République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP)

THÈSE

Présentée par

MEZITI Chafika épouse MAMMERI

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire

Soutenue le : 15 Novembre 2016 Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr ARKOUB Hamid	Professeur	Univ. de Béjaia	Président
Mr BOUKERROUI Abdelhamid	MCA	Univ. de Bejaia	Rapporteur
Mr BENCHEIKH LEHOCINE Mossaab	Professeur	Univ. de Constantine 3	Examinateur
Mr MENIAI Abdeslam Hassen	Professeur	Univ. de Constantine 3	Examinateur
Mr FEDDAG Ahmed	MCA	Univ. de Mostaganem	Examinateur
Mr CAGNON Benoît	MC	Univ. d'Orléans	Invité

Année Universitaire : 2015/2016

Ce que les autres ont réussi, on peut toujours le réussir

Antoine De Saint-Exupéry

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université A/Mira de Béjaia et au laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN – UMR 7374) d'Orléans France, où j'ai passé sans doute une expérience enrichissante de ma vie. Outre le travail passionnant et entêtant, les personnes rencontrées au cours de cette période m'ont apporté énormément, et pour cela je dois les en remercier.

Mes remerciements vont tout d'abord au directeur de ma thèse Monsieur A. BOUKERROUI, Maître de conférences à l'université de Béjaia, pour m'avoir guidée, encouragée et soutenue dans mon travail. Ses idées, sa motivation, ainsi que sa grande curiosité et culture scientifique m'ont été très bénéfiques. Il m'a apporté beaucoup de connaissances et il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche.

Je tiens à dire un grand merci à Monsieur B. CAGNON, Maître de conférences à l'université d'Orléans, pour tout le suivi, l'aide et le temps qu'il a pu me consacrer. Un grand merci pour les nombreux échanges quotidiens que nous avons eux et surtout pour la confiance qu'il m'a accordé durant les neuf mois que j'ai passé au sein du laboratoire ICMN. Toute ma sympathie va également à l'ensemble du personnel de l'ICMN et de l'université d'Orléans que j'ai pu rencontrer au cours de mon stage en France.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury. J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur ARKOUB, Professeur à l'université de Béjaia d'avoir accepté de présider ce jury. Je suis très honorée que Monsieur BENCHEIKH LEHOCINE et Monsieur MENIAI, professeurs à l'université de Constantine 3, Monsieur CAGNON, Maitre de Conférences à l'université d'Orléans (France) et Monsieur FEDDAG, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, aient accepté d'êtres rapporteurs de ce travail.

Mes sincères remerciements vont également aux personnes qui ont apporté leur concours pour la réalisation de cette thèse. Je pense en particulier à la brésilienne Ana Luísa de Souza e Almeida qui m'a beaucoup aidé et à S. KHERFELLAH et D. DENDOUNE du laboratoire de contrôle de qualité et de conformité SNC PREVOLAB d'El Kseur - Béjaia, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Que tous les techniciens et les ingénieurs de la

faculté de Technologie soient aussi remerciés pour leurs contributions dans la réalisation des techniques de caractérisation (IRTF, BET, MEB, et DRX) et leur sympathie.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement tous mes amis et mes collègues du laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP), pour les bons moments passés tout le long de ces années. Je leur exprime toute mon amitié, ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de bien.

Je n'aurais pas suffisamment de mots pour qualifier la patience et le courage de mon époux et de mon fils, qui ont eu à supporter mes longues absences et à partager mes soucis. Je ne peux manquer de remercier également toute ma famille et ma belle famille pour leur soutien permanent et leurs encouragements. Que tous et toutes m'excusent de ne pouvoir les citer nommément, mais trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Sommaire

Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles
Liste des figures
Liste des tableaux

Introduction générale...…….. 1
Références bibliographiques ……. 4

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Argiles et minéraux argileux

I.1. Structure microscopique des minéraux argileux …… 5
I.2. Classification des minéraux argileux ……. 8
I.2.1. Classification selon le taux d'occupation des sites octaédriques …….. 8
I.2.2. Classification selon la composition des feuillets et leur mode d'empilement ... 9
I.2.2.1. Minéraux argileux simples …… 9
I.2.2.2. Minéraux argileux interstratifiés …….. 12
I.3. Propriétés des minéraux argileux ……... 13
I.3.1. Surface spécifique ……. 13
I.3.2. Capacité d'échange cationique …….. 15
I.4. Modification des propriétés des minéraux argileux ……... 16
I.4.1. Activation acide ……. 16
I.4.2. Traitement thermique ……. 17
I.4.3. Organophilisation …….. 19
I.5. Conclusion …….. 19
Références bibliographiques ……. 21

Chapitre II : Traitement et valorisation des terres décolorante usées

II.1. Etape de décoloration des huiles alimentaires …….. 25
II.2.Terres décolorantes……. 26
II.3. Rejets des terres décolorantes usées et leur impact sur l'environnement ……. 27
II.4. Régénération et réutilisation des terres décolorantes usées ……. 28
II.4.1. Régénération par traitement thermique ……. 29
II.4.2. Régénération par activation chimique ……... 30
II.4.3. Régénération après déshuilage …….. 33
II.5. Conclusion ……. 35
Références bibliographiques ……. 36

PARTIE B : REGENERATION ET REUTILISATION D'UN DECHET DE TERRE DECOLORANTE LOCALE

Chapitre I : Régénération de la terre décolorante usée

I.1. Méthode de régénération de la terre décolorante usée ……... 42
I.2. Caractérisation du matériau régénéré ……. 43
I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) ……. 43
I.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) ……. 44
I.2.3. Détermination des propriétés texturales ……. 46
I.2.3.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K ……. 46
I.2.3.1. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ….. 48
a. Détermination de la surface spécifique (S_{BET}) …….. 48
b. Détermination du volume poreux total (V_{PT}) …… 50
c. Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes (S_{ext}) ……. 51
d. Détermination du volume microporeux …… 52
e. Détermination de la distribution poreuse ……. 54
I.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) ……. 56
I.3. Conclusion …….. 57
Références bibliographiques ……. 58

Chapitre II : Application du matériau régénéré dans l'élimination d'un colorant textile basique

II.1. Procédure expérimentale du processus de sorption …….. 61
II.2. Effet des conditions opératoires …… 62
II.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale …….. 62
II.2.2. Effet du pH de la solution ……. 64
II.2.3. Effet de la vitesse d'agitation …… 66
II.2.4. Effet de la température …….. 67
II.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption …… 68
II.3.1. Modèle de pseudo – premier ordre et du pseudo deuxième ordre ……. 69
II.3.2. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire ……... 71
II.4. Isotherme d'adsorption ……. 71
II.4.1. Modèle de Freundlich …… 73
II.4.2. Modèle de Langmuir ……. 74
II.5. Etude thermodynamique ……... 76
II.6. Conclusion …… 78
Références bibliographiques ……. 79

PARTIE C : REGENERATION ET REUTILISATION D'UN DECHET DE TERRE DECOLORANTE IMPORTEE

Chapitre I : Identification et caractérisation des matières premières utilisées

I.1. Identification et caractérisation de la terre décolorante vierge ……... 83

I.1.1. Diffraction des rayons X ……. 83
I.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) …….. 85
I.1.3. Observations microscopiques / Microanalyses EDX …….. 86
I.1.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) ……. 86
I.1.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET) ……... 87
I.1.4. Détermination des propriétés texturales ……. 88
I.1.5. Détermination de la capacité d'échange cationique (*CEC*) …… 90
I.1.6. Détermination du pH à charge nulle (pH_{PZC}) …….. 91
I.2. Caractérisation de la terre décolorante usée (TDU) ……... 92
I.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) …….. 92
I.2.2. Quantification de la quantité d'huile contenue dans la TDU ……. 93
I.2.3. Analyses élémentaires CHNSO …….. 95
I.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) ……. 95
I.3. Conclusion …….. 96
Références bibliographiques ……. 97

Chapitre II : Régénération de la terre décolorante usée

II.1. Régénération de la terre décolorante usée ……. 99
II.1.1. Traitement thermique …… 99
II.1.2. Activation chimique …….. 105
II.1.2.1. Activation par NH_4Cl …… 105
II.1.2.2. Activation par HNO_3 ……. 111
II.1.3. Traitement par un liquide vaisselle commercial et par un tensioactif …….. 115
II.2. Détermination des performances d'adsorption des matériaux régénérés ……. 123
II.2.1. Cinétique d'adsorption …….. 123
II.2.2. Isothermes d'adsorption …… 126
II.3. Conclusion ……. 129
Références bibliographiques ……. 131

Chapitre III : Optimisation des paramètres de régénération par la méthode du Simplexe

III.1. Méthode du Simplexe …….. 133
III.1.1. Principe de la méthode du Simplexe …… 133
III.1.2. Construction du simplexe initial …….. 134
III.1.3. Evolution du simplexe …….. 137
III.2. Comparaison entre les capacités d'adsorption du matériau optimisé et un charbon actif commercial…….. 139
III.3. Conclusion …….. 142
Références bibliographiques ……. 143

Conclusion générale …….. 144

Publications

Liste d’abréviations, de sigles et de symboles

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

CARACTERE GREC	UNITE	DEFINITION DU TERME
ΔG^0	J mol^{-1}	Enthalpie libre standard.
ΔH^0	J mol^{-1}	Enthalpie standard.
ΔS^0	J K^{-1} mol^{-1}	Entropie standard.
Δx_j		Pas de variation de la variable j.
θ	Degré (°)	Angle de diffraction
λ	nm	Longueur d'onde
λ_{max}	nm	Longueur d'onde maximale.
ρ	g L^{-1}	Masse volumique de l'azote.

CARACTERE LATIN	UNITE	DEFINITION DU TERME
a	cm^3 g^{-1} $Å^{-1}$	Pente du diagramme t-plot
b		Meilleur essai de la méthode de Simplex (the best).
C	mg g^{-1}	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.
C		Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié.
C_e	mol L^{-1}	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre.
C_f	N	Concentration du filtrat.
C_i	mol L^{-1}	Concentration initiale.
C_R		Contraction du côté de *R*
C_t	mol L^{-1}	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t.
C_w		Contraction du côté de *w*
d	Å	Distance interfoliaire ou distance basale
D		Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.
e	Å	Epaisseur du feuillet
E		Extension
hkl		Indices de Miller
i		Varie de 0 à k correspondant au point du simplexe
j		Varie de 1 à k correspondant à la variable.
k		Nombre entier.
k_1	min^{-1}	Constante de vitesse du premier ordre.
k_2	g mg^{-1} min^{-1}	Constante de vitesse du second ordre.
K_d		Coefficient de distribution.
k_D	g mg^{-1} $min^{-1/2}$	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

K_F	L mg^{-1}	Constante de Freundlich.
K_L	L mg^{-1}	Constante de Langmuir
L_0	Å	Larguer moyenne des micropores
m	g	Masse de l'adsorbant.
M	g mol^{-1}	Masse molaire
m_f	g	Masse du ballon contenant l'extrait.
m_i	g	Masse du ballon sec vide.
M_t		Montmorillonite
n		Nombre entier
N		Le second plus mauvais essai de la méthode du Simplexe (next to the worst).
O_r		Oxygène résiduel restant dans la structure
P	mmHg	Pression
P_0	mmHg	Pression de vapeur saturation.
P/P_0		Pression relative.
P_n		Terme diagonal de la matrice du Simplexe selon Czech.
Q		Quartz
q_e	mg g^{-1}	Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre
$q_{e,\,cal}$	mg g^{-1}	Capacité d'adsorption calculée par un modèle à l'équilibre
$q_{e,\,exp}$	mg g^{-1}	Capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre
$q_{\max}$	mg g^{-1}	Capacité maximale d'adsorption
q_n		Terme non diagonal de la matrice du Simplexe selon Czech.
q_t	mg g^{-1}	Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.
r	Å	Rayon des pores
R	J mol^{-1} K^{-1}	Constante des gaz parfait.
R		Symétrie du plus mauvais point *w*
R	%	Pourcentage de l'huile résiduelle dans la TDU
R^2		Coefficient de corrélation
R_L		Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation
S	%	Déviation standard normalisée (écart type)
S_{BET}	m^2 g^{-1}	Surface spécifique calculée par la méthode BET
S_{cum}	m^2 g^{-1}	Surface cumulée
S_{ext}	m^2 g^{-1}	Surface spécifique externe
S_{mic}	m^2 g^{-1}	Surface microporeuse
S_{tot}	m^2 g^{-1}	Surface spécifique totale
t	Å	Epaisseur statique des couches adsorbées.
t	min	Temps
t_e	min	Temps d'équilibre
T	°C ou K	Température
v	°C min^{-1}	Vitesse de montée en température

V	L	Volume de la solution
V_{ads}	$cm^3\ g^{-1}$	Volume d'azote adsorbé
V_{cum}	$cm^3\ g^{-1}$	Volume cumulé
V_m	$cm^3\ g^{-1}$	Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.
V_M	$cm^3\ mol^{-1}$	Volume molaire
V_{mic}	$cm^3\ g^{-1}$	Volume des micropores
V_{PT}	$cm^3\ g^{-1}$	Volume poreux total
V_{ultra}	$cm^3\ g^{-1}$	Volume des ultra-micropores
W	$tr\ min^{-1}$	Vitesse d'agitation.
W_0	$cm^3\ g^{-1}$	volume spécifique microporeux
w		Le plus mauvais essai de la méthode de Simplex (the worst).
$X_{G,j}$		Coordonnée réduite du point au centre de gravité.
$x_{i,j}$		Coordonnée réelle de la variable j, du point i.
$X_{i,j}$		Coordonnée réduite de la variable j, du point i.
$x_{o,j}$		Coordonnée réelle pour la variable j du point au centre.

SIGLE	**DEFINITION DU TERME**
ATG	Analyse Thermogravimétrique.
BDDT	Brunauer, Demming, Demming et Teller
BENTAL	Société des bentonites d'Algérie.
BET	Brunauer, Emett et Teller.
BJH	Barret, Joyner et Halenda.
CEC	Capacité d'Echange Cationique.
CHNSO	Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre, Oxygène.
CI	Colour Index
COGB	Corps Gras de Béjaia.
DFT	Density Functional Theory.
DRX	Diffraction des Rayons X.
DTG	Dérivée de l'analyse Thermogravimétrique.
EDX	Energie Dispersive de rayons X.
ICMN	Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures.
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.
MET	Microscopie Electronique en Transmittance.
NTP	Normal conditions for Temperature and Pressure (25°C, 1 atm).
O	Octaédrique
STP	Standard conditions for Temperature and Pressure (0 °C, 1 atm).
T	Tétraédrique
TDA	Terre Décolorante Activée.

TDAU	Terre Décolorante Activée Usée.
TDN	Terre Décolorante Naturelle.
TDNU	Terre Décolorante Naturelle Usée.
TDU	Terre Décolorante Usée
TDUR	Terre Décolorante Usée Régénérée
$TDUR_{opt}$	Terre Décolorante Usée Régénérée aux conditions optimales
TDV	Terre Décolorante Vierge

Liste des figures

Liste des figures

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches……... 5
Figure I.2. Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux (a) sans cations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires…... 6
Figure I.3. Principe de la diffraction des rayons X et illustration de la loi de Bragg.... 7
Figure I.4. Observations microscopiques par MET de quelques minéraux argileux avec différentes morphologies des particules…….. 7
Figure I.5. Structure de la couche octaédrique : (a) couche trioctaédrique ; (b) couche dioctaédrique…… 8
Figure I.6. Représentations schématiques de la structure des feuillets élémentaires : (a) Feuillet 1:1 ; (b) Feuillet 2:1……... 9
Figure I.7. Schéma structural et images MET de (a) : Palygorskite ; (b) : Sépiolite… 12
Figure I.8. Exemples de minéraux interstratifiés à deux feuillets différents A et B : (a) minéral interstratifié régulier ; (b) minéral interstratifié irrégulier…..... 12
Figure I.9. Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux……..... 14
Figure I.10. Représentation de l'effet de l'activation acide…….. 17
Figure I.11. Modification organophile des minéraux argileux par échange cationique. 19
Figure II.1. Schème conceptuel résumant le risque de transfert de polluants occasionné par une décharge de terres décolorantes usées…….. 28

PARTIE B : REGENERATION ET REUTILISATION D'UN DECHET DE TERRE DECOLORANTE LOCALE

Figure I.1. Spectres DRX de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée (TDUR)…….. 44
Figure I.2. Spectres IRTF de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée (TDUR)…….. 45
Figure I.3. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par la TDV et la TDUR…….. 47
Figure I.4. Transformée de BET de la TDUR et de la TDV…… 49
Figure I.5. Transformée de BET de la TDUR dans le domaine restreint de la pression relative……... 50
Figure I.6. Diagramme t-plot de la TDV et de la TDUR…….. 52
Figure I.7. Transformée de Dubinin-Radushkevich de la TDUR…….. 53
Figure I.8. Répartition de la surface des pores en adsorption (méthode BJH)…….. 54
Figure I.9. Répartition des volumes des pores en adsorption (méthode BJH)…….. 55
Figure I.10. Observations microscopiques par MEB de la TDV et de la TDUR……... 57
Figure II.1. Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL……... 61

Figure II.2. Evolution de la quantité du colorant adsorbée par (a) la TDV (b) la TDUR en fonction du temps de contact……... 63
Figure II.3. Influence du pH sur l'adsorption du colorant textile sur les deux adsorbants……. 65
Figure II.4. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par (a) la TDV (b) la TDUR……... 66
Figure II.5. Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par (a) la TDV (b) la TDUR…… 68
Figure II.6. Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour les différentes concentrations pour le matériau (a) TDV (b) TDUR……... 70
Figure II.7. Isothermes d'adsorption du colorant sur la (a) TDV (b) TDUR à différentes températures……... 72
Figure II.8. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich à 20 °C Pour le matériau (a) TDV (b) TDUR……. 73
Figure II.9. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir à 20 °C Pour le matériau (a) TDV (b) TDUR……. 74

PARTIE C : REGENERATION ET REUTILISATION D'UN DECHET DE TERRE DECOLORANTE IMPORTEE

Figure I.1. Spectre DRX de la terre décolorante vierge (TDV) ……... 83
Figure I.2. Spectre DRX d'une argile interstratifiée de type kérolite-stévensite ……. 84
Figure I.3. Spectre IRTF de la terre décolorante vierge (TDV) ……... 85
Figure I.4. Micrographie MEB de la terre décolorante vierge (TDV) ……. 86
Figure I.5. Spectre EDX de la terre décolorante vierge (TDV) ……... 87
Figure I.6. Micrographie MET de la terre décolorante vierge (TDV) ……. 88
Figure I.7. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote par la TDV …… 89
Figure I.8. Distribution de la taille de pores par la méthode DFT de la TDV ……. 90
Figure I.9. Détermination du Point de charge nulle (pH_{PZC}) de la TDV……... 92
Figure I.10. Spectres IRTF de la TDV et de la TDU ……. 93
Figure I.11. Schéma de l'extracteur Soxhlet ……. 94
Figure I.12. Spectres de diffraction des rayons X de la terre décolorante vierge (TDV) et de la terre décolorante usée (TDU) ……. 96
Figure II.1. Photographie du four tubulaire utilisé……. 100
Figure II.2. Courbes d'ATG et de DTG de la Terre décolorante usée……... 101
Figure II.3. Spectres IRTF de la TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement thermique……. 102
Figure II.4. Spectres DRX de la TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement thermique……. 102
Figure II.5. Isothermes d'adsorption de la TDV et les matériaux résultants du traitement thermique…… 103
Figure II.6. Distribution de la taille de micropores par la méthode DFT des échantillons étudiés……. 104
Figure II.7. Courbes ATG/DTG de la TDU imprégnée par NH_4Cl……... 106

Figure II.8. Superposition des spectres IRTF des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par NH_4Cl…… 107

Figure II.9. Superposition des diffractogrammes de DRX des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par NH_4Cl……. 108

Figure II.10. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des échantillons TDV et les matériaux résultants du traitement chimique par NH_4Cl…….. 109

Figure II.11. Distribution de la taille de micropores d'après la méthode DFT des échantillons traités par NH_4Cl……. 110

Figure II.12. Courbes ATG/DTG de la TDU imprégnée par HNO_3…… 112

Figure II.13. Superposition des spectres IRTF des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par HNO_3……. 113

Figure II.14. Superposition des diffractogrammes de DRX des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par HNO_3…….. 113

Figure II.15. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des échantillons TDV et les matériaux résultants du traitement chimique par HNO_3…… 114

Figure II.16. Distribution de la taille de micropores d'après la méthode DFT des échantillons traités par HNO_3…….. 115

Figure II.17. Le liquide vaisselle utilisé et sa composition…….. 116

Figure II.18. Spectres DRX de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le liquide vaisselle…….. 117

Figure II.19. Spectres DRX de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le tensioactif…… 118

Figure II.20. Spectres IRTF de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le tensioactif…… 118

Figure II.21. Spectres IRTF de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le liquide vaisselle……... 119

Figure II.22. Analyse thermogravimétrique de la TDU et les matériaux résultants du traitement par le liquide vaisselle…… 120

Figure II.23. Analyse thermogravimétrique de la TDU et les matériaux résultants du traitement par le tensioactif……. 121

Figure II.24. Goutte d'eau déposée sur la surface de la TDV et les différents matériaux traités par le tensioactif ou le liquide vaisselle…… 122

Figure II.25. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différents adsorbants étudiés……... 124

Figure II.26. Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour la TDV et les différents matériaux préparés…… 125

Figure II.27. Isothermes d'adsorption du BM sur la TDV et les différents matériaux régénérés à $T = 25$ °C…….. 127

Figure III.1. Principe de la méthode Simplexe à deux dimensions……. 134

Figure III.2. Détermination des coordonnées du symétrique du plus mauvais point….. 137

Figure III.3. Différents modes d'évolution du simplexe…… 138

Figure III.4. Cinétique d'adsorption de 250 mg L^{-1} d'une solution de BM avec le CA, la TDV et la $TDUR_{opt}$ à température ambiante……... 141

Liste des tableaux

Liste des tableaux

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1. Classification des minéraux argileux 2:1 selon la charge du feuillet, et de leurs compositions chimiques…….. 11
Tableau I.2. Surface spécifique de quelques minéraux argileux…….. 14
Tableau I.3. Températures de transformation de quelques minéraux argileux à pression atmosphérique…… 18

PARTIE B : REGENERATION ET REUTILISATION D'UN DECHET DE TERRE DECOLORANTE LOCALE

Tableau I.1. Données du modèle BET…….. 49
Tableau I.2. Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe... 52
Tableau I.3. Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du matériau TDUR…… 54
Tableau I.4. Caractérisation des pores du matériau TDV et TDUR……. 55
Tableau I.5. Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale des deux échantillons…….. 56
Tableau II.1. La capacité d'adsorption ($q_{e,\ exp}$) pour les deux adsorbants étudiés à différentes concentrations……. 64
Tableau II.2. Les équations linéaires appropriées aux trois modèles cinétiques étudiés et les paramètres déterminés par ces modèles……. 69
Tableau II.3. Paramètres cinétiques obtenus par le modèle du pseudo second ordre… 70
Tableau II.4. Valeurs des constantes de Langmuir et les coefficients de corrélation… 75
Tableau II.5. Paramètres thermodynamiques de l'élimination du colorant basique par la TDUR……... 77

PARTIE C : REGENERATION ET REUTILISATION D'UN DECHET DE TERRE DECOLORANTE IMPORTEE

Tableau I.1. Propriétés poreuses de la TDV (N_2, 77 K) …… 89
Tableau I.2. Résultats de l'extraction des huiles résiduelles de la TDU par extraction aux solvants……... 94
Tableau I.3. Résultats des analyses CHNOS ……. 95
Tableau II.1. Les échantillons obtenus par les différents traitements……. 99
Tableau II.2. Propriétés poreuses des terres décolorantes vierges et usées traitées par traitement thermique (N_2, 77 K)…….. 103
Tableau II.3. Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées thermiquement... 105
Tableau II.4. Propriétés poreuses des terres décolorantes vierges et usées traitées par NH_4Cl …….. 109
Tableau II.5. Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées par NH_4Cl……... 110

Tableau II.6.	Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées par HNO_3……...	111
Tableau II.7.	Propriétés poreuses des terres décolorantes vierges et usées traitées par HNO_3……	114
Tableau II.8.	Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées par le liquide vaisselle et par le tensioactif……..	119
Tableau II.9.	Principales propriétés chimiques du Bleu de méthylène (BM) …….	123
Tableau II.10.	Paramètres cinétiques du modèle de pseudo - second ordre……..	126
Tableau II.11.	Capacité d'adsorption maximale des différents adsorbants à T = 25 °C, déterminée expérimentalement……	128
Tableau II.12.	Résultats du modèle de Freundlich ……...	128
Tableau II.13.	Résultats du modèle de Langmuir …….	129
Tableau III.1.	Expression générale de la matrice du simplexe initial selon Czech, exprimée en coordonnées réduites…….	135
Tableau III.2.	Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser……	136
Tableau III.3.	Matrices en variables réduites et réelles du simplexe initial selon Czech …….	136
Tableau III.4.	Optimisation de la capacité d'adsorption du matériau régénéré par la méthode du Simplexe…….	139
Tableau III.5.	Fonctions chimiques de surface du charbon actif étudié et son pH_{pcz}...	140
Tableau III.6.	Propriétés poreuses du charbon actif *L27*…….	140

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Après l'indépendance, l'Algérie a connu un développement économique et démographique sans précédent. Le taux élevé d'accroissement de la population a engendré une urbanisation rapide et une croissance non contrôlée de l'industrie. Cela n'a pas été sans conséquence pour l'environnement. De ce fait, le pays affronte aujourd'hui de nombreux problèmes liés à l'industrie et à la protection de l'environnement, et notamment le problème de déchets solides susceptibles d'être nocifs pour la santé humaine et l'environnement. La gestion de ces déchets industriels reste encore non développée d'un point de vue technique et organisationnel. A ce jour, la méthode pratiquée pour l'élimination de ces déchets industriels demeure la mise en décharge, du fait de son faible coût par rapport aux autres filières. Ce procédé est valable uniquement dans le cas des déchets industriels non dangereux, appelés aussi déchets industriels banals ou déchets assimilés aux ordures ménagères. Dans le cas des déchets industriels classés comme dangereux, plusieurs mesures de sécurité doivent êtres prises en considérations et /ou il faut qu'ils subissent un traitement préalable avant leur mise en décharge.

Dans l'industrie agroalimentaire, et plus particulièrement les raffineries d'huiles, plus de 8000 tonnes par an de terres décolorantes usées (TDU) sont rejetées dans la nature en Algérie sans subir aucun traitement (Boukerroui et Ouali, 2000 ; Mana *et al.*, 2007). Selon le catalogue européen des déchets, la terre décolorante usée est classée comme déchet dangereux auquel est affilié le code 07 06 10* (l'astérisque indique la dangerosité du déchet). Ce déchet argileux ne peut pas être mis en décharge en raison de sa teneur en matières organiques qui dépasse la limite de 6 % valeur des critères limite d'acceptation pour des décharges de déchets dangereux conformément à la Directive de Décharge de l'Union européenne (Rehab *et al.*, 2014). La mise en décharge de tels déchets pose avec le temps, beaucoup de problèmes écologiques et environnementaux et une pollution qui touche aussi bien le sol, l'eau que l'air. En effet, ces déchets argileux sont chargés d'impuretés, de colorants et d'une quantité très importante d'huile entraînée lors des différentes étapes du raffinage (la démucilagination, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation) qui finissent par désorber ou se transformer. Ainsi, ces terres décolorantes usées présentent non seulement un risque d'incendie (combustion spontanée), mais représentent également une source potentielle de contamination des eaux et sont générateurs de mauvaises odeurs. Vu ces différents problèmes

environnementaux causés par les rejets des terres décolorantes usées, la recherche d'une méthode alternative à la mise en décharge est primordiale.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude. En effet, la région de Bejaia possède deux raffineries d'huile alimentaire (COGB-Labelle et Cevital) qui génèrent de grandes quantités de déchets polluants de terres décolorantes qui sont rejetées dans la décharge publique de Boulimat - station balnéaire située sur un terrain en pente à 200 m de la mer ou à proximité du port, sans subir aucun traitement permettant d'éviter une contamination immédiate de l'environnement.

Le présent travail a pour but de valoriser des déchets de terres décolorantes provenant de la raffinerie d'huile alimentaire COGB – Labelle (Béjaia, Algérie). Depuis sa création (1998), cette entreprise utilise toujours la terre décolorante d'origine Algérienne. Ce matériau argileux est une bentonite de Maghnia (l'ouest Algérien), activée industriellement par l'acide sulfurique et commercialisée par la société Algérienne BENTAL. Dernièrement, la société BENTAL a cessé de produire cette terre décolorante, l'entreprise de COGB – Labelle a dû donc importer cette matière première d'Espagne. Ce matériau est une terre décolorante naturelle de type Kérolite – Stévensite (argile interstratifiée) commercialisée par la société SEPIOGEL. Les deux argiles étant différentes, la partie expérimentale de ce travail est donc subdivisée en deux : une sur le matériau local et l'autre sur le matériau importé. Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail commence par une introduction générale sur le sujet tout en exposant clairement l'objectif visé, suivie de trois parties A, B et C.

La première partie (partie A) est consacrée à une synthèse bibliographique sur les argiles et les minéraux argileux d'une manière générale, puis sur les terres décolorantes et les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs à la régénération des terres décolorantes par différentes méthodes. Cette synthèse permet ainsi d'avoir des éléments de comparaison et de pouvoir juger de l'efficacité des méthodes de régénération utilisées dans le cadre de cette thèse.

La deuxième partie (partie B) est consacrée aux méthodes de travail et à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant la régénération du déchet de la terre décolorante Algérienne (chapitre I) et l'application du matériau régénéré dans l'élimination d'un colorant textile basique (rouge Asucryl) afin d'estimer l'efficacité de la méthode de régénération utilisée (chapitre II).

La troisième partie (partie C) est consacrée à la régénération du déchet de la terre décolorante importée d'Espagne. Dans un premier temps, ce matériau est d'abord identifié par différentes techniques de caractérisation du fait de la complexité de la composition de ce matériau très peu étudié (chapitre I). Dans un second temps (chapitre II), plusieurs méthodes de régénération ont été testées et comparées, la meilleure méthode correspondant à celle donnant un matériau ayant la meilleure capacité d'adsorption. Dans le dernier chapitre (chapitre III), l'optimisation des paramètres de régénération concernant la meilleure méthode a été effectuée par la méthode du Simplexe.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

B

BOUKERROUI A., OUALI M.S., « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 75 (9) (2000) 773–776.

M

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

R

REHAB A. F., MOSTAFA N. A., MOHAMED S. M., WAEL A., « Recovery of oil and free fatty acids from spent bleaching earth using sub-critical water technology supported with kinetic and thermodynamic study », Advances in Bioscience and Biotechnology 5 (2014) 261 – 272.

Partie A

Synthèse Bibliographique

Cette synthèse bibliographique replace ce travail de thèse dans son contexte, à savoir la valorisation des déchets de terres décolorantes provenant de la raffinerie d'huiles alimentaires. En effet, la recherche d'une méthode de valorisation adéquate à ces matériaux argileux, nécessite d'avoir des connaissances préalables sur le matériau lui-même, notamment son identification en termes de structure et de composition, d'où l'importance du premier chapitre de cette partie consacré à la présentation de quelques concepts et notions fondamentaux sur les argiles et les minéraux argileux. Le deuxième chapitre de cette partie, est focalisé sur les terres décolorantes usées, leur impact sur l'environnement et les principaux travaux de la littérature relatifs à leur régénération.

CHAPITRE I

Argiles et minéraux argileux

CHAPITRE I : ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX

Si la connaissance générale des argiles et leurs utilisations ont des racines anciennes, leur étude scientifique est une discipline relativement récente remontant seulement à la moitié des années 30 du siècle dernier, suite à l'émergence et l'acceptation générale du concept des minéraux argileux (Bergaya et Lagaly, 2013). Selon ce concept, les argiles sont essentiellement composées de particules microcristallines d'un petit groupe de minéraux, dénommées les minéraux argileux. Ces minéraux confèrent aux argiles leurs propriétés de plasticité et de durcissement au séchage ou à la cuisson (Hussin *et al.*, 2011 ; Bergaya et Lagaly, 2013).

