REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOGRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Faculté des sciences et de la technologieUniversité
Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Thèse présentée pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

SPECIALITE : GENIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTAL

PAR

Ali BELHAINE

Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux

Date de soutenance : / /

Devant la commission de jury composée de :

Président:	Benaouda BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice:	Zohra BOUBERKA	Professeur	Université USTO-MB
Examinateur:	Abdelmadjid RAIS	Professeur	Université de Sidi Bel-Abbès
Directeur de thèse:	Abdelhamid GHOMARI	Professeur	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse:	Ahmed ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE: 2016/2017

Dédicaces

A la mémoire de ma mère, pour les sacrifices consentis pour mon éducation et mon bien être. A la mémoire de mon père.

Comme je le dédie à ma grand-mère et ma tante Fatiha, mes oncles et mes tantes ainsi que mes chers frères : Merouane, Abdelbaki, Ismael et Anisse et mes sœurs Amina et Karima.
A mes neveux et nièces : Amine Nael Jade, Fatiha Chahrazed, Fatima Samah, Manil et Fatima.
A Riad Sid Ahmed et tous mes amis et collègues du laboratoire STEVA.

Ainsi qu'à toute la famille.

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université de Mostaganem, du Professeur Fatiha ABDELMALEK. Je la remercie vivement de m'avoir accepté dans son laboratoire et je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur Abdelhamid GHOMARI, Professeur à l'université de Mostaganem de m'avoir encadré en m'accordant une certaine autonomie qui justifie la confiance qu'il m'a apportée. Tout cela m'a permis d'acquérir et de développer une certaine maturité scientifique dont je lui suis profondément reconnaissant.

Je tiens à remercier vivement le Professeur Ahmed ADDOU de l'université de Mostaganem, je lui exprime mon profond respect, ma gratitude de m'avoir co-encadré et l'intérêt qu'il a témoigné envers ce thème de recherche. Je lui témoigne ma profonde reconnaissance pour son soutien inconditionnel.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Benaouda BESTANI, Professeur à l'université de Mostaganem pour l'intérêt qu'il accorde à mon travail et pour avoir accepté de le juger en présidant le jury.

Que Madame Zohra BOUBERKA Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed BOUDIAF, trouvent ici l'expression de mes remerciements les meilleurs pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Abdelmadjid Rais, Professeur à l'université de Sidi-Bel-Abbès qui m'a honoré en acceptant d'examiner mon travail.

Mes sincères remerciements au Professeur Mouffok Redouane GHEZZAR de l'université de Mostaganem pour l'aide précieuse qu'il ma accordée durant la préparation de cette thèse. Sa disponibilité, ses compétences et son soutien indéfectible ont permis l'aboutissement de cette thèse.

On ne saurait oublier tous les membres de laboratoire STEVA pour leurs encouragements et leur soutien. Je remercie particulièrement M^{elle} DAMENE Fatima, technicienne du laboratoire STEVA.

Résumé
Les industries agricoles et alimentaires (ou agroalimentaires) ont pour objet la transformation, l'exploitation et le conditionnement des produits d'origine agricole en denrées alimentaires destinées à la consommation humaine et animale. Parmi ces activités, nous nous sommes intéressés au raffinage de l'huile et plus particulièrement à une de ses opérations : la décoloration. Cette phase du raffinage de l'huile brute génère un déchet qui est la terre décolorante. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail visant la valorisation d'un sous-produit de l'industrie oléicole pour une application dans le traitement des eaux.
La terre décolorante usagée (TDU) est un déchet ayant un effet négatif du point de vue impact environnemental. D'une part, il peut s'infiltrer dans le sol et contaminer les eaux souterraines, d'autre part, son stockage en plein air pourrait causer une combustion spontanée.
Nous avons étudié la valorisation de la TDU issu de la raffinerie des huiles AFIA dans la région de l'Ouest algérien. Le déchet a été d'abord brulé pour éliminer les traces d'huile (AW) et ensuite activé thermiquement (AWH) et chimiquement (AWC). Les matériaux obtenus présentent des propriétés absorptives fort intéressantes avec des surfaces spécifiques de 194,2 ; 784,6 et 888,5 $m^2 g^{-1}$ pour AW, AWH et AWC respectivement. L'analyse effectuée sur ces matériaux a révélé que ces derniers sont des aluminosilicates, composés essentiellement de montmorillonite, de quartz, de calcite, d'illite et de dolomite. Les trois matériaux ont été utilisés pour l'élimination de deux colorants en solution aqueuse, le bleu de méthylène (BM) et l'orange II (AO7). Leur élimination a été obtenue selon un mécanisme de physisorption.
Au cours de nos expériences, nous avons étudié le temps de contacte, l'effet de la quantité d'adsorbant et de pH, etc. Les valeurs optimales ont été déterminées pour les deux colorants pour chacun des trois matériaux. L'optimisation des conditions de fonctionnement a permis d'obtenir des taux de décoloration dans la gamme de 93 à 97% pour l'AO7 et 100% pour le BM.
Le modèle de Langmuir simule mieux les isothermes d'adsorption pour les deux colorants, traités en présence des trois matériaux AW, AWH, AWC.
Dans le cas du BM traités par les trois matériaux, les valeurs de la constante K_L sont de 0,01 ; 0,06 ; 0,013 avec une capacité maximale d'adsorption b = 123,34 ; 185,18 ; 188,67 mg/g.Le traitement de l'AO7 donne les résultats suivants : K_L = 0,110 ; 0,170 ; 0,60 et b = 14,28 ; 20,66 ; 25 mg/g respectivement pour les matériaux AW, AWH, AWC.
Le matériau non traité (AW) et ceux qui ont été activés (AWH, AWC.)présentent une capacité moyenne d'adsorption de l'AO7 comparé avec les résultats trouvés dans la littérature. Néanmoins, nos matériaux sont plus intéressants car leur synthèse est plus économique.
La réaction d'adsorption des deux colorants suit une loi cinétique d'ordre 2avec une quantité maximale adsorbée q_{max}= 4,8 ; 6,14 ; 14,22 mg/g et une constante de vitesse initiale k = 0,02 ; 0,01 ; 0,15 g. $mg^{-1}.min^{-1}$ pour l'AO7 en présence des trois matériaux AW, AWH, AWC. Pour le BM q_{max}= 26,31 ; 35,71 ; 41,66 mg/g et k = 0,11 ; 0,98 ; 0,19 g. $mg^{-1}.min^{-1}$pour AW, AWH, AWC respectivement. La capacité d'adsorption à une concentration initiale de 100 mg l^{-1}confirme l'hypothèse de la cinétique, puisque la valeur obtenue graphiquement correspond à celle trouvée expérimentalement. Les paramètres thermodynamique (ΔG, ΔS et ΔH) ont été également évalués
Notre travail a permis de modifier un déchet industriel alimentaire dangereux pour l'environnement en matériau adsorbant appliqué à la dépollution des eaux usées. La valorisation d'un déchet associée à une utilisation dans le traitement des eaux permet un double bénéfice économique et environnemental.
Mots clés Valorisation, déchet, terre décolorante usagée, raffinerie des huiles, aluminosilicate, adsorption, bleu de méthylène, orange II.

Abstract

The agricultural and alimentary industries(or agro-alimentary) have as an aim the transformation, the exploitation and the conditioning of the products of agricultural origin in foodstuffs intended for human and animal consumption. Among these activities, we are interested in therefining of oil and more particularly in one of its operations: discoloration. This phase of the refining of crude oil generates a waste which is the bleaching ground. It is within this framework, that our work aiming at, is registered the valorization of a by-product of olive-growing industry for an application in the water treatment.

The worn bleaching ground (TDU) is a waste having a negative effect from the environmental impact point of view. On the one hand, it can infiltrate in the ground and contaminate subterranean water; on the other hand, its storage in the open air could cause a spontaneous combustion.

The worn bleaching ground (TDU) is a waste having a negative effect from the environmental impact point of view. On the one hand, it can infiltrate in the ground and to contaminate subterranean water, on the other hand, its storage in the open air could cause a spontaneous combustion.

We have studied the valuation of TDU from the AFIA oil refinery (AIA) in the western region of Algeria. The waste was first burned to remove traces of oil (AW) and then activated thermally (AWH) and chemically (AWC). The materials obtained have very interesting absorptive properties with specific surfaces of 194.2,784.6 and 888.5 m^2 g^{-1} for AW, AWH and AWC respectively. The analysis carried out on these materials revealed that the latter are aluminosilicates, essentially composed of montmorillonite, quartz, calcite, illite and dolomite. The three materials were used to remove two dyes in aqueous solution, methylene blue (BM) and orange II (AO7). Their elimination was obtained by a physisorption mechanism

During our experiments, we studied the effect of the amount of adsorbent and pH, etc., the optimum values were determined for the two dyes for each of the three materials. Optimization of the operating conditions made it possible to achieve discoloration rates in the range of 93 to 97% for AO7 and 100% for BM.

The Langmuir model better simulates the adsorption isotherms for the two dyes, treated in the presence of the three materials AW, AWH, AWC.

In the case of the BM treated by three materials, the values of the constant K_L are of 0.01; 0.06; 0.013 with a maximum capacity of adsorption B = 123.34; 185.18; 188.67 mg/g. The treatment of AO7 gives the following results: K_L = 0.110; 0.170; 0.60 and B = 14.28; 20.66; 25 mg/g respectively for materials AW, AWH, AWC.

The material untreated (AW) and those which were activated (AWH, AWC) have an average capacity of adsorption of AO7 compared with the results found in the literature. Nevertheless, our materials are more interesting because their synthesis is more economic.

The reaction of adsorption of the two dyes follows a kinetic law of order 2 with an adsorbed maximum quantity $Q_{max=}$4.8; 6.14; 14.22 mg/g and a constant initial speed for adsorption K = 0.02; 0.01; 0.15 g. $mg^{-1}.min^{-1}$ for AO7 in the presence of three materials. For the BM $Q_{max=}$ 26.31; 35.71; 41.66 mg/g and K = 0.11; 0.98; 0.19 g. $mg^{-1}.min^{-1}$ in the presence of the three materials respectively AW, AWH, AWC.

The capacity of adsorption to an initial concentration of 100 mg l^{-1} confirms the assumption of the kinetics, since the value obtained graphically corresponds to that found in experiments. The parameters thermodynamics (ΔG, ΔS and ΔH) were also evaluated.

Our work made it possible to modify a dangerous food industrial waste for adsorbent the material environment applied to the dépollution of waste water. The valorization of a waste associated with a use in the water treatment, allows a double economic and environmental benefit.

Key words Valorization, waste, worn bleaching ground, refinery of oils, aluminosilicate, adsorption, methylene blue, orange II.

ملخص

إن شركات الزراعة و شركات التغذية (أو ما يسمى بشركات الزراعة الغذائية) ، لها مهمة التحويل ، الإستغلال ، و تصبير المواد ذات الطابع الفلاحي لتصبح مواد غذائية ، موجهة للإستهلاك الإنساني و الحيواني .حيث أنه ضمن هذه النشاطات المذكورة أعلاه ، توجهنا إلى ما بدعى بتصفية الزيوت ، و بالخصوص لنوع من عمليات تصفية الزيوت ، و هو عملية " نزع اللون"، هذه المرحلة من تصفية الزيت الخام حيث يستخلص منها راسب يسمى "التربة نازعة اللون" .

من هنا دراستنا الحالية تتجه نحو تثمين دور المادة الراسبة عن الصناعة الزيتية، من أجل تطبيقها في معالجة المياه.إن التربة نازعة اللون المستعملة (ت ن ل)، تعتبر راسبا لها أثر سلبي من ناحية التأثيرعلى البيئة ، حيث أنه من جهة يستطيع الولوج في الأرض و يلوث المياه الجوفية ، و من جهة أخرى تخزينه في الهواء الطلق يحتمل الإحتراق التلقائي .

لقد قمنا بدراسة حول (ت ن ل) الناتجة عن مصفاة الزيوت "شركة عـــافـيـــة" الكائن مقرها بالغرب الجزائري ، حيث أن الراسب تم حرقه أولا و ذلك من أجل نزع آثار الزيت طين خام (ط ، خ) ،تم بعدها تم تفعيله بالحرارة ليعطينا طين خام مفعل حراريا (ط خ م ح) ، ثم كميائيا ليعطينا (ط خ م ك) .المواد المتحصل عليها ذات خواص إدمصاصية هامة ، مع مساحات خاصة 194.2 / 784.6 / 888.5 م^2/غ ، الموافقة بالترتيب ل (ط خ) ،(ط خ ح) ، (ط خ ك).

التحليل المنجزة على هذه المساحيق أوضح أنها آلومينوسيليكات ، المكونة أصلا من المونتو موريونيت، الكوارتز،الكالسيت ،الإليت و الدولوميت. المساحيق الثلاثة تم إستعمالهم لغرض إقصاء الملونان أزرق الميتيلين(أ م) ، و البرتقالي 2 (الحمض العضوي 7) ، بحيث أن إقصاءهما تم وفق نشاط الإدمصاص الفزيائي.

أثناء التجارب، درسنا أثر كمية المدمص والحموضة..... إلخ، حيث أن النسب العليا تم تحديدها بالنسبة للملونان بخصوص المساحيق الثلاثة بعد ،تحسين الظروف العملياتية سمحت للوصول إلى نسب نزع اللون مابين 93 إلى 97 بالمائة بالنسبة للبرتقالي 2، و 100 بالنسبة للأزرق الميتيلين . إن نموذج "لونقمير" يتناسب جيدا مع ايزواتارم الإدمصاص بالنسبة للملونين اللذان تم معالجتهما الثلاثة مواد في حالة أزرق الميتيلين و القدرة القصوى 123.34/ 185.18 /188.67 ملغ/غ. الثابت كان قيمته بالنسبة للمساحيق علي الترتيب (ط ، خ) ، (ط خ ح) ، (ط خ ك) 0.013/ 0.01/ 0.06

في حالة البرتقالي 2 الثابت كان قيمته بالنسبة للمساحيق علي الترتيب (ط ، خ) ، (ط خ ح) ، (ط خ ك) K = 0.110 0.60/ 0.170/ و القدرة القصوى 20.66/14.28 /25 ملغ/غ المادة الغير معالجة (ط خ) ، و المواد التي تم تفعيلها (ط خ م ح) (ط خ م ك) ، يتضمنون قدرة متوسطة على الإدمصاص للبرتقالي 2 ، بمقرنتها مع النتائج الموجودة في الأبحاث السابقة ، لكن مساحيقنا تعد أكثر أهمية لأن صناعتها أكثر اقتصادا.

إن إدمصاص الملونان ، يتبع قانون التفاعل الكميائي من الصنف الثاني بكمية قصوى ممتصة 6.14/4.8 / 14.22 ملغ/غ. و السرعة ابتدائية للادمصاص 0.01/0.15 /0.02 (غ*ملغ/ دقيقة) بالنسبة للبرتقالي 2 بحضور االمواد الثلاثة علي التوالي. أما بالنسبة للأزرق الميتيلين السرعة الابتدائية كانت تساوي 0.11/0.98/ 0.19 (مغ*غ/د) أما الكمية القصوى 35.71/26.31/ 41. 66 ملغ/غ

قدرة الإدمصاص بالنسبة لدرجة التركيز الأصلية ل 100 ملغ / لتر ، تؤكد تطابق السرعة الابتدائية نظريا مع المتحصل عليها تجريبيا.

لقد تمكن العمل الذي قمنا به من تغيير الراسب الصناعي الغذائي الخطير على الطبيعة ، إلى مسحوق ممتص ، يتم إستعماله لتطهير المياه القذرة ، إن تطوير الراسب مرتبط بعملية معالجة المياه ، يمنح الربح الإقتصادي و البيئي المزدوج .

الكلمات المفتاحية تثمين، راسب ، تربة نزع اللون مستعملة ، مصفاة الزيوت ، لآلومينوسيليكات ، الإدمصاص ، أزرق الميتيلين ، البرتقالي, 2.

Table des matières

Introduction générale 2
I. Aperçus bibliographiques : Déchets alimentaires et valorisation-adsorption 5
I.1Présentation de l'entreprise AFIA 5
I.1.1 Processus de production des huiles dans l'usine (AIA) 5
I.1.2 Opérations de raffinage [4-7] 5
I.1.2.1 La démucilagination 7
I.1.2.2 La neutralisation 7
I.1.2.3 La décoloration 7
I.1.2.4La désodorisation 9
I.2Procédure de gestion des déchets d'un groupe agro-industriel produisant de l'huile [17] 9
I.2.1 Déchets non-réutilisables 9
I.2.2 Déchets réutilisables 9
I.3 Problèmes Environnementaux liés aux déchets 10
I.3.1 Cas des déchets et sous-produits dangereux [19] 10
I.3.1.1 Risques chimiques 10
I.3.1.2 Incendies et explosions 10
I.3.2 Cas des TDU 11
I.4.1Définition d'un déchet 12
I.4.2Déchets spéciaux 12
I.4.3Déchets spéciaux dangereux (DSD) 12
I.4.3.1 Explosible 12
I.4.3.2 Comburante 12
I.5La réglementation algérienne 12
I.6Déchets agro-alimentaires (DAA) et valorisation 13
I.6.1 Les déchets d'origine agricole 13
I.6.1.1Les déchets de fruits et légumes 13
I.7 L'ADSORPTION 16
I.7.1 Introduction 16
I.7.2 Différentes définitions de l'adsorption 16
I.7.3 Paramètres influençant l'adsorption [39] 17
I.7.3.1 La surface spécifique 17
I.7.3.2 Porosité 17
I.7.4 Caractéristiques de l'adsorption en phase liquide 20
I.7.5 Les procédés d'adsorption [47] 21
I.7.6 Les grands types d'adsorbants [47] 21

I.7.6.1 Les charbons actifs (CA) 22
I.7.6.3 Les alumines activées 24
I.7.6.4 Les gels de silice 24
I.7.6.5 Les argiles activées 24
I.8Les agents décolorants 24
I.8.1 Le charbon actif (CA) 25
I.8.2 Les argiles 25
I.8.2.1 Les argiles brutes et activées [58] 25
I.9Généralité sur Les argiles 25
I.9.1 Présentation des argiles 26
I.9.2 Les différents types d'argile 26
I.9.3 Classification des argiles 28
I.9.3.1 La kaolinite 30
I.9.3.2 La montmorillonite 30
I.9.3.3L'illite 30
Conclusion 31
Référence 32
II. Matériel et méthodes 38
Introduction 38
II.2 Suivie de l'evolution de la pollution dans la phase liquide par UV/Visible 38
II.3.1 Spectroscopie Infrarouge 39
II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX) 40
II.3.3Analyse par méthode Braunauer, Emett et Teller(BET) 41
II.3.4 Analyse thermique 43
II.3.5 Analyse morphologique (MEB) 44
II.3.6 Indice d'iode 44
II.3.7 Indice de bleu de méthylène (IBM) 45
II.3.8 Point décharge zéro (PZC) 46
III. Préparation et caractérisation des matériaux 50
Introduction 50
III.1 Généralités sur la terre décolorante (TD) et la bentonite 51
III.2 Généralités sur les huiles usagées 52
III.2.1 Huiles usagées de moteurs (HUM) 52
III.2.2 Huiles usagées alimentaires de table (HUT) 53
III.3 Optimisation de la procédure d'activation 55
III.3.1 Activation thermique 55
III.3.2 Activation chimique 56

III.3.2.1 Activation à l'acide sulfurique (H_2SO_4) 56
III.3.2.2 Activation à l'acide phosphorique (H_3PO_4) 57
III.3.2.3 Activation a l'hydroxyde de potassium (KOH) 57
III.3.2.4 Activation au chlorure de calcium ($CaCl_2$) 57
III.4 Caractérisation des matériaux 58
III.4.1 Propriétés structurale et texturale 58
III.4.1.1 Analyse par la méthode de Brunauer, Emmettet et Teller (BET) 58
III.4.1.2 Analyse par MEB-EDS 61
III.4.3 Analyse par IRTF 64
III.4.4 Analysethermique (ATD-ATG) 65
III.4.5 Analyse chimique 67
III.4.5.1 Indice d'iode 67
III.4.5.2 Indice de bleu de méthylène (IBM) 67
III.4.5.3 Point de Charge Zéro (PZC) 68
Conclusion 69
Références 70
IV. Adsorption de colorants par déchet alimentaire 74
Introduction 74
IV.1 Polluants étudiées 74
IV.2 Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants 74
IV.2.1 Bleu de méthylène (BM) 74
IV.2.2 Orange II (AO7) 75
IV.3 Méthodologie expérimentale 76
IV.3.1 Préparation des solutions aqueuses des colorants 76
IV.4.1 Détermination du temps d'équilibre 76
IV.4.2 Etude de la dose 77
IV.4.3 Effet du pH 77
IV.4.4 Effet de la température 77
IV.4.5 Isothermes d'adsorption 78
IV.4.6 Cinétique d'adsorption 78
IV.5.1 Cinétique d'adsorption 79
IV.5.2Dose de l'adsorbant 81
III.5.3 Effet du pH 83
IV.5.4Effet de la température 86
IV.6 Isothermes d'adsorption 90
IV.7 Cinétique d'adsorption 99
Conclusion 104

Table des matières

Références 105
Conclusion générale 110
Annexes 114
VI. Quelques Travaux Réaliser dans l'adsorption Pour Les Deux Colorants AO7, BM 148

Liste des figures
Liste des figures

Figure I.1. Les étapes du raffinage chimique des huiles végétales brutes

Figure I.2. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

Figure I.3. Schéma des différents types de pores

Figure I.4. Domaine d'existence d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux

Figure I.5. Représentation d'un cristal de phyllosilicate 2:1

Figure I.6. Structure de base des phyllosilicates

Figure I.7. Types de structure de minéraux argileux

Figure I.8. Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

Figure I.9. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Figure II.1. Modules d'un spectrophotomètre UV-visible

Figure III.1. Traitements subis par la terre décolorante AFIA-Algérie

Figure III.2. Optimisation de la température et du temps de l'activation thermique de la terre: (a) BM et (b) AO7

Figure III.3. Optimisation de l'activation chimique de la terre : (a)BM et (b) AO7

Figure III.4. Isothermes d'adsorption de N_2 pour les trois matériaux

Figure III.5. Distribution de la taille des pores et du volume pores des trois matériaux

Figure III.6. Clichés de MEB et analyses EDS

Figure III.7. Analyse par DRX.

Figure III.8. Spectres IRTF des trois matériaux

Figure III.9. Thermogrammes ATD-ATG des trois matériaux : (a) AW, (b) AWC et (c) AWH

Figure III.10. pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ pour la détermination du pH_{pcz}

Figure IV.1. Structure chimique (BM)

Figure IV.2. Structure chimique (AO7)

Figure IV.3. Elimination du colorant en fonction du temps de contact avec les trois matériaux :(a) BM et (b) AO7

Figure IV.4. Elimination du colorant en fonction de la dose des trois matériaux : (a) BM, (b) AO7

Figure IV.5. Effet du pH sur l'adsorption de (**a)** BM et **(b)** l'AO7sur AW, AWH et AWC

Liste des figures

Figure IV.6. Effet de la température sur l'adsorption: (a) BM et (b) AO7

Figure IV.7. Evolution de ln K_d en fonction de 1/T : (a) BM et (b) AO7

Figure IV.8. Isothermes d'adsorption : (a) AO7 et (b) BM

Figure IV.9. Isotherme d'adsorption pour le colorant BM : (a) Langmuir et (b) Freundlich

Figure IV.10. Isothermes de Temkin pour l'adsorption du BM

Figure IV.11. Isotherme d'adsorption pour le colorant AO7 : (a) Langmuir et (b) Freundlich

Figure IV.12. Isothermes de Temkin pour l'adsorption de l'AO7

Figure IV.13. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM : (a) pseudo premier, (b) pseudo deuxième ordre et (c) diffusion intra- particule

Figure IV.14. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de l'AO7 : (a) pseudo premier, (b) pseudo deuxième ordre et (c) diffusion intra- particule

Figure A1 . optimisation des mélanges 5 g de Bentonite + HUT pour l'adsorption de l'AO7

Figure A2 . optimisation des mélanges 5 g de Bentonite + HUTpour l'adsorption du BM

Figure A3 . optimisation du mélange 5 g de Bentonite + HUM pour l'adsorption de AO7

Figure A4 . optimisation du mélange 5 g de Bentonite + HUM Pour l'adsorption du BM

Figure A5 . Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour AO7 pour le matériau M1.

Figure A6 . Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour AO7 pour le matériau M2.

Figure A7. Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour l'adsorption du BM pour le matériau M1.

Figure A8 . Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour l'adsorption du BM pour le matériau M2.

Figure A9 . Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M 1 applique à l'adsorption de l'AO7.

Figure A10 . Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M1 appliqué à l'adsorption du BM.

Figure A11. Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M2 appliqué à l'adsorption de l'AO7.

Figure A12 . Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M2 appliqué à l'adsorption du BM.

Figure A13. Courbe d'étalonnage du BM (λ_{max}= 665 nm)

Figure A14. Courbe d'étalonnage de l'AO7 (λ_{max}=485 nm).

Liste des figures

Figure A15. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par les matériaux M1, M2 et MH1, MH2, MC1, MC2.

Figure A16 . Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de AO7 par les matériaux M1, M2 et MH1, MH2, MC1, MC2.

Figure A17. Etude de l'effet de la masse sur l'adsorption du BM par les matériaux M1,M2 et MH1, MH2, MC1, MC2.

Figure A18. Etude de l'effet de la masse sur l'adsorption de AO7 par les matériaux M1,M2 et MH1, MH2, MC1, MC2.

Figure A19. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de BM par les matériaux M1, M2 et MH1, MH2, MC1, MC2.

Figure A20. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de AO7 par les matériaux M1, M2 et MH1, MH2, MC1, MC2.

Figure A 21. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du BM par AW, AWH, AWC.

Figure A22. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'AO7 par AW, AWH, AWC.

Liste des tableaux
Liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau I.2. Les caractéristiques des principaux adsorbants.

Tableau I.3. Principaux types d´adsorbants industriels

Tableau III.1. Compositions chimiques élémentaires de différentes bentonites.

Tableau III.2. Surfaces spécifiques et volumes poreux des matériaux mesurés par BET

Tableau III.3. Valeurs de l'indice d'iode des trois matériaux

Tableau III.4. indice du Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants

Tableau III.5. Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants

Tableau III.6. Point de charge zéro des différents adsorbants.

Tableau IV.1. Quelques propriétés physico-chimiques de BM

Tableau IV.2. Quelques propriétés physico-chimiques de AO7

Tableau IV.3. Caractéristiques de l'équilibre cinétique des systèmes étudiés

Tableau IV.4. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption

Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM

Tableau IV.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'AO7

Tableau IV.7. Constante de Freundlich pour l'adsorption du BM

Tableau IV.8. Constante de Langmuir pour l'adsorption du BM

Tableau IV.9. Constante de Temkin pour l'adsorption de BM

Tableau IV.10. Constante de Freundlich pour l'adsorption de l'AO7

Tableau IV.11. Constante de Langmuir pour l'adsorption de l'AO7

Tableau IV.12. Constante de Temkin pour l'adsorption de l'AO7

Tableau IV.13. Paramètres cinétiques d'adsorption du BM

Tableau IV.14. Paramètres cinétiques d'adsorption de l'AO7

Tableau A1 . Optimisation du mélange 5 g de Bentonite + HUT pour l'adsorption de l'AO7.

Tableau A2 . Optimisation du mélange 5 g de Bentonite + HUT pour l'adsorption du BM

Tableau A3 . Optimisation du mélange 5 g de Bentonite + HUM pour l'adsorption de l'AO7

Tableau A4 . Optimisation du mélange 5 g de Bentonite + HUM pour l'adsorption du BM

Tableau A5. Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour l'AO7 pour les matériaux M 1 et M 2.

Tableau A6. Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour le BM pour les trois matériaux M1 et M2

Tableau A7. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM λ_{max}=665 nm

Liste des tableaux

Tableau A8. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de l'AO7 λ_{max}=485 nm

Tableau A9. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par matériaux M1, M2.

Tableau A10. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par les matériaux MH1, MH2, MC1, MC2

Tableau A11. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'AO7 par les matériaux M1, M2.

Tableau A12. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'AO7 par les matériaux MH1, MH2, MC1, MC2.

Tableau A13. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du BM par les matériaux M1, M2.

Tableau A14. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du BM par les matériaux MH1, MH2, MC1, MC2.

Tableau A15. Etude effet de la dose sur l'adsorption de l'AO7 par les matériaux M1, M2.

Tableau A16. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de l'AO7 par les matériaux MH1, MH2, MC1, MC2.

Tableau A17. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du BM par les M1, MH1, MC1

Tableau A18. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du BM par les M2, MH2, MC2

Tableau A19. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'AO7 par Le M1, MH1, MC1

Tableau A20. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'AO7 par Le M2, MH2, MC2

Tableau A21. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du BM par AW, AWH, AWC

Tableau A22. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de AO7 par AW, AWH, AWC.

Tableau A23. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du BM sur le matériau AW, AWH, AWC.

Tableau A24. Les paramètres K_d et 1000/T du BM

Tableau A25. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de AO7 sur les matériaux AW, AWH, AWC.

Tableau A26. Les paramètres K_d et 1000/T de l'AO7

Tableau A 27. L'adsorption de l'AO7 par divers adsorbants

Tableau A 28. L'adsorption du BM par divers adsorbants

Abréviations

Abréviations

AFIA : *Afia* est la *marque* phare de l'entreprise AIA
AIA : AFIA International Algérie, spécialisée dans *les huiles* et graisses alimentaires
AGL : Acide Gras Libre
AO7 : Acide Orange 07 (Orange II), colorant azoïque
AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
ATD : Analyse Thermique Différentielle
ATG : Analyse Thermogravimétrique
AW : Déchet brut
AWH : Déchet activé thermiquement
AWC : Déchet activé chimiquement
BET : Méthode Braunauer, Emett et Teller
BJH : Méthode de Barrett, Joyner et Halenda
BM : Bleu de Méthylène
CA : Charbon Actif
COV : Composés Organiques Volatils
CEC : Capacité d'Echange Cationique
COT : Carbone Organique Total
DRX : Diffraction des Rayons X
DID : Déchets Industriels Dangereux
DSD : Déchets Spéciaux Dangereux
DAA : Déchets Agro - Alimentaires
DCO : Demande Chimique en Oxygène
EDS : La Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Energie
HUM : Huiles Usagées des Moteurs
HUT : Huiles Usagers de Tables
HSCAS : Aluminosilicates de Sodium et Calcium Hydratés
IRTF : Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier
IBM : Indice du Bleu de Méthylène
M 1 : Bentonite mélangée à l'huile usagée de table
M 2 : Bentonite mélangée à l' huile usagée de moteur
MH1 : Matériau 1 activé thermiquement
MC1 : Matériaux 1 activé chimiquement
MH2 : Matériaux 2 activé thermiquement
MC2 : Matériaux 2 activé chimiquement
MEB : Microscope Electronique à Balayage
PZC : pH du Point Charge Zéro
TD : Terre Décolorante
TDU : Terre Décolorante Usagée

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La protection de l'environnement constitue un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de son entourage. En Algérie, une politique a été mise en place pour faire face à la dégradation de l'environnement qui se trouve étroitement liée à la gestion des déchets. En effet, la loi n° 01-19 (2001) a pour objet de fixer les modalités de la gestion, de contrôle et de traitement des déchets. Tandis que le décret exécutif n°06-104 (2006) fixe la nomenclature des déchets, comprenant les déchets spéciaux dangereux.

Les déchets industriels occupent une place non négligeable dans le total des déchets produits chaque année. Ils appartiennent à la catégorie des déchets d'activité économique qui se distinguent des déchets ménagers, leur valorisation relève de la politique de gestion des déchets, elle permet d'en diminuer la quantité et de réaliser de réelles économies.

Parmi les activités qui génèrent de grandes quantités de déchets industriels, les industries agricoles et alimentaires (ou agro-alimentaires) ayant pour objet la transformation, l'exploitation et le conditionnement des produits d'origine agricole en denrées alimentaires destinées à la consommation humaine et animale. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés au raffinage de l'huile et plus particulièrement à une de ses opérations : la décoloration. Cette phase du raffinage de l'huile brute, succède à l'étape de neutralisation au cours du raffinage des huiles brutes et génère un déchet à base de terre décolorante utilisée pour éliminer les pigments colorés que la neutralisation n'a que partiellement détruits. La terre décolorante usagée (TDU) est rejetée en grandes quantités dans la nature sans aucun traitement. Le contexte dans lequel s'inscrit notre travail est la valorisation de la (TDU) issue de l'industrie oléicole en vue d'une application dans le traitement des eaux. Sachons que les résidus de l'industrie alimentaire sont souvent utilisés comme agents adsorbants de substances toxiques.

La TDU est un déchet dont les quantités rejetées en Algérie sont estimées à 8000 tonnes par an, son effet néfaste du point de vue environnemental est avéré [1]. D'une part, sa mise en décharge peut donner lieu à une infiltration dans le sol et contaminer les eaux souterraines, d'autre part, son stockage en plein air pourrait causer une combustion spontanée.

Nous avons étudié la valorisation de la TDU issue de la raffinerie des huiles AFIA (AIA) dans la région de l'Ouest algérien.

En général, les terres décolorantes utilisées dans le raffinage des huiles sont des argiles naturelles et suite à des traitements appropriés, elles peuvent développer des propriétés

d'adsorption et être ainsi utilisées dans le traitement des eaux usées et surtout dans la décoloration des rejets des industries textiles.

Le principal objectif de notre travail est la valorisation de la TDU, un déchet rejeté par une huilerie de l'ouest Algérien. Dans notre étude, le déchet a été employé sans activation et avec activation thermique puis chimique sur l'élimination de deux colorants appartenant à deux familles distinctes. Un colorant azoïque, l'orange II (AO7) et un colorant xanthènique, le bleu de méthylène (BM).Ces deux colorants sont utilisés en recherche comme des molécules modèles pour des tests d'élimination de composés organiques en solution aqueuses par différentes techniques de traitement.

La thèse est organisée en une introduction, quatre chapitres et une conclusion. Le premier chapitre a été consacré à la présentation de l'entreprise Afia et aux opérations de raffinage des huiles brutes. La gestion des déchets a été également abordée dans le contexte des activités agro-alimentaires et plus précisément celles en rapport avec le raffinage des huiles. Les problèmes environnementaux ont été évoqués ainsi que quelques définitions relatives aux déchets et à leur valorisation. Des exemples de valorisation de produits agricoles ont été présentés ainsi que des notions théoriques sur l'adsorption et les argiles.

Dans le deuxième chapitre, les différentes procédures expérimentales suivies dans ce travail ont été présentées. Des explications théoriques ont été sommairement introduites afin de montrer l'importance des techniques d'analyse dans la caractérisation des matériaux.

Le troisième chapitre présente les différents matériaux utilisés dans ce travail. Un déchet alimentaire a été activé chimiquement et thermiquement puis caractérisé par différentes techniques analytiques afin de mettre en évidence les propriétés physicochimiques des matériaux.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude de l'adsorption des deux colorants en solution aqueuse par le déchet alimentaire valorisé.

CHAPITRE I

Aperçus bibliographiques :

Déchets alimentaires et valorisation-adsorption

I. Aperçus bibliographiques : Déchets alimentaires et valorisation-adsorption

I.1 Présentation de l'entreprise AFIA

AFIA INTERNATIONAL ALGERIA (AIA) située dans la zone industrielle De Hassi-Ameur non loin d'Oran est une société de droit algérien, filiale du groupe SAVOLA spécialisée dans l'huile de table. L'entreprise a pour activité le raffinage des huiles brutes pour produire l'huile Afia constituée de 95% d'huile de soja et 5% d'huile de maïs [2].

Le processus de raffinage employé par l'entreprise Afia est décrit dans ce qui suit.

I.1.1 Processus de production des huiles dans l'usine (AIA)

Le raffinage comprend une série de traitements qui sont: la démucilagination, la neutralisation, le lavage, le séchage, la décoloration, la filtration et la désodorisation [3].

Notons que le raffinage est l'ensemble des opérations qui servent à transformer l'huile brute en un produit comestible. Les huiles brutes obtenues renferment un certain nombre d'impuretés indésirables, responsables du goût et de l'odeur désagréables et de leur mauvaise conservation. Le raffinage a pour but, d'éliminer les acides gras libres (AGL), les produits d'oxydation, les arômes désagréables, les colorants, les produits toxiques, etc.

I.1.2 Opérations de raffinage [4-7]

Le traitement de l'huile brute est nécessaire quel que soit son usage, alimentaire ou industriel. La qualité visée par le traitement est relative à l'utilisation et à la conservation de l'huile. L'extraction de l'huile à partir des graines oléagineuses donne une huile constituée par des triglycérides, des impuretés et autres composés indésirables qui se trouvent à l'état soluble, insoluble ou en suspension colloïdale, tels que les acides gras libres (AGL), les pigments (exemple le carotène), les mucilages, les phosphatines, les peroxydes, les cires, les matières en suspension, des composés chimiques (hydrate de carbone non saturé, aldéhydes, cétones),etc.

Le raffinage a pour but d'éliminer ces substances qui donnent à l'huile un aspect trouble, une odeur et un goût désagréables.

La figure I.1.présente les principales étapes du raffinage des huiles végétales brutes, décrites dans les paragraphes ci-dessous.

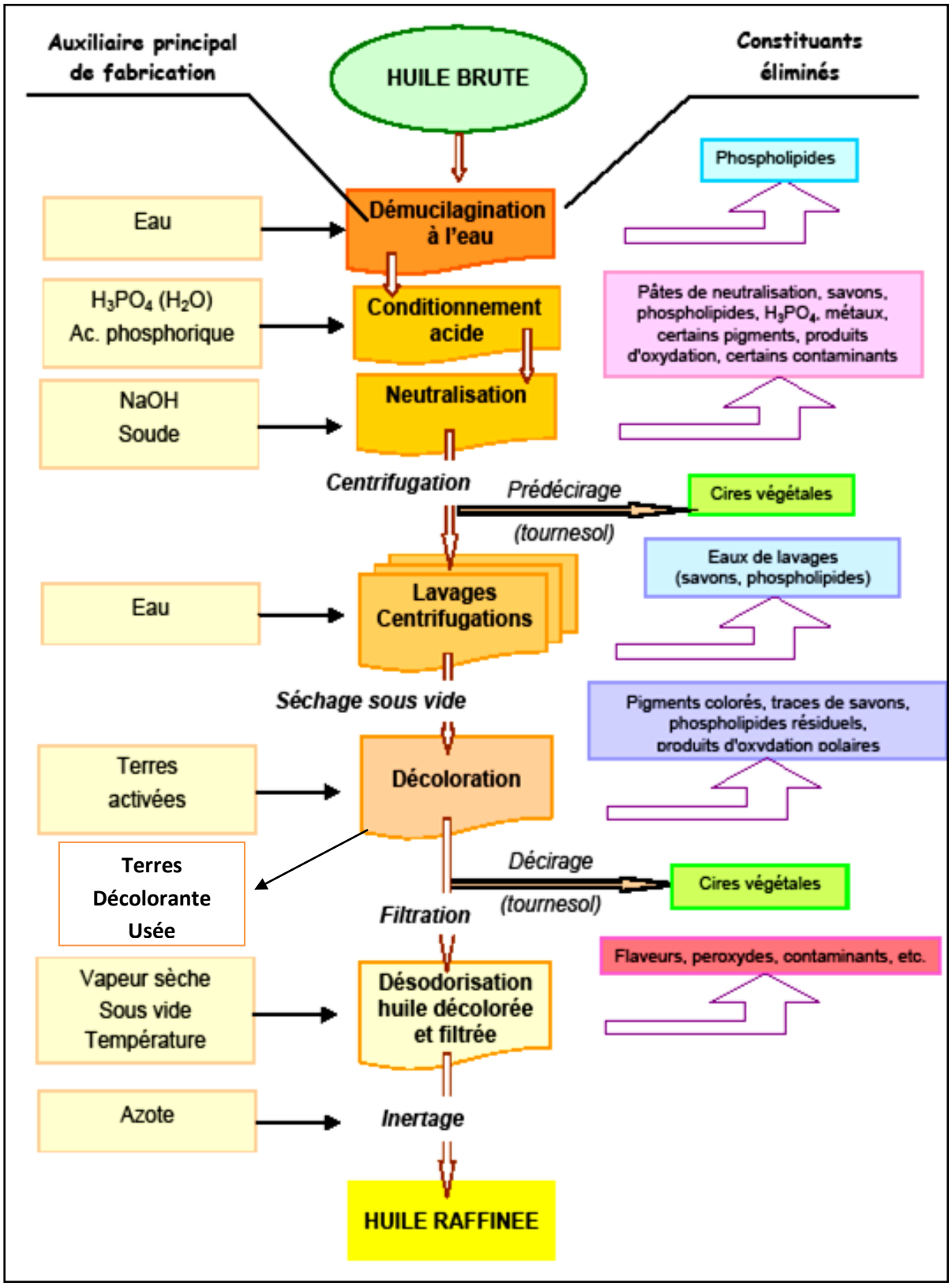


Figure I.1. Les étapes du raffinage chimique des huiles végétales brutes [2]

I.1.2.1 La démucilagination

Les corps gras qui sont d'origine végétale, contiennent à l'état brut une faible quantité de produits dont l'ensemble est couramment désigné sous le nom de mucilages (substance visqueuse qui existe dans presque tous les végétaux, protéines et autres substances hydratable à l'état de fine dispersion colloïdale).

Leur constitution est complexe et comprend surtout des phospholipides dont une partie est appelé lécithines. Dans l'opération de démucilagination, on cherche à les éliminer avant toute autre opération de raffinage, certaines éléments contenus dans l'huile qui ne sont pas des triglycérides et qui ont une action nuisible, tant au cours du raffinage que pour la conservation de l'huile ou son utilisation.

Le mécanisme de la démucilagination consiste à [4]

• Créer des interfaces entre l'huile et l'eau;

• Laisser au contact des deux phases un temps suffisant pour que les molécules de phosphatides aient le temps de s'adsorber;

• Utiliser éventuellement un adjuvant intervenant chimiquement ou physiquement (acide phosphorique dans le cas de l'huile AIA).

La technique pour se débarrasser de ces mucilages réside en leur gonflement en présence d'eau chaude. Les mucilages gonflés peuvent ensuite être séparés facilement par centrifugation.

I.1.2.2 La neutralisation

La neutralisation de l'huile s'effectue par voie chimique. Elle repose sur l'élimination des AGL se trouvant dans l'huile par addition de la soude caustique qui neutralise les AGL pour réduire l'acidité à 0,05%. La réaction de saponification ainsi déclenchée se traduit par le mécanisme réactionnel suivant :

$$R — COOH + Na — OH \longrightarrow R — COONa + H_2O$$

Acides gras alcalis savon eau

Ces AGL s'unissent à la soude pour donner du savon, étant insoluble, il se sépare facilement de l'huile [3]. Les huiles végétales ont toujours une teneur plus ou moins forte en AGL. Ce phénomène détermine le degré d'acidité de l'huile.

Après l'opération de neutralisation, on obtient une huile neutre qui est soigneusement lavée avec l'eau chaude à 95°C et séchée sous vide par centrifugation à 50 rotation/minimum.

I.1.2.3 La décoloration

La décoloration ou blanchiment est réalisée après le séchage, elle permet d'obtenir une huile limpide en réduisant la teneur en pigments naturels carotènes et chlorophylle. L'élimination

concerne également les phospholipides, les traces de savon, les traces de métaux, les produits de l'oxydation, les composés sulfurés et les protéines.

La décoloration est réalisée par adsorption sur terre décolorante (TD) ou argile à raison de 1 à 3%, selon le degré de coloration de l'huile. L'agitation du mélange huile-adsorbant varie de 20 à 30 minutes. L'huile décolorée est récupérée après filtration qui se fait sous vide à une température comprise entre 90 et 120°C.

Dans le raffinage des huiles, la TD adsorbent les colorants et autres impuretés et améliorent l'arôme et la stabilité de l'huile. La terre décolorante usagée (TDU) obtenue contient entre 17 et 28% en poids d'huile avec des quantités élevées AGL non éliminés durant le procédé de filtration.

La quantité des TD utilisée dans l'industrie des corps dépend àla fois de l'objectif poursuivi et de la nature de l'huile à traiter. Ces quantités varient de 0,20 à 0,5 à % pour les huiles d'arachide et de tournesol ; de 0,4 à 0,7% pour l'huile de maïs ; de 0,6 à 0,9% pour les huiles de soja, de colza et de coton. Pour l'huile de palme et l'huile grignon d'olive (pouvant contenir plus que 20 ppm de chlorophylles), la quantité des terres activées peut atteindre et même dépasser 2%[8].

