

N° D'ORDRE

12

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

LOUIS DELEMAR

Ingénieur

Directeur de la raffinerie de " La Mailleraye "

1^{RE} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES ARGILES SPÉCIALES
DANS LA PRODUCTION DES HUILES MINÉRALES SURRAFFINÉES

2^E THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5/ Octobre 1934 devant la Commission d'Examen

JURY } MM. P. PRUVOST, *Président*
 } G. CHAUDRON } *Examineurs*
 } H. LEFEBVRE }

N° D'ORDRE

12

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

LOUIS DELEMAR

Ingénieur

Directeur de la raffinerie de "La Mailleraye"



1^{RE} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES ARGILES SPÉCIALES
DANS LA PRODUCTION DES HUILES MINÉRALES SURRAFFINÉES

2^E THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Octobre 1934 devant la Commission d'Examen



JURY } MM. P. PRUVOST, *Président*
 } G. CHAUDRON } *Examineurs*
 } H. LEFEBVRE }

UNIVERSITÉ DE LILLÉ

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen</i>	MAIGE	Botanique générale et appliquée.
<i>Assesseur</i>	MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	HALLEZ.	
	CHATELET.	
	BARROIS.	
	BRUHAT.	
	FOSSE.	
	PASCAL.	
	PAUTHENIER.	
	PAILLOT.	
<i>Professeurs</i>	BÉGHIN.	
	CHAZY.	
	SWYNGEDAUF	Physique et Electricité industrielles.
	GAMBIER	Calcul différentiel et intégral.
	PARISELLE	Chimie générale.
	BERTRAND	Paléobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et Géographie physique.
	DEHORNE	Histologie et Embryologie comparées.
	PRUVOST	Géologie et Minéralogie.
	JOUNIAUX	Chimie analytique et agricole.
	CHAUDRON	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	<i>Professeur sans chaire</i> ...	FLEURY
KAMPÉ DE FÉRIET...		Mécanique des fluides
CHAPELON		Mécanique rationnelle et Calcul des probabilités.
GALLISSOT		Mathématiques appliquées et astronomie.
CAU		Physique expérimentale.
LAMBREY		Radiotélégraphie.
DOLLÉ		Hydrogéologie.
DECARRIÈRE		Chimie physique.
LUPARQUE		Pétrographie des roches combustibles.
DUTERTRE		Géologie générale et Géographie physique.
<i>Maîtres de Conférences et Chargés de Cours</i>	LEFEBVRE	Chimie de la houille.
	MAZET	Mécanique.
	ROUELLE	Mécanique, Physique et Electricité industrielles.
	FRANÇOIS	Chimie générale.
	HOCQUETTE	Botanique agricole.
<i>Secrétaire</i>	ETLICHER.	
<i>Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences.</i>	DONNART.	
<i>Secrétaires honoraires</i> ...	GUILLET.	
	LEBRUN.	

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE L'ACTION DES ARGILES SPÉCIALES
DANS LA PRODUCTION
DES HUILES MINÉRALES SURRAFFINÉES

A MON PÈRE

A MA MÈRE



A MA FEMME

A MES ENFANTS

INTRODUCTION

Il est notoire que certaines matières, utilisées couramment pour décolorer les sirops, les huiles végétales ou animales, ne produisent sur les huiles minérales qu'une action infime. Il en est ainsi, par exemple, du noir animal. D'autres, comme les charbons activés, conviendraient au traitement de ces dernières, mais elles coûtent très cher. Seules les argiles spéciales qui, après un traitement convenable, possèdent vis-à-vis des huiles minérales un pouvoir décolorant élevé et sont d'un prix relativement modique, sont d'un emploi général dans l'industrie du pétrole.

Il est indispensable de marquer la différence nette entre les propriétés d'une matière quant à la décoloration ou quant à la filtration simple. Les silices fossiles, par exemple, forment sur les toiles de filtres un gâteau poreux extrêmement léger qui retient les matières en suspension dans le liquide. La vitesse d'écoulement à travers ce gâteau est relativement grande ; les silices fossiles possèdent, dirons-nous, un grand pouvoir filtrant ; mais elle ne décolorent que peu ou pas du tout. Par contre, les argiles dites « terres à foulon » décolorent bien, mais le débit de la filtration est assez faible : elles ont un pouvoir décolorant intéressant mais un faible pouvoir filtrant.

Nous avons essayé de classer les matières décolorantes ou filtrantes, puis nous avons cherché les relations chimiques, physiques ou minéralogiques qui existent entre elles, afin de nous rendre compte s'il est possible de prévoir les moyens d'améliorer les qualités décolorantes de ces matières relativement aux huiles minérales surraffinées.

Nous avons étudié d'abord les qualités de décoloration et de filtration d'une terre extraite du Bassin de Paris, utilisée depuis longtemps industriellement. Nous nous sommes assuré que cette terre donne, pour la décoloration et la filtration, des résultats industriels suffisamment constants pour nous autoriser à nous en servir comme terme de comparaison avec les autres matières. La suite de notre exposé s'étendra surtout sur les argiles décolorantes et les matières qui les remplacent et qui sont maintenant d'un emploi courant : les terres activées

Cette étude a été faite dans les laboratoires de l'usine de la Société de La Mailleraye, à la suite d'une série de recherches effectuées par M. le P^r Jacques DE LAPPARENT, à qui nous renouvelons ici nos très sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et les conseils qu'il nous a sans cesse donnés.

Nous adressons aussi à la Société de la Mailleraye, en la personne de son président, M. EXBRAYAT, l'expression de notre vive gratitude pour nous avoir donné toutes facilités d'exécution de notre travail dans ses laboratoires, et nous avoir permis de profiter largement de l'expérience déjà très longue qu'elle possède du traitement industriel des huiles surraffinées, que les recherches scientifiques et techniques qu'elle poursuit sans relâche ont permis de porter à un haut degré de perfection.

Enfin, nous prions M. P. PRUVOST, professeur à la Faculté des Sciences de Lille, et son collaborateur, M. H. LEFEBVRE, maître de conférences à la même Faculté, d'agréer nos très sincères remerciements pour les conseils qu'ils nous ont donnés à mainte occasion.

HISTORIQUE

Les argiles décolorantes sont appelées « terres à foulon » (Fuller's earth, Bleicherde), par suite de leur usage antique. Depuis longtemps déjà, les foulonniers anglais utilisaient leurs facultés spéciales d'absorption des matières grasses et des matières colorantes, quand l'industrie s'en empara pour décolorer les graisses alimentaires. C'est dans ce but que les Etats-Unis, vers 1880, en importaient d'Angleterre de grandes quantités.

En 1891, John OLSON exploita les premiers gisements américains de l'Arkansas. D'autres furent trouvés ultérieurement en Floride, d'où le nom de « Floridin » sous lequel les terres à foulon américaines furent longtemps connues ⁽¹⁾.

Des études géologiques très importantes furent entreprises sur les gisements de Floride, de l'Illinois, du Massachusetts, de Tuscaloosa, où l'extraction augmenta considérablement jusqu'à la découverte des Montmorillonites et Bentonites de Californie, du Nevada, de l'Utah (Death Valley).

En 1906, des sociétés allemandes commencèrent à exploiter les minerais bavarois, dont le D^r THÉOBALD, en 1909, réussit à améliorer considérablement le pouvoir décolorant par des traitements à l'acide chlorhydrique. Ce fut l'origine des terres allemandes dites « activées », dont l'emploi industriel se répandit en Europe en prenant une place très importante du marché, avec les marques Tonsil, Terrana, Montana, Clarit, etc... ⁽¹⁾

Quant aux matières filtrantes, ce n'est que depuis peu de temps qu'elles se trouvent sur le marché et servent comme « aides à la filtration »

(1) Die Bleicherde, II. Auflage, Otto Eckart et Wirzmüller, Braunschweig 1929, pages 8 à 10.

des liquides difficiles à filtrer. Ce sont en général des silices, comme le Kieselguhr, utilisées à l'état naturel ou après traitement chimique.

La nécessité de baisser les prix de revient dans la fabrication des huiles minérales blanches, dites « huiles de vaseline ou de paraffine », a conduit la Société de la Mailleraye, dont nous dirigeons les usines du Trait, à rechercher les matières premières susceptibles, par des traitements appropriés, physiques ou chimiques, d'être transformées en matières décolorantes possédant une activité suffisamment intense pour en diminuer la consommation et, par le fait même, réduire les pertes d'huile au cours de la filtration.

CHAPITRE I

LES ARGILES

GENERALITES

Les argiles sont des minéraux phylliteux, plus ou moins plastiques, que l'on peut délayer.

Plasticité

La plasticité des argiles est la propriété spéciale qu'elles possèdent de former des pâtes liantes. Cette plasticité est attribuée à la présence, entre les lamelles phylliteuses, de matières organiques ou d'argiles colloïdales qui aident au glissement des lamelles les unes sur les autres.

Dans une expérience, dite « de Schloesing », on broie l'argile sous la pulpe des doigts dans un courant d'eau et on abandonne au repos la bouillie ainsi formée. On obtient alors des couches superposées de dépôt, suivant la densité des constituants, la forme et les dimensions des grains. On note toujours la présence de sable quartzeux dont la grosseur va de la plus grande finesse au grain grossier. La décantation terminée, 1 % environ de l'argile reste en suspension colloïdale dans le liquide. M. le P^r MEUNIER attribue cette suspension colloïdale à la présence, dans l'argile, de composés de l'alumine avec les acides humiques ; la suspension colloïdale est détruite presque instantanément par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ⁽¹⁾.

Déshydratation et Calcination

Quand on porte de l'argile finement pulvérisée dans une étuve réglée à une température déterminée, et ventilée, son poids diminue d'abord,

(1) Louis MEUNIER, « Chimie des Colloïdes », pages 317/322, édition 1924, Baillière et Fils, Paris.

puis atteint une certaine limite qui dépend de la température de l'étuve. Nous donnons ci-après les courbes de déshydratation (fig. 1) de quelques argiles utilisées industriellement, établies en notant les pertes de poids limites pour 105°, 150°, 200° et 250° C. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Terre et courbe N°	ORIGINE DE LA TERRE	PERTES DE POIDS LIMITES EN % DE LA TERRE INITIALE :			
		105° C	150° C	200° C	250° C
1	Terre d'Ivry naturelle.....	1.40	1.85	1.90	2.13
2	» » activée	2.01	2.30	2.47	2.66
3	» Tonsil AC.....	3.90	4.79	4.96	5.37
4	Argile magnésienne du Lot.....	2.16	2.92	3.46	4.51
5	» alumineuse du Centre.....	4.11	4.82	4.91	5.33
6	Terre 4 activée (op. 107).....	3.28	3.79	4.14	4.95
7	» 5 » (op. 108).....	3.45	4.20	4.54	4.91

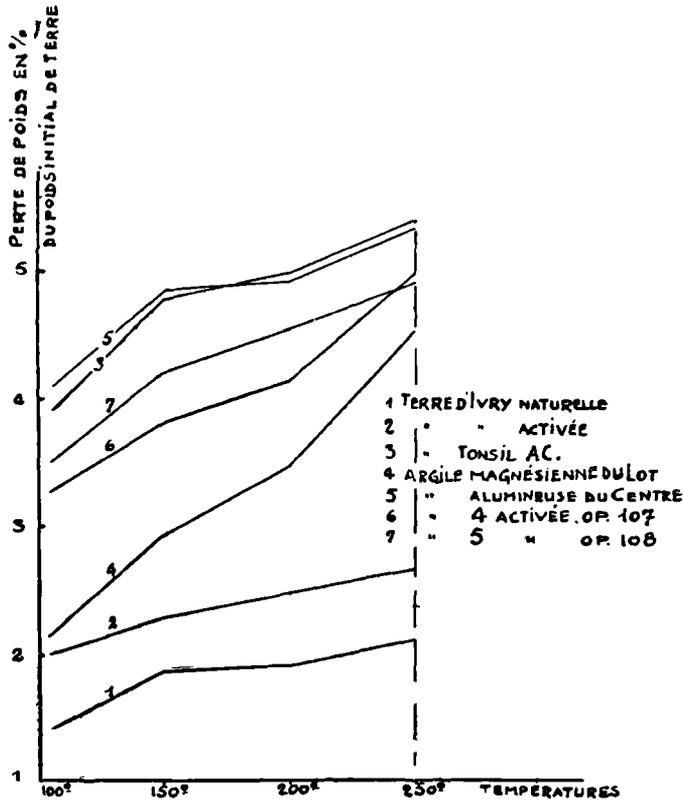


FIGURE 1
Dessication des terres

Ces courbes présentent une partie peu inclinée, située entre deux branches à pente moyenne plus grande, qui correspondent respectivement au départ d'eau d'imbibition et de constitution.

La plasticité d'une argile ne disparaît pas par chauffage modéré. La plasticité de la terre d'Ivry, par exemple, diminue un peu au fur et à mesure que la température s'élève, mais si la température de séchage ne dépasse pas 200°, cette terre reprend à peu près intégralement sa plasticité initiale au contact de l'eau, tandis que si elle a été chauffée à plus de 300°, elle l'a définitivement perdue.

Une argile séchée à 250°, jusqu'à poids constant, est d'ailleurs très hygroscopique ; par séjour à l'air du laboratoire, elle réabsorbe de l'eau, mais après 80 heures, l'augmentation de poids est, le plus souvent, pratiquement nulle. Le tableau et les figures suivants résument nos observations.

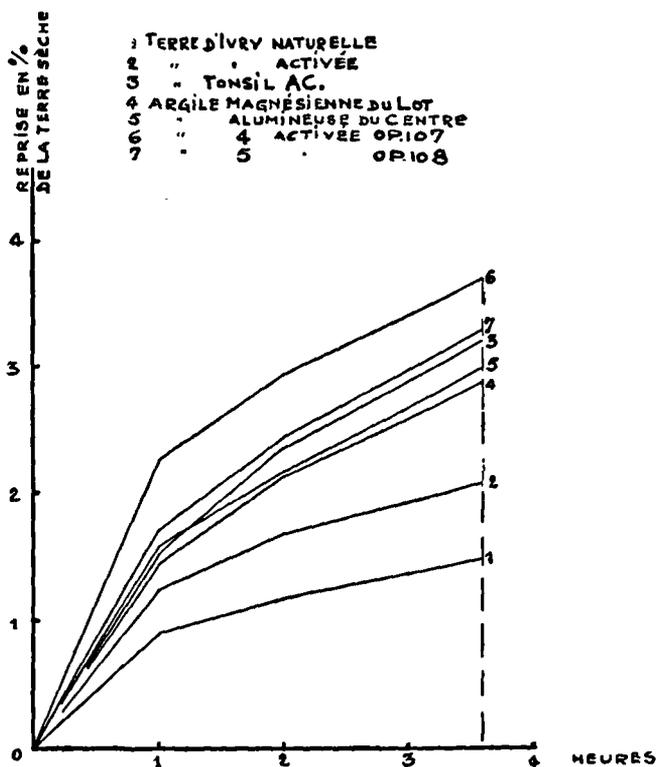


FIGURE 2

Réhydratation des terres desséchées à 250°

TERRE	POIDS DE TERRE SÈCHÉE A 250° C	REPRISE EN % DE LA TERRE SÈCHE APRES :					
		1 h.	2 h.	3 h.	18 h.	42 h.	66 h.
1	9,760 g.	0.91	1.19	1.40	1.55	2.69	3.43
2	9,705	1.25	1.69	1.94	2.08	3.53	4.68
3	9,382	1.51	2.36	2.92	4.56	7.82	11.07
4	9,530	1.46	2.14	2.62	3.51	5.22	6.14
5	9,172	1.57	2.19	2.70	3.91	5.88	7.21
6	5,018	2.27	2.98	3.44	3.74	5.30	6.47
7	8,790	1.70	2.48	3.04	4.28	6.72	8.14

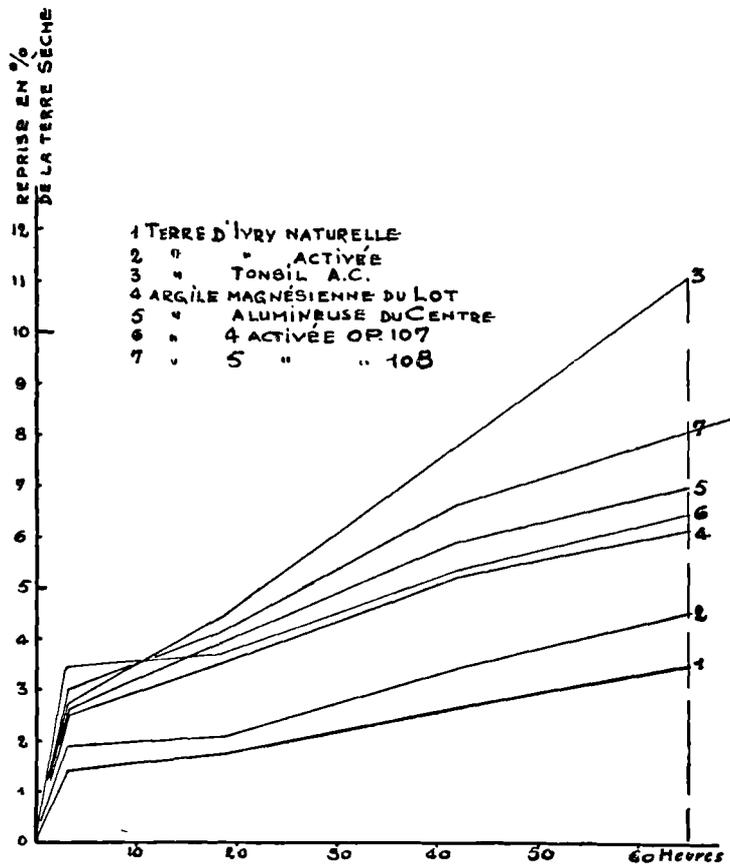


FIGURE 3
Réhydratation des terres desséchées à 250°

Notons que certaines argiles, desséchées à une température variant entre 100 et 150° et placées ensuite en présence de l'eau, augmentent de volume, en absorbant de l'eau : c'est le phénomène du gonflement, qui les caractérise assez nettement pour permettre de déterminer, à première vue, à quel genre elles appartiennent. Les Montmorillonites et les Magnés-

sites, traitées de cette façon, se délitent entièrement et très rapidement, tandis que la terre à foulon ordinaire n'absorbe l'eau que lentement, et sans présenter de gonflement appréciable.

Enfin, si l'on chauffe vers 750°, dans un four à moufle, une argile desséchée à 250°, on constate une nouvelle perte de poids plus ou moins sensible, suivant la nature de l'argile ; cette fois, cette perte de poids correspond à un changement radical de la teinte qui, de bleue, grise ou marron, devient franchement blanche : il y a eu calcination. En même temps, l'argile a perdu son pouvoir décolorant.

Donc, trois phénomènes se succèdent :

- a) Dessiccation ;
- b) Perte de l'eau de constitution ;
- c) Calcination des matières organiques.

Action de l'acide nitrique

L'acide nitrique produit une action comparable à celle de la calcination. Si l'on traite à froid de l'argile finement pulvérisée passant au tamis 200 ⁽¹⁾ par de l'acide nitrique, de densité 1,33 contenant 52 % de AzO³H, on obtient directement une poudre blanche ressemblant à celle obtenue par la calcination, et sans pouvoir décolorant.

Ce changement de coloration dans les deux cas paraît dû à la destruction des matières organiques, dont la présence s'explique par l'origine lacustre des argiles. La tourbe, en effet, dont l'origine est connue puisqu'elle continue à se former sous nos yeux, contient également des sels d'acides humiques. Certaines argiles, dont nous avons eu des échantillons en mains, provenant du Centre de la France et d'Allemagne, sont très voisines des tourbes : elles contiennent des matières qui distillent, brûlent, sont extractibles par le chloroforme, et, au microscope, montrent des débris ligniformes indiquant nettement leur origine.

(1) Tableau de correspondance des tamisages :
 Avant de commencer l'étude de l'action des argiles, il est nécessaire, pour fixer les idées, de résumer les caractéristiques des poudres auxquelles nous ferons allusion à chaque instant.
 En général, nos essais sont faits avec des poudres passant au tamis américain de 200.
 Voici les caractéristiques des tamis :

Tamis américain	Nombre de mailles par cm ²	Diam. des grains
10	15	2 ^m / _m 45
20	60	1 ^m / _m 20
30	140	0 ^m / _m 83
40	250	0 ^m / _m 63
50	390	0 ^m / _m 48
80	990	0 ^m / _m 23
100	1550	0 ^m / _m 21
200	6200	0 ^m / _m 10

Les Américains utilisent également le tamis 300 auquel doit correspondre un nombre de mailles de 9.000 par cm².