I.1. Structure microscopique des minéraux argileux

Du point de vue structural, les minéraux argileux appartiennent majoritairement au groupe des phyllosilicates, ou communément appelés silicates lamellaires ou silicates en feuillets. Leur structure cristallochimique de base résulte de l'assemblage de deux types de couches élémentaires : les couches tétraédriques (T) et les couches octaédriques (O) (figure I.1). Les couches tétraédriques sont constituées de tétraèdres d'oxygène centrés sur des atomes de silicium (Si) et les couches octaédriques sont constituées d'oxygènes et d'hydroxydes comportant le plus souvent des atomes d'aluminium (Al) ou de magnésium (Mg) au centre (Caillères *et al.*, 1982a). L'association de deux ou trois de ces couches engendre la formation d'un feuillet élémentaire, dont la composition est détaillée ci-dessous.

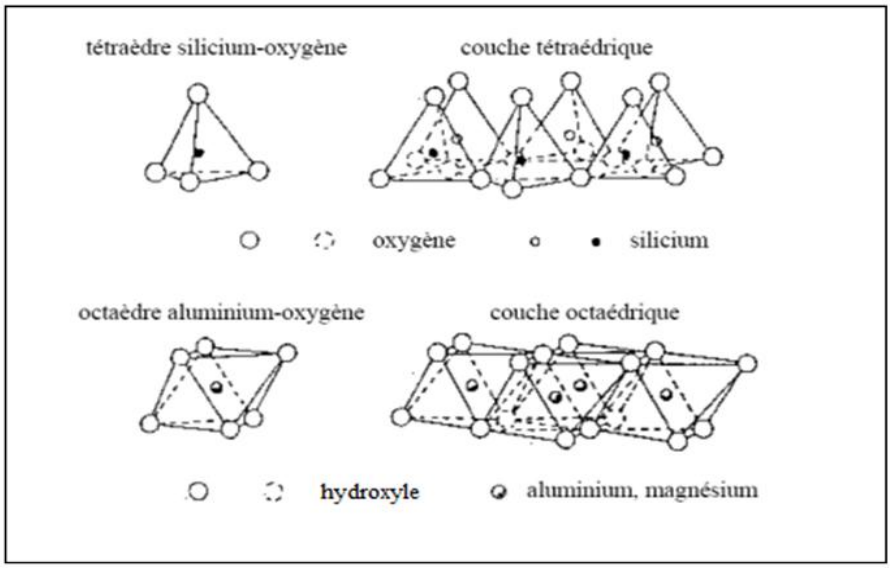


Fig. I.1 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches (Viallis-Terrisse, 2000).

Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace appelé espace interfoliaire qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. L'ensemble feuillet élémentaire - espace interfoliaire constitue l'unité structurale, dont l'épaisseur représente une caractéristique fondamentale des minéraux argileux appelée distance interfoliaire ou distance basale « *d* » (figure I.2).

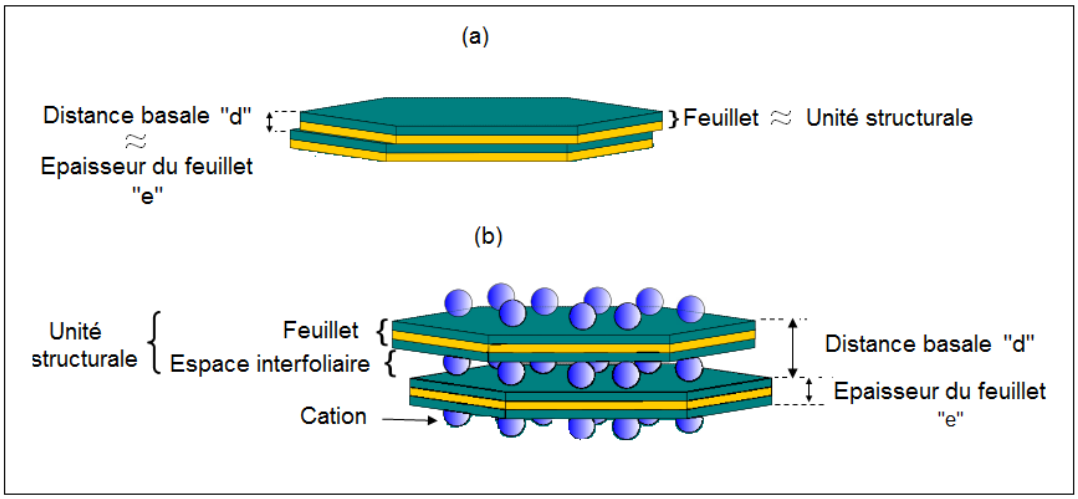


Fig. I.2 : Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux (a) sans cations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires.

La détermination de la valeur de cette distance se fait par diffraction des rayons X (figure I.3). Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire (*d*) (Å). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (*hkl*) (Paumier, 2007). La valeur de la distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan atomique (001) et ce en utilisant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \qquad \textbf{I.1}$$

Où n est l'ordre de réflexion (nombre entier), λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X (nm) et θ l'angle de diffraction (degré).

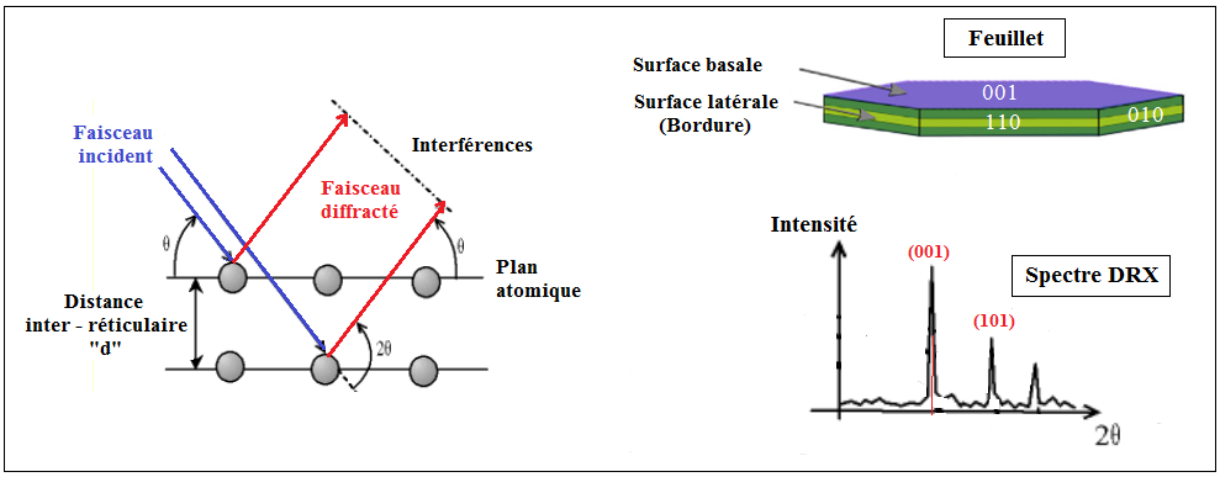


Fig. I.3 : Principe de la diffraction des rayons X et illustration de la loi de Bragg.

Ces unités structurales s'agencent alors entre elles pour former des structures plus larges, à savoir : la particule primaire et l'agrégat. La particule primaire correspond à un empilement de cinq à dix feuillets identiques et l'agrégat, quant à lui, correspond à un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. La granulométrie du matériau argileux et le type d'association des feuillets, des particules et des agrégats aboutit à l'apparition de différents types d'espaces poreux : interfoliaire, interparticulaire et interaggrégat. L'arrangement des particules ou des agrégats conduit à des morphologies différentes, telles que des plaques, des tubes, des lattes et des fibres (figure I.4). Tous les minéraux argileux sont donc poreux, avec des pores de tailles et de formes variables en fonction de leur composition et de leur structure.

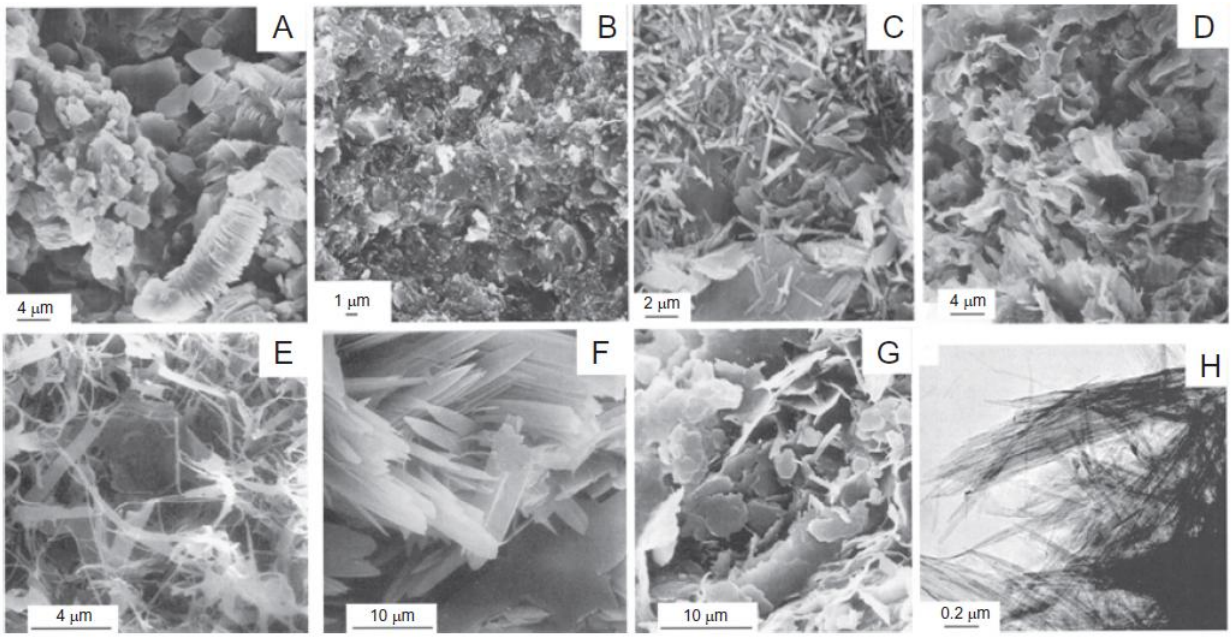


Fig. I.4 : Observations microscopiques par MET de quelques minéraux argileux avec différentes morphologies des particules (Bergaya et Lagaly, 2013).

I.2. Classification des minéraux argileux

Grâce au développement des techniques de caractérisation, un grand nombre de minéraux argileux ont été identifiés. Ces minéraux diffèrent les uns des autres par leur composition chimique. Leur classification en grandes familles structurales s'appuie, d'une part, sur le taux d'occupation des sites octaédriques (caractère di- ou tri-octaédrique) et, d'autre part, sur le mode d'agencement des couches tétraédriques et octaédriques pour former les feuillets élémentaires et la façon dont ces derniers s'empilent.

I.2.1. Classification selon le taux d'occupation des sites octaédriques

Suivant le nombre et la nature des cations occupant les trois loges octaédriques d'une demi-maille élémentaire, deux types de minéraux argileux sont distingués: les minéraux argileux dioctaédriques et les minéraux argileux trioctaédriques. Ils sont dits trioctaédriques lorsque la totalité des sites octaédriques est occupée par des ions métalliques divalents (figure I.5a). En revanche, si seulement deux parmi ces trois sites octaédriques sont occupés par des ions trivalents avec le troisième site vacant, les minéraux argileux sont dits dioctaédriques (figure I.5b).

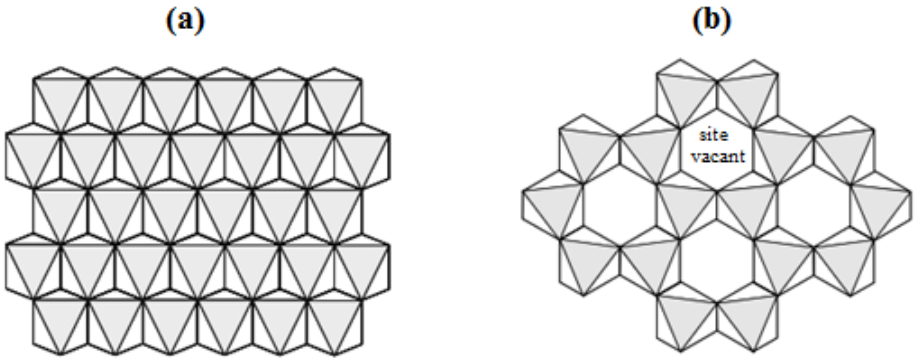


Fig. I.5 : Structure de la couche octaédrique : (a) couche trioctaédrique ; (b) couche dioctaédrique (Hubert, 2008).

Pour identifier le caractère dioctaédrique ou trioctaédrique d'un minéral argileux, on procède à l'analyse par diffraction des rayons X dans le domaine angulaire [59°- 64°] en 2θ correspondant à la réflexion du plan réticulaire (060) (Holtzapffel, 1985). Les minéraux argileux, présentant une valeur de d_{060} de 1,52 - 1,53 Å, sont dits trioctaédriques. En revanche, ceux dont la valeur de d_{060} est inférieure à 1,52 Å sont identifiés comme étant dioctaédriques (Weber *et al.*, 1996).

I.2.2. Classification selon la composition des feuillets et leur mode d'empilement

Les différentes familles de minéraux argileux sont également différenciées par le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire et par la façon dont ces feuillets s'empilent. L'empilement peut concerner des feuillets identiques (minéraux argileux simples) ou différents (minéraux argileux interstratifiées).

I.2.2.1. Minéraux argileux simples

Les minéraux argileux simples correspondent à l'empilement de feuillets identiques au sein d'une particule. Selon la composition du feuillet élémentaire, deux grandes familles peuvent êtres distinguées : les minéraux 1:1 (ou TO) et les minéraux 2:1 (ou TOT).

a. Minéraux 1:1 (TO)

Les feuillets élémentaires de ces matériaux sont composés d'une couche tétraédrique (T) accolée à une couche octaédrique (O) (figure I.6a). La maille élémentaire caractérisant cette famille se compose de six sites octaédriques et quatre sites tétraédriques. Les groupes de minéraux argileux appartenant à cette catégorie sont: la kaolinite ($^{IV}(Si_2)\ ^{IV}(Al_2)\ O_5\ (OH)_4$) et la serpentine ($^{IV}(Si_2)\ ^{IV}(Mg_3)\ O_5\ (OH)_4$) qui présentent des feuillets électriquement neutres. La liaison entre deux feuillets adjacents est assurée par des liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique. Ces liaisons entraînent un rapprochement des feuillets adjacents qui empêche toute pénétration de molécules d'eau, de molécules organiques ou d'ions minéraux dans l'espace interfoliaire. Il n'existe donc aucune possibilité de gonflement ou de rétraction des feuillets.

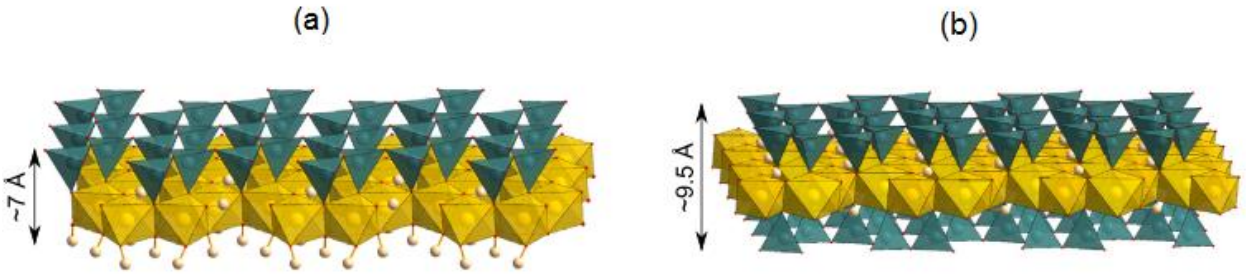


Fig. I.6 : Représentations schématiques de la structure des feuillets élémentaires : (a) Feuillet 1:1 ; (b) Feuillet 2:1 (Tournassat *et al.*, 2015).

b. Minéraux 2:1 (TOT)

Les feuillets élémentaires de cette famille sont composés de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche (T) retournée par rapport à la première (figure I.6b). Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. Les groupes représentatifs de cette famille sont le talc et la pyrophyllite, les smectites, les vermiculites, les micas, les illites et les chlorites.

Dans le cas de la pyrophyllite (dioctaédrique) et le talc (trioctaédrique), les feuillets sont électriquement neutres et sont accolés les uns aux autres par l'intermédiaire de forces de Van der Waals. En revanche, pour le reste des minéraux argileux 2:1, les feuillets sont généralement chargés négativement. La principale cause de cette charge provient des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^{+}$) (Brigatti *et al.*, 2013). Ces charges négatives sont compensées par des cations alcalins ou alcalino-terreux qui viennent se loger dans l'espace interfoliaire. Ces cations compensateurs rétablissent l'électroneutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents. Lorsque la charge du feuillet est supérieure à 0,9 (i.e. les illites et les micas), la compensation est assurée par des cations anhydres, généralement des ions de K^{+}. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble, ce qui empêche la pénétration des molécules d'eau et le gonflement de la galerie interfoliaire. Dans le cas des minéraux argileux ayant une charge comprise entre 0,2 et 0,9 (i.e. les smectites et les vermiculites), la compensation de charge est assurée par des cations plus au moins hydratés. Ces cations, avec leur eau d'hydratation, pénètrent dans l'espace interfoliaire, conduisant ainsi à son écartement. Ces minéraux argileux sont dits minéraux expansibles ou minéraux gonflants. Exceptionnellement pour les chlorites, ces charges négatives sont compensées par une couche octaédrique interfoliaire de type gibbsitique (dioctaédrique) ou brucitique (trioctaédrique). Cette couche n'est pas échangeable et empêche l'expansion de l'espace interfoliaire. La distance basale caractéristique de ces différents groupes varie selon la contenance de l'espace interfoliaire et de la charge du feuillet. Le tableau I.1 récapitule la classification des différents minéraux argileux 2:1 selon leur charge par formule unité et leur composition par demi – maille.

Tableau I.1 **:** Classification des minéraux argileux 2:1 selon la charge du feuillet, et de leurs compositions chimiques (Bergaya et Lagaly, 2013).

Groupe	Charge par Formule unité*	Dioctaédrique	Trioctaédrique
Talc – Pyrophyllite	~ 0	Pyrophyllite $^{IV}(Si_4)\ ^{IV}(Al_2)\ O_{10}\,(OH)_2$	Talc $^{IV}(Si_4)\ ^{IV}(Mg_3)\ O_{10}\,(OH)_2$
Smectites	~ 0,2 – 0,6	Montmorillonite $^{IV}(Si_4)\ ^{IV}(Al_{2-y}\ Mg_y)\ O_{10}\,(OH)_2,\ yM^+ .\ nH_2O$	Hectorite $^{IV}(Si_4)\ ^{IV}(Mg_{3-y}\ Li_y)\ O_{10}\,(OH)_2,\ yM^+ .nH_2O$
		Beidellite $^{IV}(Si_{4-x}\ Al_x)\ ^{IV}(Al_2)\ O_{10}\,(OH)_2,\ xM^+ .nH_2O$	Saponite $^{IV}(Si_{4-x}\ Al_x)\ ^{IV}(Mg_3)\ O_{10}\,(OH)_2,\ xM^+ .nH_2O$
Vermiculites	~ 0,6 – 0,9	Vermiculite $^{IV}(Si_{4-x}\ Al_x)\ ^{IV}(Al_{2-y}\ Mg_y)\ O_{10}\,(OH)_2,\ (x+y)\ M^+$	Vermiculite $^{IV}(Si_{4-x}\ Al_x)\ ^{IV}(Mg_{3-y}\ M_y^{3+})\ O_{10}\,(OH)_2,\ (x-y)/2\ \ Mg^{2+}$
Micas	~ 0,9 – 1,0	Céladonite $^{IV}(Si_{4-x}\ Al_x)\ ^{IV}(Fe_{2-y}\ Mg_y)\ O_{10}\,(OH)_2,\ (x+y)\ K^+$	Lépidolite $^{IV}(Si_{4-x}\ Al_x)\ ^{IV}(Mg_{3-y}\ Li_y)\ O_{10}\,(OH)_2,\ (x+y)\ K^+$
		Muscovite $^{IV}(Si_3\ Al)\ ^{IV}(Al_2)\ O_{10}\,(OH)_2,\ K^+$	Phlogopite $^{IV}(Si_3\ Al)\ ^{IV}(Mg_3)\ O_{10}\,(OH)_2,\ K^+$
	2,0	Margarite $^{IV}(Si_2\ Al_2)\ ^{IV}(Al_2)\ O_{10}\,(OH)_2,\ Ca^{2+}$	Clintonite $^{IV}(Si\ Al_3)\ ^{IV}(Mg_2\ Al)\ O_{10}\,(OH)_2,\ Ca^{2+}$

*Formule unité correspond à la composition d'une maille élémentaire.

Il existe un cas particulier dans cette famille de minéraux argileux, celui des minéraux fibreux. Ces minéraux se distinguent des autres par leur structure en pseudo - feuillets ou en briques creuses. Dans ces conditions, les feuillets 2:1 sont constitués de couches tétraédriques continues et de couches octaédriques discontinues, ce qui forme des rubans (figure I.7). Ces rubans sont disposés alternativement au-dessus et au-dessous de la couche continue d'oxygène (oxygènes basaux des tétraèdres), de sorte que la structure présente en coupe l'aspect d'une brique creuse (Caillères *et al.*, 1982b). Ce type de disposition donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux ou des tunnels qui peuvent accepter des molécules et les retenir dans un espace à trois dimensions (Rautureau, 2011). Les minéraux argileux qui font partie de cette famille sont la palygorskite (Figure I.7a) et la sépiolite (Figure I.7b).

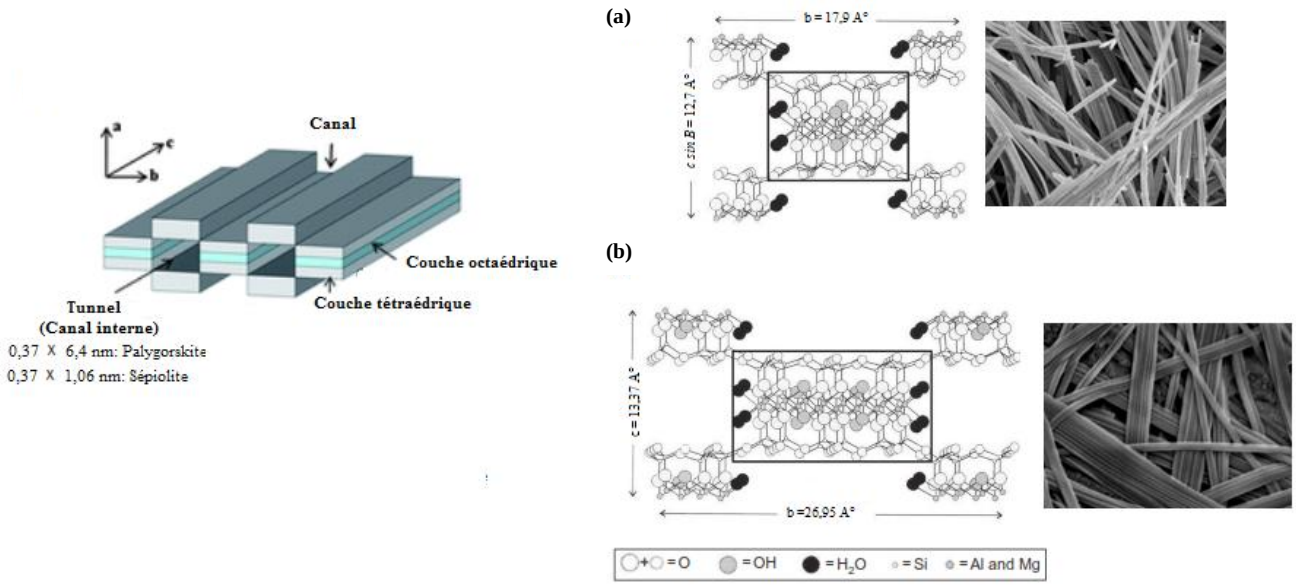


Fig. I.7 : Schéma structural et images MET de (a) : Palygorskite ; (b) : Sépiolite (Wan et Chen, 2011 ; Brigatti *et al.*, 2013).

I.2.2.2. Minéraux argileux interstratifiés

Une des découvertes les plus intéressantes de ces dernières années sur la minéralogie des argiles concerne celle des minéraux argileux interstratifiés, connus aussi sous le nom anglais *Mixed layers minerals*. Ces matériaux résultent de l'empilement alterné de deux ou de plusieurs feuillets de natures différentes (Brigatti *et al.*, 2013). Selon que cette alternance soit répétitive ou non, on parle de minéraux interstratifiés réguliers ou irréguliers (figure I.8).

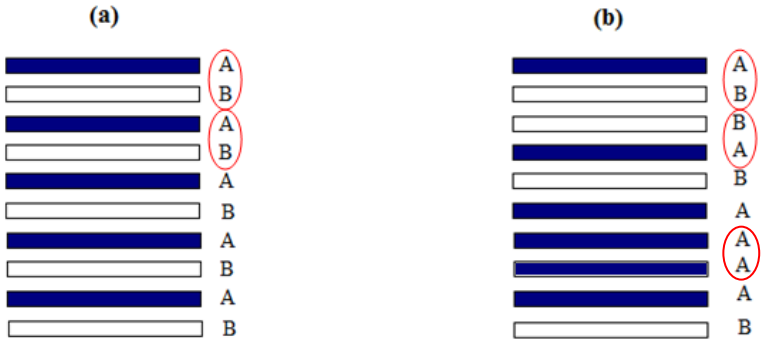


Fig. I.8 : Exemples de minéraux interstratifiés à deux feuillets différents A et B : (a) minéral interstratifié régulier ; (b) minéral interstratifié irrégulier.

Expérimentalement, l'interstratification est détectée par la présence d'une série non rationnelle de raies basales lors de l'enregistrement du diffractogramme de rayons X. Les diffractogrammes relatifs à ce type de minéraux sont très différents des espèces simples qui les constituent et dépendent de la nature, de la proportion et des séquences d'empilement des différents feuillets. Les caractéristiques structurelles des phases interstratifiées sont

habituellement interprétées en comparant les modèles expérimentaux de diffraction des rayons X aux modèles simulés par ordinateur en utilisant généralement le logiciel *Newmod* (Brigatti *et al.*, 2013).

Les minéraux argileux interstratifiés à deux composants les plus couramment décrits sont : illite/smectite; kaolinite/smectite; chlorite/vermiculite ; mica/vermiculite et chlorite/vermiculite. Afin de mettre en évidence la présence des minéraux argileux expansibles (i.e. smectite, vermiculite), il est nécessaire d'avoir recours à la comparaison de trois spectres obtenus dans des conditions expérimentales différentes: un spectre à l'état naturel (spectre N), le second après solvatation par l'éthylène glycol (spectre EG) et le troisième après chauffage (spectre H). En présence d'éthylène glycol qui peut se loger dans l'espace interfoliaire, les smectites gonflent à 1,32 nm (1couche EG) et 1,7 nm (2 couche EG) (Ferrage *et al.*, 2007).

I.3. Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux possèdent plusieurs propriétés physiques et physico-chimiques dont le rôle est fondamental dans les processus de sorption. Elles résultent à la fois de leur composition chimique, leur structure et leur morphologie et des conditions physico-chimiques dans lesquelles ils se trouvent. Ces propriétés sont nombreuses et largement utilisées pour la caractérisation des minéraux argileux mais elles ne revêtent pas toutes la même importance. La surface spécifique et la capacité d'échange cationique sont les propriétés les plus importantes du fait de leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces.

I.3.1. Surface spécifique

La surface spécifique est l'un des paramètres physiques les plus importants dans la caractérisation des minéraux argileux. Sa connaissance est très utile car elle permet d'évaluer les propriétés de surface d'un matériau et d'estimer ses surfaces internes et externes potentiellement actives (Michot et Villiéras, 2013).

Par définition, la surface spécifique, ou aire massique, correspond à la surface totale par unité de masse du solide accessible aux atomes et aux molécules (Rouquerol *et al.*, techniques de l'ingénieur P1050). Dans le cas des minéraux argileux expansibles (i.e. smectites et vermiculites), la surface totale comprend deux types de surfaces, l'une externe correspondant à la somme des surfaces basales et latérales du matériau, et l'autre interne correspondant à

l'espace interfoliaire. En revanche, en absence de gonflement interfoliaire (i.e. minéraux argileux non - gonflants) la surface totale est uniquement égale à la surface externe du matériau (figure I.9).

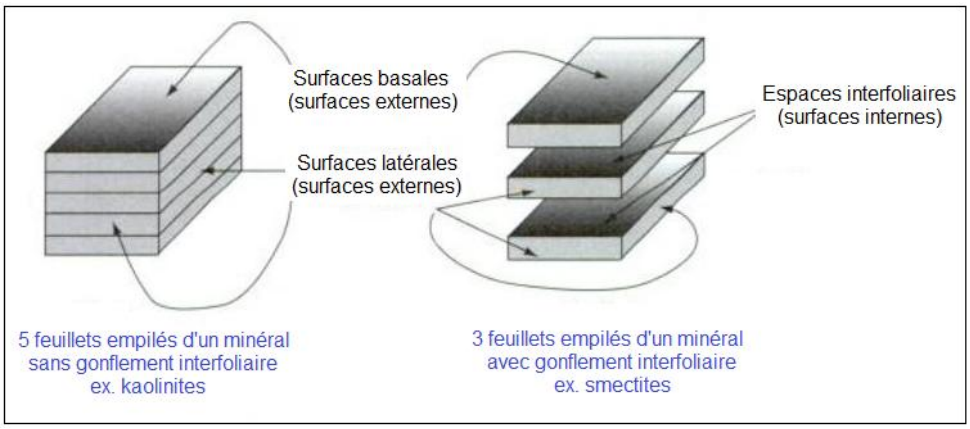


Fig. I.9 : Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux (Calvet, 2003).

La valeur de la surface spécifique de ces matériaux dépend de plusieurs facteurs, à savoir : leur taille, leur forme et leur composition minéralogique. En outre, comme il existe diverses méthodes pour déterminer la surface spécifique, la procédure de mesure peut aussi avoir une influence importante sur les valeurs mesurées. Les valeurs les plus importantes ont été obtenues avec les minéraux argileux microporeux, tels que la sépiolite, la palygorskite et les minéraux argileux gonflants (Michot et Villiéras, 2013). Le tableau I.2 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

Tableau I.2 **:** Surface spécifique de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)
Kaolinite	---	10 - 30	10 - 30
Illite	20 - 55	80 - 120	100 - 175
Smectite	600 - 700	80	700 - 800
Vermiculite	700	40 - 70	760
Chlorite	---	100 - 175	100 - 175

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de la surface spécifique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. L'azote (N_2 à 77 K) est le gaz le plus couramment utilisé car aucune interaction spécifique n'intervient dans son mécanisme d'adsorption. Cependant, l'azote qui est un gaz neutre, ne peut pas pénétrer entre les feuillets des minéraux argileux expansibles (smectite, vermiculites). C'est la raison pour laquelle la

valeur de la surface spécifique obtenue par cette méthode se réfère seulement à la surface externe du matériau. En effet, pour estimer la surface totale des minéraux argileux gonflants, on utilise la rétention des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol et le bleu de méthylène. Ces molécules sont capables de développer des interactions spécifiques avec la surface du minéral, ce qui permet leurs pénétrations dans la galerie interfoliaire et le recouvrement de la totalité des surfaces, internes et externes. Néanmoins, l'utilisation de cette méthode est un peu compliquée, car la valeur mesurée dépend de la préparation des échantillons, l'adsorbat utilisé et la nature des cations échangeables (Michot et Villiéras, 2013).

I.3.2. Capacité d'échange cationique

Une autre propriété remarquable des minéraux argileux est leur capacité d'échange cationique (CEC) qui traduit leur capacité de rétention. Elle représente la charge à apporter au matériau argileux sous forme de cations adsorbés pour que celui-ci arrive à l'électroneutralité (Leroy, 2005).