Dans cette phase de décoloration, la quantité de déchets rejetée par l'usine AIA est estimée à 6000 kg par jour. Ce déchet est saturé en huile, il peut être explosible et comburant en même temps, ce qui en fait une menace sérieuse pour les personnes et pour l'environnement. En Europe, la politique de gestion de déchet a intégré les notions de récupération et de recyclage de composés qui ne peuvent être utilisés directement [8]. A titre d'exemple, l'industrie du gras produit de grandes quantités de TDU chaque année, 40000 t en Pologne, 80000 t au Japon et 1.0–2.0 million t dans le monde [9]. La TDU contient 25 à 40% d'huile et autres impuretés absorbées lors du processus de la décoloration [10]. Ce déchet est difficile à gérer ou éliminer à cause de sa composition en substances insolubles comme les AGL, les macroéléments (sodium, potassium, calcium, magnésium, phosphore, soufre et chlorures) et microéléments (fer, manganèse, zinc, cuivre, iode, cobalt et sélénium), pigments végétaux et métaux lourds (cadmium, mercure, arsenic, plomb, chrome et nickel) [11].

Cependant, la mise en décharge est dangereuse, il est indispensable de traiter la TDU à cause des risques d'incendie [12,13] dus à l'auto-inflammation spontanée [14] et c'est pour cette raison que ce déchet a été classé parmi les déchets dangereux (DID) en Europe (European Waste Catalogue, 07 06 10*) et en Algérie [15]. La TDU non traitée est riche en composés organiques qui dépassent la limite de 6% des critères d'acceptation des déchets dans les décharges des DID en vertu de la directive européenne sur les décharges [16].

C'est dans ce contexte que nous avons introduit les définitions relatives aux DID et à la valorisation et aborder l'impact des opérations de raffinage sur l'environnement.

I.1.2.4La désodorisation

La désodorisation est une étape jugée déterminante dans le raffinage de l'huile brute. Cette opération porte le nom de raffinage physique ou distillation neutralisante. Le principe repose sur l'élimination des substances volatiles comme les aldéhydes et les cétones, qui affectent l'odeur et le goût de l'huile. Le procédé de désodorisation se fait par distillation et concerne aussi AGL. L'injection de la vapeur sèche est envoyée dans l'huile à contre-courant, sous pression à 2 millibars et à une température de 250°C [5]. L'huile obtenue débarrassée des impuretés qu'elle contenait est refroidie à 25°C pour être stockée et conditionnée.

Le charbon actif (CA) peut aussi être utilisé pour adsorber les matières volatiles et odorantes de l'huile, la matière est suivi même d'une filtration.

I.2Procédure de gestion des déchets d'un groupe agro-industriel produisant de l'huile [17]

Des instructions formelles sont données au niveau de toutes les structures du groupe. Des conditions sont fixées pour la collecte et l'évacuation des DID, ménagers et équipements réformés. Il en est de même pour les déchets près des infrastructures afin d'éviter la contamination directe ou indirecte des produits.

I.2.1 Déchets non-réutilisables

Les déchets non-réutilisables, destinés à la décharge publique, sont évacués totalement et quotidiennement (week-end et jours fériés compris)**.**

Les déchets concernés par cette mesure sont :

La TDU, écume usée et charbon, plaques de filtration stérile, déchets ménagers et déchets de matériaux issus des réparations ou des constructions (gravats, béton, calorifuge, tubes métalliques et ferrailles).

I.2.2 Déchets réutilisables

Les déchets réutilisables sont repris par un tiers ou réparés au sein de l'entreprise. Ils sont stockés dans la limite maximale d'un chargement (camion).

Les déchets concernés par cette mesure sont :

Palettes, cartons (rebut de production), sacs de contenance, housses plastiques, bidons, fûts plastiques et métalliques, bouchons et poignées, pneus usés, huiles minérales de vidange (huile de lubrification usagée).

I.3 Problèmes Environnementaux liés aux déchets

Les décharges sauvages sont devenues une solution facile pour faire face aux énormes quantités de déchets produites suite à une industrialisation et une urbanisation galopantes.

De graves problèmes écologiques sont engendrés puisque les déchets ménagers et industriels sont rejetés dans l'environnement ou dilués par des rejets dans les cours d'eau et/ou dans l'atmosphère.

La gestion des déchets s'est imposée car la situation est devenue préoccupante par l'intensification des activités industrielles et le lancement de nouveaux produits consommables (matériaux plastiques, polymères, textiles, colorants synthétiques, détergents ménagers, etc.).La pollution par ces déchets affecte sérieusement l'équilibre naturel en perturbant les processus naturels (résorption, métabolisation et fermentation)[18].

Nous allons aborder dans ce qui suit les principaux problèmes environnementaux associés à la fabrication des produits oléo chimiques et qui se résument aux émissions atmosphériques, les eaux usées, les matières dangereuses, les déchets et sous-produits et au bruit.

I.3.1 Cas des déchets et sous-produits dangereux [19]

Les unités de fabrication de produits oléochimiques utilisent des quantités importantes de matières dangereuses, qu'il s'agisse de matières premières ou intermédiaires ou de produits finis. La manutention, le stockage et le transport de ces matières doivent s'effectuer dans des conditions appropriées, afin de prévenir ou de limiter tout impact sur l'environnement et la santé. Les pratiques recommandées quant à la gestion des matières dangereuses sont souvent négligées.

I.3.1.1 Risques chimiques

Les activités de fabrication des produits oléo chimiques présentent des risques d'exposition fasse à des produits chimiques toxiques comme les acides ou les bases en plus l'inhalation de poussières pendant le transport des matières premières et celles dégagées par les TDU.

I.3.1.2 Incendies et explosions

La fabrication des produits oléo chimiques présente un risque d'incendie (TDU). Les mesures recommandées pour prévenir et maîtriser les risques d'incendie et d'explosion consistent, notamment, à mettre en place des mesures de prévention et de maîtrise des incendies et des cas d'auto-inflammation dans les zones de stockage et de manutention de TDU.

I.3.2 Cas des TDU

Les principaux déchets issus de la production de l'huile sont: les TDU, les goudrons acides et les gâteaux de filtration. Les TDU sont le principal déchet solide et représentent de 0,5 à 2 % en poids des huiles et graisses traitées.

Elles contiennent jusqu'à 40 % de matières grasses et renferment des impuretés telles que les pigments, les matières mucilagineuses, les fibres, les produits de dégradation des protéines, les cendres et les savons.

Parmi les mesures recommandées pour gérer les déchets, il est conseillé de recycler les déchets riches en matières grasses, telles que les TDU, et mettre en place un système de récupération d'énergie par combustion. Il est aussi possible de recycler ces déchets en les réutilisant comme engrais ou matière première dans l'industrie de la construction, et aussi pour l'épandage. Il convient néanmoins de vérifier les niveaux de contamination avant de les réutiliser. Quant aux problèmes d'hygiène et de sécurité au travail propres à la fabrication des produits oléo chimiques, ils concernent la sécurité des opérations, les risques chimiques, les incendies et les explosions.

I.4Quelques définitions relatives aux déchets

Le travail de cette thèse porte sur la valorisation d'un déchet industriel issu de l'industrie agro-alimentaire, un déchet que nous pouvons classer parmi les déchets spéciaux dangereux (DSD). En effet, la TDU rejetée en fin de raffinage de l'huile brute est caractérisée par le phénomène d'auto-inflammation pouvant causer des explosions et des incendies sur leur lieu de stockage ou en décharge. C'est pour cette raison que nous envisageons de valoriser ce déchet comme adsorbant dans le domaine de traitement des eaux.

Selon la nomenclature algérienne relative à la classification des déchets, la TDU s'inscrit dans la catégorie 2 et la sous-catégorie 2.3 [15]qui sont :

Catégorie 2 : déchets provenant de l'agriculture, de l'horticulture, de l'aquaculture, de la sylviculture, de la chasse et de la pêche ainsi que de la préparation et de la transformation des aliments.

Sous-catégorie 2.3 : les déchets provenant de la préparation et de la transformation des fruits, des légumes, des céréales, des huiles alimentaires, du cacao, du café, du thé et du tabac, de la production de conserves, de la production de levures et d'extraits de levures, de la préparation et de la fermentation de mélasses. Une autre classification plus spécifique la calce dans la catégorie 2.7.99 dans les déchets non spécifiés[20].

Citons quelques définitions des déchets relevés dans la législation algérienne[21].

I.4.1Définition d'un déchet

Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou, plus généralement, tout objet, bien meuble dont le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer.

I.4.2Déchets spéciaux

Tout déchet issu des activités industrielles, agricoles, de soins, de services et toutes autres activités qui en raison de leur nature et de la composition des matières qu'ils contiennent ne peuvent être collectés, transportés et traités dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés et les déchets inertes [21].

I.4.3Déchets spéciaux dangereux (DSD)

Tous déchets spéciaux qui par leurs constituants ou par les caractéristiques des matières nocives qu'ils contiennent sont susceptibles de nuire à la santé publique et/ou à l'environnement[21].

Les deux critères dangereux et spécial attribués à la TDU sont liés au caractère explosible et comburant de ce déchet. Ces termes sont définis par la loi du 28 Février 2006 du journal officiel Algérien qui traite des critères de dangerosité des DSD comme suit :

I.4.3.1 Explosible

Une substance ou un déchet solide, liquide, pâteux ou gélatineux qui, même sans la présence de l'oxygène atmosphérique, peut présenter une réaction exothermique avec développement rapide de gaz et qui dans des conditions d'essais déterminés, détone, déflagre rapidement ou, sous l'effet de la chaleur, explose en cas de confinement partiel[20].

I.4.3.2 Comburante

Une substance ou un déchet qui, au contact d'autres substances, notamment des substances inflammables, présente une réaction fortement exothermique[20].

I.5La réglementation algérienne

La réglementation algérienne comprend une politique de gestion, contrôle et élimination des déchets qui reposent sur les principes suivants, selon l'article 2:

- la prévention et la réduction de la production et de la nocivité des déchets à la source;
- l'organisation du tri, de la collecte, du transport et du traitement des déchets;
- la valorisation des déchets par leur réemploi, leur recyclage et toute autre action visant à obtenir, à partir de ces déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie[21].

Ce dernier point est en rapport direct avec notre démarche expérimentale qui consiste à valoriser la TDU en l'utilisant comme matériau adsorbant.

I.6Déchets agro-alimentaires (DAA) et valorisation

I.6.1 Les déchets d'origine agricole

Les déchets produits après transformation de matières premières sont rejetés en grande quantité et n'ont pas de valeur en général, mais peuvent être valorisés pour éviter qu'ils nuisent à l'homme et à son environnement.

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption occupe une très grande place avec une recherche continue utilise des matériaux peu coûteux. Dans ce contexte, beaucoup de déchets agricoles possèdent des aptitudes à l'adsorption moyennant des transformations physico-chimiques et/ou thermiques.

La valorisation de ces déchets serait idéale si elle n'engendre pas de pollution secondaire, ainsi le défi de protéger l'environnement serait relevé. Plusieurs exemples d'adsorbants dans le domaine de l'adsorption sont présentés dans la littérature ; on peut citer : les noyaux de pêche, noyaux de dattes, noyaux d'olives, grains de tomates, pulpes et grains de raisins, marc de café, coquilles d'huitre, etc.

La matière première utilisée en industrie agroalimentaire est soit d'origine animale ou végétale dont une part n'est pas utilisée comme dans le cas des végétaux, les épluchures, noyaux, pépins, alors que pour les animaux, on retrouve les peaux, carcasses, graisses, plumes, coquilles. Ces produits sont des déchets organiques dont une grande partie est recyclée ou valorisée [22].

Pour connaitre le mode de valorisation d'un DAA il faut déterminer les caractéristiques de ce déchets en l'occurrence l'état physique (solide, liquide, gazeux, pâteux), la composition élémentaire hors partie minérale (carbone, hydrogène, oxygène), la teneur en eau, les éléments traces (sodium, phosphore, azote, métaux lourds) et enfin le pouvoir calorifique. [23]

Parmi les déchets les plus courants dans le domaine de la valorisation agroalimentaire, on cite:

I.6.1.1Les déchets de fruits et légumes

La transformation des fruits et légumes sous forme de produits séchés, concentrés, congelés, etc. conduit à l'apparition des déchets composés notamment de pulpe, de peaux, de pépins et de queux. Ces sous-produits sont facilement dégradables. Leur stockage et leur utilisation sont conditionnés par des restrictions légales.

La valorisation de sous-produits de l'industrie de la transformation des fruits et légumes peuvent avoir plusieurs solutions : en alimentation ; dans l'épandage, compostage ; dans la production d'énergie par incinération ou par production de biogaz (en cogénération, par

exemple avec des déjections animales) ; utilisation dans de nouveaux produits agroalimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques[24].

I.6.1.1.1Valorisation des déchets d'olive

L'industrie oléicole occupe une partie importante en Algérie, malheureusement les déchets de ce secteur sont mal gérés. Une fois l'huile extraite, ils sont souvent stockés et rejetés dans la nature sans traitement. Or ces résidus sont souvent toxiques[25]. Le danger est lié à la présence de nombreux poly phénols, à une demande chimique en oxygène (DCO) et un carbone organique total(TCO)élevées, impliquant une contamination des nappes phréatiques, cours d'eau, sols et sous-sols. C'est pourquoi un traitement préalable serait nécessaire. Au mieux, leurs valorisation est la solution la plus rentable car ces déchets oléicoles peuvent être transformés en produits à haute valeur ajoutée tels que des savons, du lombri-compost, collagène, les pulpes d'olives comme compost et dans l'alimentation animale, la déforestation ou encore comme charbon actif dans le traitement de l'eau, et aussi dans l'épandage occasionnel sur des sols pauvres ou dissipation des margines.

Ces méthodes de traitements sont donc écologiques et efficaces, elles permettent une valorisation complète des résidus de l'industrie oléicole et les produits issus pourront être utilisés sans risques sanitaires ou environnementaux [26].

I.6.1.1.2 Déchets des dattes

La valorisation des déchets d'origine végétale (fibres, tissus, tiges, etc.) vise plusieurs objectifs : économique, technique et environnemental. Leurs disponibilités en abondance dans la nature et leurs propriétés physico-mécaniques et thermiques, permettent de les classer parmi les ressources stratégiques des énergies renouvelables qui peuvent être exploitées.

Les matériaux issus de l'entretien périodique des palmiers dattiers présentent des caractéristiques thermiques comparables à des produits finis industrialisés. En effet, ils sont largement utilisés dans les systèmes d'isolation thermique des bâtiments à usage d'habitation [27].

Les déchets de production des dattes peuvent être utilisés dans:

- la fabrication du vinaigre, l'alcool et les levures, par fermentation microbiologiques des dattes
- la fabrication de farine à base de dattes utilisées dans la panification;
- la fabrication du jus de dattes, par extraction, utilisé comme sucrerie;
- l'ébénisterie traditionnelle, bois de chauffage et charpentes de bâtiments;
- les clôtures, brisent vent, la confection de couffins, de chapeau...etc.
- l'industrie de papier.

- la fabrication des balais traditionnels, et comme combustibles;
- la confection des semelles de sandales;
- le lacmi : boisson très recherchée par la population locale, représentant la sève qui s'écoule du stipe[28].
- plusieurs produits et dérivés entre autres: café, produits cosmétiques (huile et khôl) et aliments pour bétail.
- la synthèse de matériau adsorbant pour le traitement des eaux.

I.6.1.1.3 Déchets de raisin

La plus grande quantité de déchet produite dans les processus de vinification est appelée le marc, représente donc toutes les parties solides qui restent une fois que l'on a pressé le raisin pour éliminer toute la fraction liquide. Les marc pourront être utilisés comme engrais et pour faire du compost. Ce compost sera soit réutilisé dans les vignes, soit pour une autre culture. L'utilité des marcs de raisins peuvent également être utilisés pour produire des poudres d'anthocyanes. Les anthocyanes sont des molécules colorées rouge-violet extraites des marcs par des techniques chimiques complexes. Elles seront utilisées comme colorant dans les cosmétiques ou l'industrie alimentaire comme molécule d'intérêt pour la santé dans les « nutraceutiques » qui sont les alicaments.

Les pépins de raisin sont les graines que l'on trouve après pressurage dans le processus de vinification, ils sont valorisés par transformation en huile de pépin de raisin, et aussi en autres produit[29].Ces DAA solides du processus de vinification du raisin peuvent aussi être valorisés en biocarburant ou en bioéthanol. La fermentation d'une tonne de marc de raisin (peaux, les restes de tige, les graines de vinification) peux produire 400 litres de bioéthanol. Le produit résiduel pouvait être recyclé soit comme complément alimentaire animal, soit comme fertilisant – engrais.

Les pépins de raisin ont beaucoup de vertus et sont utilisés pour produire des huiles et des extraits diététique et cosmétologique et peuvent être utilisés comme adsorbant dans le traitement des eaux[30].

I.6.1.1.4 Valorisation des déchets de tomates

La tomate est l'une des cultures les plus répandues dans le monde. La transformation des tomates en produit à conserver (dans des boite de conserve)est susceptible de générer des quantités importantes de sous-produits et de déchets pouvant atteindre 30% des volumes de fruits traités. Ces déchets sont constitués essentiellement de pelures et des graines. Leur valorisation peut aboutir à des productions d'énergie, de compost et de semences. Les biotechnologies actuelles sont capables de transformer ces DAA en bio produits très

recherchés par les industries biologiques à forte valeur ajoutée, pouvant améliorer la rentabilité économique des conserveries. Des travaux ont montré l'appréciation du pouvoir antioxydant de l'huile de graines de tomate [31], alors que certains auteurs ont évalué l'aptitude bioénergétique de l'huile de graines de tomate[32],et des travaux ont confirmé l'aptitude des graines de tomates à produire de l'huile comestible[33].

I.7 L'ADSORPTION

I.7.1 Introduction

La séparation par adsorption constitue aujourd'hui, un des procédés les plus importants. C'est une technique très efficace et très facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certaines substances toxiques (polluants organiques et inorganiques) [34]. Elle est largement utilisée dans la dépollution et la purification des eaux dans différents domaines : industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, applications pharmaceutiques et environnementales. L'adsorption est souvent appliquée dans le domaine de traitement des eaux malgré que d'autres techniques existent. Ce qui est motivé par la facilité de mise en œuvre et le coût raisonnable.

I.7.2 Différentes définitions de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données à l'adsorption :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un fluide est un solide [35].
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de gaz ou liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrées par les fissures, cavernes ou capillaires [36].
- L'adsorption peut être aussi définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve [37].
- L'adsorption à l'interface soluté /solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [38].

I.7.3 Paramètres influençant l'adsorption [39]

Le choix des adsorbants repose sur un certain nombre de paramètres. Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Coût peu élevé.

L'efficacité de l'adsorbant est étroitement liée à sa surface spécifique et à sa porosité qui influent directement sur la capacité d'adsorption.

I.7.3.1 La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores qui constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant Figure I.2.

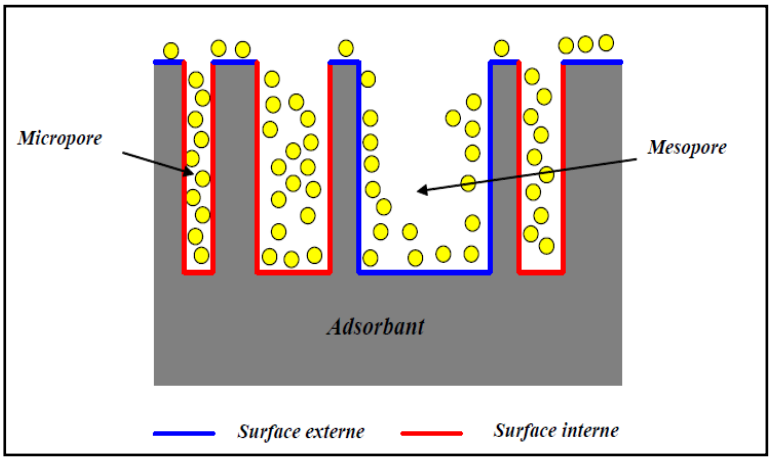


Figure I.2. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

I.7.3.2 Porosité

La classification des pores adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure Appliquée (UICPA), est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies (figure I.3) :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. à titre d'exemple Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif (CA), ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption [40]. Les mésopores et les macropores constituent les voies de passage vers les micropores.

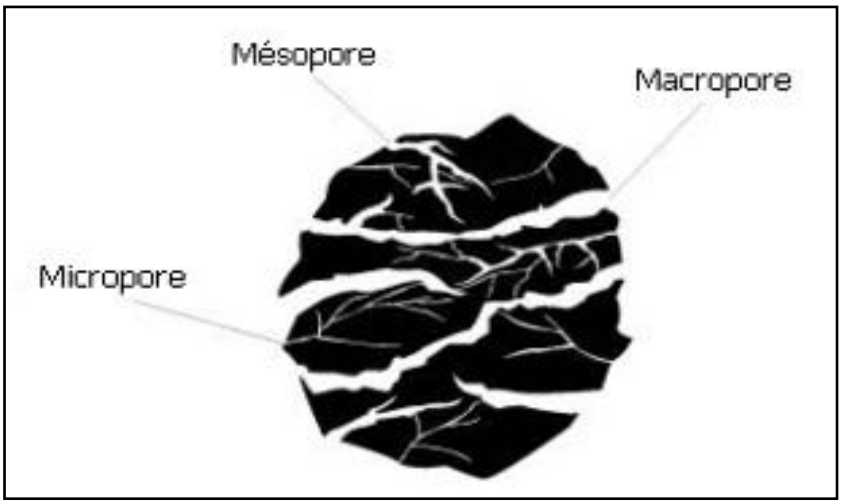


Figure I.3. Schéma des différents types de pores [40]

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, ce distingue en deux types d'adsorption :

I.7.3.2.1 Adsorption chimique ou chimisorption

C'est un processus résultant d'une réaction avec formation de liens chimiques (liaisons covalentes ou ioniques) entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [41].

I.7.3.2.2Adsorption physique ou physisorption

C'est un processus qui se produit à basse température, mettant en jeux des forces non spécifiques, qui sont essentiellement des forces électrostatiques de type dipôle, liaisons hydrogène ou Van Der Waals, pour la fixation des molécules de l'adsorbat, qui s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [42].Ce processus est considéré comme réversible, il se

produit sans modification significative des molécules adsorbées, et sans aucune altération chimique, d'où une chaleur d'adsorption relativement faible.

La comparaison entre ces deux types d'adsorption se fait en se basant sur plusieurs critères, regroupés dans le tableau suivant :

Tableau I.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [43].

Propriétés	**Adsorption chimique**	**Adsorption physique**
Types de liaison	Liaison chimique	Liaison de Van Der Waals
Température du processus	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât.	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Destruction de l'individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée
Désorption	Difficile	Facile
Cinétique	Très lente	Rapide
Chaleur d'adsorption	Supérieur à 10 Kcal/mole	Inférieur à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Elevée	Faible
Type de formation	Formation en monocouche	Formation en multicouches et monocouches

La figure I.4 représente les étapes qui composent le mécanisme d'adsorption et les domaines d'existence des molécules d'un soluté (organique ou inorganique) lors de son adsorption sur un matériau solide microporeux.

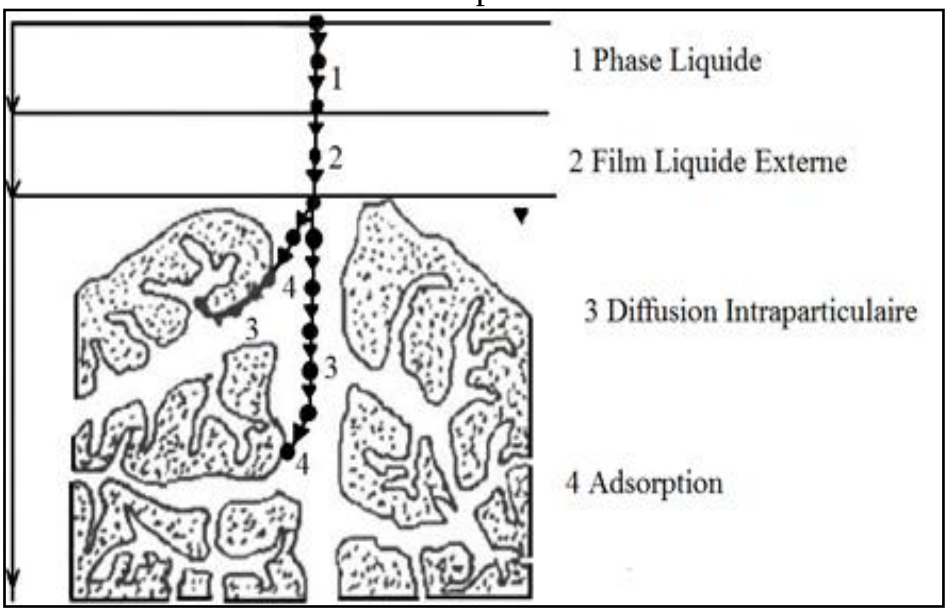


Figure I.4. Domaine d'existence d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [44]

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les CA, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 2.

Tableau I.2. Les caractéristiques des principaux adsorbants.

adsorbant	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif (CA)	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 5,0
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.7.4 Caractéristiques de l'adsorption en phase liquide

Le soluté et le solvant s'adsorbent généralement tous les deux simultanément sur le solide. L'influence de la nature du solvant sur l'adsorption se manifeste de diverses façons. C'est ainsi que la fixation sur un même adsorbant d'une substance déterminée, dissoute dans différents solvants, est d'autant plus marquée que sa solubilité est moindre. D'autre part, la quantité de soluté adsorbée sur un solide donné est, en général, plus importante en solution aqueuse qu'en solution organique. Ce qui permet l'élution à l'aide de solvants organiques des solutés adsorbés en solution aqueuse [45].

L'influence de la nature du soluté a été soulignée par TRAUBE[46] qui a établi que l'adsorption dans un même solvant de séries homologues de substances organiques augmentait avec la masse molaire du soluté. Cependant la spécificité de certains adsorbants

semble établie. Le gel de silice, par exemple, adsorbe beaucoup plus fortement l'eau et les alcools que le CA. Les traitements préalables, subis par l'adsorbant, jouent également un rôle très important au niveau de la sélectivité d'adsorption.

I.7.5 Les procédés d'adsorption [47]

Les procédés d'adsorption « physique » sont très utiles pour la séparation des gaz et la purification des gaz et liquides.

Les CA et dans une moindre mesure qu'aux gels de silice macroporeux, car ils adsorbent très bien les composés organiques tels que les alcanes et alcènes, acides, et autres composés oxygénés. Ils peuvent donc être utilisés dans la purification de gaz et liquides, notamment dans les raffineries et la pétrochimie ou bien dans l'industrie alimentaire.

Les zéolithes possèdent la propriété de séparer les gaz peu condensables (O_2, N_2, Ar, CH_4) sur la base de leurs propriétés de polarisabilité et de moment électrique dipolaire ou quadripolaire. De par leur structure cristalline présentent des pores de taille et d'orientation bien organisés et peuvent ainsi servir de tamis moléculaires pour séparer les molécules suivant leur taille et leur forme.

Les alumines et gels de silice microporeux sont de bons agents déshydratants, en ce sens qu'ils retiennent l'eau assez fortement pour qu'elle s'adsorbe complètement et cependant peuvent être régénérés par chauffage modéré.

Les critères de performance d'un adsorbant sont :

- La capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
- La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.
- La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

Trois types de procédés à adsorption « physique » sont utilisés, suivant la nature et les conditions du traitement :

- Les procédés à variation de pression (PSA) pour les gaz. Dans ce cas, l'adsorption est réalisée à haute pression et la désorption a lieu par abaissement de pression.
- Les procédés à variation de température (TSA) pour les gaz et liquides. La désorption est effectuée par élévation de température et balayage de fluide.
- Les procédés à charge perdue. L'adsorbant est éliminé après saturation

I.7.6 Les grands types d'adsorbants [47]

On distingue cinq grands types d'adsorbants : les CA, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 $t.an^{-1}$ de zéolithes pour adsorption, 400 000 $t.an^{-1}$ de CA, 75 000 $t.an^{-1}$ d'alumines activées, 400 000 $t.an^{-1}$ d'argiles et 25 000 $t.an^{-1}$ de gels de silice. Suivant la spécificité du procédé d'adsorption, différents matériaux ont été développés en fonction de leurs porosités (la taille et la distribution de pores) et de la chimie de leurs surfaces (des matériaux carbonés ou des minéraux, des structures homogènes ou hétérogènes) et la polarité [48]. Le tableau.9 présente les principaux types d´adsorbant industriels.

Tableau I.3. Principaux types d´adsorbants industriels [49]

Adsorbants carbonés	**Adsorbants minéraux**	**Autres Adsorbants**
Charbon actif (CA) Tissu de charbon actif Tamis moléculaire Microcylindres mésoporeux Fullerènes Hétérofullerènes Matériaux nanoporeux	Gel de silice Aluminium activé Oxydes métalliques Hydroxydes métalliques Aluminosilicates (Zeolitas) et aluminophosphates (ALPO) Argile Matériaux mésoporeux (MCM) Matériaux nanoporeux (à partir d´un précurseur de sol-gel)	Polymères de synthèse adsorbants de composés

I.7.6.1 Les charbons actifs (CA)

Les CA sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de CA, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des CA dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les CA sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

Ils sont doués de propriétés absorbantes particulières en raison de leur grande porosité. Ils renferment 95 à 98% de carbone et ils sont caractérisés par leur surface spécifique très importante pouvant atteindre 600 à 1000 m^2 pour 1g de CA [50].

L'activation des charbons développe une structure capillaire et débouche les pores obstrués par des goudrons. Elle est réalisée en général par l'utilisation des acides inorganiques peu volatils tels que l'acide phosphorique ou des sels d'halogènes tels que le chlorure de zinc.

Les CA présentent généralement une très faible affinité pour l'eau, tant en phase gazeuse que liquide. Ce sont des adsorbants hydrophobes et organophiles. La surface des charbons de la matière carbonisée (charbons non activés), est hydrophobe et non polaire. L'isotherme d'adsorption d'eau d'un tel charbon est de type V (selon la classification BBDT), caractéristique de faibles interactions entre le solide et la vapeur d'eau [51].

Les grains de CA ont été de plus en plus utilisés grâce à la possibilité d´augmenter la surface spécifique du matériau (jusqu´à 2000 $m^2.g^{-1}$) par activation chimique ou physique [52] pour augmente sa capacité d´adsorption.

Dans la valorisation des déchets et la politique du développement durable, l´utilisation de sous-produits industriels pour faire du CA ont donné des bons résultats [53].Parmi ces sous-produits utilisés, l'écorce de riz [54], les noyaux d'olive [55], la paille de blé [56], etc.

Malgré de nombreuses applications possibles du CA dans le domaine du traitement de l´eau, il a montré certaines limites, par exemple pour traiter les effluents gazeux chargés de composés organiques volatils (COV) à cause du contenu d´humidité qui produit un mécanisme d´adsorption compétitif entre les molécules d´eau et les polluants organiques qui implique un problème d'élimination de ces COV. Par conséquence un traitement secondaire de l´effluent liquide est nécessaire et un séchage du charbon pour le réutiliser [57]. Dans ce contexte, la recherche de matériaux alternatifs est toujours d'actualité comme par exemple les argiles qui ont pris une grande place grâce à leurs qualités d´adsorption et leur disponibilité dans le milieu naturel. Elles sont utilisées brutes ou modifiées par activation acide pour la préparation des TD , par pontage pour préparer des argiles pontées, par échange cationique pour préparer des bentonites. Ces argiles sont utilisées dans plusieurs domaines tels que le raffinage des huiles végétales et minérales (comme agent décolorant et agent adsorbant), la

catalyse (comme catalyseurs ou supports de catalyseur), les fonderies (comme moules) et les boues de forages. Elles sont aussi utilisées comme agents de suspension dans les enduits, les lubrifiants et les inhibiteurs de corrosion et pour les traitements des eaux.

I.7.6.2Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes qui différent par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 1010 $V.m^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [47].

I.7.6.3 Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxy d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3,5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [47].

I.7.6.4 Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [47].

I.7.6.5 Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [47].

I.8Les agents décolorants

Les adsorbants les plus utilisés sont les terres naturelles et les terres activées (argile) et à un degré moindre les CA [5].

Les terres naturelles sont employées telles quelles car elles possèdent un pouvoir décolorant naturel. Ce sont des argiles plastiques simplement séchées et finement broyées pour accroître leur surface de contact. Ces terres sont peu actives et ne sont pas activables. Leur emploi est limité aux huiles très faciles à décolorer.

Les terres activables possèdent un pouvoir décolorant faible à l'état naturel. Ce sont des argiles plastiques, leur composition chimique ne permet pas de dire, à priori, si elles sont activables ou non.

I.8.1 Le charbon actif (CA)

Voir paragraphe I.8.5.1

I.8.2 Les argiles

L'application des argiles à la décoloration des huiles végétales puis des huiles minérales, est très ancienne. Les terres naturelles à pouvoir adsorbant élevé, dite terres à foulon ont été d'abord utilisées. Les terres activées, dont la consommation demeure importante, sont apparues parallèlement à ces produits. Ces terres sont obtenues à partir d'argile de faible pouvoir adsorbant à l'état naturel. Cependant ce pouvoir est accru d'une manière remarquable après traitement acide en suspension aqueuse de ces argiles [51].

I.8.2.1 Les argiles brutes et activées [58]

Les terres naturelles à pouvoir adsorbant élevé, dites terres à foulon, ont été utilisées pour la décoloration des huiles végétales et des huiles minérales. Les terres activées sont obtenues à partir d'argile de faible pouvoir adsorbant à l'état naturel. L'activation acide consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant.

Cette transformation est réalisée par voie chimique par l'action d'acides forts (l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique). L'action de l'acide fort consiste à remplacer les cations de l'argile par des protons tout en augmentant la surface absorbante. Quelques types d'argiles smectiques, en particulier les bentonites, contenant 50 % au moins de la fraction smectitique, peuvent être activées pour produire des adsorbants de haute efficacité. D'autres types d'argiles tels que la glauconite, la nontronite, l'attapulgite et la sépiolite ont pu être activées à l'acide, mais les terres obtenues sont caractérisées d'une efficacité moins importante que celles des terres préparées à partir des montmorillonites calciques.

I.9Généralité sur Les argiles

Les argiles sont utilisées pour l'adsorption, la décoloration et les procédés de filtration. Après leurs utilisations en industrie, l'argile doit être traitée pour pouvoir la rendre inoffensive lors de son élimination. Les TD sont des bentonites naturelles ou activées à l'acide. D'où l'intérêt de présenter les argiles et leurs différents types.

I.9.1 Présentation des argiles

Les matériaux argileux ou plus simplement argiles se trouve à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [59].

L'argile est une roche sédimentaire composée pour une large part de minéraux spécifiques silicates (forme chimique commune $Si_2O_5^{2-}$) et en général d'aluminium (aluminosilicates ou phyllo silicates). La montmorillonite et la bentonite appartiennent à cette famille de minéraux ainsi que Les aluminosilicates de sodium calcium hydratés (HSCAS) qui ont une grande caractéristique de contenir des ions calcium et ses protons sont échangés contre des ions sodium en plus des zéolithes qui sont des composés de tétrahedrons de [$Si0_4$] et d'[AlO_4] avec l'atome de métal au centre de chaque tétrahedron . Cette structure des zéolithes présentent une surface spécifique très importante de l'ordre de 1000 m² par gramme de zéolite. Ces argiles peuvent être utilisées comme support d'adsorption mais chaque type d'argile a des affinité envers des molécules précises [60].

I.9.2 Les différents types d'argile

Tous les minéraux argileux se présentent sous forme de très petits cristaux colloïdaux de dimension <2 µm, invisibles à l'œil nu. Les cristaux ressemblent à de minces plaques. Ces plaques sont en empilement de feuillets ou couches. La figure I.5 illustre un cristal de phyllosilicate 2:1. Du point de vue chimique, les phyllosilicates sont des aluminosilicates hydratées ajoutées à d'autres ions métalliques

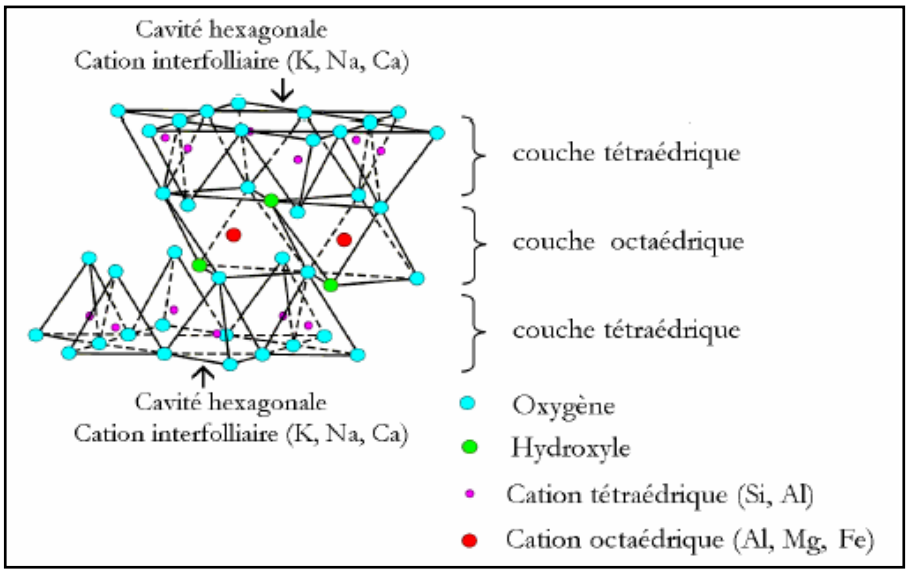


Figure I.5. Représentation d'un cristal de phyllosilicate 2:1 [61].

Tous les minéraux argileux sont constitués de deux feuillets de base : un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique (figure I.6) qui sont empilés d'une façon caractéristique et qui comportent certains cations dans les feuillets en tétraèdre et en octaèdre.

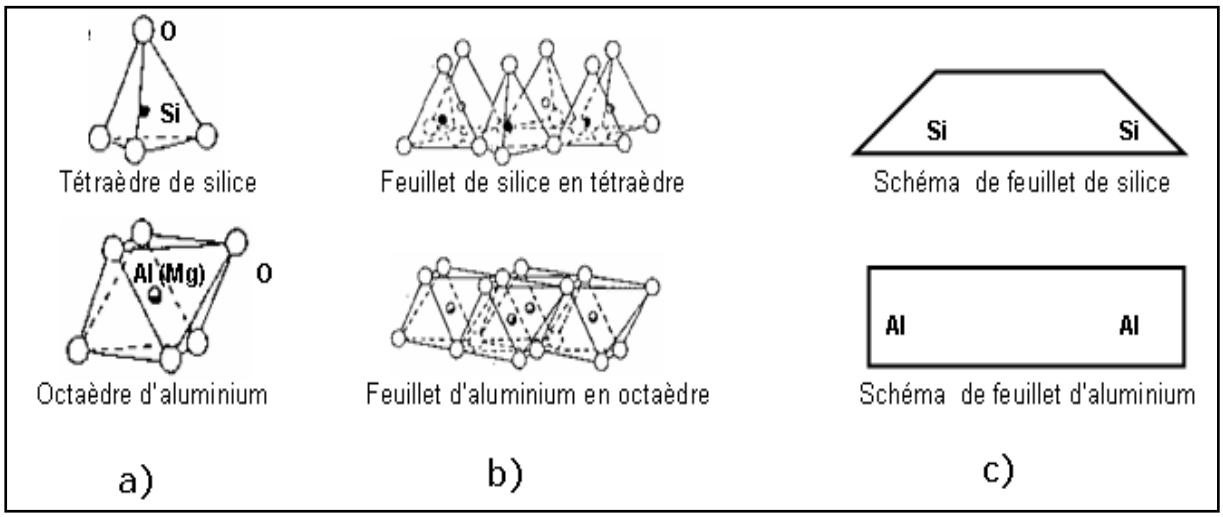


Figure I.6. Structure de base des phyllosilicates[62].

Les variations de la structure en feuillets de base sont à l'origine d'une douzaine de minéraux argileux identifiés jusqu'à maintenant. Toutefois, dans le domaine de l'ingénierie on relève que les minéraux argileux les plus courants, contenus dans les sols dits argileux, sont les kaolinites, les illites et les montmorillonites. Ces minéraux sont illustrés à la figure I.7.

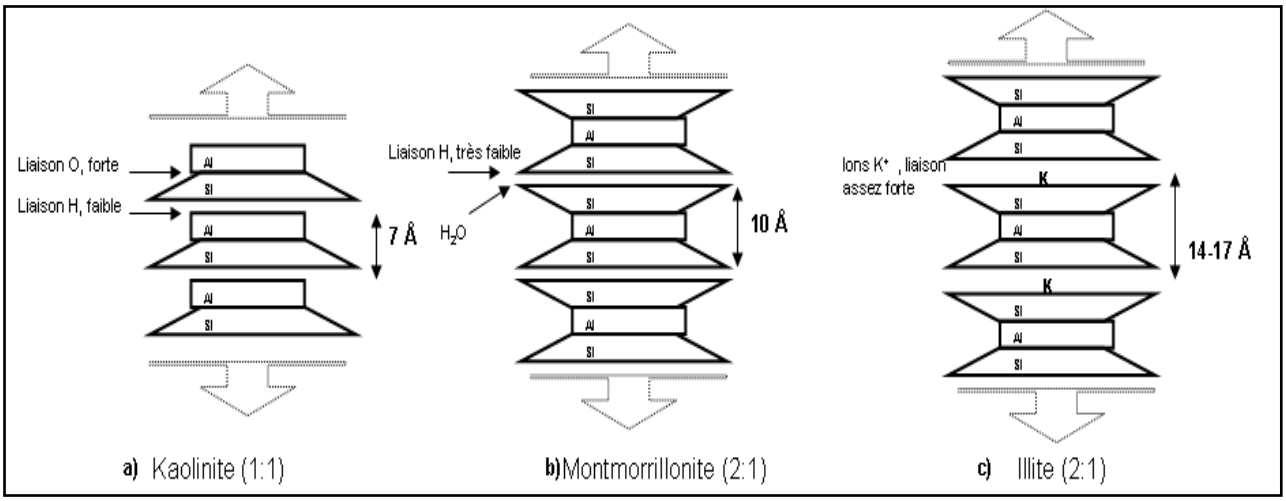


Figure I.7. Type de structure de minéraux argileux les plus courants [63].

I.9.3 Classification des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités :

- La couche tétraédrique ;
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [64], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets (2:1) ou (1:1);
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires;
- L'épaisseur et la structure du feuillet;

On distingue ainsi 4 groupes [65].

- **Minéraux à 7 Å** (kaolinite, halloysite, dombasite, ….)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

- **Minéraux à 10 Å**(pyrophyllite, illite, montmorillionite, saponite,…)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

- **Minéraux à 14 Å**(chlorites)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

- **Minéraux interstratifiés**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que de leur empilement, est montrée sur la figure I.8 et la figure I. 9, respectivement.

