x%.w	46.20	[196]
Silice fonctionalisée (mSiO ₂ -OH)	70°C//1.5h/5%	28	[195]

Le composite silice-smectite (CSS3) utilisé a montré une meilleure efficacité comparé à beaucoup d'adsorbants silicés de la littérature. CSS3 serait alors d'un intérêt économique du fait qu'il est synthétisé à partir de matériaux biosourcés.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La présente étude avait pour but de synthétiser et de caractériser des composites à base de deux matières premières locales, à savoir l'argile smectite et les balles de riz et de les utiliser dans l'adsorption du β -carotène et des acides gras libres de huile de palme. Trois composites labélisés CSS1, CSS2 et CSS3 ont été alors synthétisés suivant trois différentes méthodes, ils ont ensuite été caractérisés par la DRX, IRTF, MEB couplée à l'EDS et par la détermination de la surface spécifique. Il en résulte que :

- ✓ le composite CSS1, obtenu en traitant à l'acide une cendre de balles de riz et en mélangeant intimement la boue obtenue à l'argile smectite contient les microparticules de silice réparties préférentiellement à la surface externe des feuillets d'argile pour donner un assemblage en réseau tridimensionnel. L'incrustation des amas de silice amorphe induit une compacité limitée avec l'apparition de porosité ;
- ✓ le composite CSS2 obtenu à partir du mélange de la solution de silicate issue du traitement de la boue de silice par la soude et de l'argile smectite est un matériau delaminé/exfolié avec une structure à prédominance amorphe avec des nanoparticules de silice. Cette structuration est favorable à la réactivité qui est par ailleurs liée à la formation probable des groupes silanols sur la surface interne et externe des cristallites d'argiles;
- ✓ le composite CSS3, obtenu en mélangeant l'argile smectite directement à la nanosilice préalablement synthétisée à partir de la solution de silicate présente une morphologie hétérogène compacte avec des nanoparticules de silice dispersées dans un réseau exfolié. Ce composite est aussi caractérisé par l'apparition d'une plus grande surface spécifique due à la présence de nanoparticules de silice sur les surfaces interne et externe et aussi en raison de la protonation de cette silice.

L'utilisation de ces composites dans l'adsorption du β -carotène de l'huile de palme a donné des rendements intéressants : 64 % pour CSS1, 79% pour CSS2 et 92% pour CSS3 en comparaison avec 60% pour CSS0, argile smectitique, prise pour référence. L'étude cinétique indique le modèle de pseudo-2nd ordre pour CSS1, et le modèle de diffusion intraparticulaire pour CSS2 et CSS3. Les énergies d'activation sont toutes faibles, inférieures à 10 kJ/mol, indiquant que le processus d'adsorption est plus probablement physique. Les données ont été mieux décrites par l'isotherme de Freundlich pour les trois composites, ce qui est en accord avec l'existence de sites d'adsorption hétérogènes sur la surface des adsorbants. De même dans tous les cas, la valeur de ΔG est négative indiquant la spontanéité de l'adsorption,

l'augmentation de l'entropie du système étant reliée à la redistribution de l'énergie entre les molécules de β -carotène et les adsorbants.

L'utilisation du composite CSS3, choisi en raison de sa meilleure capacité d'adsorption du β -carotène, dans l'adsorption des acides gras libres avec la modélisation Box-Behrkén de la méthodologie des surfaces de réponses associé au logiciel Minitab21[®] a donné les résultats suivants :

- ✓ le temps est le paramètre le plus influent et significatif sur le procédé, suivi du dosage d'adsorbant et enfin la température avec des coefficients respectifs de 4,158 ; 1,271 et 1,231 ;
- ✓ le diagramme de Pareto des effets standardisés a montré que presque tous les facteurs explicatifs ont dépassé le seuil de significativité (fixé à 2.57) montrant que ces derniers ont une influence effective sur la variation de l'indice d'acide ;
- ✓ l'interaction temps-température est plus significative et les diagrammes de contour et de surface correspondants ont permis de connaître l'ensemble de niveaux de facteurs qui peuvent conduire à de meilleurs résultats c'est-à-dire $IA \leq 10$ mg de KOH/g) ;
- ✓ l'ANOVA a montré que la valeur-p est inférieure à 0,001 et plus 99% ($R^2 = 99,31\%$) des variations de la réponse (réduction de l'IA) peuvent être expliqués par le modèle de régression. L'optimisation du processus confirme que plus de 27 mg de KOH/g correspondant à environ 90% des acides gras libres pourraient être adsorbés ;
- ✓ le mécanisme suggéré pour l'adsorption des acides gras a deux étapes : le transfert des molécules d'acides gras de l'huile à la surface du composite suivi de l'interaction entre ces molécules et la surface du composite. Les prédictions du modèle ne sont pas très éloignées de celles obtenues expérimentalement.

En perspective, des analyses restent à faire pour une caractérisation plus détaillée des produits de synthèse, principalement la microscopie Electronique à Transmission (MET) et la porosimétrie à intrusion de mercure mesure en vue de mieux comprendre aussi bien la distribution des tailles des particules que la repartition des pores. Compte tenu du fait que les matériaux de base des composites silice - smectite sont tout à fait fonctionnalisables, cela offre la possibilité d'étendre leurs applications dans la dépollution ou dans la biologie en les greffant des groupes fonctionnels spécifiques. Il est aussi envisageable de procéder à des analyses physico-chimique et bactériologique en vue de se rassurer de la bonne qualité des huiles après décoloration et désacidification par les composites synthétisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Buyukozturk O, Hearing B (1998) Crack propagation in concrete composites influenced by interface fracture parameters. *Int J Solids Struct* 35:4055–4066
2. Ohama Y (1997) Recent progress in concrete-polymer composites. *Adv Cem Based Mater* 5:31–40
3. Pizzi A, Papadopoulos AN, Policardi F (2020) Wood composites and their polymer binders. *Polymers* 12:1115
4. Thyavihalli Girijappa YG, Mavinkere Rangappa S, Parameswaranpillai J, Siengchin S (2019) Natural fibers as sustainable and renewable resource for development of eco-friendly composites: a comprehensive review. *Front Mater* 6:226
5. Jeelani PG, Mulay P, Venkat R, Ramalingam C (2020) Multifaceted application of silica nanoparticles. A review. *Silicon* 12:1337–1354
6. Le VH, Thuc CNH, Thuc HH (2013) Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol–gel method. *Nanoscale Res Lett* 8:1–10. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-58>
7. Lin Y-S, Abadeer N, Haynes CL (2011) Stability of small mesoporous silica nanoparticles in biological media. *Chem Commun* 47:532–534
8. Linhares T, de Amorim MTP, Durães L (2019) Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications. *J Mater Chem A* 7:22768–22802
9. Salimian S, Zadhoush A, Naeimirad M, et al (2018) A review on aerogel: 3D nanoporous structured fillers in polymer-based nanocomposites. *Polym Compos* 39:3383–3408
10. Yang Y, Zhang M, Song H, Yu C (2020) Silica-based nanoparticles for biomedical applications: from nanocarriers to biomodulators. *Acc Chem Res* 53:1545–1556
11. Zhao S, Siqueira G, Drdova S, et al (2020) Additive manufacturing of silica aerogels. *Nature* 584:387–392
12. Zych Ł, Osyczka AM, Łacz A, et al (2021) How surface properties of silica nanoparticles influence structural, microstructural and biological properties of polymer nanocomposites. *Materials* 14:843
13. Bergaya F, Detellier C, Lambert J-F, Lagaly G (2013) Introduction to clay–polymer nanocomposites (CPN). In: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp 655–677