La capacité d'échange cationique trouve principalement son origine dans les déficits de charges permanentes provoqués par les substitutions isomorphiques dans les réseaux cristallins. Les charges négatives qui en résultent attirent des cations compensateurs du milieu environnant, de manière à conserver la neutralité électrique de l'ensemble. Ces cations compensateurs, insérés dans l'espace interfoliaire, peuvent être de différents types et sont susceptibles d'être échangés par d'autres cations se trouvant dans des solutions mises en contact avec les matériaux argileux.

La deuxième cause d'existence d'une capacité d'échange cationique est la présence de charges variables en bordure des feuillets. En effet, toute interruption du réseau cristallin sur les faces du matériau argileux fait apparaître des valences non satisfaites (liaisons rompues) sur les bords du matériau. Selon Liétard (1977), il existe trois types de sites correspondants aux liaisons rompues : Si – O, Al – OH et Al – O. Ces sites sont caractérisés par la présence d'hydroxydes amphotères résultants de la conversion des liaisons rompues par hydratation de la surface lors de l'immersion du minéral dans l'eau. Selon le pH du milieu, ces sites amphotères peuvent devenir positifs par adsorption d'un proton ou négatifs par dissociation. Dans ce cas, le matériau présente une capacité d'échange cationique s'il est chargé négativement et manifeste une capacité d'échange anionique s'il est chargé positivement.

Pour estimer la valeur de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux, de nombreuses méthodes ont été proposées, les plus utilisées sont : la méthode au bleu de méthylène (Hang et Brindley, 1970 ; Kahr et Madsen, 1995), la méthode au cobalt (Rhodes et Brown, 1994) et la méthode conductimétrique (Chiu *et al.*, 1990). Toutes ces méthodes reposent sur le même principe qui consiste à déplacer les cations interfoliaires des minéraux argileux par des cations témoins. L'unité de mesure est le milliéquivalent par 100 grammes (méq/100g) du matériau argileux ou le centimole de charges positives par kilogramme ($cmol^+/kg$). L'ordre de grandeur de la CEC des minéraux argileux est variable d'un type à un autre. Elle dépend essentiellement du nombre et la nature des cations interfoliaires et de la charge négative du feuillet.

I.4. Modification des propriétés des minéraux argileux

A l'état naturel, les minéraux argileux ont des capacités d'adsorption limitées et leur utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt. Pour y remédier, ces matériaux doivent subir des modifications afin d'améliorer leurs propriétés de surface et leur réactivité. Parmi les méthodes de modification les plus utilisées, citons l'activation acide, le traitement thermique et l'organophilisation.

I.4.1. Activation acide

L'activation acide est le procédé de modification chimique le plus utilisé au niveau des laboratoires et à l'échelle industrielle. Elle consiste à mettre en contact les minéraux argileux avec des acides forts, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Le but est d'obtenir un matériau partiellement dissous avec une surface spécifique, une porosité et une surface acide plus importantes qu'initialement (Komadel et Madejovà, 2013). Au cours de ce traitement, les protons de l'acide pénètrent dans les couches du matériau argileux et attaquent les groupements structuraux OH. La déshydroxylation qui en résulte est liée à la libération successive des atomes centraux des octaèdres ainsi qu'à la libération des Al initialement présents dans les couches tétraédriques (figure I.10) (Komadel et Madejovà, 2013). Le départ des composés formant la structure du matériau argileux se traduit par une amélioration de sa porosité et de sa microporosité et par conséquent, l'amélioration de ses propriétés d'adsorption.

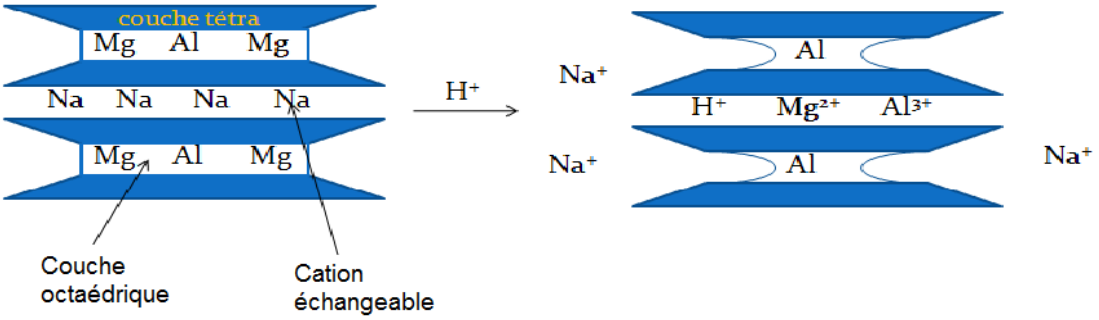


Fig. I.10 : Représentation de l'effet de l'activation acide (Wypych et Gundappa Satyanarayana, 2004).

Du point de vue industriel, le terme « argiles activées » est principalement réservé aux bentonites calciques (contenant plus de 75 % de montmorillonite) partiellement dissoutes, qui sont des matériaux largement utilisées comme catalyseurs, supports catalytiques ou terres décolorantes.

I.4.2. Traitement thermique

Le traitement thermique est un procédé de modification physique qui peut être défini comme étant une conjonction d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées aux matériaux, pour obtenir des conditions ou des propriétés souhaitées. Au cours de ce traitement, les minéraux argileux sont soumis à des élévations de températures qui entraînent des modifications dans leur composition chimique et/ou leur structure cristalline. Ces modifications sont essentiellement dues à l'élimination de la matière organique présente dans le matériau et aux trois phénomènes qui se produisent en fonction de la température : la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation. Les températures au cours de lesquelles se produisent ces phénomènes varient considérablement d'un groupe de minéraux argileux à un autre (Heller – Kallai, 2013). Ces différentes températures peuvent être estimées à partir les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG), qui se présentent sous forme de paliers attribuables aux différentes pertes de masse en fonction de la température.

(i) **Déshydratation** : cette étape correspond au départ de l'eau libre à des températures inférieures à 100 °C et l'eau liée à des températures comprises entre 100 et 350 °C. Dans le cas des minéraux argileux gonflants (smectites et vermiculites), la déshydratation s'accompagne du départ de l'eau interfoliaire, à savoir l'eau de remplissage à $T < 100$ °C et l'eau liée aux cations échangeables à $100 < T < 450$ °C (Villiéras, 1993).

(ii) **Déshydroxylation** : cette étape correspond au départ de l'eau structurale résultante de l'élimination des hydroxyles structuraux suivant la réaction : $2\ OH \longrightarrow O_r + H_2O\uparrow$ avec O_r représentant l'oxygène résiduel restant dans la structure. Cette eau est en général libérée entre 350 et 1000 °C suivant le minéral considéré (Emmerich *et al.*, 1999). Les minéraux déshydroxylés sont susceptibles de se réhydroxyler au moins partiellement par immersion dans l'eau ou parfois grâce à l'humidité ambiante (Villiéras, 1993) suivant la réaction : $2\ H_2O + 2\ O_r^{2-} \longrightarrow 4\ OH^-$.

(iii) **Recristallisation** : cette étape correspond à la réorganisation de la phase déshydroxylée du réseau cristallin. Les températures au cours desquelles se produit la recristallisation sont fonction des espèces qui apparaissent ainsi que de leurs transformations (Villiéras, 1993).

Le tableau I.3 ci-dessous rassemble les températures d'hydroxylation et de recristallisation de quelques minéraux argileux.

Tableau I.3 : Températures de transformation de quelques minéraux argileux à pression atmosphérique (d'après Brindley et Lemaitre, 1987).

Minéral	T (°C) déshydroxylation	T (°C) recristallisation
Kaolinite	450 à 550 °C	900 °C
		1000 à 1100 °C
Pyrophyllite	650 °C	950 à 1000 °C
Montmorillonite	450 à 700 °C	1000 °C
		1150 °C
Muscovite	750 °C	1050 °C
		1250 °C
Serpentine	550 °C	600 °C
		1100 °C
Talc	850 à 1000 °C	850 à 1000 °C
		1200 à 1300 °C
Saponite	700 à 800 °C	750 °C
Vermiculite	500 à 800 °C	850 °C
Chlorite	450 à 600 °C	800 à 850 °C
	750 à 800 °C	

Ces différentes transformations qui se produisent au cours du traitement thermique libère des sites et accroît la surface spécifique des minéraux argileux, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée (Sarikaya *et al.*, 2000).

I.4.3. Organophilisation

Les minéraux argileux sont souvent de nature hydrophile qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles, c'est à dire compatibles avec les composés organiques. Parmi ces traitements chimiques, l'échange cationique est la méthode de modification la plus répondue. Elle consiste à échanger les cations compensateurs des minéraux argileux par des cations porteurs de chaînes alkyles, comme les ions d'alkylammonium (figure I.11). Cet échange conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance basale, d_{001}, observable par la diffraction des rayons X. L'augmentation de cette distance dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées, résultant en grande partie de la longueur et de la concentration de ces dernières. Elle est d'autant plus importante que la longueur et la concentration des chaînes alkyles augmentent (Le Pluart *et al.*, 2002 ; Zhao *et al.*, 2003).

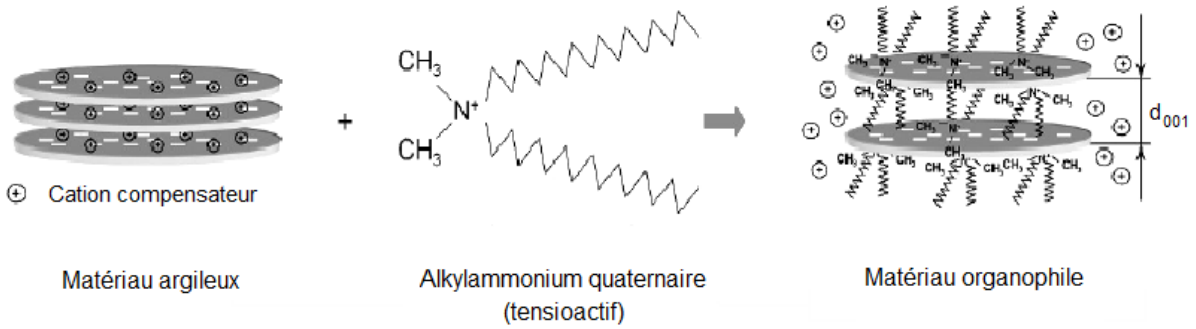


Fig. I.11 : Modification organophile des minéraux argileux par échange cationique (Vaia *et al.*, 1993).

I.5. Conclusion

Cette étude bibliographique a montré que les argiles sont un assemblage de plusieurs minéraux argileux. Ces derniers sont des matériaux complexes dont il existe de nombreuses familles classées en fonction de la nature et de la composition de leurs feuillets élémentaires ainsi que de la façon dont ces feuillets s'empilent. La grande difficulté rencontrée avec ces matériaux est leur identification car dans la plupart du temps ce sont des argiles interstratifiées ou un mélange de plusieurs familles ce qui rend très complexe leur caractérisation. Grâce à leurs propriétés chimiques et physiques, ces matériaux jouent un rôle important aussi bien dans les applications traditionnelles qu'industrielles. Ces matériaux sont utilisés, à titre d'exemple, comme terre décolorante dans l'étape de décoloration au cours du raffinage des huiles alimentaires. Généralement, ce sont des matériaux qui ne présentent pas de surface

spécifique très développée mais restent des matériaux performants dans le phénomène d'adsorption par les charges superficielles de surface qu'ils sont susceptibles de développer.

Dans le cadre de ce travail de thèse, deux types de terres décolorantes ont été utilisées, une terre décolorante activée industriellement et une terre décolorante activée naturellement. D'après les fiches techniques fournies par la raffinerie d'huile COGB – Labelle (Béjaia, Algérie), le premier type est une argile appelée bentonite, composée principalement de montmorillonite (plus de 75 %), appartenant à la famille des smectites. Celle-ci se trouve dans le groupe 2:1 et est dotée d'un caractère dioctaédrique (riche en aluminium). Cette argile a été activée industriellement par l'acide sulfurique afin d'améliorer ses propriétés et, par conséquent, son pouvoir décolorant du fait qu'elle n'est pas douée de pouvoir décolorant à l'état naturel. Le deuxième type est une argile interstratifiée de type kérolite – stévensite. La kérolite est un matériau argileux trioctaédrique semblable dans sa structure et sa composition au talc (groupe 2:1), mais elle a une distance basale d'environ 9,65 Å contre 9,38 Å pour le talc, et la stévensite est une smectite de type magnésien trioctaédrique.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

B

BERGAYA F., LAGALY G., « General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science », Chapter 1 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).

BRIGATTI M.F., GALAU E., THENG B.K.G., « Structures and mineralogy of clay minerals», Chapter 2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).

BRINDLEY G. W., LEMAITRE J., « Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals », In: Newman, A. C. D. (Ed.), Chemistry of clays and clay minerals, Monograph N°6. Mineralogical Society, London (1987).

C

CAILLERES S., HENIN S., RAUTUREAU M., « Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I », Edition Masson et INRA Paris (1982a).

CAILLERES S., HENIN S., RAUTUREAU M., «Minéralogie des argiles : classification et nomenclature Tome 2», Edition Masson et INRA Paris (1982b).

CALVET R., « Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces », Editions France Agricole, Dunod, Paris (2003).

CHIU Y. C., HUANG L. N., VANG C. M., HUANG J. F., « Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes ». Colloid and Surfaces 46 (1990) 327 – 337.

E

EMMERICH K., THULE MADSEN F., GUENTER KAHR G., « Dehydroxylation Behavior of Heat-Treated and Steam-Treated Homoionic Cis-Vacant Montmorillonite », Clays and Clay Minerals 47 (1999) 591 – 604.

F

FERRAGE E., LANSON B., SAKHAROV B. A., GEOFFROY N., JACQUOT E., DRITS V. A., « Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location », American Mineralogist Journal 92 (2007)1731 – 1743.

H

HANG P. T., BRINDLEY G. W., « Methylene blue absorption by clay minerals, determination of surface areas and cation exchange capacities », Clays and Clay Minerals 18 (1970) 203 – 212.

HELLER-KALLAI L., « Thermally Modified Clay Minerals », Chapter 10.2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).

HOLTZAPFFEL T., « Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination », Publication 12, Société Géologique du Nord, Lille (1985).

HUBERT F., « Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère. implications minéralogique et pédologique », Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2008).

HUSSIN F., AROUA M. K., DAUD W. M. A. W., « Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review», Chemical Engineering Journal 170 (2011) 90 – 106.

K

KAHR G., MADSEN F. T., « Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption », Applied Clay Science 9 (1995) 327 – 336.

KOMADEL P., MADEJOVA J., « Acid Activation of Clay Minerals », Chapter 10.1 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).

L

LE PLUART L., DUCHET J., SAUTEREAU H., GERARD J.F., « Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites », The Journal of Adhesion 78 (2002) 645 – 662.

LEROY P., « transport ionique dans les argiles. influence de la microstructure et des effets d'interface. application aux argilites du site de bure (Meuse/haute marne) », Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III (2005).

LIETARD O., « Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins », Thèse doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1977).

M

MICHOT L. J., VILLIÉRAS F., « Surface Area and Porosity », Chapter 2.10 in Handbook of

Clay Science, Ed Elsevier, volume 5B (2013).

MOREL R., « Les sols cultivés », 2ème Edition : Lavoisier Tec et Doc Paris (1996).

P

PAUMIER S., « Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile – eau pour des suspensions de smectites », Thèse doctorat, Université de Poitiers (2007).

R

RAUTUREAU M., « Sépiolite et palygorskite », Fiches détaillées, Université d'Orléans (2011).

RHODES C. N., BROWN D. R., « Rapid determination of the cation exchange capacity of clays using Co(II) », Clay Minerals 29 (1994) 799 – 801.

ROUQUEROL F., LUCIANI L., LLEWELLYN P., DENOYEL R., ROUQUEROL J., « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050.

S

SARIKAYA Y., ONAL M., BARAN B., ALEMDAROGLU T., « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », Clays and Clay Minerals 18 (2000) 557 – 562.

T

TOURNASSAT C., BOURG I. C., STEEFEL C. I., BERGAYA F., « Surface Properties of Clay Minerals », Chapter 1 in Natural and Engineered Clay Barriers, 1st Edition, volume 6C (2015).

V

VAIA R. A., ISHII H., GIANNELIS E. P., « Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates », Chemistry of Materials 5 (1993)1694 – 1696.

VIALLIS-TERRISSE H., « 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).

VILLIERAS F., « Etudes des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1993).

W

WAN C., CHEN B., « Synthesis and characterization of biomimetic hydroxyapatite/sepiolite nanocomposites », Nanoscale 3 (2011) 693 – 700.

WEBER F., BLANC PH., PFLANZ F., LARQUE PH., « Utilisation du détecteur courbe multicanal INEL CPS 120 pour l'identification des phyllosilicates par diffraction des rayons X, en transmission, sur préparations orientées », Colloque C4, Journal de Physique IV 6 (1996) 897 – 906.

WYPYCH F., GUNDAPPA SATYANARAYANA K., « Clay Surfaces Fundamentals and Applications », Ed Elsevier (2004).

Z

ZHAO Z., TANG T., QIN Y., HUANG B., « Relationship between the continually expanded interlayer distance of layered silicates and excess intercalation of cationic surfactants », Langmuir 19 (2003) 9260 – 9265.

CHAPITRE II

Traitement et valorisation des terres décolorantes usées

CHAPITRE II : TRAITEMENT ET VALORISATION DES TERRES DECOLORANTES USEES

En raison de leurs propriétés, leur abondance et leur faible coût, les minéraux argileux sont devenus des matériaux d'intérêt dans la plupart des secteurs de production, comme matière première ou adjuvant. Dans l'industrie agroalimentaire, et plus particulièrement les raffineries d'huiles, ces matériaux argileux sont très utilisés comme adsorbants dans l'étape de décoloration.

II.1. Etape de décoloration des huiles alimentaires

Le procédé de raffinage des huiles alimentaires est composé de quatre étapes principales: la démucilagination (élimination des phospholipides et des matières mucilagineuses par traitement à l'eau ou à l'acide phosphorique), la neutralisation (désacidification de l'huile prétraitée par ajout d'une solution de soude), la décoloration et la désodorisation (Francois, 1974). Parmi ces quatre étapes, la décoloration est l'étape la plus critique et la plus importante car elle contribue à améliorer l'aspect, l'odeur, le goût et la stabilité des produits finis. Au cours de ce traitement, les substances indésirables encore présentes dans l'huile (démucilaginée et neutralisée) sont éliminées par adsorption. Ces substances, malgré leur faible concentration dans l'huile, dégradent sa qualité organoleptique par l'altération de son goût et de sa saveur et affectent aussi sa valeur marchande en lui donnant une couleur déplaisante pour le consommateur. Cette couleur de l'huile provient des pigments de chlorophylle-α et de β-carotène et de leurs dérivés (Francois, 1974 ; Tan *et al.*, 1997 ; Sabah *et al.*, 2007 ; Junmao *et al.*, 2008). Après ces traitements, des résidus de savons, d'acides gras libres, de phosphatides et des traces de métaux peuvent également rester dans l'huile (Woll, 1968 ; Francois, 1974). Le rôle de l'étape de décoloration est de débarrasser l'huile de ses impuretés et de lui rendre sa brillance et sa limpidité. Pour ce faire, les raffineries d'huiles alimentaires font appel à des terres décolorantes et à un degré moindre des charbons actifs qui sont des matériaux à grand pouvoir d'adsorption (Karleskind, 1992). Les terres décolorantes sont préférées pour leur faible coût d'achat et leur grand pouvoir d'adsorption vis-à-vis des composants cationiques ou de nature polaire (Zschau, 2001 ; Wu *et al.*, 2009).

II.2.Terres décolorantes

D'une façon générale, le terme « terre décolorante » est utilisé pour désigner des argiles qui, dans leur état naturel ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles. D'après cette description, deux types de terres décolorantes peuvent être distingués: la terre décolorante naturelle (TDN) et la terre décolorante activée (TDA) (Hussin *et al.*, 2011). La terre décolorante naturelle est une argile naturellement active composée d'un certain nombre de minéraux argileux tels que la bentonite (riche en montmorillonite), la palygorskite, l'hectorite ou la sépiolite (Zschau, 2001). La terre décolorante activée quant à elle est un matériau à base d'argiles qui ne possèdent aucun pouvoir décolorant à l'état naturel mais qui sont facilement activable par des acides minéraux. Ce sont généralement des bentonites calciques activées industriellement à chaud par l'acide sulfurique (Didi *et al.*, 2009). Du fait de leur agent activant, la terre décolorante activée est fortement acide ce qui n'est pas le cas de la terre décolorante naturelle qui peut présenter un caractère faiblement acide voire neutre. Ces matériaux se différencient également par leurs propriétés texturales avec notamment la surface spécifique qui est de l'ordre de 40 – 160 $m^2 g^{-1}$ pour la terre décolorante naturelle et de 150 – 350 $m^2 g^{-1}$ pour la terre décolorante activée (Zschau, 2001). Ces adsorbants sont mis en application dans le procédé de raffinage des huiles alimentaires depuis la fin du 18ème siècle (Beneke *et al.*, 2002).

La quantité des terres décolorantes utilisées lors de l'étape de décoloration dépend principalement de la nature de l'huile à traiter. Ces quantités, exprimées en pourcentages massiques, varient de 0,20 à 0,5 % pour les huiles d'arachide et de tournesol ; de 0,4 à 0,7 % pour l'huile de maïs ; de 0,6 à 0,9 % pour les huiles de soja, de colza et de coton. Pour l'huile de palme et l'huile de grignon d'olive, la quantité des terres décolorantes peut atteindre et même dépasser 2 % (Karleskind, 1992). L'estimation de l'utilisation des terres décolorantes dans le monde entier dans le processus de raffinage sur la base de la production mondiale de plus de 60 millions de tonnes d'huile est de 600 000 tonnes (Loh *et al.*, 2013). Ces grandes quantités de terres décolorantes utilisées dans le processus de décoloration sont toujours accompagnées par la génération de grandes quantités de déchets de terres décolorantes usées. D'après Chang *et al.* (2006), pour produire une tonne d'huile alimentaire de 1,2 à 7 kg de terres décolorantes vierges sont nécessaires et de 1,6 à 9 kg de terres décolorantes usées sont générés.

II.3. Rejets des terres décolorantes usées et leur impact sur l'environnement

La terre décolorante usée (TDU) est le déchet solide ou le gâteau de filtration obtenu à la fin de l'opération de décoloration. Après cette étape, ce déchet contient les impuretés (produits d'oxydation, métaux lourds, savons, phosphatides,…), les colorants adsorbés mais également une quantité très importante d'huile qui a été entraînée lors des différentes étapes. Cela constitue une perte économique significative et un fardeau environnemental. La mise en décharge de tels déchets est interdite par les autorités pour des raisons écologiques et environnementales car ces polluants présentent non seulement un risque d'inflammation spontanée, mais représentent également une source potentielle de contamination des eaux et sont générateurs de mauvaises odeurs.

La probabilité d'inflammation spontanée des terres décolorantes usées est d'autant plus élevée que les huiles retenues sont riches en acides gras insaturés. Cela signifie que les terres décolorantes contenant les huiles de lin, de soja, de tournesol et de colza, ont relativement un haut risque de s'auto - enflammer, tandis que le risque est minime dans le cas des terres décolorantes qui contiennent l'huile de palme ou les graisses animales (Zschau, 2001). Ce phénomène est favorisé lorsque la terre décolorante usée se trouve exposée à une quantité suffisante d'oxygène de l'air. Les réactions auto catalytiques mises en jeu débutent par la formation d'un peroxyde, et ensuite par la formation de produits de scission tels que les aldéhydes et les cétones qui confèrent à ces déchets une odeur désagréable. Leur formation en quantités importantes conduit à l'accumulation de produits à forte tension de vapeur qui ne peuvent que favoriser les phénomènes d'auto-inflammation.

En ce qui concerne la pollution des eaux, la figure II.1 ci-dessous montre clairement les différentes possibilités du transfert des micropolluants de la terre décolorante usée vers les ressources en eaux superficielles et souterraines. Ces micropolluants sont entraînés par les eaux pluviales soit par ruissellement ou par infiltration. La présence de tels éléments indésirables dans les eaux peut en effet se répercuter sur la santé des êtres humains et avoir un effet néfaste sur la faune et la flore.

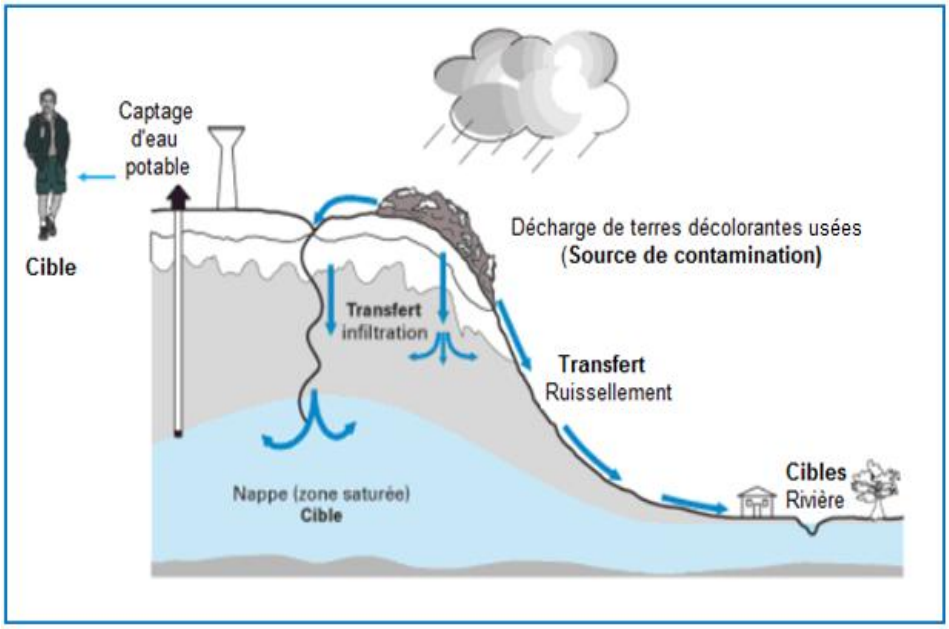


Fig. II.1 : Schème conceptuel résumant le risque de transfert de polluants occasionné par une décharge de terres décolorantes usées (Chassagnac, techniques de l'ingénieur g2680).

Vu ces différents problèmes environnementaux causés par les rejets des terres décolorantes usées, la recherche d'une méthode alternative à la mise en décharge est primordiale. Zschau (1994) a proposé quelques solutions, à savoir : l'incinération, l'utilisation dans des fours de cémentation, l'utilisation dans l'industrie de brique, l'aménagement des sols, l'extraction des huiles résiduelles, la régénération, l'utilisation dans des digesteurs de biogaz, l'utilisation dans des installations de traitement des eaux, l'addition à l'alimentation des animaux et l'addition aux produits bitumineux. Cependant, en raison de problèmes économiques, écologiques et/ou logistiques, la plupart de ces méthodes n'a pas été largement utilisée. La majorité des recherches scientifiques est focalisée sur l'extraction des huiles résiduelles retenues par la TDU et/ou la régénération du matériau argileux à sa capacité d'adsorption.

II.4. Régénération et réutilisation des terres décolorantes usées

Le premier article publié dans le domaine de la régénération, fut celui de Stalmany *et al.* (1938) dans lequel des résultats encourageants ont été obtenus. La méthode de régénération adoptée par ces auteurs consiste à éliminer les huiles résiduelles par extraction aux solvants et à la vapeur d'eau suivie d'un traitement thermique du matériau argileux à 500 - 550 °C sous air. Depuis lors, les recherches dans ce domaine n'ont cessé de se développer. Selon la littérature, la régénération de la TDU se fait généralement par traitement thermique et/ou chimique, par déshuilage ou la combinaison de ces diverses méthodes. Ces méthodes ont pour

but la réactivation du matériau argileux afin de retrouver sa capacité d'adsorption initiale. D'après Hou *et al.* (1999), l'efficacité de la méthode de régénération de la terre décolorante usée est étroitement liée à sa surface spécifique, c'est-à-dire, plus la surface spécifique est grande, plus l'efficacité de régénération est élevée.

En littérature, il y a beaucoup de publications et de résultats sur la régénération des terres décolorantes usées et leur utilisation comme adsorbant, mais la difficulté réside dans l'identification du matériau initial, l'optimisation des paramètres de régénération et l'adaptation des conditions opératoires par rapport aux molécules à traiter. Il est vraiment difficile de traiter les données de la littérature car les terres décolorantes usées régénérées sont rarement comparées à la terre décolorante initiale et il est ainsi compliqué d'estimer l'efficacité du traitement de régénération proposé. Dans ce qui suit, quelques travaux de la littérature relatifs à la régénération de la TDU par différentes méthodes ont été résumés.

II.4.1. Régénération par traitement thermique

L'influence des paramètres du traitement thermique tels que l'atmosphère, la température, le temps, le débit d'air, et la quantité de la terre décolorante activée usée (TDAU) sur l'efficacité de la régénération ont été étudiés par Hou *et al.* (2000). Les expériences ont été réalisées dans un système d'analyse thermogravimétrique dans des flux gazeux différents. Les résultats obtenus ont montré que la régénération de la TDAU dans un flux d'air est moins efficace que celle effectuée dans un air stagnant, et la régénération dans l'air est plus efficace que dans l'azote. En outre, l'efficacité de la régénération de la terre décolorante usée est étroitement liée à la température et le temps, tandis que le débit d'air et la quantité de la TDAU n'ont aucun effet sur elle. Les conditions de régénération optimales sont 600 ° C pour la température et de 30 à 50 min pour le temps.

Dans la même année, Boukerroui et Ouali (2000) ont publié leur article sur la régénération de la TDAU par traitement thermique dans un four à moufle (sous air) suivi d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique afin d'éliminer les résidus carbonisés contenus dans les pores du matériau. L'optimisation des paramètres de régénération a été contrôlée par des tests de décoloration d'une huile alimentaire prétraitée (ayant subi l'étape de démucilagination et de neutralisation). Les conditions optimales sont 500 ° C pour la température, 1h pour le temps de carbonisation et 1 M pour la concentration en HCl. Le matériau obtenu a été utilisé dans l'élimination d'un colorant textile basique bleu Sandocryl à partir d'une solution aqueuse (Boukerroui, 2002). Les résultats obtenus montrent

qu'à partir d'une solution de concentration initiale de 100 mg L^{-1} de colorant et un rapport solide/solution de 0,005, la quantité du colorant adsorbée par unité de masse (g) du solide est estimée à 166,6 mg g^{-1}.

De leur côté, Tsai *et al.* (2002a) se sont intéressés au traitement thermique de la TDAU dans un four rotatif sous atmosphère inerte suivi d'un lavage à chaud (70 °C) avec une solution de HCl 3N pendant 30 min. Ces auteurs ont montré à travers les résultats de l'analyse thermogravimétrique que la carbonisation de l'huile de soja contenue dans la TDAU a eu lieu entre 380 et 480 °C. La caractérisation texturale des matériaux régénérés entre 510 et 660 °C a révélé que leur surface spécifique et leur volume poreux total sont plus petits que ceux de la terre décolorante vierge (environ 100 contre 268 m^2 g^{-1} pour la surface spécifique et environ 0,214 contre 0,359 cm^3g^{-1} pour le volume poreux total) et que le lavage acide contribue à améliorer la porosité des matériaux régénérés. Dans une autre étude (Tsai *et al.*, 2002b), la terre décolorante usée a été chauffée avec une vitesse de 10 °C min^{-1} sous azote (300 cm^3 min^{-1}), puis un palier sous gaz oxydant CO_2 (300 cm^3 min^{-1}) ou de la vapeur injectée par évaporation d'eau après avoir atteint la température spécifiée (700 à 900 °C). Ce traitement thermique a été suivi par un lavage avec une solution de HCl 3N pendant 30 min à 60 °C. La capacité d'adsorption du matériau régénéré à 800 °C pendant 1h en présence de CO_2, a été testée dans l'élimination de trois colorants basiques le violet 3, le violet 4 et le rouge 9 (Tsai *et al.*, 2005a). Les résultats obtenus ont montré que ce matériau est un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants basiques à partir d'une solution aqueuse. De même, le matériau régénéré à 800 °C pendant 2h en présence de CO_2, a apporté preuve de son efficacité dans l'élimination d'un pesticide cationique le paraquat (Tsai *et al.*, 2006).