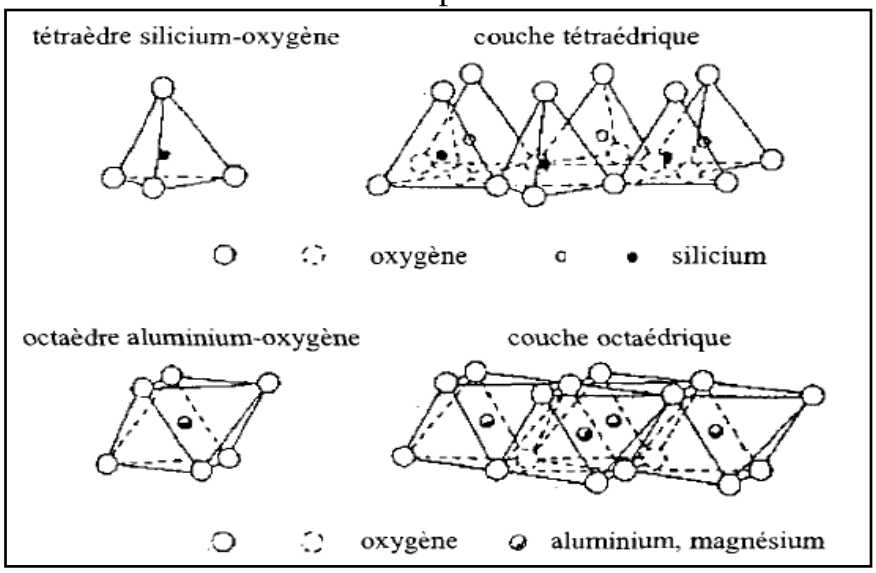


Figure I.8. Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

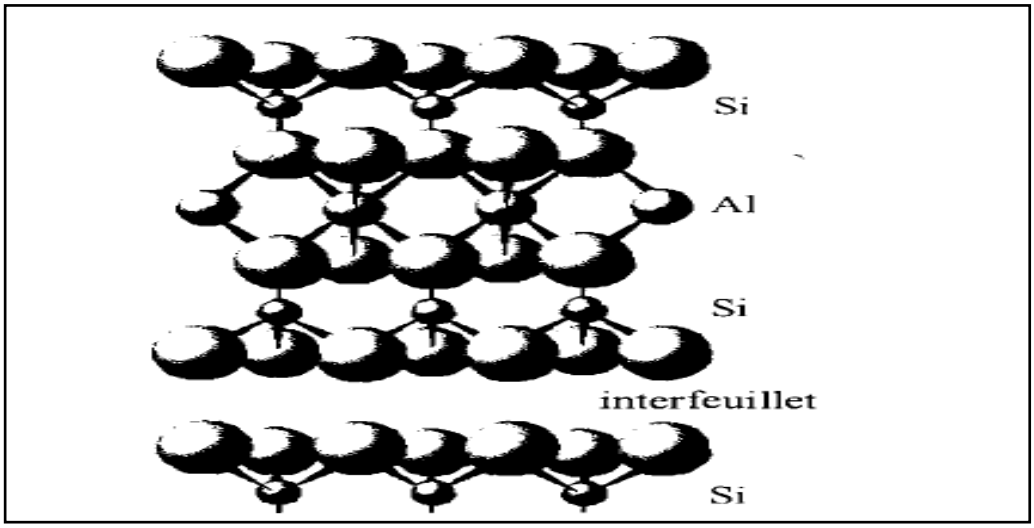


Figure I.9. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux [66]. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III, dans sa

couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium ou par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite) [67]. Les minéraux argileux les plus courants, contenus dans les sols dits argileux, sont les suivants :

I.9.3.1 La kaolinite

Elle est constituée d'une succession de couches alternées de feuillets en tétraèdre(silice) et de feuillets en octaèdre (aluminium), qui explique donc que l'on considère comme un minéral argileux (1:1). Les deux feuillets sont liés de telle manière qu'ils forment une seule couche d'épaisseur d'environ 7 Å qui s'étend indéfiniment dans les deux autres directions. Un cristal de kaolinite est donc constitué d'un empilement de quelques couches de base de 7 Å d'épaisseur. Les liens entre les couches sont assez forts pour permettre un empilement relativement important de couches et la formation d'un cristal de grandes dimensions (de l'ordre de 70 à 100 couches). La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères [64].

I.9.3.2 La montmorillonite

Est un minéral composé de deux feuillets de silice et d'un feuillet d'aluminium. La montmorillonite est désignée comme un minéral(2:1).L'épaisseur de chaque couche (2:1) est d'environ 10 Å (1 nm). Les forces de Van der Waals qui joignent les sommets des feuillets de silice sont faibles, cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans le feuillet en octaèdre. Pour cette raison, les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à designer ces argiles par le terme d' « argiles gonflantes ». Ainsi, ces argiles ont une capacité d'échange cationique (CEC) élevée.

I.9.3.3L'illite

Comme la montmorillonite, elle a une structure (2:1). Cependant, les espaces entre les couches sont reliés par des atomes de potassium (K). Les ions compensateurs de potassium (K) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une CEC faible. Les espaces qui se trouvent entre les feuillets (espaces interfoliaires) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres, ou ils sont occupés par des cations dès que l'empilement présente un déficit de charge [64] Les cations les plus fréquents sont le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^{+}), le sodium (Na^{+}) et le lithium (Li^{+})[68].

Conclusion

En Algérie, l'industrie agro-alimentaire génère de grandes quantités de déchets dont la valorisation sert à obtenir des matériaux utilisables. Certains résidus industriels inexploités comme les coques de noix de palme, les noyaux d'olive, le pépin de résines, support et déchet de terre décolorante (TDU) sont souvent éliminés par simple combustion ou par stockage. Les deux méthodes étant inappropriées, il serait préférable de chercher des voies de valorisations versant dans le domaine de traitement des eaux et plus spécialement l'adsorption.

Référence

[1] MANA. M, OUALI. M.S,DE MENORVAL.M.S. (2007).Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. Journal of Colloid and Interface. Science. 307,p 9–16.

[2] Documentation de l'usine AFIA.

[3]Opérations de raffinage Afia. *Plan marketing.Belgroune*.https://d1n7iqsz6ob2ad.cloudfront.net/document/pdf/538ca6ce5b1c7.pdf

[4] XAVIER.P.(2012).Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Techniques de l'Ingénieur. F6070–10.

[5] KARLESKIND.A.(2001). Manuel des corps gras. Lavoisier Tec &Doc. Volume 1, p787-1992.

[6] DENISE.J.(1992).Raffinage des corps gras. *In* Manuel des corps gras .Tec et doc Lavoisier. V 2, p789-881.

[7] *FRANÇOIS. R.*(*1974).Industrie* des *corps gras .biochimie extraction, raffinage* et *réglementation.*Ed, tech et doc. Genève.

[8] Parlement européen (2008). Directive 2008/98/EC du Parlement européen et du conseil du 19 Novembre 2009. OJ EU L312/3.

[9] TIPPKÖTTER.N, WOLLNY.S, SUCK.K, SOHLING.U, RUF.F, ULBER.R.(2014).Recycling of spent oil bleaching earth as source of glycerol for theanaerobic production of acetone, butanol, and ethanol withClostridiumdiolis and lipolyticClostridiumlundense.Eng Life.Environ SciPollut Res. 21,p10765–10774.

[10] BENEKE.K, LAGALY.G.(2002).From Fuller's earth to bleaching earth: ahistorical note. Newsletter. 5,p57–78.

[11] PIOTROWSKA-CYPLIK .A, CHRZANOWSKI.Ł, CYPLIK.P, DACH.J, OLEJNIK.A, STANINSKA.J, CZARNY.J, LEWICKO.A, MARECIK.R et POWIERSKA-CZARNY.J .(2013).Composting of oiled bleaching earth: fattyacids degradation, phytotoxicity and mutagenicity changes.IntBiodeteriorBiodegrad,78,p49–57.

[12] BESHARA.A, CHRISTOPHER.R.(2014). Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics. Waste Management.34 ,p1770–1774.

[13] POLLARD.S, SOLLARS.C, PERRY.R.(1993).The reuse of spent bleaching earth: a feasibility study in waste minimisation for the edible oil industry, Bioresource Technol. 45,p 53–58.

[14] REHAB.A, MOHAMED.N, MAHMOUD.S, ABDELMOEZ.W.(2014). Recovery of oil and free fatty acids from spent bleaching earth using sub-critical water technology supported with kinetic and thermodynamic study. Advances in Bioscience and Biotechnology.5, p261-272.

[15] Décret exécutif n°06-104 du 29 Moharram 1427 correspondant au 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets y compris les déchets spéciaux dangereux.

[16] Environment Agency Guidance.(2006).Guidance for waste destined for disposals in landfills, version 2, Interpretation of the waste acceptance requirements of the landfill (England and Wales). http://www.environment-agency.gov.uk/

[17] HANAK.E, BOUTRIF.E, FABRE.M,PINEIRO.M.(2002).Gestion de la sécurité des aliments dans les pays en développement, actes de l'atelier International CIRAD –FAO Montpellier France.

[18] MAES.M.(1992).Options Déchets Edtitions Johanet

[19] Directives environnementales, sanitaires et sécuritaires pour la fabrication des produits oléochimiques. .(*2007*).*1. Groupe Banque Mondiale* Https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/.

[20] Journal Officiel De La République Algérienne N° 13,5 mars 2006, 5 Safar 1427.

[21] Loi N° 01-19 Du 12 Décembre 2001 Relative à La Gestion, au Contrôle et à L'élimination Des Déchets.

[22] AMERE.M, TRACHI.N, BENAMARA.S, GOUGAM.H.(2014).Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (Prunus amygdalus) , Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 18(4),p492-502.

[23] RENE MOLETTA.(2009). Le Traitement Des Déchets. Ed. Tec&Doc, France,

[24] GRIGORAS.C.G,(2012),Valorisation Des Fruits Et Des Sous-produits De L'industrie De Transformation Des Fruits Par Extraction Des Composes Bioactifs, Thèse de Doctorat , université Orléans et de L'université De BACAU.

[25] BENYAHIA. N , ZEIN. K. (2003). Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) à Sesec II.

[26] AMIC.A, DALMASSO.C.(2013). Unité De Valorisation Complète de Déchets Oléicoles Par Lombricompostage : production de produits a haute valeur ajoutée : lombricompost, savon, collagène et lombrics , thèse de master université de Aix Marseille.

[27] BOUDJMAA. A, BENCHABANE. A, BOUDENNE. A, IBOS. L, FOICE M.(2011). Renewable materials to reduce building heat loss: characterization of date palm wood, Energy and Buildings vol. 43, p 491-497.

[28] CHEHMA.A, LONGO.HF.(2001).Valorisation des Sous-produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail , Rev-Energ. Ren. .Production et Valorisation – Biomasse, p 59-64

[29] http://blog.midi-vin.com/techniques-viticoles/produits-derives-vigne-vin-00806

[30]http://www.enerzine.com/6/18612+les-dechets-de-raisin-pourraient-rendre-des-biocarburants-competitifs+.htm

[31] KNOBLICH.M, ANDERSON.B, LATSHAW.D.(2005). Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. J. Sci. Food Agric.. 85 (7),p1166-1170

[32] ELLER, F.J., MOSER, J.K., KENAR, J.A. AND TAYLOR, S.L.(2010). Extraction and analysis of tomato seed oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 87(7),p755-762.

[33] AMALOU.D, AIT AMMOUR.M, AHISHAKIYE.B, AMMOUCHE .A. (2013). Valorisation des sous-produits de conservie: cas des graines de tomates ,Invited paper presented at the 4th International Conference of the African Association of Agricultural Economists, Tunisia.

[34] DINCER.A.R, GUNER.Y, KARAKAYA.N. (2006) .Coal-based botton ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, Colloid and interface science.293, p 303-311.

[35] *EDELINE*.F,(*1992*). L'*épuration physico-chimique* des eaux: théorie & technologie. 2 eme éd, Paris*: Lavoisier*282.

[36] ROBEL.L,(1989),Opération unitaire (adsorption) ; Technique d'ingénieur, J2.J2730.

[37] JELLY.M, LURGI.(1997).Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. Information chimique p 166.

[38] AUTA.M, HAMEED.B.H, (2014) .Chitosan–clay composite as highly effective and low-costad sorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical EngineeringJournal.237, p352–361.

[39] HEMATI. M, adsorption industriels. INP, ENSIACET.A7.*http://www.inp-toulouse.fr/_resources/documents/TICE/G%25C3%25A9nie%2520des%2520proc%25C3%25A9d%25C3%25A9s/01Extrait_adsorption_sechage.PDF?download=true*

[40] KROU .N.J .(2010). Etude expérimentale et modélisations séquentiel AD-OX d'élimination des polluants organiques, thèse de doctorat, Université de Toulouse.

[41] CALVET.R, TERCEJ.M.(1980). an overview ,ann. Agron ,31 ,p 385-427.

[42] KHAN.S.U.(1980).Fundamental aspects of pollution control and environmental science.Trace Element Contamination of the Environment Elsevier, p 1-260.

[43] ADAMSON.I.Y.R , BOWDEN.D. H.(1978).The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration : A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lad Inv, 30, p 35 42.

[44] DE FLORA.S,WETTERHAHN.K.E.(1989). Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity.Life Chemi Reports. 7, p 169-244.

[45] *ARDITTI*.G.(*1968).Technologie chimie* industrielle *Eyrolles*, Ed.

[46] ADAMSON A.W.(1960). Phycicol Chemestry Of Surfaces, 2 and Inter science. New York.

[47] SOYER.H.(2003).L'adsorption et l'environnement.(Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants). http://culturesciences.chimie.ens.fr/print/1056?print=yes&nid=1056

[48] JOSE GREGORIO. B.(2010).Dégradation De Polluants Organiques En Phase Gaz Et En Phase Aqueuse En Présence De Matériaux A Base D´Aluminosilicates Par Des Procédés D'oxydation Avancés. thèse de Doctorat, Université De Toulouse.

[49] DABROWSKI. A.(2001). Adsorption - from theory to practice‖, Advances in Colloid and Interface Science, 93(1-3),p135-224.

[50] PERRIN.R, SCHARFF. J.P.(1993).Chimie industrielle 2, Paris ,Masson, 864.

[51] SLASLI. A. M, JORGE. M, STOECKLI. F, SEATON.N. A. (2003), Carbon.41**,** p479-486.

[52] LE CLOIREC.P.(1998).Les Composés organiques volatils (COV) dans l'environnement‖, Lavoisier Tec. & Doc., p163 – 184. Paris.

[53] COLIN-CRUZ .A, JIMENEZ-MOLEON.M.C, BARRERA-DIAZ .C, FALL.C.(2003). Activated carbon from sewage sludge‖, Proceedings of 4th European Congress on Chemical Engineering.P-3-2-9, Grenada.

[54] CHUAH.T.G, JUMASIAH.A, AZNI.I, KATAYON.S, THOMAS CHOONG.S.Y. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview‖, Desalination.175, p305–316.

[55] EL-SHEIKH .A.H, NEWMANA. A.P, AL-DAFFAEE H.K, PHULL .S, CRESSWELL N. (2004). Characterization of activated carbón prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques‖. J. Anal. Appl. Pyrol.71,p151–164.

[56] ASLAN.S, TURKMAN.A. (2005). Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrates‖, Process biochem.40, p935–943.

[57] DELAGE. F. (2000). Echauffement des lits de charbon actif lors de l´adsorption de composés organiques volatils: étude expérimentale et modélisation‖, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers-Ecole des Mines de Nantes

[58] SRASRA.E.(2002).Argile et acidité et Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes, Thèse de Doctorat de l'Université de Tunis.

[59] GRIM.R.E, MCGRAW.H.(1953).Claymineralogy, Édité par R.R. Shrock, series in Geology, Londres.

[60] GWENAËLLE.J. (2009). Etude De Différents Modes D'élimination Biologique De La Zéaralénone, Mycotoxine Présente Dans Les Céréales: Adsorption Et Biotransformation Thèse de Doctorat .Université De Toulouse.

[61] *LUCKHAM*.P. F,*ROSSI*.S.(*1999).Colloidal and.* Rheological Proper-Ties of *Bentonite Suspensions. Adv. Colloid Interface Sci. 82*, p*43-92.*

[62]BEAUCHAMP . J. (2005). Cours de sédimentologie. www.u-picardie.fr/beauchamp/cours-sed/sed-0.htm

[63] LAMBE T.W. (1953).The structure of inorganic soi1 ,Separate, A.S.C.E., 315.

[64] PEDRO.G.(1994). Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris p 665.

[65] CAILLERE. S,HENIN. S, RAUTUREAU. M.(1982).Minéralogie des argiles, 2ème édition, Masson, paris, p 22.

[66] SCHOONHEYDT R.A, VAUGHAN D.J, PATTRICK. R.A.D.(1995). Mineral Surfaces, Clay mineral surfaces,Chapman& Hall, Londres.c hapitre 9 , p 303-332.

[67] TALIDI .AB. (2006), Etude De L'élimination Du Chrome Et Du Bleu De Méthylène En Milieux Aqueux Par Adsorption Sur La Pyrophyllite Traitée Et Non Traitée. Thèse De Doctorat, Université Rabat.

[68] JEAN.M. (2008). Caractérisation Des Particules Fines D'un Matériau Granulaire De Fondation par L'essai Au Bleu De Méthylène Rapport d'Université Québec.

CHAPITRE II

Matériel et méthodes

II. Matériel et méthodes

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le dispositif utilisé pour nos expériences, ainsi que les techniques d'analyses physique-chimiques appliquées pour la caractérisation des matériaux.

II.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est une cellule de réaction en mode réacteur batch en système fermé. La réaction se déroule entre des grains d'adsorbant dispersé dans la solution et les molécules de polluant à éliminer. La différence de concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur dans un temps Δt donne le taux d'élimination du polluant selon l'équation (Eq II.1) :

$$DEC(\%) = \frac{Abs_0^{\lambda} - Abs_t^{\lambda}}{Abs_0^{\lambda}} \times 100 \qquad \text{(Eq II.1)}$$

Où :

DEC (%) : le taux d'élimination du polluant;

Abs_0^{λ} : Absorbance mesurée à une longueur d'onde λ à l'instant t=0 (échantillon non traité) ;

Abs_0^{λ} : Absorbance mesurée à une longueur d'onde λ l'instant t (échantillon traité pendant un temps t).

II.2 Suivie de l'evolution de la pollution dans la phase liquide par UV/Visible

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1 100 nm. Cette gamme d'onde a été largement abordée dans son côté fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'« UV/Visible ». Elle apporte peu d'informations structurales, par contre, beaucoup d'applications en analyse quantitative l'utilise pour connaitre l'évolution et l'état de dégradation du polluant a éliminer. Les calculs de concentration qui découlent de la loi de 'Beer-Lambert' [1] (Eq II.2) ont donné naissance à la méthode connue sous le terme général de colorimétrie. L'UV/Visible est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100 nm).

$$A = -\log T = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C \qquad \text{(Eq II.2)}$$

Où : T : transmitance de la solution (sans unité) ;

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité) ;

ε_{λ} : coefficient d'extinction molaire en (L mol^{-1} cm^{-1}). Il dépend de la longueur d'onde, et de la nature chimique de l'entité à analyser et de la température ;

ℓ : longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm) ;

C : concentration molaire de la solution (mol L^{-1}).

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules: **(i)** source, **(ii)** système dispersif (souvent un monochromateur) et **(iii)** le détecteur.

Comme le représente le schéma de la figure II.1, l'ensemble est réuni dans une structure unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage.

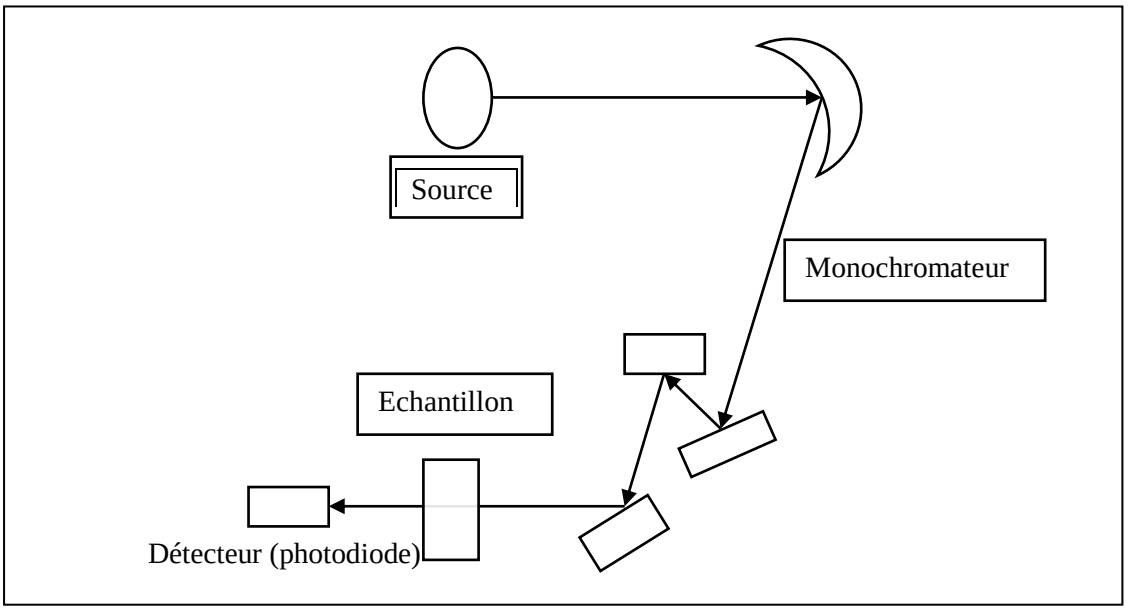


Figure II.1. Modules d'un spectrophotomètre UV-visible [2]

Certains spectromètres sont réservés aux analyses de routine pour les quelles il n'est pas besoin d'avoir une résolution élevée, sachant qu'en solution la plupart des composés conduisent à des spectres dépourvus de bandes fines. Il est essentiel, en revanche, que ces instruments conduisent à des mesures d'absorbance précises sur une gamme étendue de concentrations. Cette technique a été essentiellement utilisée pour déterminer le taux de décoloration des colorants traités.

II.3 Caractérisation de la phase solide

II.3.1 Spectroscopie Infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm, soit nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et $10^{-3} m^{-1}$. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen

infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0,04 et 0,4 m^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composes caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent. Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière à pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques [3]. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption.

Pour comprendre le principe de l'acquisition d'un spectre infra-rouge, on suit le trajet du faisceau lumineux. Il est émis par une source adaptée, puis dirigé vers l'échantillon à travers un système optique. Le faisceau de lumière transmis est mesuré par un détecteur et le signal obtenu est amplifié puis enregistré.

Nous avons appliqué cette technique analytique sur les échantillons, par un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Nos spectres infrarouges ont été identifiés en utilisant une transformée de Fourier spectrophotomètre infrarouge (IRTF) (Thermo Scientific Nicolet 380 FTIR Spectrometer) Dans la région de 400 à 4000 cm^{-1} par l'intermédiaire du disque de KBr-pressée méthode.

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [4]. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2 \times d \times \sin\theta = n \times \lambda \qquad \text{(Eq II.3)}$$

Avec :

d = distance interréticulaire;

θ = demi-angle de déviation;

n = ordre de réflexion ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie ou massive dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X [5].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Dons notre cas l'appareil utilisé est un X'pert PRO diffractomètre avec des radiations Cu-Kα de 40 kV de potentiel et 30 mA d'ampérage

II.3.3Analyse par méthode Braunauer, Emett et Teller(BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon.

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emett et Teller en 1938 [6].

Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à 200°C pendant une durée de 5 heures.

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide 195 °C.

Préparation des échantillons

On place 3 tubes de test vides (avec leur bouchon) dans l'appareil de conditionnement d'échantillons sous flux de gaz et on les laisse sécher sous un flux d'azote pendant 1h ou jusqu'à un poids constant. On Sort les tubes et on les laisse refroidir durant 5 min. Un tube de test sera utilisé pour l'analyse et les deux autres pour calibrer le P_0.

- Au moyen de la balance analytique (précision de 0.1 mg), on pèse un tube de test vide avec son support et son bouchon. On note soigneusement le résultat W_T (g);
- A l'aide de la spatule on ajoute une quantité suffisante de poudre dans le tube de test. (la surface totale devrait être comprise entre 5 et 10 m^2);
- On Pèse le tube de test contenant la poudre avec son support et son bouchon (précision de 0.1 mg). On note soigneusement le résultat W_B(g);
- On Place le tube de test avec son bouchon posé sur le tube sur le stand de conditionnement d'échantillons avec flux de gaz pour la durée nécessaire en fonction de la nature de

l'échantillon. On Sort le tube de test du four et on le laisse refroidir 5 min. en suit on Place le tube de test (avec bouchon) sur son support et On pèse (précision de 0.1 mg). On note soigneusement le résultat W_C g;

- La masse de poudre à insérer dans le système de mesure peut être calculée à partir de l'équation (Eq II.4):

$$W_P=W_C-W_T \ (g) \qquad \text{(Eq II.4)}$$

Opérations

- Lorsque l'échantillon est en train de sécher et d'être dégazé dans le stand de conditionnement d'échantillons, placer les deux autres tubes de test sur l'installation afin de procéder au P_0 (mesure de la pression de saturation) ; Remplir le Dewar avec de l'azote et le placer sur la plateforme au-dessous des deux tubes de test;
- Appuyer sur le bouton blanc du clavier ($2^{ème}$ fonction) puis "P_0/." et enfin "Enter" – la calibration prend environ 10-15 min; P_0 est automatiquement enregistré.
- Remplacer le tube de test à droite sur l'instrument par le tube de test contenant l'échantillon;
- Contrôler le niveau d'azote dans le Dewar et si nécessaire si il le manque ajouter de l'azote au Dewar;
- Appuyer sur le bouton blanc du clavier ($2^{ème}$ fonction) puis "Analyse/4 1" et enfin "Enter"
  - ✓ "Sample ID": taper le numéro de l'échantillon puis appuyer sur "Enter";
  - ✓ "Mass": taper la masse WP puis appuyer sur "Enter";
  - ✓ "Saturation pressure 738.52 mm Hg" appuyer sur "Enter";
  - ✓ "Evacuation rate 50mmHg/min appuyer sur "Enter";
  - ✓ Une mesure standard prend entre 50 et 60 min.
- Lorsque la mesure a commencé, ouvrir "Gemini.ht" à l'ordinateur, Ouvrir le menu "Transfert", sélectionner "Capturer le texte", puis avec Browse, sélectionner le dossier dans lequel sera enregistrée la mesure. Nommer l'échantillon Powder-Lotn «-BET-Experimentn »-Operator.txt, puis OK.

Lorsque la mesure est terminée, ouvrir le menu "Transfert", sélectionner "Capturer le texte", et "Arrêter".

- Une fois la mesure terminée et enregistrée, sortir la poudre du tube de test, laver le tube à l'eau en utilisant le bain ultrasonique, le rincer à l'éthanol et le sécher à 60 °C.

Mesure et calcul de la surface spécifique et la porosité par BET

Le modèle de surface spécifique BET est le plus utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide [7]. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

Dans notre étude caractéristique Les surfaces spécifiques ont été déterminées par (Micromeritics, ASAP2020) avec N2 comme un adsorbat à 77 K. Les surfaces spécifiques (S_{BET}) ont été évalués par la méthode BET, le volume des micropores (V_{micro}), zone de micropores (S_{micro}) et de la surface externe (S_{exte}) ont été calculés par la méthode t-plot. Le volume poreux total (V_{total}) a été estimé à partir du volume de N_2 adsorbé à une pression relative P / P0 = 0,96.

Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz (N_2) par ces matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide[8]. Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide dans une gamme bien définit [0.03,0.5] [8, 9].

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{(C-1)}{V_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{CV_m} \qquad \text{(Eq II.5)}$$

C: est une constante reliée à l'énergie d'adsorption.

V: est le volume de gaz adsorbé (en cm^3)

P_o : La pression atmosphérique

V_m: est le volume gazeux (en cm^3) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

L'équation de BET consiste à tracer l'isotherme du volume adsorbée de l'azote (cm^3/g) en fonction de la pression relative.

II.3.4 Analyse thermique

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc [10].

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse échantillon en fonction de la température, ou encore l'intervention dans un domaine étroit de température d'une forte variation de la chaleur spécifique[11]. Un certain nombre de formations susceptibles d'affecter pendant un traitement thermique les minéraux détectés Par DRX s'accompagnent des départs de H_2O.

Dans notre étude, l'analyse thermique ATD couplée à l'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Diamond TG-DTA 6300 thermoanalyzer, chauffage de 40 à 800 ° C sous une atmosphère d'azote. La vitesse de chauffage est de (10 ° C / min).

En l'absence de toute transformation ou réaction, la température de l'échantillon s'élève à la même vitesse que celle de la référence: le signal reste nul. Dans le cas contraire, un pic indique l'existence de transformations ou réactions endothermiques ($\Delta T = T_{échantillon} - T_{référence} < 0$) ou exothermique ($\Delta T > 0$).La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse :

- ✓ $\Delta m < 0$: désorption évaporation, sublimation, décomposition, corrosion avec formation d'un composé volatil, certaines réactions chimiques.
- ✓ $\Delta m > 0$: adsorption, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation, chloration, adsorption, fluoration,..etc.), certaines réactions chimiques.

II.3.5 Analyse morphologique (MEB)

Pour déceler les différences morphologie dans la préparation de nos matériaux, des photos ont été prises à l'aide d'un microscope électronique (JEOLJSM-5900LV, Japan) possédant un accessoire de balayage (ASID) et un analyseur EDS. Ces deux techniques couplées permettent d'avoir la composition élémentaire des matériaux.

II.3.6 Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité de l'adsorbant. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02 N [12]. Sa mesure est réalisée sur la base de l'iodométrie qui est reliée au titrage de l'iode libéré selon la réaction chimique suivante :

$$I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$$

L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{-2}$$

Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans une quantité d'eau distillé la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium qui se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau

distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque adsorbant, il faut :

1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (V / V) ;

2- Une solution d'iode 0,1 N ;

3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150 C ^{0} dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, en suite ajouter 10 ml de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 ml de la solution d'iode dans notre flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 ml du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 ml d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation (Eq II.6) suivante:

$$R = 0{,}001.\ V' \qquad \text{(Eq II.6)}$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation (Eq II.7) suivante :

$$D = \left(\frac{0{,}01}{R}\right)^{0{,}165} \qquad \text{(Eq II.7)}$$

Calculer l'indice d'iode par la relation (Eq II.8) suivante:

$$indice\,d'iode\,(mg/g) = \frac{\left[1269{,}1 - \left(V' \times 27{,}92\right)\right] \times D}{m} \qquad \text{(Eq II.8)}$$

II.3.7 Indice de bleu de méthylène (IBM)

L'indice de Bleu de Méthylène (IBM) a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company [13]. Cette méthode dans laquelle on détermine la concentration résiduelle du filtrat d'une solution du Bleu de Méthylène (BM) après un contact avec l'adsorbant de 30 minutes. L'IBM représente la quantité en mg/g adsorbée par l'adsorbant testé. Cet indice donne une idée sur la surface disponible pour adsorbe de macromolécules, en général les surfaces correspondes aux méso et macro pores. La surface occupée par une molécule de BM est de 130Å [14].

Afin de connaitre la concentration résiduelle dans l'étude IBM on utilise l'équation de la courbe d'étalonnage qui se trouve en annexe.

Le protocole de IBM a été suivi, l'expérience a été répétée trois fois, les concentrations résiduelles obtenues à chaque fois sont égales à zéro.

$$l'indice BM\ (mg/g) = \frac{(C_i - C_F).V}{m} \qquad \text{(Eq II.9)}$$

Avec : $C_{i:}$ Concentration initiale (mg/l);

$C_{f:}$ Concentration final (mg/l);

V : Volume de la solution à traiter (l) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène (BM) :

Le BM est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. La surface disponible au BM est calculée par l'équation (Eq II.10).

$$S_{BM} = \frac{b.N.S}{M_m} \qquad \text{(Eq II.10)}$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique disponible au BM (m^2/g);

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g);

N : nombre d'Avogadro (6,023 10^{23} molécules /mol);

S : surface occupée par une molécule de BM (119$Å^2$);

M_m : masse molaire du BM (319,86 g/mol).

II.3.8 Point décharge zéro (PZC)

Le pH_{pzc} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes. Nous avons utilisé la méthode d'écrite par Ferrero-Garcia et al [15] et Sontheime et al[16].

Protocole

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons fermer, le pH est ajusté de 2 à 12.5 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1 M) et l'acide chlorhydrique (HCl0.1 M) ; une masse de 0.15 g de chaque matériau est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH[17].

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le PZC du matériau.

Références

[1] PIERRE.L, RAPHY. D.(1994). Spectrophotométrie. Ecublens.

[2] HADDOU. N.(2009).Optimisation Des Paramètres Plasma catalytiques Pour Le Traitement Des Effluents Liquides, Thèse De Magistère, Université De Mostaganem

[3] DRAGO.R.S.(1992).Physical Méthodes for Chemists, Saunders College Publishinh.

[4] EBERHART.J.B.(1976). Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux, éd. Doin Editeurs.

[5] JENKINS.R.(1996). Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffraction, Edition. Wiley Inter science.

[6] BRUNAUER. S, EMMETT.P. H,TELLER E. (1938).Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society. 60, p 309-19.

[7] GAURIER.L.(1987). Application Du Procédé Gaz-Contact Au Traitement Des Déchets Industriels, Revue Général De Thermique.

[8] LIETARD.O.(1995).Contribution à l'étude des propriétaires physico- chimique cristallographique et morphologique des kaolins , thèse de doctorat, Nancy. France.

[9] ZAPATA-MASSOT.C.(2004).Synthèse de Matériaux composites par co-broyage en voie sèche .Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux, thèse de doctorat, Toulouse

[10] BRANDLY.G.W, BROWN.G.(1980) .Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification, Mineralogical Society Monograph ,V5 LONDON.

[11] GUINIER.A.(1964).Théorie Et Technique De La Radio Cristallographique. Dunned, Paris.

[12] BRUNAUER.S.(1944).The adsorption of gases and vapours. Oxford University Press.

[13] http://www.chemviron.eu/fr/ .

[14] MEENAKSHI .G, SUKHMEHAR. S, ROOP. C, BANSAL.D.(2004). Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. Journal of Carbon Science , 5, p170-179.

[15] FERRO-GARCIA. MA, RIVERA-UTRILLA. j , IBANTISTA-TOLED. D, MORENA-CASTTILLA. A.C.(1998)Langmuir .14 , p1880-1886.

[16] SONTHEIMER. H,CRITTENDE.JC , SUMMERS. R.S.(1988).Activated carbon for water treatment, DVGW Fors chungsstells Enger-Bunte Institut, Karlstuche,.

[17] CHIP. A, MA.Q. L, DEAN RHUE.R ,KENNELLEY.E ,(2003) ,Point Of Zero Charge Determination In Soils And Minerals Via Traditional Methods And Detection Of Electroacoustic Mobility Original Research Article Geoderma.113,p 16-2, p 77-93.

CHAPITRE III

Préparation et caractérisation des matériaux

III. Préparation et caractérisation des matériaux

Introduction

L'argile est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines et/ou amorphe sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles se justifie par leur abondance dans la nature et leurs usages diverses [1].La mise en œuvre effective d'une argile est tributaire de ses propriétés structurales, texturales et superficielles. Cependant, ces propriétés varient d'un type d'argile à l'autre d'une part et des traitements préalables d'une autre part. La détermination de la nature et de la cristallinité des phases ainsi que les propriétés superficielles de ces matériaux argileux constituent un préalable à la compréhension des phénomènes qui ont lieu au cours de leurs modifications et de leur mise en œuvre [2].

Dans notre travail, des matériaux ont été utilisés, de nature aluminosilicate (argile), leurs propriétés poreuses munies de cavités de structures différentes, avec une structure constituée d'un cadre en trois dimensions, et un réseau ayant une charge éventuellement échangeable avec certains cations présentés en solution [3] qui leurs donne une grande valeur dans le domaine des traitements des eaux car ces propriétés permets a ces matériaux d'avoir un pouvoir d'adsorption et d'échange ionique ou cationique intéressant. Le premier matériau est un déchet que nous avons ramené de l'usine de fabrication des huiles (AFIA International Algérie (AIA), filiale du groupe multinational SAVOLA), basée à HASSI AMEUR à l'Est de la wilaya d'Oran-Algérie, dont la production a démarré en octobre 2008.Cette usine est dotée d'un groupe de production ultramoderne avec une capacité qui couvre plus de 50% des besoins en huile alimentaire du marché Algérien. Le déchet en question est tout simplement un lit de terre brute à travers laquelle on fait passer de l'huile de couleur sombre pour le décolorer et obtenir ainsi une huile jaune pâle; enfin nous récupérons cette terre usée (TDU) comme déchet industriel afin de l'utiliser dans la préparation de nos matériaux. Il est intéressant de noter que la quantité de déchet générée par AIA dépasse les 6000 kg par jour [4].

Un deuxième matériau a été utilisé dans ce travail, il s'agit de la bentonite qui est une argile largement disponible dans les gisements de l'Ouest de l'Algérie et exactement présent dans la Wilaya de Mostaganem région de M'Zila. Des travaux réalisés montrent que cette argile possède à l'état brut des propriétés adsorbantes vis à vis d'un grand nombre de structures organiques[5-9]. Cette bentonite a été mélangée une fois avec des huiles usagées de moteurs et une deuxième fois avec des huiles usagées alimentaires.

III.1 Généralités sur la terre décolorante (TD) et la bentonite

Dans la décoloration des huiles, les matériaux les plus utilisés sont les terres naturelles, les terres activées et à un degré moindre les charbons actifs (CA)[10]. Les terres naturelles sont utilisées telles quelles. Ces argiles avant utilisation sont séchées et finement broyées pour accroître leur surface de contact. Leur emploi est limité aux huiles très faciles à décolorer. Les terres activables possèdent un pouvoir décolorant faible à l'état naturel.

L'application des argiles à la décoloration des huiles végétales puis des huiles minérales, est très ancienne. Les terres naturelles à pouvoir adsorbant élevé, dite terres à foulon ont été tout d'abord utilisées [11]. Les terres activées dont la consommation demeure importante sont apparues parallèlement à ces produits. Ces terres sont obtenues à partir d'argiles, en particulier la bentonite, connues pour avoir un faible pouvoir adsorbant à l'état naturel. Cependant ce pouvoir est sensiblement accru après traitement acide en suspension aqueuse [12].Les principaux gisements sont situés en Allemagne (Bavière), en Italie, en Grande Bretagne (Sud-ouest de l'Angleterre), en Amérique du Sud (Brésil) et en Afrique du Nord (Algérie).

Le mot « bentonite » couvre plutôt la façon de préparer la matière que la matière elle-même. Certaines, en effet, proviennent des Montmorillonites, d'autres des 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[13]**.**La bentonite contient 75%de montmorillonite découvert en 1847 près de montmorillon dans la vienne en France [14]. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elle est largement utilisée dans différents domaines tels que les traitements des eaux, décoloration des huiles, l'industrie de papier, du savon, les détergents et dans les puits des pétroles[15].Les gisements de la bentonite les plus importants en Algérie sont situés à l'Oranie en particulier à Maghnia (Hammam Boughrara) avec une réserve de 1 million de tonnes et celle de Mostaganem (M'ZILA) avec 2 million de tonnes[16].

Dans le tableau III.1, sont données les compositions chimiques de la bentonite de M'zila comparées à celles de Maghnia et du Wyoming.

Tableau III.1. Compositions chimiques élémentaires de différentes bentonites[17-19]

Composition en (%)	Bentonite de wyoming	Bentonite deMzila de Mostaganem	Bentonite de Maghnia
SiO_2	57,35	57,33	65,2
Al_2O_3	20,02	15,39	17,25
Fe_2O_3	3,93	2,21	2,10
Na_2O	1,27	0,17	2,15
K_2O	0,22	2,22	0,20
Ca O	0,07	2,23	3,10
Mg O	2,49	1,90	1,20
TiO_2	0,3	0,21	0,20
∑ %	85,65	81,66	91,4
SiO_2/ Al_2O_3	2,86	3,73	3,78

III.2 Généralités sur les huiles usagées

III.2.1 Huiles usagées de moteurs (HUM)

Une HUM (sous-produit pétrolier) désigne toutes les huiles d'origine industrielle ou non, qui est devenue impropre à l'usage initialement prévue à cause de la présence d'impuretés et/ou à la perte de ces propriétés initiales. Parmi les HUM on trouve les huiles lubrifiantes pour moteur, turbines ou engrenage, les huiles hydrauliques comprenant des fluides de transmission, les huiles pour le travail des métaux (huiles de coupes et d'usinage), liquides isolants pour les transformateurs.

Les HUM constituent un mélange complexe de composés aliphatiques et aromatiques de poids moléculaires variant de faible à élevés. Durant leurs utilisations, les huiles peuvent encore être contaminées par des particules métalliques provenant de l'usure des moteurs, par combustion incomplète de l'essence, par la saleté des composés de plomb et par de l'eau provenant de la vapeur dégagée à la suite de vidanges des moteurs[20]. Le problème des HUM peut être le résultat d'une mauvaise gestion reliée à des volumes importants produits par l'ensemble des utilisateurs d'huiles. Certains des problèmes majeurs surgissent à la suite

des déversements accidentels qui ne cessent de se répéter et des mauvaises pratiques d'élimination. De ces situations découle en effet, la contamination des eaux de surfaces, des eaux souterraines et des sols. Ce qui a des répercussions néfastes sur l'environnement et la qualité de vie des personnes. Par conséquent, les solutions comme le recyclage et la dégradation des HUM par des procédés physico-chimiques et/ou biologiques restent indispensables.

III.2.2 Huiles usagées alimentaires de table (HUT)

La friture est l'un des plus anciens procédés d'élaboration des aliments. Elle peut être réalisée à la poêle en présence de peu de matières grasses (friture plate) ou dans un grand volume d'huile ou de matière grasse (friture profonde). Aujourd'hui, le procédé de friture absorbe la majorité des huiles alimentaires produites dans le monde et des produits frits sont consommés sur tous les continents. Ces dernières décennies, l'évolution de nos modes de vie a contribué à la diversification des produits frits tant dans la restauration collective ou rapide que dans l'industrie agroalimentaire. En une seule et même étape de traitement, la friture permet de déshydrater, cuire, texturer et formuler des aliments (imprégnation en matière grasse, perte de solutés propres, développement d'arômes). L'application la plus répandue de la friture à toutes les échelles de transformation (domestique, artisanale ou industrielle) est la déshydratation-cuisson des aliments riches en eau (fruits et légumes, viandes et poissons, racines et tubercules).

La plupart des huiles végétales contiennent des concentrations importantes en AGL mono insaturés et polyinsaturés et sont habituellement liquides à température ambiante. Lorsque les huiles sont chauffées, celles-ci subissent des dégradations plus ou moins importantes. Les huiles riches en acides gras mono insaturés, comme l'huile d'olive et l'huile d'arachide, sont plus stables et peuvent être réutilisées plusieurs fois après avoir été chauffées, à l'inverse des huiles riches en acides gras polyinsaturés telles que l'huile de maïs et l'huile de soja. Pour les fritures, il est important de ne pas surchauffer l'huile (ne pas dépasser 180°C) et de la remplacer fréquemment (toutes les 10 utilisations environ)[21]. Sous l'effet de l'eau contenue dans les aliments, de l'air et des aliments eux-mêmes, l'huile chaude subit des transformations chimiques conduisant à la formation de composés polaires, la diminution de certains composés d'intérêt nutritionnel, l'apparition de composés volatils responsables d'odeurs désagréables et l'apparition de composés non volatils qui s'avèrent toxiques à fortes doses. Les HUA contiennent encore, malgré tout, une partie non dégradée importante [22].

III.3 Préparation des matériaux

Pour la préparation des matériaux, la bentonite a été soigneusement mélangée avec des huiles usagées de table dans un premier temps et avec des huiles usagées de moteurs dans un deuxième temps. Les deux mélanges ainsi que notre déchet (TDU) ont subi la même procédure qui prépare les échantillons à l'activation : ils ont été brulé (auto-combustion puisqu'ils sont saturés en huiles) et tamisé pour la séparation des grosses particules (45µm).

Pour les deux cas, on obtient les matériaux M1, M2 ; une optimisation a été réalisée pour trouver les meilleures rapports du mélange (bentonite/huiles) susceptibles de réunir les conditions requises pour donner le plus grand pouvoir d'adsorption possible. Cependant, des tests préliminaires sur ces matériaux dont les résultats sont présentés en annexe ont montré qu'ils ne présentent pas des propriétés adsorptives intéressantes. Dans une logique de continuité, nous envisageons de les utiliser dans d'autres applications environnementales autres que la séparation solide-liquide.