-
14. Chmielarz L, Gil B, Kuśtrowski P, et al (2009) Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica–titania pillars—synthesis and characterization. *J Solid State Chem* 182:1094–1104
 15. El Wardi FZ, Cherki A, Mounir S, et al (2019) Thermal characterization of a new multilayer building material based on clay, cork and cement mortar. *Energy Procedia* 157:480–491. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.212>
 16. Feng J, Hu X, Yue PL (2006) Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Res* 40:641–646
 17. Janaki V, Vijayaraghavan K, Ramasamy A, et al (2012) Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite—A novel eco-friendly polymer. *J Hazard Mater* 241:110–117
 18. Levard C, Hamdi-Alaoui K, Baudin I, et al (2021) Silica-clay nanocomposites for the removal of antibiotics in the water usage cycle. *Environ Sci Pollut Res* 28:7564–7573. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11076-5>
 19. Li G-J, Zhang X-H, Kawi S (1999) Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors. *Sens Actuators B Chem* 60:64–70
 20. Patel HA, Somani RS, Bajaj HC, Jasra RV (2010) Synthesis of organoclays with controlled particle size and whiteness from chemically treated Indian bentonite. *Ind Eng Chem Res* 49:1677–1683
 21. Zhang H-F, Yang X-H, Wang Y (2011) Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: Current status and future directions. *Trends Food Sci Technol* 22:672–688
 22. Zou L, Li L, Song H, Morris G (2008) Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination. *Water Res* 42:2340–2348
 23. Radnóczy GZ, Dodony E, Battistig G, et al (2016) Structural characterization of nanostructures grown by Ni metal induced lateral crystallization of amorphous-Si. *J Appl Phys* 119:065303. <https://doi.org/10.1063/1.4941349>
 24. Sohling U, Ruf F, Schurz K, et al (2009) Natural mixture of silica and smectite as a new clayey material for industrial applications. *Clay Miner* 44:525–537. <https://doi.org/10.1180/claymin2009.044.4.525>
 25. Endo T (1980) Intercalation of Silica in Smectite1. *Clays Clay Miner* 28:105–110. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280205>
 26. Endo T (1981) Properties of Silica-Intercalated Hectorite1. *Clays Clay Miner* 29:153–156. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290210>
 27. Letaief S, Ruiz-Hitzky E (2003) Silica–clay nanocomposites. *Chem Commun* 2996–2997. <https://doi.org/10.1039/B310854F>

-
28. Sadek OM, Reda SM, Al-Bilali RK (2013) Preparation and Characterization of Silica and Clay-Silica Core-Shell Nanoparticles Using Sol-Gel Method. *Adv Nanoparticles* 02:165–175. <https://doi.org/10.4236/anp.2013.22025>
 29. Seeni Meera KM, Murali Sankar R, Murali A, et al (2012) Sol-gel network silica/modified montmorillonite clay hybrid nanocomposites for hydrophobic surface coatings. *Colloids Surf B Biointerfaces* 90:204–210. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.018>
 30. Hench LL, Vasconcelos W (1990) Gel-silica science. *Annu Rev Mater Sci* 20:269–298
 31. Djangang C, Mlowe S, Njopwouo D, Neerish R (2015) One-step synthesis of silica nanoparticles by thermolysis of rice husk ash using non toxic chemicals ethanol and polyethylene glycol. *J Appl Chem* 4:1218–1226
 32. Dong W, Li W, Yu K, et al (2003) Synthesis of silica nanotubes from kaolin clay. *Chem Commun* 1302–1303
 33. Godwin J, Njimou JR, Abdus-Salam N, et al (2022) Nanoscale ZnO-adsorbent carefully designed for the kinetic and thermodynamic studies of Rhodamine B. *Inorg Chem Commun* 138:109287. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109287>
 34. Njimou JR, Godwin J, Pahimi H, et al (2021) Biocomposite spheres based on aluminum oxide dispersed with orange-peel powder for adsorption of phenol from batch membrane fraction of olive mill wastewater. *Colloid Interface Sci Commun* 42:100402. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100402>
 35. Rafiee E, Shahebrahimi S, Feyzi M, Shaterzadeh M (2012) Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material). *Int Nano Lett* 2:1–8
 36. Shen Y (2017) Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. *Renew Sustain Energy Rev* 80:453–466
 37. Tchanang G, Djangang CN, Abi CF, et al (2021) Synthesis of reactive silica from kaolinitic clay: Effect of process parameters. *Appl Clay Sci* 207:106087. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106087>
 38. Nguetnkam JP, Kanga R, Villiérás F, et al (2011) Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. *Appl Clay Sci* 52:122–132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.009>
 39. Woumfo D, Kanga R, Figueras F, Njopwouo D (2007) Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays. *Appl Clay Sci* 37:149–156. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.008>
 40. Mache JR, Signing P, Mbey JA, et al (2015) Mineralogical and physico-chemical characteristics of Cameroonian smectitic clays after treatment with weakly sulfuric acid. *Clay Miner* 50:649–661. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.5.08>