Les argiles calcinées ou traitées par un acide fort quelconque ont perdu toute plasticité, mais dans le cas du traitement par l'acide chlorhydrique par exemple, elles conservent leur pouvoir décolorant. Ceci prouve que « plasticité » et « pouvoir décolorant » ne sont pas étroitement liés, puisqu'une argile peut rester décolorante tout en perdant sa plasticité.

Adsorption

La propriété la plus importante des argiles est, à notre point de vue, la faculté plus ou moins grande d'adsorption qu'elles possèdent vis-à-vis de substances en solution colloïdale. En particulier, les terres à foulon la possèdent naturellement et notre étude tend à démontrer que leur valeur industrielle, pour la décoloration des huiles minérales, est justement fonction de leur pouvoir adsorbant ⁽¹⁾.

(1) Consulter à ce sujet la thèse de Pharmacie de M. Emmanuel Albeata. Année 1931, N° 13, Université de Paris

NOTES GEOLOGIQUES

Nous aurons l'occasion, au cours de notre étude, de donner quelques indications succinctes sur les gîtes géologiques de quelques-unes des argiles que nous examinerons. Nous voulons cependant essayer, dès à présent, de résumer les idées actuellement reçues sur la genèse de ces roches.

L'origine géologique des argiles est attribuée, en général, à la destruction par les agents atmosphériques des roches cristallines contenant une quantité plus ou moins importante de feldspaths et de micas. Les matériaux constitutifs des feldspaths, entraînés par les eaux de ruissellement et les rivières, seraient venus se déposer, après une décomposition chimique plus ou moins profonde, dans le fond des lacs ou des mers : au cours des périodes géologiques successives, ces sédiments argileux, précédemment déposés et émergés, ont pu être repris par les eaux et redéposés par le même procédé.

C'est ainsi que les argiles décolorantes du Bassin de Paris auraient été amenées du Massif Central pendant la période tertiaire ; cependant, en certains points du globe et plus particulièrement en Amérique, il semble que les argiles plastiques se sont déposées sur le lieu même de la décomposition des roches primitives. C'est ainsi que P. G. NUTTING ⁽¹⁾ attribue la formation des dépôts de terre à foulon et des bauxites de l'Arkansas à la décomposition « in situ » des roches voisines riches en bases, telles que l'augite, la hornblende, la biotite. Les roches feldspathiques auraient donné naissance au kaolin ou aux argiles kaoliniques, tandis que les roches néphélitiques donnaient naissance aux bauxites.

L'origine géologique des argiles des Charentes et du Quercy est vraisemblablement le résultat des attaques météorologiques des roches cristallines du Massif central, les secondes déposées « in situ » donnant ensuite naissance aux premières par lavage, délayage et triage, par densité, au fur et à mesure de l'éloignement du massif primitif.

Au voisinage des dépôts de kaolin et d'argile magnésienne du Sud-Ouest, on trouve encore des gisements réduits, mais nets de micas noirs.

(1) P. G. NUTTING, U. S. Geological Survey, Washington D. C.

Nous avons pu en situer à 20 km. environ au nord de Cahors, au voisinage du Causse de Gramat. A notre avis, la présence du mica noir indique l'origine primitive des argiles et du kaolin du Quercy.

Dans un article récent, George I. ADAMS ⁽¹⁾ résume les théories émises jusqu'à présent concernant la formation des argiles blanches du crétacé supérieur de l'Amérique du Nord, dans la région de l'Alabama, de la Georgie et de la Caroline du Sud, en les comparant aux gisements de bauxites et d'argiles blanches de « Tuscaloosa ». Il expose les remarques et les théories de COOKE, VEATCH, NEWMANN sur cette question et, reprenant lui-même la parole, conclut en disant que vraisemblablement, les bauxites et les argiles blanches de toute cette région ont une origine première commune dans la désintégration des roches cristallines des Apalaches, dont la majeure partie est feldspathique, mais que la transformation et le transport aux points de découverte eurent lieu en plusieurs époques géologiques ; les premières érosions des bancs cristallins donnant naissance à des dépôts plus anciens sur la pénéplaine, dépôts érodés ensuite et décomposés plus profondément pour amener les argiles blanches dans le fond des lacs ou de fosses profondes, tandis que les parties plus lourdes restaient sur place. Il émet l'idée que les bauxites de Tuscaloosa, en particulier, seraient un des échelons de la décomposition.

Une autre hypothèse s'est présentée pour expliquer la formation des argiles plastiques du Sparnacien du Bassin de Paris. M. Stanislas MEUNIER a réalisé, au laboratoire, par l'attaque de la craie blanche de Meudon, à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique très faible, un dépôt argileux ressemblant à l'argile dite de Vaugirard, identique à celle d'Ivry dont nous avons déjà parlé. Cette argile pourrait donc résulter de l'attaque chimique de la craie blanche de Meudon (Asturien) par les eaux météoriques chargées d'acides organiques et d'acide carbonique. Cette attaque aurait laissé des résidus argileux transportés ensuite dans les fonds lacustres où ils sont retrouvés.

L'argile à silex qui recouvre la craie d'un manteau régulier est, de toute évidence, le résidu de la dissolution subaérienne d'une partie de cette craie.

Quant aux bauxites du Midi de la France, elles sont attribuées également à la décalcification de roches calcaires sous l'effet d'un climat désertique.

D'après ces courtes indications, on voit que les géologues ont des théories différentes sur les origines des argiles blanches, des terres à foulon et des diverses matières qui s'en rapprochent ou sont susceptibles

(1) *Economic Geology*, Septembre-Octobre 1930.

de donner naissance à des matières décolorantes. En réalité, il est probable que toutes les argiles n'ont pas eu des origines communes : si leurs conditions générales de formation se ressemblent vraisemblablement, elles diffèrent suivant les matériaux qui ont été attaqués et suivant les conditions mêmes de ces attaques. La seule chose qu'elles auraient en commun serait donc le processus de désintégration des roches, le mode de transport et le classement de leurs éléments par densité.

Signalons ici les théories de Mac Kenzie Taylor sur les échanges zéolithiques de bases dans les argiles ⁽¹⁾. Ce savant applique les résultats de ses expériences à la formation d'argiles sodiques étanches par substitution de la base Na du chlorure de sodium à la base Ca des argiles calciques entraînées par les eaux de ruissellement vers les estuaires et les deltas et il en déduit une théorie élégante et séduisante de la formation géologique du pétrole par fermentation anaérobie de certaines matières organiques.

Nous nous contenterons de rattacher ces expériences probantes aux théories exposées ci-dessus concernant la formation et la migration des argiles, migration au cours de laquelle ces substitutions de bases peuvent également se produire dans des sens différents suivant les conditions du nouveau dépôt : au voisinage des eaux calcaires, les argiles sodiques telles que celles provenant de milieux micassés se transforment en argiles calciques ⁽²⁾, dans les estuaires et deltas les argiles calciques entraînées se transforment de nouveau en argiles sodiques ou magnésiennes.

(1) Les théories de Mac Kenzie Taylor sur les échanges de bases dans les argiles, par M. Jean Jung, professeur à l'École Nationale du Pétrole Ann. des Comb. Liquides, N° 2, Mars-Avril 1933, pages 291 et suivantes.

(2) Ce phénomène de recalification est d'ailleurs constaté fréquemment lors du lavage de terres attaquées préalablement par des acides au moyen d'eaux calcaires. Nous avons vu deux échantillons d'une même terre dont l'un, lavé à l'eau distillée, possédait un pouvoir décolorant supérieur d'un tiers à celui de l'autre, traité par de l'eau à 18° hydrotimétriques. Dans ce cas, croyons-nous, c'est l'adsorption colloïdale qui entre en jeu plus que l'échange zéolithique.

GENERALITES CHIMIQUES

Chimiquement, les argiles sont des silicates d'alumine hydratés plus ou moins humides, contenant des quantités variables de sable fin ou grossier, et parfois aussi du silicate de magnésie en quantité assez importante.

Propriétés chimiques

Des ouvrages de MM. VOGT et LAVEZARD ⁽¹⁾ et de M. H. LE CHATELIER ⁽²⁾, nous avons tiré quelques caractéristiques que nous avons pu vérifier, et qui nous ont aidé considérablement dans la suite de nos études.

Action des Acides

A) Kaolin

1° Le kaolin pur est totalement décomposé par l'acide sulfurique concentré et bouillant.

2° Le kaolin pur est totalement décomposé par l'acide nitrique, de densité 1,2, quand on chauffe le mélange deux heures en tube scellé à 210°.

3° L'acide chlorhydrique chauffé avec le kaolin cru à la pression atmosphérique, a une action lente. Cependant, si l'on prolonge l'action de l'acide chlorhydrique, de densité 1,1, pendant six jours à 90°, le kaolin pur se dissout presque intégralement. Sous une pression de 3 atmosphères, l'attaque par l'acide chlorhydrique est complète.

Le kaolin préalablement chauffé vers 1000° n'est plus attaqué que légèrement par l'acide chlorhydrique.

B) Argiles kaolinitiques

Les argiles kaolinitiques se comportent sensiblement comme le kaolin pur qui en constitue l'élément principal, mais elles paraissent plus faciles à attaquer par l'acide chlorhydrique.

(1) VOGT et LAVEZARD, « Contribution à l'étude des argiles », chez Dunod à Paris, 1906.

(2) Henry LE CHATELIER, « La Silice et les Silicates », chez Hermann et Fils, à Paris, 1914.

De même que le kaolin, les argiles kaolinitiques, par chauffage vers 1000°, deviennent moins attaquables par l'acide chlorhydrique ; mais l'action préservatrice de ce chauffage est moins forte que pour le kaolin.

Les argiles qui contiennent de la magnésie sont beaucoup plus faciles à attaquer par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique que les argiles kaolinitiques ; il en est de même de certaines terres spéciales, comme les Montmorillonites, dont nous aurons l'occasion d'étudier les propriétés curieuses.

Action des alcalis

La potasse caustique, en solution de densité 1,08, attaque le kaolin pur à l'ébullition ; la liqueur se charge de silicate et d'aluminate de potassium, mais après un certain temps la réaction s'arrête. Si, après filtration, on lave énergiquement la masse recueillie pour éliminer les sels formés, on peut reprendre l'attaque du résidu et obtenir par traitements successifs la dissolution complète du kaolin dans la potasse caustique. Dans le cas des argiles kaolinitiques, la potasse caustique, employée comme indiqué ci-dessus, laisse enfin un résidu inattaquable qui est du quartz.

Action des carbonates alcalins

Bien que MM. VOGT et LAVEZARD indiquent (loc. cit.) que les argiles sont attaquées par des solutions de carbonates alcalins, nous n'avons pu le constater en aucune façon. Nous donnerons plus loin, au cours de notre étude de l'argile d'Ivry, le compte rendu de nos opérations à ce sujet. Par contre, nous avons réussi à attaquer une argile kaolinitique par la méthode suivante :

Dans une nacelle en fer, on chauffe au four à moufle, jusqu'à vitrification complète, un mélange d'argile pulvérisée et passant au tamis 200, avec la quantité de carbonate de soude théoriquement nécessaire à la combinaison de la silice. On broie le verre ainsi formé et on le pulvérise. On traite alors à 80°C la poudre obtenue par de l'acide chlorhydrique à 22°Bé. On recueille sur filtre et on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres. Le résidu obtenu est alors doué d'un pouvoir décolorant nettement supérieur à celui de l'argile dont on est parti. Nous reviendrons là-dessus au cours de notre étude.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DÉCOLORANTES DES ARGILES

DETERMINATION DE LA VALEUR INDUSTRIELLE D'UNE ARGILE DECOLORANTE

Au cours d'opérations industrielles effectuées à l'usine de la Mailleraye, nous avons constaté que certaines argiles possèdent un pouvoir décolorant tel qu'il en faut, par exemple, 200 kg. pour amener une tonne d'huile à une teinte déterminée, tandis que le même résultat est atteint avec 100 ou 150 kg. d'une autre argile, toutes choses égales d'ailleurs.

Si pour obtenir un résultat déterminé, nous utilisons 21 % du poids de l'huile à traiter, d'une certaine terre tandis que nous n'utilisons que 7 % d'une autre, nous dirons que cette dernière est trois fois plus active que la première. Par contre, si nous n'utilisons que 15 % de cette même terre, tandis qu'il faut 20 % de la matière essayée, nous dirons que l'activité de cette dernière n'est que les $\frac{3}{4}$ de l'activité de la terre en question.

Dès à présent, nous définissons d'une façon plus précise le pouvoir *décolorant relatif* d'une matière par l'inverse du rapport du poids de cette matière à celui d'une terre type nécessaire pour obtenir une égale décoloration d'un certain type d'huile, dans des conditions bien déterminées. Nous décrirons plus loin la terre et l'huile types ainsi que le mode opératoire.

Cette mesure de l'activité est d'une très grande importance du point de vue industriel, et sa considération sera absolument capitale dans tout ce qui va suivre.

Capitale également est la méthode d'observation des colorations. Les termes courants : jaune extra clair, jaune très clair, jaune clair, jaune orangé très clair, orangé clair, sont d'une grande imprécision ; quand on arrive aux teintes voisines de celle de l'eau (Water White des Anglais et des Américains), l'imprécision est encore bien plus grande.

Pour comparer les teintes avec précision, on peut utiliser, soit le colorimètre Duboscq, soit le colorimètre Lovibond, soit le colorimètre Saybolt, soit des appareils à cellule photo-électrique ; mais tous ces appareils qui, dans les teintes jaunes ou rouges des huiles de graissage, permettent des appréciations rapides et sont d'une sensibilité suffisante, se révèlent inaptes à l'examen des Water White.

Le Laboratoire Central du Ministère des Finances a fixé comme limite de coloration des produits à classer parmi les « Water White » de la nomenclature douanière, celle d'une solution de chromate jaune de potasse à 6 mg. par litre.

Nous avons préféré adopter, pour examiner les couleurs des huiles, la méthode dite de la W. O. M. A. ⁽¹⁾. C'est, à notre avis, la plus précise actuellement et celle qui laisse le moins d'incertitude quant au coefficient personnel de l'observateur. L'échelle de comparaison est constituée par une série d'échantillons d'huile obtenus en partant d'une huile de qualité courante et connue sur le marché mondial, dont la teinte a été progressivement diminuée par des filtrations successives sur des argiles décolorantes. Dans cette gamme, chaque élément porte un numéro, d'autant plus élevé que sa couleur est plus foncée. Afin d'assurer sa fixité, chaque échantillon est conservé dans un flacon en verre jaune, maintenu constamment plein. La comparaison d'une huile avec l'échantillon-type le plus voisin est faite dans des cuves parallépipédiques en verre absolument incolore et bien identiques.

Dans une cuve, on place 300 cc. environ de l'échantillon à observer et, dans l'autre, 300 cc. du liquide type. On examine les deux cuves sur fond blanc et on obtient un chiffre correspondant au type dont l'échantillon se rapproche le plus.

Dans cette échelle, la solution de chromate jaune à 6 mg. par litre correspond au numéro 8.

Par conséquent, quand nous dirons, au cours de notre étude, que nous avons amené, au moyen de tant pour cent d'une terre déterminée,

(1) White Oil Manufacturer Association.

la couleur d'une huile de 8 W.O.M.A. à 2 W.O.M.A., cela signifiera que la teinte est descendue du jaune correspondant à 6 mg. par litre, jusqu'à l'échantillon 2 de la W.O.M.A. C'est une échelle arbitraire, mais qui est très pratique parce qu'elle correspond à des qualités courantes commerciales.

Inconstance de la qualité des argiles

Dans une même carrière, on trouve des argiles de texture, de couleur et de composition nettement différentes. Nous en donnerons comme preuve les deux analyses suivantes, faites sur l'argile de Vaugirard extraite de la carrière d'Ivry que la Société de la Mailleraye exploite depuis plusieurs années.

	Argile bleu foncé	Argile grise
Silice	45,20	54,45
TiO ₂	0,60	0,75
Al ₂ O ₃	32,70	26,70
Fe ₂ O ₃	3,40	3,25
CaO	0,40	0,45
MgO	0,50	0,10
S des pyrites.....	0,85	0,87
Alcalis (en K ₂ O).....	0,50	0,85
Perte au feu.....	15,30	12,00
	99,45	99,42

L'analyse mécanique par la méthode de Schloesing a donné sur les mêmes échantillons :

Sable très grossier.....	0,93	4,65
Sable grossier.....	1,86	0,23
Sable fin.....	0,09	0,21
Argile sableuse.....	0,06	0,57
Argile fine.....	97,06	94,34

L'argile grise est plus plastique que l'argile bleue.

Les terres décolorantes que l'on désigne dans le commerce par le même nom ont, elles aussi, des compositions différant parfois beaucoup d'un échantillon à l'autre.

Nous citerons, par exemple, le cas des bentonites. Ces matières couvrent de leur nom toute une gamme de terres américaines dont la composition chimique varie à l'infini, suivant leur origine et les traite-

ments qu'elles ont subis. Voici des exemples de compositions de matières appelées bentonites : ⁽¹⁾

	N° 1	N° 2	N° 3
SiO ₂	49,54	45,52	67,2
Al ₂ O ₃	15,08	27,52	16,6
Fe ₂ O ₃	3,44	2,80	0,7
TiO ₂	0,40	—	—
CaO	1,08	0,52	0,9
MgO	7,84	3,00	1,9
Alcalis	—	—	2,1
Perte au feu.....	22,96	19,60	8,55

Nous croyons que le mot « bentonite » couvre plutôt la façon de préparer la matière que la matière elle-même. D'après le Dr Luftschtz, certaines, en effet, proviennent des Montmorillonites, d'autres de kaolinites très fines mélangées à des silicates de magnésie colloïdaux, d'autres encore des halloysites très pures dont les échantillons américains sont un exemple remarquable. Sans entrer maintenant dans le détail de l'étude des Bentonites, nous devons signaler tout de suite qu'un échantillon de Bentonite décolorante, reçu en 1930, possédait un pouvoir décolorant relatif six fois supérieur à un autre échantillon reçu en 1932.

ESSAIS DE MESURE DU POUVOIR DECOLORANT

Les propriétés décolorantes des argiles sont attribuées à un phénomène d'adsorption. Il paraît donc logique de chercher à déterminer la valeur de ces matières par des mesures d'adsorption. La mise au point d'une méthode industrielle, c'est-à-dire rapide, fidèle, relativement précise, et surtout pas trop délicate, de mesure de l'action décolorante d'une terre rendrait d'autant plus de services que la valeur des terres décolorantes, même quand elles sont extraites d'une même carrière, ou vendues sous

(1) Dr Luftschtz, *Tonindustrie Zeitung* n° 3, 1930.

le même nom, est extrêmement variable d'un lot à un autre, ainsi que le prouvent les exemples cités plus loin.

Nous avons d'abord comparé le pouvoir décolorant relatif d'une terre vis-à-vis d'une huile minérale type (le plus intéressant au point de vue industriel) à ses propriétés adsorbantes vis-à-vis de corps ayant une composition chimique bien définie, mis en solution dans des solvants également bien définis ; mais nous n'en avons trouvé aucun tel qu'il y ait un rapport simple entre ce pouvoir décolorant relatif vis-à-vis d'une huile et l'action décolorante sur ces solutions chimiquement bien définies. La seule méthode qui donne des résultats facilement utilisables, qui permette de prévoir avec précision, d'après les essais de laboratoire, les résultats que donnera une terre quand on l'utilisera dans une opération industrielle, exige la comparaison avec une certaine huile et une certaine terre qui ne sont ni des espèces chimiques bien déterminées, ni des mélanges susceptibles d'une définition précise ; mais elle est commode, précise, relativement rapide.

Nous verrons, par des exemples, le parti que l'on peut tirer de la connaissance du pouvoir décolorant relatif, et comment cette détermination permet de suivre les opérations qui ont pour but d'augmenter l'activité décolorante d'une terre.