II.4.2. Régénération par activation chimique

L'activation chimique consiste à imprégner le précurseur avec un agent chimique oxydant et/ou déshydratant tels que l'acide sulfurique, la potasse, la soude, le chlorure de zinc et bien d'autres oxydants avant de lui faire subir une carbonisation à une température située entre 400 et 900°C (Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1992). Les agents d'activation les plus utilisés pour la réactivation des terres décolorantes usées sont le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et l'acide sulfurique (H_2SO_4).

La procédure d'activation adoptée par Pollard *et al.*, (1991, 1992), consiste à imprégner la TDAU avec 25 % (massique) 'd'une solution de $ZnCl_2$ saturée, suivie d'une carbonisation sous azote à 450 ° C pendant 2 h et à 600 ° C pendant 1h. L'analyse par DRX a montré que ce

traitement a entraîné une perte totale de la cristallinité du matériau régénéré. Cette perte peut être interprétée par l'action corrosive de $ZnCl_2$, et le dégagement du HCl gazeux lors de l'activation chimique du substrat imprégné. Le matériau régénéré possède une surface spécifique de 239 m^2 g^{-1}, un volume microporeux de 0,05 cm^3 g^{-1} et un volume mésoporeux de 0,14 cm^3 g^{-1}. La même méthode d'activation a été reprise par Mahramanlioglu *et al.* (2000). Dans ce cas là, le matériau régénéré a subi en plus un post-traitement par une solution de HCl 2M afin d'éliminer les cendres et les résidus d'activation. En utilisant toujours le même agent d'activation, Tsai *et al.* (2003a) ont mélangé 100 g de la TDAU avec 45 g de $ZnCl_2$ et 250 cm^3 d'eau et l'ensemble est chauffé à 70 °C pendant 1h. Après filtration et séchage à 105 °C pendant 24h, la TDAU imprégnée a été traitée dans un four rotatif à 570 °C pendant 1h, sous atmosphère d'azote. Le matériau obtenu a été ensuite lavé par un acide ou par ultrason. Les résultats obtenus montrent que le lavage à l'acide est très efficace pour éliminer les résidus laissés dans les pores du matériau résultant. Les différents adsorbants obtenus à partir de l'activation chimique de la TDAU par $ZnCl_2$ ont prouvé leur efficacité dans l'élimination des chlorophénols (Pollard *et al.*, 1992), du pesticide 2,4-D (Mahramanlioglu *et al.*, 2000) et du paraquat (Tsai *et al.*, 2003a), néanmoins l'utilisation de $ZnCl_2$ a été récemment limitée en raison des problèmes de contamination possible de l'environnement avec des composés de zinc.

Dans une autre étude, Tsai *et al.* (2003b) ont rapporté que la terre décolorante activée usée a été imprégnée par une solution de chlorure de potassium (KCl), suivie d'une carbonisation à 600 °C pendant 1h avec une vitesse de chauffe de 10 °C min^{-1} et un débit de gaz inerte (N_2) de 300 cm^3 min^{-1}. Le matériau régénéré possède une surface spécifique de 117 m^2 g^{-1} et un volume poreux total de 0,22 cm^3 g^{-1} contre 268 m^2 g^{-1} et 0,36 cm^3 g^{-1} pour la terre décolorante vierge. La capacité d'adsorption de ce matériau a été testée dans l'élimination d'un colorant basique : éthyle violet (Tsai *et al.*, 2005b). Les résultats obtenus montrent que le matériau régénéré possède une capacité d'adsorption maximale de 40 mg g^{-1} et que le processus d'adsorption du colorant basique suit une cinétique de deuxième pseudo – ordre.

En ce qui concerne l'utilisation des acides comme agents d'activation, l'acide sulfurique est l'activateur le plus utilisé. Low *et al.* (1998) ont traité la TDAU avec de l'acide sulfurique à différentes concentrations (1 - 40 %) suivi d'une carbonisation sous air pendant 24 h à différentes températures (120 - 350 °C). Les résultats obtenus ont montré que le matériau imprégné avec une solution acide à 10 % et traité à 350 °C est le plus efficace dans la

décoloration de l'huile de palme (Low *et al.*, 1998) et l'élimination du chrome (VI) d'une solution aqueuse (Low *et al.*, 2003). Dans la même équipe de recherche, Lee *et al.* (1999) ont trouvé que les conditions optimales de régénération de la TDAU sont 20 % en poids pour la concentration de H_2SO_4 ; 350 ° C pour la température de carbonisation et 3 h pour la durée de la carbonisation. La capacité d'adsorption du matériau optimisé a été testée dans l'élimination de quelques colorants basiques (bleu de méthylène, bleu basique 3), acides (bleu acide 25, bleu acide 29) et réactifs (bleu réactif 2, bleu réactif 4, orange réactif 16, jaune réactif 2). Ces auteurs ont constaté à travers les résultats obtenus que la terre décolorante régénérée a une plus forte affinité pour les colorants basiques que pour les colorants acides et réactifs. Ceci peut être probablement dû à la présence de charges négatives à la surface de la terre décolorante régénérée. Dans un autre article, Mahramanlioglu *et al.* (2003) ont rapporté qu'une masse de 25 g de la TDAU a été imprégnée avec 24 mL de H_2SO_4 (8 mL d'eau + 16 mL H_2SO_4, 96 %), puis carbonisée dans des creusets couverts à 350 ° C pendant 5 h dans un four à moufle à air statique. Le post-traitement du matériau résultant a été effectué avec une solution de HCl 0,1 M pour éliminer les impuretés ensuite avec de l'eau chaude et froide pour éliminer les ions hydronium des pores et finalement avec de l'acétone. L'application de cet adsorbant dans l'élimination du pesticide MPCA (Mahramanlioglu *et al.*, 2003) et l'arsenic (III) (Mahramanlioglu *et al.*, 2004) a donné de bons résultats.

Parmi les travaux peu nombreux de la littérature relatifs à l'utilisation des bases comme agent d'activation, se trouve l'étude de Mana *et al.* (2007) qui consiste à imprégner la TDAU par une solution normale d'hydroxyde de sodium (NaOH) suivi d'un traitement thermique à 100 °C pendant 1h. Par ce procédé, une réaction de saponification de l'huile résiduelle a eu lieu, conduisant ainsi à la formation des sels de sodium d'acide gras (savon) qui peuvent être éliminés par lavage à l'eau. Le matériau résultant possède une surface spécifique de 47 $m^2\ g^{-1}$ contre 147 $m^2\ g^{-1}$ pour la terre décolorante vierge. La capacité d'adsorption de ce matériau a été testée dans l'élimination des colorants basiques, à savoir le bleu de méthylène et la safranine (Mana *et al.*, 2007). Les résultats obtenus ont montré que la TDAU a retrouvé ses capacités d'adsorption après sa régénération. En effet, sa capacité d'adsorption maximale calculée à partir de l'équation de Langmuir est supérieure à la capacité d'adsorption de la terre décolorante vierge et notamment dans le cas de la safranine. Cette étude a également mis en évidence l'efficacité de la TDAU non traitée dans l'élimination de ces deux colorants. Dans une étude postérieure (Mana *et al.*, 2008), ces auteurs ont également montré l'efficacité de la TDAU, avec ou sans traitement, dans l'élimination du plomb. L'efficacité de cet agent d'activation dans la régénération dans la TDAU a été également prouvée par, Malakootian *et*

al. (2011) après avoir testé d'autres agents tels que HCl, HNO_3 et KOH à différentes concentrations.

II.4.3. Régénération après déshuilage

La récupération des huiles résiduelles retenues par la terre décolorante usée a été étudiée par de nombreux chercheurs en utilisant l'extraction aux solvants organiques (Al-Zahrani et Alhamed, 2000 ; Lee *et al.* 2000; Loh *et al.* 2006; Nursulihatimarsyila *et al.* 2010; Abd Wafti *et al.* 2011a) ou l'extraction par fluides supercritiques (Waldmann et Eggers, 1991 ; King *et al.*, 1992). L'huile récupérée est généralement de mauvaise qualité, ayant des teneurs en acides gras libres et une valeur en peroxyde très élevées. Ce produit n'est pas consommable, mais peut être utilisé comme un substrat approprié pour la production du biodiesel (Pizzaro et Park, 2003 ; Du *et al.*, 2006 ; Dwiarti *et al.*, 2010 ; Suhartini *et al.*, 2011) ou comme additif dans l'alimentation animale (Smith, 1984; Keith *et al.*, 1986 ; Waldroup *et al.*, 1977; Blair *et al.*, 1986). Concernant le matériau argileux déshuilé, ce dernier peut être mis en décharge sans aucun risque ou utilisé comme adsorbant avec ou sans réactivation.

Sans faire appel à des méthodes de réactivation, Low *et al.* (1996) ont montré que la terre décolorante activée usée ayant subi uniquement une extraction à l'hexane peut être utilisée comme un adsorbant moins coûteux pour l'élimination du cuivre. Al Zahrani et Alhamed (2000) ont également montré que les TDAU ayant subi une extraction aux solvants peuvent être utilisées comme des agents décolorants des huiles de maïs. Les taux de décoloration obtenus en utilisant des terres déshuilées par le MEC (Méthyléthylcétone), l'acétone, l'éther de pétrole et l'hexane étaient de 73, 65, 51 et 27%, respectivement. De même, Aziz et Shareef (2013) ont constaté que l'efficacité d'adsorption des terres décolorantes naturelles usées (TDNU) déshuilées par l'hexane ou le xylène vis-à-vis du phénol est de 70 à 80 % plus élevée que leurs terres vierges (TDV), tandis que l'activation acide n'a aucun effet significatif sur l'efficacité d'adsorption. Abdel Geleel *et al.* (2013) ont également montré que la TDAU déshuilée par le méthanol est un adsorbant approprié pour l'élimination du Cr (III).

En ce qui concerne la réactivation de la TDU déshuilée, cette opération se fait généralement par traitement thermique et/ou par voie chimique. Al Zahrani et Daous (2000) ont traité les matériaux obtenus dans leur premier travail par carbonisation aux différentes températures (400-600°C) (Al Zahrani et Alhamed, 2000) et pendant un temps fixé entre 15 et 180 min. Dans ce cas, les taux de décoloration des différents matériaux traités varient entre 86 et 94%.

Seng *et al.* (2001) ont choisi de traiter la TDAU déshuilée par deux méthodes différentes. La première méthode consiste à la traiter par une solution de H_2SO_4 (20 %) suivi d'un traitement thermique pendant 8h à des températures allant de 200 à 800 °C et la deuxième méthode consiste à la faire subir uniquement un traitement thermique aux mêmes températures. L'application des deux séries de matériaux dans l'élimination du Cr (IV) a montré que leurs capacités d'adsorption croient avec la température jusqu'à 300 °C puis diminuent, tandis que dans le cas du Ni (II) la capacité d'adsorption est maximale à 200 et 500 °C pour les échantillons traités à l'acide et à 200 et 700 °C pour les échantillons traités thermiquement.

La méthode de réactivation adoptée par Mathaga *et al.* (2013) consiste à récupérer l'huile entraînée par extraction à l'hexane suivie d'une oxydation avec 30 % en poids de H_2O_2 et une carbonisation à 550 °C pendant 12h. Ces auteurs ont rapporté que le matériau résultant a un potentiel d'élimination de l'humidité de l'air et donc peut être utilisé dans la fabrication d'un desséchant. Cependant, sa capacité de sorption d'eau (27 %) est faible par rapport aux desséchants commerciaux (40 à 45 %).

D'une manière générale, la réactivation de la terre décolorante usée déshuilée se fait par traitement thermique. D'après Abd Wafti *et al.* (2011b), le traitement thermique direct de la terre décolorante usée est plus performant qu'un traitement constitué d'une extraction aux solvants suivie d'un traitement thermique.

Récemment, Mana *et al.* (2011) ont opté pour une autre méthode de réactivation, celle de la modification organophile. Ces auteurs se sont intéressés à la modification organophile du déchet de terre décolorante activée, par échange cationique, en utilisant une solution de céthyltriméthylammonium bromide 10 mM (surfactant cationique). Les résultats de la diffraction des rayons X, ont mis en évidence l'augmentation de la distance basale (d_{001}) de 14 Å à 19,63 Å, ce qui confirme l'intercalation du surfactant. Le matériau résultant a donné de bons résultats dans l'élimination d'un colorant textile acide noir acide 10B à partir d'une solution aqueuse. La capacité d'adsorption de ce matériau est très élevée par rapport à celle de la terre vierge (100 mg g^{-1} pour le matériau régénéré contre 11 mg g^{-1} pour la terre vierge).

II.5. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de faire un bilan sur les travaux issus de la littérature réalisés sur la régénération des terres décolorantes usées et ainsi d'orienter le travail de cette thèse. La plupart des publications concernent les terres décolorantes activées de type bentonitique très connues et largement étudiées dans leurs caractérisations, leurs compositions et leurs performances de décoloration. Peu de travaux ont été réalisés sur les terres décolorantes naturelles, matériau utilisé dans le cadre de cette thèse. Ces terres décolorantes naturelles sont généralement des argiles interstratifiées ce qui rend particulièrement difficile leur identification, leur caractérisation et donc leur utilisation optimale. Le premier long travail à réaliser est la caractérisation pour l'identification de ces matériaux avant de pouvoir correctement les régénérer pour les utiliser à nouveau. Les méthodes de régénération choisies dans le cadre de cette étude sont focalisées sur l'utilisation de chlorure d'ammonium et d'acide nitrique comme agents d'activation, le traitement thermique, et l'utilisation d'un liquide vaisselle et d'un tensioactif connu afin d'éliminer les huiles résiduelles retenues par la TDU. Une fois la meilleure méthode de régénération sélectionnée, l'optimisation des paramètres de régénération a eu lieu. La méthode d'optimisation largement utilisée dans la littérature consiste à faire varier les paramètres un par un, ce qui génère beaucoup d'expériences et prend donc beaucoup de temps et conduit parfois même à un optimum erroné. L'utilisation d'une méthode d'optimisation à multi-variables telle que la méthode de Simplex est fortement recommandée et a été choisie dans cette étude afin de minimiser le nombre de manipulations et d'obtenir un optimum le plus précis possible.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

A

ABDEL GELEEL M., ATWA S. T., SAKR A. K., « Removal of Cr (III) from aqueous waste using Spent Activated Clay », Journal of American Science 9(2) (2013) 256 – 262.

ABD WAFTI N. S., YOO C. K., LIN S. W., YAM T. C. S., ABDULLAH L. C., « Deoiling efficiency for oil extraction from spent bleaching clay and the quality of recovered oil », Journal of Oil Palm Research 23 (2011a) 1005 -1010.

ABD WAFTI N.S., YOO C. K., LIN S. W., YAM T. C. S., ABDULLAH L. C., « Regeneration and characterization of spent leaching clay », Journal of Oil Palm Research 23 (2011b) 999 -1004.

AL- ZAHRANI A. A., ALHAMED Y. A., « Oil removal from spent bleaching clay by solvent extraction », Journal of environmental science and health A 35 (2000) 1577- 1590.

AL-ZAHRANI A. A., DAOUS M. A., « Recycling of spent bleaching clay and oil recovery », Institution of Chemical Engineers 78 (2000) 224-228.

AZIZ B. K., SHAREEF F. H.**,** « Using natural clays and spent bleaching clay as cheap adsorbent for the removal of phenol in aqueous media », International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS 13 (2) (2013) 45 – 49.

B

BENEKE K., LAGALY G., « From fuller's earth to bleaching earth: a historical note», ECGA Newsletter 5 (2002) 57–78.

BLAIR R., GAGNON J., SALMON R. E., PICKARD M. D., « Evaluation of spent bleaching clay as a feed supplement in broiler diets », Poultry Science 65 (12) (1986) 2281-2291.

BOUKERROUI A., OUALI M.S., « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 75 (9) (2000) 773–776.

BOUKERROUI A., « Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites : mise en évidence et applications », Thèse doctorat, Université OSTO d'Oran (2002).

C

CHANG J. I., TAI H. S., HUANG T. H., « Regeneration of spent bleaching earth by lye-extraction », Environmental Progress 25 (2006) 373 – 378.

CHASSAGNAC T., « Réhabilitation des décharges – Mécanismes de dégradation et impacts », Techniques de l'Ingénieur g2680.

D

DIDI M. A., MAKHOUKHI B., AZZOUZ A., VILLEMIN D., « Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study », Applied Clay Science 42 (2009) 336 – 344.

DU D., SATO M., MORI M., PARK E.Y., «Repeated production of fatty acid methyl ester with activated bleaching earth in solvent-free system», Process Biochemistry 41 (2006) 1849 – 1853.

DWIARTI L., ALI E., PARK E. Y., « Enhancement of lipase catalyzed-fatty acid methyl esters production from waste activated bleaching earth by nullification of lipase inhibitors », Bioresource Technology 101 (2010) 14 – 20.

F

FRANCOIS R., « Les industries des corps gras », Technique et Documentation Paris (1974).

H

HOU S. C., LIN C. I., KUO S. L., CHIN J., « Effect of processing conditions on regeneration of bleaching clay », Institution of Chemical Engineers 30 (1999) 501 – 506.

HOU S. C., LIN C. I, HSU J. S., « Effect of processing conditions on regeneration of bleaching earth », Journal of Chemical Engineering of Japan 33 (2) (2000) 239 – 244.

HUSSIN F., AROUA M. K., DAUD W. M. A. W., « Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review», Chemical Engineering Journal 170 (2011) 90 – 106.

J

JUNMAO T., ZHANSHENG W., XIFANG S., XIAOLIN X., « Adsorption kinetic of β-carotene and chlorophyll onto acid activated bentonite in model oil», Chinese Journal of Chemical Engineering 16 (2008) 270 – 276.

K

KARLESKIND A., WOLFF J. P., « Manuel des corps gras », Volume 1, Edition Lavoisier (1992).

KEITH M. O., BELL J. M., « Effects of feeding spent bleaching clay from canola oil refining to growing mice and rats », Canadian Journal of Animal Science 66 (1986) l9l – 199.

KING J. W., LIST G. R., JOHNSON J. H., « Supercritical carbon dioxide extraction of spent bleaching clays », The Journal of Supercritical Fluids 5 (1992) 38 – 41.

L

LEE C. K., LOW K. S., GAN P. Y., « Removal of some organic dyes by acid treated spent bleaching earth », Environmental Technology 20 (1999) 99 – 104.

LEE C.G., SENG C.E., LIEW K.Y., « Solvent Efficiency for Oil Extraction from Spent Bleaching Clay », Journal of American Oil Chemists' Society 77 (11) (2000) 1219 – 1223.

LOH S. K., CHENG S. F., CHOO Y. M., MA A. N., « A Study of Residual Oils Recovered from Spent Bleaching Earth: Their Characteristics and Applications », American Journal of Applied Sciences 3 (2006) 2063 – 2067.

LOH S. K., JAMES S., NGATIMAN M., CHEONG K. Y., CHOO Y. M., LIM W. S., « Enhancement of palm oil refinery waste – Spent bleaching earth (SBE) into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth », Industrial Crops and Products Journal 49 (2013) 775 – 781.

LOW K. S., LEE C. K., LEE T. S., « Hexane-Extracted Spent Bleaching Earth as a Sorbent for Copper in Aqueous Solution », Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 56 (1996) 405 – 412.

LOW K. S., LEE C. K., KONG L. Y., « Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 72 (1998) 67 – 73.

LOW K. S., LEE C. K., LEE T. S., « Acid-activated spent bleaching earth as a sorbent for chromium (VI) in aqueous solution », Environmental Technology 24 (2) (2003) 197 – 204.

M

MAHRAMANLIOGLU M., KIZILCIKLI I., BICER I. O., TUNCAY M., « 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.

MAHRAMANLIOGLU M., KIZILCIKLI I., BICER I. O., TUNCAY M., « Removal of MCPA from Aqueous Solutions by Acid-Activated Spent Bleaching Earth », Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes B35 (6) (2003) 813 – 827.

MAHRAMANLIOGLU M., GÜÇLÜ K., « equilibrium, kinetic and mass transfer studies and column operations for the removal of arsenic (III) from aqueous solutions using acid treated spent bleaching earth », Environmental Technology 25 (2004) 1067 – 1076.

MALAKOOTIAN M., FATEHIZADEH N., AHMADIAN M., MOOSAZADEH M., « Fluoride removal using Regenerated Spent Bleaching Earth (RSBE) from groundwater: Case study on Kuhbonan water », Desalination 277 (2011) 244 – 249.

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

MANA M., OUALI M. S., LINDHEIMER M., DE MENORVAL L. C., « Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth », Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 358 – 364.

MANA M., OUALI M. S., DE MENORVAL L. C., ZAJAC J. J., CHARNAY C., «Regeneration of spent bleaching earth by treatment with cethyltrimethylammonium bromide for application in elimination of acid dye », Chemical Engineering Journal 174 (2011) 275 – 280.

MATHAGA J. K., THORUWA T. F. N., MUTHAKIA G. K., « Activation of spent bleaching earth for dehumidification Application », International Journal of Chemistry 1 (2013) 312 – 319.

N

NURSULIHATIMARSYILA A. W., CHEAH K. Y., CHUAH T. G., SIEW W. L., CHOONG T. S. Y., « Deoiling and regeneration efficiencies of spent bleaching clay », American Journal of Applied Sciences 7 (2010) 434 – 437.

P

PIZARRO A. V. L., PARK E. Y., « Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth », Process Biochemistry 38 (2003) 1077 – 1082.

POLLARD S. J. T., SOLLARD C. J., PERRY R., « A low cost adsorbent from spent bleaching earth. II – Optimization of the zinc chloride activation procedure », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 50 (2) (1991) 277 – 292.

POLLARD S. J. T., SOLLARD C. J., PERRY R., « A clay-carbon adsorbent derived spent bleaching earth: surface characterization and adsorption of chlorophenols from aqueous solution », Carbon 30 (1992) 639 – 645.

R

RODRIGUEZ-REINOSO F., MOLINA-SABIO M., « Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview Carbon 30 (7) (1992) 1111 – 1118.

S

SABAH E., INAR M. C., ELIK M. S. C., « Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β-carotene on acid-activated sepiolite », Food Chemistry 100 (2007) 1661 – 1668.

SENG C. E., LEE C. G., LIEW K. Y., « Adsorption of chromium (VI) and nickel(II) ions on acid- and heat-activated deoiled spent bleaching clay », Journal of American Oil Chemists' Society 78 (2001) 831 – 835.

SMITH T. K., « Spent canola bleaching clays: potential for treatment of T-2 toxicosis in rats and short term inclusion in diets for immature swine », Canadian Journal of Animal Science 64 (1984) 725 – 732.

STALMANY G., THÖRL GMBH N., « Improvement in and relating to the regeneration of used bleaching clays and earths », British Patent N° 491338 (1938).

SUHARTINI S., HIDAYAT N., WIJAYA S., « Physical properties characterization of fuel briquette made from spent bleaching earth », Journal of Biomass and Bioenergy 35 (2011) 4209 – 4214.

T

TAN A. Y., CHONG C. L., LOW K. S., « Crude palm oil characteristics and chlorophyll content », Journal of the Science of Food and Agriculture 75 (1997) 281 – 288.

TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEH M. F., SUN H. F., CHIEN S. F., « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63 (2002a) 157 – 170.

TSAI W. T., CHEN C. H, YANG J. M., « Adsorption of paraquat on the physically Activated bleaching earth waste from soybean Oil processing plant », Journal of Environmental Science and Health: Part B—Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes B37 (5) (2002b) 453 – 463.

TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEN W. Y., LAI C. W., LEE M. S., « Thermochemical regeneration of bleaching earth waste with zinc chloride », Resources, Conservation and Recycling 39 (2003a) 65 – 77.

TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEN W. Y., SUN H. F., LAI C. W., « Regeneration of bleaching clay waste by chemical activation with chloride salts », Journal of Environmental Science and Health: Part A: Toxic/hazardous substances and environmental engineering A38 (4) (2003b) 685 – 696.

TSAI W. T., CHANG Y. M., LAI C. W., LO C. C., « Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth », Applied Clay Science 29 (2005a) 149 – 154.

TSAI W. T., CHANG Y. M., LAI C. W., LO C. C., « Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth », Journal of Colloid and Interface Science 289 (2005b) 333 – 338.

TSAI W. T., LAI C. W., « Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth », Journal of Hazardous Materials B134 (2006) 144 – 148.

W

WALDMANN C., EGGERS R., « De-Oiling contaminated bleaching clay by high-pressure extraction », Journal of American Oil Chemists' Society 68 (12) (1991) 922 – 930.

WALDROUP P. W., RAGLAND, D. R., « Spent filter clay as a potential feed ingredient for broiler diets », Nutrition Reports International Journal 16 (1977) 249 – 254.

WOLL J. P., « Manuel d'analyse des corps gras », Edition AZOULAY Paris (1968).

WU Z., LI C., « Kinetics and thermodynamics of β - carotene and chlorophyll adsorption onto acid-activated bentonite from Xinjiang in xylene solution », Journal of Hazardous Materials 171 (2009) 582 – 587.

Z

ZSCHAU W., « Spent bleaching earth-practical solutions », Inform 5 (12) (1994) 1375 – 1377.

ZSCHAU W., « Bleaching of edible fats and oils », European Journal of Lipid Science and Technology 103 (2001) 505 – 508.

Partie B

Régénération et réutilisation d'un déchet de terre décolorante locale

La terre décolorante (TDV) utilisée dans cette partie, est une bentonite provenant du gisement de Maghnia (Algérie), activée à chaud à l'acide sulfurique et commercialisée par la Société BENTAL (Société des Bentonites d'Algérie). Sa composition chimique principale selon la fiche technique de l'entreprise BENTAL est la suivante: 61,96 % SiO_2, 1,59 % MgO, 9,81 % Al_2O_3, 0,01 % K_2O, 2,92 % CaO, 3,51 % Fe_2O_3 et 0,05 % Na_2O. Ce matériau est utilisé par l'unité de raffinage des huiles alimentaires COGB-Labelle de Bejaia (Algérie) afin de décolorer l'huile de Soja. Le but de cette partie est de régénérer le déchet de terre décolorante (TDU) issu de l'étape de décoloration et de tester les capacités d'adsorption du matériau régénéré dans l'élimination d'un colorant textile basique (rouge basique 46 dénommé rouge Asucryl GRL). Pour cela, cette partie est subdivisée en deux chapitres : un premier chapitre sur la régénération de la terre décolorante usée et un second chapitre sur l'application du matériau régénéré dans l'élimination d'un colorant textile basique, tout en se référant à la terre décolorante vierge (TDV) initiale.

Toutes les expériences effectuées dans cette partie ont été réalisées au laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université de Béjaia.

CHAPITRE I

Régénération de la terre décolorante usée

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont publiés dans le journal Ceramics International (2011) sous le titre « Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery ».

CHAPITRE I : REGENERATION DE LA TERRE DECOLORANTE USEE

Les terres décolorantes activées de type bentonitique, cas des matériaux utilisés dans cette partie, sont des matériaux très connus et largement étudiés dans leur caractérisation, leur composition et leurs performances de décoloration. Pour cette raison, cette partie de travail est focalisée uniquement sur la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de régénération de la terre décolorante usée (TDU) qui permet d'améliorer sa surface spécifique et son efficacité, sans générer de résidus polluants. Pour cela, dans la cadre de cette étude, le choix s'est porté sur l'utilisation du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) comme agent d'activation du fait de sa non toxicité et de ses propriétés d'acide faible. 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 (chauffage), en générant de l'acide chlorhydrique en faible quantité avec dégagement de l'ammoniac (Boukerroui et Ouali, 2000a). La décomposition de NH_4Cl, catalysée par la présence d'eau est totale aux environs de 350°C (Hackspill *et al.*, 1968 ; Balci *et al*., 1994). Ainsi toutes les activations réalisées dans cette partie ont été réalisées en milieu acide.

I.1. Méthode de régénération de la terre décolorante usée

La méthode de régénération envisagée dans ce travail, repose sur l'imprégnation de la terre décolorante usée par le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) suivie d'un traitement thermique au four et d'un lavage à froid par une solution de HCl afin d'améliorer sa porosité. L'optimisation des paramètres physico-chimiques de ce traitement, à savoir la température et la durée du chauffage, la concentration de l'agent d'activation et le rapport solide/solution, a été effectuée dans le laboratoire dans des travaux antérieurs (Boukerroui et Ouali, 2000b et 2002).

Le protocole expérimental se déroule comme suit : une quantité (environ 200 g) de terre décolorante usée (TDU) est mise en suspension dans 400 mL d'une solution de chlorure d'ammonium (3N) pendant une nuit, puis centrifugée. Le culot de centrifugation est séché à 60°C, broyé et tamisé à 0,04 mm. Le solide ainsi obtenu est placé directement dans des creusets en porcelaines puis soumis à un traitement thermique pendant 1 heure dans un four à

moufle (*Nabertherm D-2804*) à 400 °C, sous air atmosphérique. Après le traitement thermique, le matériau obtenu est mis en contact avec une solution d'acide chlorhydrique (1N) à 5 % massique pendant 1 heure à la température ambiante. Les échantillons lessivés par la solution de HCl sont filtrés puis lavés abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif à $AgNO_3$ (absence des ions Cl^- dans les eaux de lavage). La terre décolorante usée régénérée (TDUR) ainsi obtenue est séchée, broyée, tamisée et conservée à l'abri de toutes contaminations jusqu'à son emploi comme adsorbant.

I.2. Caractérisation du matériau régénéré

L'activation chimique du solide est susceptible d'induire des modifications dans la structure du matériau. Pour cette raison, plusieurs techniques analytiques, pouvant donner des informations indispensables à la compréhension des mécanismes d'activation ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la détermination des propriétés texturales (surface BET, porosité,…) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Toutes ces analyses ont été effectuées à l'université Abderrahmane MIRA de Béjaia (Algérie).

I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des rayons X (détaillée dans la partie A, chapitre I) 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, cas des argiles et des minéraux argileux. Dans cette partie, les analyses de diffraction des rayons X des trois matériaux TDV, TDU et TDUR 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 λ = 1,54 Å. Les échantillons sont d'abord broyés puis déposés sur le porte échantillon. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes illustrés dans la figure I.1.

L'analyse des diffractogrammes relatifs aux poudres TDV, TDU et TDUR (figure I.1) montre que les trois spectres présentent les mêmes pics caractéristiques de la montmorillonite (M_t), et la présence des impuretés de quartz (Q). Ceci corrobore les résultats des travaux publiés antérieurement quant à la structure du matériau (Mana *et al.*, 2007 ; Korichi *et al.*, 2009) et prouve également que le traitement physico-chimique suivi par le matériau n'a pas affecté sa structure principale de montmorillonite. Les pics caractéristiques de la montmorillonite sont principalement observés sur les diffractogrammes à 8,50° ; 19,94° ;

34,60° et à 61,47°. Malgré la disparition de la calcite dans le matériau TDUR, sa fraction argileuse est largement dominée par une grande proportion de montmorillonite.

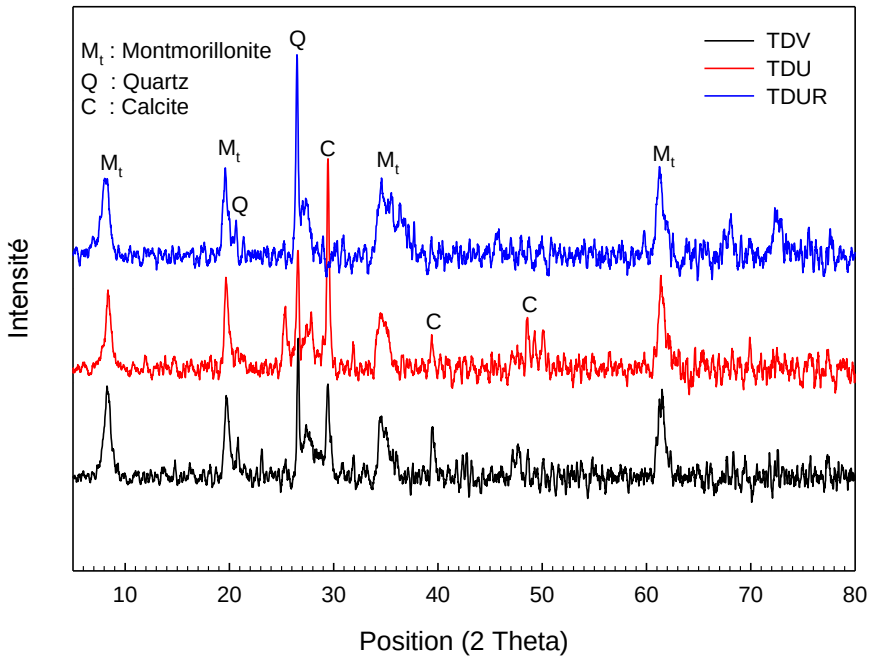


Fig. I.1 : Spectres DRX de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée (TDUR).

