

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Abderrahmane Mira de Béjaia*



*Faculté de la Technologie*  
*Département de Génie des Procédés*

*Mémoire de Magister*

*Filière: Génie des Procédés*

*Option: Génie Chimique*

## **Thème**

# **REGENERATION ET REUTILISATION D'UN DECHET PROVENANT DE LA RAFFINERIE D'HUILE**

**Présenté par**

**Melle. MEZITI Chafika**

**Soutenu le : 15/06/2009**

**Devant le jury :**

**Président : DJIDJELLI Hocine, Professeur, U.A.M. Béjaia**

**Examinatrice : AISSANI Farida, Maître de conférences, U.A.M. Béjaia**

**Examineur : SOUALAH Ahcène, Maître de conférences, U.A.M. Béjaia**

**Rapporteur : BOUKERROUI Abdelhamid, Maître de conférences, U.A.M. Béjaia**

**2008-2009**

## Résumé

Dans notre travail, nous avons étudié la régénération de la terre décolorante usée (TDU) provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire par imprégnation avec une solution de chlorure d'ammonium (3N) suivie d'un traitement thermique au four à 400°C. Le matériau obtenu (TDUR) a été caractérisé par plusieurs techniques (DRX, IRTF, MEB, BET et les méthodes thermiques). Les résultats obtenus montrent que le traitement thermique de la terre décolorante usée imprégnée par le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  n'a pas affecté la structure principale de la bentonite et que la surface spécifique du matériau régénérée a été augmentée de 115 à 153  $\text{m}^2/\text{g}$ . Les capacités d'adsorption du matériau obtenu (TDUR) et comparativement à la terre vierge (TDV), sont testés dans le traitement de solutions aqueuses d'un colorant textile basique, en système batch.

L'application du modèle cinétique a montré que le processus d'adsorption de cette molécule organique par les deux adsorbants argileux suit une cinétique de deuxième ordre. Le phénomène d'adsorption régissant ce processus est décrit par le modèle de Langmuir. Le calcul de  $q_{\text{max}}$  à partir de ce type d'isotherme montre que le matériau de TDUR a retrouvé ses capacités d'adsorptions.

**Mots clés** : Terre décolorante, Régénération, Imprégnation, Traitement thermique, Adsorption, Colorant basique.

## Abstract

In the present study, a spent bleaching earth (SBE) from an edible oil refinery has been treated by impregnation with ammonium chloride solution (3N) followed by heat treatment (400 °C). The obtained material (TSBE) was characterized by several techniques (X-ray diffraction, FTIR, SEM, BET and thermal analysis). The results showed that the clay structure was not apparently affected by this treatment and that the surface area of regenerated material was increased from 115 to 153  $\text{m}^2/\text{g}$ . We have investigated the comparative sorption of basic dye on this material and the virgin bleaching earth (VBE), in batch reactor.

The kinetic modeling showed that the adsorption process can be well described with the pseudo second order kinetic model. The sorption isotherms followed the Langmuir model. The calculation of  $q_{\text{max}}$  with this type of isotherm showed that TDUR material found its adsorption capacities.

**Key Words**: Bleaching earth, Regeneration, Impregnation, Heat treatment, Adsorption, Basic dye.

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université A/Mira de Bejaia. Je tiens à remercier très sincèrement son directeur le Professeur **D. MERABET**.

Je tiens à remercier mon encadreur, le docteur **Abdelhamid BOUKERROUI** pour avoir dirigé ce travail. Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur le Professeur **Hocine DJIDJELLI** pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury. J'exprime aussi mes remerciements à Madame **Farida AISSANI** et à Monsieur **Ahcène SOUALAH** pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui ont apporté leur concours pour la réalisation de ce mémoire. Nous pensons en particulier à Mr. **Y. BOUSSEDIRA** de l'université de JIJEL qui nous a réalisé les spectres IRTF. Que mesdames BRADAI et BENAMOR, messieurs MAMMASSE et BENIDIRI de l'université de Béjaia soient aussi remerciés pour leurs contributions dans la réalisation des techniques de BET, MEB, ATG/DTG et DRX.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) ainsi que tous les techniciens pour leur soutien et sympathie.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

A ma famille et ma belle famille

A mon fiancé Halim

A mes amis

## Sommaire

---

# Sommaire

Liste des symboles et sigles

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE ..... 1

## CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1- Phénomène d'adsorption</b> .....	3
I.1.1- Définition de l'adsorption .....	3
I.1.1.1- Adsorption physique .....	4
I.1.1.2- Adsorption chimique .....	4
I.1.2 - Mécanisme d'adsorption .....	5
I.1.3 - Principaux facteurs influençant l'adsorption .....	6
I.1.4 - Les adsorbants .....	6
<b>I.2- Argiles</b> .....	7
I.2.1- Structure des argiles .....	7
I.2.2- Classification des argiles .....	8
I.2.3- Propriétés des argiles .....	9
I.2.3.1- Capacité d'échange cationique (CEC) .....	9
I.2.3.2- Surface spécifique .....	10
I.2.4 - Activation des argiles .....	10
I.2.4.1 - Activation Thermique .....	10
I.2.4.2- Activation chimique .....	10
I.2.5- Utilisation de l'argile activée .....	11
I.2.6- Utilisation de l'argile activée dans le procédé du raffinage des huiles .....	11
I.2.7- Régénération et Réutilisation de l'argile activée usée (TDU) provenant de la raffinerie d'huile .....	12
I.2.7.1- Aperçu des travaux de la littérature relatifs à la régénération de la terre décolorante usée .....	13
I.2.7.2- Régénération de la terre décolorante usée par le chlorure d'ammonium .....	15
I.2.8- Application de la terre décolorante usée régénérée dans l'élimination des colorants textiles .....	16
I.2.8.1-Définition des colorants textiles .....	16
I.2.8.2-Nomenclature des colorants textiles .....	17
I.2.8.3- Classification des colorants textiles .....	17
I.2.8.4- Quelques travaux de la littérature relatifs à l'élimination des colorants textiles par la terre décolorante usée régénérée .....	18

## CHAPITRE II

### MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

<b>II.1- Matériels et Réactifs</b> .....	19
II. 1.1- Matériels .....	19
II. 1.2- Réactifs .....	19
<b>II.2- Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants...</b>	21
II.2.1-Préparation de la terre décolorante usée régénérée (TDUR) .....	21
II.2.2- Techniques de caractérisation .....	22
II.2.2.1- Diffraction des Rayons X (DRX) .....	23
II.2.2.2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	23
II.2.2.3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	23
II.2.2.4- Caractérisation texturale .....	23
II.2.2.4.1- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K .....	24
II.2.2.4.2- Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux .....	27
a. Détermination de la surface spécifique .....	27
b. Détermination du volume poreux .....	28
c. Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes .....	29
d. Détermination du volume microporeux .....	32
e. Détermination de la distribution poreuse .....	33
II.2.2.5- Méthodes thermiques .....	34
<b>II.3- Application de la terre décolorante usée régénérée (TDUR) à l'adsorption des colorants textiles</b> .....	34
II.3.1- Paramètres étudiés .....	35
II.3.2- Protocole expérimental .....	35
II.3.3- Méthode de dosage .....	35
II.3.4- Préparation des solutions étalons .....	36
II.3.5- Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ ) .....	36
II.3.6- Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim) .....	36
<b>II.4- Modélisation de la cinétique d'adsorption</b> .....	37
II.4.1- Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren) .....	37
II.4.2- Modèle cinétique du second ordre .....	37
II.4.3- Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	38
<b>II.5- Isothermes d'adsorption</b> .....	39
II.5.1- Types d'isothermes d'adsorption .....	39
II.5.2- Modélisation des isothermes d'adsorption .....	40
II.5.2.1- Modèle de Langmuir .....	40
II.5.2.2- Modèle de Freundlich .....	41
II.5.2.3- Modèle de Temkin .....	42
II.5.2.4- Modèle de Dubinin et Radushkevich (DR) .....	43
<b>II.6- Etude thermodynamique</b> .....	43

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS**

<b>III.1- Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés</b> .....	46
III.1.1- Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	46
III.1.2- Analyse par Spectroscopie IRTF .....	47
III.1.3- Caractérisation texturale .....	48
III.1.3.1- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K .....	48
III.1.3.2- Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux .....	49
III.1.3.2.1- Détermination de la surface spécifique .....	49
III.1.3.2.2- Détermination du volume poreux total .....	54
III.1.3.1.3- Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes .....	54
III.1.3.1.4- Détermination du volume microporeux .....	57
III.1.3.1.5- Détermination de la distribution poreuse .....	58
III.1.4- Analyse par microscopie électronique à balayage .....	60
III.1.5- Analyse thermiques .....	61
<b>III.2- Application de la terre décolorante usée régénérée (TDUR) dans l'élimination d'un colorant textile basique</b> .....	62
III.2.1- Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant .....	62
III.2.1.1- Influence du temps de contact et de la concentration initiale .....	63
III.2.1.2- Influence du pH .....	65
III.2.1.3- Influence de la température .....	66
III.2.1.4- Influence de la vitesse d'agitation .....	68
III.2.2- Isothermes d'adsorption .....	69
III.2.2.1- Type d'isotherme d'adsorption .....	69
III.2.2.2- Modélisation des isothermes d'adsorption .....	71
III.2.2.2.1- Modèle de Langmuir .....	71
III.2.2.2.2- Modèle de Freundlich .....	73
III.2.2.2.3- Modèle de Temkin .....	74
III.2.2.2.4- Modèle de Dubinin et Radushkevich .....	74
III.2.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	75
III.2.3.1- Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren) .....	76
III.2.3.2- Modèle cinétique du second ordre .....	76
III.2.3.3- Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	78
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	80

### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Liste des symboles et sigles

---

## LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

### Caractères Grecs

$\alpha$		Pente de la droite transformée BET.
$\beta$		Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
$\delta$		Coefficient d'affinité de la vapeur
$\Delta G$	J/mol	Variation de l'enthalpie libre
$\Delta G^0$	J/mol	Variation de l'enthalpie libre standard
$\Delta H$	J/mol	Variation d'enthalpie
$\Delta H^0$	J/mol	Variation d'enthalpie standard
$\Delta S$	J/mol.K	Variation d'entropie
$\Delta S^0$	J/mol.K	Variation d'enthalpie standard
$\varepsilon$	J/mol	Potentiel thermodynamique de Polanyi
$\Theta$		Taux de recouvrement
$\lambda_{\max}$	nm	Longueur d'onde maximale
$\rho$	g/l	Masse volumique de l'azote
$\sigma$	Å <sup>2</sup>	Surface occupée par une molécule de vapeur.
$w$	tr/min	Vitesse d'agitation

### Caractères Latins

$a$	cm <sup>3</sup> /g. Å	Pente du diagramme t-plot
$A$	l/g	Constante de l'isotherme de Temkin
$b$	J/mol	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption
$B$	mol/kJ	Constante de Dubinin-Radushkevich liée à la chaleur d'adsorption
$C$		Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié.
$C_e$	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
$C_i$	mg/l	Concentration initiale du colorant
$C_t$	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
$C'$	mg/g	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite
$D$		Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.
$E$	J/mol	Energie d'adsorption
$E_1$	J/mol	Chaleur différentielle d'adsorption.
$E_L$	J/mol	Chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat.
% élim		Taux d'élimination
$K$		Constante caractérisant la dimension des pores du solide
$K_d$	cm <sup>3</sup> /g	Coefficient de distribution
$k_D$	mg .g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
$K_F$		Coefficient de Freundlich
$K_L$	l/mg	Constante de Langmuir caractéristique
$k_1$	min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse du premier ordre
$k_2$	mg .g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse du second ordre
$m$	g	Masse de solide

$M_{ads}$	g/g d'adsorbant	Masse de vapeur adsorbée par 1g de solide.
$M_m$	g/g d'adsorbant	Masse de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.
$M_M$	g/mol	Masse molaire de l'azote.
$N$	mol <sup>-1</sup>	Nombre d'Avogadro.
$1/n$		Paramètre de Freundlich
$P$	atm	Pression
$P_0$	atm	Pression de vapeur saturation.
$P/P_0$		Pression relative
$q_e$	mg/g	Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre
$q_{max}$	mg/g	Capacité maximale d'adsorption
$q_s$	mg/g	Constante de Dubinin-Radushkevich
$q_t$	mg/g	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t
$R$	J/mol.K	Constante des gaz parfait.
$R_L$		Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation
$r_p$	Å	Rayon moyen des micropores
$R^2$		Coefficient de corrélation
$S_{BET}$	m <sup>2</sup> /g	Surface spécifique calculée par la méthode BET
$S_{cum}$		Surface spécifique cumulée.
$S_k$		Surface développée par les pores d'un diamètre donné.
$S_{mic}$	m <sup>2</sup> /g	Surface microporeuse
$S_{ext}$	m <sup>2</sup> /g	Surface spécifique externe
$t$	Å	Épaisseur statique des couches adsorbées.
$t$	min	Temps de contact
$T$	°C ou K	Température
$T_{amb}$	°C	Température ambiante
$V$	ml	Volume de la solution
$V_{ads}$	cm <sup>3</sup> /g	Volume adsorbé
$V_{cum}$		Volume cumulé.
$V_k$		Volume développé par les pores d'un diamètre donné.
$V_{mic}$	cm <sup>3</sup> /g	Volume des micropores
$V_p$	cm <sup>3</sup> /g	Volume poreux

## **Sigles**

AlFaditex	Algérie Fabrication de Divers Textiles
ATG	Analyse Thermogravimétrique.
BET	Brunauer Emmett et Teller
BJH	Barret Joyner et Halenda
CAS	Chemical Abstract service
CI	Color Index
STP	Conditions standards de température et de pression
DRX	Diffraction des Rayons X
DTG	Dérivée Thermogravimétrique.
ENCG	Entreprise Nationale des Corps Gras
ENOF	Entreprise Nationale des Produits Non Ferreux et Substances Utiles

IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée (en anglais : International Union of Pure and Applied Chemistry).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
TDU	Terre Décolorante Usée
TDUI	Terre Décolorante Usée Imprégnée
TDUR	Terre Décolorante Usée Régénérée
TDV	Terre Décolorante Vierge
UV	Ultra - Violet

## Liste des figures

---

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure (I.1)</b>	Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur .....	4
<b>Figure (I.2)</b>	Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant.....	5
<b>Figure (I.3)</b>	Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches .....	7
<b>Figure (I.4)</b>	Structure de la Montmorillonite .....	9
<b>Figure (I.5)</b>	Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable .....	10
<b>Figure (II.1)</b>	Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL .....	21
<b>Figure (II.2)</b>	Cycle de température de chauffage au four de la TDU .....	22
<b>Figure (II.3)</b>	Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC .....	26
<b>Figure (II.4)</b>	Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC .....	27
<b>Figure (II.5)</b>	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant....	29
<b>Figure (II.6)</b>	Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides .....	31
<b>Figure (II.7)</b>	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption ...	35
<b>Figure (II.8)</b>	Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide .....	39
<b>Figure (III.1)</b>	Spectres DRX de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée(TDUR) .....	47
<b>Figure (III.2)</b>	Spectres IRTF de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée (TDUR).....	47
<b>Figure (III.3)</b>	Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par la TDV et la TDUR .....	49
<b>Figure (III.4)</b>	Transformée de BET de la TDUR et de la TDV .....	50
<b>Figure (III.5)</b>	Transformée de BET de la TDUR .....	52
<b>Figure (III.6)</b>	Variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative.....	55
<b>Figure (III.7)</b>	Diagramme t-plot de la TDV et de la TDUR .....	56
<b>Figure (III.8)</b>	Transformée de Dubinin –Radushkevich des deux matériaux .....	57
<b>Figure (III.9)</b>	Répartition de la surface des pores en adsorption (méthode BJH) .....	58
<b>Figure (III.10)</b>	Répartition des volumes des pores en adsorption (méthode BJH) .....	59
<b>Figure (III.11)</b>	Observations microscopiques par MEB de la TDV (a) et de la TDUR (b) .....	61
<b>Figure (III.12)</b>	Courbes de la TG et de la DTG de la terre décolorante usée imprégnée (TDUI) .....	61
<b>Figure (III.13)</b>	Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant basique .....	63
<b>Figure (III.14.a)</b>	Evolution de la quantité du colorant adsorbée sur le matériau TDV en fonction du temps de contact .....	64
<b>Figure (III.14.b)</b>	Evolution de la quantité du colorant adsorbée sur le matériau TDUR en fonction du temps de contact .....	64
<b>Figure (III.15)</b>	Influence du pH sur l'adsorption du colorant textile sur les deux adsorbants ..	66
<b>Figure (III.16.a)</b>	Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par la TDV...	67
<b>Figure (III.16.b)</b>	Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par la TDUR	67
<b>Figure (III.17.a)</b>	Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par la TDV.....	68
<b>Figure (III.17.b)</b>	Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par la TDUR.....	69

<b>Figure (III.18.a)</b>	Isotherme d'adsorption du colorant sur la TDV .....	70
<b>Figure (III.18.b)</b>	Isotherme d'adsorption du colorant sur la TDUR .....	70
<b>Figure (III.19.a)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour le matériau TDV .....	71
<b>Figure (III.19.b)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour le matériau TDUR .....	71
<b>Figure (III.20.a)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour le matériau TDV.....	73
<b>Figure (III.20.b)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour le matériau TDV.....	73
<b>Figure (III.21)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin .....	74
<b>Figure (III.22.a)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin et Radushkevich pour le matériau TDV.....	75
<b>Figure (III.22.b)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin et Radushkevich pour le matériau TDUR.....	75
<b>Figure (III.23)</b>	Représentation graphique selon le modèle du premier ordre .....	76
<b>Figure (III.24.a)</b>	Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations pour le matériau TDV.....	77
<b>Figure (III.24.b)</b>	Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations pour le matériau TDUR.....	77
<b>Figure (III.25.a)</b>	Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour le matériau TDV.....	79
<b>Figure (III.25.b)</b>	Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour le matériau TDUR.....	79

## Liste des tableaux

---

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau (I.1)</b>	Caractéristiques des deux types d'adsorption .....	5
<b>Tableau (I.2)</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes .....	16
<b>Tableau (I.3)</b>	Affinité des colorants vis-à-vis les fibres .....	17
<b>Tableau (II.1)</b>	Composition chimique des éléments essentiels de la terre décolorante vierge .....	20
<b>Tableau (II.2)</b>	Caractéristiques physico-chimiques de la TDV utilisée .....	20
<b>Tableau (II.3)</b>	Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl GRL .....	21
<b>Tableau (II.4)</b>	Valeurs de l'épaisseur de la couche multimoléculaire donnée par De Boer...	30
<b>Tableau (II.5)</b>	Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption .....	41
<b>Tableau (III.1)</b>	Données du modèle BET .....	50
<b>Tableau (III.2)</b>	Données du modèle BET pour TDUR .....	52
<b>Tableau (III.3)</b>	Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe .....	56
<b>Tableau (III.4)</b>	Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich des deux matériaux.....	58
<b>Tableau (III.5)</b>	Caractérisation des pores de la TDV et de la TDUR .....	59
<b>Tableau (III.6)</b>	Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale des deux échantillons .....	60
<b>Tableau (III.7)</b>	Valeurs des constantes de Langmuir .....	72
<b>Tableau (III.8)</b>	Constantes de vitesse $k_2$ et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant sur les deux adsorbants.....	78

# Introduction générale

---

## INTRODUCTION GENERALE

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre la surface d'un solide et les molécules du milieu environnant. Ce phénomène est utilisé pour retenir les molécules indésirables existantes dans un fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux tels que l'or soluble dans un liquide [1]. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [2].

Généralement, l'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est très sollicitée, à cause de sa capacité élevée d'adsorption et sa grande surface spécifique [3, 4]. Toutefois, ce procédé est très coûteux. Pour cette raison, une grande attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. C'est le cas des aluminosilicates naturelles, telles que les argiles [5].

L'argile à l'état naturel a des capacités d'adsorption limitées et son utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt. Pour y remédier, on leur fait subir des traitements telle que l'activation chimique ou thermique afin d'améliorer leurs propriétés d'adsorption [6]. L'une de ses applications dans l'industrie est la décoloration des huiles alimentaires.

L'étape de décoloration du procédé de raffinage des huiles alimentaires est réalisée au moyen d'une argile activée par l'acide sulfurique, appelé terre décolorante. Ce matériau possède de grandes capacités d'adsorption des éléments indésirables tels que les colorants (chlorophylle- $\alpha$  et de  $\beta$ -carotène) et autres résidus (de savon, de traces des métaux lourds, etc), contenus dans l'huile [7, 8]. Après usage dans la décoloration de l'huile, le matériau perd ses propriétés d'adsorption qu'il a acquis lors de l'activation acide et devient un déchet appelé terre décolorante usée (TDU). Ces déchets solides sont généralement mis en décharge et jetés dans la nature, sans subir aucun traitement. La TDU présente non seulement un risque d'incendie (c.-à-d. combustion spontanée), mais elle dégage également une odeur désagréable [8, 9], sans oublier une pollution de l'environnement proche de la décharge, parce qu'elle contient jusqu'à 30% en poids d'huile [4, 10,11]. Pour cette raison, de nombreux travaux sont consacrés à la régénération de ce déchet argileux afin de réduire au maximum le risque de pollution [4, 7-15].

La ville de Bejaia possède deux raffineries d'huile alimentaire (COGB-Labelle, Cevital) qui génèrent de grandes quantités de déchets polluants de terre décolorante et qui sont rejetées dans la décharge publique de Boulimat sans subir aucun traitement permettant d'éviter une éventuelle contamination de l'environnement, ce qui au fil du temps, pose avec acuité le problème de la gestion et du stockage de ces déchets solides ainsi que celui des nuisances qu'ils produisent.

Le souci de lutter contre la pollution de l'environnement causée par ces rejets, nous a incité à lui consacrer cette étude. Celle-ci a pour objectifs, d'une part la régénération de la terre décolorante usée dans le but de la revivifier pour lui redonner ses capacités d'adsorption et d'autre part, de lui trouver une réutilisation en la testant dans des applications telle que l'élimination d'un colorant de l'industrie textile.

Dans cette étude, nous adopterons la démarche suivante :

Le premier chapitre de ce travail est consacré à une synthèse bibliographique où on a rassemblé des généralités décrivant le phénomène d'adsorption, des argiles, des colorants textiles et des différents travaux de la littérature se rapportant à la régénération de la terre décolorante usée avec sa réutilisation dans diverses applications.

Dans le deuxième chapitre, sont présentés les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre d'exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser les matériaux adsorbants. Les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivirent sont largement détaillés pour une bonne quantification des résultats obtenus.

Le troisième chapitre comporte la présentation et la discussion des différents résultats obtenus concernant :

- La caractérisation physico-chimique des deux matériaux utilisés à savoir; la terre décolorante vierge (TDV) et la terre décolorante usée régénérée (TDUR), par différentes techniques (la DRX, la spectrométrie IRTF, le MEB, la BET et les méthodes thermiques).

- L'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par ces deux adsorbants, en système batch. L'adsorption de ce dernier sur la terre décolorante vierge (TDV), pris comme référence, est effectuée afin de comparer les efficacités de rétention de la terre décolorante usée régénérée (TDUR) vis-à-vis de ce composé organique.

Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale résumant l'ensemble des données expérimentales obtenues et les perspectives.

# **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

---

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

*Nous allons consacrer le premier chapitre de ce mémoire, à une synthèse bibliographique où nous présenterons des généralités sur le phénomène d'adsorption, sur les colorants textiles et sur les argiles. L'étude bibliographique portera également sur les différentes méthodes de régénération des terres décolorantes usées et leurs réutilisations dans diverses applications.*

### **I.1- Phénomène d'adsorption**

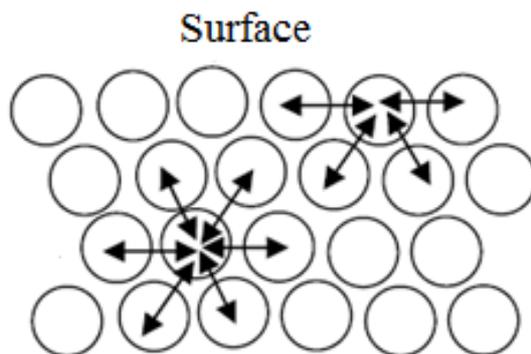
L'adsorption est un procédé largement employé dans l'industrie et notamment dans le traitement des eaux usées et le raffinage des huiles alimentaires [16, 17]. Ce procédé permet de retenir les polluants présents en phase fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans la phase liquide.