I. — Le pouvoir décolorant et le mouillage d'une terre

Si la partie inférieure d'un gâteau de terre décolorante baigne dans un liquide, celui-ci finit par mouiller les couches supérieures. La vitesse d'ascension du liquide dépend de différents facteurs : nature de la terre, dimensions et formes des grains et des vides, nature et viscosité du liquide, etc... Dans l'impossibilité d'étudier séparément l'action de tous ces facteurs, nous nous sommes contenté de mesurer la vitesse ascensionnelle de la façon suivante :

Dans un tube de verre de 10 $\frac{m}{m}$ de diamètre, on dispose un rouleau de toile de cuivre et, sur cette toile formant bouchon percé, on place l'argile à essayer, pulvérisée jusqu'à passer au tamis de 200, sur une hauteur de 8 à 10 $\frac{m}{m}$. On secoue légèrement le tube et l'on plonge le tube dans l'eau distillée à 20°. Sur le tube, on a mesuré et délimité à l'avance, au moyen de deux repères, une hauteur de 5 $\frac{m}{m}$ d'argile, et l'on s'arrange pour que l'eau affleure au début de l'opération à la base de cette petite colonne.

On note alors, aussi exactement que possible, le temps que met l'eau à monter de 5 $\frac{m}{m}$ dans la masse de terre.

Voici un tableau de quelques résultats ainsi trouvés :

a) Magnésite améliorée par l'acide chlorhydrique.....	10 minutes
b) Granosil	40 »
c) Clarit Standard A.....	40 »
d) Argile magnésienne du Sud-Ouest.....	45 »
e) Tonsil	50 »
f) Terre d'Ivry améliorée par SO_4H_2	75 »
g) Terre d'Ivry améliorée par HCl.....	150 »
h) Terre d'Ivry séchée et surchauffée.....	240 »

En prenant pour unité la vitesse d'ascension de l'eau dans la terre d'Ivry séchée et surchauffée (type h), la vitesse d'ascension dans les autres terres a la valeur suivante :

a =	24
b =	6
c =	6
d =	$5 \frac{1}{3}$
e =	$4 \frac{4}{5}$
f =	$3 \frac{1}{5}$
g =	$1 \frac{3}{5}$
h =	1

Les pouvoirs décolorants relatifs, définis comme précédemment (page 20), et tels qu'ils résultent d'opérations industrielles, sont les suivants :

Granosil (b).....	} 3,5
Clarit Standard A (c).....	
Tonsil (e).....	
Magnésite améliorée par HCl (a).....	} 3
Argile magn. du S.-O. (d)...	
Terre d'Ivry améliorée par HCl (g).....	2,5
Terre d'Ivry améliorée par SO_4H_2 (f).....	2,8
Terre d'Ivry séchée et surchauffée (h).....	1

Du point de vue du pouvoir décolorant relatif, les terres précédentes se classent donc dans l'ordre suivant :

b, c, e, a, d, f, g, h.

On voit que cet ordre est différent de celui obtenu en rangeant les argiles par rapport à la vitesse d'ascension de l'eau précédemment mesurée.

Il est plus curieux de constater que la vitesse de filtration paraît n'avoir que des relations très lointaines avec cette vitesse d'ascension.

Mélangeons, par exemple, 5 g. d'argile ou de terre sèche, passée au tamis 200, avec 100 g. d'une huile minérale dont la viscosité Engler à 50°C est de 3. Versons le tout sur un Büchner de 8 $\frac{1}{m}$ revêtu d'un papier filtre et, sans attendre la décantation, mais tout en maintenant très exactement la température de l'huile à 50°C, faisons le vide, de façon telle que la pression d'écoulement soit la même dans tous les cas.

Les argiles et terres indiquées ci-dessus donneront les durées de filtration suivantes :

a) Magnésite améliorée par l'acide chlorhydrique.....	50 minutes
b) Granosil	225 »
c) Clarit Standard A.....	445 »
d) Argile magnésienne du Sud-Ouest.....	525 »
e) Tonsil	285 »
f) Terre d'Ivry améliorée par l'acide sulfurique.....	260 »
g) Terre d'Ivry améliorée par l'acide chlorhydrique.....	525 »
h) Terre d'Ivry séchée et surchauffée.....	338 »

Du point de vue vitesse de filtration, nous avons donc le classement suivant :

a, b, f, e, h, c, d et g.

Résumons en un tableau tous les résultats que nous venons d'indiquer :

	Durée d'ascension	Durée de filtration	Pouvoir décolorant relatif
a) Magnésite traitée par HCl.....	10 minutes	50 minutes	3
b) Granosil	40 »	225 »	3,5
c) Clarit Standard A.....	40 »	445 »	3,5
d) Argile magnésienne (HCl).....	45 »	525 »	3
e) Tonsil A. C.....	50 »	285 »	3,5
f) Terre d'Ivry traitée SO ⁴ H ²	75 »	260 »	2,8
g) Terre d'Ivry traitée HCl.....	150 »	525 »	2,5
h) Terre d'Ivry séchée et surchauffée.	240 »	338 »	1

La conclusion est nette : entre la durée d'ascension, la durée de filtration et le pouvoir décolorant relatif, il n'existe aucune relation simple.

II. — Mesures calorifiques

L'adsorption s'accompagnant d'un dégagement de chaleur souvent notable, on peut chercher à déceler ce phénomène par des mesures calorimétriques. Dans le cas qui nous occupe, nous pourrions mesurer l'échauffement de la masse de terre décolorante quand l'huile à décolorer arrive à son contact. Mais les mesures calorifiques sont difficiles et délicates quand il s'agit de faibles élévations de température, au centre d'une masse relativement peu homogène, comme c'est le cas ici.

Notre but étant de chercher les moyens de prévoir, dans un laboratoire

d'usine, la valeur industrielle d'une matière décolorante, nous avons préféré n'utiliser que des procédés de mesure plus voisins des usages industriels et permettant une transposition facile des résultats de laboratoire dans le plan pratique. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé les méthodes d'échauffement.

III. — Adsorption d'iode

Nous avons essayé, au début, un procédé qui nous apparaissait plus pratique pour estimer la valeur adsorbante d'une terre :

On sèche l'argile à essayer dans une étuve à 105° pendant une heure. On la pulvérise finement jusqu'à ce qu'elle passe au tamis 200. Comme il s'agit d'essayer un produit tel qu'il doit être employé dans les opérations industrielles, nous avons préféré ne fixer par le tamisage qu'une limite supérieure de la grosseur des grains et ne pas imposer une limite inférieure, ce qui aurait cependant pu se faire en rejetant les grains passant à travers un tamis à mailles plus fines, et en ne gardant que le refus de cette dernière opération.

On pèse très exactement 1 g. de la terre, que l'on verse dans un flacon bouché à l'émeri, avec 10 cc. d'une solution aqueuse d'iode à 2,54 g. par litre. On complète à 500 cc. par de l'eau distillée. On agite 10 minutes énergiquement, et on laisse reposer 5 minutes. On prélève alors 100 cc. de la solution ; on y titre l'iode par l'hyposulfite de sodium.

Parallèlement, on a pratiqué un essai témoin exécuté absolument dans les mêmes conditions, mais sans ajouter à la liqueur d'iode de la terre décolorante. La différence entre les titrages sur la liqueur traitée par la terre et la liqueur non traitée par la terre représente l'iode adsorbé. Nous donnons ci-dessous un tableau indiquant d'une part les quantités d'iode adsorbé par quelques terres, et, à côté, le pouvoir décolorant relatif de celles-ci.

MATIERE DECOLORANTE	IODE ADSORBÉ PAR 1 g. DE TERRE	P. D. RELATIF
Kaolin	4 milligrammes	0
Talc	4 »	0
Ivry préparée normalement.....	13 »	1
Ivry traitée par SO ⁴ H ²	13 »	2,8
Clarit brute.....	13 »	1
Ivry brute.....	15 »	1
Ivry traitée par HCl.....	15 »	2,5
Magnésite brute.....	17 »	1
Clarit Standard A.....	39 »	3,5
Tonsil A. C.....	39 »	3,5
Magnésite traitée par HCl.....	60 »	3 — 3,2 — 3,3

Nous concluons de l'examen de ce tableau qu'il n'y a pas de rapport simple entre le pouvoir adsorbant vis-à-vis de l'iode, et le pouvoir décolorant relatif, de sorte que la mesure de l'adsorption vis-à-vis de l'iode ne permet pas de juger de la valeur d'une terre quant à son pouvoir décolorant vis-à-vis des huiles minérales.

Nous croyons que, dans l'adsorption d'iode par les argiles, certaines impuretés de ces dernières réagissent chimiquement avec l'iode, faussant ainsi tous les résultats. La terre d'Ivry, par exemple, contient du sulfure de fer à l'état de rognons pyriteux. Quand on mélange la terre d'Ivry avec la solution d'iode, le sulfure de fer est oxydé par la solution d'iode. Dans d'autres cas, la présence de magnésie, de titane, etc... entraînera aussi des erreurs d'autant plus difficiles à déceler et à éviter que les terres ne sont jamais d'une composition constante dans le même gisement.

Nous avons donc abandonné l'étude, au moyen de l'iode, du pouvoir adsorbant des terres décolorantes.

IV. — Décoloration d'huiles

L'iode ne nous donnant pas de résultats intéressants, nous avons dissous des matières colorantes dans des huiles (d'abord dans une huile végétale telle que l'huile de colza, puis dans une huile minérale médicinale pure), puis dans de l'alcool.

A) Huile de colza

Nous avons utilisé tout d'abord l'huile de colza parce qu'on la trouve dans le commerce avec des qualités et une coloration suffisamment constantes.

Dans un flacon à fond plat, pouvant être bouché à l'émeri, et constamment maintenu à une température voisine de 18°C, on pèse exactement 5 g. de la terre à essayer, séchée pendant une heure à l'étuve à 105°C, pulvérisée jusqu'à passer au tamis 200, mais non dépoudrée. On ajoute 45 g. d'huile de colza. On bouche, on agite énergiquement pendant 10 minutes, on débouche le flacon, et on le reporte à l'étuve à 60°C pendant une heure. On filtre au Büchner, et on recueille le liquide filtré. On compare alors la coloration de ce liquide, au moyen du colorimètre de Duboscq, à la coloration de l'huile d'origine. Le rapport r , défini au moyen des hauteurs de liquides nécessaires à l'équilibre des teintes mesure ce que nous appellerons le pouvoir décolorant absolu de la terre, par opposition au pouvoir relatif :

$$r = \frac{\text{hauteur après décoloration} - \text{hauteur avant décoloration}}{\text{hauteur avant décoloration,}}$$

La terre d'Ivry, utilisée après séchage et surchauffe, possède un pouvoir décolorant absolu, déterminé sur l'huile de colza, compris entre 0,5 et 1 :

$$\frac{30 - 20}{20} = 0,5$$

$$\frac{40 - 20}{20} = 1$$

Malheureusement s'il est possible de comparer dans ces conditions deux produits extrêmement différents, il devient difficile de classer des argiles dont les actions décolorantes sont très voisines : la méthode manque de sensibilité. Nous avons donc remplacé l'huile de colza par une huile minérale raffinée blanche pharmaceutique colorée artificiellement.

b) *Huile minérale colorée*

Nous avons utilisé une huile minérale pharmaceutique préparée par la Société de la Mailleraye, de composition constante, ainsi que le montre l'analyse de trois échantillons prélevés à plusieurs années d'intervalle :

	1924	1928	1932
Densité à 15° C.....	0,875	0,876	0,876
Viscosité cinématique à 20°.....	78	77	76,5
" " 50°.....	19	19	18,5
Pt d'inflammab. Luchaire.....	177° C	180° C	175° C
Congélation	30° C	30° C	26° C

Dans cette huile minérale, on dissout 5 % en poids de rouge Congo. On obtient ainsi une huile ayant une teinte rouge franc. On opère alors exactement dans les mêmes conditions que ci-dessus pour l'huile de colza. On mélange 100 g. de cette huile rouge avec 5 g. de la terre à essayer, et l'on compare au colorimètre Duboscq, après filtration, l'huile décolorée à l'huile de départ.

En préparant dans ces conditions deux échantillons avec de la terre d'Ivry séchée et cuite, on obtient les hauteurs de 6 et 1,2 %_m. Le pouvoir décolorant absolu de cette terre d'Ivry serait donc :

$$\frac{60 - 12}{12} = 4$$

Si, d'autre part, on mélange, exactement dans les mêmes conditions, 100 g. de la même huile rouge avec 5 g. de Tonsil, on s'aperçoit que la

décoloration est presque totale. Au colorimètre Duboscq, une hauteur de 160 $\frac{m}{m}$ d'huile traitée par la Tonsil équilibre l'absorption de 12 $\frac{m}{m}$ d'huile traitée comme ci-dessus par la terre d'Ivry. Autrement dit, la Tonsil aurait un pouvoir décolorant absolu près de 13 fois plus élevé que celui de la terre d'Ivry. Or, le pouvoir décolorant relatif de cette Tonsil, tel que nous l'avons défini, est égal à 3,5 fois celui de la terre d'Ivry. Il n'y a donc pas égalité entre le pouvoir décolorant relatif déterminé en utilisant une huile colorée naturellement, et le pouvoir décolorant absolu déterminé en utilisant une huile minérale colorée artificiellement par addition de rouge Congo.

c) *Alcool coloré*

Bien qu'il n'apparaisse pas que l'action adsorbante de la terre sur l'alcool coloré puisse être comparable à l'action adsorbante de la terre sur l'huile minérale en cours de raffinage, nous avons voulu étudier l'activité décolorante des terres sur des solutions de colorants dans l'alcool, faciles à reproduire identiques à elles-mêmes.

Première série d'essais

Nous partons d'une solution à 1 % de bleu de méthylène dans l'alcool à 50°. Dans 200 cc. de cette solution, nous ajoutons 10 g. de la terre à essayer, pulvérisée jusqu'à passer au tamis 200, mais non dépoudrée. Nous agitons énergiquement pendant 10 minutes et nous laissons reposer à 20°C. Le liquide est décanté, et l'on en mesure la décoloration par la comparaison des hauteurs au colorimètre Duboscq. Utilisée dans ces conditions, la terre d'Ivry, séchée et calcinée, possède un pouvoir décolorant absolu de :

$$\frac{60 - 15}{15} = 4$$

La Terrana possède un pouvoir décolorant absolu de 48. Or, industriellement la Terrana n'est que trois fois plus active que la terre d'Ivry séchée et surchauffée. Nous arrivons donc à la même conclusion que dans l'essai précédent : le pouvoir décolorant absolu déterminé au moyen d'alcool coloré n'est pas égal au pouvoir décolorant relatif, qui est, du point de vue industriel, le seul intéressant. Quand on compare deux terres, il n'y a pas proportionnalité entre les valeurs respectives de ces deux pouvoirs décolorants.

Nous avons pensé que le bleu de méthylène étant un colorant basique, il pouvait se combiner chimiquement à certains éléments des terres et, en particulier, aux traces d'acides subsistant, par suite d'un lavage insuffisant, dans les terres améliorées par traitement par des acides, telles,

par exemple, la Terrana. Nous avons donc entrepris une deuxième série d'essais avec un autre colorant (1).

Deuxième série d'essais

Nous avons, cette fois, utilisé l'Orangé 2 ou Béta-naphtolazobenzène-sulfonate de soude en solution alcoolique à 1 %. Nous avons opéré exactement comme il est dit ci-dessus, et nous avons obtenu les pouvoirs décolorants absolus suivants :

Terre d'Ivry séchée et surchauffée	0,8
Terrana	4,9

Dans cet essai, la Terrana a un pouvoir décolorant absolu 6 fois supérieur à celui de la terre d'Ivry, tandis que son pouvoir décolorant relatif, ne lui est que 3,5 fois supérieur.

La présence éventuelle dans la Terrana d'un résidu d'acide sulfurique n'a pu causer ici aucune erreur : pour nous en rendre compte, nous avons ajouté 12 g. d'acide sulfurique à 66°Be à 100 g. de Terrana. Une nouvelle série d'essais nous a donné :

	Pouvoir décolorant absolu
Terre d'Ivry.....	0,8
Terrana pure.....	5
Terrana acidifiée.....	4,9

Autrement dit, l'action de l'acide sulfurique sur le colorant ne s'est pas fait sentir.

Nous avons poursuivi sur diverses matières les essais de décoloration d'une solution alcoolique d'Orangé 2 et donnons ci-dessous le tableau les résumant :

MATIÈRE DÉCOLORANTE	HAUTEURS DE LA COLONNE ALCOOLIQUE		P. D. absolu	P. D. relatif	P. D. A. P. D. R.
	Avant traitement par la terre	Après traitement par la terre			
	Kaolin	20			
Terre d'Ivry séchée et surchauffée	30	54	0,8	1	0,8
Terre de Vaucluse.....	5	19	2,8	1,1	1,15
Terre d'Ivry améliorée.	17	67	3	2,5	1,20
Clarit Standard A.....	5	25	4	3,5	1,14
Terrana	5	29	4,8	3,5	1,45

(1) M. ALBEATA, dans la thèse déjà citée, montre la réaction d'adsorption existant entre les éléments de la terre décolorante et les bases, allant jusqu'à libérer des ions acides.

On s'aperçoit ainsi que la mesure du pouvoir décolorant absolu réalisée avec une solution alcoolique d'Orangé 2 donne des indications précieuses sur la valeur industrielle de la terre. Néanmoins, il n'y a pas encore égalité, ni même proportionnalité exacte entre le pouvoir décolorant absolu et le pouvoir décolorant relatif.

Nous avons donc, pour le moment du moins, abandonné la recherche d'une méthode de détermination du pouvoir décolorant absolu, pour ne plus nous attacher qu'à la détermination du pouvoir décolorant relatif suffisamment fidèle, et qui permette de prévoir, d'après les résultats d'essais de laboratoire, ce qui se passera au cours d'une opération industrielle.

V. — Méthode de détermination du pouvoir décolorant relatif

Nous avons constaté, dans l'utilisation industrielle de la terre d'Ivry extraite pour l'usine de la Société de la Mailleraye depuis quinze ans par les mêmes équipes de puisatiers, des résultats suffisamment constants pour que nous puissions nous servir de cette argile comme étalon de comparaison. Nous avons donc essayé de rapporter les propriétés des autres argiles et produits étudiés à cette argile bleue d'Ivry. Autrement dit, tout le reste de notre étude sera fait avec un étalon de comparaison qui est l'argile bleue d'Ivry séchée, surchauffée à la température optimale, que nous allons définir plus loin, et pulvérisée pour pouvoir passer au tamis 200, mais non dépoudrée.

Nous avons indiqué déjà combien il est difficile de trouver des produits à décolorer de qualités suffisamment constantes pour servir de types. Après beaucoup de tâtonnements, nous avons décidé de rapporter toutes les actions décolorantes au traitement d'une huile de qualité relativement constante prise en cours de fabrication au moment même où elle devrait subir la décoloration par une terre, en l'espèce l'argile d'Ivry. Cette huile est une huile russe dont voici les caractéristiques relevées en 1924-25, 1928 et 1932 :

	1924-1925	1928	1932
Densité à 15° C.....	0,885	0,885	0,886
Viscosité cinématique en centistokes, à 20° C.....	192	198	188
à 50° C.....	37,2	37,5	37
Pt d'inflamm. Luchaire.....	198° C	196° C	195° C
Point de congélation.....	— 13° C	— 13° C	— 13° C

On sait que l'action décolorante d'une terre est fonction, toutes choses égales d'ailleurs, de la température à laquelle elle a été portée au

cours de sa préparation ⁽¹⁾, et, dans certains cas, de la température à laquelle elle se trouve au moment de son mélange avec l'huile.

La température optima de surchauffe est celle qui permet d'atteindre, en opérant comme il va être indiqué, la coloration 2 W.O.M.A. en consommant le poids minimum de terre.

L'essai d'une matière nouvelle consiste d'abord à déterminer sa température optima (qui varie entre 100 et 400°C, suivant les échantillons). Ensuite, on compare par la même méthode le nouvel échantillon à la terre d'Ivry.

Voici le mode opératoire : dans deux récipients aussi exactement semblables que possible, on verse 500 g. de l'huile minérale-type définie ci-dessus. Dans le premier, on ajoute 20 g. de la terre d'Ivry séchée, broyée, portée à sa température optima (250°), et pulvérisée jusqu'à passer au tamis 200. Dans l'autre, on ajoute 20 g. de l'échantillon à essayer, pulvérisé jusqu'à passer au tamis 200, après avoir été porté à sa température optima. On agite énergiquement pendant 20 minutes en maintenant les deux récipients à la même température de 60/65°C. On laisse reposer 10 minutes, et l'on transvase l'huile décantée dans deux nouveaux récipients identiques aux précédents, dans lesquels on recommence l'opération. On continue ainsi pour chaque huile jusqu'à ce que l'on ait atteint la coloration standard de 2 W.O.M.A.