-
41. Baptiste BJ, Esther N, Mirela P, Richard K (2013) Adsorption isotherm and kinetics modeling of carotene and free fatty acids adsorption from palm oil onto montmorillonite. *Int J Biosci IJB* 15–24. <https://doi.org/10.12692/ijb/3.3.15-24>
 42. Acquah C, Yon LS, Tuah Z, et al (2016) Synthesis and performance analysis of oil palm ash (OPA) based adsorbent as a palm oil bleaching material. *J Clean Prod* 139:1098–1104
 43. Nwabanne JT, Onu CE, Nwankwoukwu OC (2018) Equilibrium, kinetics and thermodynamics of the bleaching of palm oil using activated nando clay. *J Eng Res Rep* 1:1–13. <https://doi.org/DOI: 10.9734/JERR/2018/42699>
 44. Abdulsalam M, Man HC, Abidin ZZ, et al (2020) Decolorization of Palm Oil Mill Effluent by *Klebsiella Pneumonia* ABZ11: Remediation Efficacy and Statistical Optimization of Treatment Conditions. *Front Microbiol* 11:675. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00675>
 45. Pohndorf R, Cadaval Jr T, Pinto L (2016) Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. *J Food Eng* 185:9–16. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.03.028>
 46. Nguetnkam J, Kamga R, Villiéras F, et al (2008) Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian clays on vegetable oils. *Appl Clay Sci* 39:113–121. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.05.002>
 47. Tesfaye B, Abebaw A, Reddy MU (2017) Determination of Cholesterol and β -Carotene content in some selected Edible Oils. *Int J Innov Sci Res Technol* 2:14–18
 48. Marsh A, Heath A, Patureau P, et al (2018) Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals. *Appl Clay Sci* 166:250–261
 49. Ndé HS, Tamfuh PA, Clet G, et al (2019) Comparison of HCl and H₂SO₄ for the acid activation of a cameroonian smectite soil clay: palm oil discoloration and landfill leachate treatment. *Heliyon* 5:e02926. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02926>
 50. Kepdieu JM, Djangang CN, Njimou JR, et al (2023) Low-cost pathways to synthesize silica-smectite clay-based composites. *Silicon*
 51. Nga J, Avom J, Tonga Limbe J, et al (2022) Kinetics and Thermodynamics of β -Carotene Adsorption onto Acid-Activated Clays Modified by Zero Valent Iron. *J Chem* 2022:
 52. Hambly AJ, Van Duijneveldt JS, Gates PJ (2021) Identification of β -carotene oxidation products produced by bleaching clay using UPLC-ESI-MS/MS. *Food Chem* 353:129455. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129455>
 53. Ahmad A, Chan C, Abd Shukor S, Mashitah M (2009) Adsorption kinetics and thermodynamics of β -carotene on silica-based adsorbent. *Chem Eng J* 148:378–384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.011>
 54. Norhaizan ME, Hosseini S, Gangadaran S, et al (2013) Palm oil: Features and applications. *Lipid Technol* 25:39–42

-
55. Mba OI, Dumont M-J, Ngadi M (2015) Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. *Food Biosci* 10:26–41. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.01.003>
 56. Novitasari S, Sriatun S, Taslimah T (2021) Aluminum Pillared Clay (Al-PILC) for Adsorption of Dyes in Red Fruit Oil. *J Kim Sains Dan Apl* 24:9–14. <https://doi.org/10.14710/jksa.24.1.9-14>
 57. Azeman NH, Yusof NA, Othman AI (2015) Detection of free fatty acid in crude palm oil. *Asian J Chem* 27:1569. <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2015.17810>
 58. Alimentarius C (1999) Codex standard for named vegetable oils. *Codex Stan* 210:1–13
 59. Baptiste BMJ, Daniele BK, Charlène EM, et al (2020) Adsorption mechanisms of pigments and free fatty acids in the discoloration of shea butter and palm oil by an acid-activated Cameroonian smectite. *Sci Afr* 9:e00498. <https://doi.org/DOI 10.1002/ejlt.200501149>
 60. Che Man Y, Haryati T, Ghazali HM, Asbi B (1999) Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. *J Am Oil Chem Soc* 76:237–242. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0224-y>
 61. Atinafu DG, Bedemo B (2011) Estimation of total free fatty acid and cholesterol content in some commercial edible oils in Ethiopia, Bahir DAR. *J Cereals Oil Seeds* 2:71–76. <https://doi.org/DOI: 10.5897/JCO11.025>
 62. Gadiraju TV, Patel Y, Gaziano JM, Djoussé L (2015) Fried food consumption and cardiovascular health: a review of current evidence. *Nutrients* 7:8424–8430. <https://doi.org/10.3390/nu7105404>
 63. Sarkar O, Mohan SV (2017) Pre-aeration of food waste to augment acidogenic process at higher organic load: Valorizing biohydrogen, volatile fatty acids and biohythane. *Bioresour Technol* 242:68–76. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.053>
 64. Binwie Joy N-A, Richard K, Pierre NJ (2007) Adsorption of palm oil carotene and free fatty acids onto acid activated Cameroonian clays. *J Appl Sci* 7:2462–2467. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2007JApSc...7.2462B/doi:10.3923/jas.2007.2462.2467
 65. Guggenheim S, Martin R (1995) Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Miner* 43:255–256
 66. Kumari N, Mohan C (2021) Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Min* 24:1–29
 67. Tournassat C, Bourg IC, Steefel CI, Bergaya F (2015) Surface properties of clay minerals. In: *Developments in clay science*. Elsevier, pp 5–31
 68. Al-Ani T, Sarapää O (2008) Clay and clay mineralogy. *Phys-Chem Prop Ind Uses*