Le matériau retenu pour les applications d'adsorption pour notre étude est donc la TDU issue d'AIA qui a été brûlée et tamisée et que nous appellerons dans le reste de ce document AW. Dans l'organigramme de la figure III.1, AW subit deux voies de valorisation : (i) thermique (AWH) et (ii) chimique (AWC)

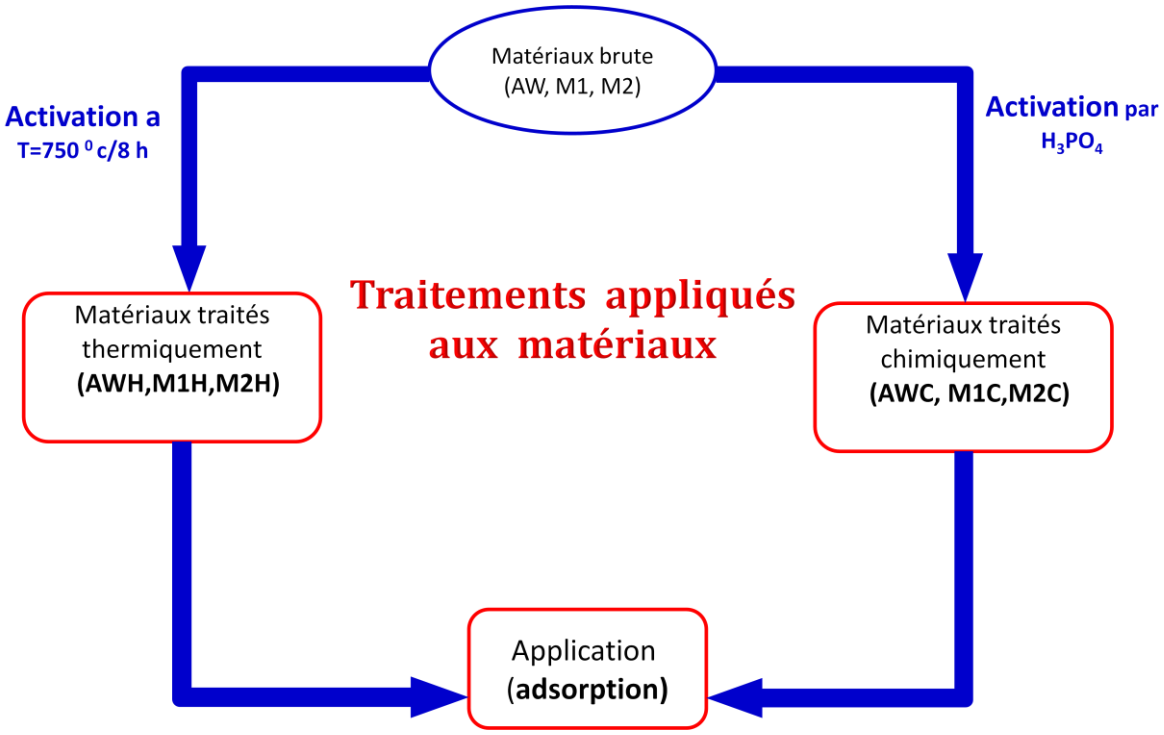


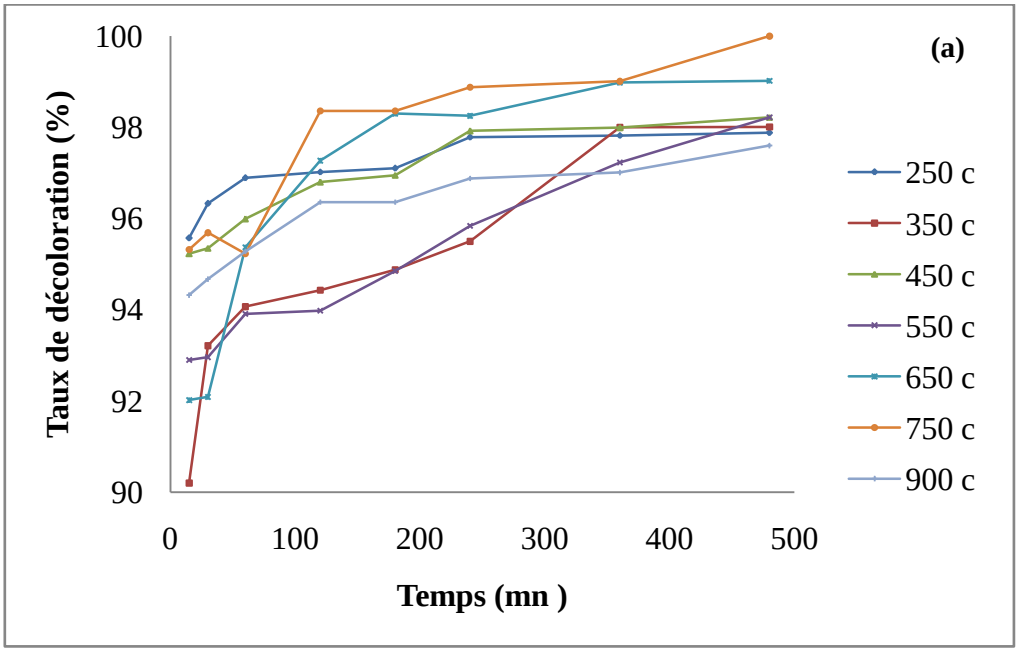
Figure III.1. Traitements subis par les matériaux.

III.4 Optimisation de la procédure d'activation

La recherche d'une procédure d'activation optimisée nous a été dictée par la volonté d'éliminer des polluants par adsorption dans les conditions techniques et économiques les plus favorables. Pour les tests d'adsorption, nous avons choisi deux colorants à usage répandu ; il s'agit du bleu de méthylène (BM) et l'orange II (AO7) dont les propriétés physico-chimiques seront présentées dans le chapitre IV.

III.3.1 Activation thermique

Les échantillons de masses égales à 10 g sont placés dans des nacelles en céramique. Ces derniers subissent des traitements thermiques à différentes températures à savoir : 250, 350, 450, 550, 650, 750 et 900°C. Le temps de contact compris dans un intervalle [15- 480] minute a été varié pour chaque température et pour chaque échantillon. Les résultats de cette optimisation sont donnés par la figure III.2.



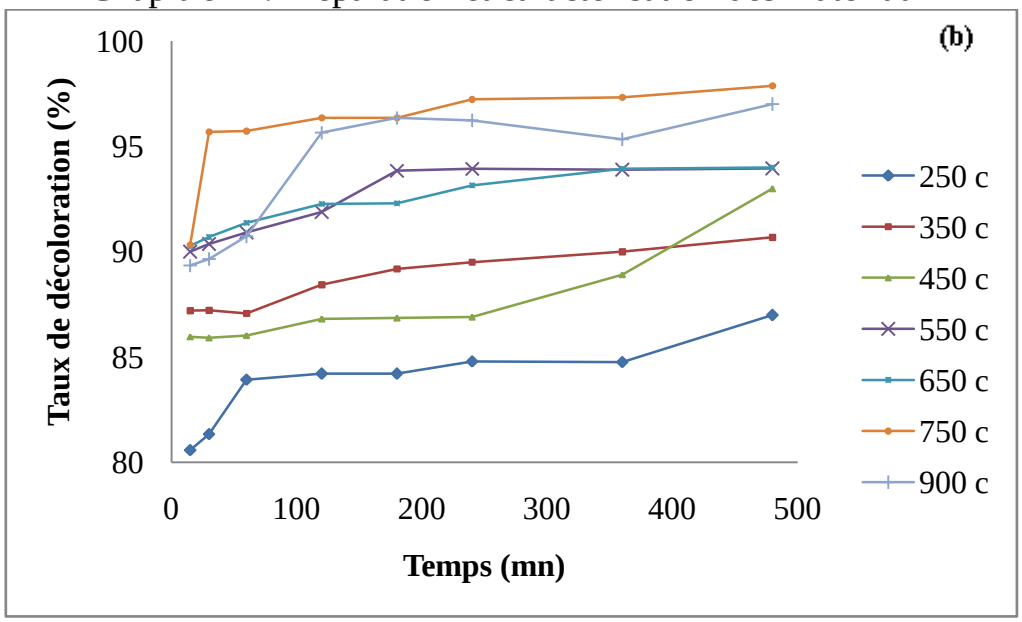


Figure III.2. Optimisation de la température et du temps de l'activation thermique de AW : (a) BM et (b) AO7

Il est nettement clair que les taux de décoloration des colorants s'améliorent de plus en plus pour les hautes températures avec un temps de contact plus prolongé. Cependant, une température excessive de 900°C renverse la tendance. Sur cette base un couple (température, temps de contact) de [750°C, 480 mn] a été retenu puisqu'il permet d'avoir des pourcentages d'élimination de 97 % pour l'AO7 et 100 %pour le BM. Les hautes températures permettent d'éliminer la matière organique qui correspond au résidu d'huile contenu dans AW. Une température très élevée altère la structure du matériau[23].

III.3.2 Activation chimique

Tout comme l'activation thermique, nous avons réalisé une série de tests et varié les réactifs chimiques usuellement utilisés pour activer les adsorbants.

III.3.2.1 Activation à l'acide sulfurique (H_2SO_4)

Dans un réacteur de 500 ml, on introduit successivement le matériau et un volume de solution d'acide sulfurique à 10%. Le mélange est adapté selon le rapport matériau/ H_2SO_4 = 0,20. La suspension est alors chauffée jusqu'à environ 100°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain thermostaté. L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante. Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100 °C(t=2 h après optimisation). Le matériau ainsi activé et par la suite filtré puis finalement lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est arrêté lorsque le filtrat donne un test

négatif avec le chlorure de baryum. Le matériau débarrassé des ions sulfates est alors séchée à 105 °C [24].

III.3.2.2 Activation à l'acide phosphorique (H_3PO_4)

La préparation des matériaux consiste en une activation chimique par un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique en solution aqueuse (20%)[25-27].Les matériaux sont imprégnés pendant 24 heures avec une température de 170°C suivie d'une filtration. Après séchage, le matériau est pyrolysé à 750°C pendant 8 heures puis lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Ainsi le matériau activé chimiquement est prêt à l'emploi.

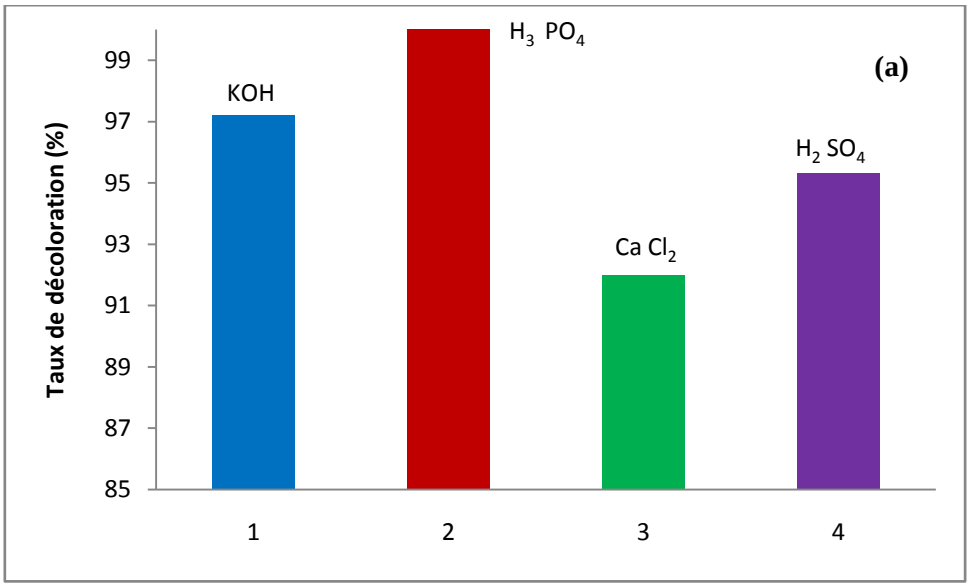
III.3.2.3 Activation a l'hydroxyde de potassium (KOH)

Une masse de 50 g de l'adsorbant est agitée pendant 24h à la température ambiante avec 500 ml d'hydroxyde de potassium de concentration massique 20% puis la suspension est filtrée. Après séchage, le matériau est pyrolysé à 750°C pendant 8 heures puis lavé avec de l'acide chlorhydrique suivi de plusieurs lavage de l'eau distillée jusqu'à un pH neutre [28].

III.3.2.4 Activation au chlorure de calcium ($CaCl_2$)

Un échantillon de 5 g de matériau est traité chimiquement avec 200 ml de chlorure de calcium (0,2 N) sous agitation pendant 24 heures, puis filtré et lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à élimination du calcium. Le matériau est par la suite séché à 80°C dans l'étuve pendant une nuit[29].

Les résultats sont résumés dans la figure III.3, et ce pour chaque agent d'activation chimique avec chaque colorant.



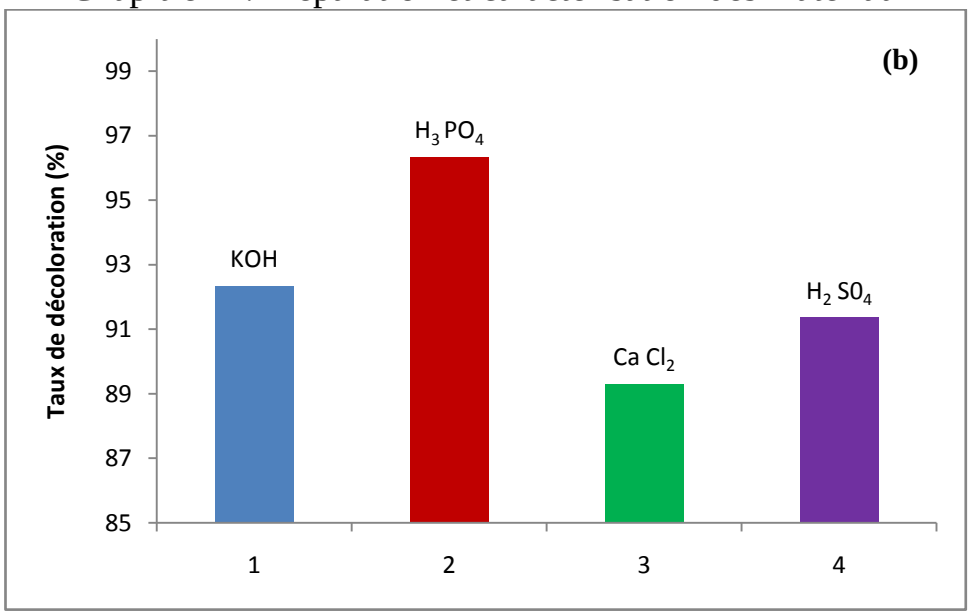


Figure III.3. Optimisation de l'activation chimique du AW : (a)BM et (b) AO7

Les tests d'adsorption de l'AO7 et du BM ont révélé que le matériau AW se prête bien à l'activation chimique par l'agent H_3PO_4. En ce qui concerne, les autres agents chimiques, le pourcentage de décoloration reste pratiquement le même que pour AW sans activation. En effet l'attaque chimique par un acide comme H_3PO_4 favorise certainement le départ des résidus huileux et les impuretés qui occupent les pores du matériau, ce qui rendrait le volume poreux plus disponible à accueillir les molécules de colorant[30-31].

III.4 Caractérisation des matériaux

III.4.1 Propriétés structurale et texturale

III.4.1.1 Analyse par la méthode de Brunauer, Emmettet et Teller (BET)

Les isothermes adsorption-désorption par N_2 des trois échantillons de matériaux (AW, AWH and AWC) sont montrés dans la figure III.4. Les trois isothermes ainsi présentés montrent une synergie structurale entre les micropores et les mésopores. La distribution des tailles des pores des trois échantillons est donnée par la figure III.5 pour voir l'effet des traitements chimique et thermique sur AW.

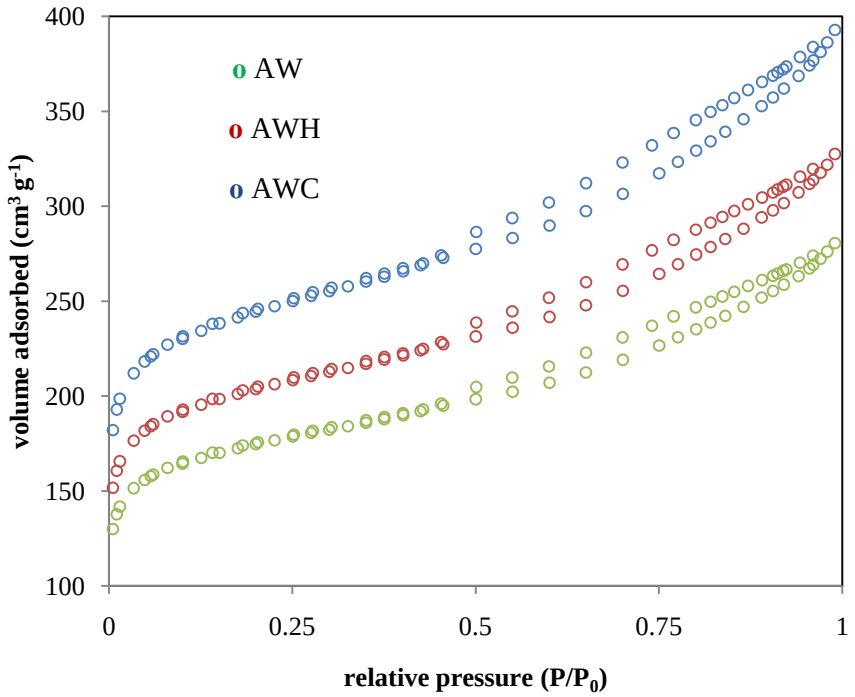


Figure III.4. Isothermes d'adsorption de N_2 pour les trois matériaux

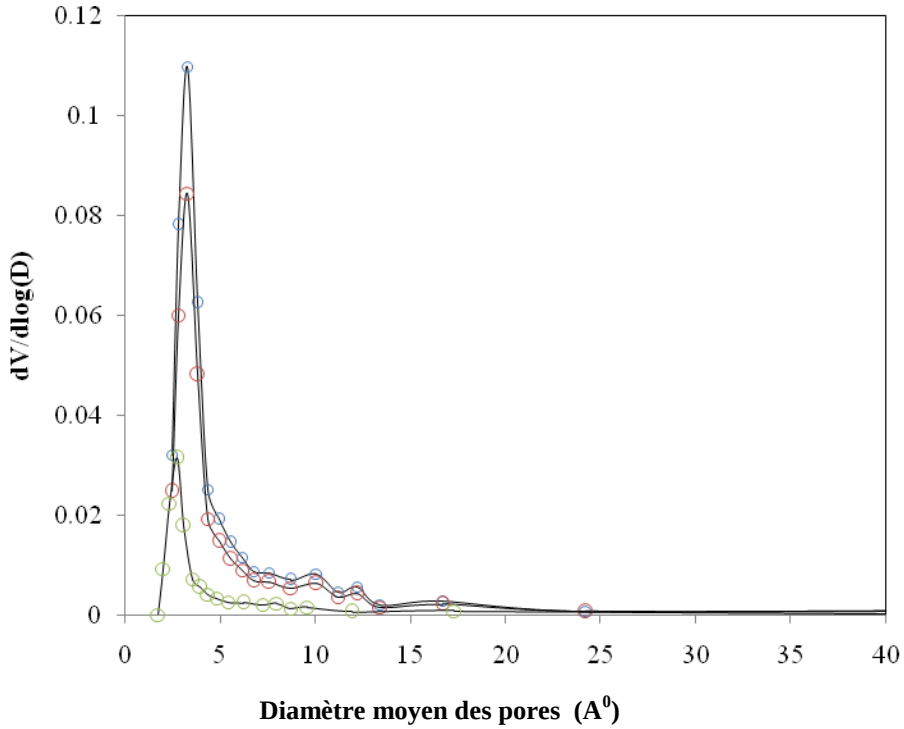


Figure III.5. Distribution de la taille et du volume des pores des trois matériaux

Il est clair que les traitements subis par le matériau brut ont eu un effet bénéfique sur sa structure globale. En effet, la surface spécifique globale du déchet alimentaire brut modifié

(AW) a augmenté de 4,0 et de 4,6 fois en présence des traitements thermique et chimique, respectivement.

La distribution des tailles des pores a été calculée par la méthode de BJH et l'isotherme du BET. Les résultats qui en découlent font apparaitre une augmentation significative du volume de la porosité dans ses deux formes : le volume général des pores a augmenté de 3,2 et de 3,5 fois respectivement pour les traitements thermiques et chimiques. Cette augmentation s'accompagne par des taux de croissance de même ordre de grandeur dans le volume des micropores et des mésopores.

La surface spécifique, le volume des pores, le volume des micropores et des mésopores sont mentionnés dans le tableau III.1.

Tableau III.2. Surfaces spécifiques et volumes poreux des trois matériaux mesurés par BET

Adsorbent	Surface spécifique ($m^2. g^{-1}$)	Volume spécifique total des pores ($cm^3. g^{-1}$)	$V_{micro}(cm^3 g^{-1})$	$V_{méso}(cm^3 g^{-1})$
AW	194,2	0,323	0,111	0,212
AWH	784,6	1,051	0,247	0,857
AWC	888,5	1,131	0,271	0,822

Les changements ainsi observés au niveau de la structure du matériau brut sont vraisemblablement dus à la forte acidité de H_3PO_4 dont la libération des protons reste hypothétique et fortement dépendante de la nature chimique du milieu accepteur. Dans le cas du AW, la surface attire les ions hydroniums dans le cadre d'un échange de protons acide/base et/ou d'un échange d'électrons se traduisant par une oxydation/réduction. Le couple H_3PO_4/AW s'échangera des protons et/ou des électrons en faveur de l'émergence d'une surface d'adsorption et de porosité plus grandes.

Pour l'activation thermique, le flux de chaleur agit comme oxydant fort de la matière organique présente sur la surface et dans le volume interstitiel du matériau initial. Ceci permettra la libération de plus d'espace à la surface et à l'intérieur des pores. Cette action demeure plus au moins semblable à l'effet oxydant et acidifiant de H_3PO_4 mais limité par l'hétérogénéité du traitement thermique vis-à-vis d'un milieu dispersé[32]. D'un point de vue pratique, ceci est visible dans l'écart, peu signifiant mais existant, entre les taux d'augmentation des propriétés adsorptives obtenues chimiquement et thermiquement.

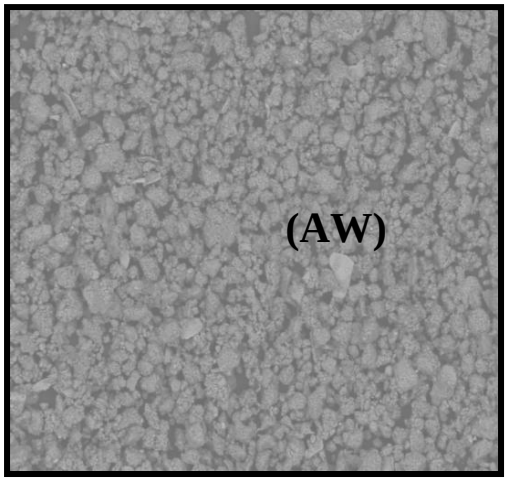
III.4.1.2 Analyse par MEB-EDS

La Morphologie analyse par SEM-EDS indique Les résultats d'analyse des trois échantillons montrés sur la figure III.6.

Les images SEM montrent des modifications à la surface de l'adsorbant brut suite au traitement chimique, d'une part, il est très claire qu'une surface est corrodée par l'action de H_3PO_4 concentré. D'une autre part, le traitement thermique engendre un décapage au niveau de la surface, plus au moins claire sur la figure. On remarque aussi sur la figure que L'activation par H_3PO_4et par les traitements thermiques donnent des structures relativement plus arrangées et moins dispersées.

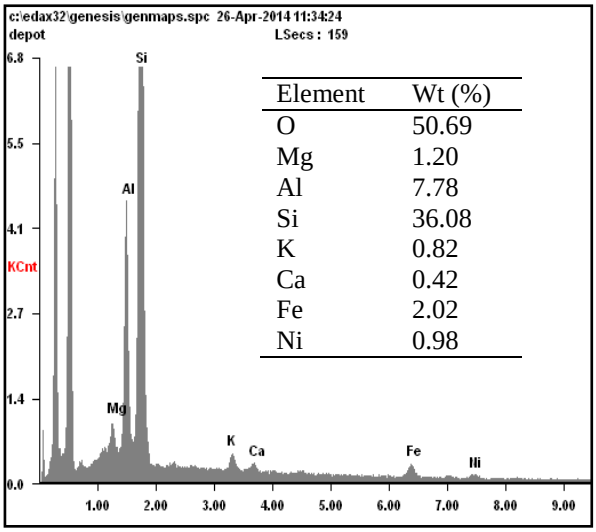
L'augmentation de la température jusqu'à un pallier de 750°C se traduisant ainsi par un apport calorifique conséquent, permet une élimination forte de la matière organique initialement présente dans AW, ce qui explique la clarté de l'image de la figure qui est traduite par le départ de la fraction carbone du matériau.

L'analyse par EDS montre que la concentration de l'oxygène dans l'échantillon de déchet initial diminue après avoir activé chimiquement et thermiquement. Ceci est justifié par l'oxydation des éléments élémentaires du déchet brut en éléments plus stables thermodynamiquement. Les trois composés sont majoritairement composés de silicium, d'aluminium et de fer. Cette composition chimique laisse penser que les déchets sont des alumino-silicatés dont les formules chimiques brutes approximatives sont :($Si_{86}Al_{18.5}Fe_{4.8}Ni_{2.3}O_{121}Mg_{2.86}K_{1.98}Ca$),($Si_{31}Al_{8.4}Fe_4NiO_{43}Mg_{2.73}K_{1.37}Ca_{4.7}$)et ($Si_{39.6}Al_{4.01}Fe_{1.76}Ni_{1.42}O_{51.3}Mg_{21.3}KCa_{1.17}$) pour le AW, AWH et AWC, respectivement. Les alumino-silicatés obtenus sont des $Si_xAl_yFe_zNi_uO_vMg_wK_mCa_n$ avec : $30 < x < 87$; $4 < y < 19$; $1 < z < 5$; $1 < u < 3$; $122 < v < 44$; $2 < w < 22$; $1 < m < 2$ et $1 < n < 5$.

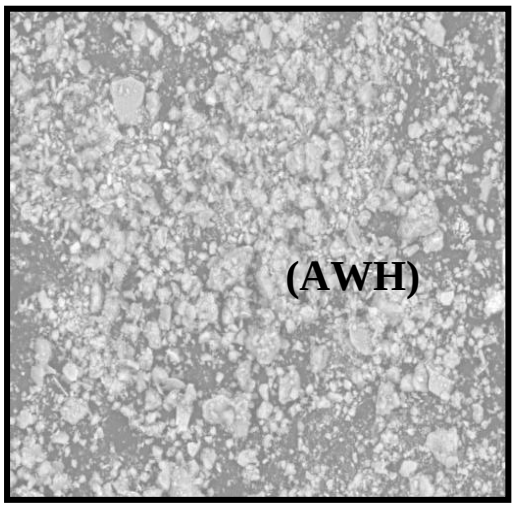


(a)

EDS

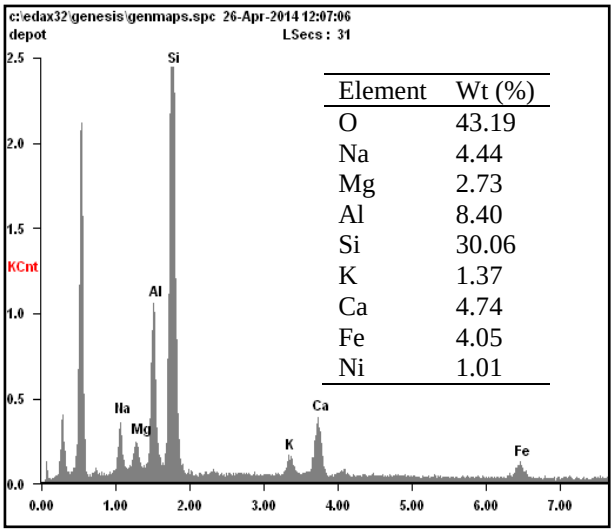


Element	Wt (%)
O	50.69
Mg	1.20
Al	7.78
Si	36.08
K	0.82
Ca	0.42
Fe	2.02
Ni	0.98

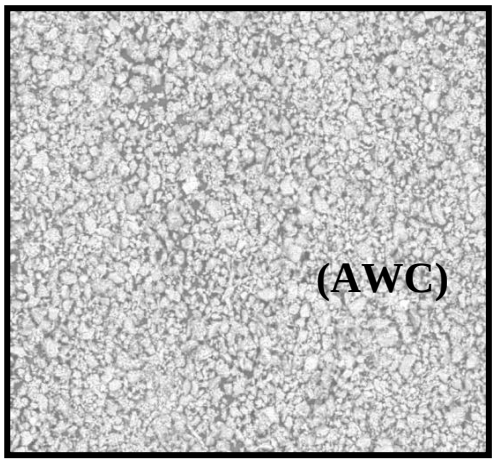


(b)

EDS

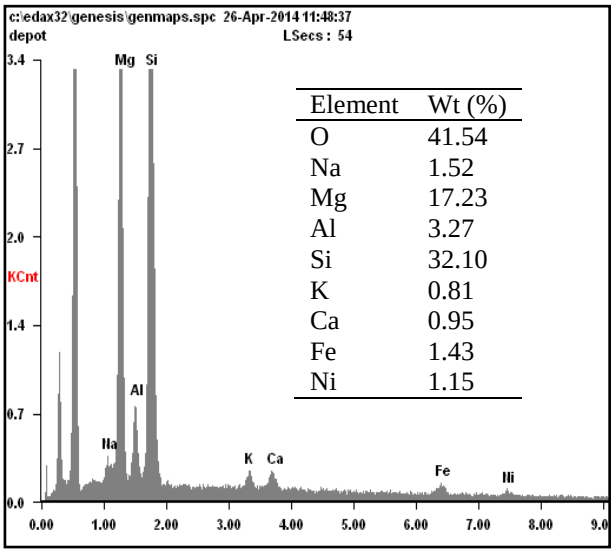


Element	Wt (%)
O	43.19
Na	4.44
Mg	2.73
Al	8.40
Si	30.06
K	1.37
Ca	4.74
Fe	4.05
Ni	1.01



(c)

EDS



Element	Wt (%)
O	41.54
Na	1.52
Mg	17.23
Al	3.27
Si	32.10
K	0.81
Ca	0.95
Fe	1.43
Ni	1.15

Figure III.6. Clichés de MEB et analyses EDS pour : (a)AW, (b) AWH, (c) AWC.

III.5.2Cristanillité DRX

La DRX constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [33,34] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Les diffractogrammes DRX des trois échantillons de déchet sont présentés dans la figure III.7.

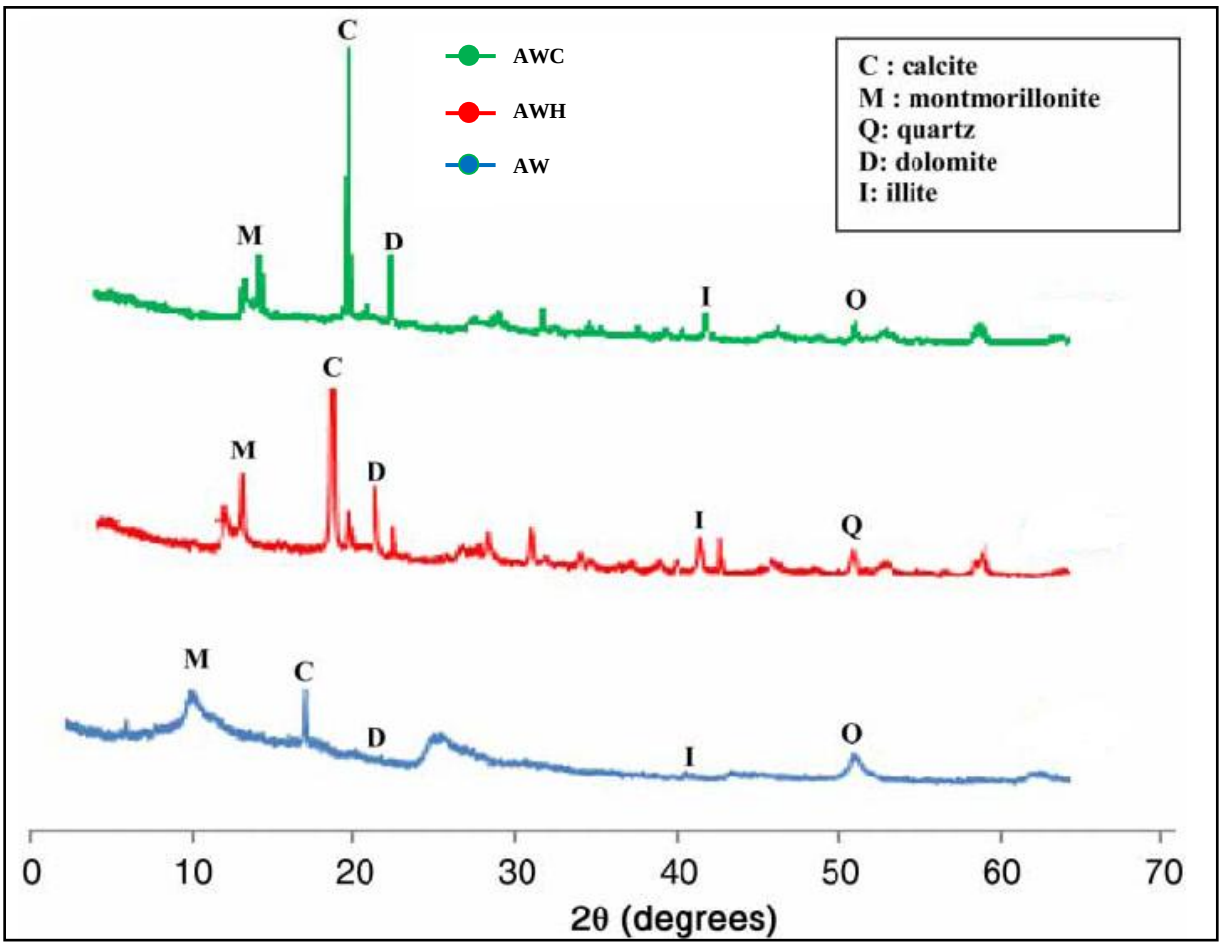


Figure III.7. Analyse par DRX pour : AW, AWH et AWC.

Les spectres XRD des trois échantillons sont présentés à la figure III.7. Les indices montrent qu'ils sont des composés minéraux composés De montmorillonite (M), quartz (Q), calcite (C), illite (I), Dolomite (D) et certains Composés inconnus. Le diffractogramme montre de grands pics, ayant Très mauvaise résolution, indiquant une mauvaise cristallinité pour AW. Cependant, la forme étroite des sommets de AWC et AWH indique une meilleure cristallinité due au produit chimique Et traitement thermique. Ce résultat corrobore avec l'étude morphologique présentée dans la figure III.6. Les résultats de la composition minéralogique du matériau Suggère qu'il s'agit d'une bentonite utilisée par l'usine pour

Enlever la couleur de leurs huiles. En effet, on sait que Ce type de terre est largement utilisé comme agent décolorant pour Huiles alimentaires

Tous les échantillons montrent des pics caractéristiques aux plans réticulaires [2 0 0] et [0 4 0] attribués à la palygorskite et à la muscovite, respectivement.

III.4.3 Analyse par IRTF

La figure III.8 présente les spectres IRTF des trois matériaux. Ces spectres sont enregistrés en absorbance dans l'intervalle de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1}.

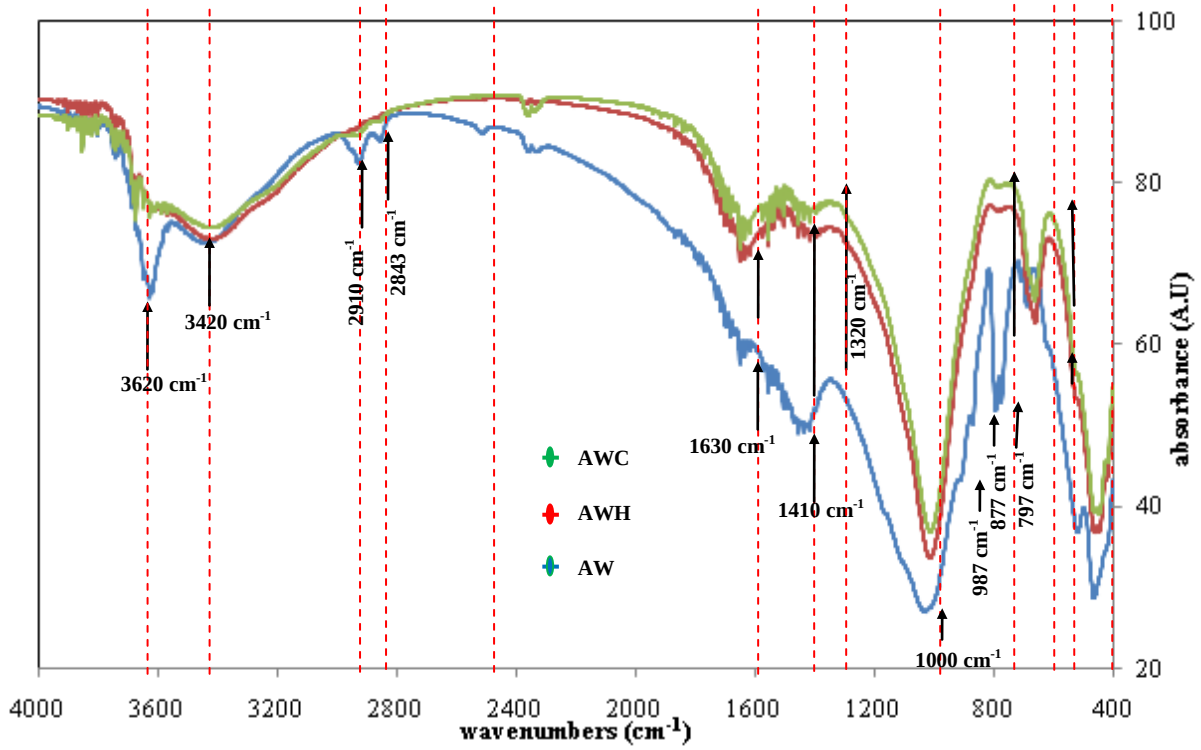


Figure III.8. Spectres IRTF des trois matériaux : AW, AWH et AWC

les principaux bandes a retenir sont :

- une bande à (3620 cm-1) attribuée aux groupement hydroxyle Mg -OH dans le spectre du matériau brut qui disparait dans les deux autres spectres suite à l'activation.

- celle qui ce trouve à (3420 cm-1) attribuée au groupe Al - OH ne disparait pas sous l'effet du traitement

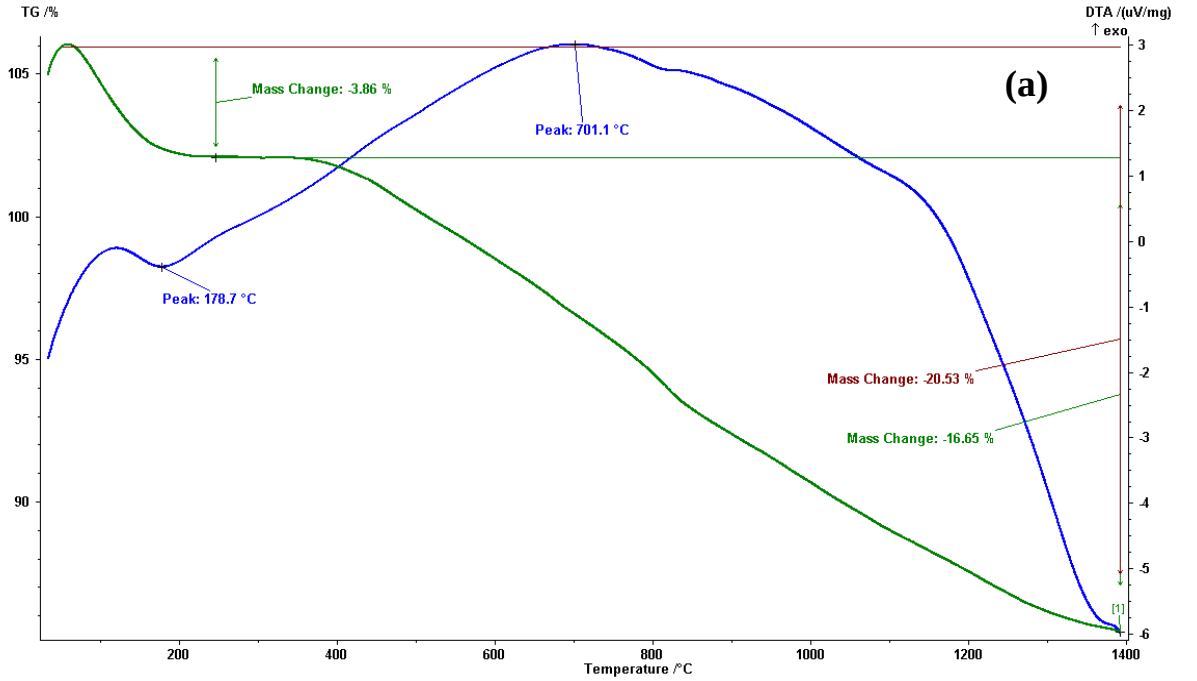
- contrairement à la liaison C-O à (1410 cm-1) qui disparait après activation chimique et thermique.

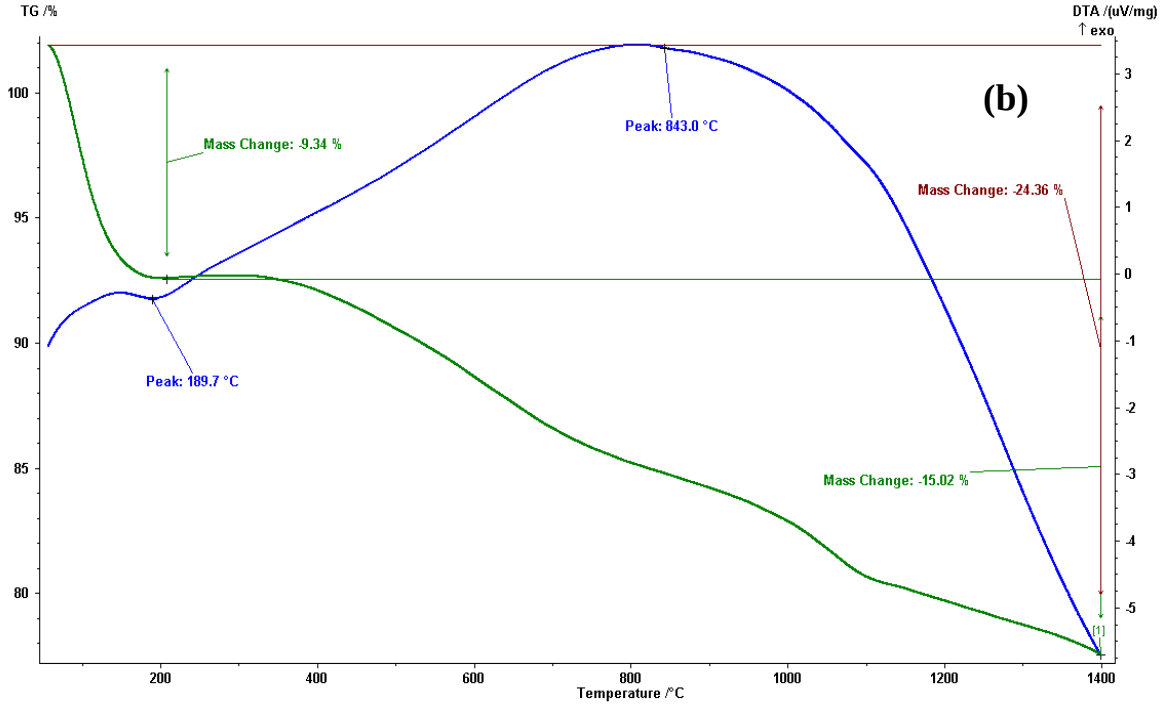
- Pour ce qui est de la silice et le quartz leurs bandes à (1000 -797 cm-1) existent dans les trois spectres des matériaux.

- La bande à (877 cm-1) qui correspond à la déformation de Al -Mg-OH ou Al -Fe-OH on la retrouve uniquement dans le spectre de AW, l'échantillon brut**.**

III.4.4 Analysethermique (ATD-ATG)

Les thermogrammes ATD-ATG des trois matériaux sont présentés dans la figure III.9.