Pour obtenir exactement ce résultat, on est généralement amené à utiliser dans la dernière opération un poids de terre inférieur à 20 g.; avec un peu d'habitude, on le détermine sans aucune difficulté avec une précision suffisante.

Soit alors respectivement p et P les poids de terre d'Ivry et de terre à essayer nécessaires et suffisants pour obtenir la coloration de 2 W.O.M.A. Le pouvoir décolorant relatif de la terre essayée est, par définition, égal au rapport $\frac{p}{P}$. Ceci précise donc la définition du pouvoir décolorant relatif dont il fut souvent question jusqu'ici.

Premier exemple :

Supposons que nous ayons eu besoin de 120 g. de la terre étudiée tandis que nous avons utilisé 180 g. de la terre d'Ivry pour traiter 500 g. d'huile et arriver à la coloration de 2 W.O.M.A. Cela revient à dire qu'il

a fallu, pour décolorer 100 g. d'huile, $\frac{120 \times 100}{500} = 24$ g. de la terre

étudiée, tandis qu'il fallait : $\frac{180 \times 100}{500} = 36$ g. de terre d'Ivry. Le pou-

(1) These de M. ALBEATA, déjà citée (page 14).

voir décolorant relatif de la terre étudiée est donc égal à $\frac{36}{24} = 1,5$.

Deuxième exemple :

Admettons qu'il ait fallu 240 g. de la terre étudiée pour arriver à la coloration de 2 W.O.M.A., tandis qu'il ne fallait que 180 g. de la terre d'Ivry, le pouvoir décolorant relatif de la nouvelle terre (par rapport à la terre d'Ivry) sera :

$$\frac{180}{240} = 0,75.$$

Ces résultats de laboratoire permettent de prévoir que la consommation industrielle du premier échantillon sera moindre que la consommation habituelle en terre d'Ivry, tandis que l'on consommera davantage de la seconde. Nous avons constaté, par des essais industriels de grande envergure, réalisés sur des huiles assez voisines de notre huile-type, qu'il en est bien ainsi, comme le montre le tableau suivant :

	P. D. relatif (laboratoire)	Consommation de terre pour le traitement industriel	Valeur du rapport Consomm. T. Ivry Consom. T. étudiée
Terre d'Ivry surchauffée.....	1 (par définit.)	315 kg. par T.	1 (par définit.)
Terre d'Ivry améliorée.....	2,5	137	2,5
Terrana	3,5	91	3,45
Tonsil A. C.....	3,5	68,7	3,55
Clarit Standard A.....	3,5	68,7	3,55
Argile magnésienne du Lot acti- vée à l'H ² SO ⁴	3,0	110	2,85
		98,5	3,2

On voit que les nombres de la troisième colonne sont pratiquement égaux à ceux de la première.

Remarquons de plus que la consommation pratique a été, à quelques unités pour cent près, égale à celle que l'essai au laboratoire avait fait prévoir : pour la terre type, par exemple, 36 g. pour décolorer au laboratoire 100 g. d'huile type, et 31,5 g. pour décolorer, par l'opération industrielle, 100 g. d'huile médicinale ordinaire.

La connaissance du pouvoir décolorant relatif est donc, du point de vue industriel, de première importance. Cette connaissance permet, en effet, de prévoir les améliorations de prix de revient, les progrès techniques, l'augmentation de rendement et de production que l'emploi industriel d'une nouvelle matière décolorante peut procurer. Elle permet aussi de contrôler immédiatement, à peu de frais, les résultats des procédés chimiques d'amélioration des terres décolorantes sans attendre les essais industriels toujours longs et coûteux.

Or, l'augmentation du pouvoir décolorant d'une terre permet une grosse économie, abstraction faite des valeurs d'achats des deux matières, sur la perte d'huile par entraînement, une augmentation de la production des appareils, la diminution de la main-d'œuvre, etc... C'est la détermination de ces pouvoirs décolorants relatifs au laboratoire qui nous a permis d'étudier le phénomène de la décoloration, et les variations de son intensité en fonction de certains facteurs : nature de la terre, nature de l'huile, température de surchauffe, traitements chimiques de la terre avant son emploi, etc...

Nous avons pris la précaution de choisir comme huile type une huile déjà raffinée à l'acide sulfurique, bien séparée des boues vitrioliques, et soigneusement neutralisée : c'est, en effet, à ce stade que se trouvent généralement les huiles au moment où, en usine, elles vont être traitées par les terres décolorantes. Il arrive pourtant que l'on ait à décolorer au moyen de terre des huiles qui n'ont pas été raffinées à l'acide sulfurique ; les quelques expériences que nous avons faites à ce sujet montrent que la considération du pouvoir décolorant relatif, tel qu'il est déterminé en employant notre huile type, garde toute sa valeur : que l'on considère une huile avant ou après raffinage acide, le rapport des poids de différentes terres à utiliser pour obtenir la même décoloration reste sensiblement constant, à condition, naturellement, que la couleur dont on part soit identique dans tous les cas.

De plus, l'activité relative de différentes terres reste sensiblement la même, quelle que soit l'intensité de la couleur au moment où commencent les opérations, pourvu que l'on parte d'huiles assez fortement colorées.

Il apparaît cependant que la décoloration est de plus en plus difficile, au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'huile tout à fait incolore (Water White) ; l'action des terres activées est de moins en moins différente de celle des terres non activées.

Voici, par exemple, un tableau résumant des essais comparatifs effectués au laboratoire et en usine, entre la terre d'Ivry (dite aussi « Terre Mailleraye »), la terre magnésienne du Lot activée, et la Clarit Standard :

AU LABORATOIRE TRAITEMENT DE 100 g. D'HUILE					EN USINE TRAITEMENT DE 5.000 Kg.				
	Mailleraye	Lot	Clarit	Couleur W.O.M.A.		Mailleraye	Lot	Clarit	Couleur W.O.M.A.
A	36 g.	12 g.	10 g.	de 13 à 2	F	—	414 kg	414 kg	de 13 à 4
B	34	11	9	de 13 à 2	G	—	500	414	de 13 à 4
C	38	12	9	de 13 à 2	H	400 kg.	—	300	de 7 à 2
D	6,25	—	4,5	de 5 à 2	I	1900	750	660	de 13 à 2
E	6	—	4,5	de 5 à 2	J	450	—	300	de 5 à 2

En résumant ce tableau, nous pouvons conclure que deux terres, telles que la terre Mailleraye et la Clarit, dont la seconde est 3,5 fois plus active que la première quand il s'agit de décolorations allant par exemple de la couleur 13 W.O.M.A. à la couleur 2 W.O.M.A. deviennent sensiblement équivalentes pour le traitement d'huiles très peu colorées.

Ce fait qui, à priori, n'attirerait pas l'attention, est cependant très important dans l'étude des prix de revient de la décoloration ; les terres non activées coûtant beaucoup moins cher que les terres activées, on a avantage à commencer industriellement les décolorations au moyen de terres activées, et à les achever au moyen d'une bonne terre non activée, mais coûtant relativement bon marché.

Signalons enfin que, dans quelques cas exceptionnels, l'efficacité relative de terres utilisées pour des opérations industrielles a été notablement différente de ce que faisait prévoir la détermination de leur pouvoir décolorant relatif au moyen de l'huile type ; mais, nous le répétons, ces cas ne se sont présentés que très rarement et sont dûs, vraisemblablement, à l'altération de l'huile au cours du traitement acide par échauffement, oxydation, polymérisation ou redissolution des résines ⁽¹⁾.

VI. — Pouvoir décolorant relatif et composition chimique

Nous avons cherché s'il existe des relations nettes et simples entre le pouvoir décolorant relatif et la constitution chimique d'une terre.

Le laboratoire de l'usine de la Mailleraye a exécuté pour nous de nombreuses analyses sur les terres que nous avons essayées, en suivant les indications du Manuel de Chimie Analytique de TREADWELL et Marcel BOLL ⁽²⁾. On trouvera ci-après un tableau qui les résume, et indique les pouvoirs décolorants obtenus au laboratoire. La seule conclusion que nous puissions en tirer est qu'en général les argiles qui contiennent du silicate de magnésie s'améliorent plus facilement que les autres par des traitements chimiques. L'accroissement du pouvoir décolorant relatif est souvent accompagné d'une variation de la composition chimique (diminution de la teneur en alumine, en sels de chaux, en sels alcalins, augmentation de la teneur en silice, etc...) mais l'état physique d'une terre est d'une telle importance pour son pouvoir décolorant qu'on ne saurait attribuer les variations de ce dernier au seul changement de la composition chimique, les traitements activants agissant peut-être aussi,

(1) Les conclusions précédentes ne s'appliquent pas au procédé de décoloration des huiles par contact à haute température, utilisé dans les raffineries modernes.

(2) TREADWELL et Marcel BOLL. — Analyse quantitative, pages 446-461. Dunod (1919).

voire même exclusivement, en modifiant l'état physique de certains constituants, de la silice en particulier.

QUALITÉS	SiO ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	MgO	CaO	Alcali	Perte au feu et non dosé	P.D.R.	Observations
Ivry surchauffée vers 250°.	45.2	32.7	3.4	0.5	0.4		8.6	1	
Ivry améliorée par SO ⁴ H ² .	67.4	7.6	9.6					2.5	
Terrana brute.....	61.9	24.5	6.9		1.95			1	
Tonsil brute.....	60.5	23.74	6	2.8	1.5			1	
Tonsil améliorée par HCl.	61.75	22.15	0.5	traces	traces			3.5	
Clarit brute.....	57.45	24.75	2.8	0.8	1.3			1	
Clarit améliorée par HCl...	59.05	22.6	0.4	traces	traces			3.5	
Argile magnésienne naturelle	51.95	19.08	11.17	2.95	0.9	4.61	9.3	1.1	
Floridine surchauffée.....	56.55	11.57	3.32	5.29	3.06		17.95	2	
Argile de Normandie.....	74.6	8.27	2.4	0.2	6.6		7	0	Sable argileux
Argile de la région parisienne	40.8	25.1		traces	14.7		22	1	Argile calcaire
Argile blanche du Centre...	61.25	21.30	5.95	0.15	1.10	1.40	8.15	1	
Argile blanche du Centre, améliorée par SO ⁴ H ²	81.40	10.65	0.95	traces	traces	0.75	6	3.2	

CHAPITRE III

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE QUELQUES TERRES

I. — CONSIDÉRATIONS MINÉRALOGIQUES

En minéralogie, les argiles sont définies comme des matériaux silico-alumineux, comprenant de l'eau de cristallisation ou de constitution, mais d'où les bases alcalines ou alcalino-terreuses des roches d'origine sont exclues. Ces bases, quand elles se trouvent encore dans les argiles, sont considérées comme des impuretés au même titre que le quartz à l'état de sable qu'on y rencontre habituellement.

M. DE LAPPARENT classe les argiles décolorantes couramment utilisées pour le traitement industriel des huiles minérales en deux grandes catégories :

- a) Le type mica ;
- b) Le type chlorite.

a) Type « Mica »

Les micas constituent le type du minéral phylliteux. Ce sont des silicates d'alumine hydratés contenant toujours des silicates alcalins ou alcalino-terreux, et quelquefois des sels de magnésie, de fer, etc... Alcalins, ce sont les micas tendres ; alcalino-terreux, les micas durs.

On les distingue en phlogopite, muscovite, biotite, le second contenant de la magnésie et le dernier n'en tenant pas.

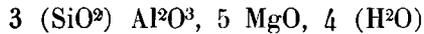
M. DE LAPPARENT est d'avis que la molécule du silicate d'alumine formant l'élément principal du mica peut être considérée comme un mince feuillet divisé lui-même en feuillets plus minces sur lesquels les atomes sont répartis. L'un de ces feuillets élémentaires serait composé d'éléments octaédriques alumineux ou magnésiens, suivant les cas, placés de telle

façon que tous les sommets sont dans deux plans parallèles, les octaèdres étant couchés sur une face.

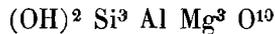
A ce type appartiennent la pyrophyllite, et la Montmorillonite, qui est la base des argiles les plus intéressantes d'Allemagne et des Etats-Unis.

b) Type « Chlorite »

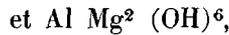
Les chlorites sont des silicates magnésiens, de formule :



qu'on peut décomposer en :



formule du mica muscovite sans alcalis,

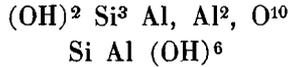


radical de formule générale $\text{R} (\text{OH})^6$.

De la formule de ces chlorites, on peut passer à la kaolinite, de formule :



ou :



en remplaçant les atomes de Mg par Al et un atome d'Al par Si.

La kaolinite contient en outre plus ou moins d'eau de cristallisation. L'halloysite, constituant de la plupart des argiles françaises et des terres américaines, est de la kaolinite avec un certain nombre de molécules d'eau.

M. DE LAPPARENT a séparé complètement de ces deux classes les argiles du Maroc qu'il désigne sous le nom de « magnésites » et qui sont, en réalité, des argiles contenant du silicate de magnésie (talc finement divisé), de l'opale et des impuretés.

II. — TERRE « MAILLERAYE »

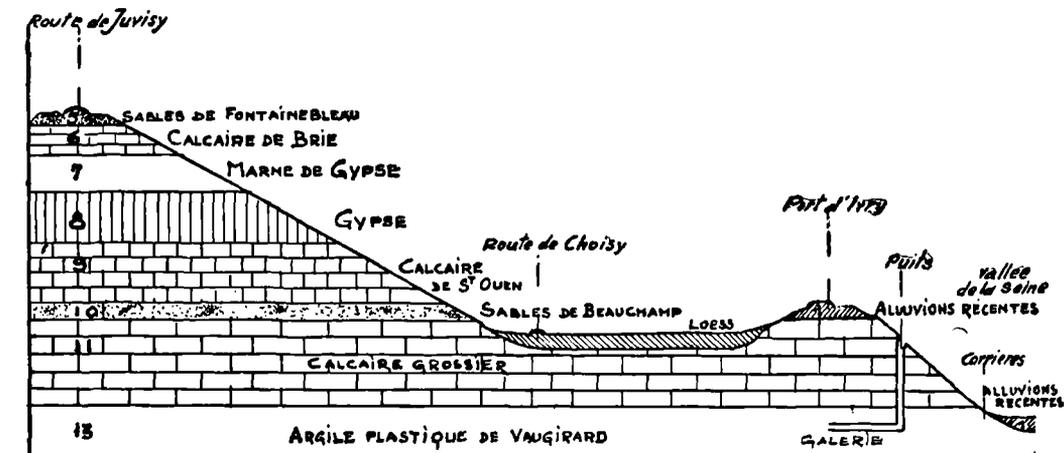
Gisement : La terre utilisée normalement par l'usine de la Société de la Mailleraye, depuis de nombreuses années, est extraite de carrières creusées dans la colline du fort d'Ivry, à l'aide de puits et de souterrains. La coupe ci-contre se rapporte à l'une d'elles.

La terre grise est extraite au moyen de deux outils, mouillés souvent pour éviter le collage : l'incisoir et le hoyau ; puis elle est remontée sur le sol de la carrière où elle subit une première dessiccation à l'air libre. Elle est expédiée à l'usine par voie ferrée ; le transport par eau ne donne

pas de résultats satisfaisants, par suite de l'écrasement des mottes de terre sur le fond du bateau.

A l'usine, un nouveau séchage est pratiqué à l'air, sous des hangars rappelant les hangars à briques, avant d'entrer dans le circuit industriel.

Les argiles d'Ivry font partie des argiles dites de Vaugirard, ces dernières sont caractéristiques de la région de Paris où on les rencontre souvent sous le calcaire grossier. On les retrouve d'ailleurs, de plus en plus riches en sable, jusque dans la région au sud de Montereau. Cela s'explique, si l'on veut bien se rappeler que l'origine généralement attribuée aux argiles de la région parisienne et, en particulier, aux argiles plastiques, remonte aux roches du Massif Central, dont les matériaux furent apportés par les eaux de ruissellement et les rivières. Il est naturel de penser que les particules les plus légères furent entraînées le plus loin,



COUPE 1

c'est-à-dire vers le nord du Bassin de Paris, tandis que les particules les plus lourdes, donc les plus riches en sable, restèrent vers le sud.

On a établi que les argiles de Vaugirard se trouvaient également en certains endroits sous les sables de Cuise, donc sous l'Yprésien, et on en a conclu qu'elles font partie du Sparnacien, niveau supérieur du Landénien.

En certains endroits, notamment à Bougival et à Meudon, on les trouvait autrefois, séparées simplement du calcaire pisolithique du Danien, par un conglomérat ossifère.

Ces argiles se retrouvent dans la région de Montereau, dans des poches plus ou moins vastes (DE LAPPARENT, 1893), sous des calcaires dits « de Provins », séparés par une couche d'argile verdâtre du calcaire supérieur qui est le calcaire de Champigny du Ludien.

Composition chimique. — L'analyse moyenne de la terre Mailleraye est la suivante, effectuée sur terre séchée à 105°C jusqu'à poids constant :

SiO ₂	45,2
Fe ₂ O ₃	3,4
TiO ₂	0,6
Al ₂ O ₃	32,7
CaO	0,4
MgO	0,5
Non dosé (différence à 100 %)	17,2

A l'état brut, la terre contient 30 % environ d'humidité. On y trouve de la pyrite de fer en nodules ou rognons, pyrite qu'on extrait à la main aussi souvent qu'on le peut, mais qui cependant reste en quantité suffisante pour qu'à la surchauffe la terre dégage de l'anhydride sulfureux (SO₂).

Examen au microscope. — Au microscope ordinaire, on décèle, en examinant une coupe, une structure filamenteuse, ainsi que la présence de cristaux de quartz et d'autres cristaux.

Au microscope polarisant, la terre d'Ivry montre les caractéristiques de l'halloysite : c'est un feutrage paraissant posséder des membranes distinctes et apparaissant « comme les feuilles d'un jeu de cartes étalé ».

L'halloysite est saupoudrée, dans sa masse, de cristaux très petits, très réfringents et très durs qui sont des minéraux comme le rutile et l'anatase (deux formes de l'oxyde de titane). Les grains de quartz, faciles à reconnaître par suite de leurs contours irréguliers, sont relativement peu abondants.

Mode d'emploi industriel de cette terre

La terre, séchée à l'air, est facile à écraser, tandis que, brute, sa plasticité rend ce travail quasi impossible. On la réduit en lamelles qui sont séchées dans un four ; puis la terre séchée est réduite en poudre. Cette poudre se conserve assez facilement sans reprendre trop d'humidité. Elle n'est plus plastique, mais le redeviendrait par mouillage. On la cuit alors à une température moyenne pour chasser une partie de l'eau de constitution et décomposer les sulfures. Contrairement aux terres à foulon américaines à base de kaolinite, il est inutile de porter sa température, avant emploi, aux environs de 450°C.

Les mélanges de terre et d'huile se font en plusieurs opérations. On met, en général, de 5 à 2 % de terre par opération, et on filtre après chaque mélange. Le nombre d'opérations varie suivant la qualité en

préparation, la composition de l'huile dont on est parti, le mode d'acidification et de neutralisation. On aurait intérêt à augmenter la quantité de terre par opération, pour gagner du temps, mais on est limité par le volume des chambres des filtres.

Le mélange huile-terre se fait par contact dans des malaxeurs ; on maintient en général le mélange huile-terre entre 60 et 80° pendant l'opération pour conserver à l'huile une fluidité assez grande et diminuer aussi la pression de marche des filtres-presses. Au sortir des malaxeurs, le mélange est refoulé dans des presses discontinues, à plateaux et cadres, ou des filtres continus à vidange automatique.

Dans un cas comme dans l'autre, le gâteau se forme sur des tissus filtrants, en coton d'Amérique, et l'huile coule plus ou moins claire et plus ou moins pâle.

La présence dans l'huile de savons ou d'humidité a, sur la marche de cette opération, une influence considérable. Si la terre décolorante n'a pas été, antérieurement à son emploi, portée à une température suffisamment élevée pour qu'elle ne puisse plus former une masse plastique avec l'eau, au contact d'une huile humide ou contenant des savons, elle gonfle et forme sur les toiles un enduit qui gêne beaucoup la filtration ; dans ce cas, au bout de très peu de temps, la filtration exige une pression de 5 ou 6 atmosphères et il est nécessaire de nettoyer les toiles. Ce cas est celui de la terre Mailleraye, qu'il importe donc de n'utiliser qu'avec des huiles très sèches et exemptes de savons. Certaines terres, comme la Tonsil, ne présentent pas cet inconvénient, soit qu'elles aient été fortement calcinées avant leur emploi, soit qu'un traitement chimique les ait suffisamment transformées ; elles ne peuvent alors redevenir plastiques au contact de l'eau, et celle-ci ne gêne plus la filtration.