Cette partie présente les aspects théoriques de l'adsorption et plus particulièrement ceux en phase aqueuse.

#### **I.1.1- Définition de l'adsorption**

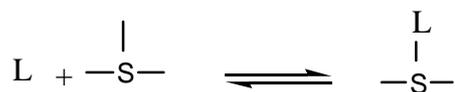
L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre la surface d'un solide et les molécules du milieu environnant. Au cours de ce processus, les molécules du fluide gazeux ou liquide appelé adsorbat, se trouvant dans une position énergétiquement favorable, se fixent sur la surface active du solide appelé adsorbant [18].

Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'en surface, les atomes du solide ne sont pas dans un champ de forces homogènes, analogue à celui qui existe à l'intérieur (figure I.1) [18, 19].



**Fig. I.1** : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur [19].

Lorsqu'il reste en surface des forces résiduelles disponibles pour une interaction physique ou chimique avec les atomes ou les molécules du voisinage, on parle alors d'adsorption physique ou chimique [18, 19].



Où « L » représente une molécule d'adsorbat et « S » un site d'adsorption.

### I.1.1.1- Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique appelée également physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbante peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé [18, 20]. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole [21].

### I.1.1.2- Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique (ou Chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Ces interactions sont spécifiques ; la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile [18, 20]. L'adsorption chimique se fait en une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [5]. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mole [21].

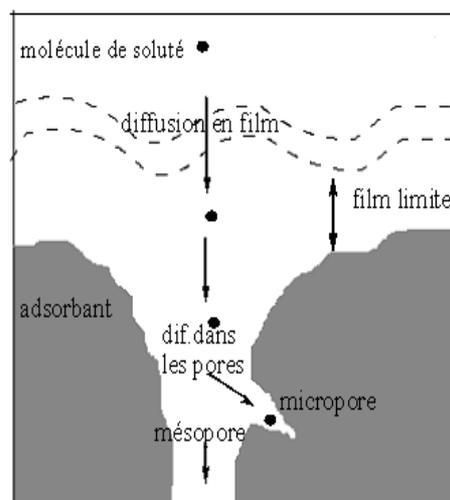
Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1:** Caractéristiques des deux types d'adsorption.

<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chaleur d'adsorption basse.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chaleur d'adsorption élevée.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Non spécifique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Très spécifique.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Formation de monocouche ou de multicouches.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Formation de monocouche seulement.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Rapide, réversible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Peut être lente et irréversible.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pas d'échange d'électrons.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons.</li> </ul>

### I.1.2 - Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes [18]. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Fig. I.2:** Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [18].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [18]:

1. Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe).
2. Diffusion intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
3. Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant.

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée par le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus d'adsorption. Cette dernière peut être régie par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente [20].

### **I.1.3 - Principaux facteurs influençant l'adsorption**

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, desquels nous citons:

#### **a. L'adsorbant [5]**

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

#### **b. L'adsorbat [5, 22]**

- Sa taille moléculaire
- Sa polarité
- Sa solubilité

#### **c. Les conditions opératoires [23]**

- pH
- La concentration en adsorbat et en adsorbant
- Forces ioniques
- Température de la solution
- Temps de contact adsorbat-adsorbant
- Vitesse d'agitation

### **I.1.4 - Les adsorbants**

Généralement, la plupart des matériaux solides sont des adsorbants. Seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la texture du matériau, et les

adsorbants les plus attractifs possèdent une texture poreuse très développée due à une grande surface spécifique.

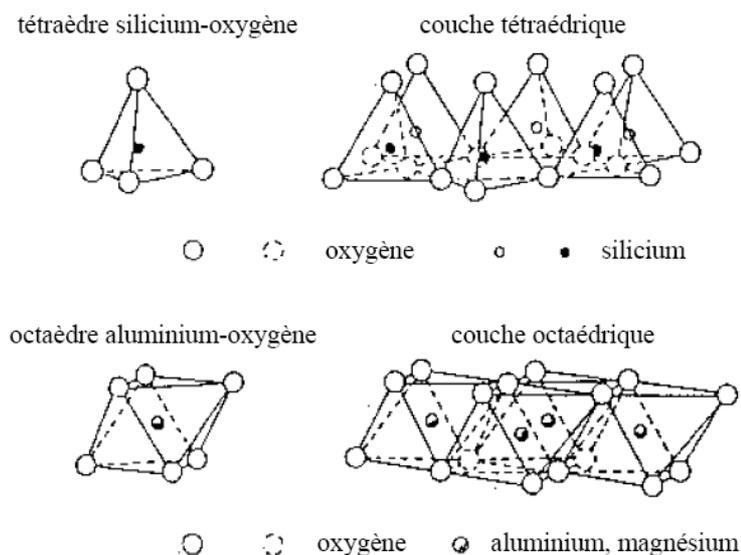
Actuellement, les recherches se sont orientées de plus en plus vers la mise en œuvre de nouveaux adsorbants naturels et disponibles telle que les argiles.

## I.2- Argiles

Les argiles sont des particules minérales de dimensions inférieures ou égales à 2 microns. Elles se caractérisent par leurs structures en feuillet et leur propriété à échanger des éléments chimiques avec le milieu environnant [24, 25].

### I.2.1- Structure des argiles

Les argiles sont des composés à structure cristalline qui sont formés à partir d'une superposition de plusieurs couches élémentaires : les couches tétraédrique et octaédrique. Les couches tétraédriques sont constituées par l'arrangement dans un plan de  $\text{SiO}_4^{4-}$  dont l'atome de Si occupe le centre de chaque tétraèdre. Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres centrés sur des atomes d'Al ou sur des atomes de Mg (figure I.3). Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$ , la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par de l'aluminium, la structure s'appelle trioctaédrique [25, 26].



**Fig. I.3 :** Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches [27].

La juxtaposition de couches tétraédriques et octaédriques formera le feuillet et leur nombre déterminera son épaisseur. Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace vide appelé espace interfoliaire. Toutefois, cet espace peut renfermer des cations mobiles accompagnés de leurs molécules d'eau de solvatation. Ces cations peuvent quitter assez facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres; on dit qu'ils sont échangeables [25, 26]. Ces derniers sont venus équilibrer les déficits de charge provoqués par les substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou octaédriques ( $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ ) [5, 25, 26].

### I.2.2- Classification des argiles

La classification des argiles se fait en fonction de la composition du feuillet élémentaire. Les couches tétraédriques et octaédriques peuvent s'associer de trois manières pour former un feuillet [28]:

- Dans les minéraux de type 1:1 ou T-O (Kaolinite), un feuillet est composé d'une couche tétraédrique superposée à une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7 Å.
- Pour les minéraux de type 2:1 (smectite, vermiculite, illite), le feuillet est composé d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (T-O-T), son épaisseur est d'environ 10 Å.
- Pour les minéraux de type 2:1:1 ou T-O-T-O (chlorite), le feuillet comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2:1, une couche octaédrique insérée dans l'espace interfoliaire, son épaisseur est environ 14 Å.

La terre décolorante que nous avons étudié est une argile appelée bentonite, composée principalement de montmorillonite, appartenant à la famille des smectites. Celle-ci se trouve dans le groupe des dioctaédriques où l'aluminium octaédrique peut être remplacé par un atome de magnésium ou de fer. Sa structure est représentée sur la figure I.4:

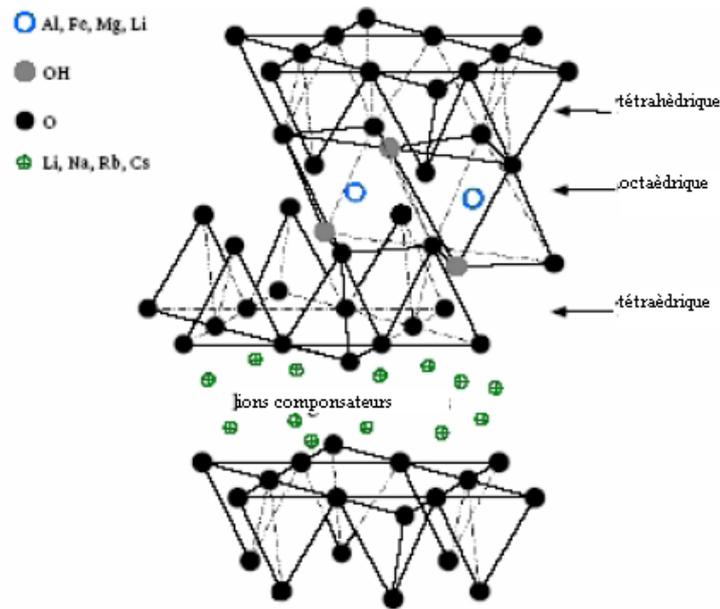


Fig. I.4 : Structure de la Montmorillonite [29].

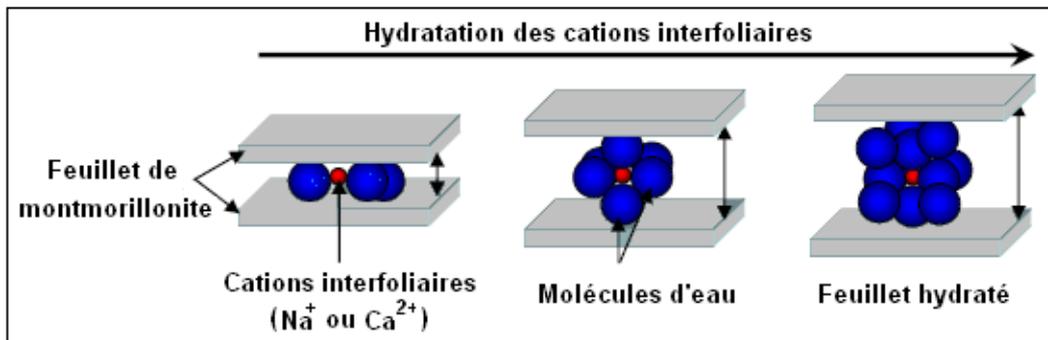
### I.2.3- Propriétés des argiles

Les argiles ont pour principales propriétés physico-chimiques ; la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique.

#### I.2.3.1- Capacité d'échange cationique (CEC)

Les atomes de valence  $n$  substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ...). Le nombre et la nature du cation compensateur caractérisent l'argile. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations extérieurs qu'il est possible de substituer aux cations échangeables de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent/100g d'argile [30].

Le phénomène de gonflement des argiles est dû au fait que les cations mobiles ont la capacité de s'entourer d'une ou de plusieurs couches de molécules d'eau. De plus, dans le cas de la montmorillonite, les forces d'attraction électrostatique entre les feuillets (force de Van der Waals) n'est pas suffisante pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans l'espace interfoliaire. L'intercalation de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets (figure I.5), se traduisant macroscopiquement par un gonflement [31].



**Fig. I.5 :** Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable [31].

### I.2.3.2- Surface spécifique

La surface spécifique des argiles est définie comme étant la surface totale (surface externe et interne des feuillets) par unité de masse du solide, accessible aux atomes et aux molécules. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité de substance adsorbée par le matériau [32].

## I.2.4 - Activation des argiles

A l'état naturel, l'argile a des capacités technologiques limitées et son utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt. Pour y remédier, elle doit subir un traitement d'activation physique ou chimique afin d'améliorer ses performances [33].

### I.2.4.1 - Activation Thermique

L'activation thermique (physique) est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau interfoliaire est presque total à 220 °C environ tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures très élevées, entre 350 et 1000 °C. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [34, 35].

### I.2.4.2- Activation chimique

Dans une activation chimique (acide), on utilise généralement des acides forts, tels que l'acide sulfurique [36, 37], l'acide chlorhydrique [33, 38], l'acide phosphorique [39] ou l'acide nitrique [40]. L'activation aux acides forts provoque la digestion de la partie cristalline

la plus vulnérable aux acides, se traduisant par la formation d'espaces vides dans le matériau argileux, appelés pores.

Selon la littérature [33, 37], l'activation acide est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ensuite suivront les composés  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al [33]. La charpente de Si n'est pas affectée par le phénomène d'activation, d'ailleurs son taux augmente dans le matériau [33, 37] lorsqu'on mesure la composition chimique en éléments minéraux contenus dans l'argile activée à l'acide. L'attaque acide suivie par la dissolution des éléments structuraux du matériau provoque la déshydratation de la bentonite et le début de formation de silice amorphe [33, 40, 41]. Cependant, une quantité d'Al persistera dans le composé argileux sous forme d'impureté résistant à l'attaque acide, malgré un long séjour dans celui-ci [33].

L'activation chimique se fait souvent à chaud, rarement à froid car elle donne de mauvais résultats. La chaleur accélère la réaction d'attaque de la charpente d'Al, Mg et Fe par les protons de l'acide. Le mécanisme d'activation acide est au début un échange ionique entre les cations interfoliaires de l'argile et les protons de l'acide. Progressivement les protons vont dissoudre la charpente de Mg, Al et Fe qui sont les plus vulnérables [42]. Ce départ rapide des composés formant la structure de l'argile se traduit par une amélioration de la porosité et de la microporosité du matériau argileux. Par conséquent il permet d'améliorer rapidement ses propriétés d'adsorption.

### **I.2.5- Utilisation de l'argile activée**

Grâce à leurs propriétés chimiques et physiques, les argiles activées sont largement utilisées dans de nombreuses activités. Elles sont utilisées à titre d'exemple, dans le traitement des eaux polluées par des composés organiques toxiques [6, 43, 44]; dans la rétention des éléments radioactifs [45]; dans la fixation des métaux lourds [46, 47]; de colorants textiles [48-51]; de pesticides et autres herbicides [52, 53] qui sont présents en solutions aqueuses. Ce matériau est aussi présent dans l'étape de décoloration au cours du raffinage des huiles alimentaires [54, 55].

### **I.2.6- Utilisation de l'argile activée dans le procédé du raffinage des huiles**

La production des huiles alimentaires occupe une place très importante dans l'économie du secteur agroalimentaire. Elles sont des produits à large consommation. Les huiles alimentaires provenant exclusivement de la graine (de tournesol, de soja, de colza,...) ou du fruit (olive, ...) doivent être de bonne qualité.

Les huiles brutes, obtenues par pressage et extraction des graines oléagineuses, contiennent en faibles proportions de nombreuses substances autres que les triglycérides. Si certaines d'entre elles possèdent des propriétés nutritives comme les vitamines ou les stérols, d'autres au contraire ont un effet négatif sur la qualité et la conservation des huiles. Ces composés néfastes peuvent donner un mauvais goût, un aspect indésirable, une mauvaise odeur et perturbent les propriétés fonctionnelles de l'huile. Le raffinage des huiles brutes est donc nécessaire pour fournir un produit à valeur ajoutée améliorée.

Le procédé de raffinage des huiles alimentaires est composé d'une série d'opérations physico-chimiques subies par l'huile brute. Ces opérations ont pour but l'amélioration de l'aspect, de l'odeur, du goût et de la stabilité des produits finis. Elles sont en nombre de quatre étapes principales [56]: la démucilagination, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation.

Après avoir subi les opérations de démucilagination (élimination des phospholipides) et de neutralisation (élimination des acides) lors de son raffinage, l'huile alimentaire contient encore des substances indésirables. Ces impuretés contenues dans les huiles brutes alimentaires sont appelées non glycérides [57]. Ces substances, malgré leur faible concentration dans l'huile, dégradent sa qualité par l'altération de son goût et de sa saveur et affectent aussi sa valeur marchande en lui donnant une couleur mal appréciée par le consommateur. Cette couleur de l'huile provient des pigments de chlorophylle- $\alpha$  et de  $\beta$ -carotène et de leurs dérivés [54, 57-59]. Parfois on trouve aussi des résidus de savon, d'acides gras libres, de phosphatides et de métaux tous présents à l'état de traces [57, 60]. Pour débarrasser l'huile de ses impuretés et lui rendre sa brillance et sa limpidité, les raffineries utilisent des matériaux à grand pouvoir d'adsorption tels que le charbon actif ou les terres décolorantes durant l'étape de décoloration. L'industrie préfère utiliser ces dernières pour leur faible coût. Ce sont en général des bentonites activées à chaud par l'acide sulfurique [37, 42, 55].

### **I.2.7- Régénération et Réutilisation de l'argile activée usée (TDU) provenant de la raffinerie d'huile**

Après usage dans le traitement des huiles, la terre décolorante vierge (TDV) perd ses propriétés d'adsorption qu'elle a acquise lors de l'activation acide et devient un déchet appelé terre décolorante usée (TDU). Ces déchets solides sont généralement mis en décharge, sans subir aucun traitement permettant d'éviter une éventuelle contamination de l'environnement car ils contiennent jusqu'à 30% en poids d'huile [4, 10,11]. Pour cette raison, la TDU rejetée

dans la nature devient un déchet polluant de l'environnement [8, 9]. Pour cette raison, de nombreux travaux se sont intéressés à la valorisation de ce déchet argileux afin de lui trouver un débouché, par delà minimiser le risque de pollution causé par celui-ci.

### **I.2.7.1- Aperçu des travaux de la littérature relatifs à la régénération de la terre décolorante usée**

Dans le but de lutter contre la pollution de l'environnement causée par les rejets de terres décolorantes après leurs usages dans la décoloration des huiles alimentaires, de nombreux travaux sont consacrés à la valorisation de ce déchet argileux et à sa réutilisation dans diverses applications.

Quatre méthodes de régénération de la terre décolorante usée (argile activée usée) ont été rapportées dans la littérature [7, 8, 10, 15, 61]:

- Récupération de l'huile retenue par lavage avec un solvant non polaire suivie d'un traitement à la vapeur d'eau ou d'un lavage par une solution d'un détergent anionique et une solution de triphénylphosphate de sodium.
- Régénération par extraction aux solvants.
- Régénération par traitement thermique.
- Régénération par une imprégnation préliminaire suivie d'un traitement thermique.

Dans cette partie de notre étude, on cite quelques travaux de la littérature en rapport avec la régénération de la terre décolorante usée.

BAHL et al. [61], ont indiqué que la régénération de la terre décolorante usée passe par deux étapes : la première étape consiste à éliminer l'huile contenue dans le matériau par lavage, en utilisant un solvant non polaire et la deuxième étape correspond à l'élimination des impuretés adsorbées en utilisant soit la carbonisation, soit l'extraction par des solvants polaires.

POLLARD et al. [62] ont montré que la terre décolorante usée a été d'abord imprégnée par  $ZnCl_2$  puis traitée thermiquement à  $450^\circ C$  pendant 2h et à  $600^\circ C$  pendant 1h. Le solide résultant de ce traitement a été lavé avec de l'acide chlorhydrique (2N) pour éliminer les cendres et le reste de l'agent d'activation. Dans des d'autres études [63, 64], les mêmes auteurs ont utilisé le même matériau dans l'élimination de chlorophenols [63] et dans la décoloration d'une huile brute [64]. La surface spécifique de cet adsorbant a atteint une

valeur de 239 m<sup>2</sup>/g, un volume microporeux de 0,050 cm<sup>3</sup>/g et un volume mésoporeux de 0,14 cm<sup>3</sup>/g.

MAHRAMANLIOGLU et al. [13] ont traité la terre décolorante usée en utilisant la même méthode rapportée par POLLARD et al. [62] et l'ont appliqué comme adsorbant pour l'élimination d'un pesticide 2,4-D [13] et pour l'élimination du fluorure présent dans une solution aqueuse [65].

LEE et al. [66] ont traité la terre décolorante avec de l'acide sulfurique à différentes concentrations (1- 40 %) suivi d'un chauffage au four en présence d'air dans un intervalle de 120 - 350 °C, pendant 24 h. Les résultats obtenus ont montré que le matériau imprégné avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %) et chauffé à 350 °C est le plus efficace dans la décoloration de l'huile de palm. Dans une autre étude [67], ils ont testé le matériau obtenu comme adsorbant dans l'élimination de certains colorants organiques.

AL ZHRANI et al. [15], se sont intéressés à la régénération de la terre décolorante usée par extraction aux solvants afin de récupérer l'huile restante dans le matériau. Les taux de décoloration de l'huile brute en utilisant les argiles déshuilées par le méthyléthylcétone (MEK), par l'acétone, par l'éther de pétrole et par l'hexane étaient de 73, 65, 51 et 27%, respectivement. Dans une autre investigation [68], les mêmes auteurs, ont traité les argiles déshuilées obtenues lors de leur travail précédent [15] par carbonisation aux différentes températures (400-600°C) et pendant un temps fixé entre 15 et 180 min. L'application de ces matériaux dans la décoloration de l'huile alimentaire, aux conditions optimales, donne des taux variant entre 86 et 94%.

BOUKERROUI et OUALI [69] ont revalorisé la terre décolorante usée par un traitement thermique à 500 °C suivi d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique (1N) afin de débarrasser les pores du matériau obtenu des résidus carbonisés. Le matériau traité a donné de bons résultats dans la décoloration d'une huile alimentaire et dans l'élimination d'un colorant textile basique. La même méthode de régénération a été utilisée par TSAI et al. [8], mais cette fois-ci en utilisant un traitement thermique à 660 °C sous atmosphère d'azote. A ces conditions, la surface spécifique du matériau atteint une valeur de 107 m<sup>2</sup>/g et son volume poreux total est de 0,213 cm<sup>3</sup>/g.

Dans une autre étude, TSAI et al. [7] ont étudié la régénération thermochimique de la terre décolorante usée par activation avec  $ZnCl_2$  suivi d'un traitement thermique à une température de 570 °C pendant 1h, sous atmosphère d'azote. Le matériau régénéré a été lavé avec différentes méthodes (lavage à l'acide et nettoyage ultrasonique) basées sur les avantages environnementaux et économiques. La surface spécifique du matériau obtenu a atteint des valeurs comprises entre 73 et 92  $m^2/g$ . La terre décolorante usée régénérée (TDUR) a été testée dans l'élimination des pesticides et des herbicides [9, 12], des colorants textiles ; acides [70] et basiques [3, 14] pour évaluer l'efficacité de la régénération thermochimique et des méthodes de lavage utilisées. Les résultats de ces études montrent que le matériau ainsi traité n'est pas un adsorbant efficace dans l'élimination des colorants acides.

Dans le but d'éliminer l'huile existante encore dans la terre décolorante usée, WENG et al. [4], ont lavé cinq fois ce déchet par la vapeur d'eau en utilisant une presse à café puis l'ont séché au four pendant une nuit et l'ont refroidi dans un dessiccateur à la température ambiante.

Récemment, les travaux de MANA et al. [10, 11] rapportent que le traitement d'une terre décolorante usée par imprégnation avec une solution d'hydroxyde de sodium (1M) suivi d'un traitement thermique à 100 °C pendant 1h a obtenu un adsorbant efficace dans l'élimination de certains colorants basiques (bleu de méthylène et safranine) [10] ainsi que le plomb [11]. Les résultats obtenus par la méthode BET, mettent en évidence une surface spécifique de 47,45  $m^2/g$ .

#### **I.2.7.2- Régénération de la terre décolorante usée par le chlorure d'ammonium**

La ville de Bejaia qui est par ailleurs une ville touristique, possède deux raffineries d'huiles (COGB-Labelle, Cevital) qui génèrent de grandes quantités de déchets polluants de terre décolorante et qui sont rejetées dans la décharge publique de Boulimat, sans leur faire subir aucun traitement. Le souci de lutter contre la pollution de l'environnement causée par ces matériaux, nous a incité à rejoindre les auteurs cités précédemment pour trouver une méthode de régénération convenable afin de proposer une solution à ce problème causé par ces déchets.