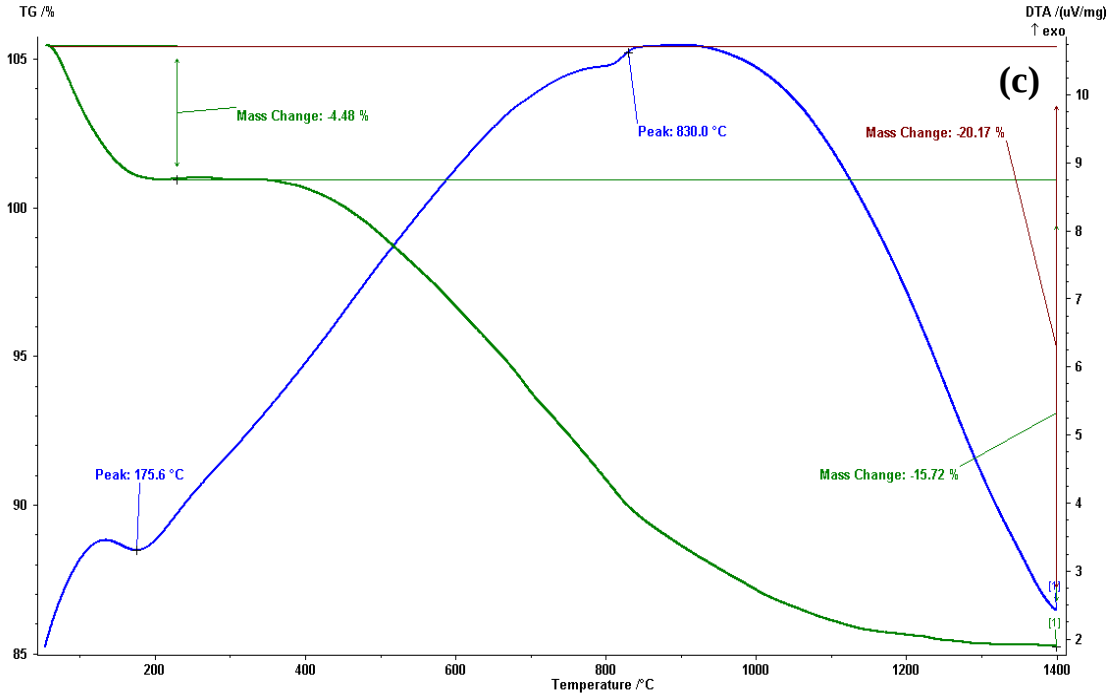


Figure III.9. Thermogrammes ATD-ATG des trois matériaux : (a) AW, (b) AWH et (c) AWC

Pour le AW, nous observons un pic endothermique avec un maximum à 178,7 °C, associé à une perte de masse d'environ 3,86 % pds. Ce pic est attribué à l'élimination de l'eau physisorbée sur les surfaces des particules et/ou à la déshydratation des cations interfoliaires tels que les Mg^{2+}, Ca^{2+} et Na^{+} déjà caractérisés par EDAX (EDS). Un comportement identique est observé pour les deux autres échantillons :

(i) AWH un pic endothermique avec un maximum à 189,7°C, accompagné par une perte de masse de 4,34% pds ;

(ii) AWC un pic endothermique à 175,6°C avec une perte de masse de 4,48%.

Pour les trois échantillons, un autre pic endothermique relativement plus large est observé dans la gamme de température [550 à 1100 °C], avec des maximums aux alentours de 701,1: 843 et 830 °C accompagnés de pertes de poids de 16,65;15,82 et 15,72% pds, pour les échantillons AW, AWH et AWC, respectivement. Ces pics correspondent à la déshydroxylation des (OH) structurels.

III.4.5 Analyse chimique

III.4.5.1 Indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des adsorbants. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

Les indices d'iode des trois échantillons, brut et activés, sont reportés sur le tableau III.2.

Tableau III.3. Valeurs de l'indice d'iode des trois matériaux

Type d'adsorbant	AW	AWH	AWC
Indice d'iode (mg/g)	31,42	53,87	58,18

Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé est de 58.2 mg/g relatif à l'activation chimique par l'acide phosphorique AWC, suivi par un indice de 53.9 mg/g pour une activation thermique AWH. Ces deux indices sont de même de gradeur mais largement supérieurs à celui du AW dont l'indice d'iode est de 31.5 mg/g. Les valeurs ainsi obtenus montrent que les matériaux obtenus sont d'une microporosité faible [35].

III.4.5.2 Indice de bleu de méthylène (IBM)

L'IBM est le nombre de milligrammes du BM adsorbé par un gramme d'adsorbant lorsque la concentration à l'équilibre du BM est égale à 0 mg/L dans un temps de contacte de 30 minute entre adsorbant /adsorbat (bleu de méthylène) suivant la norme Chemviron- Carbon company [15]. L'IBM donne une idée sur la surface disponible pour le piégeage des grosse molécules (macromolécules).

Tableau III.4. IBM pour : AW, AWH et AWC

Type d'adsorbant	AW	AWH	AWC
Indice BM (mg/g)	20	33,33	50

Tableau III.5. Surface disponible au BM pour : AW, AWH et AWC

Type d'adsorbant	AW	AWH	AWC
Indice BM (m^2/g)	44,81	74,68	112,03

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 20; 33,33 et 50 mg/g respectivement pour le AW , le AWH et celui AWC sont relativement faible par rapport aux

résultants trouvé dans la bibliographie[28] .

III.4.5.3 Point de Charge Zéro (PZC)

Le PZC est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du PZC de la surface de l'adsorbant utilisé.

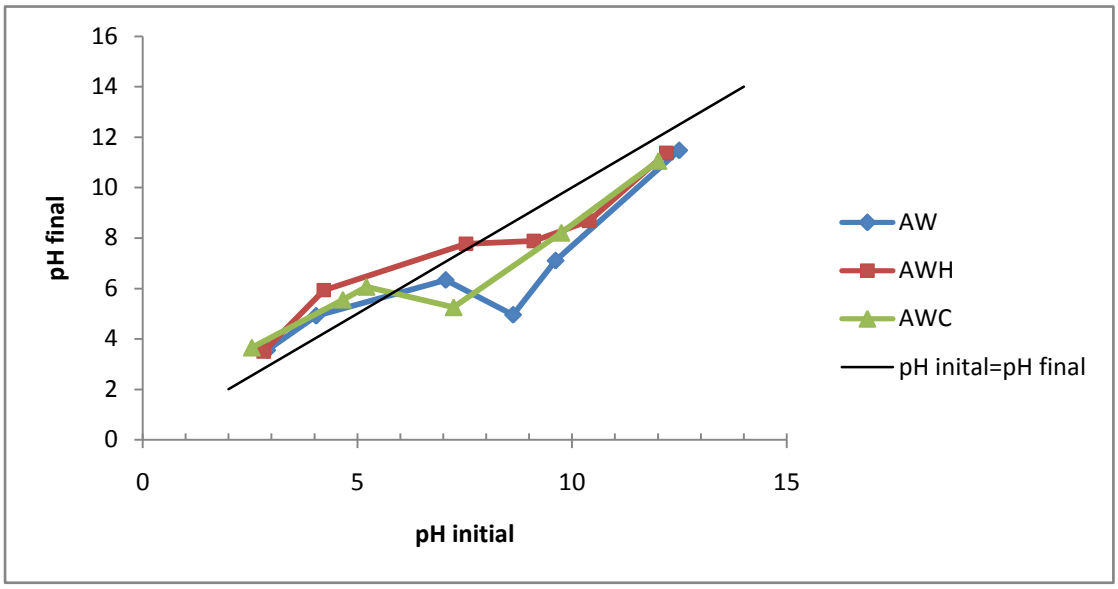


Figure III.10.pH $_{final}$ en fonction du pH $_{initial}$ pour la détermination du PZC de : AW, AWH, AWC

Tableau III.6. Les PZC pour : AW, AWC et AWH

Adsorbants	pH $_{pcz}$
AW	6,1
AWH	7,1
AWC	6,0

Pour un pH de solution inférieur au PZC (pH<PZC), la surface de l'adsorbant est positive. Dans le cas contraire, c'est-à-dire le PZC (pH>PZC), la surface de adsorbant est négative. En résumé, les valeurs de PZC obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas : si le polluant à éliminer est chargé positivement, à pH du soluté inférieur au PZC, il y a répulsion, ce qui se traduira logiquement par une diminution de la capacité d'adsorption. Par contre à un pH de solution supérieur au PZC, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption[36-38].

Conclusion

Dans ce travail, nous avons utilisé trois sortes de déchets industriels : des huiles usagées industrielles (HUM) et alimentaires (HUT) et un déchet de production des huiles de table (TDU). Ce dernier qui est une terre décolorante de nature argileux a été ramené de l'usine AIA.

Le déchet alimentaire (AW) issu de l'industrie agroalimentaire a été valorisé par deux procédés, l'un chimique en présence de H_3PO_4 (AWC) et l'autre thermique à T = 750°C pendant 8 h (AWH). Les propriétés des trois matériaux finaux, déchets brut et valorisés, ont été mises en évidence par des méthodes d'analyses spécifiques aux matériaux adsorbants tels que : BET, MEB-EDS, DRX, IRTF et ATG-ATD. Ces méthodes ont confirmé que l'activation thermique et chimique améliore les propriétés de surface et de porosité des matériaux. Les caractérisations chimiques de ces derniers ont révélé la disponibilité des micropores et les mésopores.

Références

[1] BOURAS.O.(2003).Propriétés Adsorbants D'argiles Pontées Organophiles :Synthèse Et Caractérisation Thèse De Doctorat ,Université De Limoges.

[2]ROTENBERG.B.(2007).Modélisation Multi-Echelles Du Comportement De L'eau Et Des Ions Dans Les Argiles Thèse De Doctorat ,Université Paris 6

[3] QIU. M, QIAN. C, XU. J,WU. J,WANG. G.(2009). Studies onthe Adsorption of Dyes Into Clinoptilolite. Des alination. 243, p286-292.

[4] Documentation de l'usine AFIA.

[5] SEGHAIRI.N.(1998). Possibilités De Rétention Des Matières Organiques Par Adsorption Sur La Bentonite, Thèse De Magister, Université De Biskra.

[6] SEGHAIRI.N,ACHOUR.S.(2003). Influence Du Temps Et Du Taux D'activation De La Bentonite Sur l'adsorption De L'aniline Courrier Du Savoir, L arhyss Journal, ISSN 1112-3680, 2, p 115-125.

[7] ACHOUR. S. (2001). Incidence Des Procédés De Chloration, De Floculation Et D'adsorption Sur L'évolution De Composés Organiques Et Minéraux Des Eaux naturelles, Thèse De Doctorat ,Université De Tizi-Ouzou.

[8] FERRANDON. O, MAS G, WAIS MOSSA M.T.(1998). Utilisation Des Argiles En Dépollution Des Eaux, Trib. De L'eau. 596, p 25-34.

[9] MARCHAL. R, BARRET. J.(1995). Relations Entre Les Caractéristiques Physico-Chimiques D'une Bentonite Et Son Pouvoir D'adsorption, J. Int. Des Sciences De La Vigne, 29, 1, p 27-42.

[10] KARLESKIND. A.(1992). Manuel des corps gras, tome II, édition Lavoisier, p 1174.

[11] CARTER.M.C.(1994).Attapugus clay, U. S. Patent, 2, p386.-477.

[12] SRASRA. E. (2002). Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes", Thèse de Doctorat Université de Tunis.

[13] DEL EMAR. L. (1934) .Contribution A L'étude De L'action Des Argiles Specl\Les Dans La Production Des Huiles MeRales Surraphnees thèse de doctorat L'université de Lille.

[14] DERIBERE.M ,ESME.A.(1943). La Bentonite, Dunad, Edition 2 .

[15] DERIBERE. M,ESME. A.(1941). La Bentonite, les argiles colloidales et leurs emplois .Ed dunad.

[16] ABDELOUHAB. C,HAIT AMAR.S, BRETMOV.T.Z,GOID.A .(1988).phyisico chimical and structural characterisatics of some bentonite Analysis. 16, p292-299.

[17] KHALAF. H, BOURAS. O, PERRICHON .V. (1997) .Synthesis and characterisation of Alpillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, Microporous Mater. 8, p141-150.

[18] HAOUZI. A.(1997). Etude par relaxation diélectrique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une montmorillonite calcique, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.

[19] ZAHAF. F,(2017), Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat .université de Mascara.

[20] Rapport CCME-TSIWM-TRE007F.(1989).Rapport scientifique présenté à la Direction des programmes industriels, Protection de l'Environnement, Environnement Canada. Gestion des Huiles Usées au Canada: Situation actuelle et différentes options.

[21] GRAILLE.J.(1998) Réactions chimiques induites par la friture. OCL, 5, 1, p36-40.

[22] GORNAY.J.(2006).Transformation Par Voie Thermique De Triglycerides Et D'acides gras. application a la valorisation chimique des déchets lipidiques. thèse de doctorat institut national polytechnique de Nancy.

[23] BELHAINE .A, GHEZZAR. R. M, ABDELMALEK. F, TAYEBI. K , GHOMARI. A, ADDOU.A.(2016).Removal of methylene blue dye from water by a spent bleaching earth biosorbent, Water Science and Technology, 74 (11),p2534-2540

[24] SEGHAIRI.N, KOUSSA.M, ACHOUR.S.(2004).Effet De L'activation Chimique De La Bentonite Sur L'adsorption De Substances Humiques En Eaux De Mineralisation Variable Larhyss Journal, Issn, p 1112-3680, N° 03, , 91.

[25] BACCAR.R,SARRA.M,BOUZID.J, FEKI. M, BLANQUEZ. P. (2012) .Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211,p310-317.

[26] TZONG-HORNG.L.(2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. Chem. Eng.J. 158 ,p129–142.

[27] SUN.Y, YUE.Q, GAO.B , HUANG.L, XU.X, LI.Q. (2012) .Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H3PO4 and H4P2O7 activation employing Cyperusalternifolius as precursor. Chem. Eng. J. p181-182,p790-797.

[28] BELAYACHI .H.(2009) ,Préparation Et Caractérisation D'un Support Adsorbant A Partir Des Pépins De Raisin Pour L'adsorption De Substances Organiques Dans Les Solutions Simples Et Binaires, Thèse De Magistères , Université de Mostaganem.

[29] ALA.A ,(2009).Etude De L'élimination De L'éthyle Violet Par Adsorption Sur La Kaolinite Et Le Charbon Actif Et Par Des Méthodes Photochimiques En Milieu Aqueux , Thèse De magistère ,Université de Constantine.

[30] CHANG Y.M, TSAI W.T , LI. M.H, (2015),Characterization of activated carbon prepared from chlorella-based algal residue.Bioresour.Technol.184, p344-348.

[31] DIN M. D, BHATTI H. N, YASIR. M, ASHRAF .A,(2016), Direct dye biosorption by immobilized barley husk. Des alin. Water Treat. 57,p9263-9271.

[32] WU. X.P, XU.Y.Q, ZHANG.X.L, WU.Y.C, PENG.G.(2015).Adsorption of low-concentration methylene blue onto paly gorskite/carbon composite. New Carbon Mater. 30 (1),p71–78.

[33] FARMER.V.C.(1974). The Intrared Spectra Of Minerals , Monograph 4, Mineralogical Society London Editor.

[34] GUGGENHEIM R.S ,MARTIN.T.(1995).clay Miner, p43-255

[35] MANA. M, OUALI. M.S, DE MENORVAL.M.S .(2007). Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. Journal of Colloid and Interface. Science 307, p 9–16.

[36] NAMANE.A, MEKARZIA.A, BENRACHEDI.K, BELHANECHE-BENSEMRA.N, HELLAL.A, HAZARD.J. (2005).MATER.B ,p119-189.

[37] BABIC.M.B, MILONJIC.M.J, POLOVINA.B.V, KALUDIEROVIC.B.V, (1999),Carbon ,p37 477.

CHAPITRE IV

Adsorption de colorants par un déchet alimentaire

IV. Adsorption de colorants par déchet alimentaire

Introduction

Sur la base des analyses structurale, thermique et morphologique présentées dans le chapitre III, les matériaux obtenus (AW, AWH, AWC) peuvent présenter des propriétés adsorptives très intéressantes. Pour confirmer cela, des travaux ont été menés au laboratoire afin de répondre à cette question. Les expériences en mode batch ont été menées dans l'isolation totale et dans une l'obscurité absolue afin d'éliminer toute intervention du milieu extérieur, particulièrement chaleur, matière et lumière.ces travaux étaient basé sur l'élimination de deux colorants largement utilisés dans l'industrie du textile réalisée par le déchet alimentaire modifié (AW) et en suite par ce déchet activé chimiquement (AWC) et thermiquement (AWH) séparément

Les paramètres régissant l'adsorption de ces molécules en présence des matériaux ont été recherchés afin d'optimiser le taux d'élimination des polluants. Nous avons ciblé des paramètres d'usage tels que : temps de contact, dose du matériau, pH, température du milieu et la dose d'adsorbant.

IV.1 Polluants étudiées

Nous avons axés notre étude sur les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries algériennes de textile. Notre choix s'est porté sur le bleu de méthylène BM et l'orange II AO7.Le choix des colorants étudiés répond aux critères suivants :

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau ;
- ✓ Facilité de l'analyse par spectrophotomètre UV/Visible ;
- ✓ Nocivité pour l'environnement en général et l'eau en particulier ;
- ✓ Largement utilisés comme modèles pour tester l'efficacité d'un procédé de traitement des eaux.

IV.2 Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants

IV.2.1 Bleu de méthylène (BM)

Le colorant BM est fourni par Merck (Allemagne). Il rentre dans la catégorie des colorants xanthéniques, très soluble dans l'eau (solubilité à 20°C : dans l'eau 50g/L et dans l'éthanol 10g/L). L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau IV.1 et la structure chimique est présentée dans la figure IV.1.

Tableau IV.1. Quelques propriétés physico-chimiques de BM [1]

Propriétés	**BM**
Numéro de CAS	61-73-4
Formule chimique	$C_{16}Hl_8ClN_3S$
Masse moléculaire	319,86 g/mole
Point de fusion	180 ^{0}C
Densité	400- 600
Λ_{max}	665 nm
Etat	poudre
Couleur	bleu foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	50 g/L à 20 °C

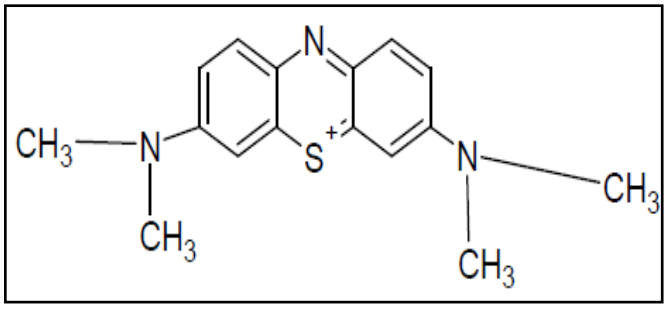


Figure IV.1. Structure chimique BM

IV.2.2 Orange II (AO7)

L'Acide Orange 07 (AO7) est fourni par Acros Organics avec une appellation codée et commercialisée Orange II. L'AO7 est un colorant azoïque, soluble dans l'eau (à 30°C: 116g/L), utilisé dans les industries du textile, cuir, papier et teinture. Les colorants azoïques sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques.

Quelques-unes de ses propriétés physicochimiques ont été résumées dans le tableau IV.2. La structure chimique est présentée dans la figure IV.2.

Tableau IV.2. Quelques propriétés physico-chimiques de l'AO7 [2]

Propriétés	**AO7**
Numéro de CAS	633-96-5
Formule chimique	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse moléculaire	350,32 g/mole
Point de fusion	164 °C
Densité	300
Λ_{max}	485 nm
Etat	poudre
Couleur	Orange
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	30 °C: 116 g/L

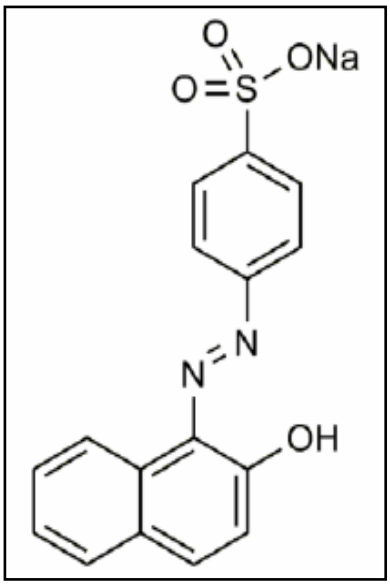


Figure IV.2. Structure chimique de l'AO7

IV.3 Méthodologie expérimentale

IV.3.1 Préparation des solutions aqueuses des colorants

Des quantités de colorant BM et AO7 sont pesées et diluées dans de l'eau distillée afin de préparer la concentration voulue. Ceci est suivi par une agitation magnétique dans une atmosphère obscure.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation(Eq IV.1):

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \qquad \text{(Eq IV.1)}$$

Par la suite le pourcentage d'élimination est calculé par la formule(Eq IV.2):

$$R(\%) = 100\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \qquad \text{(Eq IV.2)}$$

Avec : Q quantités adsorbées et R pourcentage d'élimination. C_0, C_t les concentrations en polluant aux instants 0 et t, respectivement. V est le volume de la cellule batch et m la masse du matériau.

IV.4 Protocole expérimental

IV.4.1 Détermination du temps d'équilibre

L'adsorption du BM et de l'AO7 en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais ont été réalisés en système batch discontinu. Le temps d'agitation a été varié.

Pour cela, nous avons suivi le protocole suivant : des volumes de 25ml de la solution de colorant et de concentrations 100 mg/l sont mises en contact avec une quantité fixé de chacun des trois matériaux utilisés séparément . Des prélèvements sont effectués toutes les 10 minutes. Une centrifugation s'en suit immédiatement pour chaque échantillon prélevé en vue d'une séparation solide-liquide. Les concentrations résiduelles des *centrifugeât* sont déterminées par analyse UV/visible à longueur fixe.

IV.4.2 Etude de la dose

La dose du matériau est parmi les facteurs influençant sur de l'adsorption. Loin de l'aspect technique, elle peut contribuer à déterminer le cout du procédé. Nous avons appliqué la procédure suivante : un volume de 25ml de solution de colorant avec des concentrations connues (100 mg/l) ont été mélangé et agité respectivement avec 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 g de dose d'adsorbant pendant un temps dépassant le temps de l'équilibre adsorbat-adsorbant déterminer auparavant. Après centrifugation, la solution est analysée pour déterminer la concentration résiduelle en colorant.

IV.4.3 Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. C'est un paramètre de taille pour la détermination de l'adsorption des colorants cationiques et anioniques. Car ces derniers se fixent via une charge surfacique qui varie en fonction du pH. Pour ce faire, le protocole suivant a été appliqué: dans une série de béchers, 25 ml de solution de colorant ont été introduites afin de leurs imposer des pH appropriés pour des milieux acide ou basique. Après centrifugation, le surnageant est analysé par UV/vis afin de déterminer la concentration à l'équilibre en colorant.

IV.4.4 Effet de la température

Comme tout procédé physicochimique, le changement de température affecte largement l'adsorption. Des travaux ont montré qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique [3-4]. D'un point de vue pratique, le changement de température permet par la suite de calculer les propriétés thermodynamiques du système adsorbant-adsorbat et de déterminer les affinités qui en découlent.

Cette étude a été menée comme suit : des flacons contenant 25 ml de solution de concentration connue (100 mg/l) de colorant auquel l'on ajoute une masse de chaque matériau à part. Le tout est placé dans un bain thermostaté afin de régler la température du système. Les températures choisies de 25 à 80°C. Les centrifugeât sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV/visible dans une longueur d'onde fixe.

Pour connaitre les informations sur la quantité d'énergie mise en jeu on calculera les paramètres thermodynamiques (ΔG°, ΔH°, et ΔS°) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution k_L.

IV.4.5 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe liant la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration résiduelle en phase liquide après que l'équilibre d'adsorption soit effectif, et ce, à température constante. Elle joue un rôle indispensable dans la compréhension des mécanismes qui régissent l'adsorption.

Dans ce travail, il sera question de chercher l'isotherme d'adsorption du BM et de l'AO7 sur les trois matériaux présentés dans le chapitre précédent. Le protocole qui suit a été appliqué pour étudier les isothermes et comme suit : dans une série de béchers de 50 ml de capacité ont été placées avec des solutions de colorant à différentes concentrations puis mélangées avec la quantité optimisée d'adsorbant. Le tout est mis sous agitation mécanique modérée pendant un temps dépassant le temps d'équilibre. Une centrifugation est effectuée pour analyser la concentration résiduelle en colorant et la quantité adsorbée Q_e est calculée selon l'équation (IV.1)

IV.4.6 Cinétique d'adsorption

En général, deux équations cinétiques sont utilisées pour modéliser un processus d'adsorption. Pour cela, les expériences sont réalisées dans des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre.

La cinétique d'adsorption du BM et AO7 sur les trois matériaux a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren, celui du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

a) Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [5] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \qquad \text{(Eq IV.3)}$$

Après intégration de l'équation(Eq IV.3) entre 0 et t, nous obtenons :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \qquad \text{(Eq IV.4)}$$

Avec : k_1 constante de vitesse du pseudo premier ordre (heurs^{-1}), t temps de contact (heurs), q_e capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche dans les conditions de l'équilibre obtenu dans les expériences, et q_t quantité (mg/g) adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique de pseudo-premier ordre, le tracé de log ($q_e - q_t$) en fonction de t donne une droite de pente égale à $k_1/2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à log q_e.

b) Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [6] est présenté comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \qquad \text{(Eq IV.5)}$$

L'intégration de l'équation (Eq IV5) et suivie d'une linéarisation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \qquad \text{(Eq IV.6)}$$

Avec : k_2 : constante de vitesse apparente du pseudo second ordre, q_{e2} :capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g), q_t quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau au temps t.

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1 / q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1 / k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs ainsi obtenues permettent de calculer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_{e2}.

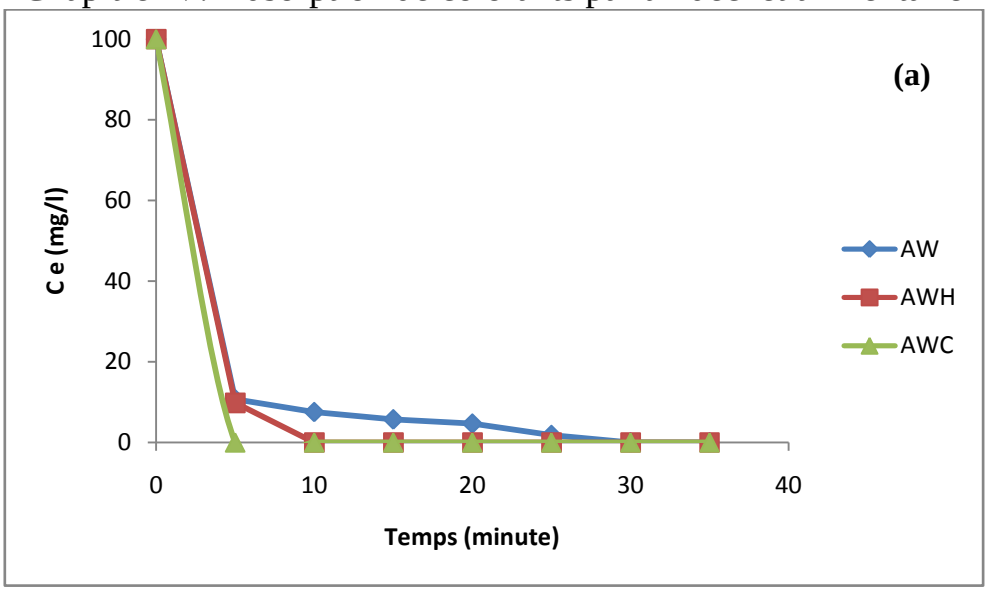
IV.5 Résultats et discussions

Les trois matériaux ont été utilisés séparément comme adsorbants pour une éventuelle élimination des colorants BM et AO7 par un procédé d'adsorption.

IV.5.1 Cinétique d'adsorption

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 ml prélevés de la solution concernée de concentration connue (100 mg/L) choisie pour le BM et AO7 à une température ambiante constante (20 ^{0}C). L'ensemble est agité avec des agitateurs mécaniques (WISESTIR HS-30D) à des temps d'agitation allant de 5 à 180 min. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de type (CENTURION SCIENTIFIC- LTD) à 6000 rpm pendant 10 min. L'absorbance finale a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis (OPTIZEN 2120).

La figure IV.3 résume les résultats de l'élimination de ces colorants en fonction du temps de contact pour les trois argiles : brut, traité thermiquement et traité chimiquement.



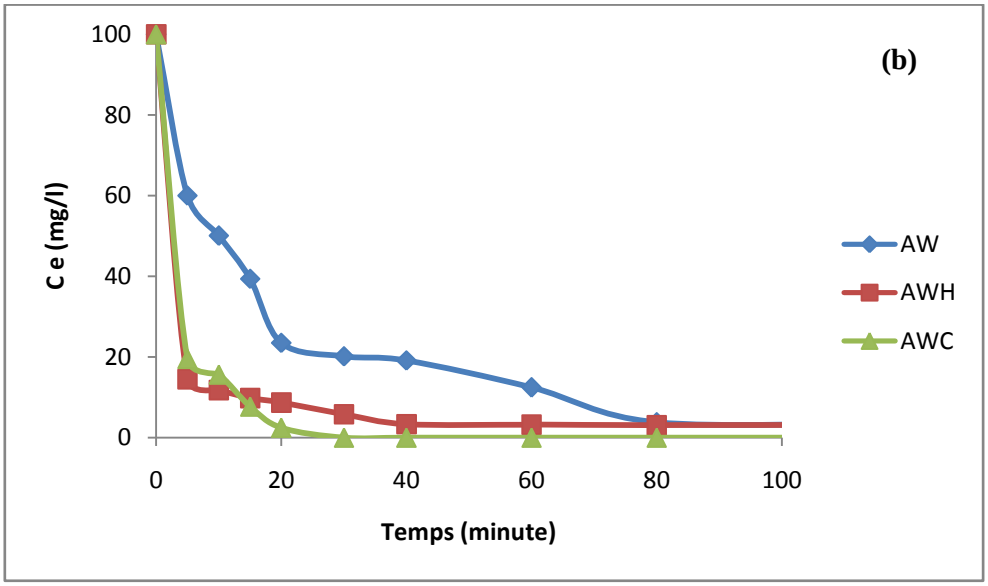


Figure IV.3. Elimination du colorant en fonction du temps de contact avec les trois matériaux :(a) BM et (b) AO7

Les profils obtenus expérimentalement sont identiques et montrent la présence de deux phases cinétiques successives. Une première étape relativement très rapide (phase 1) dans un intervalle de temps bien défini [0, $t_{éq}$] donnant lieu à une concentration résiduelle $C_{éq}$ dite concentration d'équilibre ; suive d'une autre étape lente de saturation (phase 2)qui se stabilise

autour de la même concentration [7-9].Nous pouvons noter que plus de la totalité de la capacité d'adsorption, de chaque adsorbats est atteinte après les premiers minutes d'agitation. Le reste est atteint après. Selon plusieurs auteurs [10-11], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant. .

L'efficacité du traitement suit l'échelle suivante : AWC > AWH > AW. Chaque système adsorbant-adsorbat étudié présente les caractéristiques regroupées dans le tableau IV.3 :

Tableau IV.3. Caractéristiques de l'équilibre cinétique des 3 systèmes étudiés

	AW		AWH		AWC	
	[0, $t_{éq}$] (min)	$C_{éq}$(mg/l)	[0, $t_{éq}$] (min)	$C_{éq}$(mg/l)	[0, $t_{éq}$] (min)	$C_{éq}$(mg/l)
BM	30	0	10	0	5	0
AO7	80	3,78	40	1,80	30	0

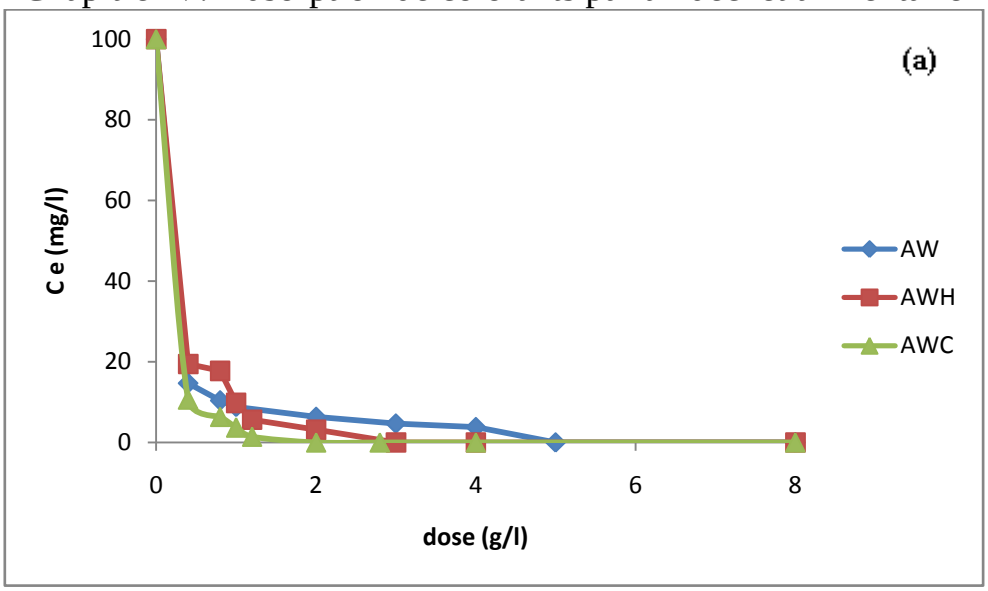
Quel que soit le système étudié, la présence des deux phases cinétiques est justifiée par la saturation des sites d'adsorption du matériau. En effet, dès que les pores de ce dernier sont comblés par les molécules de colorant, un équilibre liquide-solide est établi avec des caractéristiques différentes. La première étape est rapide et correspond au transfert de la masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

Ceci dépend de la disponibilité des sites actifs de chaque argile, sites de plus en plus présentes quand l'agile est traité chimiquement et thermiquement. Ce résultat est en parfaite adéquation avec les résultats du BET présentés dans la chapitre III. Le traitement chimique décape la surface du matériau et libère les pores d'éventuelles impuretés. De même, on croit que le traitement thermique agit de la même manière mais avec un degré moins à cause de l'hétérogénéité et la tortuosité des pores, ainsi le traitement n'affecte qu'une partie du volume poreux[12-15].

Dans ce qui suit, les expériences d'adsorption seront réalisées pour les temps consignés dans le tableau IV.3, temps supposé suffisant pour l'équilibre des systèmes adsorbants-adsorbats.

IV.5.2Dose de l'adsorbant

Pour étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons pris dans une série de béchers qui contiens des solutions de 25 ml de concentration connue de BM et de AO7 (100 mg/L) avec des doses différentes de chacun adsorbant. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. La figure IV.4 représente la variation de la concentration résiduelle de chaque colorant en fonction de la dose de matériau utilisé.



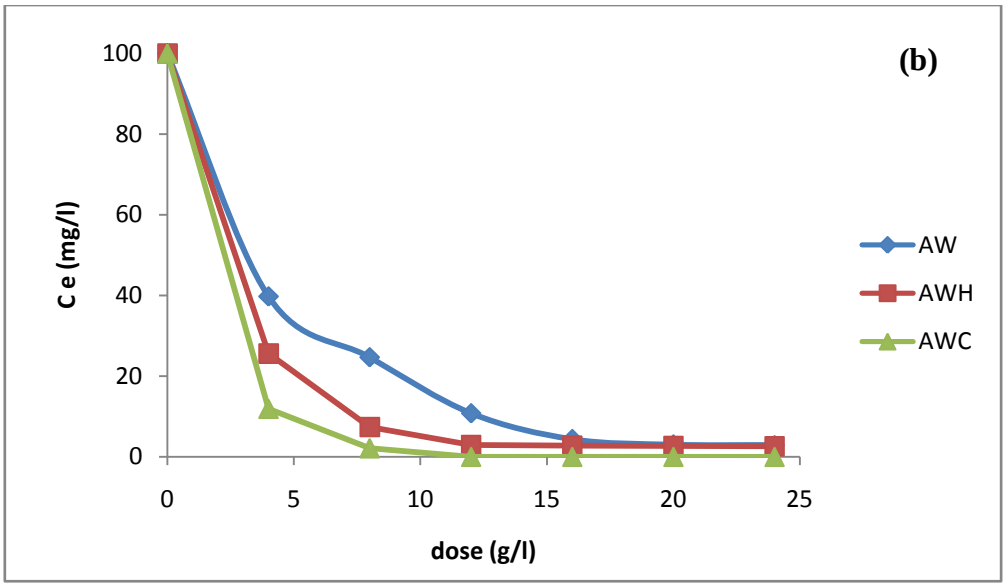


Figure IV.4. Elimination du colorant en fonction de la dose des trois matériaux : (a) BM, (b)AO7

Pour tous les cas présentés, il est constaté que plus la dose de l'adsorbant augmente et plus l'élimination du colorant est prononcée. En effet, la concentration initiale du BM chute de 100 à 0 mg/l en présence des doses de 5g/l en AW, 3g/l en AWH et 2 g/l en AWC. Il est de même pour l'AO7 dont la concentration initiale diminue presque de 100à 0 mg/l a des doses de 8,12,20g/l pour les matériaux AWC,AWH,AW respectivement. Ce si nous montre que la dose optimale pour une bonne adsorption des deux colorants à diminuer pour les deux sorte d'activation de 1,6 (en dose) par rapporte à l'activation thermique et de 2,5 par rapport à l'activation chimique.

Le traitement suit une échelle d'efficacité avec l'argile traitée chimiquement (AWC) en tête de classement, suivie par l'argile traitée thermiquement (AWH) et l'argile brut (AW) en

dernier. En effet, cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant [16-19].

Pour toutes les catégories de matériaux utilisés dans ce travail, on assiste à la même tendance d'élimination de colorant. Bien que les sites d'adsorption sont disponibles et ils continu a augmentés par l'augmentation de la masse d'adsorbant, la fixassions des molécules sur les pores continu elle aussi mais dès que tous les molécules ce fixes, on assiste à une stabilisation autour d'une concentration à l'équilibre généralement égale à zéro. Il est préférable d'arrêté l'augmentation de la dose, car dans le cas contraire, on assiste à la diminution de la concentration dans la suspension du matériau, qui entraine la dispersion des particules dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces absorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres des grains de matériaux aux molécules déjà adsorbé par d'outres pores qui entame un phénomène de retour (désorption) vers les pores vide ce si retarde l'équilibre. C'est ta dire les molécules déjà adsorbe migre vers d'autre nouveaux pores vide ajoutée par la masse d'adsorbants et cela implique un phénomène adsorption/ désorption qui influe sur l'équilibre. Des auteurs ont attribué cette diminution à une désorption du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaires quand la masse d'adsorbant augmente[16],[20-21]. D'autres auteurs expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long[22-24].

III.5.3 Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Dans une série de béchers, les tests d'adsorption ont été effectués dans des solutions avec différents pH s sur une plage de 1 à 12. Le pH a été ajusté par addition d'une solution aqueuse de HCl ou de NaOH selon la valeur que l'on veuille imposer ; et c'est avec un pH-mètre METELAB PHM que le pH est contrôlé. Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre

La variation de la concentration résiduelle par un temps d'équilibre déjà déterminer auparavant en présence d'une dose optimale de matériau pour les différentes valeurs de pH est présentée sur la figure IV.6.

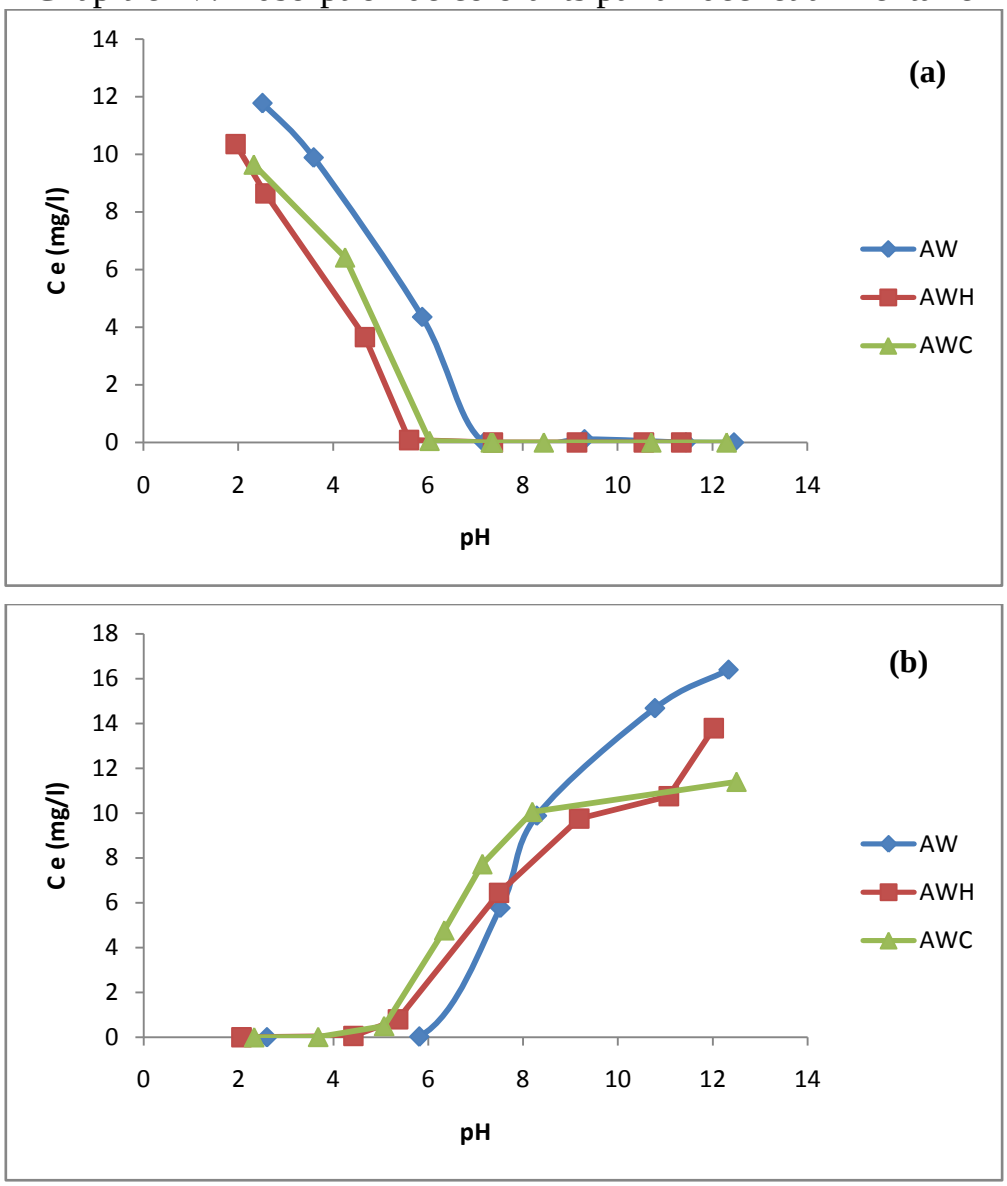


Figure IV.5. Effet du pH sur l'adsorption de (**a)** BM et **(b)** l'AO7sur AW, AWH et AWC

Les courbes des figures montrent quel que soit le matériau, les meilleurs taux d'élimination du BM sont obtenus à une valeur de pH de 12. En ce qui concerne l'AO7, les plus grandes valeurs du taux d'élimination sont à pH 2 : deux tendances totalement différentes donc deux mécanismes d'adsorption. Le premier est favorisé dans un milieu basique et le deuxième dans un milieu acide. On pourrait expliquer cette tendance par le fait qu'à une forte acidité, une attraction électrostatique importante s'établie entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique AO7 ce qui implique une forte adsorption. Inversement à cela, quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue ce qui fait la diminution de l'adsorption.

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du BM avec l'augmentation du pH comme suit : L'ajout des cations H^+pour baisser le pH, entraîne la neutralisation de la charge négative de l'adsorbant, ce qui défavorise l'adsorption du BM cationique en milieu très acide. Par ailleurs quand le pH augmente il y a une diminution des cations H^+, donc la charge est nettement négative ce qui favorise l'adsorption du BM. Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaolinite [25-26].

Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalins est due à la présence d'un excès d'ions hydroxyle, qui rentrent en compétition avec les anions du colorant acide pour une éventuelle migration vers les sites d'adsorption[27]. Il est suggéré que l'augmentation dans l'adsorption à faible pH dépend non seulement des propriétés associées à la surface de l'adsorbant mais aussi à la structure du colorant, sous ces conditions une plus haute adsorption des molécules anioniques est favorisée par un milieu acide comparativement à un milieu basique [27-28]. Dans le même contexte, il faut noter que l'effet du pH à l'équilibre solide/liquide peut-être aussi expliqué par l'interaction chimique. En effet, ceci dépend fortement de la disponibilité des contre-ions qui retiennent les espèces désirables à la surface de l'adsorbant.

Pour résumer le mécanisme d'adsorption, il serait donc plus judicieux de déterminer le point de charge nulle PZC de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisé à pH>PZC ; l'adsorption des anions est favorisé à pH<PZC. Pour les adsorbants utilisés dans cette étude la valeur de PZC pour AW et AWH et AWC sont 6.1, 7 .0 et 6.0 coïncide a peut pré avec la valeur initiale du pH neutre. Dans ces conditions, l'adsorption du colorant anionique AO7 est soutenue par un environnement acide inferieur a PCZ et le contraire pour le colorant cationique BM supérieur au PCZ [29].

Plus clairement sur la base du PZC pour les adsorbants étudiés. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour l'AO7. A un pH supérieur au PZC, la surface devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du support diminuant ainsi l'adsorption de l'AO7 [29-30].