-
69. Carretero MI (2020) Clays in pelotherapy. A review. Part I: Mineralogy, chemistry, physical and physicochemical properties. *Appl Clay Sci* 189:105526
 70. Mattioli M, Giardini L, Roselli C, Desideri D (2016) Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. *Appl Clay Sci* 119:449–454
 71. Mukhopadhyay R, Bhaduri D, Sarkar B, et al (2020) Clay–polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment. *J Hazard Mater* 383:121125
 72. Otunola BO, Ololade OO (2020) A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environ Technol Innov* 18:100692
 73. Viseras C, Carazo E, Borrego-Sánchez A, et al (2019) Clay minerals in skin drug delivery. *Clays Clay Miner* 67:59–71
 74. Caillère S, Hénin S, Rautureau M (1982) *Minéralogie des argiles. ii: classification et nomenclature*
 75. Belghazdis M, Hachem E-K (2022) Clay and Clay Minerals: A Detailed Review. *Int J Recent Technol Appl Sci* 4:54–75. <https://doi.org/10.36079/lamintang.ijortas-0402.367>
 76. Klopogge JT, Komarneni S, Amonette JE (1999) Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays Clay Miner* 47:529–554
 77. Bultel F (2001) *Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. THESE Dr ECOLE Natl PONTS CHAUSSEES Spec Geotech*
 78. Steudel A, Emmerich K (2013) Strategies for the successful preparation of homoionic smectites. *Appl Clay Sci* 75–76:13–21. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.002>
 79. Murray HH (1991) Overview—clay mineral applications. *Appl Clay Sci* 5:379–395
 80. Bergaya F, Lagaly G (2006) General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Dev Clay Sci* 1:1–18
 81. Odom I (1984) Smectite clay minerals: properties and uses. *Philos Trans R Soc Lond Ser Math Phys Sci* 311:391–409
 82. Heller-Kallai L (2001) Protonation–deprotonation of dioctahedral smectites. *Appl Clay Sci* 20:27–38
 83. Lagaly G (2001) Pesticide–clay interactions and formulations. *Appl Clay Sci* 18:205–209
 84. Kaminskas R, Kubiliute R, Prialgauskaite B (2020) Smectite clay waste as an additive for Portland cement. *Cem Concr Compos* 113:103710
 85. Emam EA (2013) Clays as catalysts in petroleum refining industry. *ARNP J Sci Technol* 3:356–375

-
86. das Graças Silva-Valenzuela M, Chambi-Peralta MM, Sayeg II, et al (2018) Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. *Appl Clay Sci* 155:111–119
 87. Szajewska H, Dziechciarz P, Mrukowicz J (2015) Meta analysis: smectite in the treatment of acute infectious diarrhoea in children. *Curr Pediatr* 6:33–41
 88. Tishin AN, Krut UA, Tishina OM, et al (2017) Physico chemical properties of montmorillonite clays and their application in clinical practice. *Res Result Pharmacol Clin Pharmacol* 3:119–128
 89. Legarto M, Scian A, Lombardi M (2020) Bentonite/carbon composite development for the treatment of agroindustrial effluents. *Int J Environ Health* 10:107–115
 90. Kepdieu JM, Djangang CN, Tchanang G, et al (2022) Kinetic and Mechanism of the Adsorption of β -Carotene Rich-Palm Oil onto Smectite Clay Activated by Fe (II) Lewis Acid Ion. *J Chem* 1:1–21. <https://doi.org/10.47672/jchem.1284>
 91. Devi MG, Balachandran S (2016) A Review on Synthesis, Characterization and Applications of Silica Particles. 4:
 92. Meier M, Sonnicks S, Asylbekov E, et al (2019) Multi-scale characterization of precipitated silica. *Powder Technol* 354:45–51
 93. Lépinay MJ (2014) Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité
 94. Espíndola-Gonzalez A, Martínez-Hernández AL, Angeles-Chávez C, et al (2010) Novel Crystalline SiO₂ Nanoparticles via Annelids Bioprocessing of Agro-Industrial Wastes. *Nanoscale Res Lett* 5:1408–1417. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9654-6>
 95. Zhang D, Zhou C-H, Lin C-X, et al (2010) Synthesis of clay minerals. *Appl Clay Sci* 50:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.019>
 96. Liou T-H, Yang C-C (2011) Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Mater Sci Eng B* 176:521–529. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.01.007>
 97. Okoronkwo EA, Imoisili PE, Olubayode SA, Olusunle SO (2016) Development of silica nanoparticle from corn cob ash. *Adv Nanoparticles* 5:135
 98. Zulfiqar U, Subhani T, Husain SW (2016) Synthesis and characterization of silica nanoparticles from clay. *J Asian Ceram Soc* 4:91–96. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2015.12.001>
 99. Tang G, Hu Y, Yin S, et al (2012) Retracted: β -Carotene in Golden Rice is as good as β -carotene in oil at providing vitamin A to children. *Am J Clin Nutr* 96:658–664. <https://doi.org/10.3945/ajcn.111.030775>
 100. Nayak J, Bera J (2009) Preparation of silica aerogel by ambient pressure drying process using rice husk ash as raw material. *Trans Indian Ceram Soc* 68:91–94

-
101. Singh P, Srivastava S, Singh SK (2019) Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications. *ACS Biomater Sci Eng* 5:4882–4898. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00464>
 102. Lertwimolnun W (2006) Réalisation de nanocomposites polypropylène / argile par extrusion bivis. Ecole des Mines de Paris
 103. Morgan AB, Gilman JW (2003) Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *J Appl Polym Sci* 87:1329–1338
 104. Ishida H, Campbell S, Blackwell J (2000) General Approach to Nanocomposite Preparation. *Chem Mater* 12:1260–1267. <https://doi.org/10.1021/cm990479y>
 105. Kifuani KM, Mayeko AKK, Vesituluta PN, et al (2018) Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *Int J Biol Chem Sci* 12:558–575
 106. Baliti J, Asnaoui A, Abouarnadasse S (2014) L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. *Int J Innov Res Adv Eng* 1:313–321
 107. Talidi A (2006) Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée
 108. Králik M (2014) Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chem Pap* 68:. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>
 109. Neto V de OS, Raulino GSC, Paulo de Tarso CF, et al (2013) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. *viewpoints* 7:8
 110. Des U, Et S, Technologie D (2011) Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. *tech. rep*
 111. Toth J (2002) Adsorption. CRC Press
 112. TOPALLAR H (1998) The Adsorption Isotherms of the Bleaching of Sun over-Seed Oil. *Turk J Chem* 22:143–148
 113. Mbah JBB, Kamga R, Nguetnkam JP, Fanni J (2005) Adsorption of pigments and free fatty acids from shea butter on activated Cameroonian clays. *Eur J Lipid Sci Technol* 107:387–394. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200501149>
 114. Sabah E, Cinar M, Çelik M (2007) Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chem* 100:1661–1668. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.052>
 115. Vidoca LP, de Almeida ES, Cardoso MF, et al (2020) Extraction of carotene from crude hybrid palm oil using polymeric resin. *J Food Eng* 278:109944
 116. Anyikwa SO, Nwakaudu MS, Nzeoma C, Yakubu E (2021) Kinetics and Equilibrium Studies of Colour Pigments Removal from Crude Palm Oil Using Acid Activated Kaolin Clay and Mathematical Method. 10:

-
117. Belaid KD, Kacha S (2011) Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Rev Sci L'eau* 24:131–144
 118. Silva SM, Sampaio KA, Ceriani R, et al (2013) Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Food Eng* 118:341–349. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.026>
 119. Lekene RBN, Kouotou D, Ankoro NO, et al (2021) Development and tailoring of amino-functionalized activated carbon based Cucumerupsi manni Naudin seed shells for the removal of nitrate ions from aqueous solution. *J Saudi Chem Soc* 25:101316
 120. Rovellini P, Berneri B, Piccinelli EC, et al (2019) Determination of the palm oil addition in food. *Riv Ital Delle Sostanze Grasse* 96:215–222
 121. Parsons S, Raikova S, Chuck CJ (2020) The viability and desirability of replacing palm oil. *Nat Sustain* 3:412–418. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-0487-8>
 122. Kadandale S, Marten R, Smith R (2019) The palm oil industry and noncommunicable diseases. *Bull World Health Organ* 97:118–128. <https://doi.org/10.2471/BLT.18.220434>
 123. Cican G, Deaconu M, Mirea R, et al (2021) An Experimental Investigation to Use the Biodiesel Resulting from Recycled Sunflower Oil, and Sunflower Oil with Palm Oil as Fuels for Aviation Turbo-Engines. *Int J Environ Res Public Health* 18:5189. <https://doi.org/10.3390/ijerph18105189>
 124. Djohan YF (2017) Influence d'un régime riche en huile de palme sur le statut antioxydant, la fonction mitochondriale et les désordres métaboliques associés à l'obésité
 125. De Kock J, De Greyt W, Gibon V, Kellens M (2005) Développements récents en matières de raffinage et de modifications : élimination des contaminants dans les huiles alimentaires et réduction du taux d'acides gras *trans*. *Ol Corps Gras Lipides* 12:378–384. <https://doi.org/10.1051/ocl.2005.0378>
 126. Ngomo O, Dongo E, Sieliechi J (2023) Physico-Chemical Study of the Adsorption of Carotenoids from Carrots on Raw and Modified Kaolinites. *Adv Chem Eng Sci* 13:132–148. <https://doi.org/10.4236/aces.2023.132011>
 127. Sundram K, Sambanthamurthi R, Tan Y-A (2003) Palm fruit chemistry and nutrition. *Asia Pac J Clin Nutr* 12:
 128. Japir AA-W, Salimon J, Derawi D, et al (2017) Physicochemical characteristics of high free fatty acid crude palm oil. *Ocl* 24:D506. <https://doi.org/10.1051/ocl/2017033>
 129. Tan CX, Gun Hean C, Hamzah H, Ghazali HM (2018) Optimization of ultrasound-assisted aqueous extraction to produce virgin avocado oil with low free fatty acids. *J Food Process Eng* 41:e12656. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12656>
 130. Rguig M (2005) présentée et soutenue publiquement par : Université de Nantes

-
131. Ferreira SLC, dos Santos WNL, Quintella CM, et al (2004) Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. *Talanta* 63:1061–1067. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.015>
 132. Zolgharnein J, Shariatmanesh T, Asanjarani N, Zolanvari A (2015) Doehlert design as optimization approach for the removal of Pb(II) from aqueous solution by *Catalpa Speciosa* tree leaves: adsorption characterization. *Desalination Water Treat* 53:430–445. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.853625>
 133. Ranganath M, Vipin H (2015) Surface roughness prediction model for CNC turning of EN-8 steel using response surface methodology. *Int J Emerg Technol Adv Eng* 5:135–143
 134. Zhang Z, Zheng H (2009) Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H₂O₂ using response surface methodology. *J Hazard Mater* 172:1388–1393
 135. Ranga S, Jaimini M, Sharma SK, et al (2014) A Review on Design OF Experiments (DOE). 3:
 136. Dbik A, El Messaoudi N, Bentahar S, et al (2022) Optimization of methylene blue adsorption on agricultural solid waste using box–behnken design (BBD) combined with response surface methodology (RSM) modeling. *Biointerface Res Appl Chem* 12:4567–4583
 137. Jawad AH, Malek NNA, Abdulhameed AS, Razuan R (2020) Synthesis of Magnetic Chitosan-Fly Ash/Fe₃O₄ Composite for Adsorption of Reactive Orange 16 Dye: Optimization by Box–Behnken Design. *J Polym Environ* 28:1068–1082. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01669-z>
 138. Merabet S, Bouzaza A, Bouhelassa M, Wolbert D (2009) Modélisation et optimisation de la photodégradation du 4-méthylphénol dans un réacteur à recirculation en présence d’UV/ZnO. *Rev Sci Eau* 22:565–573. <https://doi.org/10.7202/038331ar>
 139. Sahu UK, Mahapatra SS, Patel RK (2018) Application of Box–Behnken Design in response surface methodology for adsorptive removal of arsenic from aqueous solution using CeO₂/Fe₂O₃/graphene nanocomposite. *Mater Chem Phys* 207:233–242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.042>
 140. Zulfiqar M, Samsudin MFR, Sufian S (2019) Modelling and optimization of photocatalytic degradation of phenol via TiO₂ nanoparticles: An insight into response surface methodology and artificial neural network. *J Photochem Photobiol Chem* 384:112039. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112039>
 141. Amutha K, Ravibaskar R, Sivakumar G (2010) Extraction, synthesis and characterization of nanosilica from rice husk ash. *Int J Nanotechnol Appl* 4:61–66
 142. Azat S, Korobeinyk AV, Moustakas K, Inglezakis VJ (2019) Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *J Clean Prod* 217:352–359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.142>