C'est pour une raison analogue que la terre Mailleraye convient mal à la décoloration des huiles non complètement débarrassées des vésicules de goudrons acides provenant du raffinage sulfurique, tandis que certaines terres allemandes activées, comme la Tonsil ou la Clarit, permettent la filtration d'huiles acides, et même la désacidification partielle de l'huile.

Après qu'on a dû arrêter l'alimentation des filtres, soit faute de matière première, soit à cause du colmatage des toiles, on pratique l'opération du « soufflage » qui consiste à envoyer dans les filtres un jet d'air sec comprimé à 5 ou 6 atmosphères, dans le but de chasser la plus grande quantité possible de l'huile retenue par les gâteaux de terre. Ensuite, on ouvre les filtres-presses, on évacue les terres usagées, et on nettoie les toiles pour les utiliser dans l'opération suivante.

Conflement

Dans la technique du raffinage des huiles, on désigne sous le nom d'ailleurs très impropre de « gonflement » la propriété qu'ont les terres décolorantes de retenir énergiquement une certaine quantité d'huile ; ce phénomène cause des pertes sensibles, car la récupération complète de l'huile ainsi adsorbée est souvent trop onéreuse pour qu'on la fasse industriellement. On se contente donc, pour diminuer les pertes, de pratiquer le « soufflage ». Après cette opération, la terre Mailleraye semble sèche au toucher. En réalité, elle contient encore 30 % environ de son poids d'huile.

Le « gonflement » s'exprime par le poids d'huile retenue par 100 g. de terre ; ce poids est évalué de la façon suivante :

On place 20 g. de terre dans 100 g. d'huile à 60°C. On agite pour avoir un mélange bien homogène. On filtre sur Büchner de 7 cm., sous vide (pression sous l'entonnoir : 6 cm. de mercure environ). On maintient le vide 10 minutes pour sécher le gâteau, après achèvement de l'écoulement de l'huile, et on pèse.

Le « gonflement » est égal à cinq fois l'augmentation du poids de la terre.

Cette méthode, purement arbitraire, trouve sa justification dans le fait que le pourcentage d'huile contenu dans la terre retirée des filtres-presses, après l'opération du « soufflage » est toujours voisin du « gonflement » ainsi déterminé.

En résumé, le sur-raffinage des huiles minérales lourdes de graissage, tel qu'il est pratiqué à l'usine de la Mailleraye, dans le but d'en obtenir des huiles de paraffine, de vaseline (water white ou non), des huiles pour transformateurs, pour turbines, pour moteurs Diésel, des huiles pour l'imprégnation des câbles, etc... s'effectue d'une façon normale au moyen de l'argile plastique d'Ivry, séchée, broyée, calcinée, employée en quantité plus ou moins importante, suivant le but poursuivi. Pour cette opération, trois facteurs relatifs à la terre sont particulièrement importants :

- 1° Le pouvoir décolorant ;
- 2° Le pouvoir filtrant ;
- 3° Le « gonflement » ou quantité d'huile retenue dans la terre.

Amélioration de la terre « Mailleraye »

Nous avons essayé d'augmenter le pouvoir décolorant de la terre « Mailleraye ». Tout d'abord en augmentant le plus possible la surface totale intérieure de contact avec l'huile, en vidant les éléments de la

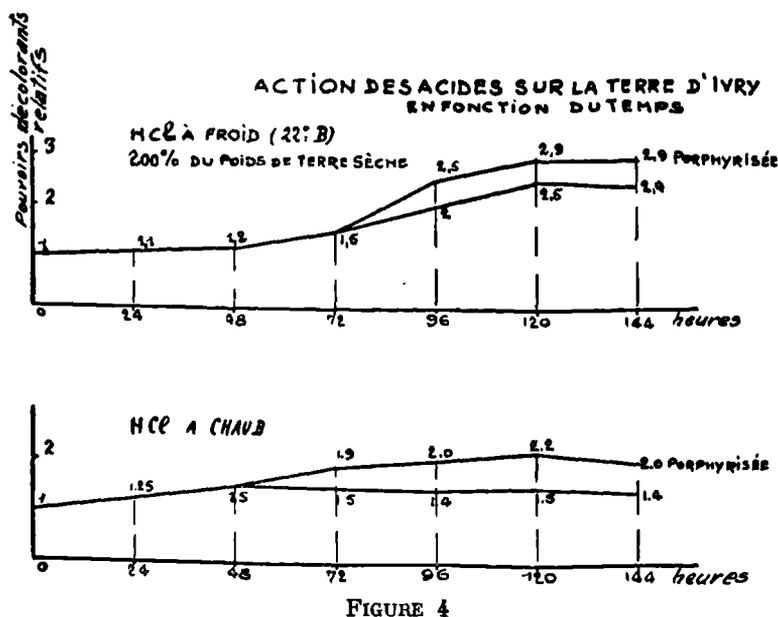
terre de toutes les matières solubles inertes qui, pensons-nous, forment une espèce de gangue au minéral actif.

a) *HCl*

Nous avons donc essayé d'extraire, à l'aide d'un lessivage méthodique par *HCl*, à des concentrations diverses et à des températures variables, les sels de chaux, de fer, de magnésie. Les premiers résultats furent négatifs, aucune amélioration appréciable ne suivant la perte réelle de poids.

Nous avons repris ces essais en maintenant la terre en digestion dans l'acide froid pendant plusieurs jours. Nous avons constaté, de cette façon, une amélioration très appréciable de l'activité décolorante de la terre.

L'acide chlorhydrique, employé chaud et laissé au contact de la



terre pendant six heures, augmente également le pouvoir décolorant, mais d'une façon moindre. (Fig. 4).

b) *Mélange sulfonitrique*

La réaction est vive et l'amélioration est notable. Nous considérons toutefois cette méthode comme inapplicable industriellement, car le prix du mélange sulfonitrique est très élevé, et il serait indispensable d'opérer dans un appareillage spécial dont l'amortissement serait presque impossible.

c) SO^4H^2

1° L'acide sulfurique faible (50-52°) et froid n'a pas donné de résultats appréciables.

2° L'acide à 66°Bé produit, à chaud, une amélioration très sensible, mais seulement à la suite d'un contact assez prolongé. Le résultat est néanmoins hors de proportion avec le prix de l'acide et l'immobilisation de matériel.

3° L'acide à 60°Bé produit le même résultat que l'acide à 66°Bé, à condition toutefois de maintenir la masse assez longtemps entre 200 et 220°. C'est dire que pour maintenir la masse acide à cette température, il faut une dépense de calories assez grande pour rendre le procédé peu intéressant du point de vue industriel.

4° Devant les résultats précédents, nous nous sommes demandé si une action plus profonde de l'acide n'était pas indiquée, et nous eûmes l'idée d'utiliser l'acide sulfurique sous pression. Les essais furent concluants et donnèrent un résultat supérieur aux précédents.

On obtient une poudre grise très fine qui, cette fois, est bien plus efficace que la terre de départ.

Il est remarquable que par le traitement à l'acide sulfurique sous pression, il y ait rétrogradation du pouvoir décolorant quand on prolonge trop la durée du contact entre la terre et l'acide, ou quand on fait ce traitement à une température trop élevée. (Fig. 5).

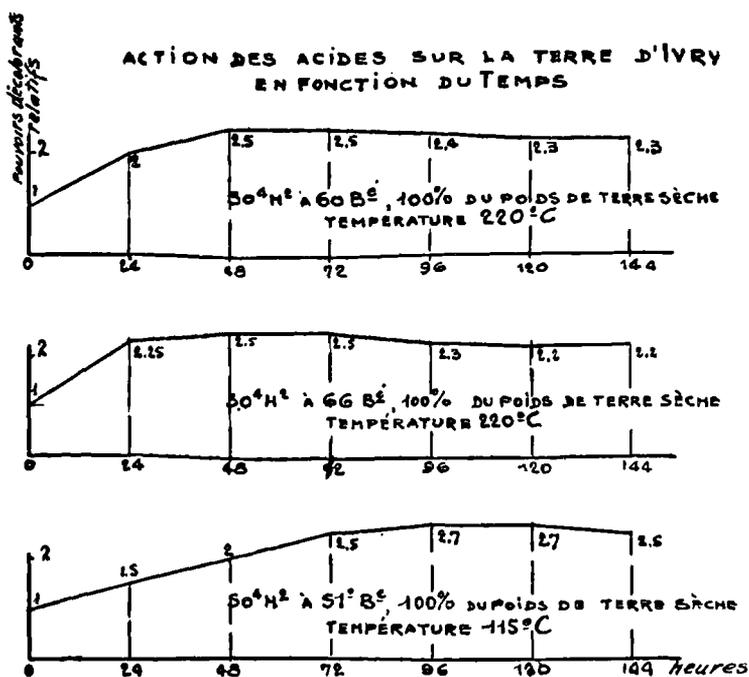


FIGURE 5

d) *Traitement après calcination*

M. LE CHATELIER indique, dans son ouvrage « La Silice et les Silicates », les résultats d'expériences faites par le D^r SOKOLOFF, concernant l'attaque des argiles calcinées par l'acide chlorhydrique. Il semblerait, d'après cela, que les argiles kaolinitiques calcinées deviennent plus facilement attaquables par les acides.

Nous avons donc pris de la terre d'Ivry, nous l'avons chauffée au rouge et attaquée par l'acide sulfurique concentré. Nous avons réussi à l'activer de cette façon jusqu'à lui donner un pouvoir décolorant de 2,3 que, jusqu'alors, nous n'avions obtenu qu'en traitant la terre par l'acide sulfurique sous pression dans l'autoclave.

Nous avons également essayé de traiter la terre d'Ivry calcinée à haute température par l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que la Montmorillonite brute, matière première de la Tonsil (traitement par l'acide chlorhydrique dilué pendant plusieurs heures à 80°). Ce traitement n'améliore aucunement la terre d'Ivry. Nous avons donc repris ces expériences par la méthode qui nous avait déjà réussi pour améliorer la terre d'Ivry crue par l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire le traitement de très longue durée et à froid. Après 72 heures de digestion, le pouvoir décolorant de la terre préalablement calcinée s'est élevé à 1,5.

e) *Traitement alcalin*

Nous avons essayé, sans résultat, le traitement par les carbonates alcalins en solution. En traitant la terre au moufle avec du carbonate de soude jusqu'à vitrification de la masse, on obtient un produit qui, pulvérisé, a perdu presque tout son pouvoir décolorant. Si l'on reprend la poudre par digestion dans l'acide chlorhydrique, le pouvoir décolorant est augmenté, par rapport à la terre primitive, mais un peu moins que par action directe de l'acide. Par contre, la vitesse de filtration est beaucoup augmentée par rapport à celle de la terre normale ou améliorée.

On voit encore par cet exemple la différence essentielle entre la simple filtration et la décoloration.

f) *Pulvérisation*

La terre normale utilisée industriellement est séchée, broyée et portée à une certaine température ; mais elle reste en poudre assez grossière ; quand on broie de nouveau cette poudre au broyeur porphyrisateur, on constate que le pouvoir décolorant s'améliore avec l'augmentation de la finesse. Cependant, ici également, il y a une limite : nous avons essayé de décolorer des huiles avec des particules extrafines enlevées par

soufflage : l'action fut presque nulle. D'autre part, si la terre d'Ivry normale est porphyrisée, son pouvoir filtrant diminue et les pores des toiles filtrantes se colmatent très rapidement.

Résumons maintenant en un tableau les caractéristiques de la terre d'Ivry, auxquelles nous nous référerons au fur et à mesure de la progression de nos recherches.

Composition chimique

Humidité à l'état de roches	30 %
Après dessiccation à 105°C :	
SiO ₂	45,2 %
Fe ₂ O ₃	3,4 %
Al ₂ O ₃	32,7 %
TiO ₂	0,6 %
CaO	0,4 %
MgO	0,5 %
Non dosé (différence à 100 %)	17,2 %

Texture micrographique

Cristalline, filamenteuse, grains de quartz.

Texture micrographique en lumière polarisée

Halloysite lamellaire avec rutile et quartz.

Pouvoir décolorant relatif

(La valeur optimum est obtenue quand la terre a été portée à 250°) P.D.R. = 1 (par définition).

Conflément : 32 %

Activation :

HCl, plusieurs jours à chaud.....	P. D. R. = 1,5
HCl, plusieurs jours à froid.....	2,5
HCl, plusieurs jours à froid, puis porphyrisée.....	2,9
Sulfonitrique, à chaud.....	2,5
SO ₄ H ² 66, à chaud.....	2,5
SO ₄ H ² 60, à chaud.....	2
SO ₄ H ² 60, sous pression.....	2,5
Vitrification par CO ₃ Na ₂	1,2
Vitrification par CO ₃ Na ₂ , suivie d'un traitement par HCl.	2
Calcination, puis SO ₄ H ² concentré.....	2,3
Calcination, puis HCl plusieurs jours à froid.....	1,5

III. — ETUDE DES ARGILES DECOLORANTES D'ORIGINE FRANÇAISE

Terre de la Vallée de l'Yvette

Nous avons eu en mains des argiles vertes de la région parisienne contenant des quantités importantes de carbonate de calcium et de sable. Ces argiles provenaient de la Vallée de l'Yvette, à 17 kilomètres environ au sud-est de Paris. Ce sont vraisemblablement des argiles sannoisiennes, trouvées sous les alluvions, déposées après destruction de l'oligocène.

Les échantillons étudiés ont donné, après séchage, broyage et dessiccation à 250°, les pouvoirs décolorants relatifs suivants :

N° 1	pouvoir décolorant relatif :	< 1
N° 2	»	< 1
N° 3	»	= 2
N° 4	»	= 1

L'analyse révèle environ :

55 % d'insoluble dans l'acide chlorhydrique,
32 % de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
et 4,4 % de CaO.

Ces argiles vertes donnent donc, au point de vue du pouvoir décolorant, des résultats sensiblement voisins de ceux de la terre d'Ivry, bien que d'un étage stratigraphique et d'une texture apparente nettement différents. Le microscope polarisant révèle cependant la présence d'halloysite.

Terre de Brie

Nous avons étudié les argiles extraites de Tavers et de Montereau. Ce sont vraisemblablement des argiles sparnassiennes. Sur les six échantillons que nous avons eus en mains, quatre ont donné un résultat voisin de celui de la terre d'Ivry.

Examen microscopique.

Grains irréguliers, de dimension variant de 2 à 30 μ , avec une quantité importante de sable.

Le microscope polarisant indique la présence d'halloysite.

Les échantillons ont leur maximum de pouvoir décolorant après chauffage à 150° C.

Echantillon	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Couleur :	Marron clair à beige	Marron à beige	Brique à beige	Rouille à beige foncé
Pouvoir décolorant relatif.....	0,5	1	1	0,9

Terres de Normandie

Nous avons étudié les argiles grises trouvées en lentilles dans le pays de Bray, au voisinage de Villers-Vermont, dans le crétacé inférieur. Nous avons eu en mains cinq échantillons, A, B, C, D, E, dont les pouvoirs décolorants et l'analyse étaient :

TERRE	P. D. R.	Insoluble dans HCl	Fe ² O ³ + Al ² O ³	CaO
A.....	1,5	88,2 %	4,9 %	2,7 %
B.....	1	87,1	5,5	2,8
C.....	1,1	80,05	12,4	0,4
D.....	0,8	79,6	12,45	0,65
E.....	0,8			

Ces argiles sont des argiles halloysitiques, dont nous avons pu activer deux qualités : A et E.

1° Par l'acide sulfurique. — La terre, séchée et broyée pour passer au tamis 200, est traitée en autoclave par l'acide sulfurique.

A a donné un pouvoir décolorant relatif de 2

E a donné un pouvoir décolorant relatif de 1

2° Par l'acide chlorhydrique. — La terre, préparée comme ci-dessus, est mise en digestion dans l'acide chlorhydrique du commerce pendant plusieurs jours.

A a donné un pouvoir décolorant de 2,5

E a donné un pouvoir décolorant de 1,5

Voir courbes d'activation (fig. 6 et 7).

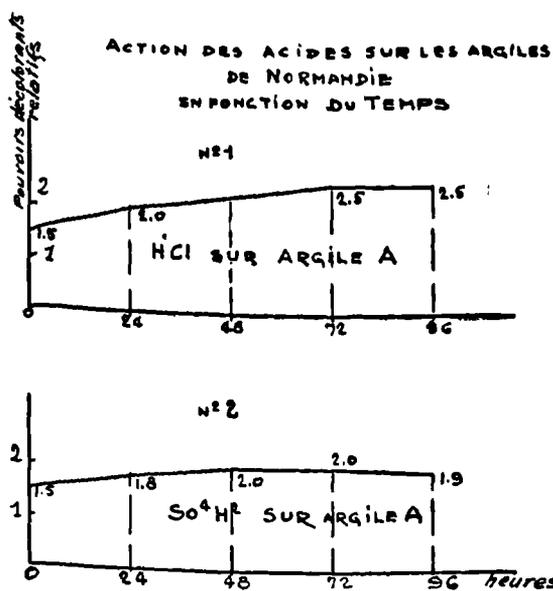


FIGURE 6

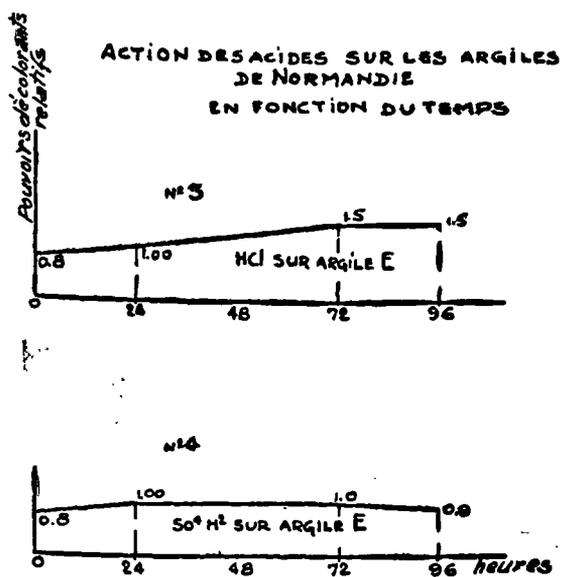


FIGURE 7

Terres du Nord

M. le Professeur PRUVOST nous a fourni des argiles de Bourlon (Cambrésis). Les résultats obtenus avec cette argile brute ont été inférieurs à ceux de l'argile d'Ivry, le pouvoir décolorant relatif étant de 0,8. L'activation par l'acide sulfurique n'a donné que 1,8.

Nous n'avons pas fait l'analyse de cette terre de Bourlon, mais vraisemblablement c'est une argile halloysitique de composition très voisine de l'argile de Vaugirard.

Terre de Picardie

Des argiles extraites de la région située au sud de Ham (Somme) ont donné des résultats voisins de ceux des argiles de Bourlon et inférieurs également aux argiles d'Ivry.

Terres des Charentes

Nous avons commencé l'étude d'argiles halloysitiques des Charentes ; ces argiles font partie des argiles dites sidérolithiques rencontrées en amas au milieu des sables de même formation, plus ou moins mélangées aux sables du Périgord.

On les trouve sur les bords du plateau central, recouvrant les terrains éruptifs et cristallophillins, sur les terrasses jurassiques et dans d'autres endroits.

Leur formation date de l'oligocène inférieur ; elle est donc plus récente que les argiles d'Ivry.

Voici, d'après M. de LAPPARENT, l'analyse d'une de ces argiles :

SiO ₂	46,6
Al ₂ O ₃	38,48
Fe ₂ O ₃	0,57
CaO	0,23
MgO	0,17
H ₂ O	13,95

Sa texture cristalline, étudiée au microscope polarisant, est très voisine de celle de l'argile d'Ivry. Elle contient de la poussière de minéraux réfringents, denses et durs comme TiO₂, saupoudrant l'halloysite. Vraisemblablement, leurs conditions de formation géologique sont identiques. L'étude de la terre dont l'analyse est donnée ci-dessus a amené les résultats suivants :

	P. D. R.
Terre brute, après broyage, pulvérisation et déshydratation à 250° C.....	1,1
Après activation à l'acide chlorhydrique à chaud.....	1,1
» » » sulfurique à chaud.....	2
» » par mélange sulfonitrique.....	< 1
» traitement par le carbonate de soude en solution aqueuse, puis acidification par l'acide chlorhydrique.....	1

Terres du Sud-Ouest

Des échantillons nous sont parvenus d'autres régions du Sud-Ouest, sans origine bien déterminée, mais que la texture micrographique et l'analyse nous font rapprocher des argiles de la Dordogne :

a) Une terre rosée, paraissant être un mélange de sable et de Fe_2O_3 , a un pouvoir décolorant inférieur à 1 ; mais, traitée par l'acide sulfurique à chaud, elle a un pouvoir décolorant de 1,2.

b) Une terre rosée très riche en carbonate de chaux ne donne rien d'intéressant avant ou après activation.

c) Une terre grise, très riche en carbonate de chaux, n'a également rien donné.