Pour le bleu de méthylène C'est le cas contraire du colorant AO7 car le colorant BM est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au PZC il y a répulsion ; donc une diminution de la capacité d'adsorption. Par contre à pH supérieur au PZC, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption

On peut aussi expliquer cette variation par la nature de la surface du matériau utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants en termes de surface spécifique, de micro et méso porosité, et des groupements fonctionnels à la surface [30].

Pour l'adsorption du BM un autre aspect est considéré qui est celui de la solubilité des composés organiques qui augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composés organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte [31].

Tableau IV.4. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des deux colorants par : AW, AWH, AWC

	AW	AWH	AWC
BM	12	12	12
AO7	2	2	2

IV.5.4Effet de la température

La température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet négatif sur la capacité d'adsorption [32].

Pour avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu on calculera les paramètres thermodynamiques (ΔG°, ΔH°, et ΔS°) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_L qui caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorption, peut se traduire par l'expression suivante :

$$K_L = [(Ci - Ce)/Ce]V/m \quad (cm^3/g) \qquad \text{(Eq IV.7)}$$

C_i : concentration initiale de soluté (mg/L) ;

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

V : Volume de la solution (cm^3).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution [33].

La relation thermodynamique de l'équation (Eq IV.8) associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Vant'Hoff (Eq IV.9) permettra de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation (Eq IV.10)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad \text{(Eq IV.8)}$$

$$\Delta G^0 = -RTLnK_L \qquad \text{(Eq IV.9)}$$

$$LnK_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad \text{(Eq IV.10)}$$

Où

ΔS° et ΔH° : entropie et enthalpie d'adsorption;

ΔG° : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption;

R : constante des gaz parfaits;

T : température absolue de l'isotherme en Kelvin (K^0);

K_L : coefficient de distribution.

Le tracé des droites Ln K_L = f (1/T) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée et de la pente.

Les courbes de la figure IV.6 traduisent l'effet de la température sur les taux de décoloration des deux colorants.

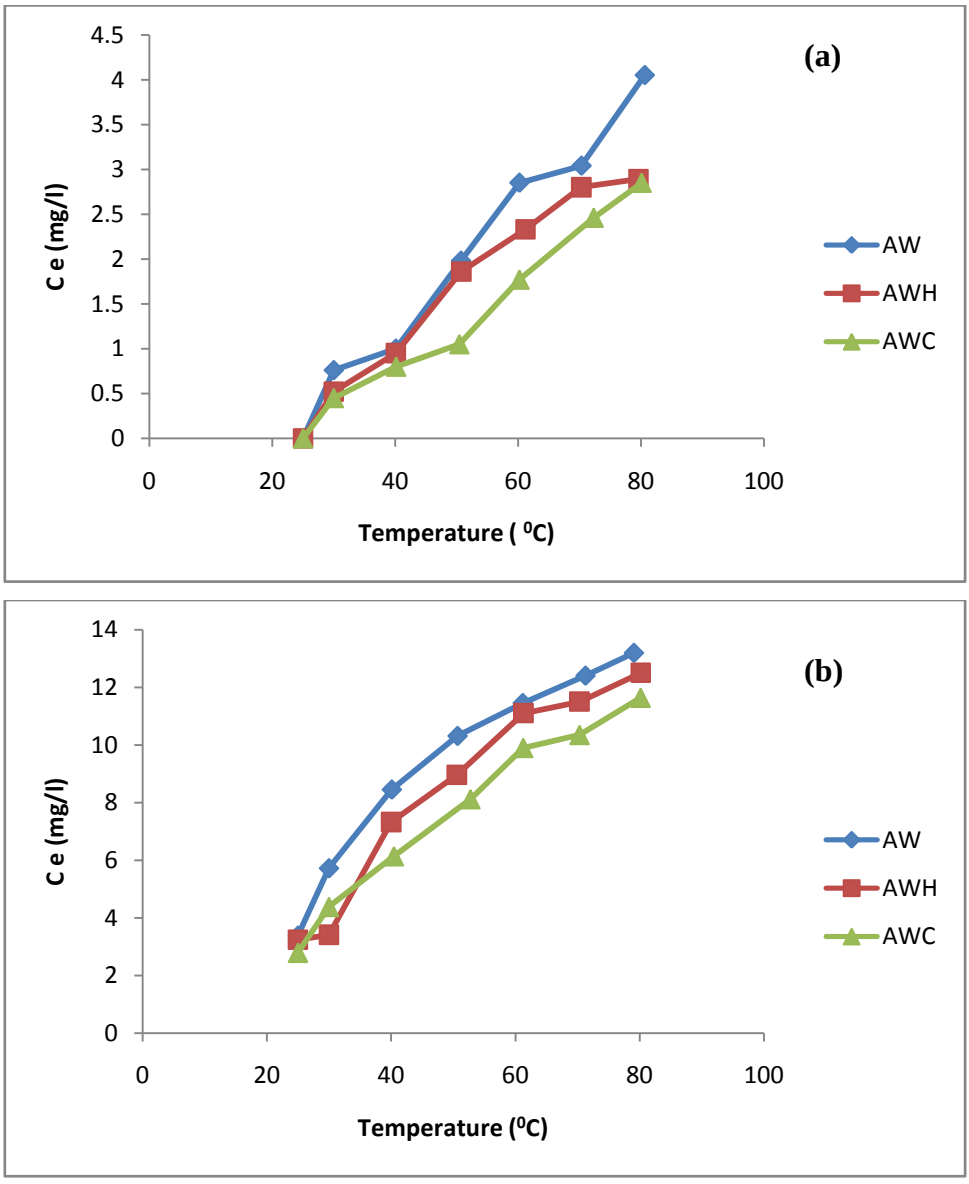
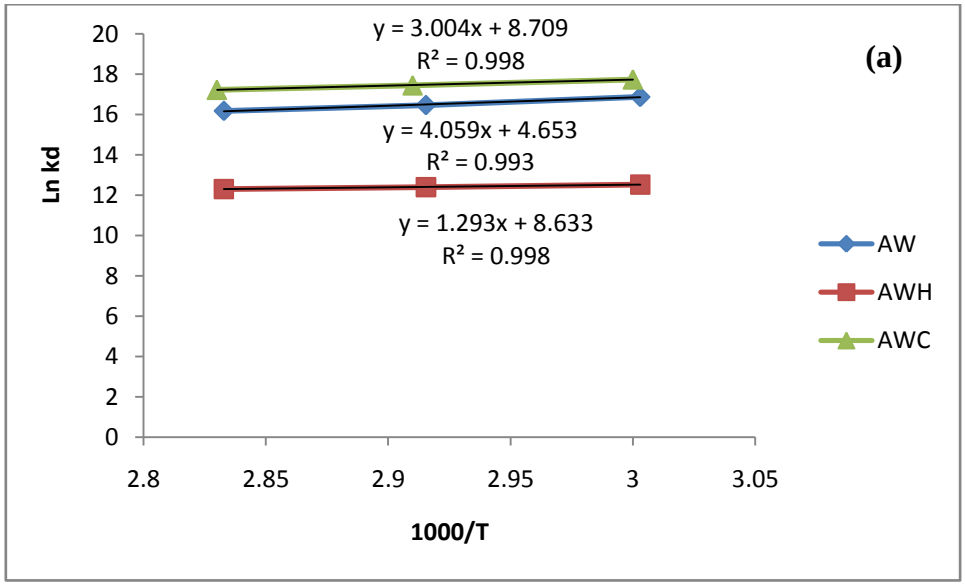


Figure IV.6. Effet de la température sur l'adsorption: (a) BM et (b) AO7

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction diminue les capacités d'adsorption pour tous les adsorbants[34-35].

Si l'augmentation de la température était en faveur de l'intensification de l'adsorption, nous aurions pu attribuer le phénomène au fait que le libre parcours moyen entre les molécules de colorant augmente avec la température engendrant ainsi une meilleure diffusivité moléculaires vers le grain d'adsorbant. Dans notre cas, une forte élévation de température a engendré le transfert d'une grande quantité de chaleur en solution aqueuse. Cette énergie calorifique est susceptible de perturber l'équilibre thermodynamique en défaveur de l'adsorption. Cette approche ressemble beaucoup à un mécanisme de physisorption[36].

Pour confirmer ce résultat, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG°, ΔH° et ΔS°) et le coefficient de distribution K_d, comme le montre la figure IV.7.



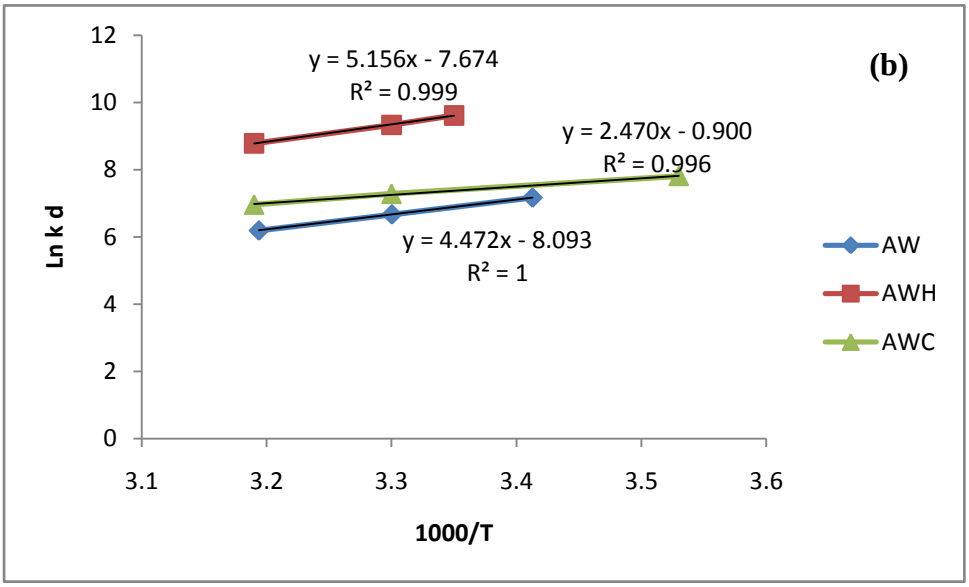


Figure IV.7. Evolution de ln K_d en fonction de 1/T : (a) BM et (b) AO7

A partir des pentes et des ordonnées à l'origine de ces courbes, nous calculons les différents paramètres thermodynamiques résumés dans les tableaux IV. 5 et IV.6.

Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM

	ΔG^0(KJ/mol)			ΔH^0(KJ/mol)	ΔS^0 (KJ/mol k)
	T=298 K	T=303 K	T=313 K		
AW	- 47,18	- 46,80	- 46,42	- 3,77	0,038
AWH	- 35,82	- 35,11	- 34,40	- 10,76	0,071
AWC	- 50,42	- 49,70	- 48,98	- 25,01	0,072

Tableau IV.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'AO7

	ΔG^0(KJ/mol)			ΔH^0(KJ/mol)	ΔS^0 (KJ/mol k)
	T=298 K	T=303 K	T=313 K		
AW	- 17,13	- 16,79	- 16,12	- 37,10	- 0,067
AWH	- 24,06	- 23,75	- 23,12	- 42,84	- 0,063
AWC	- 19,71	- 19,70	- 19,67	- 20, 55	- 0,0028

On remarque que pour l'adsorption des deux colorants par les trois matériaux, ΔG° augmente avec l'augmentation de la température de la solution: on en déduit qu'aux hautes températures le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que pour les basses températures (20°C), un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour que l'équilibre soit atteint. Ces résultats montrent aussi que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables (ΔG°<0) [37-39]. d' autre auteurs explique l'augmentation de ΔG° avec l'augmentation de la température des solutions pour les supports étudiés, par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande ce qui confirme notre étude [25][40,41] Les valeurs de ΔH°négatives, le critère le plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont exothermiques [42-44].

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique pour tous les matériaux et donc une adsorption physique ($\Delta H° < 50 KJ/mol$) [45-46].

La valeur négative de l'entropie pour l'adsorption de l'AO7 confirme bien que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [47].La variation d'entropie (ΔS^0) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, on remarque que les valeurs de l'entropie d'activation sont faibles, ce qui signifie que les cations et l es anions à l'interface solide-liquide sont moins organisés que ceux de la phase liquide. Cela signifie qu'avant que l'adsorption se produise, les molécules des colorants près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné[48].

IV.6 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus courants sont les modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et plus répandus.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$,avec Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

Pour cela nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type de matériaux dans une série de béchers avec des solutions connues de concentrations en colorants qui varient. Les mélanges été agité pendant les temps d'équilibre déterminé au paravent avec tous les paramètres optimaux.

Ensuite on a calculé la quantité adsorbé (x/m) qui est déterminée par l'équation(Eq IV.11) suivante:

$$\frac{x}{m} = \left[\frac{C_0 - C_{eq}}{m * 1000}\right] * V \qquad \text{(Eq IV.11)}$$

Où:

C_o : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ;

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ;

V: volume d'adsorbat (ml) ;

m: masse de l'adsorbant (g) .

Les isothermes d'adsorption des colorants BM et AO7 sur les trois matériaux séparés sont représentés graphiquement sur la figure IV.8.

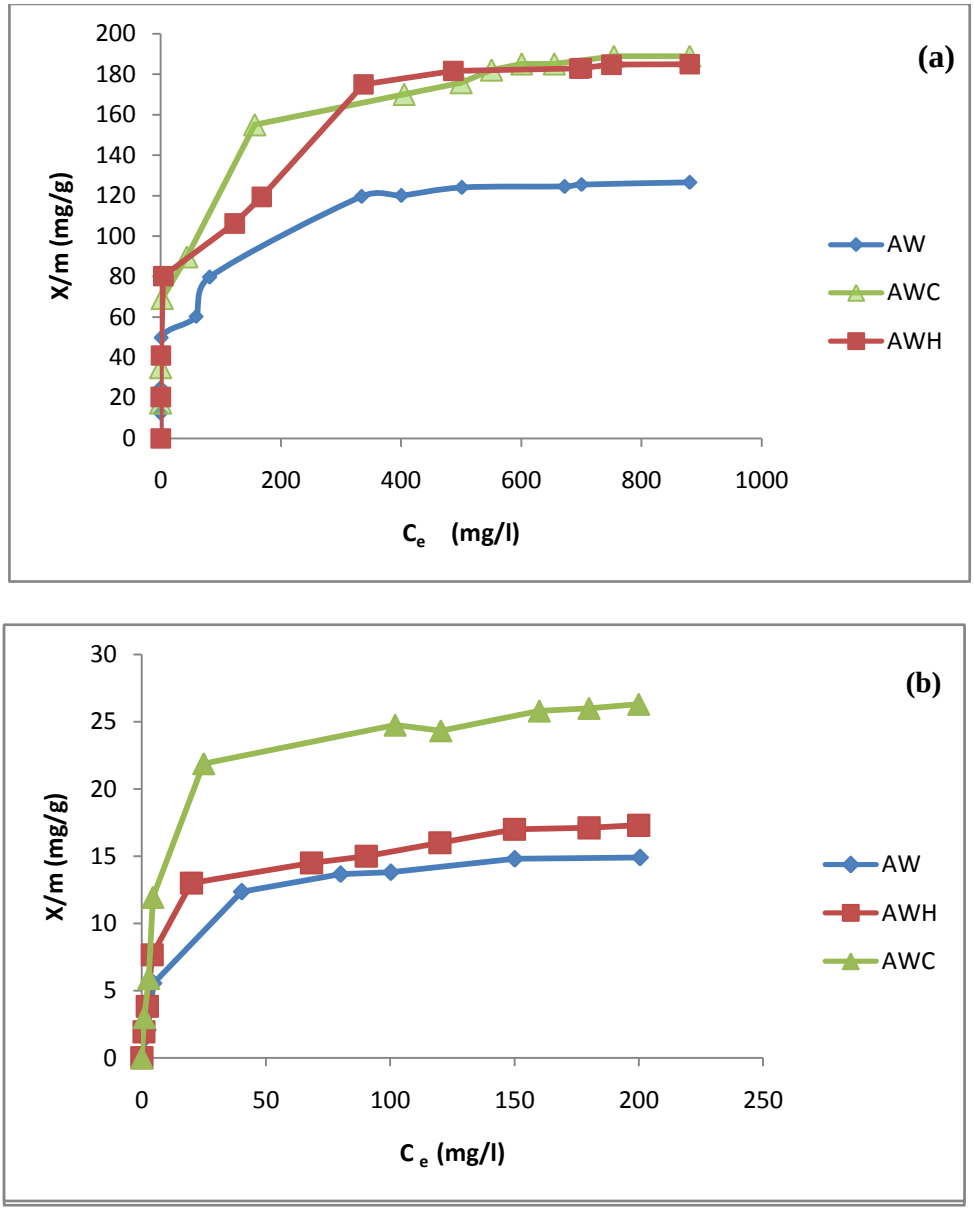


Figure IV.8. Isothermes d'adsorption : (a) BM et (b) AO7

La forme de courbe dans la figure IV.8.(a) ($Q_e=f(C_e)$) indique que le forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous périmé de déduire les principaux paramètres caractérisant de chaque systèmes, car cette forme des courbes indique que les isotherme de chaque systèmes est de type I.

Les figures représentent les isothermes d'adsorption du BM par les différents systèmes étudiés, montrent que tous les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire.

- ✓ Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du (BM) augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- ✓ Ensuite, un palier pour la quel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide.

Cette forme de figures nous confirme que :

- ✓ la capacité d'adsorption du (BM) sur les trois matériaux augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- ✓ L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche. La présence d'un palier montrant la capacité d'adsorption des matériaux étudiés est limitée, et que cette capacité dépend fortement de la nature du matériau utilisé.

Pour les isothermes de type I, ont appliqué les deux modèles Langmuir et Freundlich

L'isotherme de Langmuir qui peut être exprimée selon l'équation (Eq IV.12) [49]:

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad \text{(Eq IV.12)}$$

- C_{eq}: Concentration à l'équilibre en mg/l ;
- q_e: Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g ;
- K: Constante ;
- b: Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

Par contre, l'isotherme de Freundlich exprimé par l'équation (Eq IV.13) [50]:

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad \text{(Eq IV.13)}$$

- C_{eq} :Concentration à l'équilibre en mg/l ;
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g ;
- K:Constante qui est un indicateur de la capacité d'adsorption ;
- 1/n :l'intensité de l'adsorption.

Les figures IV.9 présente les modèles de Langmuir et de Freundlich linéarisés pour le BM en présences des trois matériaux.

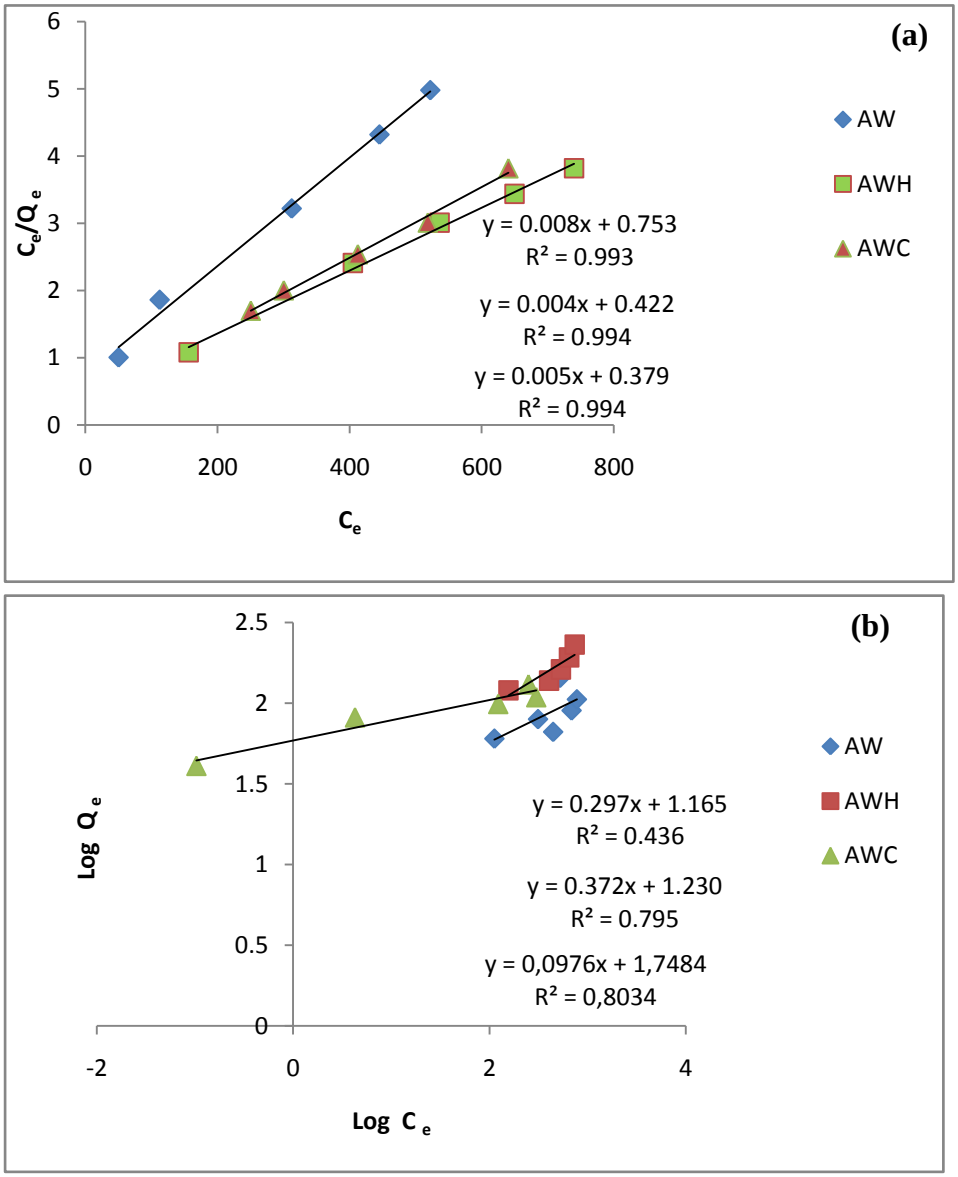


Figure IV.9. Isotherme d'adsorption pour le colorant BM : (a) Langmuir et (b) Freundlich

La linéarité des droites de la figure IV.9 (a) avec un coefficient de régression R^2>0.99 montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K pour les divers adsorbants étudiés. Par contre, l'isotherme de Freundlich ne montre pas un bon ajustement linéaire avec des coefficients de régression linéaire très faibles. L'ensemble des caractéristiques de ces modèles ont été résumées dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Tableau IV.7. Caractéristiques de Freundlich pour l'adsorption du BM

Système	Equation de Freundlich	n	K	R^2
AW	Y=0,2973x+1,1652	3.36	3.22	0,43
AWH	Y=0,3729x+1,2304	2.68	3.44	0,79
AWC	Y=0,0976x+1,7484	10.24	5.78	0,80

Tableau IV.8. Caractéristiques de Langmuir pour l'adsorption du BM

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R^2
AW	Y=0,0081x+0,7531	123.34	0,010	0,99
AWH	Y=0,0054x+0,0863	185.18	0,060	0,99
AWC	Y=0,0053x+0,3797	188,67	0,013	0,99

Le tableau IV.8 donne les valeurs de la capacité d'adsorption du BM obtenu pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 123.3 mg de BM par gramme de matériau a été obtenue pour le AW ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance. L'activation par l'acide phosphorique augmente largement la capacité d'adsorption maximale et de 188,67 mg/g. La valeur obtenue par l'activation thermique est de 185.18 mg/g se traduisent par le nettoyage des sites des diverses substances et impureté et la création de sites supplémentaires expliquant cette amélioration.

Pour confirme l'isotherme de Langmuir, Il serait plus judicieux d'appliquer un autre modèle d'isotherme, pour cela on a choisi l'isotherme de Temkin.

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich.

L'isotherme de Temkin a été modélisée par l'équation (Eq IV.14) [51].

Cette isotherme contient un facteur qui prend explicitement en compte l'interaction l'adsorbant-adsorbat. En ignorant la valeur extrêmement basse et grande des concentrations, le modèle suppose que la chaleur d'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules dans la couche diminuerait linéairement plutôt que logarithmique Avec couverture [50-52]. Comme cela est impliqué dans l'équation, sa dérivation se caractérise par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie

de liaison maximum). Ces derniers ont été réalisés en traçant la quantité adsorbée Contre ln Ce et les constantes ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T C_e \qquad \text{(Eq IV.14)}$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \qquad \text{(Eq IV.15)}$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \qquad \text{(Eq IV.16)}$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \qquad \text{(Eq IV.17)}$$

Avec :

- A_T = constant de liaison d'équilibre d'isotherme de Temkin(l/g) ;
- b_T= Constante d'isotherme de Temkin ;
- R = constante de gaz universelle (8,314 J/mol /K) ;
- T = température à 298 K ;
- B = Constante relative à la chaleur de sorption (J/mol).

L'isotherme de Temkin est ainsi représentée pour le colorant BM dans la figure IV.10.

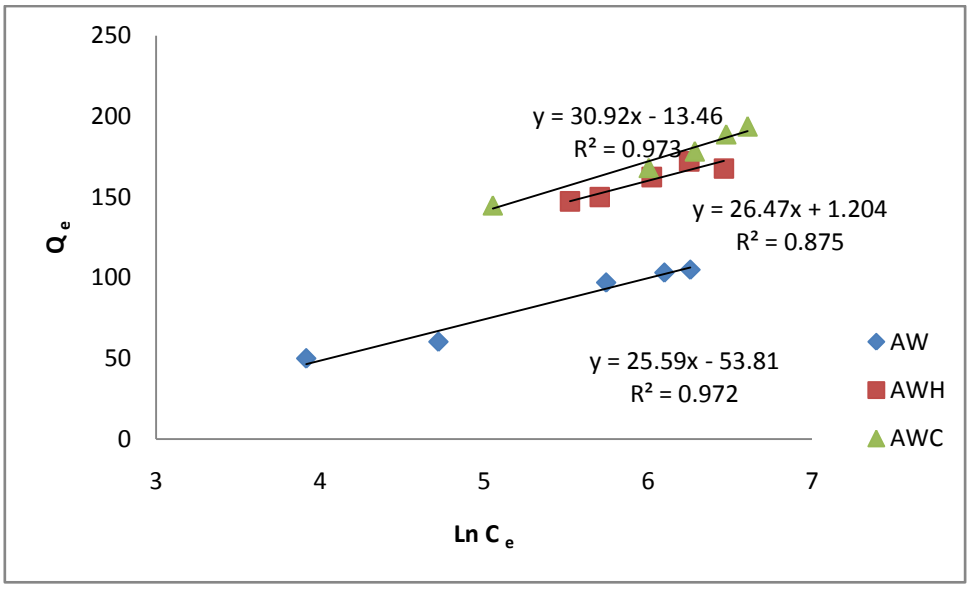


Figure IV.10. Isothermes de Temkin du BM

Les caractéristiques physicochimiques du modèle de Timkin sont résumées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.9. Constantes de Temkin pour l'adsorption du BM

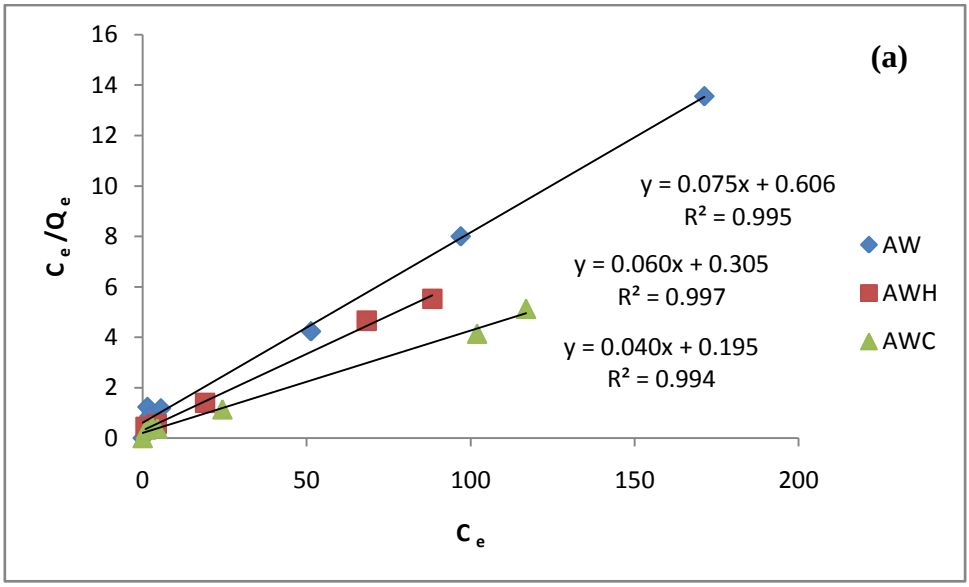
Système	Equation de Temkin	A_t (l/mg)	b_t	B	R^2
AW	Y= 25,59 x - 53,18	0,12	96.77	25.59	0.97
AWC	Y= 26,47 x + 1,204	1,04	93.55	26.47	0.87
AWH	Y= 30,92 x -13.46	0.64	80.08	30,92	0.97

Nous remarquons que les coefficients de régression sont proche de l'unité pour le déchet brut et celui traité thermiquement. Il l'est moins pour le matériau traité chimiquement. Le modèle physique de l'adsorption en système monocouche se confirme de plus en plus.

Le même type d'investigation a été mené pour le colorant AO7 en présence des trois matériaux.

En effet, la figure IV.8 (b) Laisse apparaitre un comportement identique à celui du colorant BM. Cette constatation est tirée à partir des isothermes qui sont de même allure donc presque identiques. Nous observons à cet effet les mêmes caractéristiques de la courbe du BM :

Pour confirmer ce résultat, nous avons modélisé l'isotherme de type I pour les deux modèles Langmuir et Freundlich. Les résultats sont présentés dans la figure IV.11.



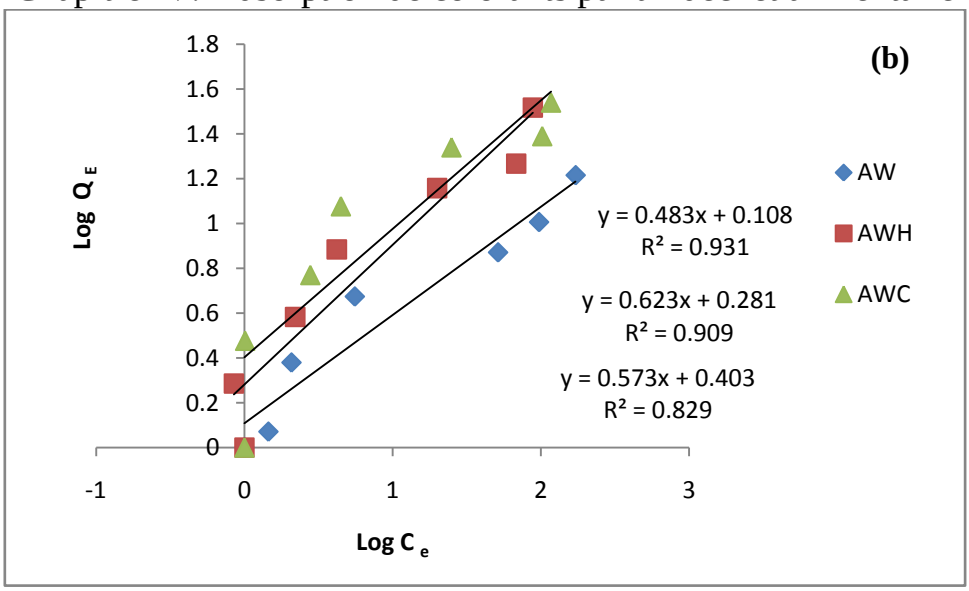


Figure IV.11. Isotherme d'adsorption pour le colorant AO7 : (a) Langmuir et (b) Freundlich

Les paramètres des deux modèles mathématiques sont résumés dans les tableaux IV.10 et IV.11

Tableau IV.10. Caractéristiques de Freundlich pour l'adsorption de l'AO7

Système	Equation de Freundlich	n	K	R^2
AW	Y=0,4509x+0,1654	2,21	1.17	0,91
AWH	Y=0,5414x+0,4102	1,8	1.5	0,95
AWC	Y=0,4566x+0,6012	2.19	1.8	0,91

Tableau IV.11. Caractéristiques de Langmuir pour l'adsorption de l'AO7

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R^2
AW	Y=0,07x+0,6079	14.28	0,110	0,99
AWH	Y=0,06x+0,3500	20.66	0,170	0,99
AWC	Y=0,04x+0,2472	25,00	0,160	0,99

Les coefficients de corrélation pour les trois matériaux indiquent que tous ces systèmes sont bien décrits par le modèle de Langmuir. Le tableau montre que l'activation chimique par l'acide phosphorique et l'activation thermique imposé ou AW augmente d'une manière considérable ses propriétés adsorbants, de 14,28 mg/g à environ 20.66 mg/g et 25 mg/g pour

l'activation thermique et l'activation par l'acide phosphorique, respectivement. Pour confirmer l'isotherme de Langmuir, nous avons appliqué celui de Temkin illustré dans la figure IV.14.

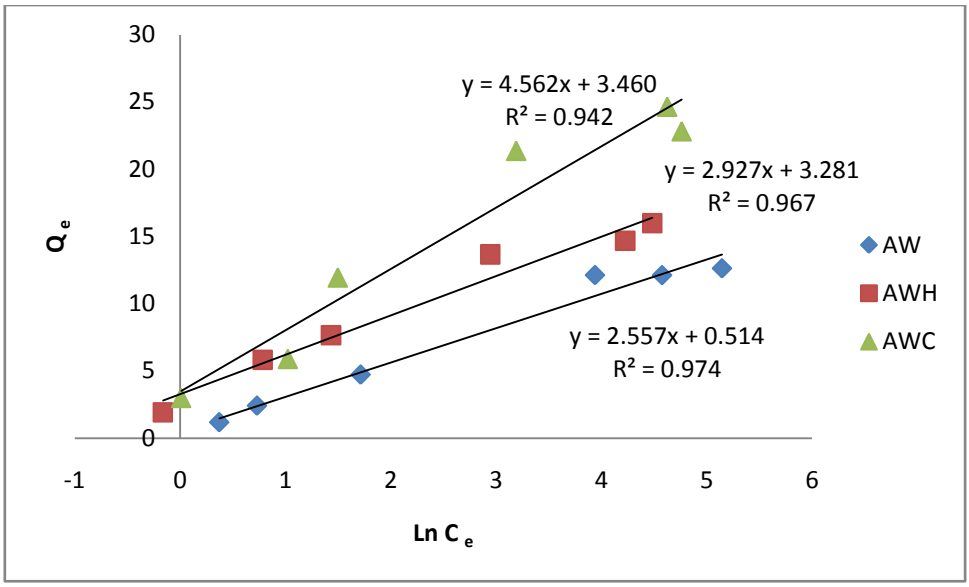


Figure IV.12. Isothermes de Temkin de l'AO7

Les caractéristiques de l'équation de Temkin sont regroupées dans le tableau IV.12.

IV.12. Constantes de Temkin pour l'adsorption de l'AO7

Système	Equation de Temkin	A_t (l/mg)	b_t	B	R^2
AW	Y= 2,557 x + 0,514	1.22	968.4	2,55	0.97
AWH	Y= 2,927 x + 3,281	3,08	846.04	2,92	0.96
AWC	Y= 4,562 x + 3.460	2.14	542.82	4,56	0.94

Les coefficients de régression donnent un ajustement linéaire important de l'ordre de 0,94. Ce qui confirme la tendance de la monocouche, relativement approuvé par le modèle de Langmuir et confirmé par l'isotherme de Temkin.

IV.7 Cinétique d'adsorption

Les trois modèles cinétiques ont utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption du BM et AO7.

- ✓ Le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren donne par L'équation (Eq IV.4) [5]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \qquad \text{(Eq IV.4)}$$

- ✓ Le pseudo-deuxième ordre par l'équation (Eq IV.6)donnée [6]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}.t \qquad \text{(Eq IV.6)}$$

Avec:

- q_e : quantité du colorant adsorbé à le temps d'équilibre (mg/g);
- q_t : quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g);
- k_1 : constante de la vitesse du pseudo premier ordre;
- k_2 : constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/ (mg.min);
- $h = k_2 q_2$: la constante de vitesse initiale (mg/g.min).

- ✓ Le modèle de la diffusion intra- particule avec l'équation suivante [53] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \qquad \text{(Eq IV.18)}$$

Avec

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion (mg/g $h^{-1/2}$)

Pour connaître l'ordre de la réaction d'adsorption du colorant sur nos matériau, nous avons suivi le mode opératoire suivant: dans une série de béchers, on introduit successivement 25 ml de la solution de colorant de concentration connue (100 mg/l) aux quelles on ajoute la dose optimal du matériau. Le mélange est agité pendant des intervalles de temps. Le filtrat est centrifugé ensuit analysé par spectrophotométrie. Pour le colorant BM, les résultats de cette étude sont représentés graphiquement sur la figure IV.13.

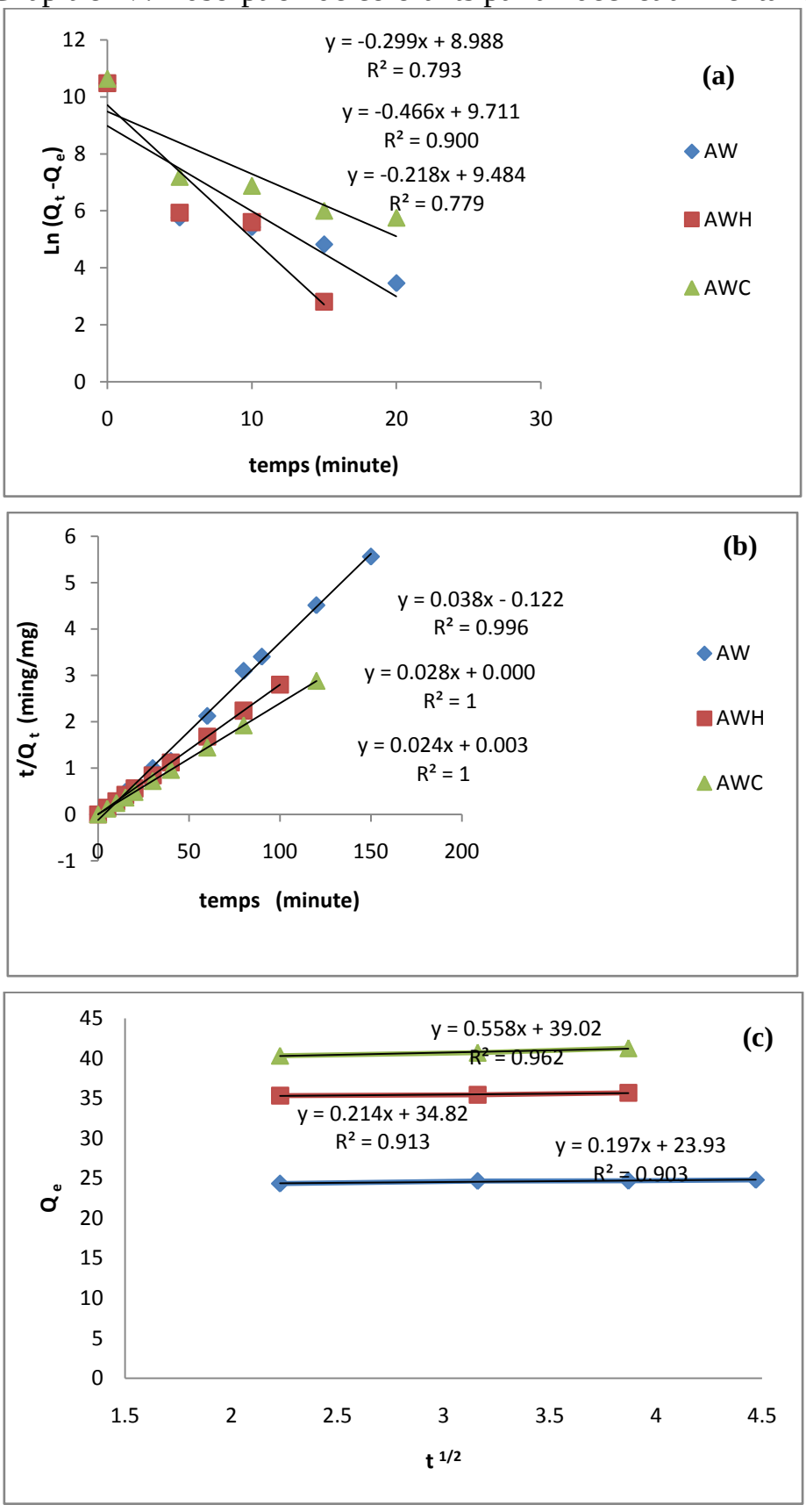


Figure IV.13. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM : (a) pseudo premier, (b) pseudo deuxième ordre et (c)diffusion intra- particule

Les constantes cinétiques de cette partie de notre étude ont été sommairement résumées dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13. Paramètres cinétiques d'adsorption du BM

Système		AWC	AWH	AW
C_0 (mg/L)		100	100	100
$Q_{e\ th}$ (mg/g)		50	33,33	20
Pseudo premier ordre	$Q_{e\ exp}$ (mg/g)	12,01	17,99	19,83
	K_1	0,1	0,46	0,29
	R^2	0,779	0,9007	0,793
Pseudo second ordre	$Q_{e\ exp}$ (mg/g)	41,66	35,71	26,31
	K_2 (g/mg min)	0,19	0,98	0 ,011
	h	7,91	34,99	0,28
	R^2	1	1	0,9966
Diffusion intra particule	K_{int}	0,558	0,214	0,197
	C (mg/g)	39,02	34,82	23,93
	R^2	0,96	0,91	0,90

D'après ces résultats nous remarquerons que l'adsorption du (BM) par les trois matériaux suit parfaitement la cinétique du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation >0,99 et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée théoriquement. Pour le modèle de diffusion intra particule, on voit que les valeurs de coefficient de corrélation varient entre 0,90 et 0.96.

La même approche a été adoptée pour le colorant AO7 en présence des trois matériaux. La figure IV.14 représente les trois modelés cinétiques pour les trois systèmes.