I.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (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 (Hesse *et al.*, 1997).

Les spectres IRTF des différents échantillons TDV, TDU et TDUR représentés sur la figure I.2 ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTRI 8400, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons pastillés, préparés après broyage- mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon ne représente que 1 %.

Sur les spectres IRTF (figure I.2), la bande à 3460-3650 cm^{-1}, attribuable aux vibrations d'élongation des molécules d'eau de la couche interfoliaire, confirme la présence de la structure de montmorillonite dans les matériaux. La bande à 1650 cm^{-1} correspond aux vibrations d'hydroxyles, à 1050 cm^{-1} (Si-O élongation), à 792 cm^{-1} (vibration des Si-O des

impuretés de quartz), et en-dessous de 520 cm^{-1} (flexion des Si-O-Al). Les spectres de TDV, de TDUR et de TDU sont globalement similaires, excepté celui de TDU qui présente les bandes caractéristiques de l'huile résiduelle :

- épaulement large à 3250 cm^{-1}, attribuable aux vibrations d'élongation des OH d'acides carboxyliques (acides gras libres).
- 2850 et 2920 cm^{-1}, vibrations d'élongation des C-H des chaînes carbonés saturées de l'huile et des acides gras libres (groupes aliphatiques).
- 1730 cm^{-1} forte vibration d'élongation du carbonyle d'ester de l'huile résiduelle.
- 1470 cm^{-1} vibration de déformation des C-H de l'huile et/ ou vibration de déformation des OH des acides gras libres.

Ces bandes disparaissent après le traitement thermique, ce qui implique que les résidus organiques adsorbés dans les pores sont complètement éliminés par le traitement physico-chimique de la régénération (Tsai *et al.*, 2002).

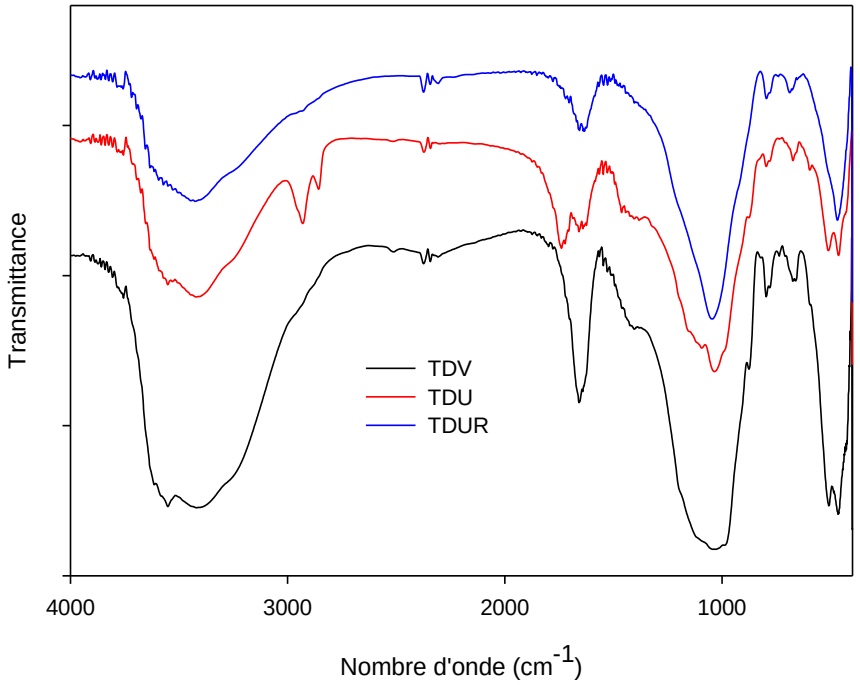


Fig. I.2 : Spectres IRTF de la terre décolorante vierge (TDV), usée (TDU) et usée régénérée (TDUR).

En ce qui concerne les spectres de la TDV et de la TDUR ils sont pratiquement identiques ce qui indique que l'imprégnation par la solution de NH_4Cl suivi du traitement thermique ne semble pas modifier la structure de la montmorillonite de la terre décolorante. Cependant, le spectre de la TDUR présente une plus large bande IR dans l'intervalle compris

entre 1250 et 1100 cm^{-1} caractéristique de la silice amorphe produite par le traitement physico-chimique, et qui pourrait fournir des sites actifs d'adsorption. Les particules de la silice amorphe induisent la présence des micropores dans le matériau de TDUR (Hajjaji et El Arfaoui, 2009).

I.2.3. Détermination des propriétés texturales

La texture d'un solide représente la morphologie interne du matériau, c'est-à-dire l'existence des pores ou espaces vides à l'intérieur du solide. Elle est définie, entre autres, par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille de ses pores et la distribution poreuse (Lecloux, 1971). La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante pour expliquer la capacité d'adsorption d'un matériau et comprendre les mécanismes du procédé. Parmi les différentes techniques existantes pour caractériser la porosité des solides, la technique d'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) a été sélectionnée.

I.2.3.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K

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 relative à l'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, …) (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050). Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée. Dans cette partie de travail, le dégazage des deux matériaux (TDV, TDUR) a été réalisé à une température de 160 °C pendant 12 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 la cellule d'analyse comportant l'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 (Nguyen, 2006). 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 (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050). Celle-ci est représentée graphiquement en reportant le volume du gaz adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative (rapport de la pression d'équilibre du gaz P et de sa vapeur saturante P_0). L'allure de cette courbe est une première indication sur les formes et les caractéristiques texturales des matériaux solides. C'est une première donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord être prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives par modélisation. Les courbes des isothermes d'adsorption d'azote de la TDV et de la TDUR sont présentées sur la figure I.3.

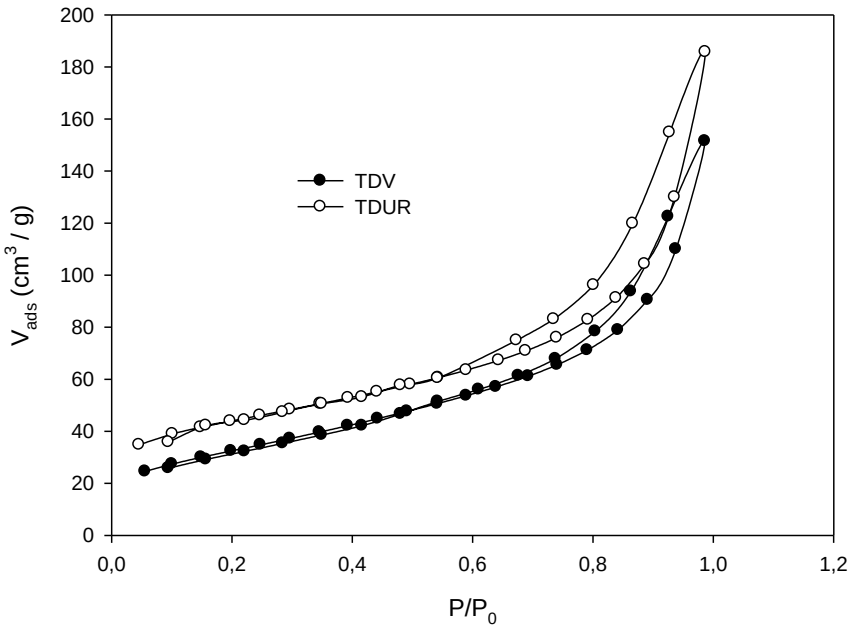


Fig. I.3 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par la TDV et la TDUR.

Les formes des isothermes obtenues sont semblables et s'apparentent aux isothermes de au type IV de la classification de Brunauer, Demming, Demming and Teller (BDDT) (Brunauer *et al.*, 1940) avec une hystérésis correspondant au type H_3 selon la classification de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (Lowell et Shields, 1991). Il est bien admis que les isothermes de type IV sont caractéristiques des matériaux mésoporeux. La forme de l'hystérésis caractérise la forme des pores et le type H_3 indique que les deux matériaux présentent des pores en forme de fente (Lecloux, 1971 ; Lowell et Shields, 1991). De tels pores se rencontrent chez les matériaux composés principalement d'agrégats de particules plates ou de couches qui est typique à la structure de matériau argileux. Egalement

ce type d'hystérésis est le signe d'une agglomération des particules formant les fentes ayant des tailles ou des formes non uniforme (Tsai *et al.*, 2003).

I.2.3.1. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote

L'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote permet de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir : la surface BET, le volume spécifique microporeux, la distribution poreuse et la surface spécifique externe, en utilisant les équations de BET, Dubinin – Radushkevich, BJH et la méthode t – plot, respectivement.

a. Détermination de la surface spécifique (S_{BET})

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 l'application de la théorie BET (Brunauer *et al.*, 1938) aux résultats de l'isotherme d'adsorption qui est une théorie caractéristique de l'adsorption multimoléculaire. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante (Charpin et Rasneur, Techniques de l'Ingénieur P1045 ; Lowell et Shields, 1991) :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m}.\frac{P}{P_0} \qquad \textbf{I.1}$$

Où V_{ads} est le volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P (mmHg); P_0 (mmHg) est la pression de vapeur saturation à la température de l'essai en; V_m (cm^3 g^{-1} d'adsorbant) est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat et C est une constante caractéristique du système gaz – solide étudié.

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ; la représentation des données expérimentales dans le diagramme (P/P_0, $1/V_{ads}$ $(P_0/P-1)$) est une droite (Figure I.4) pour les deux matériaux étudiés (TDV et TDUR). L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites permet d'accéder à la constante C et à V_m. La valeur de V_m permet de déduire la valeur de la surface BET, S_{BET} (m^2 g^{-1}), en utilisant la relation I.2. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (I.1).

$$S_{BET} = 4{,}356.V_m \qquad \textbf{I.2}$$

Les résultats du tableau I.1, montrent que la valeur de *C* relative au matériau TDUR est négative dans le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. Ce qui implique que le calcul de V_M à partir de cette valeur est incorrect. En outre, l'obtention d'une valeur négative de *C* dans le cas de la TDUR indique un certain degré de caractère microporeux de l'échantillon (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050 ; Gervasini, 1999). En effet, l'adsorption dans les micropores n'est pas régie par l'équation de BET qui est une théorie basée sur une adsorption multimoléculaire. Pour résoudre ces incohérences, la littérature (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050) suggère de restreindre le domaine des pressions relatives. Cependant, la valeur de la surface BET obtenue dans ce cas par application de la loi BET est appelée surface 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 (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050).

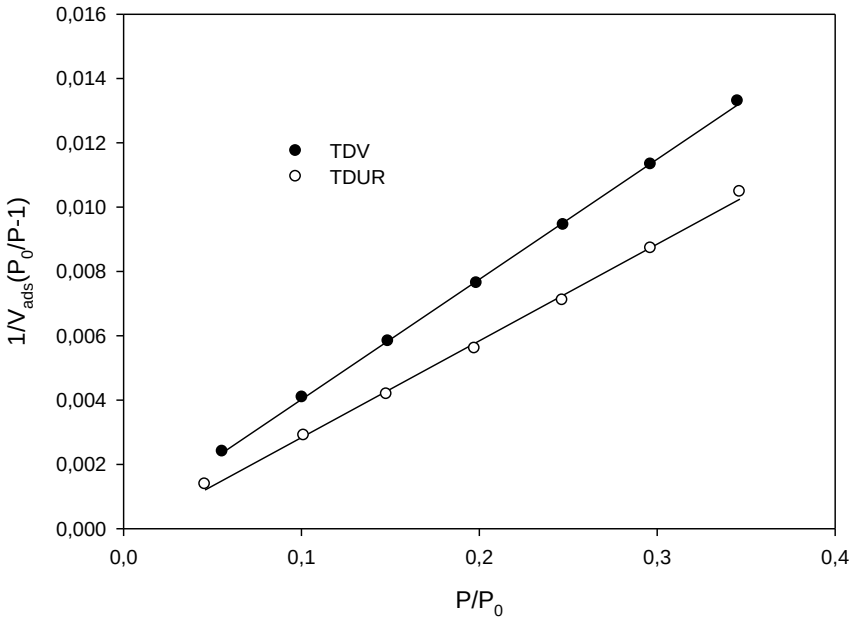


Fig. I.4 : Transformée de BET de la TDUR et de la TDV.

Tableau I.1: Données du modèle BET

Système	Pente	Ordonnée à l'origine	C	V_m ($cm^3\ g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)
TDV	0,0374	0,0003	125,667	26,525	115,543
TDUR	0,0301	- 0,0002	-150,5	33,445	145,686

Pour lever cette équivoque (valeur de *C* positive), la loi de BET doit être appliquée dans le domaine restreint des pressions relatives $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,25$ pour les échantillons

microporeux. La droite BET du matériau est tracée dans la Figure I.5. Les résultats obtenus dans ce domaine sont 947,67 et 153,22 ($m^2\ g^{-1}$) pour C et S_{BET}, respectivement.

L'augmentation de la surface BET (153,22 $m^2\ g^{-1}$ pour la TDUR contre 115,54 $m^2\ g^{-1}$ pour la TDV) indique que la texture poreuse a changé. Généralement, cette élévation résulte de l'action de l'acide (dans notre cas c'est le HCl résultant de la décomposition du NH_4Cl) qui provoque la dissolution des impuretés et le remplacement des cations échangeables par des protons. Ce phénomène, additionné à la chaleur (chauffage), provoque le départ des éléments Al^{3+}, Mg^{2+} et Fe^{3+} des sites octaédriques ou tétraédriques. Les espaces vides qui sont occupés par ces métaux donne lieu à des micropores. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature, dans le cas d'activation avec de l'acide sulfurique à haute température (Korichi *et al.*, 2009 ; Kumar *et al.*, 1995 ; Noyan *et al.*, 2007 ; Temmuujin *et al.*, 2004).

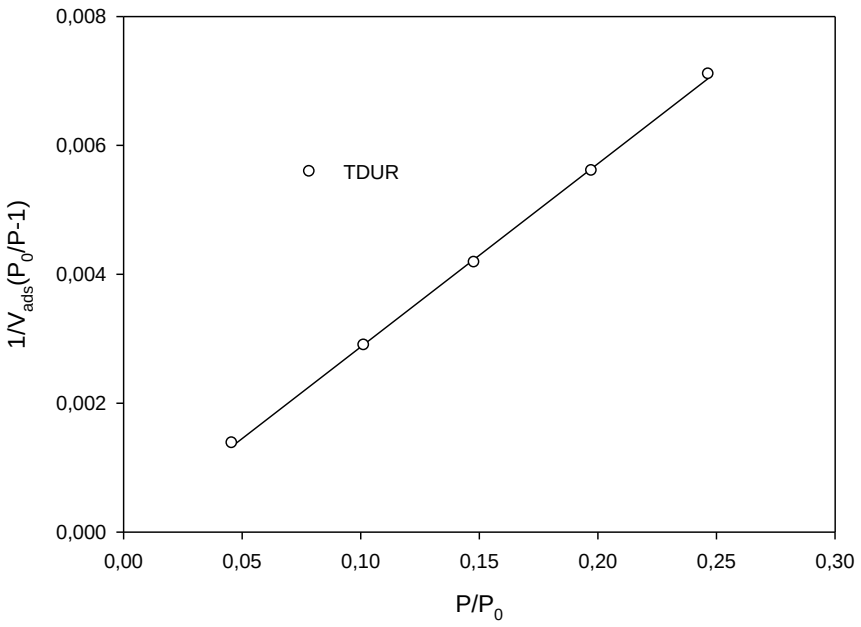


Fig. I.5 : Transformée de BET de la TDUR dans le domaine restreint de la pression relative.

b. Détermination du volume poreux total (V_{PT})

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050). Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation (P/P_0 = 1), il est habituellement exprimé en 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 en conditions NTP qui est égal à 0,001547 (Korichi *et al.*, 2009).

A partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K, figure I.3, on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation (à P/P_0 = 0,98) est égal à 0,234 cm^3 g^{-1} d'adsorbant pour TDV et à 0,287 cm^3 g^{-1} d'adsorbant pour TDUR. Ces résultats mettent en évidence une augmentation du volume des pores induit par le traitement de régénération.

c. Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes (S_{ext})

Afin de mettre en évidence la microporosité, la méthode du diagramme-t (t-plot) consiste à représenter le volume du gaz adsorbée par gramme d'adsorbant (V_{ads}) en fonction du l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées. L'estimation de cette épaisseur t est tirée de l'équation I.3 proposée par Harkins - Jura (Harkins et Jura, 1944).

$$t(nm) = \left[\frac{0{,}1399}{0{,}034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{0,5} \qquad \textbf{I.3}$$

L'application de la méthode t-plot permet de déterminer d'une part, la surface microporeuse (S_{mic}) et le volume des ultramicropores (V_{ultra}) et d'autre part, la surface externe (S_{ext}) 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 (a), dans le domaine 3,5Å < t < 5Å (Carter, 2003), en multipliant cette pente par 15,47 (Korichi *et al.*, 2009). Quant à la surface microporeuse, elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale (S_{BET}) et la surface externe (Charpin et Rasneur, Techniques de l'Ingénieur P1045 ; Lowell et Shields, 1991). Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue (Benzina et Bellagi, 1990). Les Diagrammes t-plot de la TDV et de la TDUR sont représentés sur la figure (I.6) et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.2.

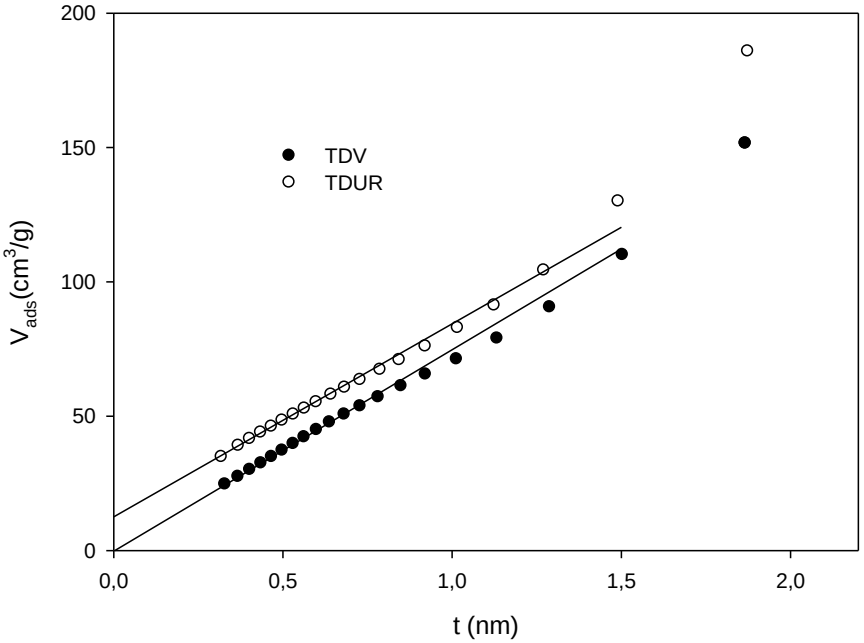


Fig. I.6 : Diagramme t-plot de la TDV et de la TDUR.

Tableau I.2 : Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe

Adsorbant	TDV	TDUR
S_{BET} (m^2 g^{-1})	115,6	153,12
Pente de la droite (a)	7,498	7,184
S_{ext} (m^2 g^{-1}) = $a \times 15{,}47$	115,9	111,14
S_{mic} (m^2 g^{-1}) = S_{BET} - S_{ext}	-	41,98
V_{ultra} (cm^3 g^{-1})	-	0,019

L'analyse des résultats du tableau I.2) 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 NH_4Cl a crée des micropores dans le matériau TDUR. Celui-ci, au cours de l'activation, se déshydrate et le NH_4Cl qui l'imprègne se décomposerait et se sublimerait à haute température (T > 338 °C) en créant ainsi une microporosité (Balci *et al.*, 1994). Cette microporosité peut être aussi due à une attaque partielle de la couche octaédrique par NH_4Cl lors de sa décomposition. Celle-ci produit un acide capable d'attaquer les octaèdres d'alumine comme pour une activation aux acides forts (Boukerroui et Ouali, 2000a).

d. Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux (V_{mic}) peut être déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich donnée par la formule suivante (Tovbin, 1998):

$$\log V_p = \log V_{mic} - D.\left(\log \frac{P_0}{P}\right)^2 \qquad \textbf{I.4}$$

Où D est un facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié et V_{PT} est le volume poreux total pour P/P_0 donné ($cm^3\ g^{-1}$). Le volume V_{PT} est déterminé par l'équation suivante :

$$V_{PT} = \frac{V_{ads}.M}{V_M.\rho} \qquad \textbf{I.5}$$

Où V_{ads} ($cm^3\ g^{-1}$) est le volume du gaz adsorbé pour P/P_0 donné, M ($g\ mol^{-1}$) est la masse molaire de l'azote, V_M ($cm^3\ mol^{-1}$) est le volume molaire et ρ est la masse volumique de l'azote ($g\ cm^{-3}$).

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_{ads} en fonction de $(\log (P_0/P))^2$ dans le domaine de pressions relatives [0,04 – 0,6] (Lecloux, 1971). La valeur de log V_{mic} s'obtient par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue.

A partir de la figure I.7, 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_{mic}) et donc le volume développé par les micropores du solide. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau I.3.

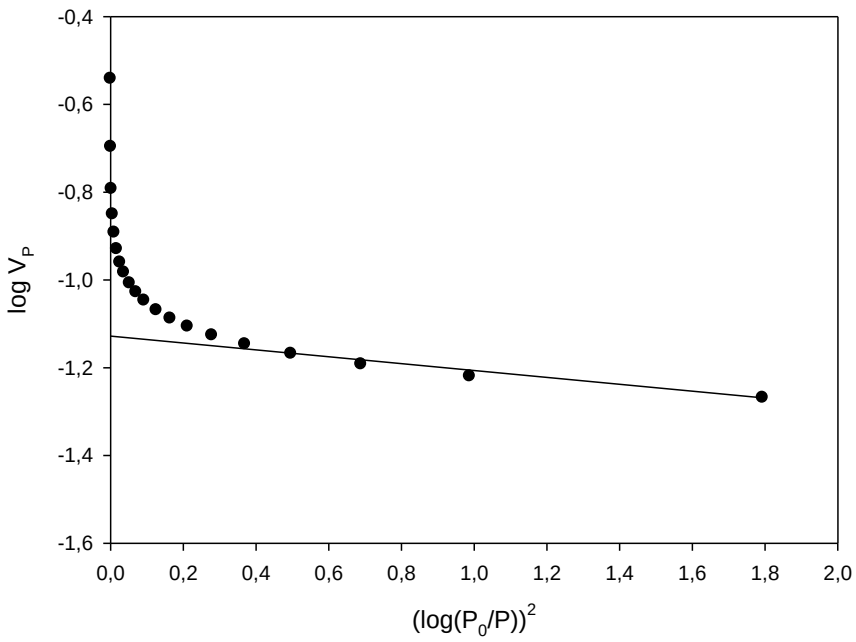


Fig. I.7 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de la TDUR.

Tableau I.3: Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du matériau TDUR.

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

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. La méthode utilisée est la méthode BJH (Barret *et al.*, 1951) qui consiste à analyser pas à pas l'isotherme d'adsorption ou de désorption de l'azote à 77 K. La sommation sur toutes les surfaces partielles fournit la surface spécifique totale du solide que l'on appelle surface spécifique cumulée notée S_{cum}. On obtient de même une valeur cumulée du volume poreux noté V_{cum}.

Les courbes de la distribution de la surface des pores et du volume des pores correspondant aux deux adsorbants TDV et TDUR, en utilisant l'isotherme d'adsorption, sont reportées sur les figures I.8 et I.9, respectivement.

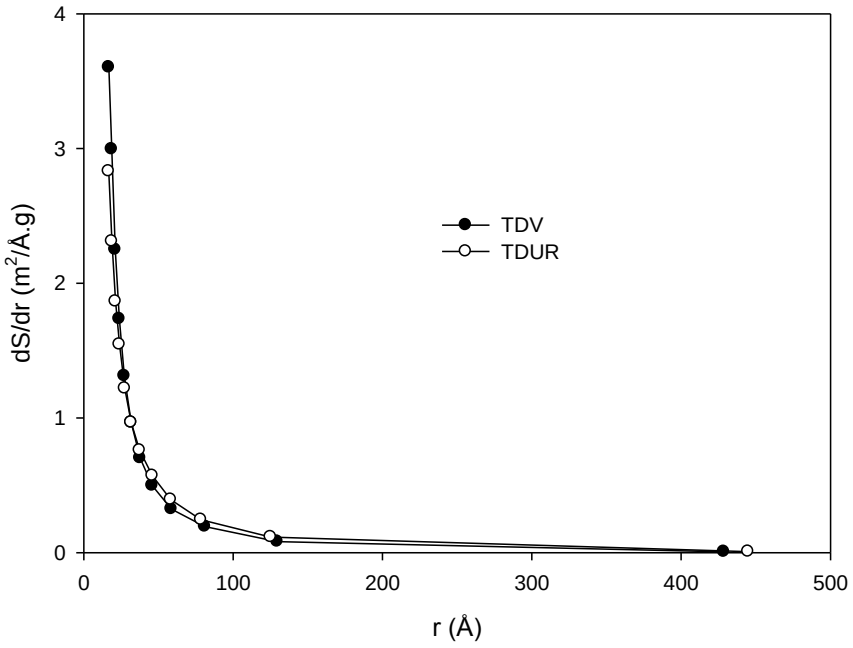


Fig. I.8 : Répartition de la surface des pores en adsorption (méthode BJH).

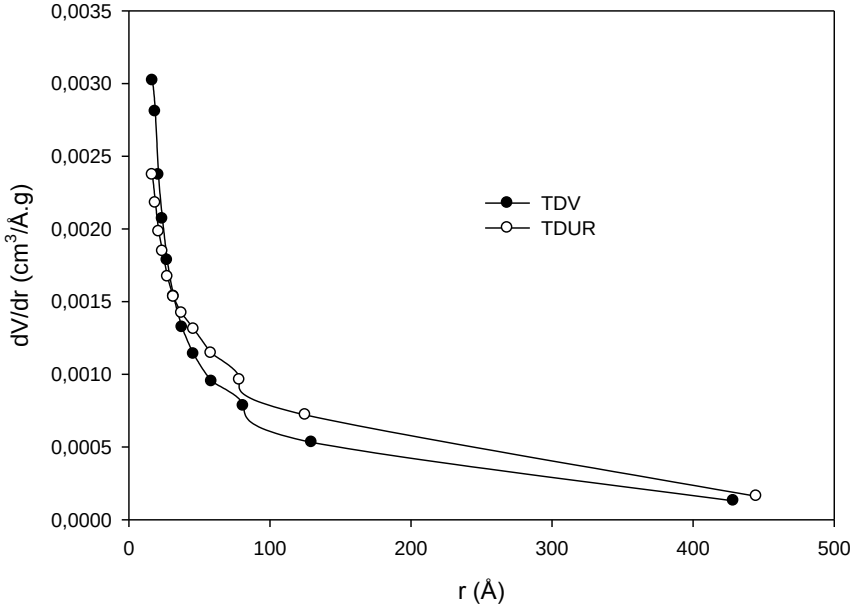


Fig. I.9 : Répartition des volumes des pores en adsorption (méthode BJH).

L'examen des figures I.8 et I.9 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 la TDV et 16,8 Å pour la TDUR. Ceci indique 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 (Lecloux, 1971 ; Lowell et Shields, 1991).

Tableau I.4 : Caractérisation des pores des matériaux TDV et TDUR

Matériau	TDV	TDUR
Volume cumulé des pores en adsorption V_{cum} ($cm^3\ g^{-1}$)	0,201	0,239
Volume poreux total V_{PT} ($cm^3\ g^{-1}$)	0,234	0,287
Surface cumulée des pores en adsorption S_{cum} ($m^2\ g^{-1}$)	63,023	63,924
S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	115,597	153,12

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 (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050 ; Lecloux, 1971). 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 (Lecloux, 1971), tout comme elle peut être due à l'existence non seulement des mésopores mais aussi

des micropores comme dans le cas de la TDUR (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P1050).

Les résultats de la caractérisation texturale obtenus sur les deux matériaux (TDV et TDUR) sont regroupés dans le tableau I.5 ci-dessous.

Tableau I.5 : Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale des deux échantillons.

Adsorbant	TDV	TDUR
V_{PT} (cm^3 g^{-1})	0,234	0,287
S_{BET} (m^2 g^{-1})	115,597	153,12
S_{ext} (m^2 g^{-1})	115,9	111,14
S_{mic} (m^2 g^{-1})	-	41,98
V_{mic} (cm^3 g^{-1})	-	0,074
V_{ultra} (cm^3 g^{-1})	-	0,019

I.2.4. Microscopie électronique 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 (Le Gressus, Techniques de l'Ingénieur P865).

Les observations en microscopie électronique à balayage des deux échantillons TDV et TDUR 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. Les clichés obtenus sont rassemblés dans la figure I.10.

La figure I.10 montre que la structure poreuse de la TDUR est bien développée par rapport à celle de TDV. 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.

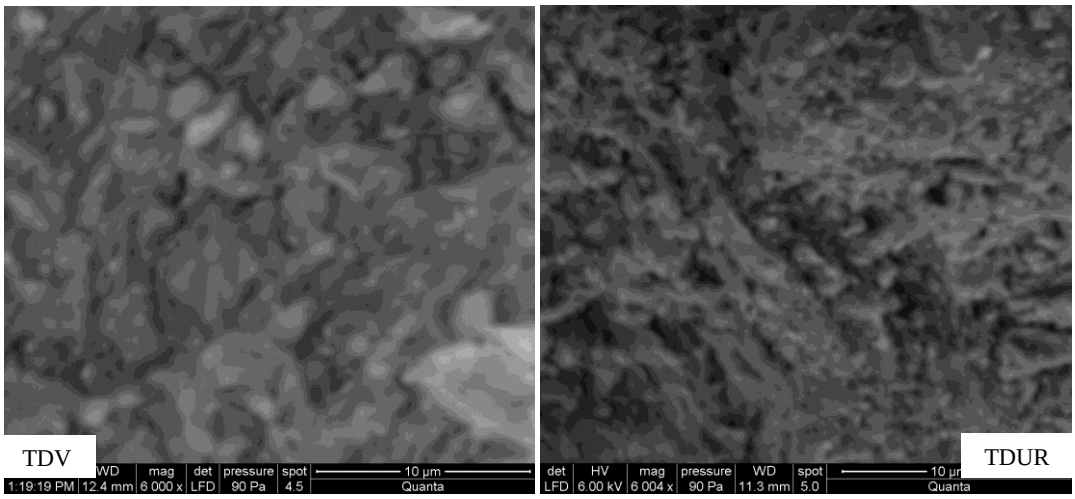


Fig. I.10 : Observations microscopiques par MEB de la TDV et de la TDUR.

I.3. Conclusion

Au terme de cette étude, il ressort de façon claire que la terre décolorante usée, un déchet industriel polluant, peut être régénérée par activation chimique. L'imprégnation de la terre décolorante usée par une solution de chlorure d'ammonium suivie par un traitement thermique et d'un lavage à froid par une solution de HCl ont permis sa régénération sans modifier la structure principale de la montmorillonite. Les résultats de la caractérisation texturale a permis de mettre en évidence un accroissement de la surface spécifique du matériau régénéré (TDUR), par le développement d'une porosité comparable à celle du matériau non usagé (TDV). En outre, la décomposition de NH_4Cl sous l'effet de la chaleur a provoqué une augmentation de la microporosité dans le matériau régénéré.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

B

BALCI S., DOGU T., YUCEL H., « Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 60 (1994) 419 – 426.