Par ce modeste travail, nous allons essayer de mettre en œuvre une méthode de traitement et de régénération de la TDU permettant de lui rendre son efficacité d'avant usage dans la décoloration de l'huile, en améliorant sa surface spécifique donc son efficacité, sans

générer de résidus polluants. A cet effet, nous avons pensé à une méthode basée sur la synthèse bibliographique citée ci-dessous.

La méthode de régénération envisagée dans ce travail, repose sur l'imprégnation de la terre décolorante usée par le chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) suivie d'un traitement thermique au four à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et d'un lavage à froid par une solution normale de  $\text{HCl}$ . Le mécanisme de cette activation repose sur une production de protons résultant de la décomposition du chlorure d'ammonium sous l'effet de la chaleur, en générant de l'acide chlorhydrique en faible quantité avec dégagement de l'ammoniac [71]. La décomposition de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , catalysée par la présence d'eau est totale aux environs de  $350^\circ\text{C}$  [72, 73]. Ce qui nous ramène à une activation en milieu acide. Une fois la terre décolorante usée est régénérée, ces capacités d'adsorption seront testées dans l'élimination d'un colorant textile basique, appelé rouge Asucryl GRL.

### **I.2.8- Application de la terre décolorante usée régénérée dans l'élimination des colorants textiles**

De nombreux travaux rapportés dans la littérature [3, 10, 14], ont montré que la terre décolorante usée régénérée est un adsorbant efficace des colorants textiles, notamment les colorants basiques. Cette élimination se fait par adsorption physique, suivant une cinétique de deuxième ordre.

#### **I.2.8.1-Définition des colorants textiles**

On désigne par le terme colorant textile toute substance colorée capable de teindre une fibre d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation ; auxochromes [74]. Le tableau I.2 représente les principaux groupes chromophores et auxochromes.

**Tableau I.2 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes [75]

<b>Groupes chromophores</b>	<b>Groupes auxochromes</b>
Azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	Amino ( $-\text{NH}_2$ )
Nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ )	Méthylamino ( $-\text{NHCH}_3$ )
Carbonyl ( $>\text{C}=\text{O}$ )	Diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
Vinyl ( $-\text{C}=\text{C}-$ )	Hydroxyl ( $-\text{OH}$ )
Nitro ( $-\text{NO}_2$ )	Alkoxy ( $-\text{OR}$ )
Sulphure ( $>\text{C}=\text{S}$ )	Groupes donneurs d'électrons

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [76].

### I.2.8.2-Nomenclature des colorants textiles

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisé pour la soie et le coton), a été obtenu par Perkin en 1856. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert naphthalène, etc.) [77].

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de chiffre et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple : B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = jaunâtre) [70, 77].

### I.2.8.3- Classification des colorants textiles

La classification la plus couramment rencontrée dans les industries textiles, est basée sur les domaines d'application aux différents substrats. Ainsi, le teinturier est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [77]. Selon cette classification, on distingue les classes suivantes:

- Colorants cationiques ou basiques ;
- Colorants anioniques regroupant les colorants acides, directs et réactifs ;
- Colorants non ioniques: colorants dispersifs.

Chaque type de colorant cité ci-dessus, est appliqué sur une fibre bien spécifique avec laquelle il présente une affinité (Tableau I.3).

**Tableau I.3 :** Affinité des colorants vis-à-vis les fibres [75].

Classe de colorant	Fibres utilisées
Acide	Laine, nylon
Basique	Acrylique
Direct	Cellulose
Dispersé	Synthétique
Réactif	Cellulose

Le colorant textile utilisé dans cette étude appartient à la famille des colorants basiques. Ce colorant est nommé, Rouge Asucryl GRL.

#### **I.2.8.4- Quelques travaux de la littérature relatifs à l'élimination des colorants textiles par la terre décolorante usée régénérée**

Après avoir régénérée la terre décolorante usée, TSAI et al. [3, 14, 70] ont appliqué ce matériau dans l'élimination des colorants textiles. Ils ont constaté à travers leur étude sur les colorants acides [67], que cet adsorbant n'est pas efficace pour ce type de colorant. Dans d'autres travaux [3, 14], ils ont testé ce matériau sur certains colorants basiques. Ils ont constaté que ce matériau donne de très bons résultats.

BOUKERROUI [78], a étudié l'élimination d'un colorant textile basique bleu Sandocryl BRLE à partir d'une solution aqueuse en utilisant une terre décolorante régénérée par traitement thermique. Les résultats obtenus montrent que les taux d'élimination de ce colorant sont proches de 100%. Pour une concentration initiale de 100 mg/l du colorant et un rapport solide /solution de 0,5%, la quantité maximale de colorant fixée par unité de masse (g) de matériau est estimée à 166,6 mg.

MANA et al. [10], ont étudié l'élimination de deux colorants basiques ; safranine et le bleu de méthylène sur trois matériaux ; la terre décolorante vierge (TDV), la terre décolorante usée (TDU) et la terre décolorante usée régénérée (TDUR). Les résultats de l'étude cinétique montrent que la TDU a retrouvé ses capacités d'adsorption après sa régénération. En effet, sa capacité d'adsorption maximale obtenue expérimentalement, est de l'ordre de 199 mg/g pour les deux colorants alors que sa capacité théorique calculée à partir du modèle cinétique de second ordre, est de 204 mg/g pour le bleu de méthylène et 198 pour safranine mg/g, ces valeurs sont très proches de celles de la TDV.

## **Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale et techniques d'analyses**

---

## MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

*Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre, bien sur, d'exposer les diverses techniques utilisées soit pour caractériser les matériaux adsorbants ou les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivirent pour une bonne quantification des résultats obtenus.*

### II.1- Matériels et Réactifs

#### II. 1.1- Matériels utilisés

- **Broyeur** : un broyeur planétaire à billes de marque FRITSCH a été utilisé avec une vitesse de rotation de 300 tr/mn.
- **Tamiseuse** : l'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions.
- **Four** : le traitement thermique de la terre décolorante usée est réalisé dans un four de marque NABERTHERM muni d'un système de contrôle de température. Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffé directement sous air ambiant.
- **pH-mètre** : le pH des solutions aqueuses de colorant est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude et contrôlé à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA pH211 muni d'une électrode combinée en verre.
- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision  $\pm 0,1\text{mg}$ .
- **Agitateur** : les mélanges hétérogènes sont soumis à une agitation mécanique avec un agitateur de marque BS (VELP SCIENTIFICA).

#### II.1.2- Réactifs

- **Produits chimiques** :
  - Acide chlorhydrique (HCl), pureté 36%, densité 1,18 (ORGANICS)
  - Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), pureté 100 % (LABOSI)
  - Méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), pureté 99,5%, densité 0,79 (GPR RECTAPUR)
  - Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), pureté 99,5% (CHEMINOVA)

- Soude (NaOH), pureté 99 % (MERCK).
- La terre décolorante vierge et usée notée respectivement TDV et TDU utilisées dans cette étude, nous ont été fournies par l'unité de raffinage des huiles alimentaires de Bejaia Labelle-COGB (Algérie). Les composants chimiques majeurs de la TDV et ses caractéristiques physico-chimiques essentielles, telles qu'elles sont mentionnées sur la fiche technique de l'entreprise, sont présentées dans les Tableaux II.1 et II.2, respectivement:

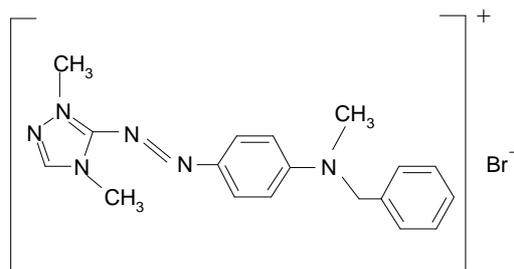
**Tableau II.1 :** Composition chimique des éléments essentiels de la terre décolorante vierge (TDV) (source de l'entreprise).

Composant de la TDV	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
%	61,96	9,81	3,51	1,59	2,92	0,05	0,01

**Tableau II.2 :** Caractéristiques physico-chimiques de la TDV utilisée (source de l'entreprise)

Propriétés	Valeur moyenne
Masse volumique apparente	410 – 490 g/l
Masse volumique réelle	610 – 730 g/l
Humidité	10 % max
pH	2,5 à 3 dans l'eau à 10 %
Acidité	0,3 % max de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Perte au feu à 1000 °C	7 % max
Taille des particules	< à 45 µm : 50,5 %
	45 – 75 µm : 36,3 %
	75 – 106 µm : 9,0 %
	106 – 150 µm : 3,2 %

- Le Rouge Asucryl GRL appartenant à la famille des colorants textiles basiques, nous a été fourni par l'Entreprise Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia). Les principales propriétés de ce colorant sont récapitulées dans le tableau II.3 et sa structure chimique est la suivante :



**Fig. II.1 :** Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL [74].

**Tableau II.3 :** Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl GRL [74].

Colorant	Nom commercial	Formule brute	Molécularité (g/mole)	$\lambda_{\max}$ (nm)	CI	CAS	Fournisseur
Rouge basique 46	Rouge Asucryl GRL	$C_{18}H_{21}N_6Br$	400,9	532	110825	12221-69-1	AZUTEX

CI : Color Index

CAS : Chemical Abstract Service

## II.2- Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants

Deux matériaux adsorbants sont utilisés dans le cadre de notre étude: la terre décolorante usée régénérée (TDUR) et la terre décolorante vierge (TDV). Le matériau de TDV est utilisé à titre comparatif vis à vis de celui régénéré sur lequel repose l'intérêt de ce travail. La caractérisation de ces deux matériaux est réalisée au moyen de méthodes physico-chimiques telle que : BET, ATG/DTG, IRTF, DRX et MEB.

### II.2.1-Préparation de la terre décolorante usée régénérée (TDUR)

La terre décolorante usée régénérée est obtenue après un traitement physico-chimique de la terre décolorante usée (TDU). Le matériau de TDU est d'abord imprégné par une solution de chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) puis traité thermiquement au four selon le protocole suivant :

Une masse de 400g environ de la terre décolorante usée (TDU) est imprégnée par une solution de chlorure d'ammonium (3N). La suspension de TDU-solution de  $NH_4Cl$  est maintenue sous agitation constante à la température ambiante pendant une nuit, puis centrifugée. Le culot de centrifugation, sans subir aucun lavage, est ensuite séché pendant

plusieurs heures dans une étuve réglée à 60°C. Le produit sec récupéré est broyé, réparti dans des creusets en porcelaine puis introduit dans un four en vue de sa carbonisation. D'après la littérature [66], la température optimale de la carbonisation est de 400°C. Le matériau imprégné subit un traitement thermique à 400 °C (sous l'air atmosphérique) comme décrit dans le protocole de la figure II.2 ci-dessous. La vitesse de chauffe des rampes est de 4 °C/min.

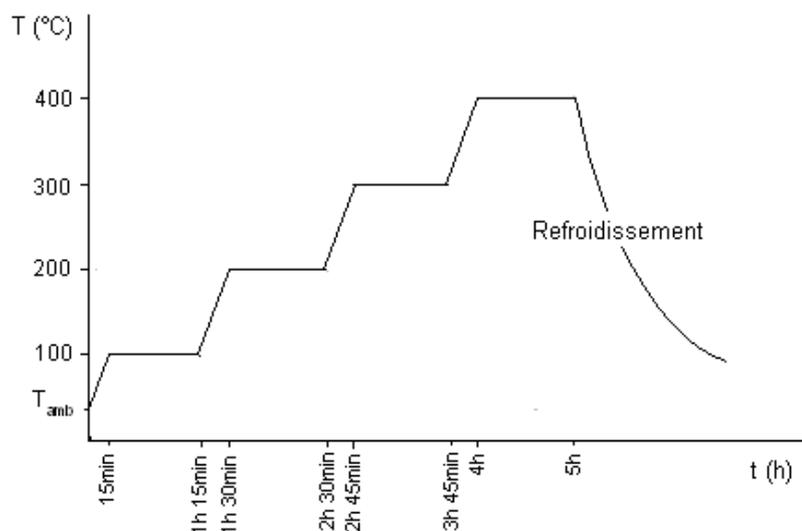


Fig. II.2 : Cycle de température de chauffage au four de la TDU.

Après le traitement thermique, le matériau obtenu est mis en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique (1N) à 10 % massique. La suspension est maintenue à froid sous agitation constante pendant 1 heure à la température ambiante. Les échantillons lessivés par la solution de HCl sont filtrés puis lavés abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les cendres et les traces de l'agent d'activation ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ou de HCl. Les lavages à l'eau distillée se succèdent jusqu'à test négatif à  $\text{AgNO}_3$ . Les solides sont introduits dans une étuve réglée à 80°C pendant une nuit. Les produits ainsi séchés sont ensuite broyés et tamisés à travers des tamis de 63  $\mu\text{m}$  de diamètre et enfin, conservés dans des flacons à l'abri de l'humidité.

### II.2.2- Techniques de caractérisation du matériau

Le traitement thermique du solide a certainement induit des modifications dans la structure du matériau. Pour cette raison, nous avons choisi quelques techniques, les plus importantes pouvant indiquer ces changements. Les techniques de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge à transformée de

Fourier (IRTF), la méthode BET pour la caractérisation texturale, les analyses thermiques, et finalement la microscopie électronique à balayage (MEB).

### **II.2.2.1- Diffraction des Rayons X (DRX)**

La Diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. En effet, cette méthode n'est applicable qu'à des milieux cristallins.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés de  $0^\circ$  à  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ .

### **II.2.2.2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [79].

Les spectres IRTF des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR 8400, sur une gamme de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage- mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon ne représente que 1 %.

### **II.2.2.3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié [80].

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Quanta 200. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive.

### **II.2.2.4- Caractérisation texturale**

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est-à-dire l'existence des pores ou espaces vides à l'intérieur du solide. Elle est définie par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille de ses pores et la

distribution poreuse [81]. La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante pour expliquer la capacité d'adsorption d'un matériau.

#### **II.2.2.4.1- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K**

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K. Pour réaliser ces isothermes, une technique volumétrique classique est employée. L'appareil utilisé est du type Quantachrome NovaWin2.

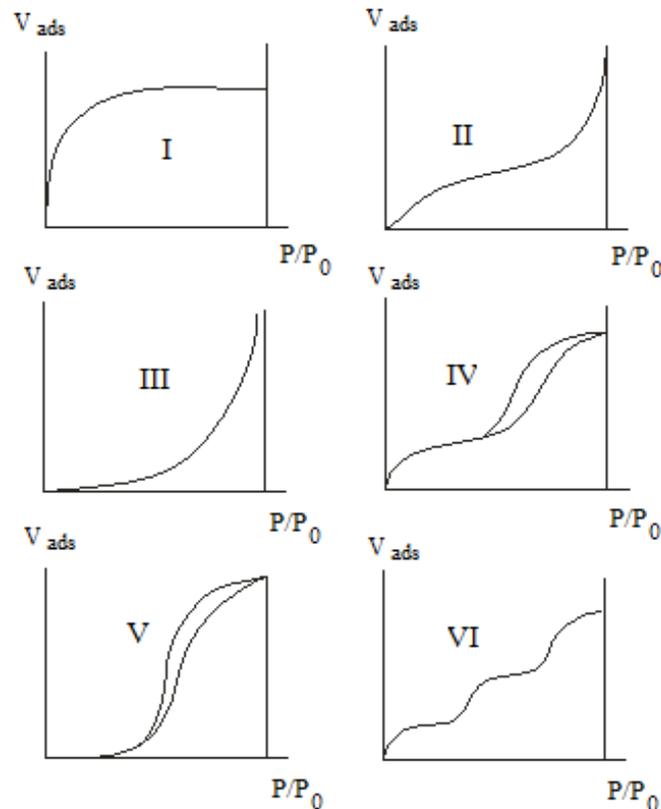
L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre. Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique (molécules d'eau, dioxyde de carbone, ...) [32]. Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée. Dans notre étude, le dégazage des deux matériaux (TDV, TDUR) est réalisé à une température de 180 °C pendant cinq heures. Cette opération doit être effectuée très soigneusement pour obtenir des résultats reproductibles.

L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante en équilibre [82]. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat est appelé isotherme d'adsorption [32]. Celle-ci est représentée graphiquement en reportant la quantité du gaz adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative (rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa vapeur saturante).

L'allure de ces isothermes nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Selon la classification établie par l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) [32, 83], il existe six types d'isothermes d'adsorption (figure II.3).

- L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche monomoléculaire sur un solide microporeux (le rayon des pores est inférieur à 25 Å).
- L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).
- L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire.
- Les isothermes d'adsorption du **type III** et **V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbat sont faibles.
- L'isotherme d'adsorption du **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer les adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.

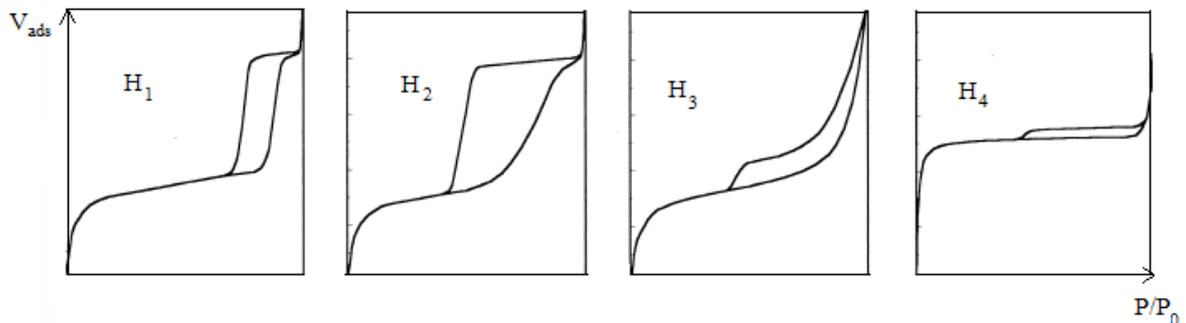


**Fig. II.3:** Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC [83].

Après avoir atteint la saturation ( $P/P_0 = 1$ ), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives ( $p/p_0$ ) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur  $p/p_0$  donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et parfois pour les isothermes II et III. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la figure II.4 [32] :

- La boucle d'hystérésis  $H_1$  présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.
- La boucle d'hystérésis  $H_2$  présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

- La boucle d'hystérésis **H<sub>3</sub>** est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- La boucle d'hystérésis **H<sub>4</sub>** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente. Elle est généralement rencontrée dans les isothermes de type I.



**Fig. II.4** : classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC [32]

L'absence d'hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores ou que les pores du solide sont tubulaires et fermés à une extrémité [81].

#### II.2.2.4.2- Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux

Cette étude a pour objet l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir : la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

##### a. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET aux résultats de l'isotherme d'adsorption. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante [84, 85]:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$V_{ads}$  : Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P;

$P_0$  : Pression de vapeur saturation à la température de l'essai en mm Hg;

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant, il est exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  d'adsorbant;

$C$  : Constante caractéristique du système gaz – solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption ( $E_1$ ) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat ( $E_L$ ) par la relation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R.T}\right) \quad (\text{II.2})$$

$R$  étant la constante des gaz parfait et  $T$  la température absolue.

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ; on porte sur un diagramme les valeurs du premier membre de la relation II.1 en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite dont la pente  $\alpha$  et l'ordonnée à l'origine  $\beta$  permettent de déterminer les valeurs de  $M_m$  et la constante  $C$  par les relations suivantes :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (\text{II.3})$$

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{II.4})$$

La valeur de  $V_m$  permet de calculer la surface spécifique du solide étudié. En effet comme  $V_m$  est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une monocouche, la surface spécifique  $S_{BET}$  du solide est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur,  $\sigma$ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans  $M_m$ .

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$V_M$  : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol)

Pour l'azote à 77°K, la valeur admise de  $\sigma$  est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  et par conséquent :

$$S_{BET} = 4,356 \cdot V_m \quad (\text{II.6})$$

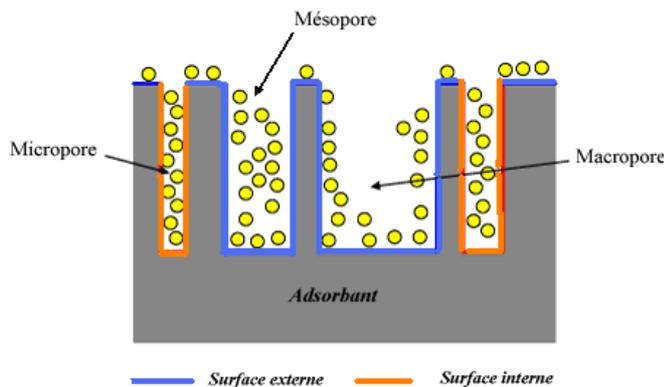
### b. Détermination du volume poreux total

La structure poreuse est en générale caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux.

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbat dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [86].

### c. Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes

La surface spécifique représente la surface totale d'un adsorbant, elle est constituée de la surface interne et de la surface externe. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant (Figure II.5). La surface interne est la surface microporeuse  $S_{mic}$  représentée par les parois des micropores et la surface externe comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse.



**Fig. II.5:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [83].

Dans le cas d'un adsorbant non poreux, macroporeux ou mésoporeux, la surface externe est celle qu'on peut atteindre par la méthode BET. Par contre, dans le cas d'un adsorbant contenant des micropores, il est intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique calculée par l'application de la loi BET ( $S_{BET}$ ) et la surface externe ( $S_{ext}$ ) sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire d'épaisseur  $t$  (thickness). La différence des deux valeurs d'aires spécifiques peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

$$S_{mic} = S_{BET} - S_{ext} \quad (\text{II.7})$$

L'évaluation de la surface externe ( $S_{ext}$ ) a été proposée par Lippens et De Boer [81], dans la méthode  $t$  qui consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée, à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié et sur le carbone qui est connu comme étant non poreux et pris comme référence.

Dans cette méthode, l'épaisseur  $t$  de la couche multimoléculaire adsorbée, pour chaque valeur de la pression relative d'équilibre, est calculée à partir du nombre de couches adsorbées  $N$  et de l'épaisseur  $e$  d'une couche monomoléculaire [32, 81]:

$$t = N.e \quad (\text{II.8})$$

Dans le cas de l'azote adsorbé par un solide non poreux à 77 K :

$$t \text{ (nm)} = 0,354 \cdot \frac{V_{ads}}{V_m} \quad (\text{II.9})$$

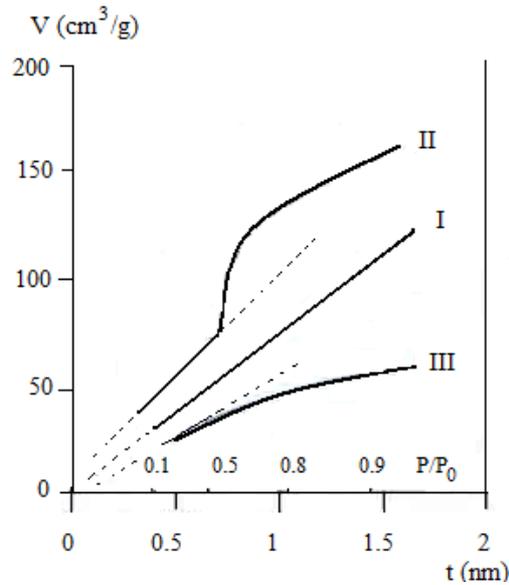
A partir de l'isotherme d'adsorption ( $V_{ads} = f(P/P_0)$ ) obtenue avec un adsorbant non poreux, on peut donc tracer la courbe donnant la variation de l'épaisseur  $t$  de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative.

De Boer constate que cette courbe, déduite des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K, est pratiquement la même pour un grand nombre d'oxydes non poreux et il en déduit que cette courbe  $t = f(P/P_0)$  est une courbe universelle. Les valeurs de  $t$  obtenues par De Boer sont reporté dans le tableau II.4 [32, 87].