Terres du Lot

Nous avons essayé une argile du Lot, dont l'origine géologique doit remonter à la décomposition des micas noirs voisins, mais qui présente une couleur jaune, et dont la composition est la suivante :

SiO_2	51,95
Al_2O_3	19,08
CaO	0,9
MgO	2,95
Fe_2O_3	11,17
TiO_2	0,8
KOH	4,34
NaOH	0,27
Perte au feu.....	8,5
Non dosé.....	0,04

Cette terre, à l'état naturel, possède le même pouvoir décolorant que la terre d'Ivry. Par traitement par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique à chaud, son pouvoir décolorant relatif augmente et elle devient alors presque comparable aux terres allemandes activées.

Nous donnons ci-dessous les résultats détaillés des essais d'activation de l'argile du Lot, consistant en une attaque plus ou moins prolongée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique à des températures et des concentrations diverses. Ces essais furent faits au laboratoire sur quelques centaines de grammes, ou en usine sur plusieurs centaines de kilogs.

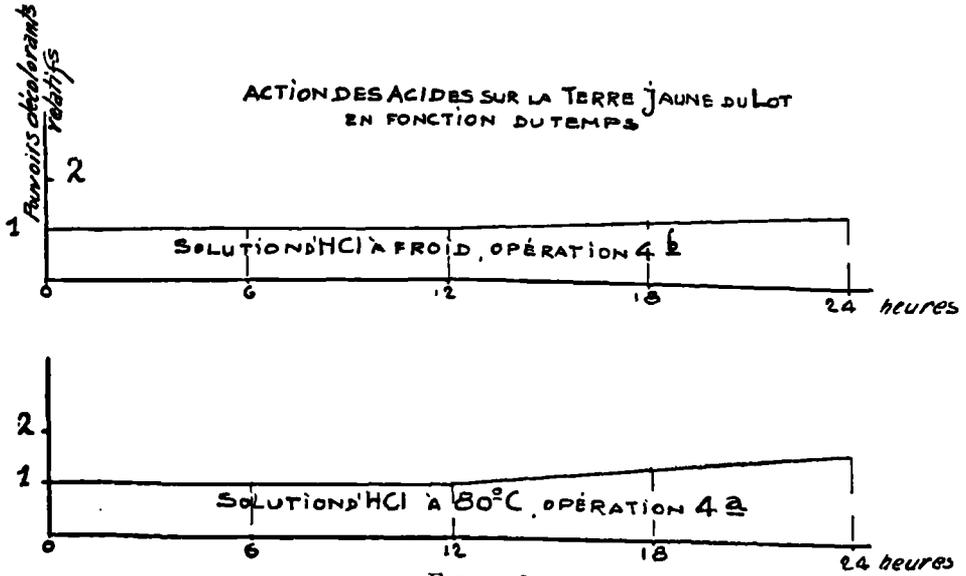


FIGURE 8

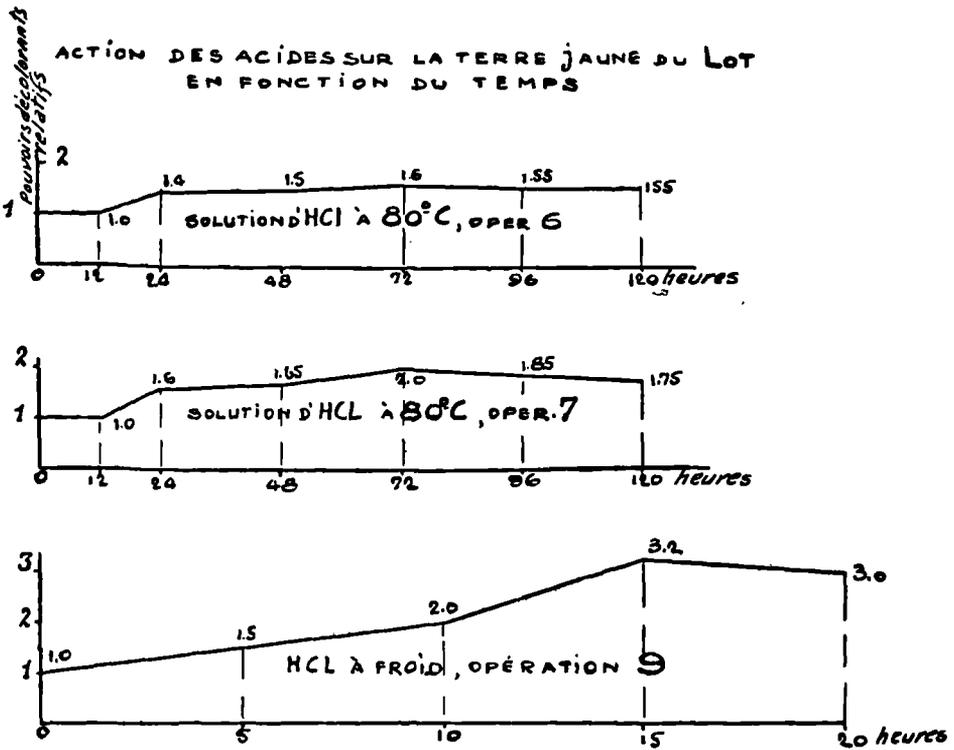


FIGURE 9

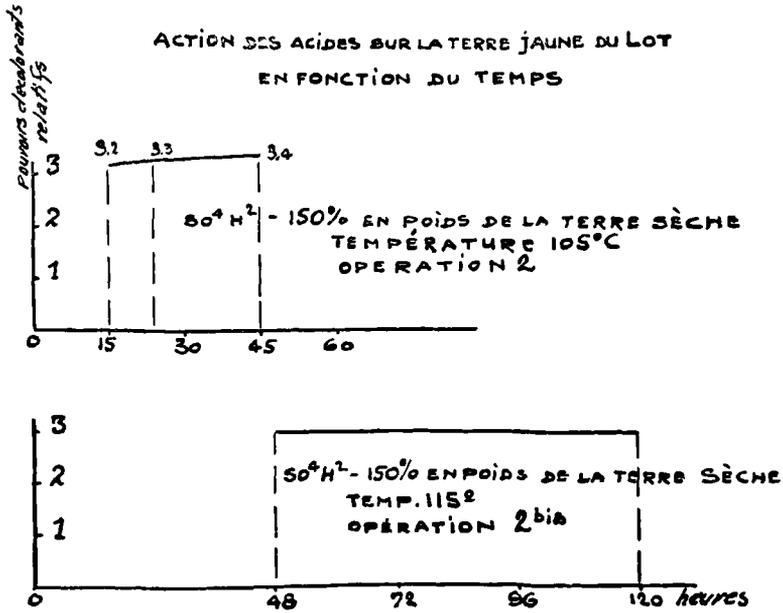


FIGURE 10

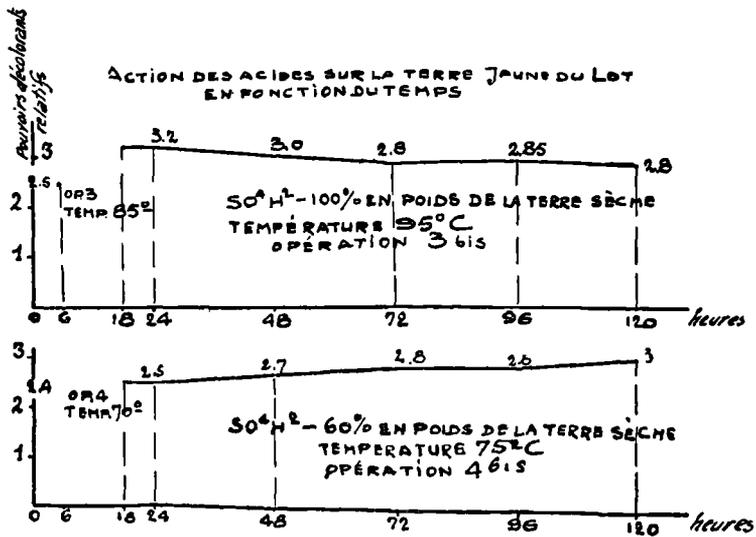


FIGURE 11

1° Essais au laboratoire avec l'acide chlorhydrique

N° de l'opération	N° de la figure corres. pondante	ACIDE UTILISÉ		CONTACT ENTRE L'ACIDE ET LA TERRE		P. D. R.					
		Volume (en % ₃) pour 100 g de terre	Nature et concentration	Température	Durée (heures)						
3 b	8	218	HCl 2,6 N	80°	6	2,0					
4 a		La liqueur d'attaque est obtenue en ajoutant, pour 100 g. de terre à traiter, 40 % ₃ d'acide chlorhydrique 11,4 N à 250 % ₃ du filtrat provenant de l'opération 3 b.				6	1,0				
						12	1,0				
						18	1,4				
4 b						24	1,7				
						à froid	6	1,0			
							12	1,0			
16							1,2				
6						9	240	HCl 2 N	On mélange à 80° puis on laisse refroidir	24	1,4
										48	1,50
	72									1,60	
	96	1,55									
	120	1,55									
7	9	240	HCl 1,48 N additionné de quelques gouttes d'SO ₄ H ₂	On mélange à 80° puis on laisse refroidir	12	1,0					
					24	1,6					
					48	1,6					
					72	2,0					
					96	1,85					
120	1,75										
8		500	HCl 2 N additionné de quelques gouttes d'SO ₄ H ₂	On mélange à 90° puis on laisse refroidir	24	1,8					
					48	2,0					
9	9	125	HCl 11,4	à froid	5	1,5					
					10	2,0					
					15	3,2					
					20	3,0					

2° Essais industriels avec l'acide chlorhydrique

N° I. — On malaxe 400 kg. de terre broyée finement avec 700 l. d'eau, jusqu'à obtention d'une pâte homogène ; on porte la masse à 80°C ; on ajoute alors 280 kg. d'acide chlorhydrique à 22°Bé. Ceci correspond à 234 cm³ d'HCl 2,88 N pour 100 g. de terre.

On malaxe pendant 6 heures, en maintenant la température à 80°. On lave, on filtre au filtre-pressé, et on sèche la bouillie qu'on écrase et passe ensuite au broyeur porphyrisateur.

P. D. R. détermine au laboratoire : 2 à 2,1.

N° II. — Opération analogue, mais le malaxage après addition d'acide se fait à froid et dure 24 heures.

P. D. R. détermine au laboratoire : 1,8 à 2.

N° III. — Opération analogue, mais le malaxage après addition d'acide se fait à froid pendant 6 heures, et est suivi d'un repos de 60 heures.

P. D. R. détermine au laboratoire : 1,8 à 2.

3° Essais au laboratoire avec l'acide sulfurique

N° de l'opération	N° de la figure correspondante	ACIDE UTILISÉ		CONTACT ENTRE L'ACIDE ET LA TERRE		P.D.R.	Observation
		Volume (en %3) pour 100g de terre	Nature et concentration	Température	Durée (heures)		
1		125	SO ⁴ H ² 8 N	80°	12	2,8	
5		125	SO ⁴ H ² 22,4 N	107°	6	2,9 à 3,0	L'aspect de la terre est complètement changé : elle est devenue gris clair et très facile à écraser.
2	10	125	SO ⁴ H ² 24,5 N	105°	15	3,2	
					24	3,3	
					48	3,4	
2 bis	10	125	SO ⁴ H ² 24,5 N	115°	48	3,0	
					72	3,0	
					96	3,0	
					120	3,0	
3		135	SO ⁴ H ² 15 N	85°	6	2,5	Le tout prend en masse
3 bis	11	135	SO ⁴ H ² 15 N	95°	16	3,2	
					24	3,2	
					48	3,0	
					72	2,8	
					96	2,85	
120	2,8						
4		150	SO ⁴ H ² 8,2 N	70°	6	2,4	
4 bis	11	150	SO ⁴ H ² 8,2 N	70 à 80°	16	2,5	
					24	2,5	
					48	2,7	
					72	2,8	
					96	2,8	
120	3,0						
6		100 g. HCL 22° Bé + 50 g. SO ⁴ H ² 98 %		67°	6	2,5	
7		140	SO ⁴ H ² 15 N	Sur terre déjà traitée par HCL (opération N° 8). On maintient à 100° pendant toute la durée du contact.		6	3,0

4° Essais Industriels à l'acide sulfurique

- N° I. — 1.000 kg. de terre + 2.000 kg. SO^4H^2 à 33°B⁶.
Malaxage à 105°C. Contact : 24 heures.
P. D. R. d'un prélèvement fait en surface après 12 heures : > 3.
P. D. R. d'un échantillon moyen après 24 heures : 3,0.
- N° II. — 1.000 kg. de terre + 2.000 kg. SO^4H^2 à 25°B⁶.
Malaxage à 115°C. Contact : 48 heures.
P. D. R. : 3,0.
- N° III. — 1.000 kg. de terre + 2.000 kg. SO^4H^2 à 25°B⁶.
Malaxage à 85°C. Contact : 120 heures.
P. D. R. d'un échantillon prélevé en surface après 96 heures : 3,0.
P. D. R. d'un échantillon moyen après 120 heures : 2,2.
- N° IV. — 1.000 kg. de terre + 2.130 kg. SO^4H^2 à 30°B⁶.
Malaxage à 128°C. Contact : 24 heures.
P. D. R. moyen industriel : 2,8.
- N° V. — 1.000 kg. de terre + 2.500 kg. SO^4H^2 à 30°B⁶.
Malaxage à 90°C. Contact : 24 heures.
P. D. R. moyen industriel : 2,9.
- N° VI. — 1.000 kg. de terre + 2.500 kg. SO^4H^2 à 36°B⁶.
Malaxage à 110°C. Contact : 24 heures.
P. D. R. moyen déterminé au laboratoire : 3,0.
P. D. R. moyen industriel : 3,0.

De l'étude que nous venons d'exposer, relativement au traitement des argiles magnésiennes du Lot, on peut conclure que :

1° L'acide sulfurique a plus d'action que l'acide chlorhydrique. Ce fait est probablement dû à ce qu'il attaque beaucoup plus facilement les silicates en mettant la silice en liberté.

2° Il est nécessaire que la température, au moment de l'attaque, soit assez élevée :

- 80°C au moins avec HCl concentré ;
- 110°C avec SO^4H^2 à 35°B⁶ ;
- 125°C avec SO^4H^2 à 27°B⁶.

3° La durée de contact, conduisant à une même activation, varie dans le sens inverse de la température et de la concentration de l'acide.

Néanmoins, comme pour l'argile de Vaugirard, il y a une légère rétrogradation, après un certain temps de contact.

Argile marneuse du Centre

Nous avons étudié une argile blanche donnant au toucher l'impression d'une marne et dont la composition chimique est la suivante :

SiO ₂	61,25 %
TiO ₂	0,35
Al ₂ O ₃	21,90
Fe ₂ O ₃	5,95
MgO	0,15
CaO	1,10
Alcalis	1,40
Perte au feu et non dosé.....	8,40

Cette composition la rapproche très sensiblement de la terre allemande Clarit brute. Son pouvoir décolorant relatif, à l'état naturel, est inférieur à celui de la terre d'Ivry.

Le traitement par l'acide sulfurique donne de bons résultats : le pouvoir décolorant relatif s'élève à 3,2 dans les meilleures conditions.

La composition chimique, après activation, est la suivante :

SiO ₂	81,40 %
TiO ₂	0,20
Al ₂ O ₃	10,65
Fe ₂ O ₃	0,95
MgO	Traces
CaO	Traces
Alcalis	0,75
Perte au feu et non dosé.....	6,05

On remarquera l'élévation considérable du rapport :

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

après activation. Ce rapport, qui est de 2,25 avant activation, passe à 7,7.

Les résultats des essais de cette argile marneuse confirment en tous points ceux de la terre jaune du Lot, exposés plus haut.

Terres de la Nièvre

Nous avons étudié divers échantillons provenant de la Nièvre :

1° Terre noire provenant de Saint-Amand.

A l'état brut, le pouvoir décolorant relatif de cette terre est de 0,8.

L'acide chlorhydrique à froid ne donne aucune amélioration.

Le traitement à l'acide chlorhydrique chaud fait monter le pouvoir décolorant relatif à 1.

Le traitement à l'acide sulfurique chaud fait monter le pouvoir décolorant à 1,2.

2° *Terre grise provenant de Saint-Amand.*

Le pouvoir décolorant relatif est de 1.

Le traitement à l'acide chlorhydrique à froid ne l'améliore pas.

Le traitement à l'acide chlorhydrique à chaud ne l'améliore pas.

Le traitement à l'acide sulfurique à chaud augmente le pouvoir décolorant relatif jusqu'à 1,5.

3° *Echantillon d'origine inconnue.*

A l'état naturel, pouvoir décolorant relatif égal à 1,1.

L'acide chlorhydrique froid n'a aucune action.

L'acide chlorhydrique agissant à chaud augmente légèrement le pouvoir décolorant relatif.

L'acide sulfurique agissant à chaud le diminue légèrement.

Nous avons fondé beaucoup d'espoir sur le traitement des terres de la Nièvre, parce que nous avons trouvé dans VOGT et LAVEZARD (ouvrage déjà cité), l'analyse de la terre des Gâtines, extraite près de Saint-Amand-en-Puisaye (Nièvre) que nous donnons ci-dessous :

SiO ₂ total.....	64,17 %
Al ₂ O ₃ total.....	20,56
Fe ₂ O ₃	1,01
TiO ₂	0,82
CaO	0,23
MgO	Néant
K ₂ O	1,82
Na ₂ O	0,38
Eau et mat. organiques.....	6,44
Eau d'hydratation.....	4,42

D'après VOGT et LAVEZARD, cette terre des Gâtines contient 20 % de mica blanc muscovite, et nous espérons que le mica muscovite aurait été facilement attaqué par les acides, permettant de donner naissance dans la masse à une silice décolorante. Il n'en a rien été.

Nous en avons conclu que le mica blanc muscovite, après broyage, se comporte comme la kaolinite et s'active difficilement.

Terres de Vaucluse

1° Terre d'Apt.

D'Apt nous sont parvenus des échantillons d'argile qui ont donné aux essais de décoloration des résultats intéressants. Les compositions chimiques indiquées par les expéditeurs, mais que nous n'avons pu contrôler, vu le poids réduit des échantillons, sont les suivantes :

	Echantillon N° 1 Terre verte	Echantillon N° 2 Terre grise
SiO ₂	40,85	36,6
Al ₂ O ₃	24,89	13,04
Fe ₂ O ₃	5,16	4,51
CaO	5,95	17,15
MgO	2,98	1,67
Perte au feu.....	18,35	24,29
Non dosé.....	1,62	2,74

Après séchage, broyage et dessiccation à 250°C, la terre naturelle n° 1 a un pouvoir décolorant relatif de 1,1. Dans les mêmes conditions, la terre n° 2 n'a pas de pouvoir décolorant appréciable.

Le traitement par l'acide chlorhydrique à chaud maintenu en contact pendant 6 heures avec la terre n° 1 augmente son pouvoir décolorant relatif jusqu'à 2,8. Dans les mêmes conditions, le pouvoir décolorant relatif de la terre n° 2 arrive à 1,3.

Le traitement par l'acide sulfurique chaud donne à l'échantillon n° 1 un pouvoir décolorant relatif de 1,7 et, à l'échantillon n° 2, un pouvoir décolorant relatif de 0,8.

Le traitement de la terre n° 1 par le carbonate de soude en solution, suivi d'un lavage à l'acide chlorhydrique, augmente son pouvoir décolorant relatif jusqu'à 2,8.

La terre n° 1 présente la même texture halloysitique que la terre d'Ivry, mais elle contient de la magnésie et des quantités plus fortes de fer et de chaux. La présence de ces sels explique son attaque plus facile par l'acide chlorhydrique et, d'autre part, le faible rendement en matière activée qui ne dépasse pas 60 %. Il y aurait libération de silice décolorante par l'attaque du silicate de magnésie, de silicate de chaux et de fer, dissolution de sels et, par conséquent, concentration de la matière décolorante.