BARRETT E. P., JOYNER L. G., HALENDA P. P., « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms », Journal of the American Chemical Society 73 (1951) 373 – 380.

BENZINA M., BELLAGI A., « Détermination des propriétés du réseau poreux de matériaux argileux par les techniques d'adsorption d'azote et de prosimètrie au mercure en vue de leur utilisation pour la récupération des gaz », Annales de Chimie Science des Matériaux 15 (1990) 315 – 335.

BOUKERROUI A., OUALI M.S., « 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 (2000a) 583 – 590.

BOUKERROUI A., OUALI M.S., « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 75 (9) (2000b) 773 – 776.

BOUKERROUI A., OUALI M.S., « Edible oil bleaching with a bentonite activated by microwave irradiation », Annales de Chimie Science des Matériaux 27 (4) (2002) 73 – 81.

BRUNAUER S., DEMING L. S., DEMING W. E., TELLER E.**, «** On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases », Journal of the American Chemical Society 62 (1940) 1723 – 1732.

BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E., « Adsorption of gases in multimolecular layers », Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309 – 319.

C

CARTER D. F., « Spectroscopic Studies of Vanadium and Chromium in Crystalline and Amorphous Matrices », Thèse PHD, Florida State University (2003).

CHARPIN J., RASNEUR B., « Mesure des surfaces spécifiques », Techniques de l'Ingénieur P1045.

G

GERVASINI A., « Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites », Applied Catalysis A 180 (1999) 71 – 82.

H

HACKSPILL L., BESSON J., HEROLD A., « Chimie Minérale Tome 2 », Edition PUF Paris (1968).

HAJJAJI M., EL ARFAOUI H., « Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid - activated bentonite from Morocco », Applied Clay Science 46 (2009) 418 – 421.

HARKINS W. D., JURA G., « Surfaces of solids XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid», Journal of the American Chemical Society 66 (1944) 1366.

HESSE M., MEIER H., ZEEH B., « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson (1997).

K

KORICHI S., ELIAS A., MEFTI A., « Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation », Applied Clay Science 42 (2009) 432 – 438.

KUMAR P., JASRA R. V., BHAT T. S. G., « Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation », Industrial & Engineering Chemistry Research 34 (1995) 1440 – 1448.

L

LECLOUX A., « Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux », Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, tome I, Fasc 4 (1971) 169 – 209.

LE GRESSUS C., « Microscopie électronique à balayage », Techniques de l'Ingénieur P865.

LOWELL S., SHIELDS J. E., « Powder surface area and porosity », third Edition, Chapman & Hall Ltd, London (1991).

M

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

$\mathcal{N}$

NGUYEN P., « Optimisation du catalyseur supporté sur β-SIC pour la réaction d'oxydation directe de l'H_2S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie», Thèse Doctorat, Université de Louis Pasteur Strasbourg I (2006).

NOYAN H., USERREF O., YUKSEL S., « The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, and bleaching power of a bentonite », Food Chemistry 105 (2007) 156 – 163.

$\mathcal{R}$

ROUQUEROL F., LUCIANI L., LLEWELLYN P., DENOYEL R., ROUQUEROL J., « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Techniques de l'Ingénieur P1050.

$\mathcal{T}$

TEMMUUJIN J., JADAMBAA TS., BURMAA G., ERDENECHIMEG SH., AMARSANAA J., MACKENZIE K. J. D., « Characterizations of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) », Ceramics International 30 (2004) 251 – 255.

TOVBIN Y. K., «The volume of micropores and the Dubinin - Radushkevich equation », Russian Chemical Bulletin 47 (1998) 637 – 643.

TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEH M. F., SUN H. F., CHIEN S. F., « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace », Journal Of Analytical and Applied Pyrolysis 63 (2002) 157 – 170.

TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEN W. Y., LAI C. W., LEE M. S., « Thermochemical regeneration of bleaching earth waste with zinc chloride », Resources, Conservation and Recycling 39 (2003) 65 – 77.

CHAPITRE II

Application du matériau régénéré dans l'élimination d'un colorant textile basique

Les résultats de ce deuxième chapitre sont publiés par deux fois sous les titres :

1. *« Removal of a Basic Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption on Regenerated Clay » dans le journal Procedia Engineering (2012).*
2. *« Reuse of Solid Waste in Adsorption of the Textile Dye » dans le journal Physics Procedia (2014).*

CHAPITRE II : APPLICATION DU MATERIAU REGENERE DANS L'ELIMINATION D'UN COLORANT TEXTILE BASIQUE

Après avoir régénéré la terre décolorante usée et étudié sa texture et ses caractéristiques physico – chimiques, ses capacités d'adsorption ont été testées dans l'élimination d'un colorant textile basique, en se référant à la terre décolorante vierge. Ce type de colorant a été choisi du fait de la charge négative de la terre décolorante bentonitique. Le colorant étudié est le rouge basique 46 dénommé rouge Asucryl GRL (formule brute $C_{18}H_{21}N_6Br$; CI 110825 ; masse molaire 400,9 g mol^{-1} ; λ_{max} = 532 nm) (Hunger, 2003). Ce colorant nous a été fourni à l'état de poudre, par 'unité industrielle de fabrication de divers textile (*AlFaditex*) de Remila (Bejaia). La structure chimique de ce colorant est représentée sur la figure II.1.

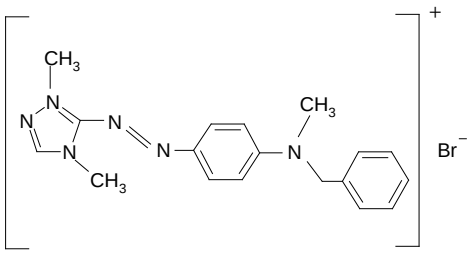


Fig. II.1 : Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL (Hunger, 2003).

II.1. Procédure expérimentale du processus de sorption

Toutes les expériences d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité de 250 mL, en mettant en contact une masse de 0,1g d'adsorbant (TDV ou TDUR) avec 100 mL d'une solution de colorant de concentration C_i (mg L^{-1}) portée préalablement à des valeurs de température et de pH désirées. Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés et la concentration résiduelle C_t (mg L^{-1}) dans le surnageant est analysée par spectrophotomètre UV-visible (*OPTIZEN 3220 UV*) réglé à la longueur d'onde maximale. Pour l'étude cinétique, la quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant *t*, q_t (mg g^{-1}), est exprimée par:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m}.V \qquad \textbf{II.1}$$

Où C_i et C_t (mg L^{-1}) sont la concentration initiale du colorant basique et sa concentration dans le surnageant à l'instant *t*, respectivement. *V* (L) est le volume de la solution aqueuse contenant le colorant et *m* (g) la masse de l'adsorbant utilisé.

II.2. Effet des conditions opératoires

Quel que soit le système considéré, la compréhension du mécanisme d'adsorption nécessite :

a. La caractérisation la plus fine possible de l'interface solide/liquide étudiée :
   - Connaître la texture du solide par adsorption en phase gazeuse en calculant notamment sa surface spécifique ainsi que son diamètre de pore.
   - Connaître sa chimie de surface (par exemple évaluer la charge superficielle du solide par titrage potentiomètrique ou par titration).
   - Connaître les propriétés chimiques des molécules adsorbées.

b. L'optimisation des paramètres expérimentaux notamment en phase liquide:
   - La cinétique d'adsorption,
   - La solubilité de l'adsorbat,
   - La température,
   - Le pH de la solution,
   - Les interactions molécules/molécules dans le cas de mélange.

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption du colorant basique sur les deux adsorbants étudiés (TDV et TDUR), nous avons fait varier successivement le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH initiale de la solution, la vitesse d'agitation de la suspension et la température du milieu environnant. 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…).

II.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact décrit la cinétique du processus d'adsorption. Son étude permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption dans des conditions opératoires données. Après l'obtention de ces courbes cinétiques, il est possible de les modéliser avec différents modèles cinétiques d'adsorption qui permettent

d'estimer la constante de vitesse, la quantité adsorbée à l'équilibre ainsi que l'ordre cinétique du processus. Cette étude a été réalisée par la mise en contact de 0,1g d'adsorbant dans 100 mL d'une solution de colorant de concentration initiale fixe C_i égale à 25, 50, 75, 100 et 125 mg L^{-1}, maintenue sous agitation constante (300 tr min^{-1}) à la température de 20 °C pendant un temps fixe compris entre 5 et 120 min. L'évolution de la quantité du colorant basique adsorbée par le matériau q_e (mg g^{-1}) en fonction du temps de contact est représentée par les résultats de la figure II.2.

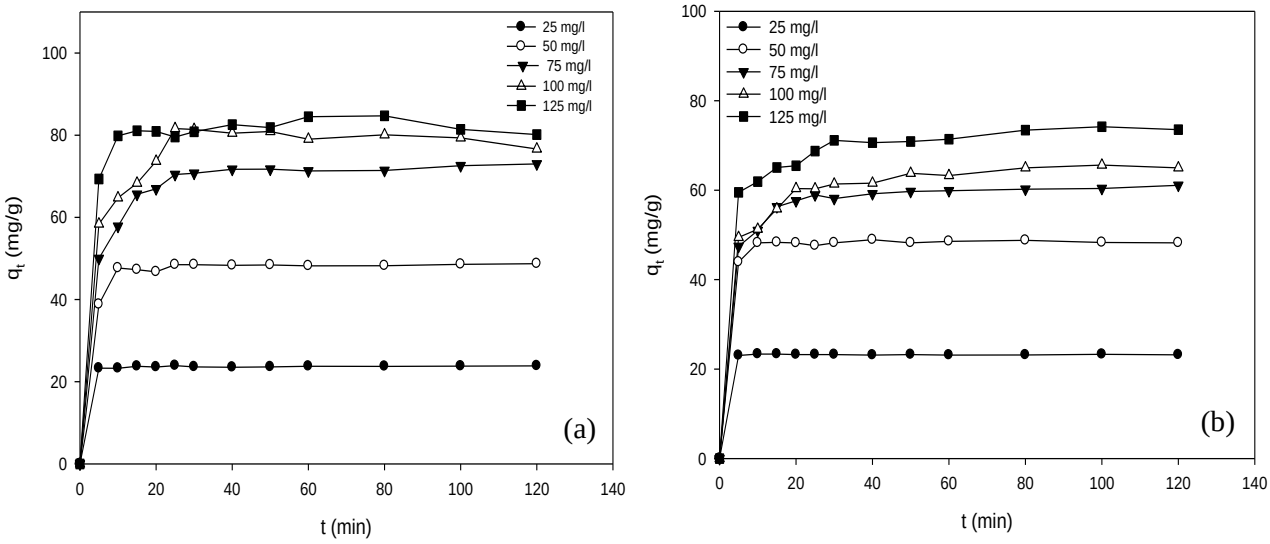


Fig. II.2.: Evolution de la quantité du colorant adsorbée par (a) la TDV (b) la TDUR en fonction du temps de contact.

Les courbes représentées sur la figure II.2 ont la même allure et révèlent 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 l'équilibre. Le temps d'équilibre, t_e (min), est atteint au moins de 30 minutes pour les deux adsorbants. La cinétique d'adsorption rapide constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'à cet instant le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important. Après ces 30 minutes d'adsorption, les sites vacants sont beaucoup moins nombreux et deviennent vraisemblablement difficilement moins accessibles du fait de leur localisation ou de la compétition entre les molécules (voir Tableau I.5) et également à l'existence d'éventuelles forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par le matériau et celles qui se trouvent en solution (Lian *et al.*, 2009). Il est aussi clair que dans l'intervalle de concentration considéré (25 à 125 mg L^{-1}) l'augmentation de la concentration initiale du soluté conduit à l'augmentation de la quantité du colorant adsorbée par 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 (Hameed, 2009 ; Gök *et al.*, 2010).

La capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre, $q_{e,\,exp}$ (mg g^{-1}), a été calculée par la moyenne des points expérimentaux à l'équilibre sur le plateau (Tableau II.1).

Tableau II.1 : La capacité d'adsorption ($q_{e,\,exp}$) pour les deux adsorbants étudiés à différentes concentrations.

Matériau	C_i (mg L^{-1})	$q_{e,\,exp}$ (mg g^{-1})
TDV	25	23,55
	50	47,42
	75	71,30
	100	76,65
	125	80,15
TDUR	25	23,36
	50	47,61
	75	60,32
	100	64,43
	125	71,74

En comparant les quantités du colorant basique adsorbées à l'équilibre par les deux adsorbants, on trouve que la TDV a fixé plus de colorant que le matériau régénéré à des concentrations initiales plus élevées (C_i > 50 mg L^{-}). Selon Weng *et al.* (2007) ce résultat implique que le procédé de traitement n'a pas régénéré complètement les sites actifs d'adsorption. Aussi, ceci peut être attribué à la nature de la texture poreuse des adsorbants associée à la taille de la molécule du colorant basique. Ces résultats vont être modélisés avec différents modèles de cinétique d'adsorption afin de comprendre les mécanismes d'adsorption de ces systèmes.

II.2.2. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre prépondérant dans toute étude de sorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant (notamment sa charge globale de surface) et de l'adsorbat (sur sa forme moléculaire ou ionique) et donc agir sur le mécanisme de sorption.

L'effet de ce paramètre sur la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par le matériau TDUR et TDV a été étudié dans la gamme de pH comprise entre 2 et 10, par la mise en contact de 0,1 g de l'adsorbant dans 100 mL de colorant à la concentration initiale de 50 mg L^{-1}, maintenue à la température de 20 °C. Le pH du milieu réactionnel a été ajusté par l'ajout d'une solution déci-normales de NaOH ou de HCl avant chaque expérience et contrôlé à l'aide d'un pH mètre de marque *HANNA pH211*. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.3.

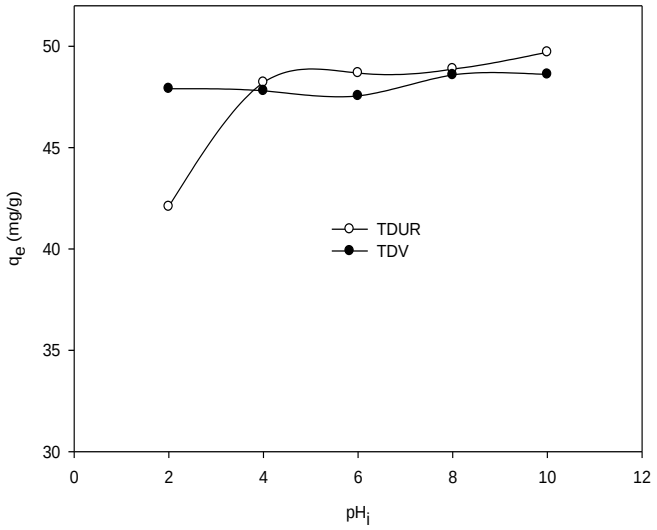


Fig. II.3 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant textile sur les deux adsorbants.

L'analyse de ces résultats montre que la capacité d'adsorption du matériau TDV est presque indépendante du pH. Des cas similaires ont été rapportés par des travaux de la littérature (Netpradit *et al.*, 2004 ; Hameed, 2009).

Dans le cas de la TDUR, la courbe présente une allure différente de celle de la TDV à faibles valeurs de pH. Ainsi, les valeurs de q_e (mg g^{-1}) sont croissantes pour la TDUR entre les valeurs de pH 2 et 4 (q_e augmente de 42,1 à 48,23 mg g^{-1}) et pour des valeurs de pH supérieures, q_e est relativement stable (q_e croit faiblement de 48,23 à 49,6 mg g^{-1}) dans l'intervalle des pH compris entre 4 et 10. Pour des valeurs du pH inférieurs à 4, les faibles valeurs des quantités du colorant adsorbé sont probablement dues à la compétition entre les cations de colorant et les protons de la solution, pour occuper les sites d'adsorption (Karim *et al.*, 2009). En outre, 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) (Hameed, 2009). Dans l'intervalle de pH initial compris entre 4 et 10, la capacité d'adsorption est relativement indépendante du pH pour les deux

matériaux. Ce résultat suggère que le mécanisme d'adsorption du colorant basique est un échange ionique (Aziz *et al.*, 2009). Plusieurs cas similaires ont été observés par des auteurs de travaux d'adsorption de colorants de mêmes natures (Eren, 2009 ; Mana *et al.*, 2007 ; Aziz *et al.*, 2009).

II.2.3. Effet de la vitesse d'agitation

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

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la quantité adsorbée du colorant basique, une masse de 0,1 g d'adsorbant (TDV ou TDUR) est mise en contact avec 100 mL d'une solution aqueuse contenant initialement 50 mg L^{-1} du colorant. La suspension est maintenue à la température de 20 °C, un pH de 6 et des vitesses d'agitation fixes de 50, de 100, de 200 et de 300 tr min^{-1}. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure II.4 qui illustre l'évolution de la quantité adsorbée du colorant par la TDV ou la TDUR en fonction du temps de contact pour différente vitesse d'agitation *W* (tr min^{-1}).

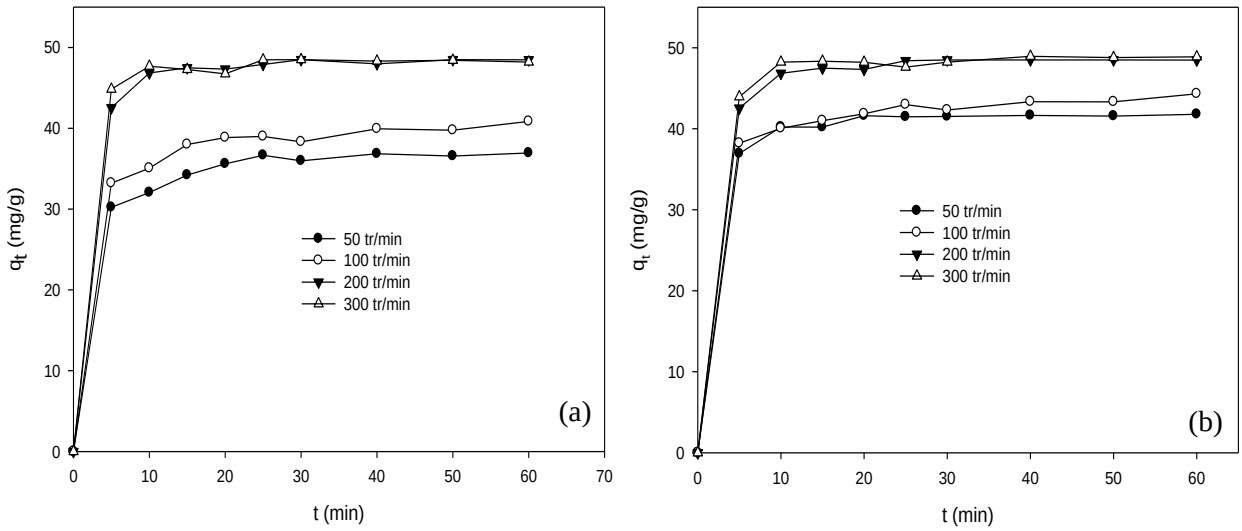


Fig. II.4. : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par (a) la TDV (b) la TDUR.

La figure II.4 montre que l'agitation a une influence sur la quantité adsorbée mais pas sur le temps d'équilibre. En effet, toutes les courbes représentées ont deux allures distinctes : rapide au début ensuite la vitesse d'adsorption diminue pour atteindre un palier correspondant à l'équilibre après environs 30 min de contact adsorbant - adsorbat. Les quantités observées

pour des vitesses d'agitation de 50 et 100 tr min^{-1} sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant et des molécules du colorant (l'homogénéisation n'est pas optimale) 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 (Tsai *et al.*, 2004). Au delà de la vitesse d'agitation de 200 tr min^{-1}, la quantité du colorant adsorbée augmente par rapport aux vitesses plus faibles et reste constante à 300 tr min^{-1}. Des cas similaires ont été rapportés par les travaux de la littérature pour une adsorption de colorant sur des matrices minérales (Tsai *et al.*, 2008).

II.2.4. Effet de la température

La température a deux effets importants sur le processus d'adsorption (Karaoglu *et al.*, 2010) :

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat et donc joue un rôle important sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

Généralement, l'adsorption est considérée comme un processus exothermique mais certaines études ont montré qu'en fonction des systèmes considérés, l'adsorption peut-être endothermiques voire indépendante de la température (De Oliveira *et al.*, 2012).

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant basique par les deux adsorbants étudiés a été évalué en procédant à des températures allant jusqu'à 50 °C avec un pas de 10 °C. La masse de l'adsorbant a été fixée à 0,1 g, le pH de la solution à 6 et la vitesse d'agitation à 300 tr min^{-1}. La figure II.5 illustre l'évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction de la température pour différentes concentrations initiales en soluté.

Les résultats obtenus montrent que le facteur de température ne semble pas avoir une influence sur la quantité du colorant adsorbée par la TDV. 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.

Dans le cas de la TDUR, la capacité d'adsorption est presque indépendante de la température pour les concentrations 25, 50 et 75 mg L^{-1}. Pour les concentrations 100 et 125 mg L^{-1} une légère augmentation de la quantité adsorbée a été observée. Cela signifie que le processus d'adsorption du colorant textile par la TDUR est endothermique dans ces cas là. Dans ce cas, l'étude thermodynamique est utile pour la détermination des paramètres thermodynamiques.

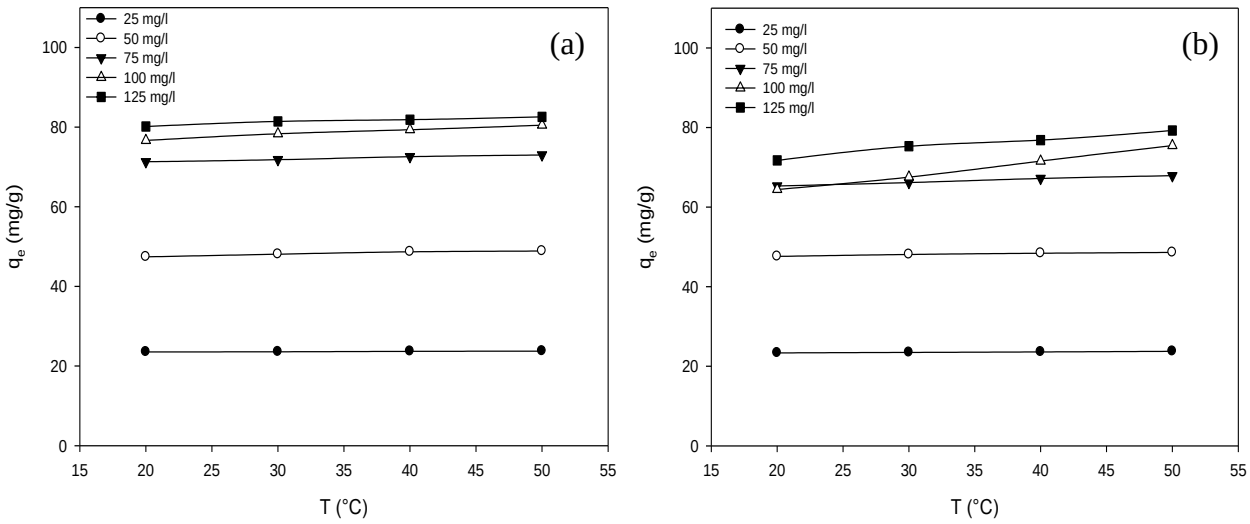


Fig. II.5. : Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par (a) la TDV (b) la TDUR.

II.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être régie par une ou plusieurs étapes (diffusion externe, diffusion interne, réaction) et la vitesse du processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente (David et Caplain, 1988). Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le modèle de pseudo-premier ordre proposé par Lagergren (Lagergren, 1898), le modèle de pseudo-second ordre proposé par Ho et McKay (Ho et McKay, 1998) et le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris (Weber et Morris, 1963), ont été utilisés dans cette étude. Ces modèles permettent de comprendre les phénomènes à l'interface de l'adsorbant – adsorbat en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'efficacité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun d'eux (tableau II.2). Le coefficient de corrélation des droites de régression (R^2) et la déviation standard normalisée (l'écart type) *S* (%) ont été calculés pour

chaque expérience afin de vérifier la validité de ces modèles. La déviation standard permet d'évaluer l'écart moyen entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales dans l'ensemble du domaine d'étude. Sa valeur est estimée par l'expression suivante (Wu *et al*., 2005):

$$S = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{n} \left[\left(q_{t,\exp} - q_{t,cal} \right) / q_{t,\exp} \right]^2}{n-1}} \qquad \textbf{II.2}$$

Où $q_{t,exp}$ et $q_{t,cal}$ (mg g^{-1}) sont respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'instant t données par l'expérience et celles calculées par le modèle, et n est le nombre de points expérimentaux.

***Tableau II.2* :** Les équations linéaires appropriées aux trois modèles cinétiques étudiés et les paramètres déterminés par ces modèles.

Modèle	Equation linéaire appropriée	Paramètres déterminés
Pseudo premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$k_1(\min^{-1})$: Constante de vitesse du premier ordre. $q_{e,cal}(mg.g^{-1})$
Pseudo deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$k_2(g.mg^{-1}.\min^{-1})$: Constante de vitesse du deuxième ordre. $q_{e,cal}(mg.g^{-1})$
Diffusion intraparticulaire	$q_t = k_D.t^{1/2} + C'$	$k_D(mg.g^{-1}\min^{-1/2})$: Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire. $C'(mg.g^{-1})$: Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

II.3.1. Modèle de pseudo – premier ordre et du pseudo deuxième ordre

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour les deux adsorbants étudiés (figures non présentées) nous a révélé que le modèle cinétique du pseudo premier ordre ne décrit pas l'adsorption du colorant basique sur le matériau argileux vierge et régénéré. Ainsi, les données cinétiques d'adsorption ont été analysées par le modèle de pseudo second ordre et les

courbes linéaires de t/q_t en fonction du temps pour le matériau TDUR et TDV sont regroupées sur la figure II.6.

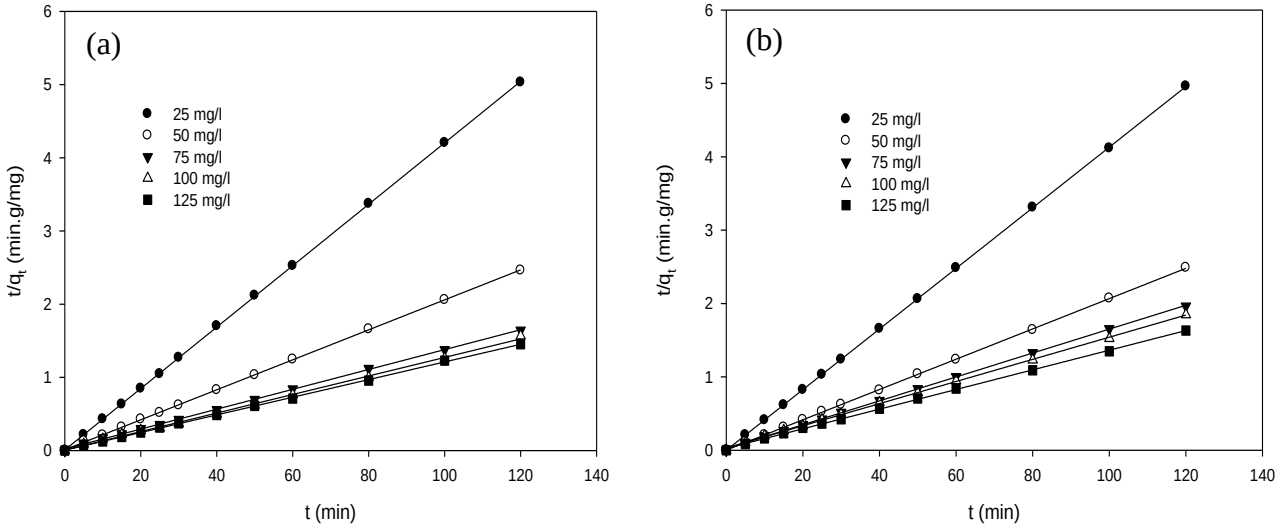


Fig. II.6. : Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour les différentes concentrations pour le matériau (a) TDV (b) TDUR.

La constante de vitesse de pseudo second ordre k_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e aux différentes conditions expérimentales, sont déterminées graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de la figure II.6**.** Les résultats obtenus par ce modèle sont consignés dans le Tableau II.3.

***Tableau II.3* :** Paramètres cinétiques obtenus par le modèle du pseudo second ordre.

Adsorbant	C_i (mg L^{-1})	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	S (%)	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	R^2
TDV	25	23,55	23,81	0,68	-	1
	50	47,42	48,78	1,93	0,04	0,999
	75	71,30	73,53	3,02	$8,4.10^{-3}$	0,999
	100	76,65	78,74	3,34	$2,64.10^{-2}$	0,998
	125	80,15	82,64	2,48	$2,93.10^{-2}$	0,999
TDUR	25	23,36	23,20	0,41	-	1
	50	47,61	48,54	1,75	0,250	0,996
	75	60,32	61,35	1,97	$1,24\ 10^{-2}$	0,998
	100	64,43	66,23	3,22	$7,26\ .10^{-3}$	0,999
	125	71,74	74,63	4,81	$7,33\ .10^{-3}$	0,998

Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre, montrent que ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption du colorant basique par les deux adsorbants (R^2 > 0,99). En outre, les écarts entre les valeurs expérimentales des

capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle du pseudo-second ordre sont faibles (S < 5 %) (voir tableau II.1). Ce qui justifie d'ailleurs que la cinétique d'adsorption du colorant par le matériau TDUR est pseudo-second ordre, confirmant ainsi plusieurs travaux de la littérature sur l'adsorption de colorants basiques sur des matrices de terre décolorantes usées régénérées (Mana *et al.*, 2007). La quantité du colorant basique adsorbée par unité de masse d'adsorbant qe (mg g^{-1}) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale C_i (mg L^{-1}). Cela peut être attribué à une augmentation du gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface adsorbantes (Hameed, 2009). Les résultats du tableau II.3 ont mis en évidence la diminution des constantes de vitesse k_2 avec l'augmentation de la concentration initiale, ce qui est cohérent avec les travaux de la littérature (Tsai *et al.*, 2005). Ce comportement peut être attribué éventuellement, à la saturation des sites actifs dès les premières minutes, ce qui ralentie le processus d'adsorption (Ho *et al.*, 2001).

II.3.2. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire

L'application du modèle de diffusion intraparticulaire établie par Weber et Morris (Weber et Morris, 1963) 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 ($t^{1/2}$). Le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ (figure non mentionnée) pour différentes concentrations initiales et pour les deux adsorbants ne présente pas des portions de droites dans l'intervalle de temps considéré. Cela signifie que 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 qui n'entrent pas dans la porosité du matériau. Ce qui corrobore l'hypothèse que le colorant s'adsorbe sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide (mésopores).

II.4. Isotherme 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'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée, est appelé isotherme d'adsorption. Cette dernière 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, phénomène endothermique ou exothermique.

Dans ce travail, les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour plusieurs températures (20, 30, 40 et 50°C), en mettant en contact 0,1 g d'adsorbant avec 100 mL d'une solution aqueuse à différentes concentrations (25 à 125 mg L^{-1}). Après une heure d'agitation (300 tr min^{-1}), les suspensions ont été filtrées et le filtrat est ensuite analysé par UV – visible. Les résultats d'adsorption donnés sous forme de q_e = f (C_e) pour la TDV et la TDUR sont représentés sur la figure II.7.