**Tableau II.4** : Valeurs de l'épaisseur de la couche multimoléculaire donnée par De Boer [32]

P/P <sub>0</sub>	t (nm)						
0,08	0,351	0,32	0,514	0,56	0,699	0,80	1,057
0,10	0,368	0,34	0,527	0,58	0,717	0,82	1,117
0,12	0,383	0,36	0,541	0,60	0,736	0,84	1,189
0,14	0,397	0,38	0,556	0,62	0,756	0,86	1,275
0,16	0,410	0,40	0,571	0,64	0,777	0,88	1,382
0,18	0,423	0,42	0,586	0,66	0,802	0,90	1,494
0,20	0,436	0,44	0,602	0,68	0,828	0,92	1,60
0,22	0,449	0,46	0,618	0,70	0,857	0,94	1,75
0,24	0,462	0,48	0,634	0,72	0,891	0,96	1,98
0,26	0,475	0,50	0,650	0,74	0,927	0,98	2,29
0,28	0,488	0,52	0,666	0,76	0,965		
0,30	0,501	0,54	0,682	0,78	1,007		

De Boer propose alors de retracer les isothermes d'adsorption obtenues avec des adsorbants inconnus, dans les coordonnées  $V_{ads} = f(t)$ . La courbe ainsi obtenue, appelée courbe transformée  $t$ , peut prendre les trois formes représentées sur la figure II.6 [32].



**Fig. II.6** : Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides [87].

Dans le premier cas (forme I), la courbe transformée t est une droite passant par l'origine dans tout le domaine des pressions relatives. Cette courbe est caractéristique d'un adsorbant non poreux.

Lorsque l'adsorbant est mésoporeux (forme II), la courbe transformée t est une droite tant qu'il n'y a pas eu de condensation capillaire; à partir d'une certaine valeur de la pression relative, la quantité adsorbée est plus importante que celle qui serait nécessaire pour former une couche d'épaisseur t.

Lorsque l'adsorbant est microporeux (forme III), la courbe transformée t n'est plus une droite tant que les micropores se remplissent ; lorsque les micropores sont saturés, il n'y a plus d'adsorption et la courbe transformée devient une droite horizontale.

Plusieurs auteurs ont proposé des équations permettant de représenter analytiquement la variation de l'épaisseur statistique t en fonction de la pression relative ; citons notamment :

Formule de Harkins-Jura :

$$t(\text{nm}) = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{0,5} \quad (\text{II.10})$$

Formule de Halsey :

$$t = 3,54 \left[ \frac{-5}{\ln \frac{P}{P_0}} \right]^{1/3} \quad (\text{II.11})$$

L'exploitation de la courbe transformée  $t$  ( $t$ -plot), nous permet de déterminer d'une part, la surface externe et d'autre part, la surface microporeuse et le volume des ultramicropores. Dans le cas de l'azote adsorbé à 77 K, la surface externe se calcule à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe, dans le domaine  $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$ , par la relation suivante [81]:

$$S_{\text{ext}} = 15,47 \cdot a \quad (\text{II.12})$$

Où

$a$  : Pente de la partie linéaire de la courbe transformée  $t$ , dans le domaine  $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$  ( $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$ )

La surface microporeuse est obtenue par différence entre la surface totale (BET) et la surface externe. Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine [32].

#### d. Détermination du volume microporeux [81, 88]

Le volume microporeux peut être déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich donnée par la formule suivante :

$$\log V_p = \log V_{\text{mic}} - D \cdot \left( \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (\text{II.13})$$

Où :

$V_p$  : Volume poreux total pour  $P/P_0$  donné ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ; il est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{\text{ads}} \cdot M}{V_M \cdot \rho} \quad (\text{II.14})$$

Où :

$V_{\text{ads}}$  : Volume du gaz adsorbé pour  $P/P_0$  donné

$M$  : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol)

$V_M$  : Volume molaire (22414  $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$\rho$  : Masse volumique de l'azote (0,808  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$V_{\text{mic}}$  : Volume microporeux en  $\text{cm}^3/\text{g}$  (ramené aux conditions normales).

D : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié : il est donné par l'équation suivante :

$$D = 2,303.K.\left(\frac{RT}{\delta}\right)^2 \quad \text{(II.15)}$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température;

K : Constante caractérisant la dimension des pores du solide ;

$\delta$  : Coefficient d'affinité de la vapeur. Il est égal à 0,33 pour l'azote à 77K.

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant  $\log V_{ads}$  en fonction de  $(\log (P_0/P))^2$  dans le domaine de pressions relatives [0,04 – 0,6] nous permet d'accéder au volume microporeux.

### e. Détermination de la distribution poreuse

Pour une description complète de la texture du solide, il est souvent intéressant de connaître la manière dont le volume poreux et la surface spécifique se répartissent entre les pores des différents rayons.

Le procédé de détermination que nous avons utilisé est celui de **Barret, Joyner et Halenda**, appelé communément la méthode BJH. Cette méthode suppose que la forme des pores présents dans le solide est cylindrique.

Les courbes de répartition de la surface spécifique et du volume poreux en fonction du rayon des pores sont obtenues à partir de la branche de désorption (l'isotherme de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre l'azote restant à l'état gazeux et l'azote condensé par capillarité), en portant sur un diagramme les valeurs de  $S_k$  ou de  $V_k$  en fonction du rayon des pores où  $S_k$  est la surface développée par les pores d'un diamètre donné et  $V_k$  le volume développé par ces pores.

La sommation sur toutes les valeurs de k des surfaces partielles  $S_k$  fournit la surface spécifique totale du solide examiné que l'on appelle surface spécifique cumulée notée  $S_{cum}$ . On obtient de même une valeur cumulée du volume poreux noté  $V_{cum}$ .

Une étude comparative entre la surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ) et la surface cumulée obtenue par la méthode BJH ( $S_{cum}$ ) peut nous fournir certaines indications supplémentaires sur la forme des pores présents dans le matériau [81, 32]:

- Si  $S_{cum} > S_{BET}$ , les pores peuvent être cylindriques fermés à une extrémité, ou être ouverts aux deux extrémités et posséder des parties de section importante séparées par des étranglements ; ils peuvent également être en forme de bouteille.
- Si  $S_{cum} < S_{BET}$ , les pores contiennent de nombreuses cavités sphéroïdales. De plus, différence importante peut être due à la présence de micropores dans le solide.
- Si  $S_{cum} \approx S_{BET}$ , les pores sont de formes tubulaires ouverts aux deux extrémités.

### II.2.2.5- Méthodes thermiques

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.

Les différentes techniques thermiques utilisées dans cette étude sont la thermogravimétrie (ATG) et sa dérivée (DTG). La thermogravimétrie est une étude quantitative qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un matériau en fonction de la température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse nous renseigne sur les transformations éventuelles subies par le matériau; par exemple une perte de masse (décomposition, transformation de phase) ou un gain de masse (fixation de gaz ou oxydation). La dérivée de la thermogravimétrie (DTG) consiste à suivre la vitesse de dégradation des échantillons en fonction de la température (les courbes de DTG sont données par la dérivée de la masse par rapport au temps ou de la température en fonction de la température).

Les mesures ont été réalisées, sous atmosphère d'azote, dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 400°C avec une montée de 20 °C.mn<sup>-1</sup>, à l'aide d'un appareil de marque SETARAM TG-DTA92. Un échantillon d'environ 18 mg de la terre décolorante usée imprégnée par NH<sub>4</sub>Cl est introduit dans un creuset en platine et suspendu à une microbalance de précision, sous un courant continu d'azote (150 ml/min). L'appareil est piloté par un micro ordinateur permettant de contrôler les paramètres de chauffage et de suivre les résultats obtenus.

## II.3- Application de la terre décolorante usée régénérée (TDUR) dans l'adsorption des colorants textiles

Après avoir régénéré la terre décolorante usée et caractérisé le matériau obtenu, nous avons abordé l'étude du comportement extractif et capacitif de ce nouveau adsorbant vis-à-vis d'un colorant basique de l'industrie textile (rouge Asucryl GRL), en se référant à celui de la terre décolorante vierge (TDV).

### II.3.1- Paramètres étudiés

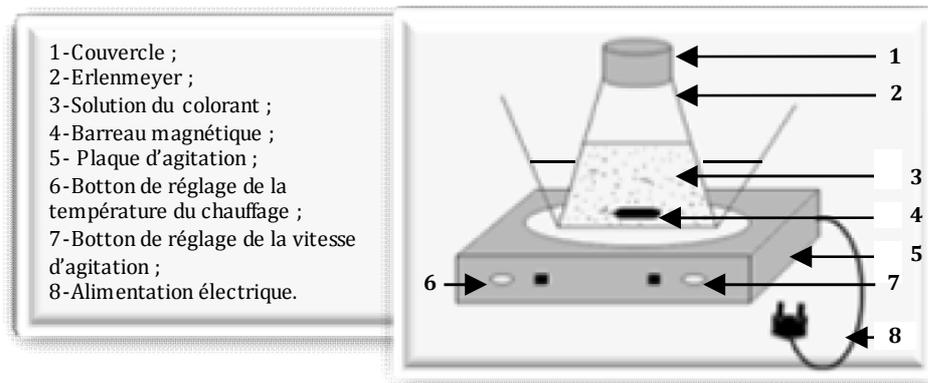
L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant sur les deux adsorbants a été présenté. Les paramètres étudiés sont :

- La concentration initiale du colorant et le temps de contact ;
- La température de travail ;
- La vitesse d'agitation de la suspension ;
- Le pH de la solution.

### II.3.2- Protocole expérimental

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité, figure II.7, en mettant en contact une masse de 0,1g de l'adsorbant (TDV ou TDUR) avec 100 ml d'une solution de colorant de concentration  $C_i$  (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température et de pH désirées. Ce mélange hétérogène est soumis à une agitation mécanique à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition des colorants.

Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés et la concentration résiduelle de l'échantillon est mesurée. Les résultats sont obtenus, sur un spectrophotomètre UV-Visible, après établissement d'une courbe d'étalonnage.



**Fig. II.7 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.

### II.3.3- Méthode de dosage

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible à doubles faisceaux de marque OPTIZEN 3220 UV piloté par un ordinateur à lecture directe des densités optiques.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  correspondant au maximum d'absorption du colorant. Le  $\lambda_{\max}$  est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant.

Les résultats de concentration résiduelle du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse.

### II.3.4- Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère du colorant textile de concentration 5g/l, nous avons préparé une série de solutions de concentrations déterminées par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert.

### II.3.5- Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ )

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t,  $q_t$  (mg/g), est exprimée par:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II.16})$$

$C_i$  : Concentration initiale du colorant (mg/l);

$C_t$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t (mg/l);

m : Masse de solide (g);

V : Volume de la solution (ml).

### II.3.6- Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim)

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\% \text{ élim} = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.17})$$

Où :

$C_e$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

## II.4- Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. L'adsorption d'un soluté sur un solide en solution aqueuse est un phénomène dont les cinétiques sont souvent complexes. En effet, la vitesse d'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres, liés à l'état du solide ainsi qu'aux conditions opératoires dans lesquelles se déroule le processus. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch permet d'identifier l'étape ou les étapes limitantes, ensuite de choisir un modèle approprié à la description de la cinétique.

La littérature fournit plusieurs modèles cinétiques qui permettent de déterminer l'étape ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle du premier ordre, le modèle du second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire [89, 90].

### II.4.1- Modèle cinétique du pseudo premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [90, 91] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.18})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du premier ordre en  $\text{min}^{-1}$  ;

t : Temps de contact en min ;

$q_e$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g ;

$q_t$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t en mg/g.

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t.

### II.4.2- Modèle cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également, suivre un modèle cinétique du second ordre exprimé par la formule suivante [90, 92] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.20})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps de contact adsorbant-adsorbé et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{II.21})$$

L'équation (II.21) peut être réarrangée pour donner la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$k_2$  : Constante de vitesse du second ordre en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $t/q_e$  en fonction de  $t$  conduit à une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2 \cdot q_e$ , permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$ .

#### II.4.3- Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (transfert externe) est rapide comparée à la diffusion inter-particulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle intra-particulaire de Weber et Morris qui s'exprime comme suit [14]:

$$q_t = k_D \cdot t^{1/2} + C' \quad (\text{II.23})$$

Avec :

$k_D$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ .

$C'$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  permet de calculer la constante de vitesse  $k_D$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

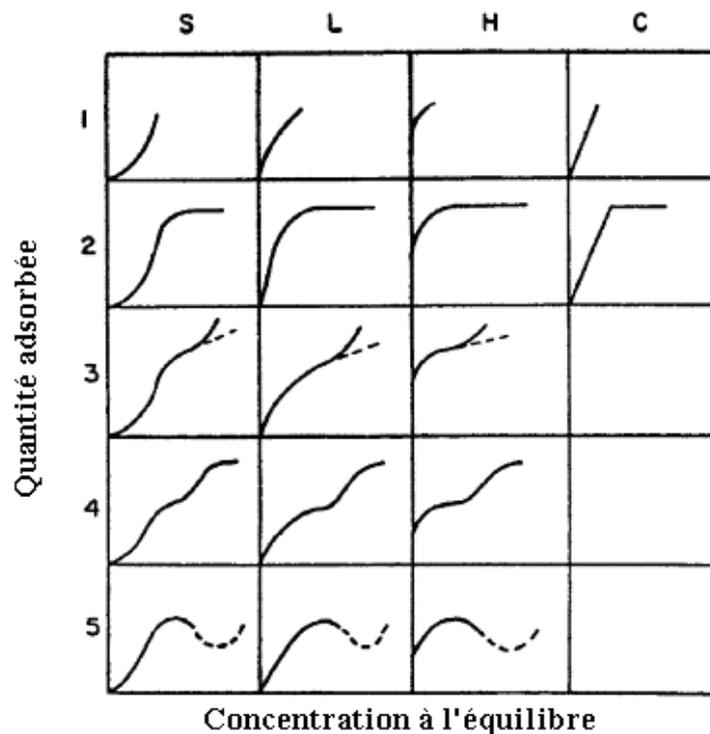
Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intraparticulaire [90].

## II.5- Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbat et les conditions opératoires. L'isotherme d'adsorption est la courbe caractéristique de la quantité de soluté par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non...Cependant, de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [20, 83].

### II.5.1- Types d'isothermes d'adsorption

La Figure II.8 montre les différents types d'isothermes d'adsorption que distingue la classification de Giles et al [94] dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.



**Fig. II.8 :** Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide [94]

La classe S est généralement obtenue lorsque les molécules du soluté ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption des molécules de solvant est appréciable et il y a rivalité entre les molécules du soluté et du solvant. Les isothermes de

type S indiquent une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

La classe **L** dite de « Langmuir » est la plus fréquente. La présence d'un palier indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Ce type de courbes se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt horizontalement.

La classe **H** est obtenue avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des ordonnées relatif aux quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté.

La classe **C** est caractéristique de l'adsorption de molécules de soluté ayant une grande affinité pour un solide. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption, avec toujours le même partage.

## II.5.2- Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Parmi ces modèles, on distingue : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR).

### II.5.2.1- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [20]:

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation II.24.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.24})$$

Où :

$q_{\max}$  : La capacité maximale d'adsorption en mg/g ;

$K_L$  : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.

La linéarisation de l'équation II.24 nous donnera une droite de pente  $1/K_L q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_{\max}$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (\text{II.25})$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $R_L$ ) et qui est donné par la relation suivante [93, 95]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (\text{II.26})$$

Où :

$C_i$  : la concentration initiale du colorant en mg/l.

La valeur du facteur de séparation ( $R_L$ ) donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le Tableau II.5.

**Tableau II.5:** Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [95, 96].

Valeur de $R_L$	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

### II.5.2.2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation II.27.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.27})$$

Où :

$K_F$  et  $1/n$  sont des constantes expérimentales obtenus graphiquement en traçant  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ .

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F \quad (\text{II.28})$$

Les constantes  $K_F$  et  $1/n$  sont déterminées pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température tel que,  $K_F$  caractérise le pouvoir adsorbant du support et  $1/n$  l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

### II.5.2.3- Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentielle comme dans le cas du système conduisant à l'équation de Freundlich. Elle est surtout observée pour des taux de recouvrement compris entre 0,4 et 0,8. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [97, 98]. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A.C_e) \quad (\text{II.29})$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue ;

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

A : Constante de l'isotherme de Temkin (l/g).

La linéarisation de l'équation II.29, donne :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{II.30})$$

Avec :

$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{II.31})$$

Dans le cas d'un système obéissant au modèle de Temkin, la représentation de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  conduit à une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine  $B \ln A$ , permettant d'accéder aux constantes A et B.

### II.5.2.4- Modèle de Dubinin- Radushkevich (DR)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich a été également appliqué aux résultats expérimentaux pour déterminer le type d'adsorption ; physique ou chimique. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est représentée par l'équation suivante [98, 99]:

$$q_e = q_s \exp(-B.\varepsilon^2) \quad (\text{II.32})$$

Où :

$q_s$  : Constante de Dubinin –Radushkevich (mg/g).

$B$  : Constante reliée à la chaleur d'adsorption (mol/kJ)

$\varepsilon$ : Potentiel de Polanyi (J/mol), qui est décrit comme :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{II.33})$$

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption,  $E$  (kJ/mol), peut être calculée à partir du  $B$  comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (\text{II.34})$$

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption fournit des informations sur le type d'adsorption. Elle est de 1 à 8 kJ/mol pour l'adsorption physique et de 8 à 16 kJ/mol pour l'adsorption chimique [99].

La linéarisation de l'équation II.32 donne:

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2 \quad (\text{II.35})$$

Dans le cas d'un système obéissant au modèle de Dubinin-Radushkevich, la représentation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  conduit à une droite de pente ( $-B$ ) et d'ordonnée à l'origine  $\ln q_s$ , permettant d'accéder aux valeurs de  $q_s$  et  $B$  (permettant de déduire  $E$ ).

## II.6- Etude thermodynamique

Cette étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide ( $\Delta S$ ), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ) et elles permettent de préciser la spontanéité du processus ( $\Delta G$ ).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par la relation suivante [100]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II.36})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{II.37})$$

Donc

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{II.38})$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constante est défini comme suit en fonction des variations d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{II.39})$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$  :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (\text{II.40})$$

Sachant qu'à l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_d \quad (\text{II.41})$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la formule suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (\text{II.42})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II.43})$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff

La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard ( $\Delta S^0$ ) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté - groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard ( $\Delta H^0$ ) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [101]. La valeur de  $\Delta G^0$  nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

## **Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions**

---

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

*L'objectif de la première partie de ce chapitre consiste à la caractérisation des deux adsorbants utilisés à savoir la terre décolorante vierge (TDV) et la terre décolorante usée régénérée (TDUR), par différentes techniques.*

*La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du colorant textile rouge Asucryl sur ces deux adsorbants, ainsi que la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption.*

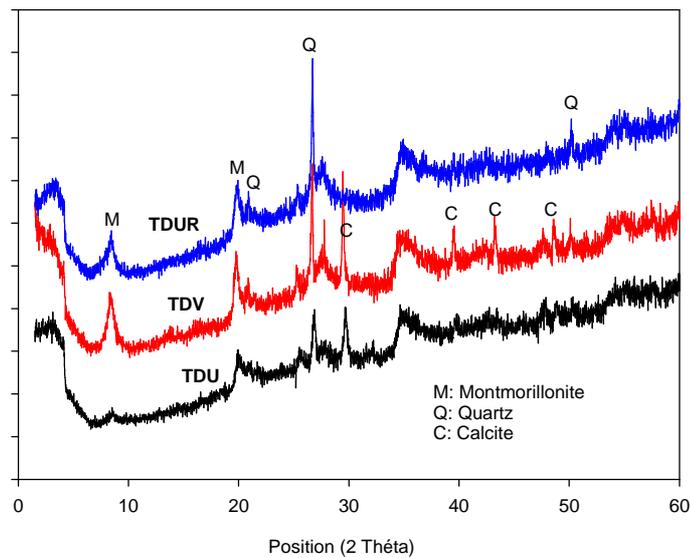
### **III.1- Caractérisation physico-chimique des deux adsorbants utilisés**

Les deux matériaux (TDV et TDUR) sont caractérisés afin d'identifier leurs propriétés physico-chimiques. Cette identification nécessite l'utilisation de plusieurs techniques à savoir : DRX, la spectrométrie IRTF, MEB, BET et les méthodes thermiques (ATG, DTG).

#### **III.1.1- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques qui constituent les poudres minérales étudiées. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes illustrés dans la figure III.1.

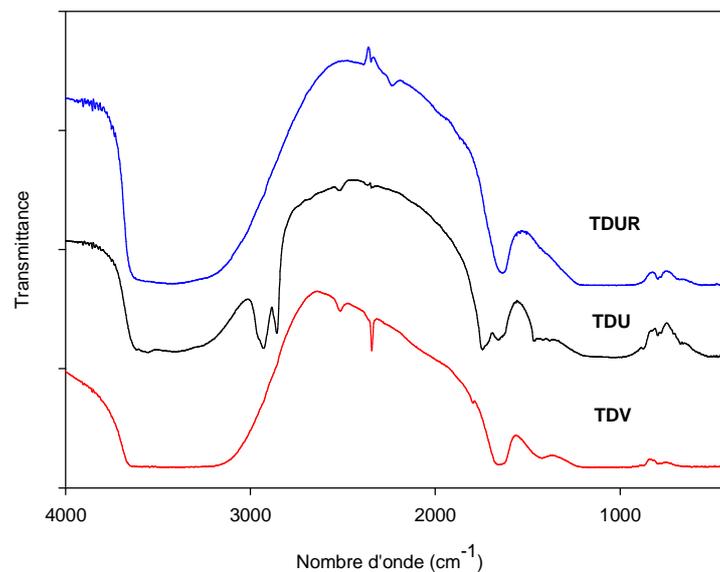
L'analyse des diffractogrammes relatifs aux matériaux TDV, TDU et TDUR (figure III.1) montre que les trois spectres ne révèlent pas de modifications notables dans la structure de ces matériaux. De cette observation, nous déduisons que le traitement thermique de la terre décolorante usée imprégnée dans le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  n'a pas affecté la structure principale de la bentonite. Toutefois, ce matériau est un mélange de montmorillonite (M) et d'impuretés ; de quartz (Q) et de calcite (C). Les pics caractéristiques de la montmorillonite sont principalement observés sur les diffractogrammes à  $8,50^\circ$  et à  $19,94^\circ$ . Malgré la disparition de la calcite dans le matériau TDUR, la fraction argileuse de nos matériaux est largement dominée par une grande proportion de montmorillonite. Ceci corrobore les résultats des travaux publiés sur la TDV et la TDUR [10, 11, 102].



**Fig. III.1 :** Spectres DRX de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée(TDUR)

### III.1.2- Analyse par spectroscopie IRTF

Afin d'étudier les fonctions chimiques présentes dans l'adsorbant préparé, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier où nous avons fait une comparaison entre les spectres de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée (TDUR).



**Fig. III.2 :** Spectres IRTF de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée (TDUR).

La comparaison des trois spectres IRTF représentés dans la figure III.2 montre l'apparition de trois nouvelles bandes dans le spectre de la TDU et qui n'apparaissent pas dans le spectre de TDV et TDUR. Ces bandes sont caractéristiques de l'huile résiduelle ; deux bandes à  $2926$  et  $2857\text{ cm}^{-1}$ , correspondantes aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des chaînes carbonées saturées de l'huile et des acides gras libres [10, 11] et une bande à  $1744\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations d'élongation du carbonyle d'ester de l'huile résiduelle [10, 11, 8].

A part ces trois bandes caractéristiques de l'huile résiduelle présente dans le spectre de la TDU, les trois spectres sont semblables.

A la lumière de ces résultats, on déduit que l'imprégnation par la solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suivi du traitement thermique ne semble pas modifier la structure de la terre décolorante. En outre, le traitement thermique a provoqué la disparition des composés organique dans la terre décolorante usée. Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX.