2° Terre de Carpentras.

Nous avons reçu de la région de Carpentras six échantillons de terres constituées par de la calcite et des grains de silice noyés dans une masse

d'halloysite. Leur aspect les rapproche des terres d'Apt. Elles ne conviennent pas pour la décoloration, n'ayant naturellement qu'un pouvoir décolorant relatif faible, et s'activant difficilement par les différents traitements que nous avons essayés, ainsi qu'en fait foi le tableau ci-dessous :

	P. D. R.						
	Ivry	Ech. N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6
Séchée, broyée, sur-chauffée	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Traitée par SO ₄ H ₂ conc. à 150° C.....		< 1	< 1	< 1	< 1	1	1
HCl		< 1	< 1	< 1	< 1	1,1	1,2
		Poudre fine jaune		Poudre jaune très fine		Poudre verdât. très fine	

Cependant, la terre de Carpentras a une grande qualité au point de vue aide à la filtration : si l'on filtre sur un gâteau de terre de Carpentras de 2 cm. d'épaisseur, une huile à cylindre trouble, pendant qu'en même temps on filtre la même huile sur un gâteau de Kieselguhr de 1 cm. d'épaisseur, on constate que le résultat est le même : l'huile passe claire. Les durées de filtration de 2 litres d'huile sont les suivantes :

Echantillons de Carpentras en couche de 2 $\frac{1}{m}$.	Durée de la filtration	Volume filtré à la minute	Couleur de l'huile filtrée
N° 1	16 minutes	125 cc.	Claire
N° 2	16 "	125 cc.	"
N° 3	16 "	125 cc.	"
N° 4	16 "	125 cc.	"
N° 5	18 "	112 cc.	"
N° 6	18 "	112 cc.	"
Kieselguhr en couche de 1 $\frac{1}{m}$	12 minutes	166 cc.	Claire

Terre de Bollène

Une terre de Bollène a, à l'état naturel, un pouvoir décolorant relatif, après chauffage à 150°C, de 1,2. L'acide chlorhydrique chaud augmente son pouvoir décolorant relatif jusqu'à 1,5. Par suite de la forte teneur en carbonate de chaux, le rendement en terre activée, dans ce cas, n'est que de 60 %.

L'acide sulfurique chaud augmente le pouvoir décolorant relatif de la terre de Bollène jusqu'à environ 3, avec un rendement en terre activée, de 70 à 75 %.

Argile d'Antogny

Nous avons eu, entre les mains, une terre blanc-grisâtre des Carrières d'Antogny, près de Tours, rappelant les calcaires friables. A l'état naturel, traitée par chauffage à 150°C, elle possède un pouvoir décolorant relatif inférieur à 1.

L'acide chlorhydrique froid ou chaud n'agit pas.

L'acide sulfurique chaud augmente le pouvoir décolorant relatif jusqu'à 2.

Kaolins

Nous avons essayé de nombreux échantillons de kaolins. Nous n'en avons trouvé aucun qui possède naturellement un pouvoir décolorant quelconque. Nous avons porté le kaolin aux températures maxima auxquelles les kaolinites américaines doivent être amenées avant de servir de matière décolorante (400 à 450°C). Nous avons obtenu un résultat encourageant ; nous avons donc poussé plus loin et nous indiquons ci-dessous les pouvoirs décolorants relatifs obtenus sur des échantillons de kaolin brut, broyé et pulvérisé au tamis 200 :

Température de chauffage	Pouvoir décolorant relatif
100°	0
250°	0,5
400°	0,8
Environ 700°	1,1

Le pouvoir décolorant relatif des kaolins varie donc de la même façon que celui de toutes les argiles kaoliniques, en fonction de la température de préchauffage.

Talc

Nous avons essayé de traiter de la stéatite brute, mais nous n'avons pas pu l'activer : ni le talc brut, pulvérisé et calciné, ni le talc traité par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ne permet de décolorer les huiles.

Le silicate de magnésie qui constitue le talc est peu attaqué par les acides.

Terres d'Algérie et du Maroc. — Magnésite

Nous avons étudié des terres marocaines dites « savon des Arabes », « pierre à savon », etc... M. DE LAPPARENT les a classées dans la catégorie « magnésite », et les a définies comme du talc contenant vraisemblablement de la silice libre à l'état d'opale.

Cette magnésite séchée vers 100/110°C pendant deux heures, reprend ensuite avec avidité l'eau au contact de laquelle on la met : un cube de 1 cm. de côté augmente en quelques instants de plusieurs fois son volume, puis la matière se délite et se divise au point de donner une pseudo-solution colloïdale.

Ses qualités rapprochent la magnésite de la bentonite, mais elle n'en possède pas les qualités émulsifiantes caractéristiques. Toutefois, nous croyons qu'il serait possible, par un traitement approprié, d'obtenir, en partant des magnésites marocaines et algériennes, des produits équivalents à la bentonite.

Ces traitements sortent du cadre de notre étude, c'est pourquoi nous n'insistons pas.

Les magnésites du Maroc et d'Algérie ne possèdent, à l'état naturel, aucun pouvoir décolorant appréciable. Elles sont toutefois très faciles à activer par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique. Les silicates de magnésie qu'elles contiennent sont très attaquables et la libération de la silice opale est presque immédiate :

L'acide chlorhydrique commercial, chaud, au contact pendant six heures, leur donne un pouvoir décolorant relatif de 3,3, voisin de celui des terres allemandes activées ordinaires.

L'acide sulfurique chaud donne un résultat inférieur : le pouvoir décolorant relatif obtenu est aux environs de 2.

IV. — TERRES NATURELLES AMÉRICAINES

1° Nous avons eu l'occasion d'examiner des argiles américaines, en particulier une terre provenant de l'*Attapulcus Clay Cy*.

C'est une argile gris blanchâtre, douce au toucher, à texture halloysitique, possédant, après broyage, pulvérisation au tamis de 200 et chauffage à 350°C, un pouvoir décolorant de 2.

Cette terre s'active dans des conditions à peu près identiques à la terre d'Ivry. Par traitement prolongé à l'acide chlorhydrique, on obtient

comme pour celle d'Ivry, un pouvoir décolorant de 2,5, qui augmente par un tamisage plus fin.

L'acide sulfurique à chaud porte le pouvoir décolorant à 2,3, de même que le traitement alcalin suivi de l'action de l'acide chlorhydrique.

Les alcalis détruisent totalement le pouvoir décolorant de cette terre, ce qui confirme sa ressemblance avec la terre d'Ivry.

Il est toutefois remarquable que cette terre *très pure* qui, à l'état naturel, a un pouvoir décolorant double de celui de la terre d'Ivry naturelle, ne soit pas supérieure, après activation, à la terre d'Ivry activée.

Nous avons eu l'occasion d'examiner les pouvoirs décolorants de l'Attapulgus Clay, en fonction de la finesse du grain, et nous avons constaté — ce qui, nous le verrons, se confirme d'ailleurs pour d'autres terres — que plus la finesse est grande, plus le pouvoir décolorant est élevé, du moins dans une certaine mesure.

Pour les grains passant au tamis de :

15 à 30,	le pouvoir décolorant est supérieur à	1
30 à 60,	» » »	égal à 1
60 à 90,	» » »	» à 1,25
supérieur à 100,	» » »	» à 2

Avec cette terre passant au tamis américain de 100, la filtration est difficile. Nous avons eu les mêmes résultats sur la terre d'Ivry, tandis que nous ne constatons pas cette difficulté avec les terres allemandes activées, broyées aussi finement. Elles ne colmatent pas les filtres, vraisemblablement par suite de la présence de grains de silice, qui aident à la filtration.

2° La **Neutral de Filtrol** est également une terre naturelle qui se présente sous forme d'une poudre blanche très fine, en grains microscopiques, de formes variées et irrégulières. C'est un silicate d'alumine contenant environ 7 % de silicate de magnésie. A l'état naturel, après un chauffage normal, le pouvoir décolorant est de 2,5. Nous l'avons activée par l'acide chlorhydrique ; son pouvoir décolorant est alors de 2,8 environ, tandis que l'acide sulfurique n'a donné aucune augmentation appréciable.

3° La **Coenite de la Coen Cy** est également une terre naturelle se présentant en petits morceaux blancs et jaunâtres. La poudre, après concassage, présente des formes extrêmement variées ; c'est un silicate de magnésie contenant du fer. Pulvérisée et chauffée normalement, elle ne nous a donné qu'un pouvoir décolorant de 1,25. L'activation par l'acide chlorhydrique dans les conditions habituelles n'a donné que 1,5 ; l'acide sulfurique à chaud ne donne rien.

Ces résultats sont étonnants et auraient demandé confirmation malheureusement, les échantillons sont épuisés.

4° Bentonite. — La Bentonite est, par définition, un silicate d'alumine contenant du silicate de magnésium ou de la magnésie. Elle est, en général, facile à décomposer par les acides, donnant ainsi naissance à une silice finement divisée et probablement à l'état colloïdal de silice opale. Certains échantillons paraissent même contenir l'opale à l'état naturel.

M. le P^r PRUVOST a rapporté des Etats-Unis des échantillons de bentonite brute apparaissant sous forme d'une masse blanche amorphe, trouvée sous des épaisseurs de 20 à 30 cm., entre des bancs de calcaire, dans des régions volcaniques.

Les géologues américains ont tendance actuellement à faire remonter la Bentonite à des dépôts de cendres volcaniques ⁽¹⁾.

Nous avons étudié plusieurs échantillons de Bentonite dont le premier, de couleur blanc-jaunâtre, avait une réaction légèrement alcaline ; on y trouvait des traces de chlorure et de sulfate. Son pouvoir décolorant était voisin de 4, ce qui la différencie totalement des silices naturelles qui n'ont aucun pouvoir décolorant.

Cette bentonite, au contact de l'eau, se gélifie instantanément ; nous avons constaté que ce gel de silice ou plutôt cette silice colloïdale se forme chaque fois qu'on obtient une amélioration du pouvoir décolorant d'une matière terreuse par les traitements chimiques qu'on lui fait subir.

Nous avons reçu depuis un autre échantillon de même provenance qui nous a donné des résultats très différents :

Au contact de l'eau, cette nouvelle matière se gélifie encore, mais

(1) Des renseignements très intéressants sur les gisements américains sont donnés dans les ouvrages suivants :

COOKE WYTHE, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 140, p. 138, 1926.

SMITH, E. A. and JOHNSON, L. C., U. S. Geol. Surv. Bull. 43, pp. 95-116, 1887.

VEATCH, O., « Kaolins of the Dry Branch Region, Georgia ». *Econ. Geol.* Vol. 3, pp. 109-117, 1933. Second Report on the Clay Deposits of Georgia, Georgia Geol. Surv. Bull. 18, pp. 97-103, 1909.

NEWMANN, Fred R., « Origin of Cretaceous White Clays of South Carolina », *Econ. Geol.* vol. 22., 4, pp. 374-387, 1927.

WOOLNOUGH, W. G., « Origin of White Clays and Bauxite and Chemical Criteria of Peneplanation », *Econ. Geol.*, vol. 23, 8, pp. 887-894, 1929.

SMITH, RICHARD, W. « Sedimentary Kaolins of the Coastal Plain of Georgia », *Geol. Surv. of Georgia Bull.* 44, 1929.

RIES, HEINRICH, Preliminary Report on the Clays of Alabama, *Geol. Surv. of Alabama Bull.* 6, p. 81 et seq. 1900.

« Beauxite Deposits of the Southern States », *Econ. Geol.* vol. 22, pp. 615-620, 1927.

Econ. Geol. Vol. 18, pp. 410-412, June-July, 1923.

(Cités par Georges I. ADAMS, dans un article paru dans *Economic Geology*, N° 6, Septembre-October 1936.)

son pouvoir décolorant n'est plus que de 0,66. Les publications américaines ou allemandes à ce sujet indiquent que la marque « Bentonite » s'applique à des matières de provenance très diverses traitées différemment, probablement suivant l'emploi envisagé. Il n'est pas déraisonnable de supposer que l'échantillon le plus récent que nous avons examiné est un échantillon de bentonite brute, argile silico-magnésienne de la région de Fort-Benton, tandis que la première représentait la même argile ou une similaire activée par les acides ou par un traitement alcalin. Les auteurs indiquent que la bentonite naturelle a une réaction légèrement alcaline, et que les bases de ces argiles sont facilement permutable.

Le dernier échantillon de Bentonite que nous avons étudié avait comme pH :

8,67	pour une concentration de	1 %
9,03	»	2 %
9,27	»	3 %
9 à 10	»	4, 5 et 10 %

Un traitement à l'acide chlorhydrique n'a fait monter le pouvoir décolorant que de 0,66 à 1. Nous pensons que le traitement appliqué pour obtenir la Bentonite activée est probablement la fusion alcaline avec traitement ultérieur par l'acide chlorhydrique, permettant d'obtenir dans la masse de l'opale ou un gel de silice, puis déshydratation dans certaines conditions de chauffage et de pression qui permettent de donner une porosité extrêmement grande et des qualités d'adsorption considérables.

V. — TERRES ANGLAISES

Nous avons eu peu d'échantillons de terres anglaises à examiner, mais ces terres sont extrêmement connues, puisqu'elles constituent les matières employées à la décoloration depuis longtemps.

Nous avons examiné une matière provenant de l'**Anglo Continental Fullers Earth Cy** : terre blanche ayant une réaction acide, contenant des traces de chlorures et de sulfates, a probablement subi un traitement d'activation. Le pouvoir décolorant de cette matière est de 2,7.

Un autre échantillon de la **High Activated Bleaching Earth** donnant les mêmes réactions nous a conduit à un pouvoir décolorant de 3,3.

VI. — TERRES ALLEMANDES (*)

Les terres allemandes ont été étudiées d'une façon tout à fait particulière par ECKARDT (1) et KAUSCH (2). Nous indiquerons les résultats que nous-même avons obtenus.

Tonsil et Clarit

Les terres allemandes sont actuellement celles qui donnent les résultats les plus intéressants par leurs qualités décolorantes et la régularité de leur constitution. Nous avons déjà cité la Terrana, la Tonsil et la Clarit, que nous estimons les plus importantes. Elles dérivent toutes, ou presque toutes, de la Montmorillonite qui, nous l'avons vu, est un silicate d'alumine de même composition que la pyrophyllite avec un certain nombre de molécules d'eau, la pyrophyllite elle-même dérivant des micas biotites ou muscovites. Les terres allemandes contiennent donc une quantité appréciable de silicate de magnésie qui semble constituer l'agent activable de ces terres, car, par un traitement chimique convenable, il peut donner de la silice colloïdale.

Dans la Tonsil brute, terre de Bavière extraite dans la région de l'Isar, et travaillée dans les usines de Mosburg, en Haute-Bavière, la Montmorillonite forme le constituant principal, se présentant en fins cristaux agglomérés, tandis que les halloysites, ainsi que nous l'avons vu,

(*) Au sujet de l'étude des terres allemandes et des terres décolorantes en général, voir les traités suivants, dont la liste est extraite de l'ouvrage d'ECKARDT et WIRZMULLER :

KISSLING : Muspratt Ergänzungsband
ENGLER et ALBRECHT : Dissertation Karlsruhe 1907.
Zeitschrift f. angew. Chemie : 1900, p. 1.201.
" " 1914, II, p. 187.
" " 1918, II, p. 78 et 192.
Théod. G. RICHERT : J. Ind. Eng. Chem. 9 ; 599-600
" Seifensiederzeitung 44 ; 776/77.
GRAMPE : Seifenfabrikant, 734/35.
PARSONS : Fuller's earth.
TWISSELMANN : Seifensiederzeitung 51 ; 361/53.
Chem. Zentralblatt : 1912, II, 795.
" 1918, I, 1.583/84.
" 1922, III, 484.
" 1922, IV, 1.054.
" 1922, IV, 873.
" 1922, IV, 1.195.
" 1922, IV, 892.
" 1921, IV, 369.
" 1921, IV, 518.
" 1920, II, 2.
" 1920, II, 527.

ECKARDT : Der Olmarkt, 7. Jahrgang 1925 ; N° 5, N° 10.

DECKERT : Der Olmarkt, 7. Jahrgang 1925 ; N° 3., N° 9

KERN : Der Olmarkt, 7. Jahrgang 1925 ; N° 8.

(1) ECKARDT et WIRZMULLER — Die Bleicherde. déjà cité.

(2) Traité de KAUSCH, sur les terres décolorantes.

se présentent en lamelles juxtaposées, analogues à un jeu de cartes étalé. Dans la masse de Montmorillonite, on aperçoit des grains de quartz, des lamelles de mica et des cristaux de kaolinite. Le fait le plus remarquable est l'absence totale de cristaux de rutile TiO_2 .

Les matières premières des terres dites « Clarit » et « Montana » sont équivalentes, la « Clarit » est peut-être plus riche en Montmorillonite et sa masse apparaît comme chagrinée, d'une façon plus nette que dans la Tonsil brute.

Il est particulièrement remarquable que les pouvoirs décolorants de la Tonsil brute, de la Clarit brute, ainsi que des silicates de magnésie en général, sont presque nuls, et que le traitement par la chaleur n'augmente pas sensiblement leur activité. Par contre, les acides minéraux ont, sur ces différentes terres, une action énergique.

La Tonsil brute, traitée par l'acide chlorhydrique chaud à $22^\circ B^6$, donne régulièrement un pouvoir décolorant de 3,5, comparable absolument à celui de la Tonsil A. C. L'acide sulfurique est presque sans action sur elle.

La Clarit brute, traitée par l'acide sulfurique concentré et chaud, donne également un pouvoir décolorant de 3,5, équivalent à celui de la Tonsil. Par contre, dans les mêmes conditions d'opération, l'acide chlorhydrique agit peu sur la Clarit brute.

Il nous a été, jusqu'à présent, impossible de savoir pourquoi ces réactions sont si différentes, les compositions chimiques des Tonsil brutes et de la Clarit brute sont relativement voisines, ainsi que le montrent les deux analyses suivantes que nous en avons faites :

	Tonsil brute	Clarit brute
SiO_2	60,5	57,45
Al_2O_3	23,75	24,74
Fe_2O_3	6	2,8
CaO	1,5	1,3
MgO	2,8	0,8

D'autre part, l'absorption d'huile par la terre est sensiblement la même pour les deux matières, la quantité d'huile retenue dans le gâteau étant environ de 46 % dans les deux cas. Après activation seule la différence entre le pourcentage de silice est appréciable.

Ceci confirme bien que la qualité d'une terre décolorante dépend de bien d'autres facteurs que de sa composition élémentaire.

Nous aurions aimé reprendre méthodiquement les traitements, par l'acide chlorhydrique, de la Clarit brute, et, par l'acide sulfurique, de la Tonsil brute. A la suite des recherches effectuées sur l'argile magnésienne

du Lot, nous sommes persuadé, en effet, que nous aurions probablement réussi à activer la Tonsil brute par l'acide sulfurique, et la Clarit brute par l'acide chlorhydrique en employant des méthodes adéquates. Nous n'avons malheureusement pas réussi à nous procurer de nouveaux échantillons de ces terres brutes.

Outre la Tonsil, la Clarit et la Terrana, que nous avons essayées industriellement et au sujet desquelles nous avons donné, au cours de notre étude, des résultats obtenus en usine, nous avons étudié au laboratoire de nombreuses terres allemandes :

Corona, Saxonit, Simeexport, Carlonit, Terre de la Norddeusch Farbeindustrie, Franconit, Marsil, Granosil, Montana, etc...

Corona

En février 1929, nous avons essayé un échantillon de *Corona S*, terre blanc-jaunâtre passant au gris par chauffage. Au microscope, l'aspect de cette terre montre des grains anguleux, de diamètre variant de $0,2 \mu$ à 1μ ; elle est donc très fine. Il n'y a pas présence d'infusoires, ce qui montre que ce n'est pas une silice fossile.

L'aspect de cette terre est très voisin de celui de l'argile d'Ivry ; les eaux de lavage donnent une réaction négative à l'héliantine et à la phénolphtaléine, et contiennent des traces de chlorures et de sulfates.

Le pouvoir décolorant de la terre sèche est égal à 1 ; celui de la terre calcinée, à 2.

C'est probablement une argile activée à l'acide sulfurique et broyée très finement, dont le pouvoir décolorant est dû, d'une part, à l'activation, d'autre part à la finesse des éléments.