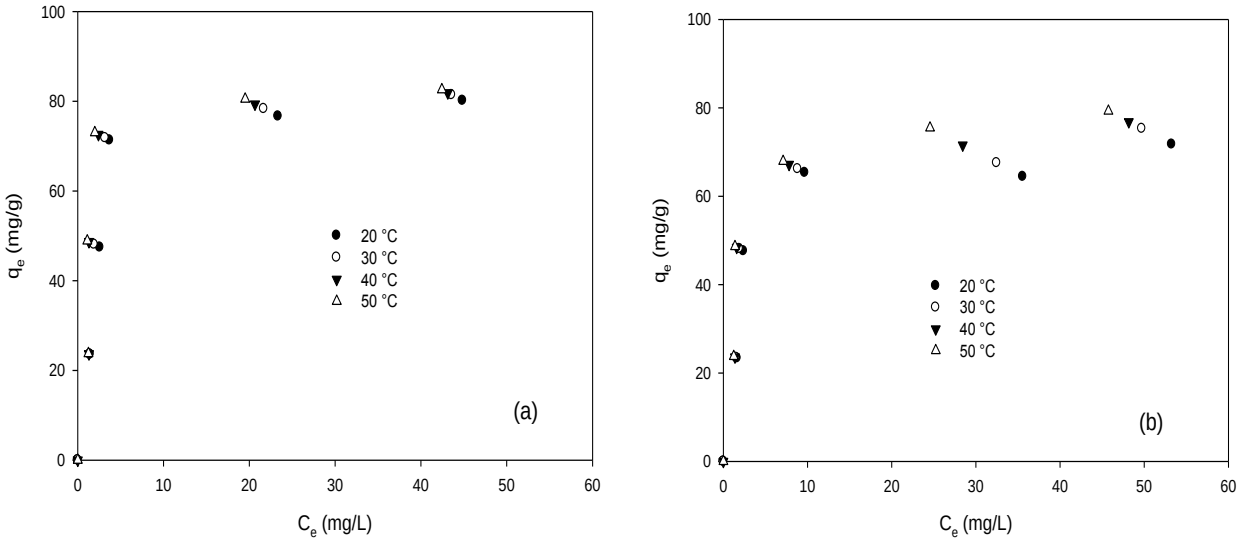


Fig. II.7. : Isothermes d'adsorption du colorant sur la (a) TDV (b) TDUR à différentes températures.

Les isothermes relatives à l'adsorption du colorant sur la TDV et la TDUR sont de type L selon la classification de Giles *et al*. (Giles *et al.*, 1960). 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 (Dabrowski *et al.*, 2005). Cela peut correspondre également à une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules.

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 à l'équilibre. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter mais dans le cadre de cette étude seulement deux modèles très utilisés dans la littérature ont été choisis : le

modèle de Freundlich (Freundlich, 1906) (qui est une loi en puissance basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène) et le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) (basé entre autre sur l'hypothèse d'une monocouche en surface sur laquelle tous les sites de surface ont la même énergie).

II.4.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (Freundlich, 1906) est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation II.3 suivante :

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \qquad \textbf{II.3}$$

Où K_F (L mg^{-1}) et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et à l'affinité molécule/matériau, respectivement. Ces constantes sont obtenues graphiquement en traçant Ln (q_e) en fonction de Ln (C_e) (équation II.4).

$$Ln\ q_e = \frac{1}{n}\ Ln\ C_e + Ln\ K_F \qquad \textbf{II.4}$$

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich, exploitée sous sa forme linéaire (ln q_e = f (C_e)) est représentée sur la figure II.8. Pour éviter l'encombrement de cette figure, seule les adsorptions réalisées à la température de 20 °C sont représentées pour les deux adsorbants.

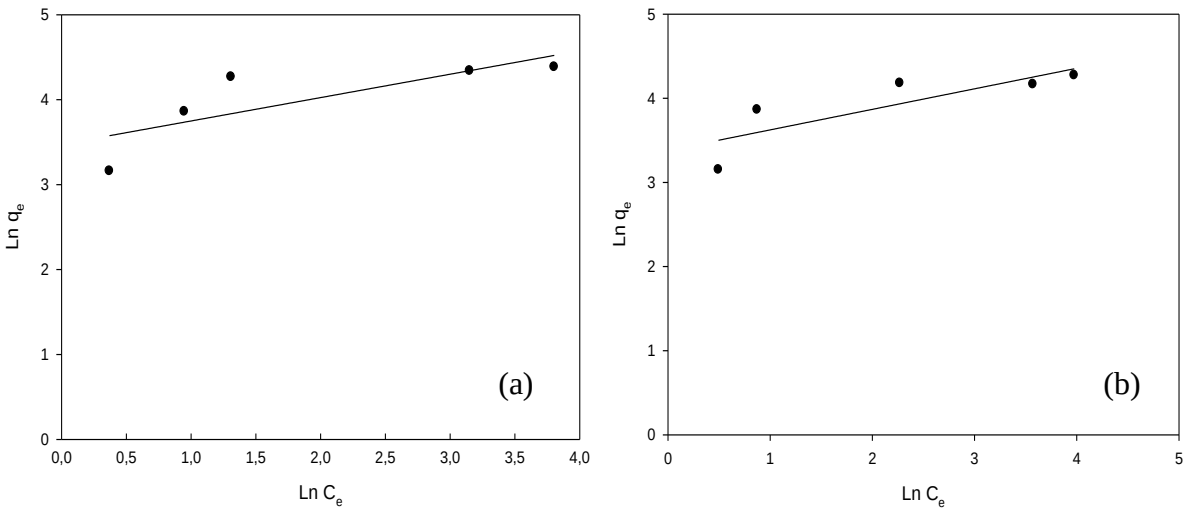


Fig. II.8. : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich à 20 °C Pour le matériau (a) TDV (b) TDUR.

D'après les résultats de la figure II.8, on remarque que les courbes relatives aux deux adsorbants ne sont pas linéaires. Par conséquent, l'adsorption du colorant basique par les deux matériaux argileux n'obéit pas au modèle de Freundlich

II.4.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) suppose que tous les sites d'adsorption à la surface du solide sont énergiquement équivalents et qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Ce modèle peut être défini par la formule suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \textbf{II.5}$$

Où q_{max} (mg g^{-1}) est la capacité d'adsorption maximale de la monocouche et K_L (L mg^{-1}) est la constante de Langmuir. Ces paramètres sont obtenus graphiquement à partir de la forme linéaire de l'équation II.5, en traçant C_e/q_e en fonction de C_e.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \qquad \textbf{II.6}$$

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 la figure II.9. Pour éviter l'encombrement de cette figure, seule les adsorptions réalisées à la température de 20 °C sont représentées pour les deux adsorbants.

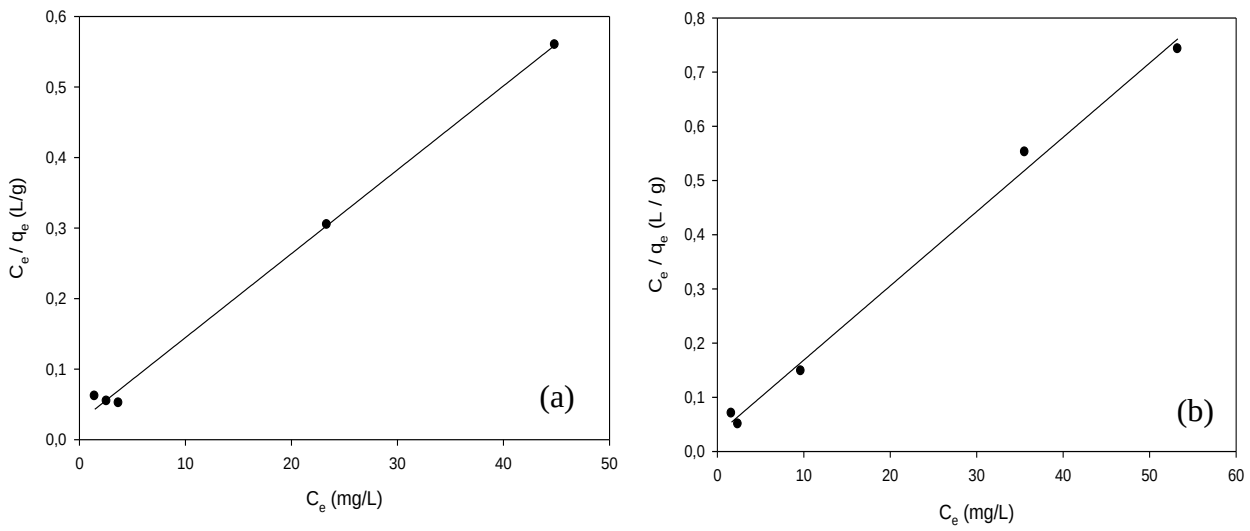


Fig. II.9. : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir à 20 °C Pour le matériau (a) TDV (b) TDUR.

Les courbes C_e/q_e = f (C_e) sont linéaires et présentent de bons coefficients de corrélations ($R^2 \geq 0,99$) (voir tableau II.4). Ce qui indique que l'adsorption du colorant basique sur les deux matériaux argileux obéit au modèle de Langmuir. Cette affirmation implique que les sites actives sont homogènes, répartis de manière uniforme sur la surface d'adsorption du solide. En outre, l'adsorption dans ce cas ne donne lieu qu'à la formation d'une couche mono moléculaire (Karim *et al.*, 2009 ; Lian *et al.*, 2009).

L'exploitation des courbes linéaires obtenues permet le calcul des paramètres de Langmuir (q_{max}, K_L et R_L) et les résultats sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Valeurs des constantes de Langmuir et les coefficients de corrélation.

Adsorbant	T (°C)	q_{max} mg g^{-1}	K_L L mg^{-1}	R_L					R^2
				25 mg L^{-1}	50 mg L^{-1}	75 mg L^{-1}	100 mg L^{-1}	125 mg L^{-1}	
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	72,4	0,427	0,083	0,043	0,029	0,022	0,016	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

Le paramètre sans dimension R_L, appelé facteur de séparation (R_L) ou paramètre de Hall (Hall *et al.*, 1966) est donné par la relation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L.C_i} \qquad \textbf{II.7}$$

Où le processus d'adsorption peut être irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

L'examen des résultats du Tableau II.4 montre que la quantité maximale de monocouche du colorant adsorbée sur le matériau TDV reste constante (85 mg g^{-1}) malgré l'augmentation de la température. En revanche, pour le matériau de TDUR, q_{max} (mg g^{-1}) est proportionnelle à la variation de la température (de 72,4 à 82,37 mg g^{-1}) lorsque la température augmente de 20°C à 50°C). Le processus d'adsorption est endothermique dans le cas du matériau TDUR. Les quantités adsorbées par les deux matériaux ne sont pas en accord

avec les valeurs des surfaces spécifiques respectives. Bien que S_{BET} du matériau TDV (115,5 m^2 g^{-1}) soit inferieure à S_{BET} de TDUR (153,1 m^2 g^{-1}), la quantité adsorbée sur le matériau TDV est plus grande que celle de la TDUR et pour toutes les températures considérées. Il est fort probable qu'il y ait une relation entre le processus d'adsorption et la nature de la texture poreuse des deux matériaux (voir Tableau 1). En effet, la surface externe (S_{ext}), plus grande dans le matériau TDV (115,9 m^2 g^{-1} contre 111,14 m^2 g^{-1}) jouerait probablement un rôle important et confirme les suggestions de certains auteurs disant que la rétention des molécules de colorants se fait en grande partie et fortement sur les sites d'adsorption de SiO_2, de Al_2O_3 et de Fe_2O_3 largement présents à la surface minérale de l'argile (Tsai *et al.*, 2005 ; Ho *et al.*, 2001 ; Viraraghavan et Ramakrishna, 1999). Ce qui justifie la différence des quantités de colorant adsorbé dans le matériau TDV (voir tableau II.4).

Les valeurs de K_L contenu dans le tableau II.4 sont proches pour les deux matériaux (TDV et TDUR) et augmente légèrement avec la température. Ce qui montre que les sites d'adsorption ont la même affinité pour le colorant, par conséquent la méthode de régénération utilisée a permis à la TDU de retrouver ses capacités d'adsorption perdu après usage dans la décoloration de l'huile.

Toutefois, les valeurs de R_L (voir tableau II.4) étant toutes inférieures à 1, donc l'adsorption du colorant pour les deux matériaux est favorable. De plus, les valeurs de R_L diminuent pour une augmentation de la concentration initiale en colorant et tendent vers zéro pour des hautes concentrations, prétendant que le processus d'adsorption dans ce cas est quasiment irréversible. Des résultats similaires sont obtenus par Hameed (Hameed, 2009) sur le bleu de méthylène.

II.5. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique 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 standard (ΔS^0), l'enthalpie standard (ΔH^0) et l'enthalpie libre standard (ΔG^0). Ces paramètres sont déterminés à partir les équations suivantes :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \qquad \textbf{II.8}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \qquad \textbf{II.9}$$

Où K_d est le coefficient de distribution. Ce coefficient est définit 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 (Lin et Juang, 2002):

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \qquad \textbf{II.10}$$

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 (ΔS^0) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide - liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH^0) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (Önal et Sarikaya, 2007). La valeur de ΔG^0 déterminée à partir de l'équation (II.9) nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs de toutes ces grandeurs relatives au matériau TDUR sont rassemblées dans le tableau II.5 ci-dessous.

Tableau II.5 : Paramètres thermodynamiques de l'élimination du colorant basique par la TDUR.

C_0 (mg L^{-1})	R^2	ΔH^0 (KJ mol^{-1})	ΔS^0 (KJ K^{-1} mol^{-1})	$-\Delta G^0$ (KJ mol^{-1})			
				393	303	313	323
25	0,988	07,74	105,85	23,28	24,34	25,39	26,45
50	0,992	14,86	133,16	24,16	25,49	26,82	28,15
75	0,995	09,32	105,04	21,46	22,51	23,56	24,61
100	0,981	13,74	109,05	18,21	19,30	20,39	21,48
125	0,982	06,37	081,73	17,58	18,40	19,21	20,03

Les valeurs des paramètres thermodynamiques présentés dans le tableau II.5 permettent de constater que la variation de l'enthalpie ΔH^0 du système est positive. Ceci indique que le procédé d'adsorption est endothermique. Les valeurs de ΔH^0 sont inférieurs à 40 KJ mol^{-1} implique que le mécanisme d'adsorption est une physisorption (Hong *et al.*, 2009). Les valeurs de ΔG^0 sont négatives, ce qui indique que le procédé d'adsorption du colorant par le matériau TDUR est spontané, tout en indiquant également que le processus d'adsorption du colorant sur le matériau devient de plus en plus favorable lorsque la température augmente (Hong *et al.*, 2009 ; Juang *et al.*, 1997). La valeur positive de ΔS^0 reflète l'affinité du matériau argileux pour le colorant basique et une éventuelle augmentation du degré de désordre à l'interface solide - solution au cours de l'adsorption (Juang *et al.*, 1997). Par conséquent, le degré de liberté (mouvement) des molécules est plus important ce qui suppose

que des liaisons plus faibles de type Van der Waals lient les molécules du colorant au matériau argileux.

II.6. Conclusion

Au terme de cette étude, il ressort de façon claire que le matériau régénéré (TDUR) peut être utilisé comme adsorbant minéral de faible coût. Ce matériau s'est avéré aussi efficace qu'une terre vierge non usagée (TDV) dans l'élimination d'un colorant textile basique, tel que le Rouge Asucryl GRL. L'étude de l'influence des divers paramètres sur l'adsorption de ce colorant par les deux adsorbants étudiés (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^{-1}.
- La variation du pH de la solution n'a pas d'effet sur l'adsorption du colorant par les deux adsorbants.
- La température affecte peu le processus d'adsorption de la molécule organique sur la TDUR et elle est sans effet dans le cas du matériau vierge.

La vitesse d'adsorption du colorant basique sur les deux adsorbants est régie par un modèle cinétique du pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption du colorant basique obéit au modèle de Langmuir. 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 comparativement à la valeur de q_{max} du matériau vierge non usagé (TDV). Les paramètres thermodynamiques ont montré que le processus d'adsorption du colorant basique sur la TDUR est une physisorption spontanée et endothermique.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

A

AZIZ A., OUALI M. S., ELANDALOUSSI E. H., DE MENORVAL L. C., LINDHEIMER M., « Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions », Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 441– 447.

D

DABROWSKI A., PODKOSCIELNY P. , HUBICKI Z. , BARCZAK M. , « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review », Chemosphere 58 (2005) 1049 – 1070.

DAVID D., CAPLAIN R., « Méthodes usuels de caractérisation des surfaces », Edition Eyrolles (1988).

DE OLIVEIRA T. F., CAGNON B., FAUDUET H., LICHERON M., CHEDEVILLE O., « Removal of Diethyl Phthalate from aqueous media by adsorption on different activated carbons: kinetic and isotherm studies », Separation Science and Technology 47 (2012) 1139-1148.

E

EREN E., « Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey », Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1355 – 1363.

F

FREUNDLICH H. M. F., « Over the adsorption in solution », Journal of Physical Chemistry 57 (1906) 385 – 471.

G

GILES C. H., MC EWAN T. H., NAKHWA S. N., SMITH D., « Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids », Journal of Chemical Society 3 (1960) 3973 – 3893.

GÖK Ö., ÖZCAN A. S., ÖZCAN A., Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite », Applied Surface Science 256 (2010) 5439 – 5443.

H

HALL K. R., BAGLETON L. C., CRIVO A., VERMEULEN T., « Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions », Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 5 (1966) 212 – 223.

HAMEED B. H., « 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.

HO Y. S., CHIANG C. C., HSU Y. C., « The kinetics of basic red 18 and acid blue 9 sorption onto activated clay », Journal of Separation Science and Technology 36 (2001) 2473 – 2488.

HO Y. S., MCKAY G., « Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood», Process safety and environmental protection 76 (1998) 183 – 191.

HONG S., WEN C., HE J., GAN F., HO Y. S., « Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite », Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 630 – 633.

HUNGER K., « Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications », Edition: WILEY-VCH (2003).

J

JUANG R. S., WU F. C., TSENG R. L., « The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions », Environmental Technology 18 (1997) 525 – 531.

K

KARAOGLU M.H., DOGAN M., ALKAN M., « Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite », Desalination 256 (2010) 154 – 165.

KARIM A. B., MOUNIR B., HACHKAR M., BAKASSE M., YAACOUBI A., « Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay », Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 304 – 309.

L

LAGERGREN S., « Zur theorie der sogenannten adsorption gelöester stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens », Handlingar 24 (1898) 1 – 39.

LANGMUIR I., « The constitution and fundamental properties of solids and liquids », Journal of the American Chemical Society 40 (1918) 1361 – 1403.

LIAN L., GUO L., GUO C., « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126 – 131.

LIN S. H., JUANG R. S., « Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite », Journal of Hazardous Materials B92 (2002) 315 – 326.

M

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

N

NETPRADIT S., THIRAVETYAN P., TOWPRAYOON S., « Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes », Journal of colloid and interface 270 (2004) 255 – 261.

O

ÖNAL M., SARIKAYA Y., « Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders », Powder Technology 172 (2007) 14 – 18.

T

TSAI W. T., CHANG Y. M., LAI C. W., LO C. C., « Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth », Applied Clay Science 29 (2005) 149 – 154.

TSAI W. T., HSIEN K. J., HSU H. C., HSIEN K., « Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution », Journal of Bioresource Technology 99 (2008) 1623 – 1629.

TSAI W. T., LAI C. W., HSIEN K. J., « Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth », Chemosphere 55 (2004) 829 – 837.

V

VIRARAGHAVAN T., RAMAKRISHNA K. R., « Fly ash for colour removal from synthetic dye solution », Water Quality Research Journal of Canada 33 (3) (1999) 505 – 517.

W

WEBER J. R., MORRIS J. C., « Kinetics of adsorption on carbon from solution », Journal of Sanitary Engineering Division ASCE 89 (1963) 31 – 59.

WENG C. H., TSAI C. Z., CHU S. H., SHARMA Y. C., « Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay», Journal of Separation Science and Technology 54 (2007)

187–197.

WU F. C., TSENG R. L., JUANG R. S., « Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH », Colloidal and Interface Science 283 (2005) 49 – 56.

Partie C

Régénération et réutilisation d'un déchet de terre décolorante importée

La terre décolorante (TDV) utilisée dans cette partie, est une terre décolorante naturelle de type Kérolite – Stévensite commercialisée par la société SEPIOGEL d'Espagne. Ce matériau est importé d'Espagne par l'entreprise COGB – Labelle de Béjaia (Algérie) dès que l'entreprise BENTAL (Algérie) a cessé de produire cette matière première. La composition chimique de cette terre décolorante selon la fiche technique de l'entreprise est la suivante: 53,5 % SiO_2, 30,5 % MgO, 4 % Al_2O_3, 1 % K_2O, 0,7 % CaO, 1,5 % Fe_2O_3, 0,3 % Na_2O et 8,5 % de perte au feu à 1000 °C. La grande difficulté pour aborder cette étude est l'identification précise de cette terre décolorante naturelle qui est souvent une argile interstratifiée. Or, afin de bien pouvoir interpréter les résultats, il est primordial de bien connaître la structure des matériaux utilisés, d'où l'importance du premier chapitre de cette partie consacré à l'identification et la caractérisation des matières premières utilisées la TDV et son déchet (TDU). Le deuxième chapitre est dédié à la régénération de la terre décolorante usée en testant plusieurs méthodes avec un matériau très peu étudié dans la littérature. Le troisième chapitre concerne l'optimisation des paramètres de régénération de la méthode la plus adéquate, en utilisant la méthode du Simplexe.

Toutes les expériences effectuées dans cette partie ont été réalisées au laboratoire Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures (ICMN (ex. CRMD)) d'Orléans (France) dans le cadre d'un programme PROFAS B^+.

CHAPITRE I

Identification et caractérisation des matières premières utilisées

CHAPITRE I : IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES UTILISEES

Avant de pouvoir correctement régénérer la terre décolorante usée naturelle (TDU), il est nécessaire d'identifier et de connaître les propriétés physico - chimiques et texturales des matériaux initiaux, à savoir : la TDV et la TDU. Les méthodes physico - chimiques choisies pour cela sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la caractérisation texturale par adsorption d'azote à 77K, les analyses élémentaires (four CHNOS), les microscopies électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) et finalement l'extraction aux solvants pour la quantification de l'huile résiduelle retenue par la TDU.

I.1. Identification et caractérisation de la terre décolorante vierge

I.1.1. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre de type *INEL* en utilisant la raie K_α du cuivre de longueur d'onde λ = 1,54 Å. Ce diffractomètre est équipé d'un détecteur *INEL CPS 120* et est alimenté par un courant de 30 eV et une intensité de 30 mA. Le diffractogramme de la terre décolorante vierge (TDV) est illustré dans la figure I.1.

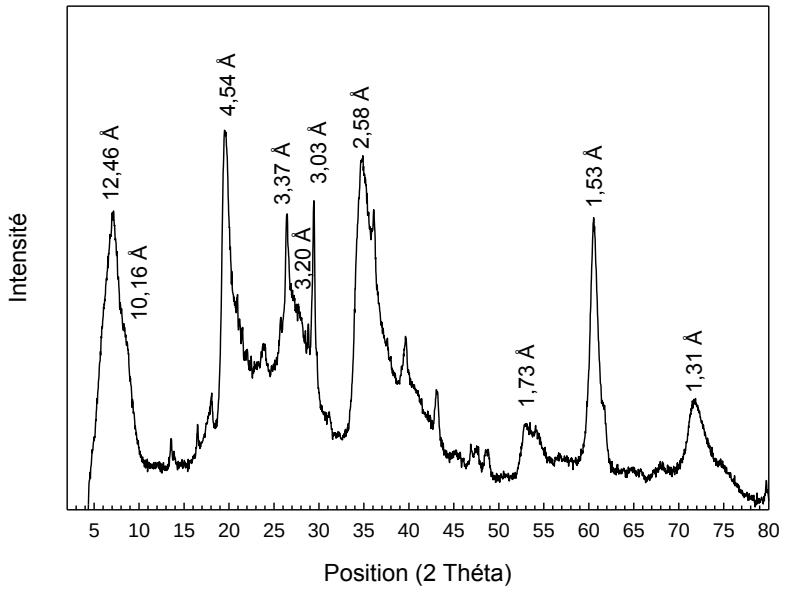


Fig. I.1 : Spectre DRX de la terre décolorante vierge (TDV).

La figure I.1 montre que le diffractogramme présente des raies de diffraction plus ou moins larges et asymétriques ce qui traduit une hétérogénéité cristalline due à l'interstratification de feuillets avec différentes épaisseurs et d'un état d'hydratation différent de l'ensemble de l'échantillon. De plus, l'analyse de la raie 060 (~1,53 Å) observée sur le diffractogramme, indique le caractère trioctaédrique du matériau et donc la présence des minéraux argileux magnésiens. L'identification des phases constituant cette argile et la détermination des proportions de chaque phase nécessitent de faire une simulation par ordinateur en utilisant généralement le logiciel *Newmod* (Brigatti *et al.*, 2013). Cette méthode n'est pas possible dans notre cas vu la non disponibilité de ce genre de logiciel au laboratoire. Pour cette raison, la méthode adoptée pour l'interprétation du diffractogramme de la TDV est focalisée sur les informations données sur la fiche technique du produit et sur les travaux de la littérature.

D'après la fiche technique, cette terre décolorante est une argile interstratifiée de type kérolite – stévensite. Les pics caractéristiques de cette argile sont principalement observés sur le diffractogramme représenté sur la figure I.2 (Martin De Vidales *et al.*, 1991). En comparant avec le diffractogramme de la TDV (figure I.1), on retrouve les mêmes pics de diffraction ce qui justifie la présence de la kérolite – stévensite dans le matériau TDV. Il apparaît également sur la figure I.1 que le diffractogramme de la TDV présente d'autres pics supplémentaires. La présence de la raie à 12 Å indique la présence de la sépiolite qui appartient à la famille des minéraux argileux fibreux trioctaédriques. Les autres pics qui apparaissent indiquent la présence de la calcite (ex. 2θ = 29,4° ; 36° ; 43,1) et du quartz (ex. 2θ = 26,6° ; 36°). Sa fraction argileuse est largement dominée par une grande proportion de la kérolite - stévensite.

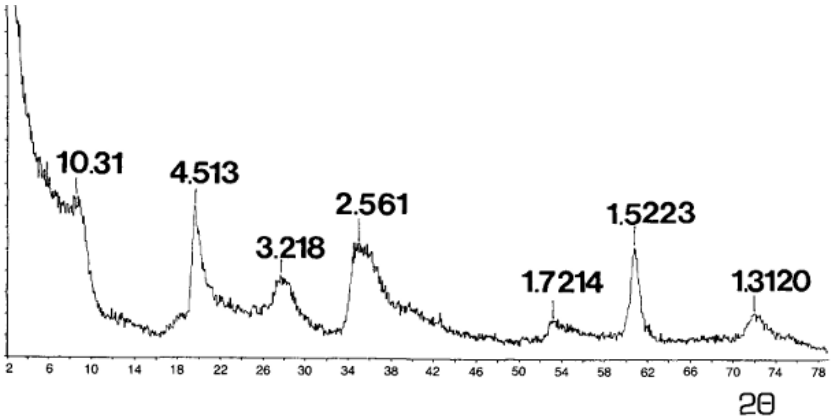


Fig. I.2 : Spectre DRX d'une argile interstratifiée de type kérolite-stévensite (Martin De Vidales *et al.*, 1991).

Pour confirmer ce résultat, d'autres méthodes de caractérisation ont été mises en place telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier et les observations aux microscopes électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET).

I.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été enregistrés en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre de marque *Nicolet 6700*. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1}. Les analyses ont été faites sur des pastilles de KBr, obtenues en broyant 1 mg du composé à analyser avec 99 mg de bromure de potassium en poudre. Le mélange subit ensuite une pression d'environ 5 tonnes cm^{-2} dans un moule cylindrique de 10 mm de diamètre. Le spectre IRTF relatif au matériau initial TDV est représenté sur la figure I.3 ci-dessous.

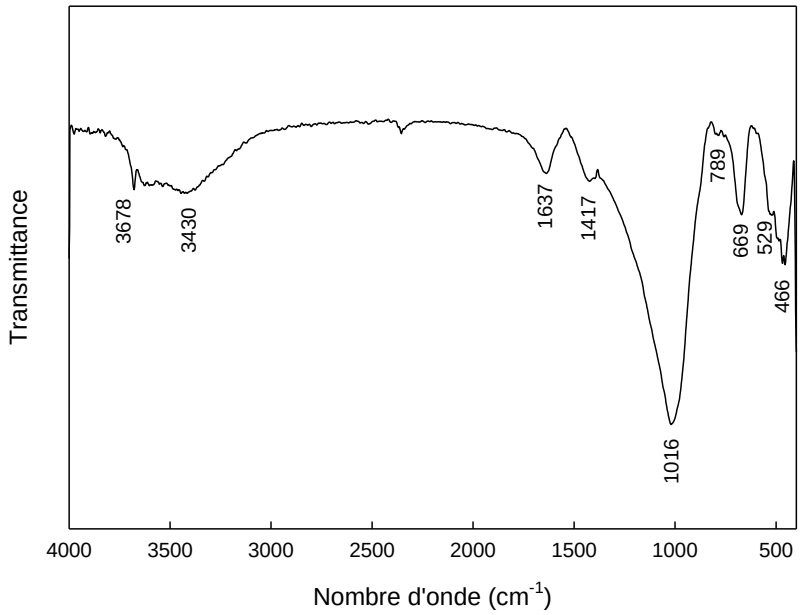


Fig. I.3 : Spectre IRTF de la terre décolorante vierge (TDV).

Sur le spectre de la figure I.3, la bande à 3678 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH liés aux cations octaédriques Mg (Mg_3OH stretching) (Takahashi *et al.*, 1994), ce qui confirme le caractère trioctaédrique des différents minéraux argileux constituant la TDV (la kérolite, la stévensite et la sépiolite). Les deux bandes de vibration à 3430 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} sont attribuées à l'eau d'hydratation des cations interfoliaires. La forte bande de vibration à 1016 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements Si–O des sites Q^2. La bande située à 789 cm^{-1} est assignée aux vibrations

d'élongation des groupements Si–O des sites Q^1 (Brew et Glasser, 2005). La bande à 669 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de flexion des groupements OH, la bande à 529 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg et Mg-OH et enfin 473 cm^{-1} est attribuée à Si-O-Mg (Önal *et al.*, 2002). La présence d'une bande au alentour de 1417 cm^{-1} est due à la présence d'une petite quantité de calcite dans le mélange (Elton *et al.*, 1997). Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX.

I.1.3. Observations microscopiques / Microanalyses EDX

I.1.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de caractérisation a été effectuée au Centre de Microscopie Electronique (CME) à l'université d'Orléans (France), sur un appareil MEB de marque *HITACHI S – 4500* muni d'un détecteur EDX (*Energie Dispersive de rayons X*). L'analyse MEB permet de déterminer la morphologie et l'état de surface de la terre décolorante étudiée, et la microanalyse EDX donne une information semi quantitative sur son contenu chimique. La préparation de l'échantillon à analyser est comme suit : dans le cas de l'imagerie MEB, la poudre de la terre décolorante est dispersée sur une pastille adhésive de carbone placée sur un support d'échantillon et pour la microanalyse EDX, l'échantillon est préparé sous forme de pastille à l'aide d'une presse et métallisé par pulvérisation cathodique d'or. Les images MEB de la TDV sont représentées sur la figure I.4.

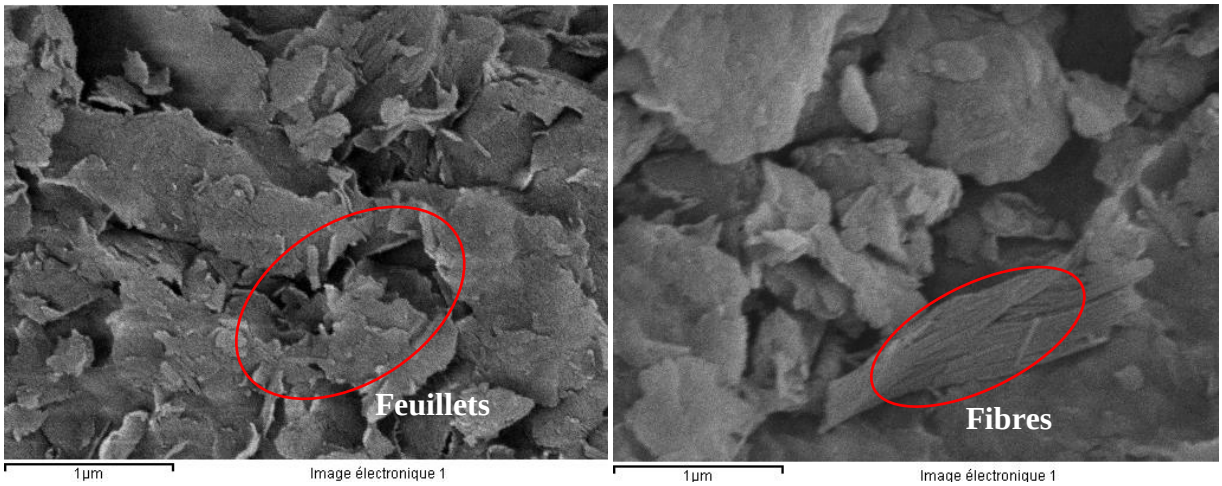
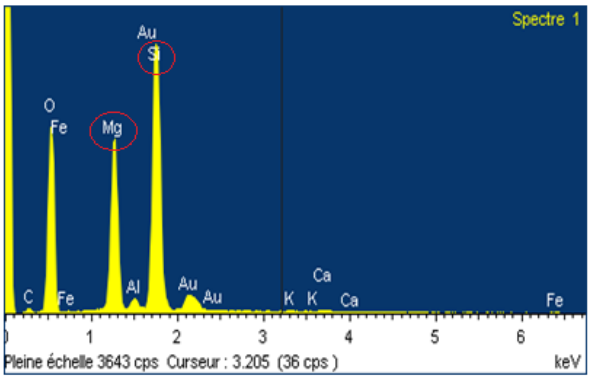


Fig. I.4 : Micrographie MEB de la terre décolorante vierge (TDV).