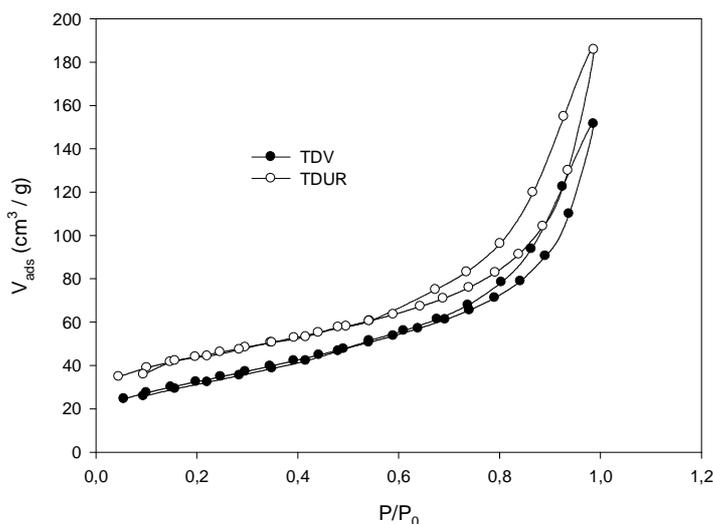
### **III.1.3- Caractérisation texturale**

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à sa température de liquéfaction ( $77\text{ K}$ ). Rappelons que la texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et la taille de ces pores ainsi que la distribution poreuse.

#### **III.1.3.1- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à $77\text{ K}$**

L'allure des isothermes d'adsorption est une, parmi les indicateurs des formes et des caractéristiques texturales des matériaux solides. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont tracées, pour les deux adsorbants (TDV et TDUR), en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure III.3 ci-dessous :



**Fig. III.3 :** Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par la TDV et la TDUR

Les isothermes d'adsorption de gaz azote, obtenues sur les deux matériaux s'apparentent au type IV de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å [32]. De plus, les courbes présentent une hystérésis lors de la désorption. Nous avons identifié la ressemblance de cette hystérésis avec le type H<sub>3</sub> selon la classification de l'IUPAC. En effet, la boucle d'hystérésis de type H<sub>3</sub> peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente [32, 102]. De tels pores se rencontrent chez le solide composé principalement d'agrégats de particules plates ou de couches qui est typique à la structure de matériau argileux.

On observe une augmentation du volume de gaz adsorbé dans le matériau TDUR. Par conséquent, sa surface spécifique serait augmentée.

### III.1.3.2- Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux

Cette étude a pour but l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir; la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

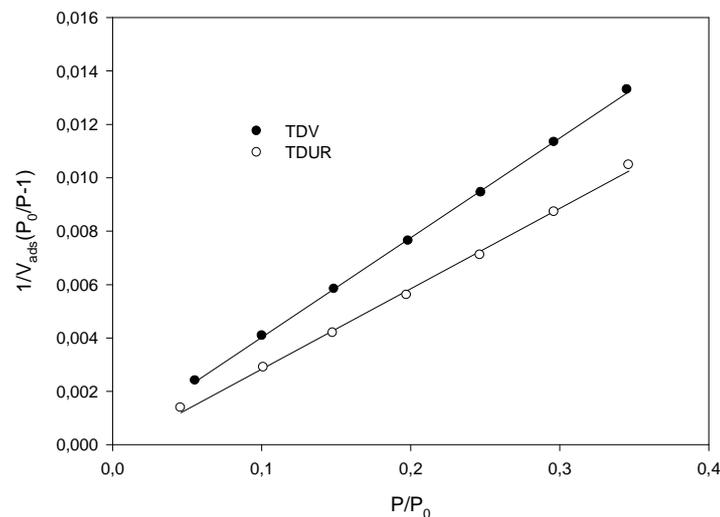
#### III.1.3.2.1- Détermination de la surface spécifique

Malgré les nombreuses réserves formulées par les spécialistes à l'encontre de la théorie de BET [32], son utilisation demeure encore actuellement à la base de tous les calculs d'aires spécifiques effectués à partir des données expérimentales d'adsorption. En effet,

l'équation transformée BET est utilisée comme une équation de référence pour le calcul de la constante C et la quantité de matière (masse, volume ou nombre de mole) nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote obtenus sont exploités pour le calcul des surfaces spécifiques en appliquant la théorie de BET. Pour obtenir la surface spécifique de ces adsorbants, il faut d'abord trouver le domaine de pressions relatives dans lequel l'équation transformée BET est applicable [32, 84].

Dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ , la représentation des données expérimentales dans le diagramme  $(P/P_0, 1/V_{\text{ads}} (P_0/P-1))$  est une droite (Figure III.4) pour les deux matériaux. L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites nous permet d'accéder à la constante C et à  $V_m$ , afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon en appliquant l'équation II.1. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.



**Fig. III.4 :** Transformée de BET de la TDUR et de la TDV

**Tableau III.1:** Données du modèle BET

Système	Pente	Ordonnée à l'origine	C	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g d'adsorbant)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
TDV	0,0374	0,0003	125,667	26,525	115,543
TDUR	0,0301	- 0,0002	-150,5	33,445	145,686

Selon la littérature, il est fondamental de vérifier par les tests ci-dessous (a, b et c), que les valeurs de C et de  $V_m$  calculées à partir de la loi BET sont cohérentes [32].

### Test a : test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

La valeur de  $V_m$  calculée à partir de l'équation BET doit être comprise entre les valeurs expérimentales du volume adsorbé dans le domaine de pression choisis pour appliquer la loi BET.

- **Pour la TDV :**

Ici on a bien :

$$24,56 < 26,525 < 39,67$$

Tel que :

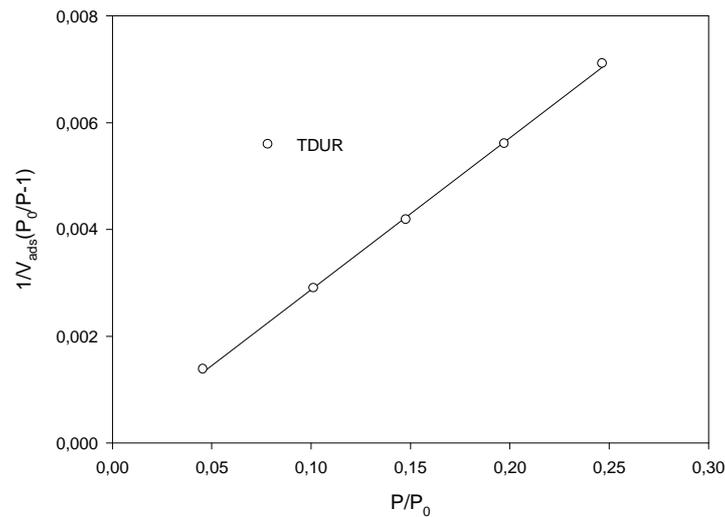
24,56 cm<sup>3</sup>/g représente la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative 0,056 et la valeur 39,67 cm<sup>3</sup>/g celle correspondant à la pression relative 0,35.

La valeur de  $V_m$  est comprise entre les valeurs expérimentales choisis pour appliquer la loi BET, d'où le premier test (test a) est vérifié.

- **Pour la TDUR**

La valeur de  $V_m = 33,445$  cm<sup>3</sup>/g obtenue est inférieure à toutes les valeurs expérimentales choisis pour appliquer la loi BET. Donc la valeur de  $V_m$  calculée n'est pas cohérente. De plus, l'obtention d'une valeur négative de C indique un certain degré de caractère microporeux de l'échantillon [103, 32]. En effet, l'adsorption dans les micropores n'est pas régie par l'équation de BET vue la taille des molécules d'azotes. Pour solutionner ces incohérences, la littérature [32] nous suggère de restreindre le domaine des pressions relatives. Cependant, la valeur de l'aire spécifique BET, que l'on peut obtenir dans ce cas par application de la loi BET est appelée aire spécifique BET équivalente, pour signifier que cette valeur a été calculée en admettant qu'une couche monomoléculaire se forme dans les micropores de la même façon que sur une surface plane [32].

Pour lever cette équivoque (valeur de C positive), on doit appliquer la loi BET sur le domaine restreint des pressions relatives  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,25$ . La droite BET du matériau est tracée dans la Figure III.5. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2 ci-dessous.



**Fig. III.5 :** Transformée de BET de la TDUR

**Tableau III.2:** Données du modèle BET pour le matériau TDUR

Pente	Ordonnée à l'origine	C	$V_m$ (g/g d'adsorbant)	$S_{BET}$ éq (m <sup>2</sup> /g)
0,0284	$3.10^{-5}$	947,67	35,174	153,218

Dans ce cas la valeur de  $V_m$  est comprise entre les valeurs expérimentales choisies pour appliquer la loi BET.

$$34,83 < 35,174 < 46,11$$

Avec :

34,83 cm<sup>3</sup>/g représente la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative 0,05 et la valeur 46,11 cm<sup>3</sup>/g celle correspondant à la pression relative 0,25.

### Test b : test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

On utilise l'équation BET pour calculer, à partir de la valeur de C, la valeur de la pression relative ( $P/P_0$ ) à laquelle la couche monomoléculaire doit théoriquement se former en utilisant la relation suivante:

$$\left( \frac{P}{P_0} \right)_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C} + 1}$$

La valeur ainsi calculée doit coïncider avec l'abscisse du point lue directement sur l'isotherme d'adsorption et pour lequel  $V_{ads} = V_m$ .

- **Pour la TDV**

$$\frac{1}{\sqrt{C} + 1} = \frac{1}{\sqrt{133,834} + 1}$$

$$\frac{1}{\sqrt{C} + 1} = 0,079$$

Cette valeur est bien une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour lequel  $V_{\text{ads}} = V_m = 26,525 \text{ cm}^3/\text{g}$  :

$$\left( \frac{P}{P_0} \right)_{V_m} = 0,08$$

- **Pour la TDUR**

$$\frac{1}{\sqrt{C} + 1} = \frac{1}{\sqrt{977} + 1}$$

$$\frac{1}{\sqrt{C} + 1} = 0,031$$

Cette valeur est aussi une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour  $V_{\text{ads}} = V_m = 35,174 \text{ cm}^3/\text{g}$  :

$$\left( \frac{P}{P_0} \right)_{V_m} = 0,035$$

### Test c : test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

Il est intéressant de noter que, dans le domaine où l'équation transformée BET s'applique, le terme  $V_{\text{ads}} (1-P/P_0)$  augmente en même temps que  $P/P_0$ . Ce n'est plus le cas pour les autres points expérimentaux, hors de ce domaine, pour lequel ce terme décroît malgré l'augmentation de  $P/P_0$ . Cette observation peut être utilisée pour limiter automatiquement le nombre de points expérimentaux utilisés pour l'application de la loi BET.

- **Pour la TDV**

Dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ , le terme  $V_{\text{ads}} (1-P/P_0)$  augmente en même temps que  $P/P_0$ , mais dès qu'on dépasse la valeur 0,35 on a diminution de ce dernier. Donc la loi BET est applicable à l'intérieur de ce domaine pour le matériau TDV.

- **Pour la TDUR**

Pour ce matériau, on a appliqué la loi BET dans le domaine restreint  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,25$ . Après vérification des valeurs du terme  $V_{\text{ads}} (1-P/P_0)$ , on trouve que sa valeur décroît à

partir de  $P/P_0 = 0,3$  malgré l'augmentation de  $P/P_0$ . De là, on conclut qu'on a bien choisi le domaine restreint de pression pour appliquer la loi BET.

A partir de ces résultats, on conclut que la surface spécifique du matériau régénérée a augmenté comparativement à celle de la terre vierge.

### III.1.3.2.2- Détermination du volume poreux total

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposés liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide [32]. Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ( $P/P_0 = 1$ ), il est habituellement exprimé en  $\text{cm}^3$  de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue (valeur donnée en conditions STP) par le coefficient de conversion qui est égal à 0,001547 [102].

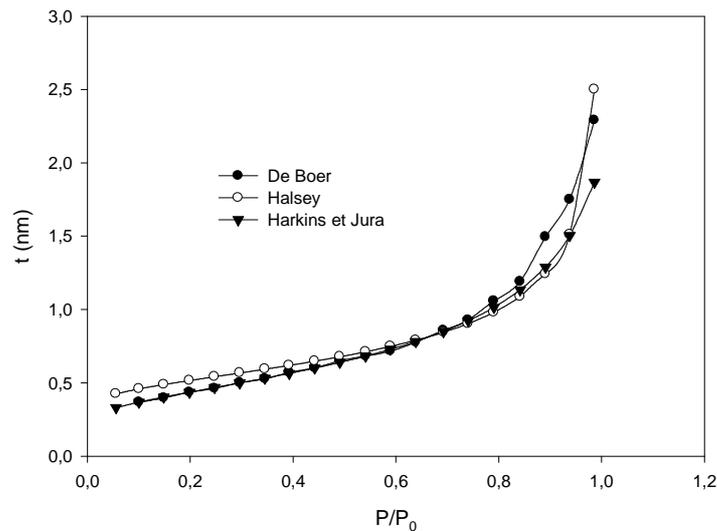
A partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K, figure III.3, on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation (à  $P/P_0 = 0,98$ ) est égal à  $0,234 \text{ cm}^3/\text{g}$  d'adsorbant pour TDV et à  $0,287 \text{ cm}^3/\text{g}$  d'adsorbant pour TDUR.

Ces résultats mettent en évidence une augmentation du volume des pores induit par le traitement de régénération.

### III.1.3.2.3- Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes

Afin de mettre en évidence la microporosité, la littérature fait appel à la méthode du diagramme-t (t-plot) qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées en fonction de la pression relative. L'estimation de cette épaisseur t est tirée soit de l'équation de Halsey, soit de l'équation de Harkins-Jura ou bien tirée directement à partir du tableau II.4 (page 30) de De Boer [32, 81].

A titre comparatif, nous avons tracé sur la figure III.6 la variation de l'épaisseur de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative d'équilibre, obtenue à partir des équations II.10 et II.11 (pages 31, 32) et des valeurs expérimentales données par De Boer (tableau II.4).



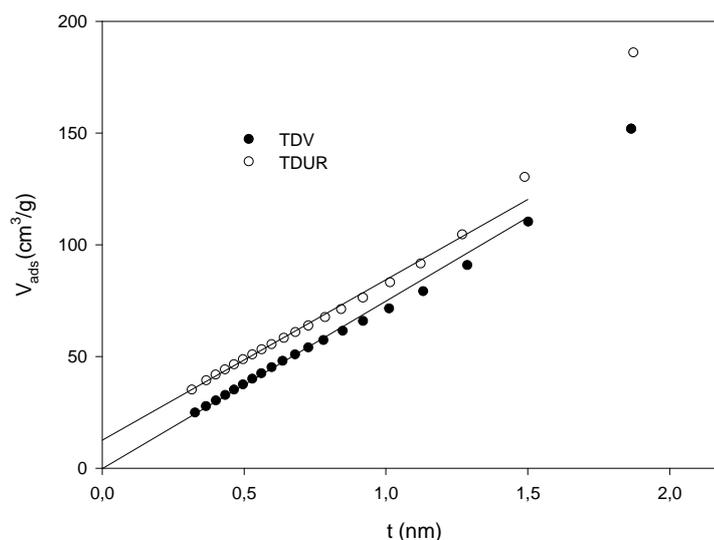
**Fig. III.6 :** variation de l'épaisseur  $t$  de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative.

La figure III.6 montre que la courbe universelle  $t$  de De Boer est représentée par l'équation de Harkins et Jura, tant que la pression relative ne dépasse pas 0,8 ; cette équation est souvent utilisée pour le calcul des aires externes par la méthode  $t$ .

Pour des pressions relatives d'équilibre supérieures à 0,8, les valeurs expérimentales de De Boer ne sont représentées par aucune équation, cela peut s'expliquer dans la mesure où il peut apparaître une condensation capillaire entre les grains qui se produit à des pressions relatives d'autant plus faibles que les grains sont plus fins [32].

A la lumière de ces résultats, il nous a paru plus judicieux de choisir l'équation de Harkins et Jura qui est la plus représentative.

Nous donnons sur la figure III.7 ci-dessous, les courbes transformées  $t$ , obtenues avec l'équation de Harkins et Jura pour la TDV et la TDUR.



**Fig. III.7 :** Diagramme t-plot de la TDV et de la TDUR.

L'examen des courbes de la figure III.7 obtenues sur les échantillons de TDV et de TDUR montre que les deux courbes transformée t correspondent à la forme II de De Boer [81]. La forme II de De Boer correspond aux adsorbants mésoporeux. Pour ce type, la forme linéaire entre  $V_{ads}$  et  $t$  n'est valable que pour les faibles valeurs de  $P/P_0$ . Lorsque la pression augmente, le solide adsorbe une quantité de vapeur plus grande que celle correspondant à la formation de la couche d'épaisseur  $t$ . ceci indique qu'il y a présence d'une condensation capillaire dans les deux matériaux [32, 81].

L'application de la méthode t-plot nous permet de déterminer d'une part, la surface microporeuse et le volume des ultramicropores et d'autre part, la surface externe qui représente la surface des mésopores et de la surface non poreuse. La surface externe est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe t-plot, dans le domaine  $3,5\text{\AA} < t < 5\text{\AA}$  [104], en multipliant cette pente par 15,47 [102]. Quant à la surface microporeuse, elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale (BET) et la surface externe [84, 85, 32]. Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine [105]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3.

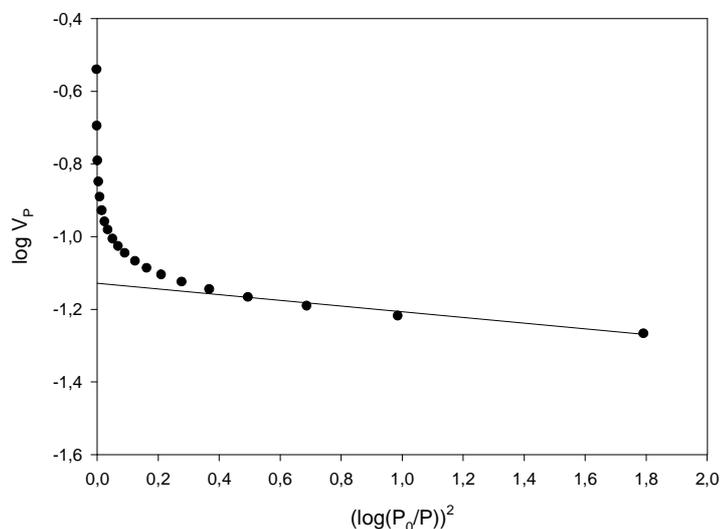
**Tableau III.3:** Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe

Adsorbant	TDV	TDUR
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	115,6	153,12
Pente (a)	7,498	7,184
$S_{ext}$ ( $m^2/g$ ) = $a \times 15,47$	115,9	111,14
Surface microporeuse ( $m^2/g$ ) = $S_{BET} - S_{ext}$		41,98
Volume des ultramicropores ( $cm^3/g$ )		0,019

L'analyse des résultats du tableau III.3 ci-dessus montre l'absence probable des micropores dans le matériau TDV et leur présence dans le matériau TDUR. En effet, l'activation par le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a créé des micropores dans le matériau TDUR. Celui-ci, au cours de l'activation, se déshydrate et le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  qui l'imprègne se décomposerait et se sublimerait à haute température ( $T > 338 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en créant ainsi une microporosité [106]. Cette microporosité peut être aussi due à une attaque partielle de la couche octaédrique par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lors de sa décomposition. Celle-ci produit un acide capable d'attaquer les octaèdres d'alumine comme pour une activation aux acides forts [107].

### III.1.3.2.4- Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux de la terre décolorante régénérée (TDUR) est déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich, en portant en diagramme la valeur de  $\log V_{\text{ads}}$  en fonction de  $(\log(P_0/P))^2$ . Nous donnons ci-dessous, la courbe transformée de Dubinin-Radushkevich du matériau TDUR sur la figure III.8. Il faut souligner que cette relation n'est rigoureusement valable que pour les faibles valeurs de pression [81]. La valeur de  $\log V_{\text{mic}}$  s'obtient par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue. La valeur du volume microporeux est habituellement exprimé en  $\text{cm}^3$  de liquide / g d'adsorbant.



**Fig. III.8 :** Transformée de Dubinin-Radushkevich de la TDUR.

A partir de la figure III.8, on remarque que les points expérimentaux relatifs au matériau TDUR, pour les faibles pressions, se placent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine définit la valeur du volume d'azote adsorbé dans les micropores ( $V_{\text{mic}}$ ) et donc le volume développé par les micropores du solide. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau III.4.

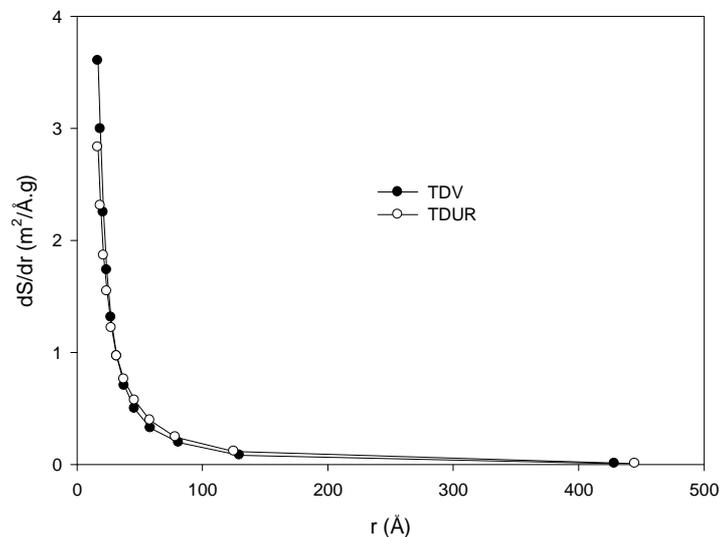
**Tableau III.4:** Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du matériau TDUR.

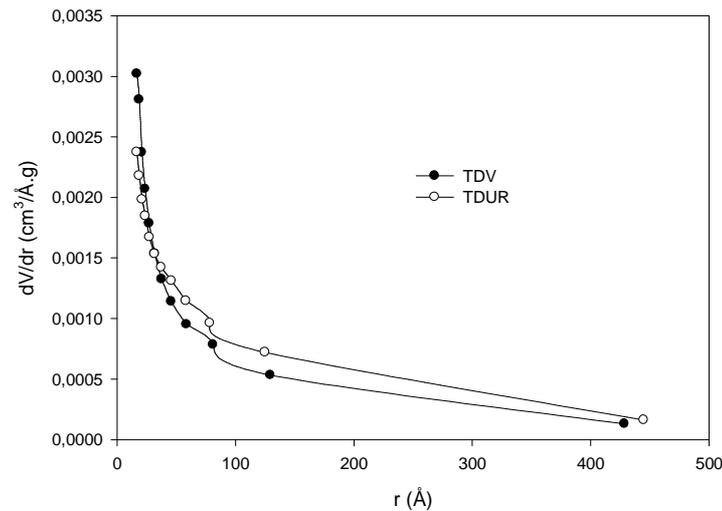
Système	TDUR
Ordonnée à l'origine	-1,128
Volume microporeux (en cm <sup>3</sup> de liquide / g d'adsorbant)	0,074

### III.1.3.2.5 -Détermination de la distribution poreuse

Les indications globales de caractérisation texturale notamment la surface spécifique, le volume poreux et le rayon moyen des pores sont insuffisantes pour une description complète de la texture du solide. Il est souvent plus intéressant de connaître la manière dont la surface et le volume poreux se répartissent entre les différents rayons. Cette étude (volume et surface cumulés des pores, répartition des surfaces et des volumes des pores, le diamètre des pores) a été réalisée par la méthode BJH qui consiste à analyser pas à pas l'isotherme d'adsorption ou de désorption de l'azote à 77 K.

Les courbes de répartition des volumes et des surfaces des pores correspondantes aux deux adsorbants TDV et TDUR, en utilisant l'isotherme d'adsorption, sont tracées sur les figures III.9 et III.10. Une récapitulation de tous nos résultats est mentionnée dans le tableau III.5 ci-dessous.