Nous avons eu l'occasion en 1930-1931 d'essayer deux échantillons de *Corona H. Z.* dont le pouvoir décolorant était de 2,5.

Ces constatations ont confirmé notre opinion relative à l'activation de cette terre.

Saxonite de Wilhem Prim.

Nous avons essayé quatre échantillons de Saxonite, A, B, C, D, dont la couleur varie du gris au blanc, montrant tous une réaction acide, avec, pour les uns, présence de sulfates et de chlorures, et, pour les autres, absence complète de ces sels.

Les pouvoirs décolorants de ces terres sont les suivants (après broyage et tamisage au tamis 200) :

a)	Après chauffage à 100°C pendant 1 heure :	2
	» » 150°C » » »	2,4
	» » 250°C » » »	2,4
b)	» » 100°C » » »	2,6
	» » 150°C » » »	3,25
	» » 250°C » » »	3,25
c)	» » 100°C » » »	2,4
	» » 150°C » » »	3
	» » 250°C » » »	3
d)	» » 100°C » » »	3
	» » 150°C » » »	3
	» » 250°C » » »	3

Ce sont des terres activées, les unes à l'acide chlorhydrique, les autres l'acide sulfurique, de qualité inférieure à la Tonsil A. C.

Simexport

En 1930, nous avons essayé deux échantillons de Simexport :

1° Premier échantillon : aspect blanc passant au gris à 250°C, montrant au microscope des grains irréguliers, à arêtes vives, de diamètre inférieur ou égal à 1 μ .

L'essai de décoloration donnait :

à 100°C, un pouvoir décolorant de 2,1
à 150°C, un pouvoir décolorant de 2,8
à 250°C, un pouvoir décolorant de 2,1

La quantité d'huile retenue par la terre est de 33,5 %.

2° Second échantillon : aspect blanc grisâtre passant au gris à 250°C, montrant au microscope des grains très irréguliers, à arêtes vives, dont le diamètre variait entre 1 μ et 6 μ

Cette terre montrait à l'essai de décoloration un pouvoir de 2,1 quelle que soit la température de préparation, et retenait 28 % d'huile.

Nous croyons que ce sont des terres activées, de composition comparable à celle d'Ivry, dont le pouvoir décolorant est augmenté par un broyage très poussé.

Carlinit

Nous avons essayé, en 1931, deux échantillons de Carlinit dont les pouvoirs décolorants étaient sensiblement les mêmes que ceux de la terre Mailleraye, mais voisins de la Tonsil AC comme terre neutralisante.

Norddeutsche Farbeindustrie

Nous avons essayé, en 1931, trois échantillons :

- 1° Une terre grise donnant un pouvoir décolorant de 2,33.
- 2° Une terre blanc grisâtre donnant un pouvoir décolorant de 3,5.
- 3° Une terre blanc grisâtre donnant un pouvoir décolorant de 3,5.

En 1932, un quatrième échantillon nous a été soumis, de couleur blanchâtre, donnant la réaction nette de l'acide chlorhydrique, et contenant environ 1 % d'une matière qui fait penser à un charbon activé. Son pouvoir décolorant est de 3,4 après chauffage à 150°C.

Frankonit

Deux échantillons nous ont été soumis : le premier, de couleur grise, a un pouvoir décolorant de 2,4. Le deuxième, de couleur blanche, un pouvoir décolorant de 3,1.

Marsil

Un échantillon de Marsil, étudié en 1931, montre un aspect blanc, de pouvoir décolorant de 2,5. M. de LAPPARENT a examiné cette terre et il pense que c'est un mélange de produits divers, argiles activées et kieselguhr.

La Marsil N° 3, nouvellement étudiée, équivaut au moins à la qualité Tonsil A.C.

Montana

Nous avons étudié la « Montana », sur échantillons de terre fraîche d'extraction, activée par l'acide sulfurique chaud, ou vendue activée.

La terre fraîche d'extraction donne un pouvoir décolorant de 1,25.

Le pouvoir décolorant de la terre activée par nos soins à l'acide sulfurique est de 3,7.

Les terres achetées tout activées donnent un pouvoir décolorant de 3.

La « Montana » brute est une terre blanche, excessivement fine, qui

donne une gelée avec les acides forts. C'est vraisemblablement, comme la matière première de la « Tonsil », une Montmorillonite.

Granosil

Un échantillon de Granosil a été étudié par nous en 1931. C'était une terre blanche, dont le pouvoir décolorant est 2,8.

Un autre échantillon vient d'être étudié ; il contient des grains réguliers mais gros, paraissant préparés spécialement pour la filtration par percolation. Tel que, son pouvoir décolorant est faible. Après broyage et tamisage, (tamis 200) son pouvoir décolorant est de 3,5.

Terrana

Trois échantillons de Terrana nous ont été soumis en mai 1930. Ils sont absolument comparables d'aspect à la Tonsil ; leur pouvoir décolorant est d'ailleurs identique.

Le quatrième échantillon, soumis en 1931, paraissait moins bon que les premiers, du point de vue décoloration.

VII. — SILICE

Il est courant d'attribuer à la mise en liberté de silice sous une forme spéciale l'augmentation du pouvoir décolorant d'une terre, au moyen de traitements divers, physiques ou chimiques.

Nous avons cherché à nous rendre compte, dans le courant de notre étude, de la réalité de cette production, et nous croyons l'avoir mise en évidence.

Nous avons essayé, à plusieurs reprises, le pouvoir décolorant des Kieselguhrs ; mais tous les kieselguhrs que nous avons expérimentés, qu'ils soient bruts d'extraction, broyés plus ou moins finement ou préparés chimiquement par les vendeurs, ont donné des résultats nuls au point de vue décoloration.

Nous considérons donc les silices naturelles comme des matières aidant à la filtration, mais dont le pouvoir décolorant est négligeable.

Par contre, nous avons réussi à produire, par fusion alcaline de sable de Fontainebleau et traitement à l'acide chlorhydrique, un gel de silice dont le pouvoir décolorant relatif s'élève à 3.

Nous avons cherché pourquoi, ne pouvant obtenir aucune décoloration

par les silices naturelles, nous décolorions au moyen d'un gel de silice préparé. Or, nous avons noté que :

1) La bentonite, dont un échantillon nous a donné le pouvoir décolorant de 4 (cependant jamais retrouvé depuis), est définie : roche argileuse blanche, riche en opale.

2) La magnésite (terre du Maroc) est, selon M. de LAPPARENT, un talc dans la masse duquel se trouve disséminée de l'opale. Un traitement acide libère cette opale de sa gangue de talc, et en même temps, le pouvoir décolorant relatif passe d'une valeur très petite à 3,3.

3) M. de LAPPARENT attribue à la présence originelle d'opale la facilité d'activation de l'argile magnésienne qui, nous l'avons vu, arrive, par traitement aux acides, à acquérir à un pouvoir décolorant supérieur à 3,2. Cette argile est, d'après M. de LAPPARENT, à base d'halloysite et ne devrait pas s'activer plus que la terre d'Ivry.

Nous nous sommes donc demandé si toutes les activations chimiques n'aboutissaient pas au même résultat : faire naître de l'opale dans la masse de terre argileuse, ou « décaper » celle qui s'y trouve déjà, par destruction de silicates dans des conditions telles qu'ils donnent naissance à de la silice à l'état d'opale, ou simple dissolution de sels étrangers.

On lit dans l'ouvrage de M. LE CHATELIER, « La Silice et les Silicates », page 230 :

« En enfermant dans un tube scellé un magma de silice gélatineuse et de carbonate de soude cristallisé et le chauffant à 100° pendant quelques jours, on observe les phénomènes suivants :
« la masse de silice se contracte et se durcit, en formant une petite baguette cylindrique dont les dimensions linéaires peuvent être le tiers de celles de la capacité vide du tube, primitivement rempli. Mais il n'a pas été possible de reconnaître, dans cette masse durcie, d'indice certain de cristallisation. La solution limpide restée dans le tube maintenue à 100° se prend en gelée et devient opaque par le refroidissement. Le silicate de soude formé à 100° est évidemment décomposé par l'acide carbonique au refroidissement. Le déplacement de la silice par l'acide carbonique dégageant, en effet, de la chaleur, devient de plus en plus complet à mesure que la température s'abaisse ».

Nous avons refait cette expérience en chauffant six jours, dans une étuve à 105°C, un tube scellé contenant un magma formé de poids équimoléculaires de sable de Fontainebleau et de carbonate de soude ; nous avons constaté que le résidu bien lavé possède un pouvoir décolorant appréciable, tandis que le sable de Fontainebleau dont on est parti a un pouvoir décolorant nul.

Nous avons alors entrepris un essai rationnel de plus grande envergure, de la manière suivante :

Dans un autoclave, nous chauffons pendant 144 heures un mélange équimoléculaire de sable de Fontainebleau et de carbonate de soude, le tout mouillé suffisamment pour former une pâte. Nous maintenons la pression d'une atmosphère au manomètre. Un premier prélèvement effectué après 48 heures de chauffage a donné une gelée qui, après lessivage total par l'eau distillée, (les eaux de lavage ne contenaient pas de silicate de soude), possédait un pouvoir décolorant relatif de 1,1.

Si l'on étudie au microscope polarisant la matière obtenue, on aperçoit encore des cristaux de quartz dont il semble que les bords soient rongés. La masse au milieu de laquelle ils sont disséminés est homogène et ressemble à s'y méprendre à de la magnésite activée par l'acide chlorhydrique. D'après VERNADSKY (1), elle renfermerait la silice sous forme de quartz en particules si fines qu'elles forment des micelles ; ce sont ces micelles, en suspension colloïdale, qui adsorbent les matières qui colorent les huiles minérales.

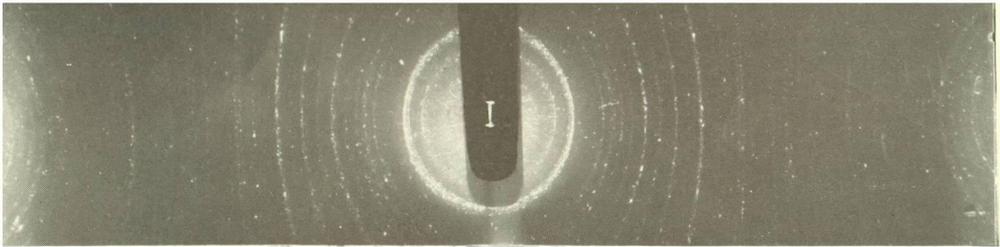
L'analyse aux rayons X par la méthode de Debye et Scherrer nous a d'ailleurs montré qu'un certain sable de Fontainebleau, dont le diagramme (I) présente de nombreuses raies, ne contenait plus, après activation, aucun élément cristallisé (II). La partie active de cette matière décolorante est bien amorphe, ou colloïdale.

Notons pourtant que l'activation de la terre d'Ivry ou de la terre du Lot mentionnées plus haut n'a pas fait disparaître tous les éléments cristallisés (III).

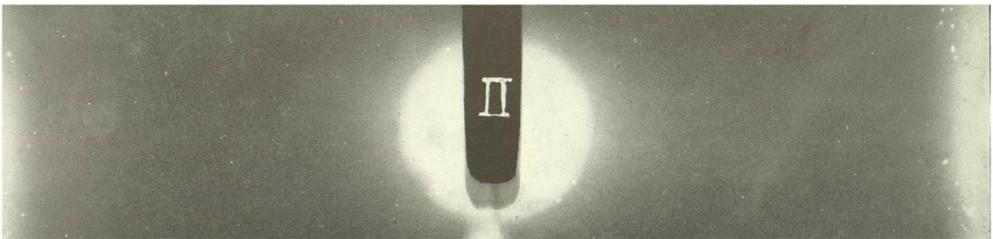
La théorie que nous venons d'exposer, qui fait jouer à l'opale un rôle prépondérant, vaut pour les terres activées et les argiles opalines. Mais elle ne paraît pas s'appliquer aussi simplement aux argiles kaolinitiques comme la terre d'Ivry, les terres de Vaucluse, des Charentes, de Normandie, les fuller's earth d'Angleterre ou de Floride. Ces terres décolorent, en effet, naturellement, même parfois très énergiquement, après simple cuisson à des températures variant de 150 à 500°, suivant leur pureté, et probablement suivant la composition des silicates.

Cependant, M. LE CHATELIER, dans l'ouvrage déjà cité, indique que les argiles kaolinitiques, chauffées à une température assez élevée, paraissent se décomposer en libérant la silice et l'alumine. Cette décomposition se fait à des températures variables, suivant l'origine des argiles, mais elle paraît passer par un maximum vers 700°. Est-ce une décomposition de ce genre qui se produit dans l'activation des argiles kaolinitiques par simple cuisson ? Nous n'avons pu aborder ce problème, malgré son grand intérêt.

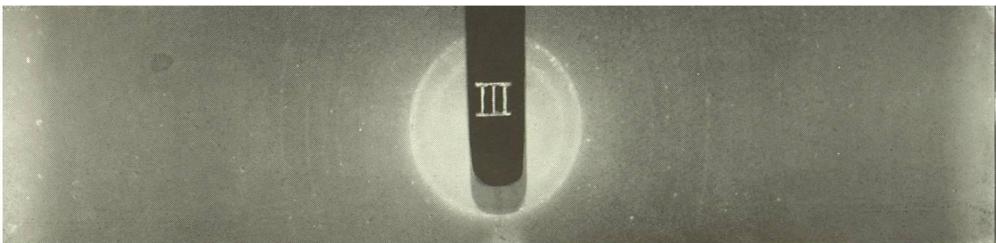
(1) Vernadsky, « La Géochimie », pages 170 et suivantes. Chez Alcan, 1924.



**Sable de Fontainebleau
brut**



**Sable de Fontainebleau
activé**



Terre d'Ivry activée

CONCLUSIONS

Résumons rapidement les quelques points éclaircis au cours de notre étude :

1° Il ne faut en rien confondre le pouvoir filtrant d'une terre ou, si l'on veut, la vitesse de filtration d'une huile à travers cette terre, avec le pouvoir décolorant.

Le pouvoir filtrant d'une terre est amélioré par la présence de silice libre mais non colloïdale — c'est pourquoi les silices fossiles brutes ou travaillées sont de magnifiques aides de filtration — tandis que le pouvoir décolorant, déjà notable pour les terres à foulon à l'état naturel, mais nul pour les silices fossiles, n'est pas lié à la présence de silice libre non colloïdale.

2° Nous avons montré que les terres n'ont pas toutes la même action décolorante sur un liquide déterminé, et que le pouvoir décolorant est spécifique, pour une terre donnée, vis-à-vis d'une matière déterminée et surtout d'un colorant déterminé.

Nous rappelons à cet égard l'intérêt de la dissolution alcoolique d'Orangé 2 qui permet une appréciation rapide et assez exacte de la valeur industrielle d'une terre. Cette solution est facile à préparer et reste toujours identique à elle-même, pourvu qu'elle soit soigneusement conservée dans un flacon jaune bien bouché.

3° Nous avons montré l'intérêt qu'il y a à caractériser les terres décolorantes par un essai effectué sur une huile type suffisamment constante, suffisamment bien définie et convenablement choisie ; notre méthode de détermination du pouvoir décolorant relatif donne de bonnes indications sur la valeur d'une terre décolorante quant à son emploi industriel ; nous l'avons utilisée pendant un temps suffisamment long pour assurer qu'elle ne conduit pas à des déceptions quand on passe dans le domaine de la pratique.

Notre méthode nous a d'ailleurs permis d'étudier un très grand nombre de produits, de toute origine, et de trouver des méthodes d'amélioration de terres brutes.

- 4° Les argiles kaolinitiques sont de bonnes matières décolorantes à l'état naturel ou après une préparation consistant simplement en un chauffage préalable ; mais ces argiles, à base d'halloysite, sont difficiles à activer ; néanmoins on y arrive :
- a) Par l'action très prolongée de l'acide chlorhydrique ou son emploi sous pression ;
 - b) Par l'action d'acide sulfurique, prolongée ou sous pression, à des températures variant suivant l'origine de la terre ;
 - c) Au moyen d'une fusion alcaline suivie d'un traitement aux acides, en vue de libérer de la silice colloïdale.
- 5° Les argiles à base Montmorillonite ou d'un silicate voisin (peut-être la Bédeillite), ainsi que les magnésites du Maroc et de l'Algérie, sont activables aisément par les acides ; certaines même sont très activables par l'acide chlorhydrique.
- 6° ECKART et WIRSMÜLLER indiquent que la quantité de matière réagissante et le titre de l'acide interviennent seuls au cours de l'activation. Nous avons démontré que d'autres facteurs sont également importants.
- 7° Tous les phénomènes d'activation présentent la même allure, c'est-à-dire que la valeur décolorante croît régulièrement soit avec la température de traitement, soit avec la proportion de réactifs, soit avec le temps, jusqu'à un maximum, pour redescendre ensuite ou tout au moins rester légèrement inférieure à ce maximum.
- 8° Nous pensons que le pouvoir décolorant des terres est dû à la présence, dans la masse, de silice amorphe, sous forme d'opale ou ayant une texture très voisine de celle de l'opale.
- 9° Grâce aux renseignements que nous avons puisés dans l'œuvre de M. LE CHATELIER, nous avons abouti, tant au point de vue matières premières que modes de traitement, à la fabrication industrielle d'une terre activée dont la valeur s'approche de celle des terres allemandes activées
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
HISTORIQUE	7
CHAPITRE PREMIER. — LES ARGILES	9
Généralités	9
Plasticité	9
Déshydratation et calcination	9
Action de l'acide nitrique	12
Adsorption	14
Notes géologiques	15
Généralités chimiques	18
Propriétés chimiques	18
Action des acides	18
A. — Kaolin	18
B. — Argiles kaolinitiques	18
Action des alcalis	19
Action des carbonates alcalins	19
CHAPITRE II. — PROPRIETES DECOLORANTES DES ARGILES	20
Détermination de la valeur industrielle d'une argile décolorante	20
Inconstance de la qualité des argiles	22
Essais de mesure du pouvoir décolorant	23
I. Le pouvoir décolorant et le mouillage d'une terre	24
II. Mesures calorifiques	25
III. Adsorption d'iode	26
IV. Décoloration d'huiles	28
a) Huile de colza	28
b) Huile minérale colorée	29
c) Alcool coloré	30
V. Méthode de détermination du pouvoir décolorant relatif	32
VI. Pouvoir décolorant relatif et composition chimique	36
CHAPITRE III. — ETUDE PARTICULIERE DE QUELQUES TERRES	38
I. Considérations minéralogiques	38
a) Type <i>Mica</i>	38
b) Type <i>Chlorite</i>	39
II. Terre « Mailleraye »	39
Gisement	39
Composition chimique	41
Examen au microscope	41
Mode d'emploi industriel	41
Gonflement	43

Terre « Mailleraye » (suite)	
Amélioration	43
a) HCl	44
b) Mélange sulfonitrique	44
c) SO ⁴ H ²	45
d) Traitement après calcination	46
e) Traitement alcalin	46
f) Pulvérisation	46
III. Etude des argiles décolorantes d'origine française	48
Terre de la vallée de l'Yvette	48
Terre de Brie	48
Terres de Normandie	49
Terres du Nord	50
Terre de Picardie	51
Terres des Charentes	51
Terres du Sud-Ouest	52
Terres du Lot	52
— traitement par HCl	53
— traitement par SO ⁴ H ²	54
Argile marneuse du Centre	58
Terres de la Nièvre	58
Terres de Vaucluse	60
Terre de Bollène	61
Argile d'Antogny	62
Kaolins	62
Talc	62
Terres d'Algérie et du Maroc. — Magnésite	62
IV. Terres naturelles américaines	63
de l'Attapulgis Clay Cy	63
Neutral de Filtrol	64
Coenite, de la Coen Cy	64
Bentonite	65
V. Terres anglaises	67
Anglo Continental Fullers Earth Cy	67
High activated bleaching earth	67
VI. Terres allemandes	68
Tonsil	68
Clarit	68
Corona	70
Saxonite de Wilhem Prim	70
Simexport	70
Carlunit	71
Norddeutsche Farbe industrie	71
Frankonit	71
Marsil	71
Montana	71
Granosil	72
Terrana	72
VII. Silice	72
CONCLUSIONS	75

SECONDE THÈSE



Propositions données par la Faculté



LES FORMES DE LA SILICE DANS LA NATURE



Vu et approuvé :

Lille, le 3 Août 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 14 Août 1934.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

A. CHATELET.

1934. — Imp. R. FLAMENT,
3, rue Brasseur,
LILLE.

○