-
143. Bensted J (1985) Application of the methylene blue test to cement raw materials. *J Chem Technol Biotechnol Chem Technol* 35:181–184
 144. Arab PB, Araújo TP, Pejon OJ (2015) Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests. *Appl Clay Sci* 114:133–140. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.020>
 145. Brown G (1961) The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. *Mineral Soc*
 146. Santamarina J, Klein K, Wang Y-H, Prencke E (2002) Specific surface: determination and relevance. *Can Geotech J* 39:233–241
 147. Dahou FZ (2018) L'influence de la surface spécifique du Blaine sur le ciment
 148. Ben-Dor E, Banin A (1990) Diffuse reflectance spectra of smectite minerals in the near infrared and their relationship to chemical composition / Spectres de réflectance diffuse de smectites dans le proche infrarouge, en relation avec la composition chimique. *Sci Géologiques Bull* 43:117–128. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1990.1848>
 149. Farmer V (1974) The infrared spectra of minerals: Mineralogical Society. *Lond Monogr* 4:539
 150. Madejová J (2003) FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc* 31:1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
 151. Madejová J, Komadel P, Čičel B (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Miner* 29:319–326. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.3.03>
 152. Farmer V, Palmieri F (1975) The characterization of soil minerals by infrared spectroscopy. *Soil Compon Vol 2 Inorg Compon* 573–670
 153. Christidis GE, Scott PW, Marcopoulos T (1995) Origin of the Bentonite Deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical Evidence. *Clays Clay Miner* 43:63–77. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430108>
 154. Mache JR (2013) MINERALOGIE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SMECTITES DE BANA ET SABGA (CAMEROUN). Utilisation dans la décoloration d' une huile végétale alimentaire. Université de Liège
 155. Del Bosque IS, Martínez-Ramírez S, Blanco-Varela MT (2014) FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C–S–H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Constr Build Mater* 52:314–323
 156. Temuujin J, Burmaa G, Amgalan J, et al (2001) [No title found]. *J Porous Mater* 8:233–238. <https://doi.org/10.1023/A:1012244924490>
 157. Xia M, Jiang Y, Zhao L, et al (2010) Wet grinding of montmorillonite and its effect on the properties of mesoporous montmorillonite. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 356:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.12.014>

-
158. Wang C, Shi H, Zhang P, Li Y (2011) Synthesis and characterization of kaolinite/TiO₂ nano-photocatalysts. *Appl Clay Sci* 53:646–649. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.017>
159. Villar MV, Gómez-Espina R, Gutiérrez-Nebot L (2012) Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Appl Clay Sci* 65–66:95–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.010>
160. El Messabeb-Ouali A, Benna-Zayani M, Ayadi-Trabelsi M, Sauvé S (2013) Morphology, Structure, Thermal Stability, XR-Diffraction, and Infrared Study of Hexadecyltrimethylammonium Bromide–Modified Smectite. *Int J Chem* 5:p12. <https://doi.org/10.5539/ijc.v5n2p12>
161. Prasad R, Pandey M (2012) Rice Husk Ash as a Renewable Source for the Production of Value Added Silica Gel and its Application: An Overview. *Bull Chem React Eng Catal* 7:1–25. <https://doi.org/10.9767/bcrec.7.1.1216.1-25>
162. Djangang CN, Tealdi C, Cattaneo AS, et al (2015) Cold-setting refractory composites from cordierite and mullite–cordierite design with geopolymer paste as binder: Thermal behavior and phase evolution. *Mater Chem Phys* 154:66–77. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.046>
163. Ali B, Ahmed H, Ali Qureshi L, et al (2020) Enhancing the Hardened Properties of Recycled Concrete (RC) through Synergistic Incorporation of Fiber Reinforcement and Silica Fume. *Materials* 13:4112. <https://doi.org/10.3390/ma13184112>
164. Tong H, Sengupta S, Tanaka H (2020) Emergent solidity of amorphous materials as a consequence of mechanical self-organisation. *Nat Commun* 11:4863. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18663-7>
165. Sulpizi M, Gaigeot M-P, Sprik M (2012) The Silica–Water Interface: How the Silanols Determine the Surface Acidity and Modulate the Water Properties. *J Chem Theory Comput* 8:1037–1047. <https://doi.org/10.1021/ct2007154>
166. Grootaert C, Vansteenland M, Vandemoortele A, et al (2021) Method for beta-carotene extraction from processed baby foods as a model for plant-based fatty food products. *Food Res Int* 144:110332
167. Berbesi R (2006) Achieving optimal bleaching performance. *Oil Mill Gazet* 112:2–6
168. Nwabanne J, Ekwu F (2013) Decolourization of palm oil by Nigerian local clay: A study of adsorption isotherms and bleaching kinetics. *Int J Multidiscipl Sci Eng* 4:20–25
169. Almeida ES, Carvalho ACB, de Souza Soares IO, et al (2019) Elucidating how two different types of bleaching earths widely used in vegetable oils industry remove carotenes from palm oil: Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters. *Food Res Int* 121:785–797. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.061>
170. Langmaack T, Eggers R (2002) On the bleaching kinetics of vegetable oils—experimental study and mass transfer-based interpretation. *Eur J Lipid Sci Technol*

104:98–109. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200202\)104:2%3C98::AID-EJLT98%3E3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200202)104:2%3C98::AID-EJLT98%3E3.0.CO;2-E)