**Fig. III.9 :** Répartition de la surface des pores en adsorption (méthode BJH).



**Fig. III.10 :** Répartition des volumes des pores en adsorption (méthode BJH).

L'examen des figures III.9 et III.10 représentées ci-dessus montre que les courbes représentatives de la répartition des surfaces et des volumes des pores montrent un maximum pour une valeur de rayon de 18 Å pour TDV et 16,8 Å pour TDUR. Ceci indiquerait l'existence d'une famille de pores de diamètres voisins de 36 Å pour TDV et 33 Å pour TDUR. Ces deux tailles de diamètre représentent la famille des mésopores [81].

**Tableau III.5:** Caractérisation des pores du matériau TDV et de TDUR

Matériau	TDV	TDUR
Volume cumulé des pores en adsorption $V_{cum}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,201	0,239
Volume poreux total $V_{tot}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,234	0,287
Surface cumulée des pores en adsorption $S_{cum}$ (m <sup>2</sup> /g)	63,023	63,924
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	115,597	153,12
Diamètre moyen des pores par BET ( $4V_{tot}/S_{BET}$ ) (Å)	80,97	75,23

Une étude comparative entre la surface BET et la surface cumulée calculée par la méthode BJH peut nous fournir quelques indications supplémentaire sur la forme des pores présents dans le matériau argileux [32, 81].

Pour les deux matériaux, on observe que  $S_{BET} > S_{cum}$ . La littérature prévoit dans ce genre d'inégalité l'existence de pores contenant des cavités sphéroïdes [81], tout comme elle peut être due à l'existence non seulement des mésopores mais aussi des micropores dans le matériau TDUR [32].

Le diamètre des pores calculé par la méthode BET (dans l'hypothèse de pores de forme cylindriques) diminue légèrement à cause de l'apparition des micropores dans le matériau TDUR.

Les résultats de la caractérisation texturale obtenus sur les deux matériaux (TDV et TDUR) sont regroupés dans le tableau III.6 ci-dessous.

**Tableau III.6:** Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale des deux échantillons

Adsorbant	TDV	TDUR
$V_{\text{tot}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,234	0,287
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	115,597	153,12
$dp = 4V_{\text{tot}}/S_{\text{BET}}$ (Å)	80,97	75,23
$S_{\text{ext}}$ (m <sup>2</sup> /g)	115,9	111,14
$S_{\text{mic}}$ (m <sup>2</sup> /g)		41,98
$V_{\text{mic}}$ (cm <sup>3</sup> /g)		0,074
$V_{\text{ultra}}$ (cm <sup>3</sup> /g)		0,019

Avec :

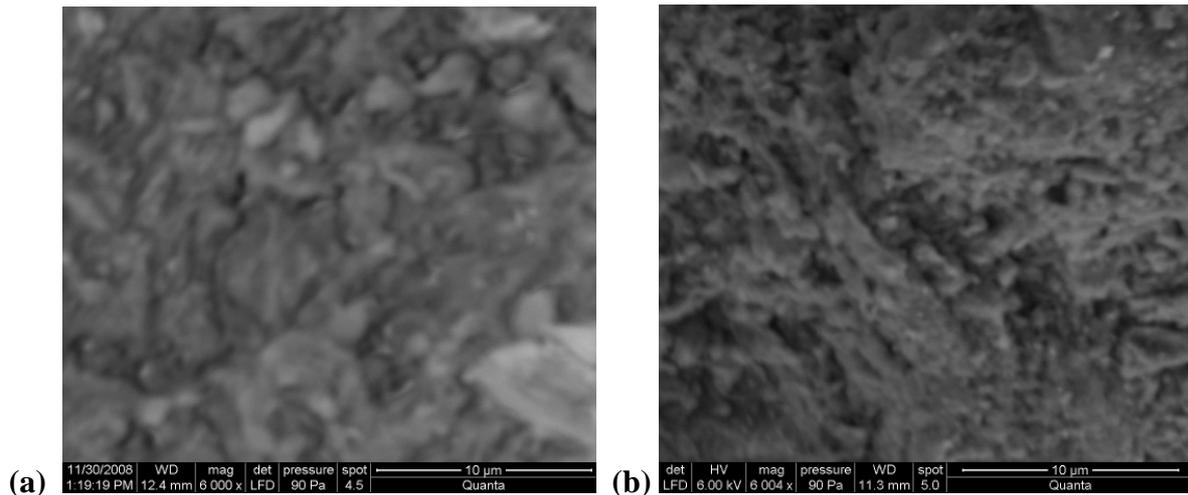
$V_{\text{tot}}$ : volume total;  $V_{\text{mic}}$ : Volume microporeux total;  $V_{\text{ultra}}$ : Volume des ultramicropores;  $S_{\text{BET}}$  : Surface spécifique par la méthode de BET;  $S_{\text{ext}}$ : surface externe (non microporeuse) ;  $S_{\text{mic}}$ : Surface des micropores ;  $dp$  : Diamètre moyen des pores.

A partir de la caractérisation texturale, on conclut que :

- La TDV tout comme la TDUR possède des pores en forme de fente.
- La terre décolorante vierge (TDV) est un matériau mésoporeux.
- La terre décolorante usée régénérée (TDUR) est un matériau contenant à la fois des mésopores et des micropores.

### III.1.4- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie extérieure de la terre décolorante vierge (TDV) et usée régénérée (TDUR) dans le but de faire une comparaison. Les images obtenues sont représentées sur les figures III.11.a et III.11.b.

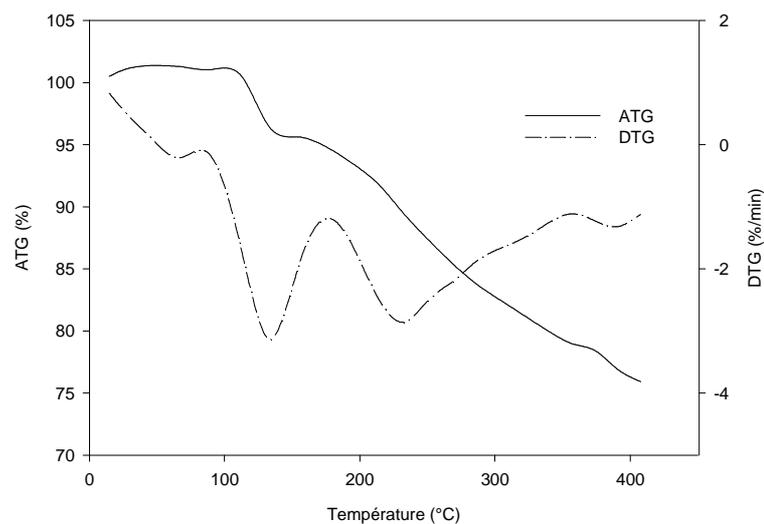


**Fig. III.11 :** Observations microscopiques par MEB de la TDV (a) et de la TDUR (b)

L'agencement des microgrammes explique le volume mésoporeux et la surface externe importante des deux matériaux. Ce qui confirme les résultats obtenus par les analyses BET.

### III.1.5- Analyse thermique

Afin de connaître le comportement de la terre décolorante utilisée imprégnée (TDUI) lors de la carbonisation jusqu'à 400 °C et déduire l'action de l'agent d'activation utilisé ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) sur la structure et la morphologie du précurseur, des analyses thermiques (ATG, DTG) sont réalisées. Les thermogrammes obtenus sont illustrés par la figure III.12.



**Fig. III.12 :** Courbes de la TG et de DTG de la terre décolorante utilisée imprégnée.

L'analyse des thermogrammes de la figure III.12 relatifs à la terre décolorante usée imprégnée par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ont montré quatre épaulements : le premier épaulement est observé au alentour de  $67^\circ\text{C}$ , ceci est dû probablement à la poussée de l'azote puisque dans ce cas on observe une augmentation de la masse de l'échantillon. Les trois autres épaulements sont attribués à des pertes de masse.

- Dans le domaine situé entre  $90^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ , une perte de masse égale à 5% avec une vitesse de dégradation maximale de  $-3,14\%$ /min, a été enregistrée. Cette perte de masse est attribuée au départ de l'eau libre adsorbée sur le matériau [10, 11].

- La deuxième perte de masse, estimée à 24% avec une vitesse de dégradation maximale de  $-2,86\%$ /min, est enregistrée dans le domaine de température allant de  $170^\circ\text{C}$  jusqu'à  $375^\circ\text{C}$ . Cette dernière correspond à la décomposition et la carbonisation du contenu organique de la terre décolorante usée (TDU) [8, 10, 11], associée à la décomposition du chlorure d'ammonium [106, 107].

- Au voisinage de  $385^\circ\text{C}$ , une troisième perte de masse égale à 3% avec une vitesse de dégradation maximale égale à  $-1,32\%$ /min, a été enregistrée. Celle-ci est due probablement au départ du reste de la matière organique [8].

*Après avoir préparé le nouveau matériau et étudié sa texture et ses caractéristiques physico-chimiques, nous avons testé ses capacités d'adsorption vis-à-vis d'un colorant textile basique, en se référant toujours à la terre décolorante vierge.*

## **III.2- Application de la terre décolorante usée régénérée (TDUR) dans l'élimination d'un colorant textile basique**

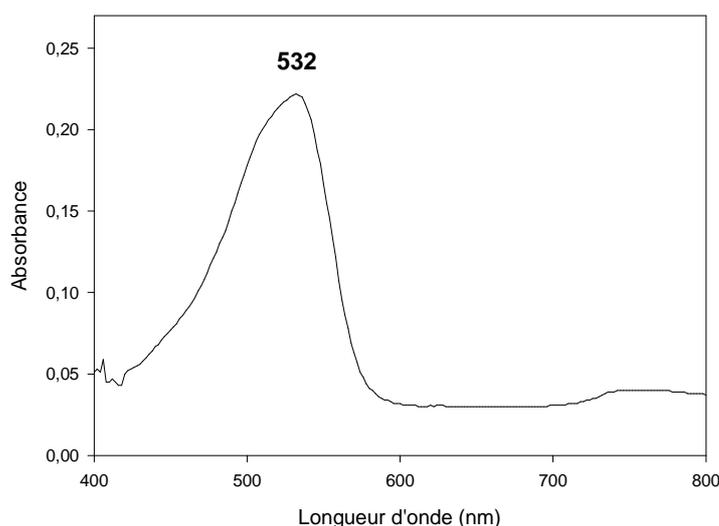
Cette partie concerne l'étude expérimentale de l'élimination du colorant rouge Asucryl par la terre décolorante usée régénérée (TDUR) et par la terre décolorante vierge utilisée à titre comparatif. L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant par les deux adsorbants ainsi que la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption ont été présentés.

### **III.2.1- Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant**

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la vitesse d'agitation de la suspension et le pH initial de la solution. Ces paramètres sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (structure

poreuse, nature des groupements fonctionnels de surface...) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la présence des groupements fonctionnels, la taille des molécules, la polarité, la solubilité...).

Toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur batch agité en mettant en contact une masse de 0,1g de l'adsorbant avec 100 ml de la solution aqueuse du colorant de concentration  $C_i$  (mg/l) portée préalablement à la température et au pH désirés. Après un temps d'agitation donné, les suspensions centrifugées et la concentration résiduelle dans le surnageant est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen du spectrophotomètre UV-Visible réglé à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 532$  nm.  $\lambda_{\max}$  est obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm (figure III.13). La concentration résiduelle est déduite de la courbe d'étalonnage réalisée avant chaque analyse.

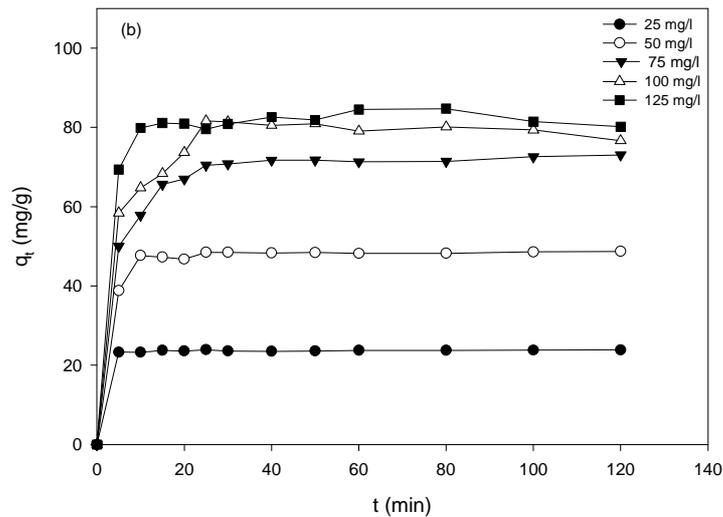


**Fig. III.13 :** Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant basique.

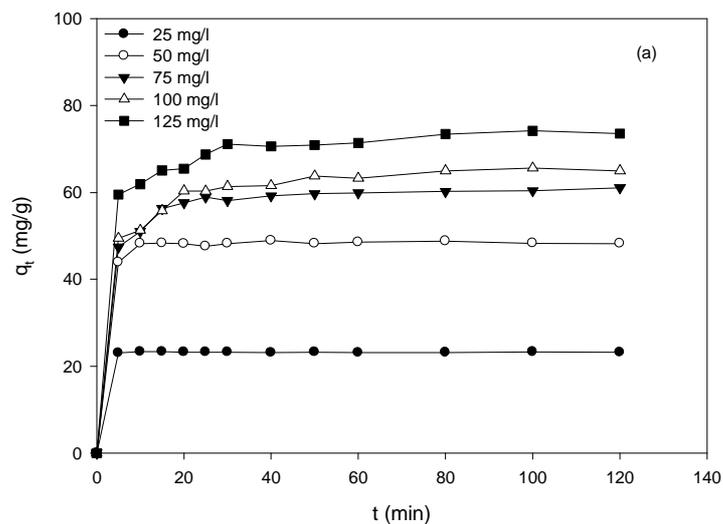
### III.2.1.1- Influence du temps de contact et de la concentration initiale

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par les deux adsorbants est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cette étude a été réalisée pour des concentrations variables en soluté.

Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures III.14.a et III.14.b, qui illustrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée sur la TDV et la TDUR, respectivement, en fonction du temps.



**Fig. III.14.a:** Evolution de la quantité du colorant adsorbée sur le matériau TDV en fonction du temps de contact ( $\text{pH}=5$  ;  $m=0,1\text{g}$  ;  $w=300\text{ tr/min}$ )



**Fig. III.14.b:** Evolution de la quantité du colorant adsorbée sur le matériau TDUR en fonction du temps de contact ( $\text{pH}=5$  ;  $m=0,1\text{g}$  ;  $w=300\text{ tr/min}$ )

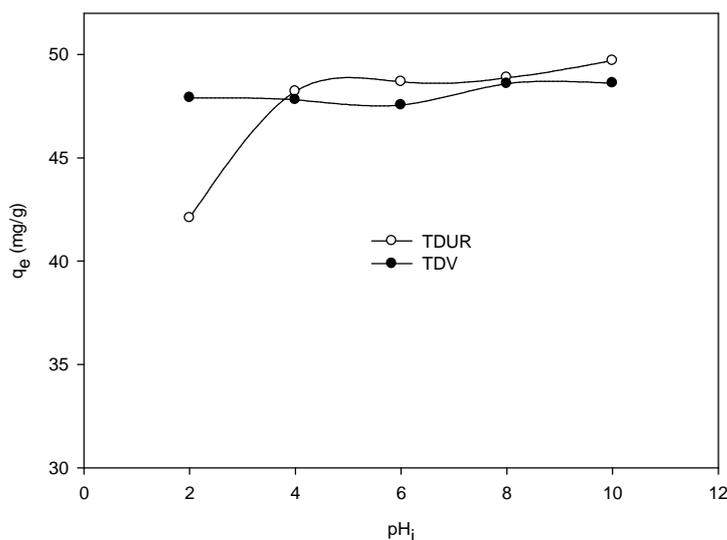
L'analyse de ces courbes montre que la vitesse d'adsorption du colorant sur les deux matériaux évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de la saturation. La cinétique d'adsorption rapide, constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption le nombre de sites actifs disponibles à la surface des matériaux est important. Après un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles à cause de l'existence des forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par les matériaux et celles qui se trouvent en solution [108].

Les figures III.14.a et III.14.b relatives aux matériaux TDV et TDUR, respectivement, montrent que la quantité du colorant adsorbée sur la TDV est meilleure que celle adsorbée sur la TDUR, pour les concentrations supérieures à 50 mg/l. Ce résultat peut être attribué à la grande taille des molécules du colorant. Par conséquent, ces molécules sont incapables de pénétrer dans les micropores, largement présents dans la TDUR pour atteindre les sites d'adsorption qui y résident. De plus chaque molécule de colorant pourrait occuper un ou plusieurs sites d'adsorption, en rapport avec la taille de la molécule de colorant et de la distance entre les sites d'adsorption présents à la surface du matériau. Toutefois, l'allure des courbes montre que l'augmentation de la concentration initiale du soluté conduit à l'augmentation de la quantité du colorant adsorbée pour les deux adsorbants. Ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [109, 110]. Le meilleur taux d'élimination est estimé à 98% avec une solution du colorant de concentration de 50 mg/l, pour les deux adsorbants.

On observe une stabilisation de la quantité adsorbée au-delà de 30 min de temps de séjour. Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, on a fixé la durée de contact solide-solution, pour le reste de nos expériences à 60 minutes.

### III.2.1.2- Influence du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant sur les deux matériaux argileux a été menée en utilisant des solutions du colorant (50 mg/l) mise en contact avec l'adsorbant à la concentration de 1 g/l et pour des pH variant entre les valeurs 2 et 10. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.15.



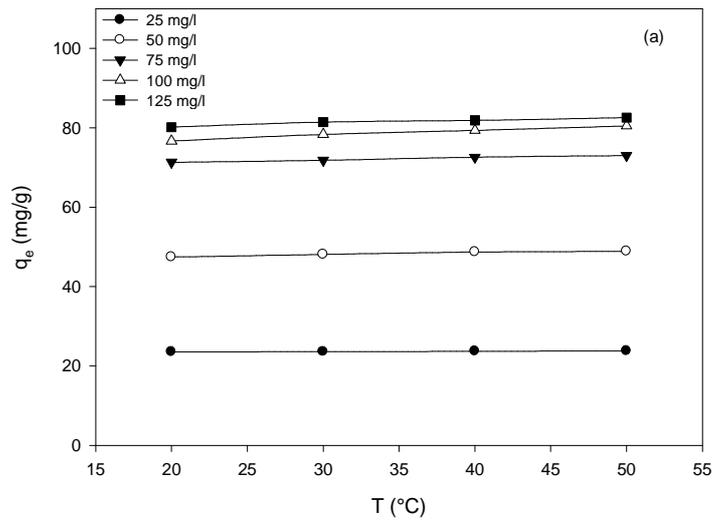
**Fig. III.15 :** Influence du pH sur l'adsorption du colorant textile sur les deux adsorbants ( $C_i = 50$  mg/l;  $m=0,1$  g ;  $w=300$  tr/min)

L'analyse de ces résultats montre que le pH n'a pratiquement aucun effet sur l'adsorption du colorant sur la terre décolorante vierge. Ceci indique que ce matériau a la même efficacité d'adsorption dans cette gamme de pH. Des cas similaires ont été rapportés par des travaux de la littérature [10, 11, 109, 122].

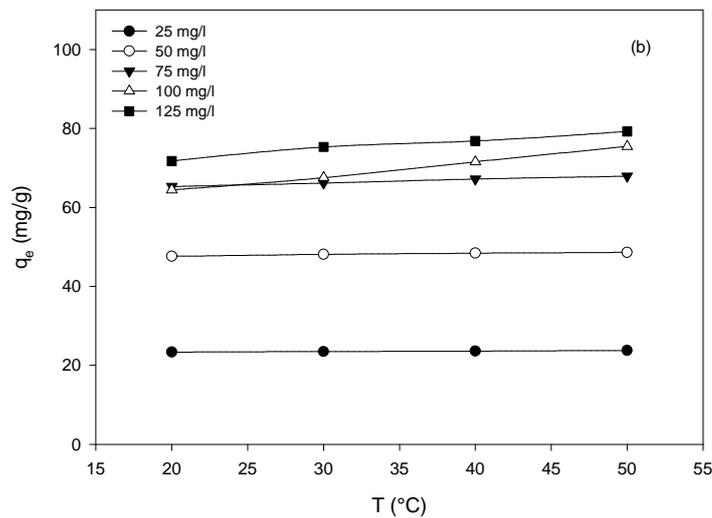
Dans le cas de la TDUR, on observe que la quantité adsorbée est presque constante dans l'intervalle de pH [4-10]. Pour des valeurs de pH inférieur à 4, la littérature [109] attribue les faibles valeurs de quantité du colorant adsorbée à la compétition entre les cations de colorant et les protons (en excès dans ce domaine pH), pour occuper les sites d'adsorption. D'autres travaux [111, 112] attribuent cette diminution de la capacité d'adsorption de colorant pour des valeurs de pH inférieures à 4, à deux raisons : lorsque le pH du milieu d'adsorption diminue le nombre de sites d'adsorption chargés négativement diminue et le nombre de sites d'adsorption chargés positivement augmentent, ce qui n'est pas favorable pour l'adsorption d'un colorant cationique (répulsion électrostatique). La seconde raison est identique à l'information rapportée par les auteurs précédemment cités [109].

### III.2.1.3- Influence de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant textile par les deux adsorbants a été étudié sur une gamme de température allant de 20 à 50°C avec un pas de 10°C. Les figures III.16.a et III.16.b illustrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction de la température pour différentes concentrations initiales en soluté.



**Fig. III.16.a :** Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par la TDV



**Fig. III.16.b :** Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par la TDUR

Les résultats de ces figures montrent que le facteur de température ne semble pas avoir une influence sur la quantité du colorant adsorbée sur les deux matériaux argileux (TDV et TDUR). Dans ce cas, l'étude thermodynamique est inutile.

En effet, dans cet intervalle de température, la structure de l'argile n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant. Par conséquent, le procédé d'adsorption peut être mené à la température ambiante, procédé économique pour le traitement des eaux résiduelles, économique de l'unité textile.

### III.2.1.4- Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation dans un processus d'adsorption réalisé dans un réacteur batch, est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière. L'agitation a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption du colorant.

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la quantité adsorbée du colorant, nous avons mis en contact des échantillons de 0,1g d'adsorbant (TDV ou TDUR) avec 100 ml de la solution aqueuse contenant initialement 50 mg/l de colorant à la température ambiante et pour une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 50 et 300 tr/min.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur les figures III.17.a et III.17.b qui illustrent l'évolution de la quantité adsorbée du colorant par la TDV et la TDUR, respectivement, en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.