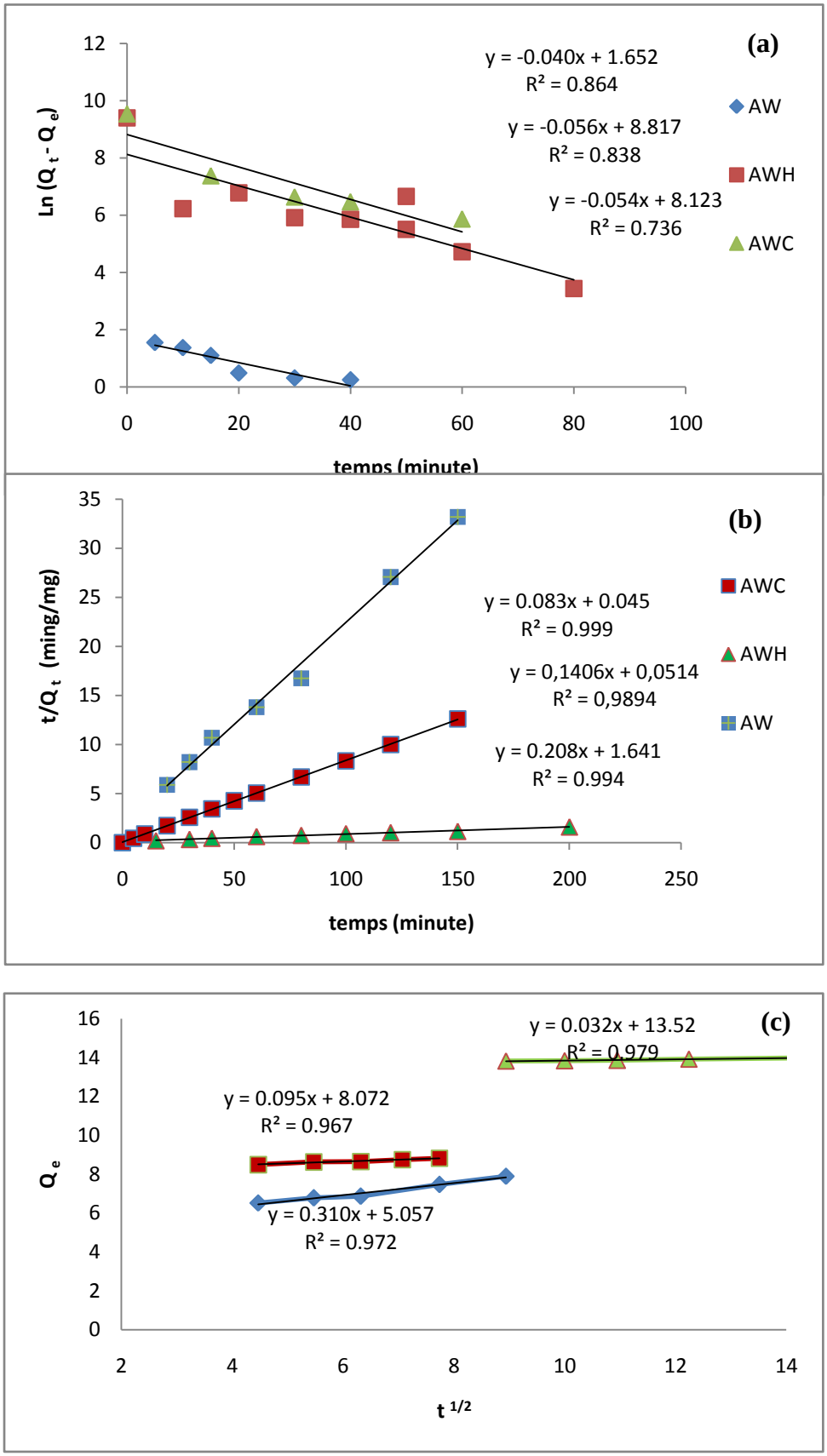


Figure IV.14. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de l'AO7 : (a) pseudo premier, (b) pseudo deuxième ordre et (c)diffusion intra- particule

Les constantes cinétiques de cette partie de notre étude ont été sommairement résumées dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14. Paramètres cinétiques d'adsorption de l'AO7

Système		AWC	AWH	AW
C_o (mg/L)		100	100	100
Q_{th} (mg/g)		12	8,33	5
Pseudo premier ordre	Q_{exp} (mg/g)	10,55	13,44	16,19
	K_1	0,054	0,056	0,04
	R^2	0,736	0,8388	0,8646
Pseudo deuxième ordre	Q_{exp} (mg/g)	14,22	6,14	4,80
	K_2 (g/mg min)	0,15	0,01	0,02
	h	1,8	0,071	0,09
	R^2	0,9999	0,9894	0,9945
Diffusion intra particule	K_{int}	0,032	0,095	0,310
	C (mg/g)	13,52	8,072	5,057
	R^2	0,97	0,96	0,97

Le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'(AO7)par les trois matériaux a donné des coefficients de corrélation allant de 0,73 à 0.86 et les quantités d'adsorptions maximales fixées par gramme de matériau à l'équilibre ne correspondent pas à celle trouvées théoriquement. Par contre pour le deuxième ordre, le coefficient de corrélation est supérieur à 0.98 (R^2>0,98) et les capacités d'adsorption expérimentale et calculé sont proches pour les trois matériaux. On peut dire que ces systèmes suivent le modèle du deuxième ordre. Pour le modèle de diffusion intra particule, les valeurs de coefficient de corrélation moyenne varient entre 0,96 et 0,97.

Conclusion

L'adsorption est une technique idéale pour éliminer la charge en matière organique quand celle-ci est très élevée. Elle est plus intéressante et économique lorsque l'adsorbant et peu couteux comme le cas de notre déchet industriel.

L'objectif de cette partie de l'étude a été de valoriser un déchet industriel par un procédé d'adsorption. Malheureusement pour les deux matériaux synthétisés à partir des huiles usagées des moteurs et de table, nous n'avons pas eu des résultats satisfaisants(annexe).

Par contre, la terre décolorante usagée (TDU) des huiles AIA a montré une grande aptitude à éliminer les charges organiques par adsorption. La démarche a consisté à modifier le matériau adsorbant brut (AW)par une activation thermique (AWH) et une autre chimique (AWC), séparément. Les tests ont été réalisés sur deux colorants, en l'occurrence le bleu de méthylène (BM) et l'orange II (AO7). Les taux d'élimination enregistrés pour ces molécules ont dépassé les 95%, résultat attendu et satisfaisant.

Références

[1]http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CAS&SearchString=61-73-4.

[2]http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=SupplierCode&SearchString=633

[3] FERRO-GARCIA.M.A, RIVERA-UTRILLA. J, BANTISTA-TOLEDD.I, MORENO-CASTILLA.A.C.(1998). Langmuir .14, p1880-1886.

[4] COONEY.D.(1999). Adsorption design for wastewater treatment , Lewis, Publishers, Boca Raton FL.

[5] LAGERGREN.S.(1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster Stoffe, Kungligas venskaveten skapsaka demiens », Handlingar band. 24, p1-39.

[6] MCKAY.G,HO.YS.(1999). Pseudo-second order model for sorption processes». Process Biochem. 34,p451–65.

[7]XIAONING.W, NANWEN. Z, BINGKUI.Y.(2008).Preparation Of Sludge-Based Activated Carbon Andits Application In Dye Wastewater Treatment Journal Of Hazardous Materials. 153,p22-27

[8] CHEN. J.P, PEHKONEN .S.O, LAU.C.C.(2004). Coll. Surf. A. 240,p55-61.

[9] CHEN.J.P, WANG.L.(2004).Chemosphere.54 ,p397-404.

[10] WEBER.W.J, VANVLIET.B.M, In, Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.

[11] TRAGNEG.U.K, SUICLAN.M.T.(1989) .Water Res. 23 ,p267-273.

[12] COONEY.D.(1999).Adsorption design for wastewater treatment, Lewis, Publishers, Boca Raton FL.

[13] CLAUSSE.M.(2003). Étude d'un procédé d'adsorption TAS, Temperature Swing Adsorption À chauffage et refroidissement indirects, thèse de doctorat, université INSA-Lyon.

[14] BRUNAUER.S .(1988).The adsorption of gases and vapours. Oxford University Press.

[15] ÖNAL.Y, AKMIL-BAŞAR.C, SARICI-ÖZDEMIR.C.(2006). Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon , Journal of Hazardous Materials.146(1-2),p194-203.

[16] JAIN.A.K, GUPTA.V.K, BHATNAGAR.A, SUHAS.A, (2003).comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes , Sep. Sci. Technol. p38-59.

[17] H. SADKI.H, ZIAT .K, SAIDI.M .(2014).Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution) Mater. Environ. Sci. 5 (S1) ,p2060-2065

[18] MANE. V, MALL. I, SHRIVASTAVA.V, (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, Dyes Pigments ,73,p269.

[19] HUI. D, JIANJIANG. L, GUOXUE. L, GENLIN. Z, XUGEN. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal.172, p326– 334.

[20] ALLEN. S. J. (1987). Equilibrium adsorption isotherms for peat.Fuel.66, p1171–1175.

[21] ALLEN. S. J, GAN. Q, MATTHEWS. R, JOHNSON. P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Bioresource Technology.88,p143–152.

[22] ALKAN.M, DEMIRBAS. Ö,DOˇGAN.M.(2007).Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. Microporous and Mesoporous Materials. 101,p388–396.

[23] ANNADURAI. G, CHELLAPANDIAN. M, KRISHNAN. M. R. V.(1999). Adsorption of reactive dye on chitin. Environmental Monitoring and Assessment.59, p 111–119.

[24] ARAMI. M, LIMAEE. N. Y,MAHMOODI N. M. (2006). Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. Chemosphere.65,p 1999–2008.

[25] GHOSH. D, BHATTACHARYYA. K.G.(2002).Adsorption of metylene bleu on kaolinite. Applied Clay Science. 20,p 295-300.

[25] TALIDI .A,(2006). Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Faculté Des Sciences Rabat.

[27] CHAO. A, SHYU. S, LIN. Y, MI .F.(2004). Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan–to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. Bioresource Technology.91, p157–162.

[28] CHIOU. M, LI. H,(2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads.Journal of Hazardous Materials. B93,p233–248.

[29]HAMEED.B. H, MAHMOUD.D. K, AHMAD A. L.(2008). Sorption of basic dye from aqueous solutionby pomelo (Citrus grandis) peel in a batch system. Colloids and Surfaces A. 316,p78–84.

[30] MCKAY. G, GEUNDI. M. E, NASSAR. M. M.(1996). Pore diffusion during the adsorption of dyes onto bagassepith.Trans IChemE.74,p277–288.

[31] NAMASIVAYAM. C, ARASI. D. J. S. E. (1997). Removal ofCongo red from wastewater by adsorption onto waste red mud.Chemosphere.34, p401–417.

[32] PANSWED. J, WONGCHAISUWAN. S,(1986). Mechanism of dye wastewater color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. Water Science and Technology.18, p139-144.

[33] JAYCOCK.M.J, PARFITT.G.D .(1981). Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Ltd, Chichester.

[34]AARFANE. A, SALHI.A, EL KRATI .M, TAHIRI .S, MONKADE .M, LHADI.E..K, BENSITEL. M.(2014).J. Mater. Environ. Sci.5 ,p1927-1939.

[35] SAKR.F, SENNAOUI.A, ELOUARDI.M, TAMIMI.M, ASSABBANE.A.(2015) .Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). J. Mater. Environ. Sci. 6 (2),p397-406

[36] YU.Y , ZHUANG.Y.Y, WANG.Z.H.(2001).Adsorption of water-soluble dyeonto functionalized resin, J. Colloid Interf. Sci. 242 ,p288–293.

[37] IVANETS.A.I, KITIKOVA.N.V, SHASHKOVA.L.I, OLEKSIIENKO .O.V, I. LEVCHUK .I, SILLANP.M.(2014). Removal of Zn 2 + , Fe 2 + , Cu 2 + , Pb 2 + , Cd 2 + , Ni 2 + and Co 2 + ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite, Journal of Environmental Chemical Engineering.2 , p981-987.

[38] PATHAK.P.N , CHOPPIN.G.R , RADIOANAL,(2006),J. Nucl. Chem.270, 299.

[39] ECHEVERRÍA.C.J, MORERA.M.T, MAZKIARÁN.C, GARRIDO.J.J, (1998),Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fraction al factorial experiments. Environ. Pollut. Environ Pollut. 101 (2), p275-84.

[40] NAMASIAVAYAM. C, SENTHILKUMAR. S. (1998). Ind. Eng. Chem. Res. 32 ,2315.

[41] AARFANE.A, SALHI.A , EL KRATI .M, TAHIRI .S, MONKADE.M , LHADI.EK, BENSITEL .M . (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). J. Mater. Environ. Sci. 5 (6), p1927-1939

[42] LIN.T.F, WU.J.K .(2001).Adsorption of Arsenite and Arsenate within activated alumina.

[43] SHU.H.T, LI .D ,SCALA.A.A,YI.M.Y.(1997). Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, Separ. Purif. Technol. 11, 27-36. grains: equilibrium and kinetics. Wat.Res. 35,p 2049-2057.

[44]SAWALHA.F.M, PERALTA-VIDEA.J.R, ROMERO-GONZALEZ.J, DUARTEGARDEA.M, GARDEA-TORRESDEY.J.L . (2007).Thermodynamic and isotherm

studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (Atriplexcanescens), J. Chem. Thermodynamics.39, p488‑492.

[45] WEBER.T.W, CHAKRAVORTI.R.K.(1974) .Pore and solid diffusion models for fixed be dadsorbers, J. Am. Inst. Chem. Eng. 20 ,p228–238.

[46] DUBININ.M.M, RADUSHKEVICH.L.V.(1947).The equation of the characteristic curve of activated charcoal.Dokl .Akad.NaukSssr. 55:p 327-329.

[47] JIANG.J.K, COOPER.J, OUKI.S.(2002).Comparison of modified montmorilloniteadsorbents. Part I. preparation, characterization and phenol adsorption, Chemosphere.47 ,p711–716.

[48] ZAHAF .F,(2017), Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse De Doctorat .Université De Mascara.

[49] LANGMUIR.I. (1918) .The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 ,p1361–1403.

[50] FREUNDLICH.H.M.F .(1906) .uber die adsorption in lo sungen, Z. Phys. Chem. 57 ,p385–470.

[51] TEMPKIN.M.I, PYZHEV.V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Phys. Chim. USSR.12 ,p327–356

[52] GUNAY.A, ARSLANKAYA.E, TOSUN.I.(2007) .Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, J. Hazard. Mater.146 ,p62–371

[53] WEBERJR.W.J, MORRIS.J.C, SANIT.J .(1963).Eng. Div. ASCE .18 ,p31- 42.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le domaine de traitement des eaux en général et l'adsorption en particulier, la recherche de matériaux de faible coût est sans doute l'une des préoccupations majeures des scientifiques et des industriels.

L'objectif de ce travail était de réaliser une étude sur les phénomènes d'adsorption de deux colorants textiles, le bleu de méthylène (BM) et l'orange II (AO7) en milieu aqueux. Le matériau utilisé pour cette fin est un déchet alimentaire généré suite à une des étapes du raffinage de l'huile brute. Le déchet en question est la terre décolorante usagée qui a été utilisé brute en premier et activé chimiquement et thermiquement afin de faire valoir ses pouvoirs d'adsorption vis-à-vis des composés organiques réfractaires.

Le déchet ou la terre décolorante usagée (TDU) a été utilisé sans activation mais modifiée par brûlage et tamisage (AW) et valorisé par deux procédés, une activation chimique en présence de H_3PO_4 (AWC) et l'autre thermique à T = 750°C/8h (AWH). Les propriétés des trois matériaux valorisés, AW, AWH et AWC ont été mises en évidence par des méthodes d'analyses spécifiques des matériaux adsorbants :BET, MEB-EAS, DRX, IRTF et ATG-ATD, ces méthodes en permis de connaître les propriétés structurales des adsorbants et d'identifier le type de l'argile contenant ces matériaux.

Les traitements subis par le déchet alimentaire brut ont eu un effet bénéfique sur sa structure globale. En effet, la surface spécifique globale a augmenté de 4 et de 4,6 fois en présence des traitements thermique et chimique, respectivement. La distribution des tailles des pores a été calculée par la méthode de BJH et l'isotherme du BET. Les résultats qui en découlent montrent une augmentation significative du volume de la porosité dans ses deux formes: le volume général des pores a augmenté de 3,2 et de 3,5 fois respectivement pour les traitements thermiques et chimiques. Cette augmentation s'accompagne par des taux de croissance de même ordre de grandeur dans le volume des micropores et des mésopores.

Les clichés de MEB montrent des modifications à la surface de l'adsorbant brut suite au traitement chimique, d'une part, il est très clair que la surface est corrodée par l'action de H_3PO_4 concentré. D'une autre part, le traitement thermique engendre un décapage au niveau de la surface, plus au moins clair. Les résultats ont démontré les modifications structurales qui ont été subies par le matériau brut.

Conclusion générale

La diffraction par rayons X montre des pics caractéristiques aux plans réticulaires [2 0 0] et [0 4 0] attribués à la palygorskite et à la muscovite, respectivement en plus de l'existence des phase comme la montmorillonite, quartz, calcite, illite, Dolomite. Le caractère étroit des pics de diffractogrammes AWC et AWH indique leur haute cristallinité et se confirme par l'étude morphologique qui présente des structures hautement arrangées. L'échantillon AW montre une faible cristallinité confirmée par l'aspect microscopique.

L'analyse par IRTF du déchet brut révèle la présence des groupements hydroxyles non associés présents dans Mg_3-OH qui disparaissent après activation chimique et thermique. Les groupements OH liés à la liaison Al-OH ont également été détectés et n'ont pas disparu suite aux traitements d'activation.

Les résultats d'analyse orientent vers la coexistence de différents phase de minéraux dans les trois types d'échantillons analysé, soit ce qui serait lié à l'abondance des espèces minérales dans le déchet initial.

Au vu des analyses, l'acidification transforme les CO_3^{2-}en CO_2 libre, ce qui est plus évident dans l'échantillon AWH à cause de l'élimination des molécules d'eau qui favorise cette transformation en CO_2. Le quartz et les liaisons Al-Fe-OH ont été détectés dans les trois types de déchets.

L'analyse thermique ATD-ATG du déchet non activé AW met en évidence l'élimination de l'eau physisorbée sur les surfaces des particules et/ou la déshydratation des cations interfoliaires tels que les Mg^{2+}, Ca^{2+} et Na^{+} déjà caractérisés par EDS. Un comportement identique est observé pour les deux échantillons AWH et AWC. La déshydroxylation des (OH) structurels a aussi été constatée.

L'indice d'iode a été déterminé pour caractériser la performance des adsorbants, la valeur la plus élevée est attribuée au déchet AWC, suivi de AWH et AW. Les matériaux obtenus sont donc d'une microporosité faible.

Les points de Charge Zéro (pH_{pcz}) des trois matériaux de AW, AWC et AWH sont respectivement de 6,1; 6 et 7,1. Ces résultats sont importants pour expliquer la répulsion ou l'attraction du polluant vis-à-vis des matériaux adsorbants.

Les cinétiques d'adsorption des colorants Bleu de Méthylène (BM) et l'orange II (AO7) ont été réalisées aux pH naturels. Les résultats montrent la présence de deux phases cinétiques successives. Une première étape relativement très rapide suivie d'une étape lente de saturation. L'efficacité du traitement suit la séquence suivante : AWC>AWH>AW.

Conclusion générale

Chaque système étudié présente deux phases cinétiques justifiées par la saturation des sites d'adsorption du matériau, les sites dont le nombre augmente dans le cas où le matériau est traité chimiquement et thermiquement.

La variation de la concentration résiduelle de chaque colorant en fonction de la dose de matériau utilisé a été étudiée. L'élimination du colorant est proportionnelle à la dose de l'adsorbant. Le traitement suit une échelle d'efficacité avec l'argile traitée chimiquement (AWC) en tête de classement, suivie par l'argile traitée thermiquement (AWH) et l'argile brut (AW) en dernier. Les sites d'adsorption disponibles, se saturent peu à peu jusqu'à stabilisation autour d'une concentration à l'équilibre.

Le pH est un paramètre important ainsi que la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat. Les meilleurs taux d'élimination du BM sont obtenus à la valeur du pH de 12 et pour l'AO7 les meilleurs taux d'élimination ont été obtenus à pH égal 2. Deux tendances totalement différentes donc deux mécanismes d'adsorption distincts, la première favorisée dans un milieu basique et la deuxième dans un milieu acide.

L'effet de la température influence les taux de décoloration car l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'améliore pas les capacités d'adsorption pour tous les adsorbants.

Les résultats ont montré que le processus d'adsorption se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G° < 0$). Les valeurs de $\Delta H°$ négatives, le critère le plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont exothermiques. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique.

Tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. Les valeurs de la capacité d'adsorption du BM obtenues pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude sont de 123,34 mg de BM par gramme pour le AW, 188,67 mg/g pour AWC et 185,18 mg/g pour AWH. Pour confirmer l'isotherme de Langmuir, nous avons appliqué un autre modèle d'isotherme, l'isotherme de Temkin. Les coefficients de régression obtenus sont assez proches de l'unité pour le déchet brut et celui traité thermiquement. Il l'est moins pour le matériau traité chimiquement. Le modèle physique de l'adsorption en système monocouche se confirme de plus en plus.

Le même mécanisme a été obtenu en présence de l'AO7 comme modèle polluant. Les coefficients de corrélation pour les trois matériaux indiquent que tous ces systèmes sont bien décrits par le modèle de Langmuir, ce qui a été confirmé par l'isotherme de Temkin.

La modélisation des lois cinétiques dans l'adsorption sont nécessaire pour confirmer les mécanismes déjà obtenus. L'adsorption du BM par les trois matériaux suit parfaitement la

cinétique du pseudo deuxième ordre. La même approche a été adoptée pour le colorant AO7 en présence des mêmes matériaux d'adsorption.

Le but de cette étude était de valoriser un déchet agro-alimentaire rejeté en grandes quantités sans aucun traitement. Il est dangereux à cause de son auto-inflammabilité et de sa capacité d'infiltration dans le sous-sol. Ce travail a mis en évidence les capacités épuratives dans le domaine de la dépollution des eaux. Il ouvre des perspectives dans l'élargissement des traitements des molécules à caractère persistant.

Annexes

I. Préparation des matériaux

Nous avons travaillé avec des quantités réduites de bentonite, la masse fixée à 5 g a été mélangée avec différentes quantités d'huile usagée de table (HUT) et d'huile usagée de moteur (HUM). Des mélanges ont été fait par ajout de quantité de huile de 0,1 à 5 ml. Ensuite le tout a été brûlé (initiation de l'auto-combustion par une flamme, en utilisant un chalumeau ou un briqué) puis tamisé. On obtient ainsi le matériau M1 correspondant au mélange bentonite HUT et M2 correspondant au mélange bentonite HUM.

Pour trouver les meilleurs rapports du mélange (huiles/bentonite) donnant le plus grand pouvoir d'adsorption, nous avons utilisé comme test, l'adsorption en système batch sur les solutions de l'Orange II (AO7)et de bleu de méthylène (BM) à 100 mg/l. Les résultats de l'optimisation pour les deux matériaux sont regroupées dans les tableaux A1, A2, A3, A4 est représenter par les figures A1,A2, A3, A4 :

Tableau A 1 . optimisation des rapports Bentonite / HUT pour l'adsorption de l'AO7.

Volumes de HUT (ml)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Taux de décoloration(%)	1.31	1.52	2.22	4.33	8.25	10.25	12.91	13.25	11.35	10.10	9.36	6.87	4.55	3.29	2.93	1.33	0.31	0.82	1.22	1.30	1.11

Volumes de HUT (ml)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Taux de décoloration (%)	2.33	2.5	3.6	4.59	6.2	7.22	10.22	12.98	11.35	9.6	9.6	8.33	7.0	7.99	7.5	6.9	6.22	5.2	4.1	3.21	1.2

Tableau A2 . optimisation des rapports Bentonite / HUT pour l'adsorption du BM

Quantité des huiles usager des moteurs (ml)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Taux de décoloration(%)	0.56	0.96	1.32	4.66	7.22	9.63	11.23	11.02	10.23	10.23	9.66	6.3	4.09	2.33	2.36	1.99	1.3	1.02	0.59	0.23	0.25

Annexes

Tableau A 3 . optimisation des rapports Bentonite / HUM pour l'adsorption de l'AO7

Tableau A 4. optimisation des rapports Bentonite / HUM pour l'adsorption du BM

Vomules de HUM (ml)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Taux de décoloration(%)	0.97	0.96	1.55	5.66	8.22	8.63	12.2	12.9	10.6	10.5	10.2	10	9.09	7.33	5.36	3.99	3.3	2.05	1.51	1.22	1.25

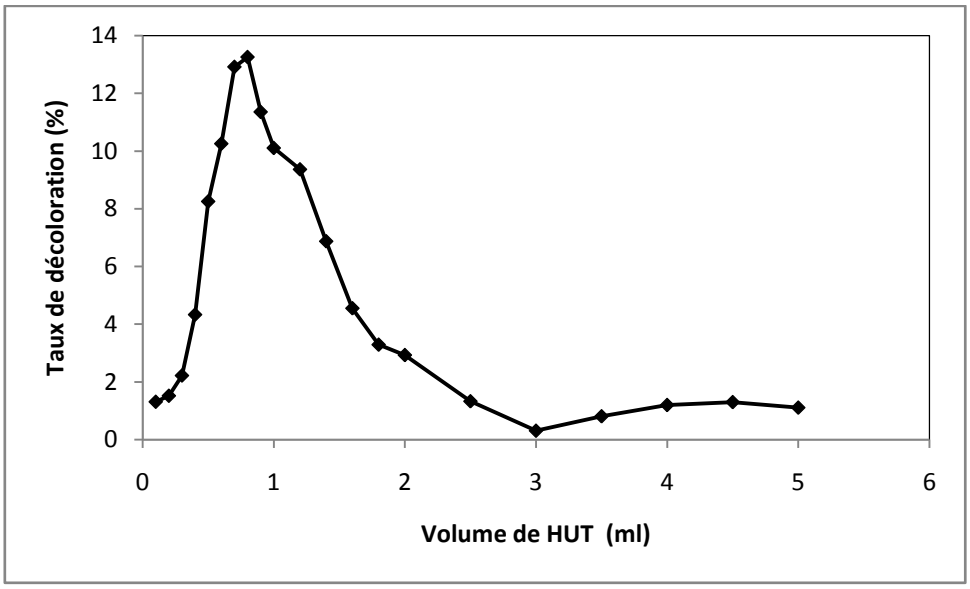


Figure A1 . optimisation des rapports Bentonite / HUT pour l 'adsorption del'AO7

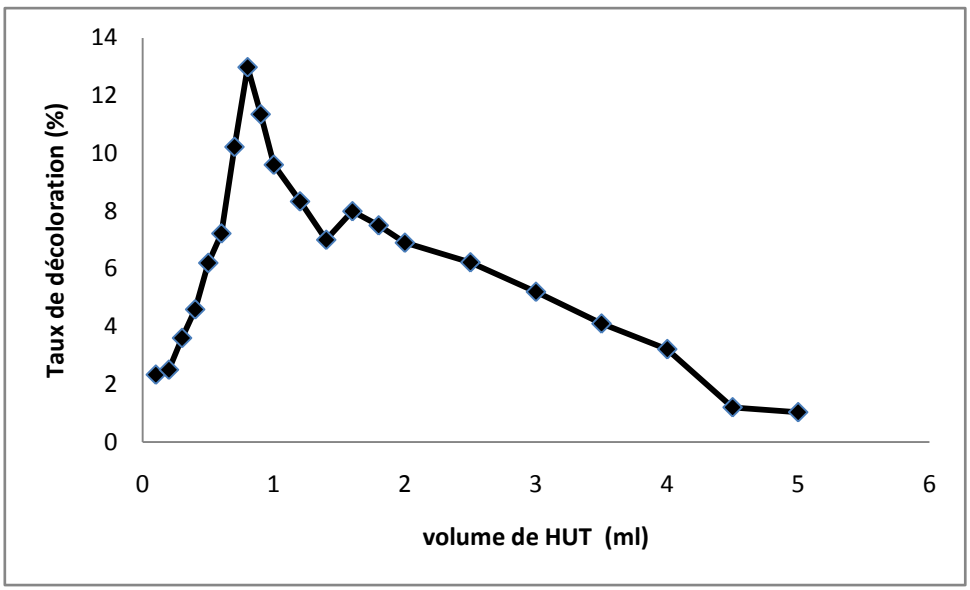


Figure A2 . optimisation des rapports Bentonite / HUT pour l'adsorption du BM

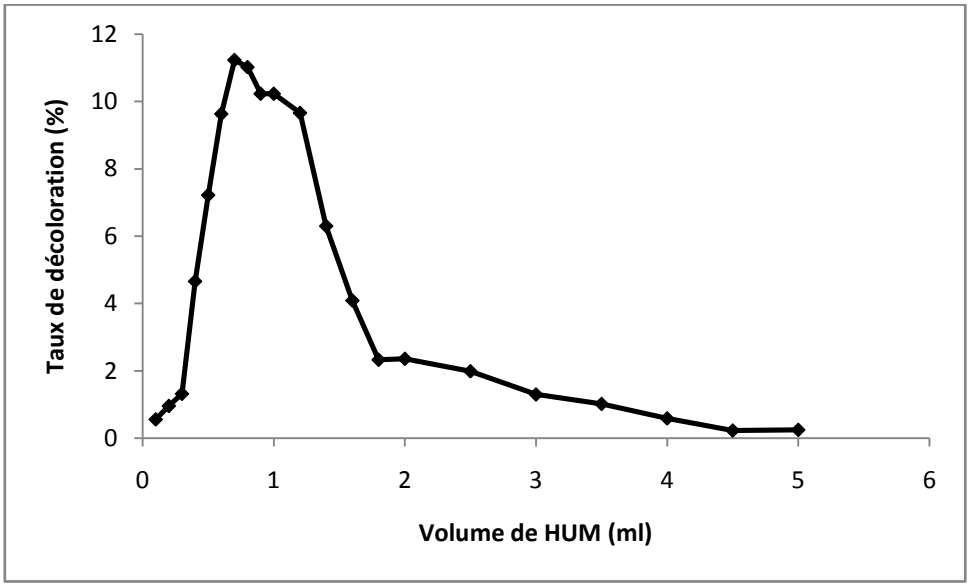


Figure A 3. optimisation des rapports Bentonite / HUM pour l 'adsorption de l'AO7

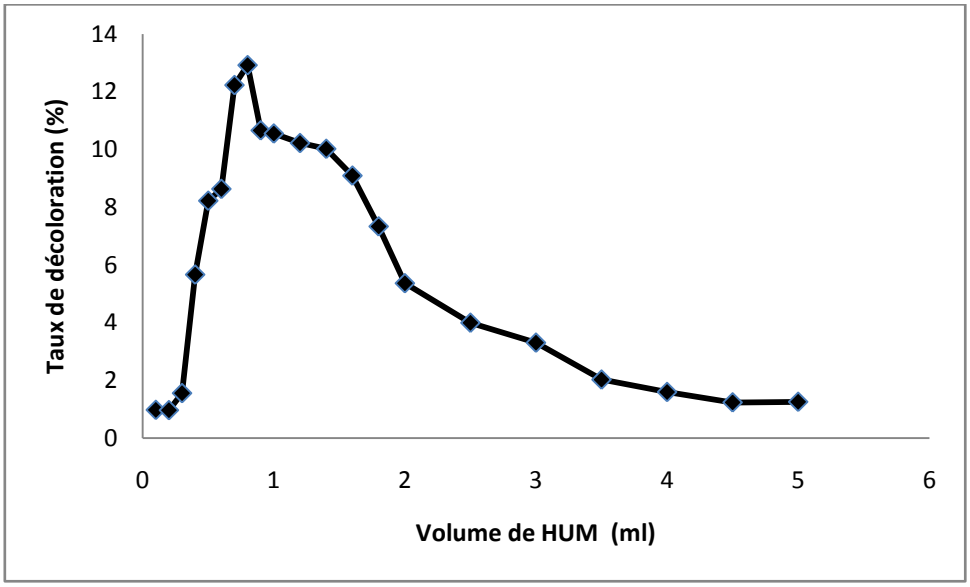


Figure A4 . optimisation des rapports Bentonite / HUM pour l'adsorption du BM

On a trouvé les meilleurs taux de décoloration pour les volumes en HUT et HUM de 0,8et0,7 ml respectivement qui ont donné un pourcentage de décoloration de 13,25 et 11,23 %. Ces faibles taux de décoloration peuvent être améliorés avec des activations thermiques ou chimiques.

Annexes

I.1 Activation thermique

Les échantillons des matériaux M1 et M2 de 10 g sont placés dans des nacelles en céramique que nous introduisons dans un four où la température a été variée de 250 à 900°C et le temps de séjour varié de 15 à 480 minutes. L'optimisation est faite en fixantl'un des paramètres et en variant l'autre. Les résultats de l'optimisation pour les deux matériaux sont regroupés dans les tableaux A5, A6 est représentés dans les figures A5, A6, A7, A8 :

Tableau A5 . Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour l'AO7, pour les matériaux M1 et M2.

Résultats pour M1 à T=250 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	10.55	11.13	11.12	12.92	12.70	12.68	12.90	12.95

Résultats pour M2 à T=250 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	09.59	11.43	11.12	11.92	11.28	11.48	11.50	12.03

Résultats pour M1 à T=350 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	11.17	11.25	11.42	11.92	11.20	12.78	13.02	13.22

Annexes

Résultats pour M2 à T=350 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	10.52	11.33	12.02	12.92	12.95	12.98	12.98	12.99

Résultats pour M1 à T=450 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	10.55	11.31	12.12	12.98	13.25	13.78	13.80	14.09

Résultats pour M2 à T=450 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	10.67	11.23	12.52	12.20	12.20	12.78	13.80	13.85

Résultats pour M1 à T=550 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	10.55	11.45	11.52	12.95	13.20	14.78	14.80	14.88

Résultats pour M2 à T=550 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	09.56	11.44	12.42	12.82	13.20	13.78	13.80	13.85

Annexes

Résultats pour M1 à T=650 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	11.75	12.33	14.62	15.22	16.20	16.78	16.98	17.00

Résultats pour M2 à T=650 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	10.17	12.39	13.12	13.62	14.20	14.78	15.23	15.28

Résultats pour M1 à T=750 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	09.47	14.39	16.12	17.92	18.20	19.78	23.26	24.22

Résultats pour M2 à T=750 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	11.57	12.23	16.22	17.92	18.20	19.11	20.88	22.35

Annexes

Résultats pour M1 à T=900 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	11.47	14.83	16.52	19.02	19.20	19.88	22.41	24.00

Résultats pour M2 à T=900 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	11.17	12.38	16.52	17.02	17.20	18.11	21.08	22.15

Tableau A 6 . Optimisation de la température et du temps de séjourde l'activation thermique pour le BM pour les deux matériaux M 1 et M 2

Résultats pour M1 à T=250 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	08.17	08.53	09.02	10.00	10.20	10.78	10.88	10.89

Résultats pour M2 à T=250 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	06.47	07.33	08.32	08.62	09.25	10.18	10.20	10.26

Annexes

Résultats pour M1 à T=350 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	06.77	08.78	09.02	10.92	11.20	11.78	11.22	11.23

Résultats pour M2 à T=350 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration(%)	05.67	06.33	09.02	10.22	10.50	10.58	11.03	11.09

Résultats pour M1 à T=450 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	10.12	11.00	11.09	11.80	11.95	11.92	11.99	12.02

Résultats pour M2 à T=450 °C :

MTemps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	10.20	10.82	11.19	11.80	11.85	11.82	12.01	12.01

Annexes

Résultats pour M1 à T=550 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	09.82	09.50	09.99	10.80	11.95	11.92	12.03	12.09

Résultats pour M2 à T=550 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	08.08	09.22	10.59	11.80	11.95	11.93	12.09	12.1

Résultats pour M1 à T=650 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	10.02	10.50	10.99	10.99	11.95	11.92	12.4	12.44

Résultats pour M2 à T=650 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	10.00	10.10	09.95	10.85	11.23	11.92	12.01	12.05

Annexes

Résultats pour M1 à T=750 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	09.11	09.20	09.19	11.20	12.15	12.02	12.22	12.50

Résultats pour M2 à T=750 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	09.02	09.50	10.19	11.81	12.05	12.12	12.15	12.20

Résultats pour M1 à T=900 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	08.11	08.28	08.19	10.20	10.55	11.02	11.22	11.50

Résultats pour M2 à T=900 °C :

Temps (min)	15	30	60	120	180	240	360	480
Taux de décoloration (%)	07.02	08.50	10.18	10.81	11.05	11.12	11.15	11.20

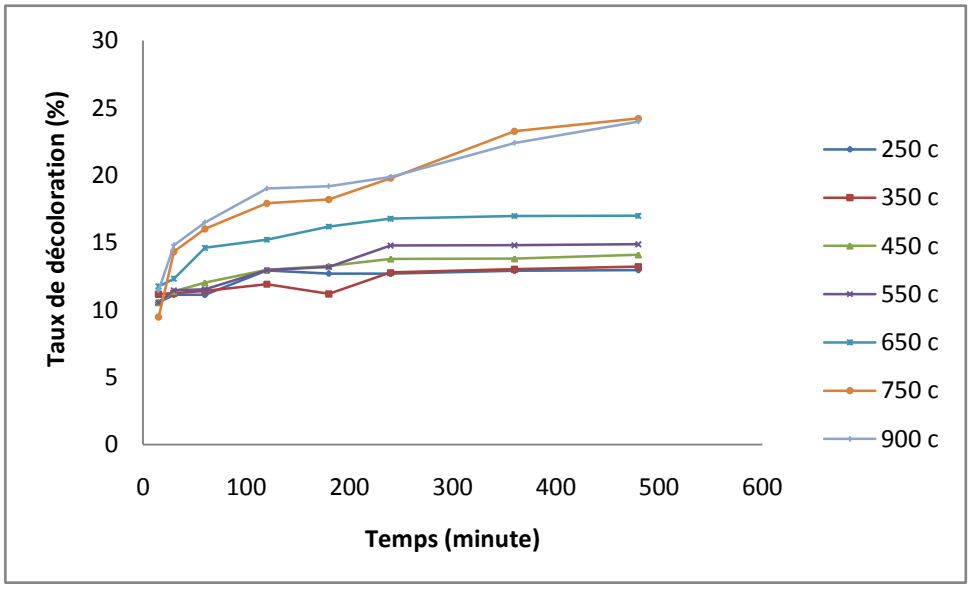


Figure A5. Optimisation de la température et du temps de séjourde l'activation thermique pour AO7 pour le matériau M 1.

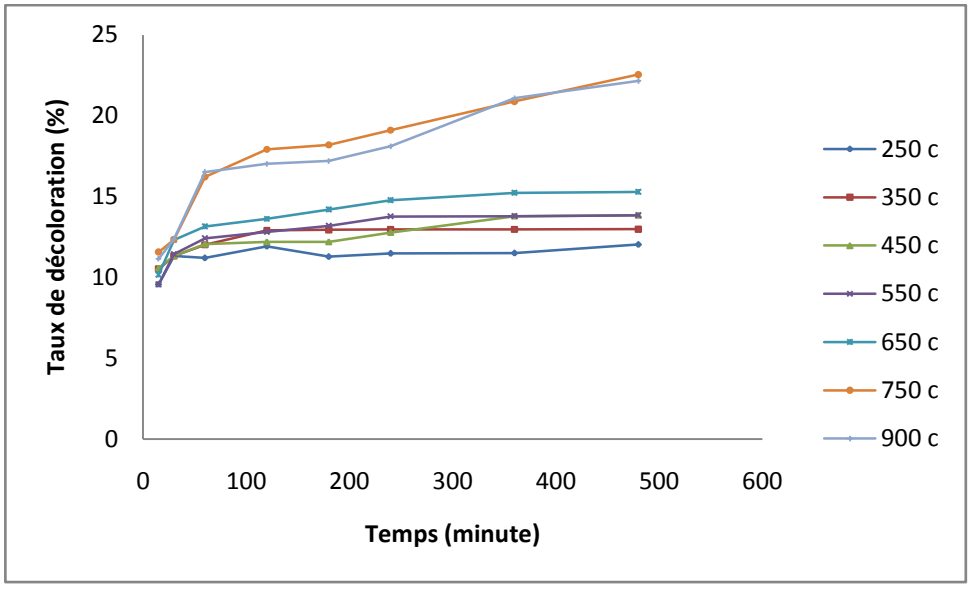


Figure A6 . Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour AO7 pour le matériau M2.

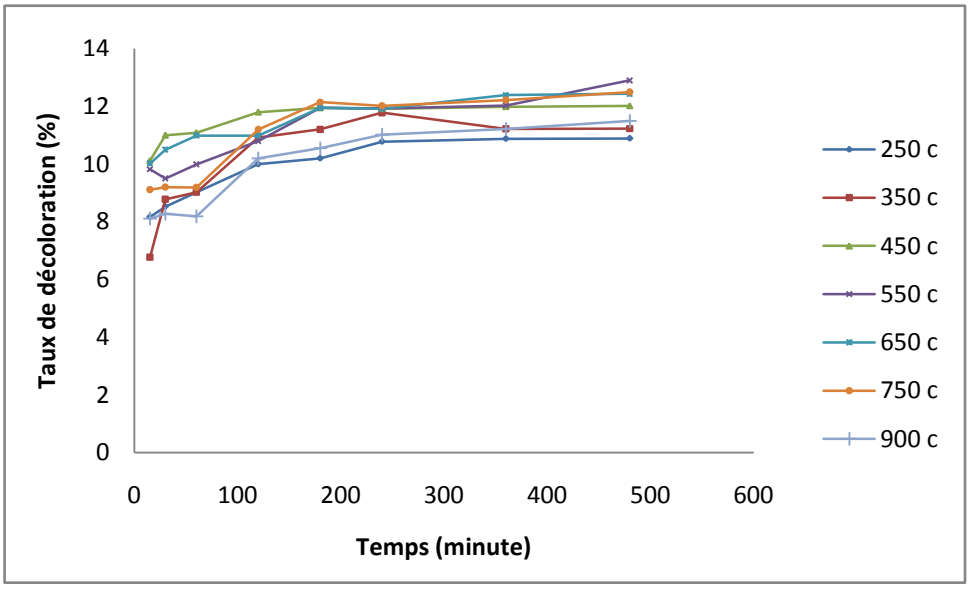


Figure A7 . Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour l'adsorption du BM pour le matériau M1.

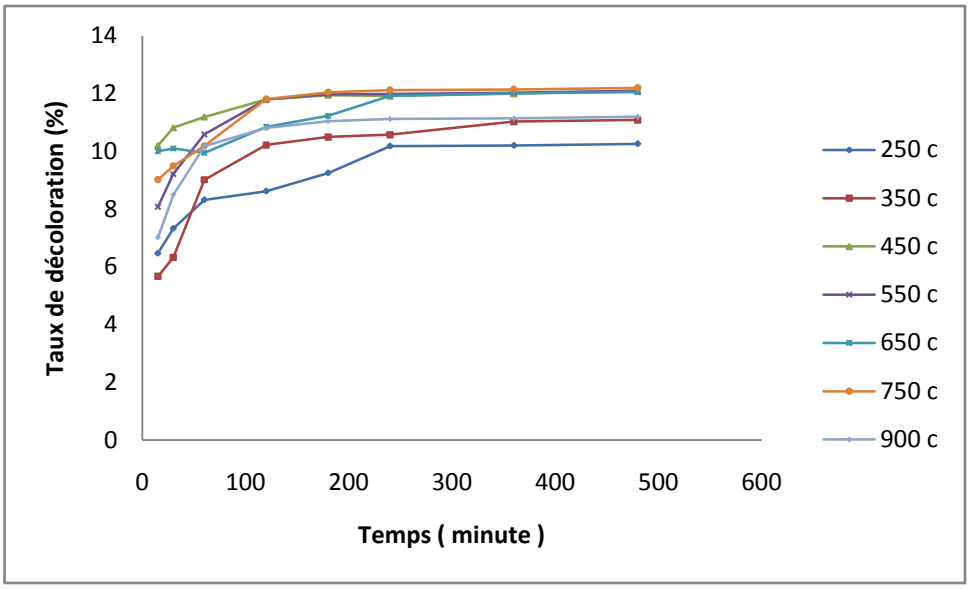


Figure A8 . Optimisation de la température et du temps de séjour de l'activation thermique pour l'adsorption du BM pour le matériau M2.

On constate d'après les figures A5, A6, A7 et A8 que les meilleur taux de décoloration ont été obtenu pour le colorant AO7 à la température de 750 °C, avec un temps de séjour de 480 minutes. Ces pourcentages sont de 24 et 22% pour les matériaux 1 et 2 respectivement. En ce qui concerne le BM, les taux de décoloration sont de 12 % pour les condition, 750

°Ct=300 minute pour les deux matériaux , ils sont jugés faibles, on déduit que l'activation thermique n'a pas été efficace.

I.2 Activation chimique

Les activations chimiques ont été effectuées par les agents d'activation suivants : H_2SO_4,H_3PO_4, KOH et $CaCl_2$. Les modes opératoires sont cités dans le chapitre III préparation et caractérisation des matériaux (paragraphe III.4.2). Les résultats sont représentés dans les figures A9, A10, A11, A12 :

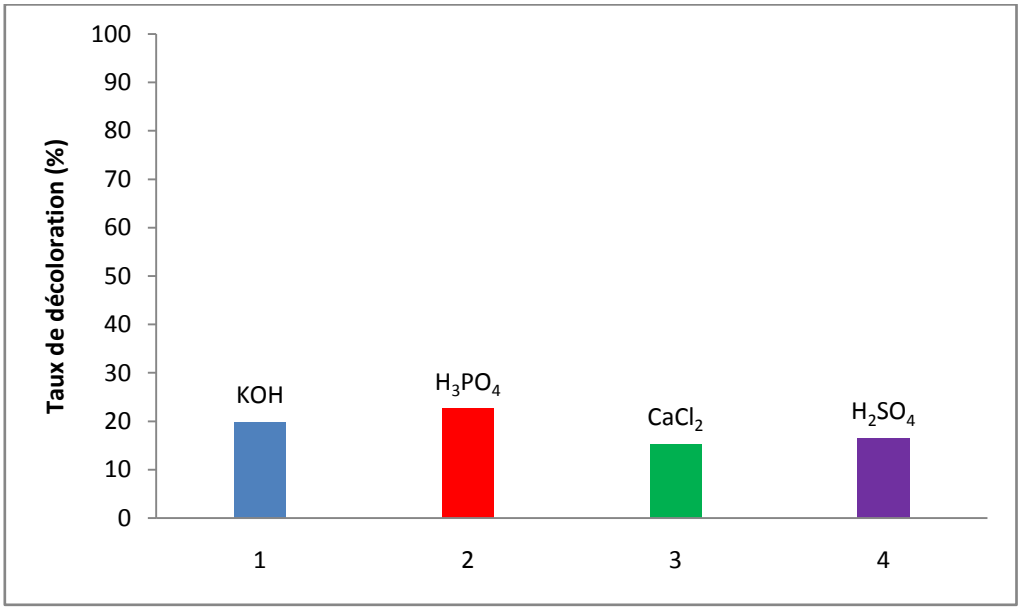


Figure A9. Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M1 appliqué à l'adsorption de l'AO7.