171. España VAA, Sarkar B, Biswas B, et al (2019) Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environ Technol Innov* 13:383–397. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.005>
172. Olufemi BA, Damola-Okesiji AT (2020) Optimal adsorptive bleaching of palm oil with activated beans husks. *NUST J Eng Sci* 13:63–73
173. Yuney K, Oladipo AA, Gazi M, Younis DZ (2020) CuO coated olive cake nanocomposites for rapid phenol removal and effective discoloration of high strength olive mill wastewater. *Chemosphere* 253:126703
174. Martínez J, Espericueta D, Guerrero-Serrano G, et al (2020) Stabilization of β -carotene embedded in a silica matrix and study of its physical properties. *Mater Res Express* 7:015205. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6808>
175. Latip R, Baharin B, Che Man Y, Abdul Rahman R (2000) Evaluation of different types of synthetic adsorbents for carotene extraction from crude palm oil. *J Am Oil Chem Soc* 77:1277–1282
176. Didi M, Makhoukhi B, Azzouz A, Villemin D (2009) Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Appl Clay Sci* 42:336–344. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.014>
177. Kurtulbaş E, Toprakçı İ, Pekel AG, Şahin S (2021) A model study for decolorization reasons: β -carotene removal and its kinetics and thermodynamics behaviors. *Biomass Convers Biorefinery* 1–7. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01644-1>
178. Saleh TA (2021) Protocols for synthesis of nanomaterials, polymers, and green materials as adsorbents for water treatment technologies. *Environ Technol Innov* 24:101821. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101821>
179. Narra H (2020) Retention of β -Carotene from Leafy Vegetables. *Plantae Sci* 03:99–103
180. Onyewu PN, Ho C, Daun H (1986) Characterization of β -carotene thermal degradation products in a model food system. *J Am Oil Chem Soc* 63:1437–1441. <https://doi.org/10.1007/BF02540870>
181. Xu Z, Ye Z, Li Y, et al (2020) Comparative Study of the Oxidation Stability of High Oleic Oils and Palm Oil during Thermal Treatment. *J Oleo Sci* 69:573–584. <https://doi.org/10.5650/jos.ess19307>
182. Tian G, Wang W, Kang Y, Wang A (2014) Study on thermal activated sepiolite for enhancing decoloration of crude palm oil. *J Therm Anal Calorim* 117:1211–1219. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3932-y>
183. Anyikwa S, Nwakaudu M, Nzeoma C, Yakubu E (2021) Kinetics and equilibrium studies of colour pigments removal from crude palm oil using acid activated kaolin clay and mathematical method. *Int J Sci Eng Investig* 10:30–44

-
184. Kumar N, Das D (2017) Alkali treatment on nettle fibers part II: design of experiment and desirability function approach to study enhancement of tensile properties. *J Text Inst* 108:1468–1475. <https://doi.org/10.1080/00405000.2016.1257347>
 185. Burton G, Hook J, Butler J, Hellwig R (1988) Effect of temperature, daylength, and solar radiation on production of coastal bermudagrass. *Agron J* 80:557–560. <https://doi.org/10.2134/agronj1988.00021962008000040002x>
 186. Gato S, Jayasuriya N, Roberts P (2007) Temperature and rainfall thresholds for base use urban water demand modelling. *J Hydrol* 337:364–376. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.02.014>
 187. Piñeiro G, Perelman S, Guerschman JP, Paruelo JM (2008) How to evaluate models: observed vs. predicted or predicted vs. observed? *Ecol Model* 216:316–322. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2008.05.006>
 188. Bilici Baskan M, Pala A (2010) A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate. *Desalination* 254:42–48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.016>
 189. Suseno SH, Izaki AF, Suptijah P, Jacob AM (2013) Kinetic Study of Free Fatty Acid Adsorption Using Adsorbent in Sardine (*Sardinella* sp.) Oil Refining
 190. Clowutimon W, Kitchaiya P, Assawasaengrat P (2011) Adsorption of free fatty acid from crude palm oil on magnesium silicate derived from rice husk. *Eng J* 15:15–26. <https://doi.org/10.4186/ej.2011.15.3.15>
 191. Afane ZE, Lando G, BIYITI BI ESSAM L, et al (1997) Les vapeurs de l'huile de palme bouillante, un acide broncho-irritant. *Médecine Afr Noire* 44:604–607
 192. Domonhédó H, Cros D, Nodichao L, et al (2018) Enjeux et amélioration de la réduction de l'acidité dans les fruits mûrs du palmier à huile, *Elaeis guineensis* Jacq.(synthèse bibliographique). <https://doi.org/10.25518/1780-4507.16228>
 193. Vanida Chairgulprasert (2018) Removal of Free Fatty Acid from Used Palm Oil by Coffee Husk Ash. *Sci Technol Asia* 23:19. <https://doi.org/10.14456/SCITECHASIA.2018.18>
 194. Mhadmhan S, Yoosuk B, Chareonteraboon B, et al (2023) Elimination of free fatty acid from palm oil by adsorption process using a strong base anion exchange resin. *Sep Purif Technol* 310:123211. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123211>
 195. Ahn Y, Kwak S-Y (2020) Functional mesoporous silica with controlled pore size for selective adsorption of free fatty acid and chlorophyll. *Microporous Mesoporous Mater* 306:110410. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110410>
 196. Bayrak Y (2006) Application of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption. *Microporous Mesoporous Mater* 87:203–206. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.009>

ANNEXES

ANNEXE 1

ANALYSE GRANULOMETRIQUE PAR SEDIMENTOMETRIE

But de l'essai

L'analyse granulométrique par sédimentométrie permet de déterminer la distribution en poids des particules fines (de diamètre inférieur à $80\mu\text{m}$) d'un sol en fonction de leurs dimensions. Elle complète l'analyse par tamisage. Son principe est basé sur la séparation par décantation. C'est-à-dire, déterminer les diamètres équivalents des particules sphériques en fonction de leur vitesse de chute dans un environnement visqueux afin d'obtenir le tracé d'une courbe granulométrique.

Matériels utilisé

Échantillon de 40g; une balance ; un densimètre; un agitateur électrique ; une éprouvette témoin; de l'eau distillée; un défloculant; un agitateur manuel et un chronomètre.

Principe

Basé sur la loi de Stokes qui mesure la vitesse (v) de décantation des particules sphériques en fonction de la viscosité du milieu en présence d'un défloculant. La mesure de la masse volumique du liquide avec un densimètre à des dates précises (de 0 seconde à 23 heures) avec une prise de température à chaque date.

Mode opératoire

Étape 1: Peser 40g d'échantillon de granulométrie inférieure à $80\mu\text{m}$; placer le matériau dans un bécher de capacité minimale 500 mL; ajouter exactement 10g de défloculant au bécher contenant l'échantillon; dissoudre le mélange matériau-défloculant avec de l'eau déminéralisée (500 mL); placer le mélange au vibreur électrique (CONTROLAB de type T0060/1(N°E06054) pendant 3 minutes; laisser reposer le mélange pendant 24 heures. Étape 2: Disposer de 2 éprouvettes de 2L: la 1ère contenant le mélange (eau + défloculant); la 2ème avec le matériau et le défloculant (ayant subi 24h de trempage); agiter l'éprouvette (vibration manuelle) et introduire immédiatement le densimètre dans chaque éprouvette; faire une lecture du densimètre en relevant la température du milieu; ramener la lecture au pourcentage de passant à $80\mu\text{m}$; tracer la courbe granulométrique.