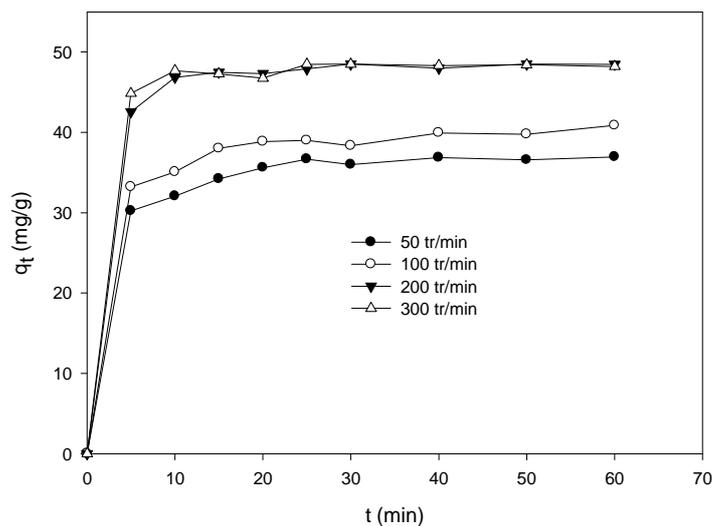
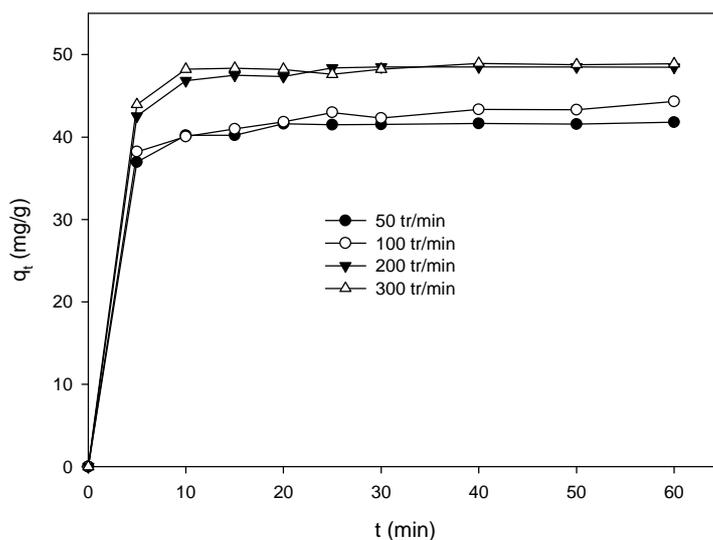


Fig. III.17.a : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par la TDV



**Fig. III.17.b :** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par la TDUR

Ces figures révèlent que la quantité de colorant adsorbée reste inchangée au delà d'une vitesse d'agitation de 200 tr/min pour les deux adsorbants. Les faibles quantités observées pour des vitesses d'agitation de 50 et 100 tr/min sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide [9].

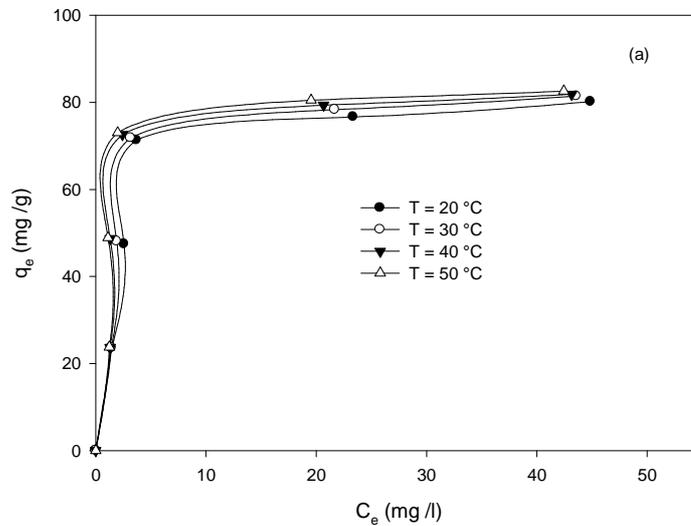
### III.2.2- Isothermes d'adsorption

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du colorant sur les deux matériaux argileux, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à différentes températures. D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent la distribution des molécules de l'adsorbat entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre.

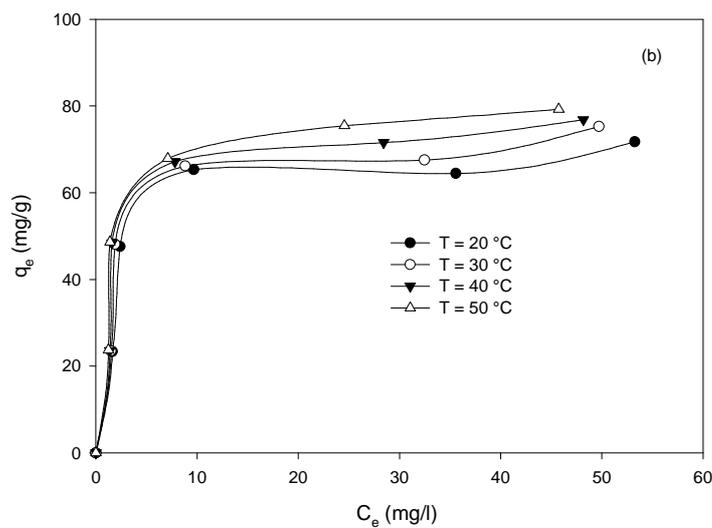
#### III.2.2.1- Type d'isotherme d'adsorption

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre pour les deux adsorbants. Les isothermes d'adsorption à différentes températures sont représentées

sur les figures III.18.a et III.18.b et sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al [94], figure II.8.



**Fig. III.18.a :** Isotherme d'adsorption du colorant sur la TDV



**Fig. III.18.b :** Isotherme d'adsorption du colorant sur la TDUR

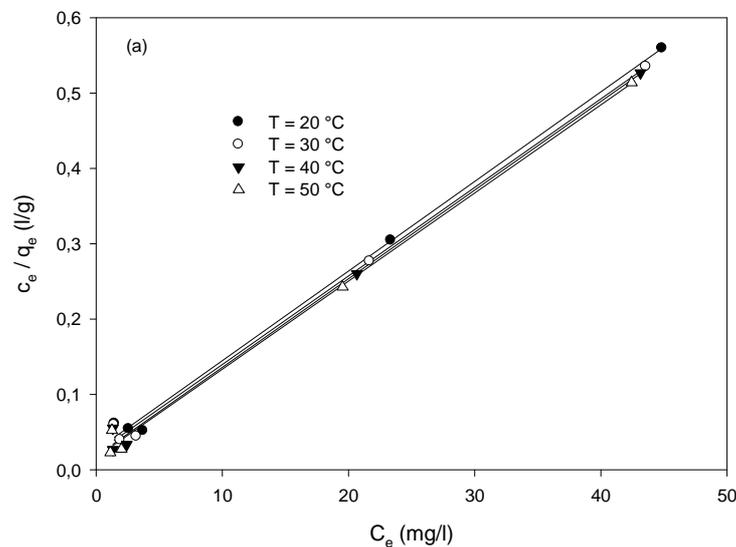
Les isothermes relatives à l'adsorption du colorant sur la TDV (Fig.III.18.a) et sur la TDUR (figure.III.18.b) sont de type L selon la classification de Giles et al [94]. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption [94].

### III.2.2.2- Modélisation des isothermes d'adsorption

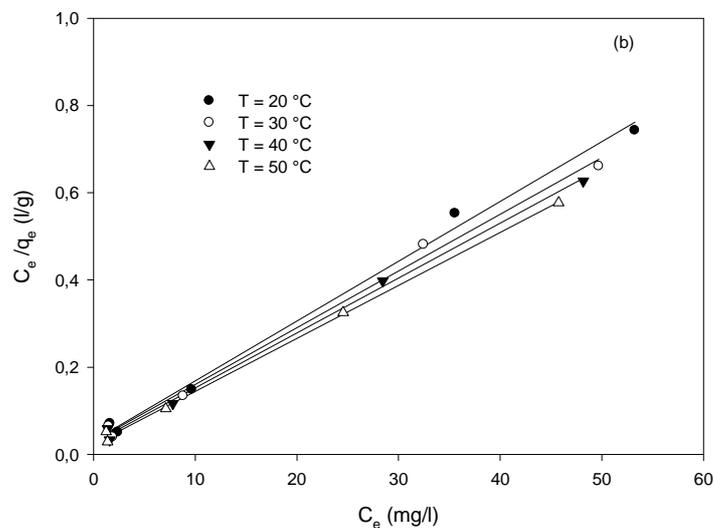
Cette partie traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch du colorant basique par les deux adsorbants argileux. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin- Radushkevich.

#### III.2.2.2.1- Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ( $C_e/q_e = f(C_e)$ ) est représentée sur les figures III.19.a et III.19.b pour la TDV et la TDUR, respectivement.



**Fig. III.19.a:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir (pour TDV)



**Fig. III.19.b :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir (pour TDUR)

Le tracé de la transformée de Langmuir pour les deux adsorbants montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'avoir accès à  $q_{\max}$  et  $K_L$ . Les résultats obtenus après calculs, sont présentés dans le tableau III.7.

**Tableau III.7:** Valeurs des constantes de Langmuir

Adsorbant	T (°C)	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R_L$					$R^2$
				25 mg/l	50 mg/l	75 mg/l	100 mg/l	125 mg/l	
TDV	20	84,03	0,461	0,08	0,042	0,028	0,021	0,017	0,997
	30	85,25	0,517	0,072	0,037	0,025	0,019	0,015	0,996
	40	85,47	0,626	0,06	0,031	0,021	0,016	0,013	0,996
	50	85,62	0,691	0,055	0,028	0,019	0,014	0,011	0,996
TDUR	20	73	0,434	0,084	0,044	0,03	0,023	0,018	0,994
	30	76,92	0,433	0,085	0,044	0,03	0,023	0,018	0,995
	40	79,36	0,481	0,077	0,04	0,027	0,02	0,016	0,997
	50	82,37	0,523	0,071	0,037	0,025	0,019	0,015	0,998

L'examen de ces résultats montre que la quantité maximale du colorant adsorbée sur les deux matériaux augment avec l'augmentation de la température, ceci explique le processus endothermique de l'adsorption. Comparant les quantités adsorbées sur les deux matériaux, on observe que la quantité adsorbée sur la TDV est plus grande que celle de la TDUR, pour toutes les températures étudiées. Ceci peut être attribué au mode de fixation des molécules du colorant sur les matériaux (mode monocouche plane pour TDUR et monocouche inclinée pour la TDV). De plus, la nature de la texture poreuse des deux matériaux, décrite précédemment (le matériau TDV est mésoporeux, TDUR contenant des micropores) associée à la taille de la molécule de colorant expliqueraient cette différence dans la valeur de  $q_{\max}$  pour les deux matériaux.

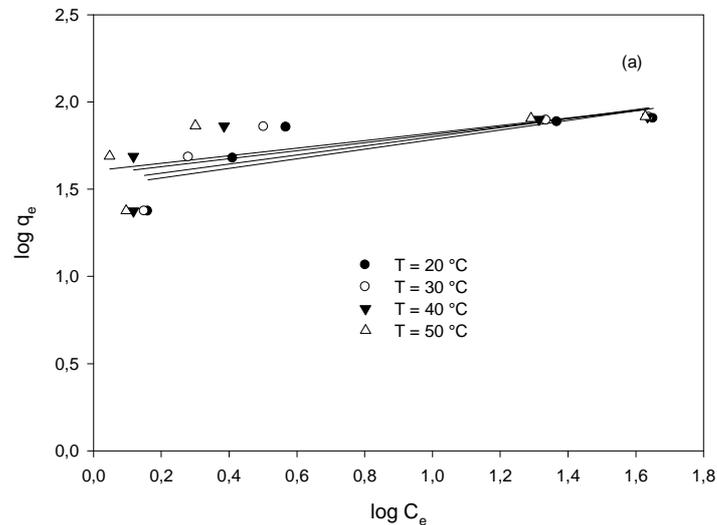
A partir des résultats obtenus et les valeurs du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant basique par les deux matériaux argileux obéit au modèle de Langmuir. Ceci suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

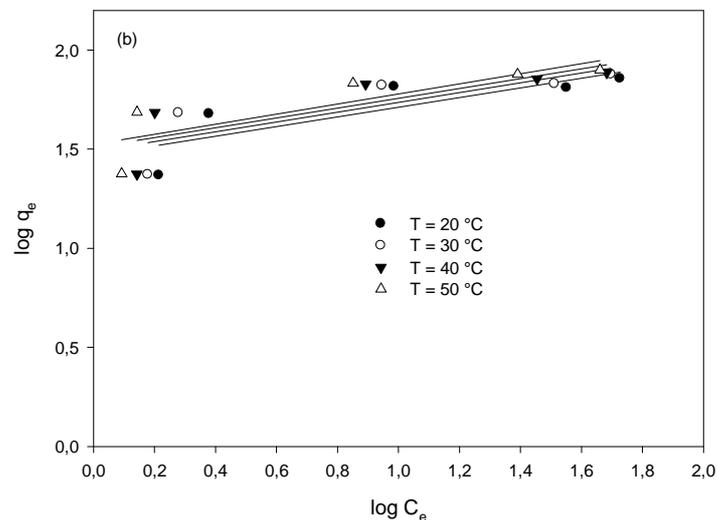
Les valeurs de  $R_L$  étant toutes inférieures à 1, donc l'adsorption du colorant sur les deux matériaux est favorable.

### III.2.2.2.2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, équation II.28 (page 41), appliqué aux résultats expérimentaux est représenté sur les figures III.20.a et III.20.b pour la TDV et la TDUR, respectivement.



**Fig. III.20.a:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich Pour le matériau TDV



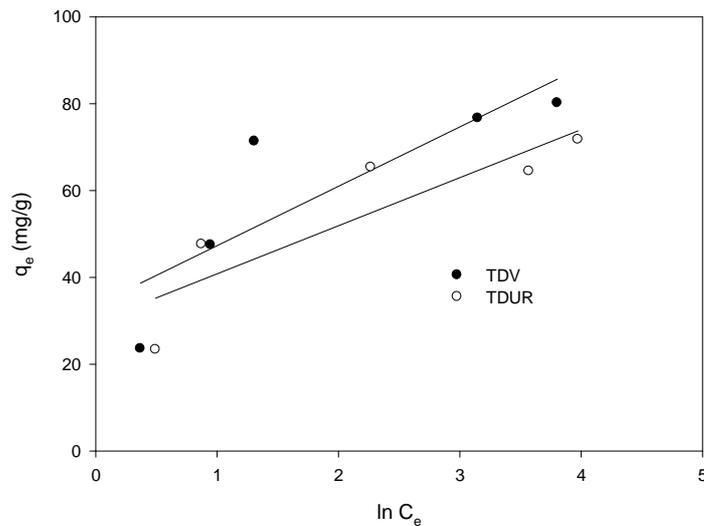
**Fig. III.20.b:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich Pour le matériau TDUR

Les courbes des figures III.20.a et III.20.b obtenues en portant  $\log q_e$  en fonction de  $1/C_e$  ne sont pas linéaires. Par conséquent, l'adsorption du colorant basique par les deux matériaux argileux n'obéit pas au modèle de Freundlich.

### III.2.2.2.3- Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant  $q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , figure III.21, montre que les courbes tracées pour les deux adsorbants ne présentent pas de linéarité. Par conséquent, l'adsorption du colorant basique par les deux matériaux argileux n'obéit pas au modèle de Temkin.

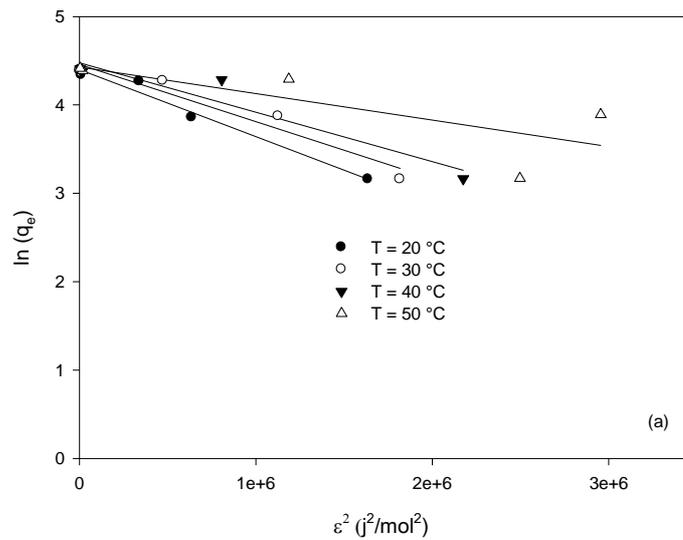
A titre d'exemple, nous avons présenté les courbes correspondantes à  $T = 20\text{ °C}$  pour chaque adsorbants.



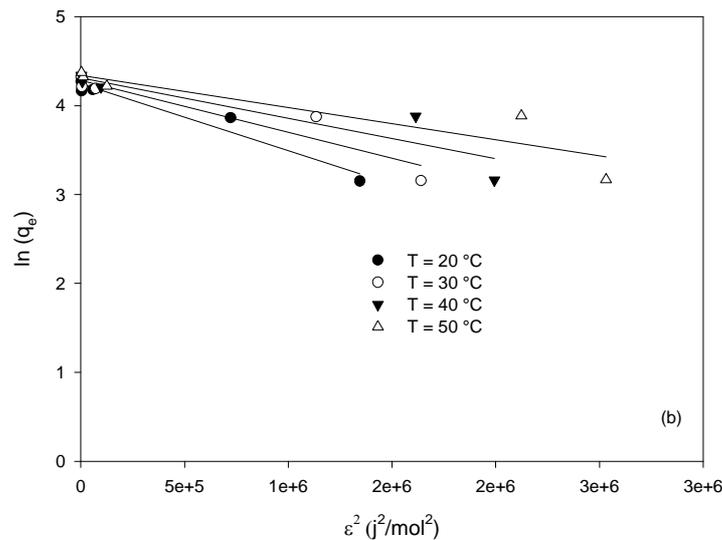
**Fig. III.21:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin à  $T = 20\text{ °C}$

### III.2.2.2.4- Modèle de Dubinin et Radushkevich

Nous avons également testé le modèle de Dubinin – Radushkevich pour les deux adsorbants étudiés. Les résultats expérimentaux, en utilisant la forme linéarisée, sont tracés sur les figures III.22.a pour la TDV et III.22.b pour la TDUR.



**Fig. III.22.a:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich Pour le matériau TDV



**Fig. III.22.b:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich Pour le matériau TDUR

Le tracé de la transformée de Dubinin-Radushkevich pour les deux adsorbants montre que les courbes ne sont pas linéaires. Par conséquent, l'adsorption du colorant basique par les deux matériaux argileux n'obéit pas au modèle de Dubinin-Radushkevich.

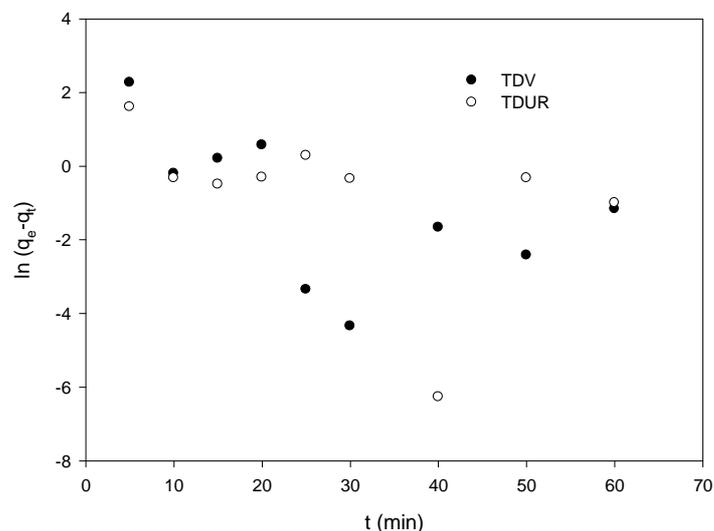
### III.2.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbant fixée par le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. Cette dernière peut être régie par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente.

Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire ont été utilisés dans cette étude. L'application de ces modèles a permis de déterminer les coefficients caractéristiques du processus limitant. L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun deux. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) des droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles.

### III.2.3.1- Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

La figure III.23 représente le modèle cinétique du premier ordre des deux adsorbants pour la concentration 50 mg/l en colorant, en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps.

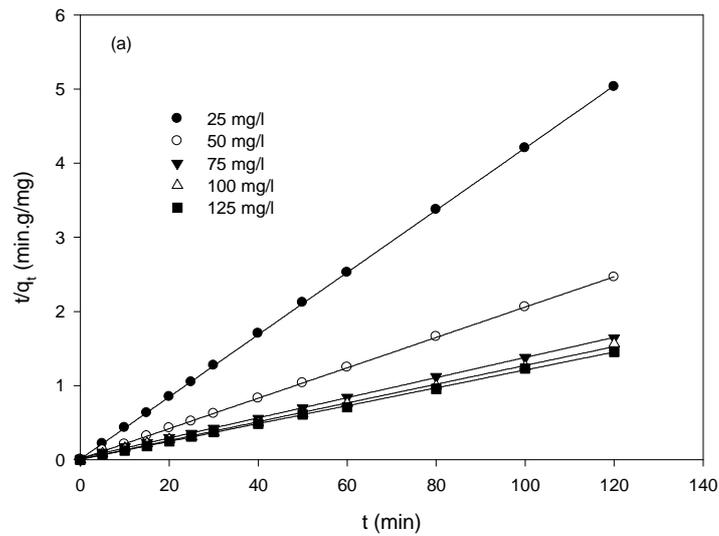


**Fig.III.23:** Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour  $C_i = 50$  mg/l.

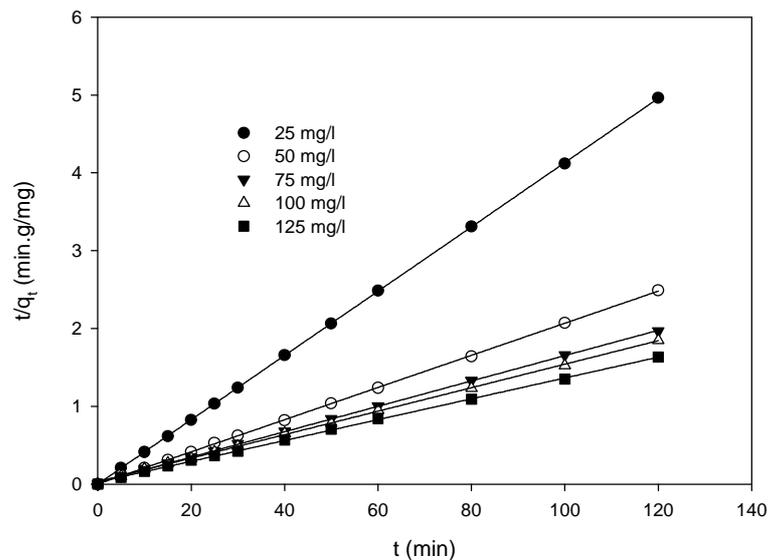
Les points de la figure ci-dessus ne correspondent pas au tracé d'une droite, ce qui nous indique que le modèle cinétique du premier ordre utilisé n'est pas applicable dans ce cas. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

### III.2.3.2- Modèle cinétique du second ordre

L'étude de la cinétique du deuxième ordre est définie par la linéarité des courbes  $t/q_t$  en fonction du temps. Les résultats pour les différentes concentrations initiales sont tracés sur les figures III.24.a et III.24.b.



**Fig.III.24.a:** Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations pour le matériau TDV



**Fig.III.24.b:** Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations pour le matériau TDUR

L'ensemble des courbes  $t/q$  en fonction du temps (figures III.24.a et III.24.b) sont des droites ne passant pas par l'origine. La pente de ces droites nous permet de déduire la constante de vitesse ( $k_2$ ) de second ordre. Les résultats obtenus pour différentes concentrations initiales sont regroupés dans le tableau III.8.