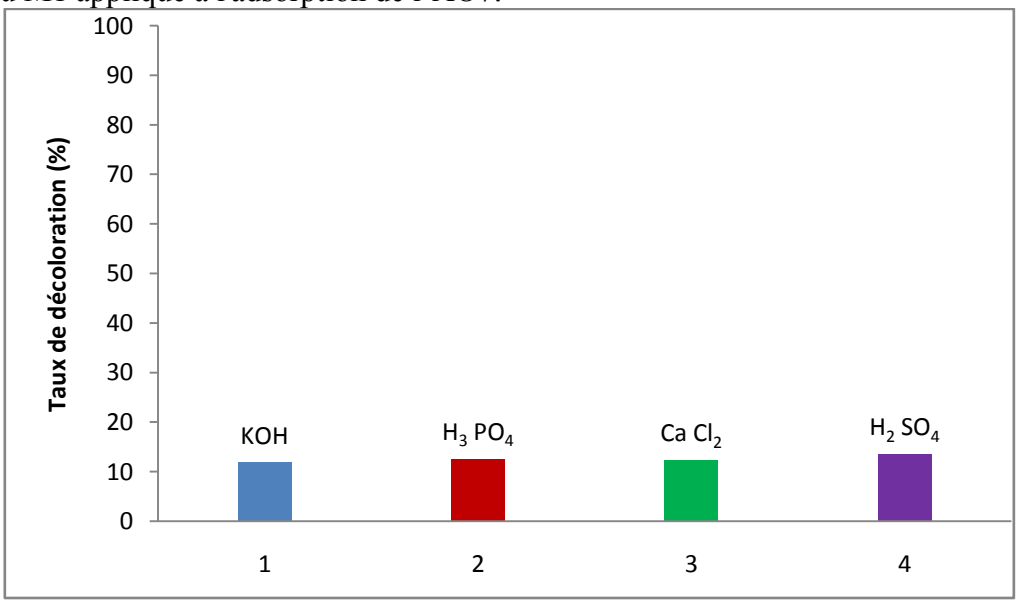


Figure A10. Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M1 appliqué à l'adsorption du BM.

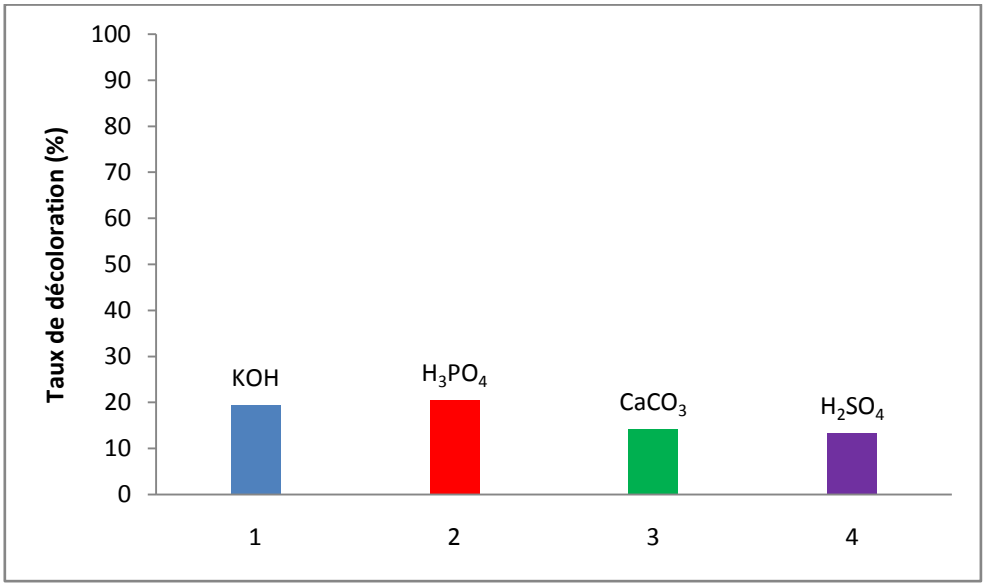


Figure A11. Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M2 appliqué à l'adsorption del'AO7.

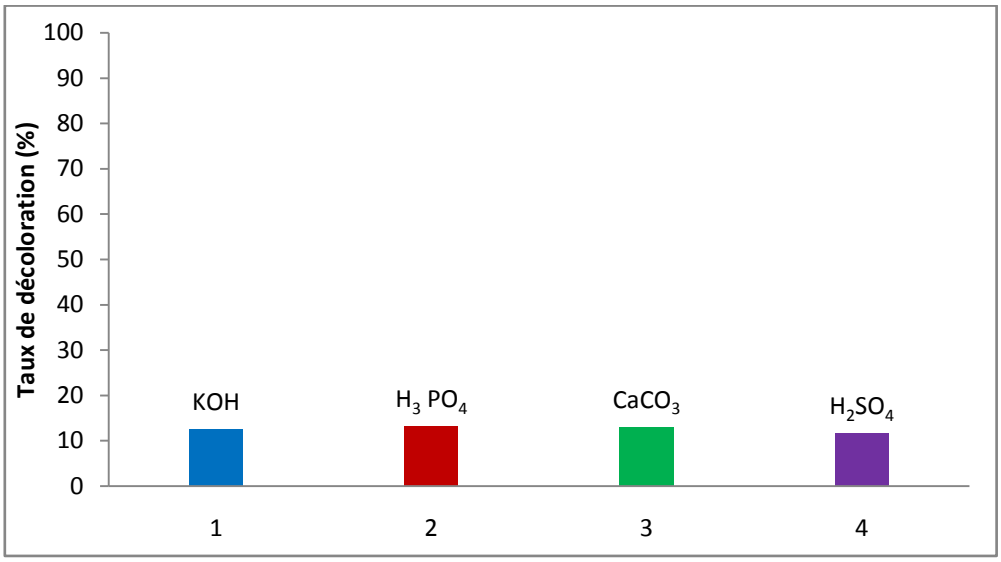


Figure A12. Les taux de décoloration pour les différentes activations chimiques pour le matériau M2 appliqué à l'adsorption du BM.

L'activation avec les quatre agents chimiques à temps de séjour et dose fixes(120 minutes et 5 g/l) a révélé que pour les matériaux M1, M2 les taux de décoloration sont faibles. Afin d'améliorer nos résultats, nous avons augmenté le temps de séjour et la dose et fait varier le pH .

Annexes

II. Tests d'adsorption

II.1Les courbes d'étalonnages

Tableau A7. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM à longueur d'onde, λ_{max}=665 nm

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mg/l)	0	0 ,5	1	2	2.5	3	5	10
Absorbance	0	0,0556	0,119	0,263	0,339	0,410	0,757	1,5

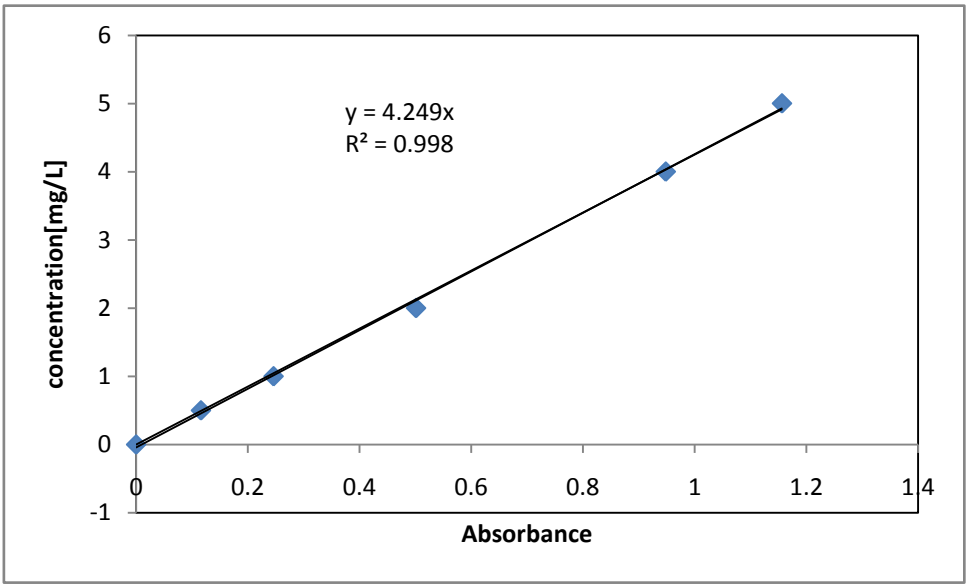


Figure A13. Courbe d'étalonnage du BM (λ_{max}= 665 nm)

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du BM est : **A=0 ,2358 *C**, avec un coefficient de régression R^2 = 0,998, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

Annexes

Tableau A8. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de l'AO7 λ_{max}=485 nm.

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration(mg/L)	0	5	10	20	25	30
Absorbance	0	0,222	0,438	0,832	1,002	1,177

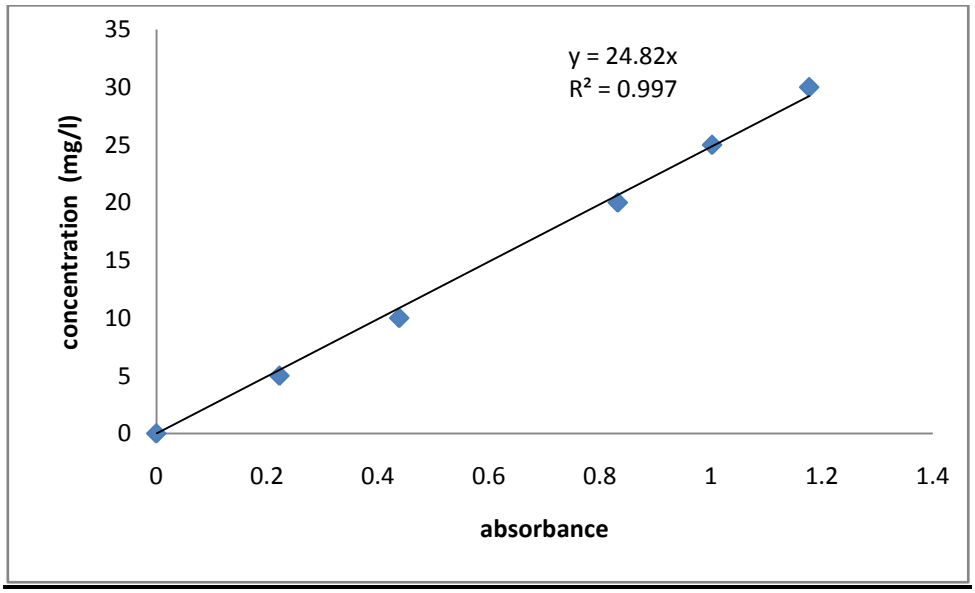


Figure A14. Courbe d'étalonnage de l'AO7 (λ_{max}=485 nm).

La régression linéaire a donné, A = 0,0402*C avec un coefficient de détermination R^2 = 0.9969, ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

Annexes

II.2Temps d'équilibre

Voire chapitre IV paragraphe IV.6.1

Tableau A 9. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par matériaux M 1, M 2.

M 1 :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	2.21	3.03	5.04	5.6	4.5	6.04	12.01	13.3	13.22	12.02	12.32

M 2 :

Temps (min)	0	10	20	40	60	120	150	180	240	280	340	380
Taux de décoloration(%)	0	2.21	4.22	4.21	5.11	7.14	9.11	10.15	11.22	10.11	11.14	11.14

Tableau A10. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par les matériaux M1H, M2H, M1C, M2C

M1H :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	03.02	05.25	06.95	07.10	08.00	10.00	10.40	12.50	12.46	12.52	12.50

M1C :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	02.67	03.81	04.99	05.50	07.08	09.55	10.00	11.5	11.80	13.30	13.33

Annexes

M2H :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	03.22	04.24	05.95	06.40	07.63	09.00	10.50	11.60	12.30	12.41	12.40

M2C :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	04.67	05.81	06.99	08.22	11.06	11.20	11.65	11.70	11.71	11.74	11.70

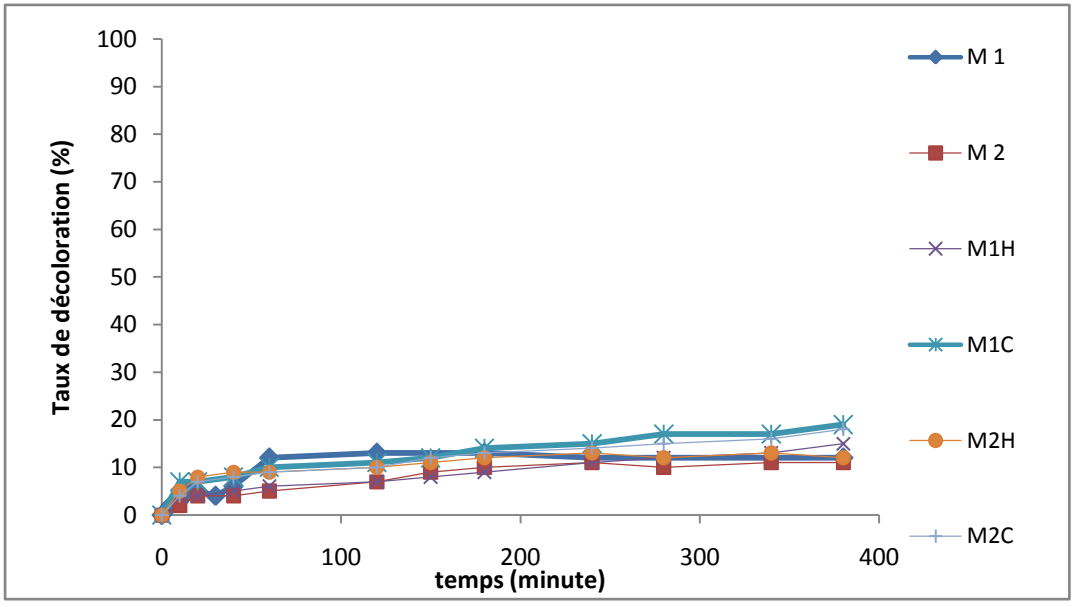


Figure A15. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par les matériaux M1,M2 et M1H, M2H, M1C, M2C.

Annexes

Tableau A 11 . Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'AO7 par les matériaux M1,M2.

M 1 :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	160	180	200
Taux de décoloration(%)	0	5	8.32	9.6	11.1	12.2	15.6	19.6	22.5	21.36	22.45	23.66

M 2 :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	160	180	200
Taux de décoloration(%)	0	3	5.52	8.65	10.15	12.25	15.69	17.6	19.5	21.46	20.45	20.66

Tableau A12. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de AO7 par les matériaux M1H,M2H, M1C, M2C.

M1H :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	05.12	06.24	08.95	09.40	10.00	11.10	15.80	19.98	20.00	24.10	24.12

M1C :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	07.67	09.81	09.99	10.00	10.10	10.44	14.70	16.50	25.59	25.00	25.06

Annexes

M2H :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	04.22	05.24	06.94	08.00	09.40	10.22	15.00	18.80	22.40	22.44	22.45

M2C :

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	60	120	180	240	380
Taux de décoloration(%)	0	04.17	05.81	09.99	10.08	14.00	15.10	18.00	22.10	22.11	22.16	22.20

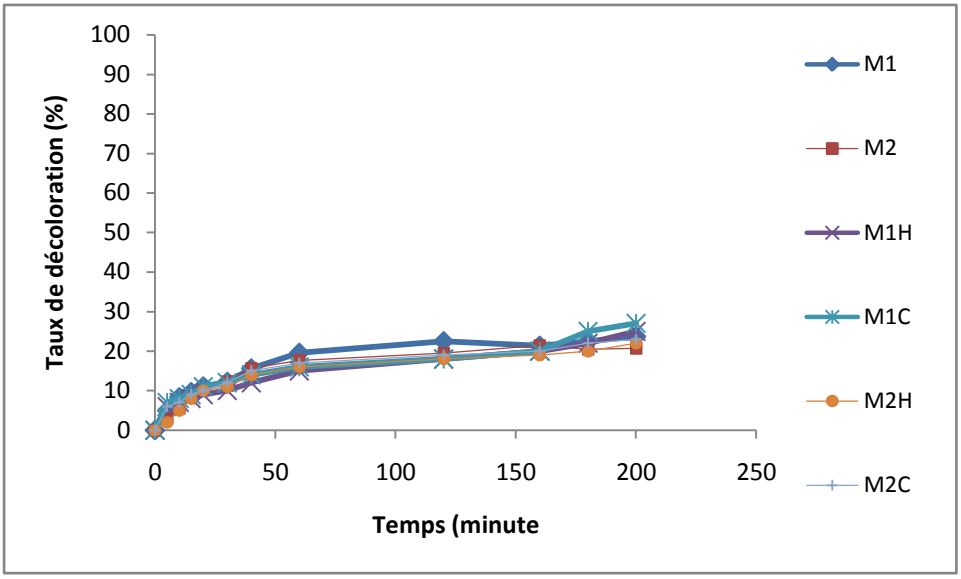


Figure A16. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'AO7 par les matériaux M1,M2 et M1H, M2H, M1C, M2C.

Annexes

II.3 Effet de la dose

Le mode opératoire est mentionné dans le chapitre IV, paragraphe IV.6.2

Tableau A13. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du BM par les matériaux M 1, M2.

M 1 :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	12	20	24	26
Taux de décoloration(%)	0	4	11	12	13.56	13.83

M 2 :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	12	20	24	26
Taux de décoloration(%)	0	2	3	9	11.56	11.83

Tableau A14. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du BM par les matériaux M1H, M2H, M1C, M2C.

M1H :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	0.4	0.8	1	1.2	2	2.8	4	8	10	12	20	26
Taux de décoloration(%)	0	03.55	05.29	07.35	08.88	09.78	10.20	11.00	11.10	11.25	11.60	13.63	13.85

M1C :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	0.4	0.8	1	1.2	2	2.8	4	8	10	12	20	26
Taux de décoloration(%)	0	04.45	06.19	07.00	07.98	09.08	10.10	11.01	11.60	11.55	11.68	14.13	14.15

Annexes

M2H :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	0.4	0.8	1	1.2	2	2.8	4	8	10	12	20	26
Taux de décoloration(%)	0	01.56	03.29	05.15	06.88	07.78	09.20	10.10	10.50	10.55	11.69	11.93	12.00

M2C:

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	0.4	0.8	1	1.2	2	2.8	4	8	10	12	20	26
Taux de décoloration(%)	0	03.55	05.29	07.35	08.88	09.78	10.20	11.00	11.10	11.25	11.60	12.03	12.05

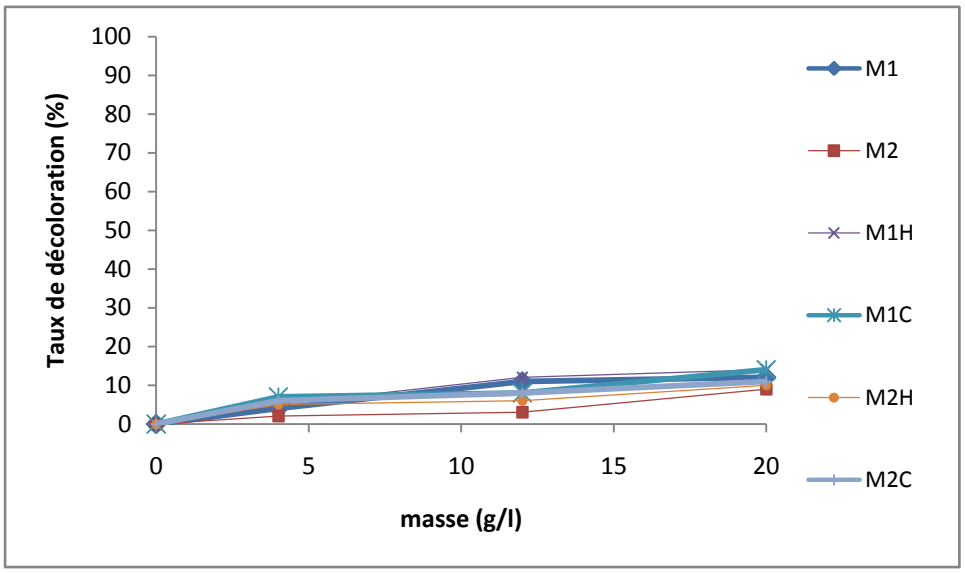


Figure A17. Etude de l'effet de la masse sur l'adsorption du BM par les matériaux M1,M2 et M1H, M2H, M1C, M2C.

Annexes

Tableau A 15 . Etude effet de la dose sur l'adsorption de l'AO7 par les matériaux M1, M2.

M 1 :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	12	20	22	24	26
Taux de décoloration(%)	0	3	7.11	13.05	14.23	16.06	16.09

M 2 :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	12	20	22	24	26
Taux de décoloration(%)	0	2.02	6.1	13.19	14.2	14.25	15

Tableau A 16. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de AO7 par les matériaux M1H,M2H, M1C, M2C.

M1H :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	8	12	16	20	24	26
Taux de décoloration(%)	0	07.4	09.13	09.81	12.29	15.10	16.09	16.10

M1C:

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	8	12	16	20	24	26
Taux de décoloration(%)	0	07.12	09.84	10.25	13.40	15.95	16.24	16.30

Annexes

M2H :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	8	12	16	20	24	26
Taux de décoloration(%)	0	05.42	08.23	09.91	10.26	12.90	15.39	15.40

M2C :

Dose de l'adsorbant (g/L)	0	4	8	12	16	20	24	26
Taux de décoloration(%)	0	06.21	08.59	10.28	12.40	15.55	15.88	15.86

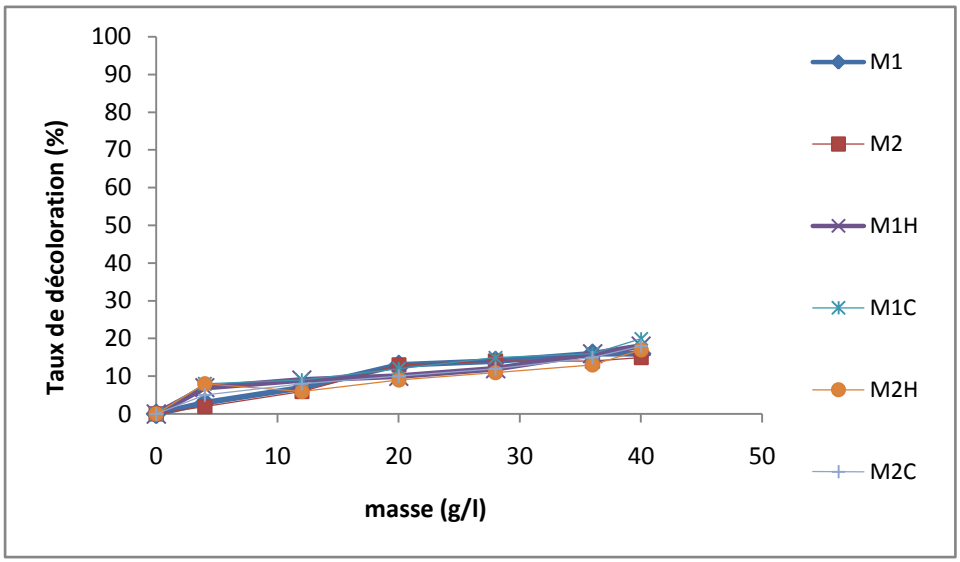


Figure A18. Etude de l'effet de la masse sur l'adsorption de AO7 par les matériaux M1,M2 et M1H, M2H, M1C, M2C.

Annexes

II.4 Effet du pH

Pour le mode opératoire, voire chapitre IV paragraphe IV.6.3

Tableau A17. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du BM par les M1, MH1, MC1

M1 :

pH	2.3	5.6	7.2	8.33	11	12.44
Taux de décoloration(%)	6.3	7.6	9.66	11.98	12.25	12.09

M1H :

PH	2.45	3.99	5.23	7.5	9.22	11.25	12.01
Taux de décoloration(%)	7.32	8.33	9.3	10.02	11.25	12.22	12.66

M1C :

PH	2.52	3.98	5.04	6.33	7.14	9.33	11.99
Taux de décoloration(%)	5.6	7.25	8.6	10.23	12.02	12.30	13.22

Annexes

Tableau A18. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du BM par les M2, M2H, M2C.

M2 :

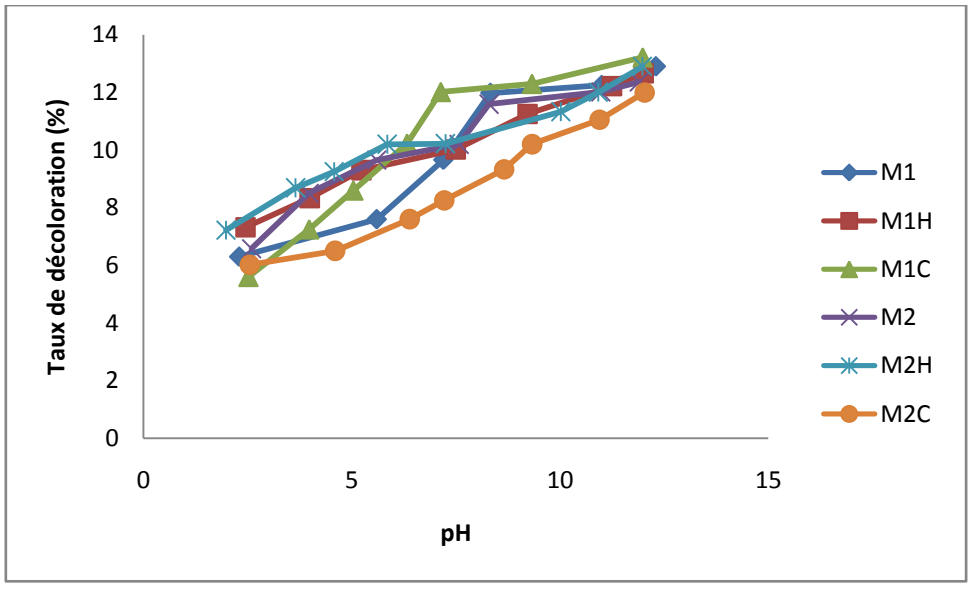
pH	2.6	3.98	5.6	7.58	8.3	10.98	11.9
Taux de décoloration(%)	6.58	8.5	9.65	10.02	11.59	12.02	12.36

M2H :

PH	1.98	3.65	4.58	5.85	7.25	10.02	10.92	11.98
Taux de décoloration(%)	7.32	8.69	9.25	10.2	10.22	11.33	12.00	12.9

M2C :

PH	2.55	4.6	6.39	7.22	8.66	9.33	10.95	12.03
Taux de décoloration(%)	6.02	6.5	7.6	8.25	9.33	10.2	11.05	11.99



Annexes

Figure A19. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de BM par les matériaux M1,M2 et M1H, M2H, M1C, M2C.

Tableau A 19. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'AO7 par Le M1, M1H1, M1C

M 1 :

pH	2.8	5.33	7.09	8.1	10.9	12.66
Taux de décoloration(%)	26.33	25.3	23.2	18.2	16.3	14.3

M1H :

PH	2.8	4.55	5.33	7.8	9.23	11.8	12.55
Taux de décoloration(%)	24.02	23.6	22.9	20.3	16.33	11.2	10.3

M1C :

PH	2.66	3.98	5.4	6.32	7.55	8.99	11.98
Taux de décoloration(%)	100	98.80	98.94	97.89	97.67	89.44	88.50

Tableau A20 . Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de AO7 par Le M2, M2H, M2C.

Annexes

M 2 :

pH	2.22	3.65	5.99	7.5	9.12	11.89	12.55
Taux de décoloration(%)	20.22	20.1	19.33	18.56	15.66	14.22	12.3

M2H :

pH	1.99	2.98	4.5	6.32	7.28	9.68	11.98	12.41
Taux de décoloration(%)	22.5	22.33	20.5	18.0	16.33	15.22	12.33	12.05

M2C :

pH	2.39	4.21	5.99	7.22	7.98	9.2	10.59	12.3
Taux de décoloration(%)	23.22	22.2	20.36	18.33	17.33	16.25	14.33	13.25

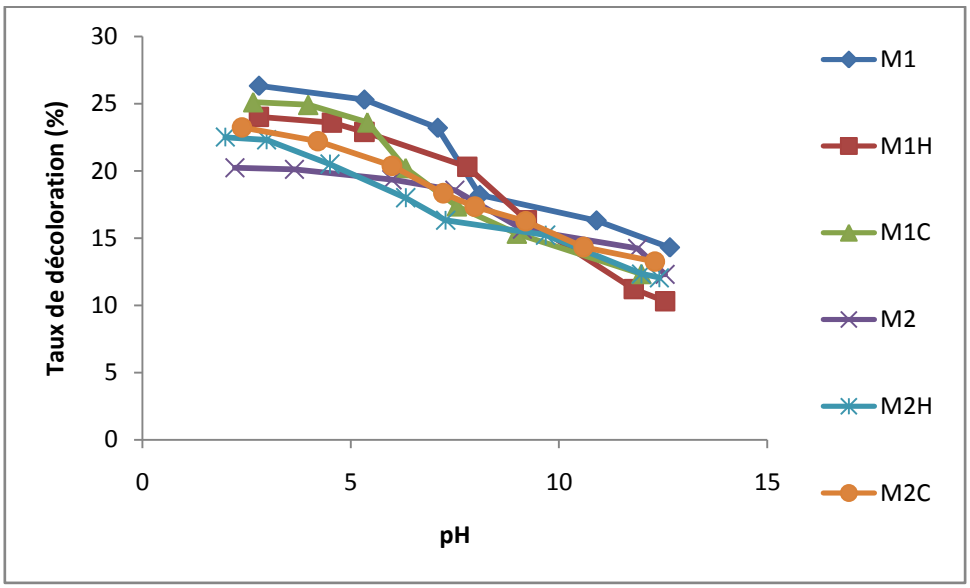


Figure A20. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de AO7 par les matériaux M1,M2 et M1H, M2H, M1C, M2C.

III. Effet de la vitesse d'agitation pour AW, AWH, AWC

L'influence de la variation de la vitesse d'agitation sur l'adsorption et évident puis que elle a un rapport avec l'état hydrodynamique de la suspension (adsorbant adsorbat) , Les résultats de l'influence de la variation de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'AO7 et le BM par les différents adsorbants sont regroupés et représentés sur les tableaux et figures suivent :

Tableau A 21. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du BM par AW, AWH, AWC

AW :

Vitesse d'agitation (tpm)	200	300	400	600	700	800	900	1000	1200
Taux de décoloration(%)	99.44	99.91	99.97	100	100	99.97	99.93	99.88	99.72

AWH :

Vitesse d'agitation (tpm)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Taux de décoloration(%)	99.43	99.80	99.99	99.99	100	100	100	99.98	99.95	99.95	99.94

Annexes

AWC :

Vitesse d'agitation (tpm)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Taux de décoloration(%)	99.05	99.56	99.76	99.98	100	100	99.99	99.98	99.98	99.98	99.89

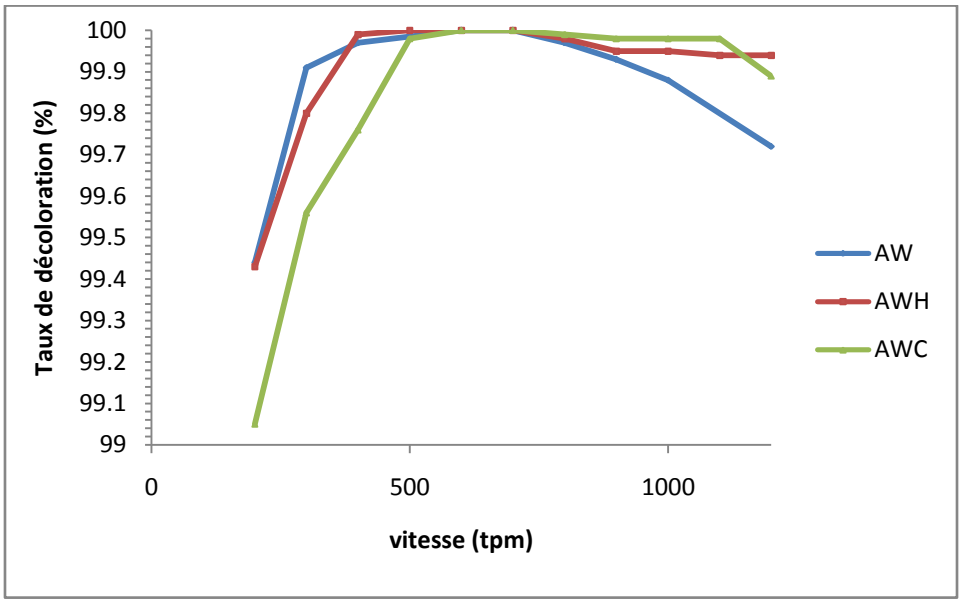


Figure A 21. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du BM par AW, AWH, AWC.

Tableau A 22. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de AO7 par AW, AWH, AWC.

AW :

Vitesse d'agitation (tpm)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Taux de décoloration(%)	78.05	80.56	84.76	90.22	95.17	97.12	94.99	95.98	93.98	92.98	91.89	93.01

Annexes

AWH :

Vitesse d'agitation (tpm)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Taux de décoloration(%)	95.66	96.52	97.21	97.42	96.76	96.28	95.88	95.95	95.65	94.13	94.05

AWC :

Vitesse d'agitation (tpm)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Taux de décoloration(%)	94.26	94.84	94.65	97.05	97.05	96.63	95.62	95.26	94.26	93.84	92.02

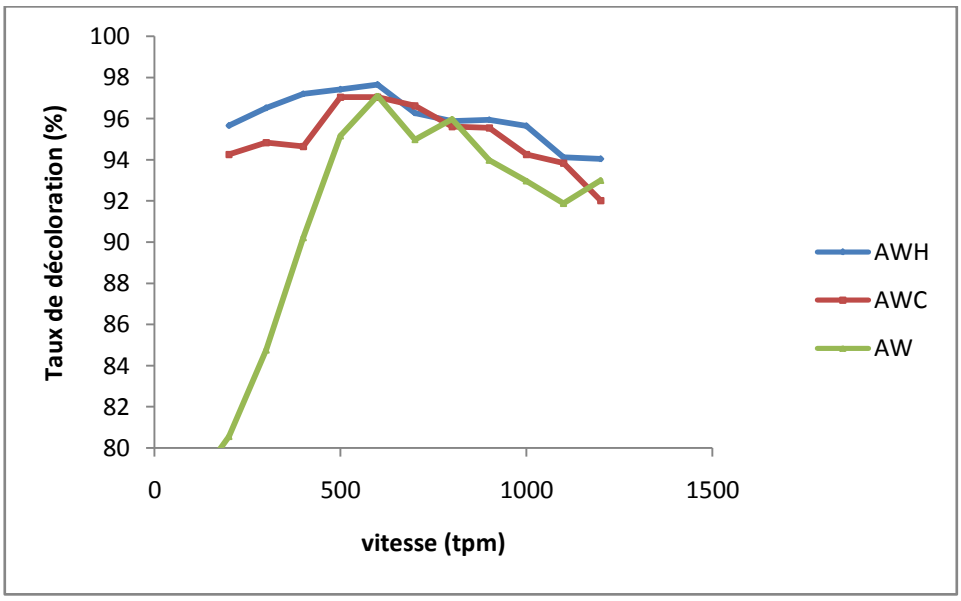


Figure A22. Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'AO7 par AW, AWH, AWC.

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'AO7 et le BM par les matériaux AW, AWH et AWC est évidente puisque une augmentation du taux d'agitation conduit à une

augmentation du taux de décoloration dans une première phase. Cette augmentation est due à la diminution de la résistance de la couche limite qui résulte de l'état hydrodynamique de la suspension. Quand la vitesse augmente, elle permet à plusieurs molécules de l'AO7 et du BM d'atteindre la surface de l'adsorbant dans un temps court mais dépassé une certaine vitesse (6000rpm) où se situe la deuxième phase de la courbe, on constate une diminution du taux de décoloration. Ce si est explique par le fait qu'une grande vitesse engendre le relèvement des grain des adsorbant sur les parois supérieures du réacteur ce qui limite le contacte entre adsorbant/adsorbat expliqué par une diminution de la masse d'adsorbant dans la suspension qui est en relation directe avec l'efficacité du traitement.

IV. Effet de la température AW, AWH, AWC

Tableau A 23. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du BM sur le matériau AW, AWH, AWC.

AW :

Température (°C)	25	30	40.1	50.70	60.20	70.30	80.60
Taux de décoloration(%)	100	100	100	100	99.97	98.96	97.09

AWH :

Température (c^0)	25	30	40.11	50.76	61.20	70.30	79.60
Taux de décoloration(%)	100	100	100	99.74	99.67	98.2	97.11

AWC:

Température (c^0)	25	30	40.15	50.44	60.22	72.30	80.10
Taux de décoloration(%)	100	100	100	99.99	99,2	98.90	97.97

Annexes

Tableau A 24. Les paramètres K_d et 1000/T du BM

Température (K)		333	343	353
$T^{-1}\ 10^{+3}$ (K^{-1})		3,003	2,519	2.832
AW	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	0,005	0,009	0,01
	Ceq (mg/L)	2.7	3.2	4.1
	Taux De décoloration(%)	99.97	98.96	97.09
	Ln K_d	16.86	16,45	16,17
AWH	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	1.1	1.9	2.7
	Ceq (mg/L)	0,13	0,14	0,16
	Taux De décoloration(%)	99.67	98.2	97.11
	Ln K_d	12,52	12,40	12,30
AWC	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	0,003	0,004	0,005
	Ceq (mg/L)	1,01	1.6	2.9
	Taux De décoloration(%)	99,2	98.90	97.97
	Ln K_d	17.73	17.44	17,22

Annexes

Tableau A 25. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de l'AO7 sur les matériaux AW, AWH ,AWC.

AW :

Température (c^0)	25	30	40.12	50.7	61.2	71.3	79.10
Taux de décoloration(%)	96.62	94.28	91.55	89.69	88.55	87.60	86.81

AWH :

Température (c^0)	25	30	40.01	50.57	61.28	70.3	80.15
Taux de décoloration(%)	96.76	96.59	92.68	91.04	90.81	89.55	88.76

AWC :

Température (c^0)	25	30	40.45	52.78	61.28	70.35	80.19
Taux de décoloration(%)	97.21	95.62	93.86	93.71	93.69	92.26	91.23

Tableau A 26 . Les paramètres K_d et 1000/T de AO7

Température (K)		333	343	353
$T^{-1}\ 10^{+3}$ (K^{-1})		3,36	3,30	3,19
AW	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	0,233	0,394	0,583
	Ceq (mg/L)	10.05	11.4	12.5

	Taux De décoloration(%)	88.55	87.60	86.81
	Ln K_d	7.17	6.62	6.19
AWH	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	0,223	0,249	0,505
	Ceq (mg/L)	9.1	10.5	11.9
	Taux De décoloration(%)	90.81	89.55	88.76
	Ln K_d	9.61	9.33	8.78
AWC	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	0,192	0,216	0,223
	Ceq (mg/L)	8.1	9.7	10.03
	Taux De décoloration(%)	93.69	92.26	91.23
	Ln K_d	7,81	7,71	7.66

VI. Quelques Travaux Réaliser dans l'adsorption Pour Les Deux Colorants AO7, BM

Tableau A 27.L'adsorption de l'AO7 par divers adsorbants.

adsorbant	adsorbat	Capacité D'adsorption	La Gamme De Concentration	Le Temps D'équilibre	Référence
cendre de mouche de République de Tchèque	Acide Orange 7	0.2364 mmol /g	0.05 -0.20 mmol/ l	72 heurs	Janos et al (2003)
Chitosan perle (chimiquement réticulé)	Acide Orange 7	1940 mg /g	/	5 jours	Chiou et al (2004)

Annexes

Drêche de brasserie d'orange SBG, à 30 ◦C	Acide Orange 7	30,5 mg / g	30 - 834 mg / l	1 heur	Joaquim Pedro Silva et al (2004)
aéroge de titanehautement poreusePh ajusté à 2	Acide Orange 7	402.82 mg/g	50mg /l	400 minute	LaraAbramian, et al (2009)
Charbon actif végétale (Cop v_1)	Acide Orange 7	160 mg/g	35 mg/l	60 minute	Lamri Naidja(2010)
Charbon actif d'origine végétale (Cop v_2)	Acide Orange 7	140 mg/g	35 mg/l	60 minute	Lamri Naidja(2010)
C Charbon actif d'origine animal (Cop $_A$)	Acide Orange 7	100 mg/g	35 mg/l	60 minute	Lamri Naidja(2010)
Polymère	Acide Orange 7	70 mg/g	1000–3000 mg/l	72 heurs	M.C. Hwang, et al (1993)
Chitosan	Acide Orange 7	1120 mg/g	350 mg/l	/	H. Yoshida, et al (1993)
Chitosan	Acide Orange 7	1940 mg/g	100-4000 mg/l	120 heurs	M.-Sh. Chiou, et al (2004)
Le soja	Acide Orange 7	58 mg/g	35 mg/l	/	V.K. Gupta, et al (2006)
Charbon actif	Acide Orange 7	92–96 mg/g	150 mg/l	1.25 heur	S. Aber, et al (2007)
Oxihumolite	Acide Orange 7	50 mg/g	30–1400 mg/l	72 heurs	P. Janos et al (2005)
Cendre	Acide Orange 7	68 mg/g	35 mg/l	/	V.K. Gupta, et al (2006)

Notre déchet synthétiser son activation	Acide Orange 7	14.28 mg /g	100-1200 mg/l	80 minute	Cette étude (2014)
Déchet activé thermiquement	Acide Orange 7	20.66 mg /g	100-1200 mg/l	40minute	Cette étude (2014)
Déchet activé chimiquement	Acide Orange 7	25,00 mg /g	100-1200 mg/l	30minute	Cette étude (2014)

Tableau A 28. l'adsorption du BM de méthylène par divers adsorbants .

adsorbant	**adsorbat**	**Capacité D'adsorption**	**La Gamme De Concentration**	**Le Temps D'équilibre**	**Référence**
Charbon actif commercial (Merck-Inde)	bleu de méthylène	980.3 mg /g	100 - 400 mg /l	90 minute	Kannan et Sundaram (2001).
peau des fruits de Jack	bleu de méthylène	285.713 mg /g	35-400 mg /l	180 minute	Hameed (2009a)
feuilles de thé épuisées	bleu de méthylène	300.052 mg /g	30 - 390 mg /l	180 minute	Hameed (2009b)
le poussière de Canne à sucre,	bleu de méthylène	3.745 mg /g	12.0 mg /l	30 minute	Khattri et Singh (1999)
adsorbants carboné	bleu de méthylène	92 mg/ g	12.0 mg/l	120 minute	Jain et al. (2003a)
Les scories	bleu de méthylène	6.4 mg/g	/	120 minute	Jain et al (2003a)
Les Cambouis ,	bleu de méthylène	3.3 mg/g	/	120 minute	Jain et al (2003a)

la poussière de fourneau	bleu de méthylène	2.1 mg/g	/	120 minute	Jain et al (2003a)
Diatomite	bleu de méthylène	198 mg/g	100-400 mg /l	48 heurs	Al-Ghouti et al (2003)
Sciure de cèdre	bleu de méthylène	142.36 mg/g	/	5 heurs	Hamdaoui (2006)
brique écrasée	bleu de méthylène	96.41 mg/g	/	5 heurs	Hamdaoui (2006)
cendres volantes (traitées avec H_2SO_4)	bleu de méthylène	0.0021 mmol /g	2.675_10_-5/ 2.675_10_-4 M	72 heurs	Lin et al (2008)
Cendres volantes	bleu de méthylène	0.045 mmol/g	10^{-6} M	100 heurs	Wang et al (2005b)
zéolite non brûlé	bleu de méthylène	0.02 mmol/g	10^{-5} M	400 heurs	Wang et al (2005b)
Sciure de hêtre non traitée	bleu de méthylène	9.78, 20.2 mg /g	/	14 jour	Batzias et Sidiras (2004)
tige de tournesol	bleu de méthylène	205, 317 mg /g	100-2000 mg /l	5 jours	/Sun et Xu (1997)
PET carbone	bleu de méthylène	33.4 mg /g	/	2 heurs	Zhang et Itoh (2003)
Notre déchet synthétiser son activation	bleu de méthylène	123.34 mg /g	100-1200 mg/l	30 minute	Cette étude (2014)

Déchet activé thermiquement	bleu de méthylène	185.18 mg /g	100-1200 mg/l	10min	Cette étude (2014)
Déchet activé chimiquement	bleu de méthylène	188,67 mg /g	100-1200 mg/l	5 min	Cette étude (2014)