Résultats globaux

Le Tableau A1 présente les résultats d'analyse granulométrique de la fraction argileuse enrichie(CSS0)

Tableau A1: Résultats d'analyse granulométrique de l'échantillon CSS0

t(s)	A	B	R=A-B	Hr(10 ⁻² m)	D(mm)	% D(P)	% des passants
30	22	-2,5	24,5	13,925	0,068	98,37121	98,4
60	21,5	-2,5	24	14,03	0,048	96,36364	96,4
120	20,5	-2,5	23	14,24	0,034	92,34848	92,3
300	19	-2,5	21,5	14,555	0,022	86,32576	86,3
600	17	-2,5	19,5	14,975	0,016	78,29545	78,3
1200	14,5	-2,5	17	15,5	0,011	68,25758	68,3
2400	11,5	-2,5	14	16,13	0,008	56,21212	56,2
4800	8	-2,5	10,5	16,865	0,006	42,15909	42,2
7200	6	-2,5	8,5	17,285	0,005	34,12879	34,1
14400	3	-2,5	5,5	17,915	0,004	22,08333	22,1
86400	-1	-2,5	1,5	18,755	0,001	6,022727	6,0

ANNEXE II

DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE D'ABSORPTION AU BLEU DE METHYLENE

Instruments

Un mélangeur de 400 à 700 tr / min muni d'une languette (diamètre 70–80 mm); un bécher de 3000 mL; un barreau magnétique; une burette graduée et papier filtre standard.

Préparation de la solution mère de BM

La préparation de la solution de bleu de méthylène de concentration 10 g/L s'effectue comme suit: peser 10 g de cristaux de bleu de méthylène (étuvé à 110 °C pendant 24 heures et refroidi pendant une heure); chauffer un litre d'eau déminéralisé ou distillée pour la préparation de la solution à 40 °C afin de faciliter la dissolution des cristaux de bleu de méthylène; introduire les cristaux de bleu de méthylène et mélanger pendant 30 minutes avec l'agitateur à ailettes (en prenant soin d'obtenir une vitesse d'agitation d'au moins égale à 400 tours/minute) afin que les cristaux se dissolvent bien.

Préparation de l'échantillon

L'échantillon à examiner est préparé par lavage et par tamisage (à 80 µm dans ce présent test). Puis il est séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h. La quantité de matériau (100g) à tester est déterminée par pesée avec une balance de précision 0,01g.

Mode opératoire.

Une suspension du matériau est préparée et mise en agitation pendant 15 min. Tout en maintenant l'agitation, un volume de bleu contenu dans une burette est ajouté à la suspension. Une goutte de la suspension est immédiatement prélevée et déposée sur un papier filtre normalisé. La tache obtenue est un dépôt de matériau colorée en bleu. Répéter l'opération un certain nombre de fois jusqu'à ce que le bleu soit en excès dans la suspension. La tâche s'entoure alors d'une auréole bleu-clair persistante. On obtient ainsi la quantité de bleu maximale adsorbée par le matériau.

Durée du test: si le halo persiste après 5 min, une quantité suffisante de bleu de méthylène a été ajoutée et le test est terminé. Sinon, le processus de titrage est poursuivi jusqu'à ce que le halo devienne assez stable. La durée du test varie de 15 à 60 minutes environ en fonction de la teneur en minéraux argileux contenus dans l'échantillon.

Calcul de la surface spécifique active : la surface spécifique active (SSA) est fonction de la valeur au bleu de méthylène (VB) adsorbée. Elle est évaluée par la relation:

$$SSA = VB \times FC \text{ (en m}^2\text{/g)}$$

Le facteur de conversion FC est fonction de la concentration et de la surface spécifique du bleu de méthylène. Il s'exprime par la relation:

$$FC = C_{BM} \cdot N_A \cdot M_{BM} \times A$$

Avec C_{BM} : teneur en bleu de la solution de titrage (0,01 g/ml); N_A : nombre d'Avogadro

($6,02 \times 10^{23}$ atomes /mol); A : aire couverte par une molécule de bleu de méthylène (130 \AA^2);

M_{BM} : le poids moléculaire du bleu de méthylène (320g/mol). Le facteur de conversion F_C étant sensiblement égal à 24, la relation se simplifie:

$$SSA = 24 \times VB.$$

ANNEXE III

DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE D'ABSORPTION DU B-CAROTENE

Instruments et matériaux utilisés : 5g d'huile de palme, 5mL d'acétone, balance 1/1000 spectrophotomètre + cuve en quartz et bécher 25mL.

Protocole :

Dans le bécher, dissoudre 5g d'huile de palme dans 5 mL d'acétone et homogénéiser. Mesurer en suite à différentes longueur d'onde allant de 350 à 700nm du domaine du visible le absorbances de la solution en utilisant l'acétone comme solution de référence. On obtient alors le tableau A.II

Tableau A.II

λ (nm)	350	400	450	500	550	600	650	700
A	0,288	1,061	1,545	0,632	0,324	0,338	0,442	0,238

**PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE
LA THESE**

1. Kepdieu, J. M., Djangang, C. N., Njimou, J. R., Maicaneanu, S. A., Mache, J. R., & Tchanang, G. (2023). Low-cost pathways to synthesize silica-smectite clay-based composites. *Silicon*, <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02569-2>
2. Kepdieu, J. M., Tchanang, G., Njimou, J. R., Djangang, C. N., Maicaneanu, S. A., & Tizaoui, C. (2023). Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies of Palm Oil β -carotene Adsorption by Composites Based Silica-Smectite. *Chemistry Africa*, 1-12. *Chemistry Africa* <https://doi.org/10.1007/s42250-023-00817-x>
3. Kepdieu, J.M., Tchanang, G., Njimou, J.R. *et al.* Adsorptive removal of palm oil free fatty acids onto silica-smectite composite: a statistical study using Box–Behnken design in response surface methodology. *Chem. Pap.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03204-5>
4. Communication scientifique: “5th Edition International Conference on catalysis and chemical engeneering” March 25-26, 201. Barcelona, Spain. Kepdieu, J. M., Tchanang, G., Njimou, J. R., Djangang, C. N., Maicaneanu, S. A., & Tizaoui, C. (2023). Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies of Palm Oil β -carotene Adsorption by Composites Based Silica-Smectite.