**Tableau III.8 :** Constantes de vitesse  $k_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant sur les deux adsorbants.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	% élim	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
TDV	25	23,81	23,55	95,24	0,229	1
	50	48,78	47,42	97,56	0,04	0,999
	75	73,53	71,3	98,04	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,999
	100	78,74	76,65	78,74	$2,64 \cdot 10^{-2}$	0,998
	125	81,97	80,15	65,58	$2,98 \cdot 10^{-2}$	0,999
TDUR	25	23,20	23,36	92,8		1
	50	48,54	47,61	97,08	0,250	0,996
	75	61,35	65,32	81,8	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,998
	100	66,23	64,43	66,23	$7,26 \cdot 10^{-3}$	0,999
	125	74,63	71,74	59,70	$7,33 \cdot 10^{-3}$	0,998

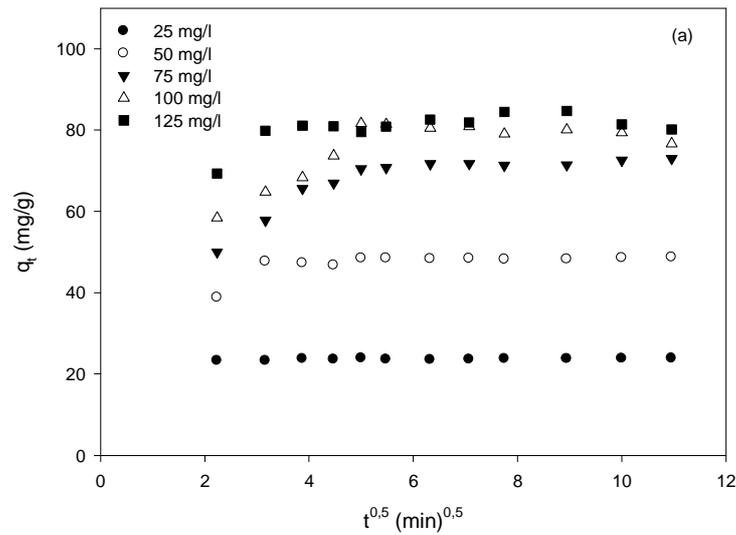
D'après les résultats mentionnés sur le tableau III.8, on remarque que le modèle cinétique de second ordre décrit de manière le processus d'adsorption pour les deux adsorbants et que les valeurs de  $q_e$  calculés par ce modèle sont de même ordre de grandeur que  $q_e$  expérimentale.

En comparant les valeurs des quantités adsorbées avec les deux matériaux, on remarque qu'elles sont très proches pour des concentrations initiales inférieures à 50 mg/l. Toutefois, pour des concentrations supérieures à 50 mg/l la quantité adsorbée par la TDV est plus grande que celle par la TDUR. Ceci confirme les explications citées ci-dessus.

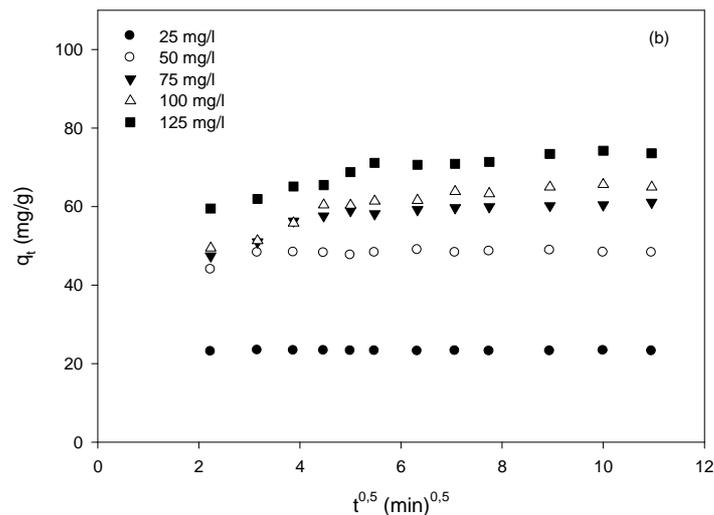
Les résultats du tableau III.8 ont mis en évidence la diminution des constantes de vitesse avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce comportement peut être attribué éventuellement, à la saturation des sites actifs dès les premières minutes, ce qui ralentie le processus d'adsorption [113].

### III.2.3.3- Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'application de l'équation II.22 établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion  $K_D$  qui est la pente de la droite représentative  $q_t = f(t^{1/2})$ .



**Fig. III.25.a:** Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour le matériau TDV



**Fig. III.25.b:** Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour le matériau TDUR

Le tracé des courbes  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  (figures III.25.a et III.25.b) pour différentes concentrations initiales et pour les deux adsorbants ne présente pas des portions de droites dans l'intervalle de temps considéré. D'où la cinétique n'est pas régie par la diffusion intraparticulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe des matériaux. Ce qui corrobore l'hypothèse que le colorant s'adsorbe sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide (mésopores).

## **Conclusion générale**

---

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis d'étudier la régénération d'un déchet solide provenant d'une raffinerie d'huile de la ville de Bejaia. Le matériau est une bentonite, à composant principal riche en montmorillonite est activée à l'acide sulfurique (TDV). Après son utilisation dans le raffinage de l'huile alimentaire est appelé terre décolorante usée (TDU). Pour sa régénération, TDU est d'abord imprégné dans une solution de chlorure d'ammonium (3N) suivie d'un traitement thermique au four à 400°C et d'un lavage à froid avec une solution normale d'acide chlorhydrique (TDUR). Pour mettre en évidence l'efficacité de la méthode de régénération, le matériau est testé dans l'élimination d'un colorant basique de l'industrie textile, en se référant à la terre décolorante vierge (TDV).

Des méthodes physico-chimiques de caractérisation ont été appliquées sur le solide régénéré afin d'élucider les changements dans la texture, dans la composition et dans la morphologie du matériau qui pourraient être induits par le traitement de régénération.

Les résultats obtenus montrent que :

- Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) de nos échantillons (TDV, TDU, TDUR) montrent, que le traitement thermique n'a pas affecté la structure principale du matériau. Ce résultat est confirmé par la spectroscopie IRTF qui montre que ce traitement a provoqué seulement la disparition des composés organiques de la terre décolorante usée.

- Les résultats des analyses thermiques ont mis en évidence trois pertes en masse dans le domaine de température allant jusqu'à 400°C, la première perte en masse (5 %) est liée au départ de l'eau libre adsorbée sur le matériau, la deuxième (24 %) correspond à la décomposition et à la carbonisation du contenu organique de la terre décolorante usée ainsi que la décomposition du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et la troisième (3 %) au départ du reste de la matière organique.

- L'analyse de la texture poreuse de nos échantillons, réalisée par BET, révèle un accroissement de la porosité pour la TDUR (on enregistre une augmentation de la surface spécifique et de la surface des micropores). Les résultats révèlent que le matériau de TDV est mésoporeux et celui de TDUR contiendrait aussi une grande proportion de micropores, due au traitement de régénération. Cette information est confirmée par des observations réalisées au microscopie électronique à balayage qui mettent en évidence le développement de la structure

poreuse du matériau régénéré comparé au matériau vierge. Afin d'évaluer l'efficacité de la méthode de régénération réalisée dans cette étude, les capacités d'adsorption du matériau revivifié sont testées dans l'élimination d'un colorant textile basique, présent en milieu aqueux.

L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant textile basique (Rouge Asucryl) sur les deux adsorbants (TDV et TDUR) a été mise en évidence. Les résultats obtenus montrent que:

- L'équilibre est atteint au moins de 30 min de temps de contact solide-colorant.
- La quantité du colorant adsorbée sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en soluté.
- La vitesse d'agitation de la suspension n'a aucun effet sur l'adsorption du colorant à partir de 200 tr/min.
- La variation du pH de la solution n'a pas d'effet sur l'adsorption du colorant par la terre décolorante vierge (TDU) et usée régénérée (TDUR).
- La température affecte peu le processus d'adsorption de la molécule organique sur les deux adsorbants.

L'application du modèle cinétique a montré que le processus d'adsorption de cette molécule organique sur les deux adsorbants argileux suit une cinétique de deuxième ordre.

Les isothermes d'adsorption, relatives au colorant basique, réalisées sur les deux adsorbants (TDV et TDUR) sont de type L. Ce qui montre que les molécules de colorant s'adsorbent à plat. L'application des modèles d'adsorption de Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich et Langmuir sur les résultats de quantités adsorbées obtenues, montre que c'est ce dernier qui décrit le processus d'adsorption du colorant textile par les deux adsorbants. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) à partir de ce type d'isotherme montre que le matériau de TDUR a retrouvé ses capacités d'adsorptions.

En guise de perspectives, nous projetons la diversification des applications du matériau régénéré ainsi que la réalisation d'autres méthodes de traitement.

## **Références bibliographiques**

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] A. ELABED, « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide sulfurique », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2007)
- [2] J. REUNGOAT, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », Thèse doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [3] W.T. TSAI, Y.M. Chang, C.W. LAI, C.C. LO, « Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth », *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2005) 333–338
- [4] C. H. WENG, C. Z. TSAI, S. H. CHUA, Y. C. SHARMA, « Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay », *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 187–197
- [5] A. TALIDI, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [6] Z. DALI-YOUCHEF, H. BOUABDESSALEM, N. BETTAHAR, « Elimination des composés organiques par des argiles locales », *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 1295-1300
- [7] W.T. TSAI, H.P. CHEN, W.Y. HSIEN, C.W. LAI, M.S. LEE, « Thermochemical regeneration of bleaching earth waste with zinc chloride », *Resources, Conservation and Recycling* 39 (2003) 65-77
- [8] W.T. TSAI, H.P. CHEN, M.F. HSIEH, H.F. SUN, S.F. CHIEN, « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002) 157–170
- [9] W. T. TSAI, C. W. LAI, K. J. HSIEN, « Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth », *Chemosphere* 55 (2004) 829–837
- [10] M. MANA, M. S. OUALI, L.C. DE MENORVAL, « Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth », *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 9–16
- [11] M. MANA, M. S. OUALI, M. LINDHEIMER, L.C. DE MENORVAL, « Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth », *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 358–364
- [12] W. T. TSAI, C. W. LAI, « Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth », *Journal of Hazardous Materials* B134 (2006) 144–148
- [13] M. MAHRAMANLIOGLU, I. KIZILCIKLI, I. O. BICER, M. TUNCAY, « Removal of 2,4-D, Adsorption of pesticides, spent bleaching earth, boundary layer and intraparticle diffusion », *Journal of environmental science and health* B35 (2000) 187-200
- [14] W.T. TSAI, Y.M. Chang, C.W. LAI, C.C. LO, « Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth », *Applied Clay Science* 29 (2005) 149–154

- [15] A. A. AL-ZAHRANI and M. A. DAOUS, «Recycling of spent bleaching clay and oil recovery», *Institution of Chemical Engineers* 78 (2000) 224-228
- [16] K. S. LOW, C. K. LEE, L. Y. KONG, «Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth», *Journal of Chemical Technology et Biotechnology* 72 (1998) 67-73
- [17] C. H. WENG, C. Z. TSAI, S. H. CHUA, Y. C. SHARMA, «Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay», *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 187–197
- [18] D. DAVID, R. CAPLAIN, «Méthodes usuels de caractérisation des surfaces », Edition Eyrolles (1988).
- [19] S. COMPE, «Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité : étude de l'hydrophilie de surface de solide divisés et des limites de la technique », Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2004).
- [20] C. E. CHITOUR, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979)
- [21] G. COUDERC, «Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [22] I. I. SALAM, T. J. BANDOZ, «Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon», *Journal of Colloid and interface science* 264 (2005) 37-312
- [23] M. BABANE, «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption », Edition Elsevier Paris (2000)
- [24] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU, «Les argiles », Edition SEPTIMA Paris (1989).
- [25] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU, «Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I », Edition Masson et INRA Paris (1982).
- [26] K. L. KONAN, «Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », Thèse doctorat, Université de LIMOGES (2006).
- [27] H. VIALIS-TERRISSE, «Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles », Thèse doctorat, Université de Bourgogne (2000).
- [28] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU, «Minéralogie des argiles : classification et nomenclature Tome 2», Edition Masson et INRA Paris (1982).
- [29] N. JOZJA, «Etude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation multi échelle d'une bentonite magnésienne», Thèse doctorat, Université d'ORLEANS (2003).
- [30] G. MILLOT, «Géologie des argiles», Edition Masson et Cie Paris (1964)
- [31] N. MARTY, «Modélisation couplée (transport -réaction) des interactions fluides – argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite », Thèse doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg (2006).
- [32] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LEWELLYN, R. DENOYEL ET J. ROUQUEROL, «Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », *Technique de l'Ingénieur* P1050
- [33] W. P. GATES, J. S. ANDERSON, M.D. RAEN, G. J. CHURCHMAN, «Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Austria and characterisation of its acid activation products », *Applied Clay Science* 20 (2002)189-197
- [34] Y. SARIKAYA, M. ONAL, B. BARAN, T. ALEMDAROGLU, «The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », *Clays and Clay Minerals* 18 (2000) 557-562.
- [35] E. BOJEMUELLER, A. NENNEMANN, G. LAGALY, «Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites », *Applied Clay Science* 18 (2001) 277–284.

- [36] P. KUMAR, R. V. JASRA, T. S. G. BHAT, «Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation», *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 1440-1448.
- [37] E. GONZALEZ-PRADAS, E. VILAFRANCA-SANCHEZ, M. VILAFRANCA-SANCHEZ, F. DEL DEL REY-BUENO, A. VALVERDE-GARCIA, A. GARCIA-RODRIGUEZ, «Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatment», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52 (1991) 211-218.
- [38] P. KOMADEL, D. SCHMIDT, J. MADEJOVA, B. CICEL, «Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solution», *Applied Clay Science* 5 (1990) 113-122.
- [39] W. J. MILES, «Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by x-ray diffraction after phosphoric acid digestion», *Analytica Chimica Acta* 286 (1994) 97-105
- [40] L. KOTAI, B. KAZINCZY, I. GACS, K. SZENTMIHALYI, A. KESZLER, K. SZASZ, «Utilization of nitric acid wastes from bleaching earth production», *Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 3920-3925.
- [41] A. GIL, G. GUIU, P. GRANGE, M. MONTES, «Preparation and characterisation of microporosity of silica-alumina pillared clays », *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 301-312
- [42] I. TRAC, P. KOMADEL, D. MULLER, «Acid-treated montmorillonite: a study by Si and Al MAS NMR », *Clay Minerals* 29 (1994) 11-19
- [43] O. FERRANDON, G. MAS, M. T. WAIS MOSSA, «Utilisation des argiles en dépollution des eaux », *Tribune de l'eau* 51 (1998) 25-34
- [44] T. VIRARAGHAVAN, F. DE MARIA-ALFARO, «Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite », *Journal of Hazardous Materials* 57 (1998) 59-70
- [45] H. OMAR, H. ARIDA, A. DAIFULLAH, «Adsorption of  $^{60}\text{Co}$  radionuclides from aqueous solution by raw and modified bentonite», *Applied Clay Science* 44 (2009) 21-26
- [46] T. VIRARAGHAVAN, A. KAPOOR, «Adsorption of mercury from wastewater by bentonite », *Applied Clay Science* 9 (1994) 31-49
- [47] S. VELI, B. ALYUZ, «Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay», *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 226-233
- [48] B. BENGUELLA, A. YACOUTA-NOUR, «Adsorption of Benzanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid activated bentonite», *Desalination* 235 (2009) 276-292
- [49] B. ZOHRA, K. AICHA, S. FATIMA, B. NOURREDINE, D. ZOUBIR, «Adsorption of Direct Red 2 bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide», *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 295-305
- [50] E. EREN, «Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey», *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1355-1363
- [51] A. S. OZCAN, B. ERDEM, A. OZCAN, «Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite», *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 44-54
- [52] A. NENNEMANN, S. KULBACH, G. LAGALY, «Entrapping pesticides by coagulating smectites », *Applied Clay Science* 18 (2001) 285-298.
- [53] A. NENNEMANN, M. YAEL, S. NIR, B. RUBIN, T. POLUBESOVA, F. BERGAYA, H. VAN DAMME, G. LAGALY, «Clay based formulations of metolachlor with reduced leaching », *Applied Clay Science* 18 (2001) 265-275.

- [54] T. JUNMAO, W. ZHANSHENG, S. XIFANG, X. XIAOLIN, «Adsorption kinetic of  $\beta$  - Carotene and Chlorophyll onto Acid activated Bentonite in Model oil», Chinese Journal of Chemical Engineering 16 (2008) 270-276
- [55] M. A. DIDI, B. MAKHOUKHI, A. AZZOUZ, D. VILLEMIN, «Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study», Applied Clay Science 42 (2009) 336-344
- [56] R. FRANCOIS, « Les industries des corps gras », Technique et Documentation Paris (1974).
- [57] R. FRANCOIS, « Les industries des corps gras », Technique et Documentation Paris (1974).
- [58] A. Y. TAN, C. L. CHONG. K. S. LOW, « Crude palm oil characteristics and chlorophyll content », Journal of the Science of Food and Agriculture **75** (1997) 281-288.
- [59] E. SABAH, M. C. INAR, M. S. C. ELIK, « Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of  $\beta$  -carotene on acid-activated sepiolite», Food Chemistry 100 (2007) 1661–1668
- [60] J. P. WOLL, « Manuel d'analyse des corps gras», Edition Azoulay Paris (1968).
- [61] J. S. BAHL, U. DAYAL, «Regeneration of spent bleaching earth», Research and industry 22 (1977) 145-149
- [62] S. J. T. POLLARD, C. J. SOLLARD, R. PERRY, «The reuse of spent bleaching earth for the stabilization/solidification of mixed waste streams», Environmental Technology 11 (1990) 1107-1117
- [63] S. J. T. POLLARD, C. J. SOLLARD, R. PERRY, «A clay-carbon adsorbent derived spent bleaching earth: surface characterization and adsorption of chlorophenols from aqueous solution», Carbon 30 (1992) 639-645
- [64] S. J. T. POLLARD, C. J. SOLLARD, R. PERRY, «The reuse of spent bleaching earth: A feasibility study in waste minimization for the edible oil industry», Bioresource technology 45 (1993) 53-58
- [65] M. MAHRAMANLIOGLU, I. KIZILCIKLI, I.O. BICER, «Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth», Journal of Fluorine Chemistry 115 (2002) 41–47
- [66] K. S. LOW, C. K. LEE, L. Y. KONG, «Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth», Journal of Chemical Technology and Biotechnology 72 (1998) 67-73
- [67] C. K. LEE, K. S. LOW, P. Y. GAN, «Removal of some organic dyes by acid treated spent bleaching earth», Environmental Technology 20 (1999) 99-104
- [68] A. AL- ZAHRAANI, Y. A. ALHAMED, «Oil removal from spent bleaching clay by solvent extraction», Journal of environmental science and health A 35 (2000) 1577-1590
- [69] A. BOUKERROUI, M. S. OUALI, « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil», Journal of Chemical Technology and Biotechnology 75 (2000) 773- 776
- [70] W. T. TSAI, C. Y. CHANG, C. H. ING, C. F. CHANG, «Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth», Journal of Colloid and Interface Science 275 (2004) 72–78
- [71] A. BOUKERROUI, M. S. OUALI, « Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium: évolution de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique», Annales de chimie science des matériaux 25 (2000) 583- 590
- [72] L. HACKSPILL, J. BESSON, A. HEROLD, « Chimie Minérale Tome 2 », Edition PUF Paris (1968)

- [73] S. BALCI, T. DOGU, H. YUCEL, «Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 60 (1994) 419-426
- [74] K. HUNGER, «Industrial dyes: chemistry, properties, applications», Edition: WILEY-VCH (2003).
- [75] N. AZBAR, T. YONAR, K. KESTIOGLU, «Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent », *Chemosphere* 55 (2004) 35-43
- [76] N. BARKA, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté», Thèse doctorat, Université IBN ZOHR AGADIR (2008).
- [77] J. J. DONZE, « Colorants textiles », *Technique de l'Ingénieur K350*
- [78] A. BOUKERROUI, « Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites : mise en évidence et applications », Thèse doctorat, OSTO d'Oran (2002).
- [79] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson (1997).
- [80] C. LE GRESSUS, «Microscopie électronique à balayage», *Technique de l'Ingénieur P865*
- [81] A. LECLOUX, « Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux », *Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6<sup>ème</sup> série, tome I, Fasc 4 (1971) 169-209*
- [82] P. NGUYEN, « Optimisation du catalyseur supporté sur  $\beta$ -SIC pour la réaction d'oxydation directe de l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie», Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur Strasbourg I (2006).
- [83] M. A. SLASLI, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale», Thèse doctorat, Université de NEUCHÂTEL (2002)
- [84] J. CHARPIN, B. RASNEUR, « Mesure des surfaces spécifiques », *Technique de l'Ingénieur P1045 (1982).*
- [85] S. LOWELL, J. E. SHIELDS, « Powder surface area and porosity », 3<sup>ème</sup> Edition, Chapman & Hall (1991).
- [86] G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI, « Surface area and pore texture of catalysts », *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219
- [87] J. CHARPIN, B. RASNEUR, « Caractérisation de la texture poreuse des matériaux», *Technique de l'Ingénieur P1050 (1987).*
- [88] S. BREZOVSKA, V. BOSEVSKA, D. BUREVSKI, «The adsorption characteristics and porous structure of bentonite adsorbents, determined by the adsorption isotherm of water vapor», *Journal of the Serbian Chemical Society* 63 (1998) 709-718
- [89] Y. S. AL-DEGS, M. I. EL-BARGHOUTHI, A. A. ISSA, M. A. KHRAISHEH, G. M. WALKER, « Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies », *Water research* 40 (2006) 2645-2658
- [90] Y. S. HO, J. C. Y. NG, G. MCKAY, « Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review », *Separation and purification methods* 29 (2000) 189-232.
- [91] Y. S. HO, G. MCKAY, « Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood», *Process safety and environmental protection* 76 (1998) 183-191
- [92] Y. S. HO, « Review of second-order models for adsorption systems», *Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 681-689.*

- [93] V. C. SRIVASTAVA, M. M. SWAMY, I. D. MALL, B. PRASAD, I. M. MISHRA, «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics», *Colloids and surfaces A: Physicochemical. Engineering. Aspects* 272 (2006) 89-104
- [94] A. DABROWSKI, P. PODKOSCIELNY, Z. HUBICKI, M. BARCZAK, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review», *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
- [95] N. KANNAN, M. M. SUNDARAM, « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study», *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25-40
- [96] L. LIAN, L. GUE, C. GUE, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite», *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126-131
- [97] H-Y. WANG. L-M. MA. T. LI. Y-L. ZHANG, H-W. GAO, « Preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo - tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye», *Colloids and surfaces A: Physicochemical. Engineering. Aspects* 333 (2009) 126-132
- [98] H. ZHENG, D. LIU, Y. ZHENG, S. LIANG, Z. LIU, «Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite», *Journal of Hazardous Materials* (2009) – sous presse
- [99] C-T. HSIEH, H. TENG, « Langmuir and Dubinin-Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75 (2000) 1066-1072
- [100] S. H. LIN, R. S. JUANG, « Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite», *Journal of Hazardous Materials* B92 (2002) 315-326
- [101] Y. ÖNAL, C. AKMIL-BAYAR, İ. SARICI-OZDEMIR, «Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon», *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 194-203
- [102] S. KORICHI, A. ELIAS, A. MEFTI, «Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation», *Applied Clay Science* 42 (2009) 432-438
- [103] A. GERVASINI, «Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites», *Applied Catalysis A: General* 180 (1999) 71-82
- [104] D. F. CARTER, « Spectroscopic Studies of Vanadium and Chromium in Crystalline and Amorphous Matrices », Thèse PHD, Florida State University (2003)
- [105] M. BENZINA, A. BELLAGI, « Détermination des propriétés du réseau poreux de matériaux argileux par les techniques d'adsorption d'azote et de porosimétrie au mercure en vue de leur utilisation pour la récupération des gaz », *Annales de Chimie Science des Matériaux* 15 (1990) 315-335
- [106] S. BALCI, T. DOGU, H. YUCEL, « Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 60 (1994) 419-426
- [107] A. BOUKERROUI, M. S. OUALI, « Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium : évaluation de la capacité d'échange et de la surface spécifique », *Annales de Chimie Science des Matériaux* 25 (2000) 583-590
- [108] L. LIAN, G. LIPING, C. GUO, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-Bentonite », *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126-131

- [109] B. H. HAMEED, « Spent tea leaves: A new non conventional and low cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions», *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 753-759
- [110] Z. BOUBERKA, A. KHENIFI, F. SEKRANE, N. BETTAHAR, Z. DERRICHE, « Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide», *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 295-305
- [111] B. H. HAMEED, M. I. KHAIARY, «Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies», *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 237-244
- [112] O. HAMD AOUI, «Batch study of liquid phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials B* 135 (2006) 264-273
- [113] Y. S. HO, C.C. CHIANG, Y. C. HSU, «Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay», *Separation Science and Technology* 36 (2001) 2473-2488