Les observations au MEB de la terre décolorante vierge révèlent la prédominance de particules exhibant une microstructure feuilletée de forme pétaloïde caractéristique des minéraux argileux smectites (Keller, 1985) et la présence des particules de forme fibreuse qui

correspondent soit à la sépiolite ou à la palygorskite. L'analyse élémentaire EDX effectuée sur la TDV (figure I.5) indique qu'elle est principalement composée de Si et de Mg, ce qui montre que les particules fibreuses correspondent à la sépiolite et les particules pétaloïdes mis en évidence la présence de la kérolite - stévensite. Le pic de calcium observé sur le spectre EDX est essentiellement imputable à la calcite et l'appariation des pics de fer et de potassium peut être expliquée par la présence de substitutions isomorphiques au sein du matériau ou à la présence d'impuretés. Ces résultats sont en accord avec la caractérisation minéralogique effectuée sur cet échantillon.



Elément	% Masse	% Atomique
O	56,57	68,56
Mg	15,78	12,58
Al	00,92	00,66
Si	25,76	17,79
K	00,23	00,12
Ca	00,29	00,14
Fe	00,44	00,15

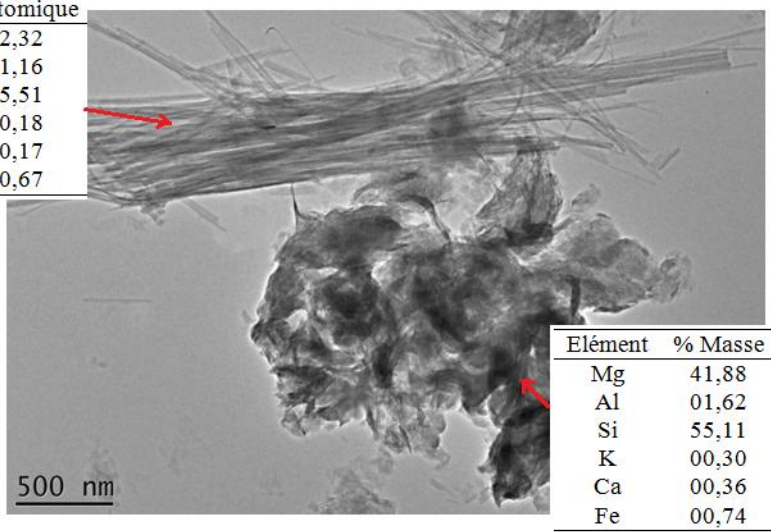
Fig. I.5 : Spectre EDX de la terre décolorante vierge (TDV).

I.1.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations de la morphologie de la terre décolorante vierge à l'échelle nanométrique a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) de type *PHILIPS - CM 20* couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie. Pour ces analyses, une goutte de suspension échantillon – eau a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. L'ensemble a ensuite été séché à l'air libre jusqu'à évaporation complète de L'eau. La figure I.6 présente le cliché microscopique obtenu au MET de la terre décolorante vierge (TDV).

A l'instar des micrographies MEB, la micrographie MET confirme la microstructure fibreuse et pétaloïde des particules argileuses constituants la TDV (Figure I.6). L'analyse EDX (spectres non reportés) effectuée sur différentes zones de la figure I.6 révèle que les zones présentent une composition chimique caractéristique des particules argileuses magnésiennes, ce qui confirme encore une autres fois les résultats trouvés en DRX.

Elément	% Masse	% Atomique
Mg	38,53	42,32
Al	01,17	01,16
Si	58,39	55,51
K	00,26	00,18
Ca	00,25	00,17
Fe	01,39	00,67



Elément	% Masse	% Atomique
Mg	41,88	45,64
Al	01,62	01,59
Si	55,11	51,98
K	00,30	00,20
Ca	00,36	00,24
Fe	00,74	00,35

Fig. I.6 : Micrographie MET de la terre décolorante vierge (TDV).

Après avoir identifié la structure et la composition minéralogique de la terre décolorante vierge, il est intéressant de déterminer ses propriétés texturales et surfaciques (*CEC* et pH_{PCZ}).

I.1.4. Détermination des propriétés texturales

La caractérisation texturale a été réalisée à partir des isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K à l'aide d'un banc volumétrique (*ASAP 2020, Micromeritics*). A partir de ces isothermes d'adsorption et par l'application de différentes expressions mathématiques (BET, modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R), méthode α_S), les propriétés texturales (surface spécifique BET (S_{BET}), volume spécifique microporeux (W_0), largeur moyenne de micropores (L_0), surface spécifique externe (S_{ext}), surface spécifique microporeuse (S_{mic}), surface spécifique totale (S_{tot})) des matériaux étudiés ont été déterminées. La distribution de la taille de micropores a été réalisée à l'aide d'un logiciel Micromeritics, par le modèle DFT (*Density Functional Theory*).

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K de la TDV sont présentées sur la figure I.7 et ses propriétés poreuses sont données dans le Tableau I.1.

La figure I.7 montre que le tracé de l'isotherme d'adsorption à l'azote est du type IV selon la classification de BDDT (Brunauer *et al.*, 1940). Sa forme montre que le matériau TDV est un matériau mésoporeux et aussi contient des micropores. En effet, à basses pressions relatives à l'équilibre ($0 < P/P_0 < 0,2$) l'adsorption a lieu dans les micropores (diamètre des pores de 0 à 2 nm) et après sur la surface externe des particules (Michot et

Villiéras, 2013). Le volume microporeux de la TDV estimé graphiquement est de 39 cm^3 g^{-1} dans les conditions STP et qui est équivalent à 0,06 cm^3 g^{-1} dans les conditions NTP. De plus, la courbe présente une hystérésis de type H_3 selon la classification de l'IUPAC. En effet, la boucle d'hystérésis de type H_3 peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'ingénieur P1050 ; Korichi *et al.*, 2009).

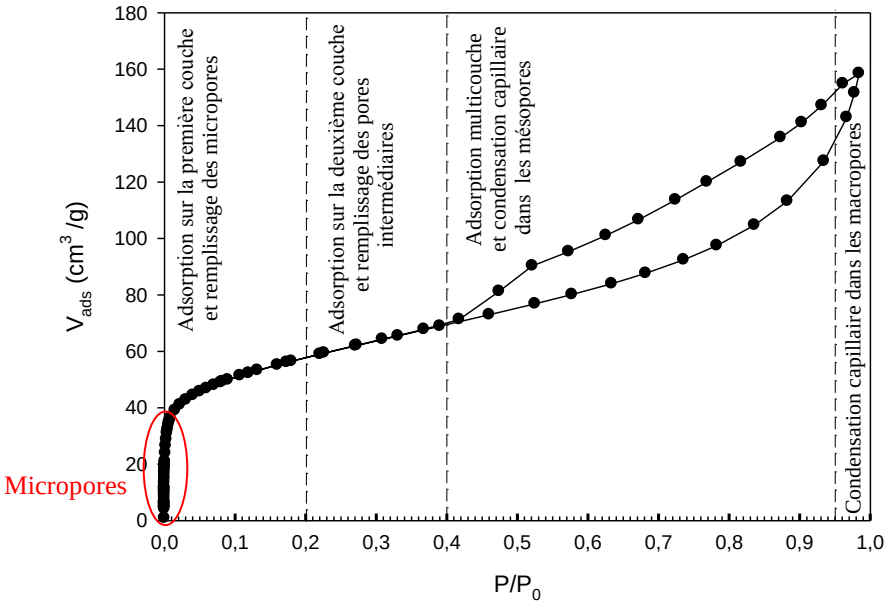


Fig. I.7 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote de la TDV.

Tableau I.1 : Propriétés poreuses de la TDV (N_2, 77 K)

Matériau	S_{BET} (m^2 g^{-1})	W_0 (DR) (cm^3 g^{-1})	W_0 (Alpha) (cm^3 g^{-1})	L_0 (Å)	S_{ext} (m^2 g^{-1})	S_{mic} (m^2 g^{-1})	S_{tot} (m^2 g^{-1})
TDV	207	0,05	0,03	20,6	139	49	188

D'après les résultats du tableau I.1, le matériau TDV importé est poreux et présente une surface spécifique supérieure à celle de la TDV locale.

La distribution de la taille des micropores obtenue par la méthode DFT est présentée sur la figure I.8.

L'examen de la figure I.8 représentée ci-dessus montre que la courbe représentative de la répartition de la taille de micropores montre un maximum pour une valeur de rayon de 13 Å ce qui est en accord avec la largeur moyenne de micropores calculées à partir du modèle de D-R.

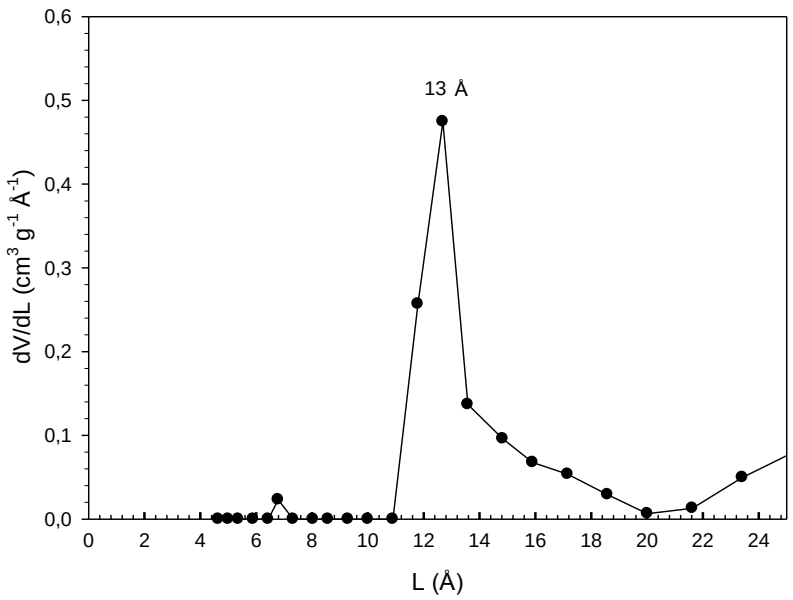


Fig. I.8 : Distribution de la taille de pores par la méthode DFT de la TDV.

I.1.5. Détermination de la capacité d'échange cationique (*CEC*)

La capacité d'échange cationique de la terre décolorante vierge (TDV) est mesurée en utilisant comme réactif d'échange le chlorure de cobaltihexamine (Fallavier *et al.*, 1985). Cette méthode consiste à mesurer la quantité des ions $(Co[NH_3]_6)^{3+}$ échangés par les ions compensateurs de l'argile étudiée. Le protocole expérimental de la détermination de la CEC par cette méthode est détaillé ci-dessous.

Une masse de 0,5 g de TDV est mise en contact avec 30 mL d'une solution de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N) dans un réacteur batch. Après 2 heures d'agitation, la suspension est centrifugée et le surnageant récupéré est filtré à l'aide d'une membrane de diamètre de pores de 0,45 µm. La concentration du filtrat obtenu (C_f) est déterminée à partir de son absorbance mesurée avec un spectrophotomètre UV – Visible à 475 nm. La capacité d'échange cationique, exprimée en meq/100 g du matériau, est déterminée à partir de la formule ci-dessous :

$$CEC = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \times 100 \qquad \textbf{I.1}$$

Où C_i (N) est la concentration initiale de la solution, C_f (N) est la concentration du filtrat (concentration finale de la solution), V (mL) est le volume de la solution et m (g) est la masse de l'échantillon.

La valeur de la CEC obtenue est de 37 meq/100g. Cette faible valeur peut être liée à la nature de la kérolite et de la sépiolite qui sont des minéraux argileux neutres.

I.1.6. Détermination du pH à charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond à la valeur de *pH* pour lequel la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique de l'adsorbant et de connaître, selon le *pH* de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par excès d'ions H^+ et le support devient un échangeur anionique. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC}, les groupes fonctionnels de surface serons déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient un échangeur cationique.

Pour le protocole expérimental, des aliquotes de 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) sont introduites dans des réacteurs batchs (100 mL) contenant 0,15 g de TDV. Le pH de chaque réacteur est ajusté (variation des valeurs comprises entre 2 et 12, par pas de 1) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 48 heures (Nandi *et al.*, 2009) à l'aide d'un système multi – agitation, à une température de 25 °C. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores 0,45 µm. Le pH final de chaque filtrat est alors mesuré à l'aide d'un pH mètre. Le pH_{PZC} est déterminé par le point d'intersection de la courbe (*pH final – pH initial*) = *pH initial* et l'axe des abscisses (figure I.9).

Sur la figure I.9**,** on peut lire que le point de charge nulle, pH_{PZC}, correspond à un pH compris entre 7 et 8. Ce qui signifie que pour les pH de solution inférieur à cette valeur, la TDV est chargée positivement et elle est attracteur de charges négatives, et pour les pH des solutions supérieurs à cette valeur la TDV est chargée négativement et elle est attracteur de charges positives.

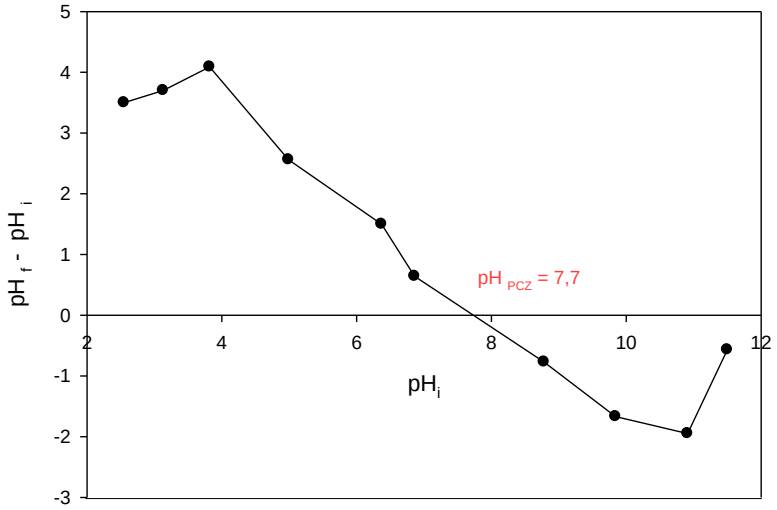


Fig. I.9 : Détermination du Point de charge nulle (pH_{PZC}) de la TDV.

I.2. Caractérisation de la terre décolorante usée (TDU)

La terre décolorante usée (TDU) utilisée dans cette étude, est un déchet solide obtenu après usage de la terre décolorante vierge (TDV), précédemment identifiée et caractérisée, dans la décoloration de l'huile de soja au niveau de l'unité de raffinage des huiles alimentaires COGB – Labelle (Béjaia). La caractérisation de la terre décolorante usée est primordiale puisqu'elle permet de réunir l'ensemble des informations concernant ce déchet avant de lui faire subir n'importe quel traitement. Les méthodes de caractérisation utilisées sont : la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier afin d'étudier les fonctions chimiques présentes dans le matériau TDU et de mettre en évidence l'huile retenue par ce déchet, la méthode d'extraction aux solvants pour la quantification de l'huile résiduelle retenue par la TDU, les analyses élémentaires (four CHNOS) pour déterminer la teneur de carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de soufre ou d'oxygène dans la terre décolorante avant et après usage et finalement la diffraction des rayons X (DRX) afin de mettre en évidence les changements dans la structure de la TDV après usage dans la décoloration de l'huile.

I.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)

La superposition des spectres IRTF de la terre décolorante vierge (TDV) et de la terre décolorante usée (TDU), enregistrés pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}, est reportée dans la figure I.10. Il est à remarquer l'apparition de quatre nouvelles bandes dans le spectre de la TDU et qui n'apparaissent pas dans le spectre de la TDV. Ces bandes sont caractéristiques de l'huile résiduelle ; deux bandes à 2926 et 2858 cm^{-1}, correspondantes aux

vibrations d'élongation des liaisons C-H des chaînes carbonés saturées de l'huile et des acides gras libres (Mana *et al.*, 2007), une bande à 1745 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation du carbonyle d'ester de l'huile résiduelle (C=O) (Mana *et al.*, 2007 ; Tsai *et al.*, 2002) et une autre bande à 1468 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C=C des acides gras insaturés de l'huile de soja ou aux vibrations des groupements OH des acides gras libres (Tsai *et al.*, 2002).

Excepté ces quatre bandes caractéristiques de l'huile résiduelle présente dans le spectre de la TDU, les deux spectres sont semblables.

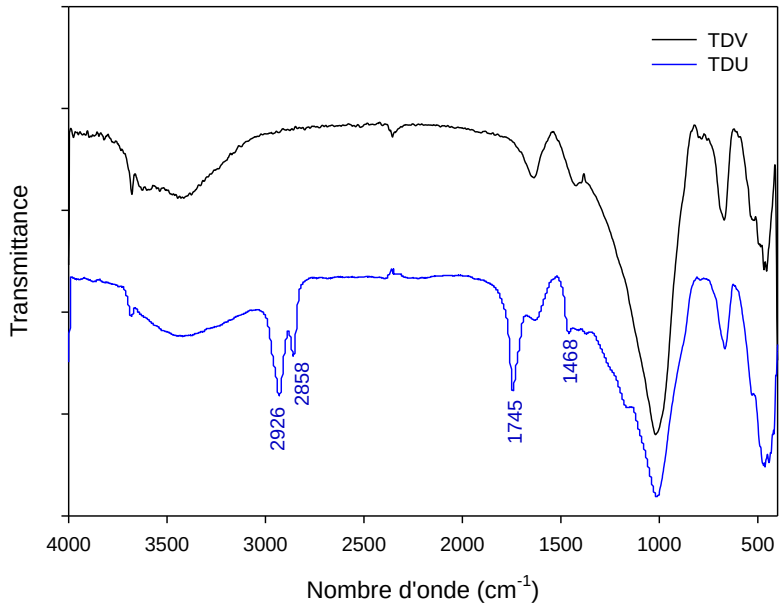


Fig. I.10 : Spectres IRTF de la TDV et de la TDU.

I.2.2. Quantification de la quantité d'huile contenue dans la TDU

La méthode adoptée pour la quantification de l'huile retenue par la terre décolorante usée est la méthode d'extraction aux solvants (Luthria, 2004), en utilisant un extracteur Soxhlet (figure I.11). Le principe de cette méthode est décrit comme suit :

Le corps en verre de l'extracteur, contient une cartouche en cellulose remplie de terre décolorante usée (10 g). Cette cartouche est fixée sur un réservoir (ballon) de solvant (Les solvants testés dans cette étude sont l'acétone et l'hexane) et est surmontée d'un réfrigérant. Le ballon contenant environs 200 mL du solvant d'extraction est chauffé, et le solvant est ainsi vaporisé puis condensé tout en restant en contact avec la TDU. Le solvant collecté dans le ballon s'enrichit de plus en plus en l'huile résiduelle à chaque cycle d'extraction (quatre

cycles avec un temps moyen de 30 minutes/cycle). Afin d'éliminer le solvant et récupérer l'extrait (l'huile résiduelle), nous avons procédé à l'évaporation sous vide en utilisant un *Rotavapor*. A la fin de l'opération, le ballon contenant l'extrait est pesé et le pourcentage de l'huile résiduelle (*R*) contenue dans la TDU est estimé par la formule suivante :

$$R = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \qquad \textbf{I.2}$$

Où m_i (g) est la masse du ballon sec vide et m_f (g) est la masse du ballon contenant l'extrait.

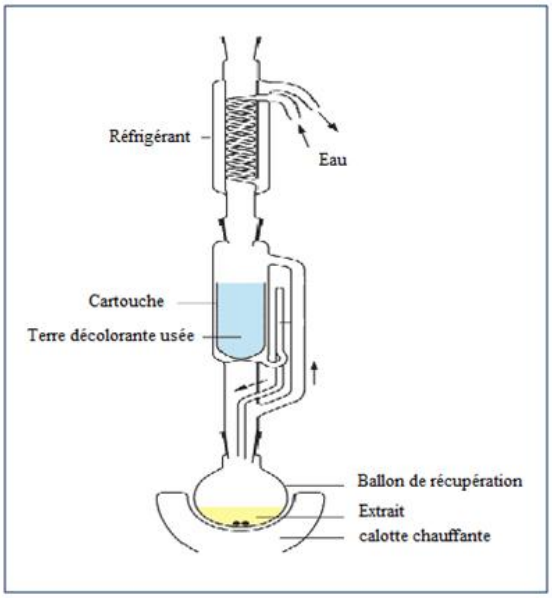


Fig. I.11 : Schéma de l'extracteur Soxhlet.

Les résultats de l'extraction des huiles résiduelles en utilisant les deux solvants sont récapitulés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Résultats de l'extraction des huiles résiduelles de la TDU par extraction aux solvants.

Solvant	m_i (g)	m_f (g)	R (%)
Hexane	253,97	254,53	05,60
Acétone	253,86	255,39	15,22

D'après les résultats obtenus, on remarque que la quantité d'huile extraite par l'acétone est plus grande que celle extraite par l'hexane. Delà, on peut en conclure que l'huile a plus d'affinité pour l'acétone et que la terre décolorante usée contient au minimum 15 % d'huiles résiduelles. D'après la publication d'Al-Zahrani et Alhamed (2000), le meilleur solvant est le

butanone, également appelé MEK (Methyl Ethyl Ketone). Ce solvant n'est pas utilisé dans cette étude vu sa non disponibilité au laboratoire.

I.2.3. Analyses élémentaires CHNSO

Les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre (CHNS) et en oxygène (O) des différents échantillons étudiés ont été mesurées à l'aide d'un analyseur *THERMO SCIENTIFIC – FLASH 2000*. L'analyse CHNS consiste à doser le carbone sous forme de CO_2, l'hydrogène sous forme de H_2O, l'azote sous forme de N_2 et le soufre sous forme de SO_2. L'échantillon à analyser est préparé dans une nacelle en étain, avec une quantité d'étalon (dans cette étude c'est la Cystine). La combustion de cet échantillon à 1800°C libère des gaz qui subissent un cycle de traitement (oxydant, réducteur…) dans un tube réacteur. Pour l'analyse O, un mélange de l'échantillon à analyser et de l'étalon (Cystine) est préparé dans une nacelle en argent. La pyrolyse de cet échantillon se déroule dans un réacteur spécifique à 1070 °C et forme du N_2, CO et H_2. Les gaz obtenus sont séparés par une méthode chromatographique en phase gazeuse. La quantité de chaque composé est déterminée à l'aide d'un détecteur catharométrique (TCD) et le résultat est exprimé en pourcentage massique. Les résultats obtenus avec cette analyse sont regroupés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Résultats des analyses CHNOS

Matériau	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
TDV	01,79	1,09	0	0	11,79
TDU	27,16	4,47	0	0	15,77

D'après les résultats obtenus, les teneurs en carbone et en hydrogène de la terre décolorante usée sont évidemment plus grandes que celles de la terre décolorante vierge. Cette différence est attribuée aux huiles résiduelles retenues par la TDU. Concernant la teneur en oxygène, les valeurs obtenues pour les deux échantillons sont inférieures aux valeurs attendues.

I.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La superposition des diffractogrammes de la terre décolorante vierge (TDV) et de la terre décolorante usée (TDU) est reportée dans la figure I.12. L'analyse de ces diffractogrammes montre que les deux spectres ne révèlent pas de modifications notables dans la structure de ces matériaux. Il est clair que l'étape de décoloration n'a pas affecté la structure principale de la terre décolorante. La diminution de l'intensité du premier pic observée dans le

spectre de la TDU peut être due à l'huile qui gène parfois le faisceau incident pour atteindre le plan atomique.

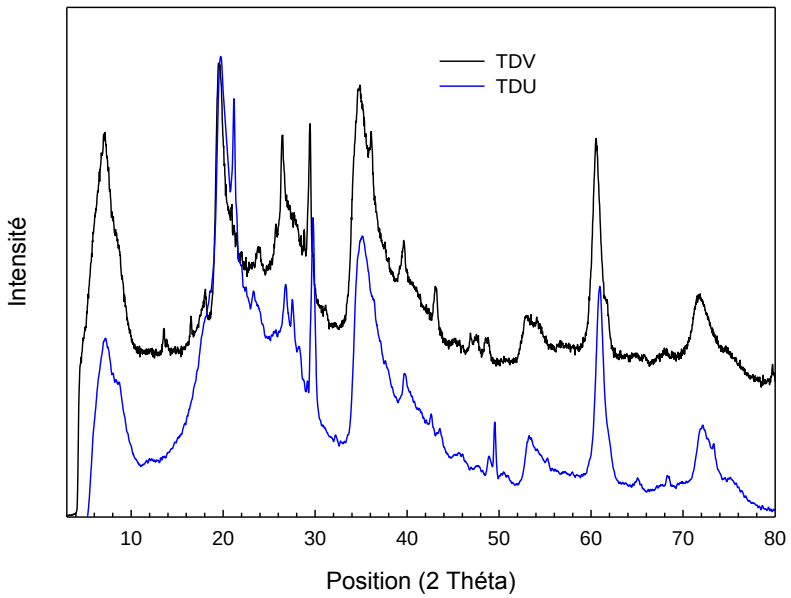


Fig. I.12 : Spectres de diffraction des rayons X de la terre décolorante vierge (TDV) et de la terre décolorante usée (TDU).

I.3. Conclusion

L'étude de la caractérisation de la terre décolorante vierge nous a permis de l'identifier et de mettre en évidence ses propriétés physico – chimiques. Les résultats obtenus montent que ce matériau est une argile interstratifiée de type Kérolite – Stévensite avec la présence d'une argile fibrée de type Sépiolite. Ces minéraux argileux sont trioctaédriques, cette propriété structurale a été constatée à partir de la valeur de la raie 060 (~1,53 Å) déterminée par la méthode de diffraction des rayons X, ce qui signifie que le magnésium est l'élément le plus dominant au niveau des octaèdres. Cette terre décolorante possède une surface spécifique de 207 m^2 g^{-1}, une capacité d'échange de 37 meq/100g et un pH de point de charge zéro presque neutre. Concernant la terre décolorante usée, la spectroscopie IRTF et l'analyse élémentaire CHNOS ont dévoilé la présence de l'huile résiduelle dans ce matériau. La quantité minimale contenue dans ce déchet est d'environ 15 %, sans avoir aucun effet sur sa structure principale.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

A

AL - ZAHRANI A. A., ALHAMED Y. A., « Oil removal from spent bleaching clay by solvent extraction », Journal of environmental science and health A 35 (2000) 1577 – 1590.

B

BREW D. R. M., GLASSER F. P., « Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels », Cement and Concrete Research 35 (2005) 85 – 98.

BRIGATTI M.F., GALAU E., THENG B.K.G., « Structures and mineralogy of clay minerals», Chapter 2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).

BRUNAUER S., DEMING L. S., DEMING W. E., TELLER E.**, «** On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases », Journal of the American Chemical Society 62 (1940) 1723 – 1732.

E

ELTON N. J., HOOPER J. J., HOLYER V. A. D., « An occurrence of stevensite and kerolite in the Devonian Crousa gabbro at Dean Quarry, The Lizard, Cornwall, England », Clay Minerals 32 (1997) 241 – 252.

F

FALLAVIER P., BABRE D., BREYSSE M., « Détermination de la capacité d'échange cationique des sols tropicaux acides », Agronomia Tropical 40 (1985) 298 – 308.

K

KELLER W.D., « The nascence of clay minerals », Clay and Clay Minerals 33 (1985) 161–172.

KORICHI S., ELIAS A., MEFTI A., « Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation », Applied Clay Science 42 (2009) 432 – 438.

L

LUTHRIA D. L., « Oil Extraction and Analysis: Critical Issues and Competitive Studies », American Oil Chemists' Society, 1st Edition (2004).

M

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

MARTIN DE VIDALES J. L., POZO M., ALIA J. M., GARCIA-NAVARRO F., RULL F., « kerolite - stevensite mixed-layers from the Madrid basin, central Spain », Clay Minerals 26 (1991) 329 – 342.

MICHOT L. J., VILLIÉRAS F., « Surface Area and Porosity », Chapter 2.10 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5B (2013).

N

NANDI B. K., GOSWAMI A., PURKAIT M. K., « Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin », Journal of Hazardous Materials 16 (2009) 387–395.

O

ÖNAL M., « Determination of some physicochemical properties of hexalamine reacted sodium bentonite », Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series B. V. 48 (N°2) (2002) 1 – 12.

R

ROUQUEROL F., LUCIANI L., LLEWELLYN P., DENOYEL R., ROUQUEROL J., « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Techniques de l'Ingénieur P1050.

T

TAKAHASHI N., TANAKA M., SATOH T., ENDO T., « Study of synthetic clay minerals. III. Synthesis and characterization of 2-dimensional talc », Bulletin of the Chemical Society of Japan 67 (1994) 2463 – 2467.

TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEH M. F., SUN H. F., CHIEN S. F., « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63 (2002) 157 – 170.

CHAPITRE II

Régénération de la terre décolorante usée

CHAPITRE II : REGENERATION DE LA TERRE DECOLORANTE USEE

La régénération de la terre décolorante usée (TDU) de type kérolite/stévensite n'avait jamais été étudiée auparavant, plusieurs méthodes ont donc été testées afin d'optimiser cette étape de régénération. Plusieurs paramètres ont été étudiés, à savoir : le traitement thermique, l'activation chimique et le lavage par un tensioactif et avec un liquide vaisselle commercial. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, les mêmes traitements ont été effectués sur la terre décolorante vierge. Ces différents traitements ont certainement induit des modifications dans la structure et la texture du matériau initial. Dans le but de suivre ces changements et de connaître les nouvelles propriétés acquises par le matériau après les différents traitements subis, la caractérisation a été effectuée systématiquement par différentes techniques, à savoir : la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse IRTF, la caractérisation texturale par adsorption d'azote à 77K et les analyses thermiques (ATG/DTG).

II.1. Régénération de la terre décolorante usée

Pour éviter toute confusion entre les différents échantillons, un tableau récapitulatif permet de rassembler tous les noms et abréviations de tous les échantillons qui ont été préparés et utilisés au cours de cette partie (tableau II.1).

Tableau II.1 **:** Les échantillons obtenus par les différents traitements.

Traitement	TDV	TDU
Traitement thermique à la température T °C	TDV (T°C)	TDU (T°C)
Activation par NH_4Cl	TDV NH	TDU NH
Activation par HNO_3	TDV HN	TDU HN
Lavage par un liquide vaisselle 'i' fois (i = 1, 2 ou 3)	TDV LV	TDU LV(i)
Traitement par un tensioactif 'i' fois (i = 1, 2 ou 3)	TDV T	TDU T(i)

II.1.1. Traitement thermique

Le traitement thermique de la TDU a été effectué dans un four tubulaire de type *CARBOLITE* sous atmosphère contrôlée (Argon). Ce four (figure II.1) est équipé d'éléments chauffants (fils résistifs bobinés) disposés tout autour du tube de travail assurant une grande uniformité thermique (four appelé tri-zone). L'échantillon à traiter est placé dans une nacelle

puis introduit dans le tube de travail en quartz. Les extrémités de ce tube sont ensuite bouchées par des bouchons adéquats permettant de rendre le four hermétique.

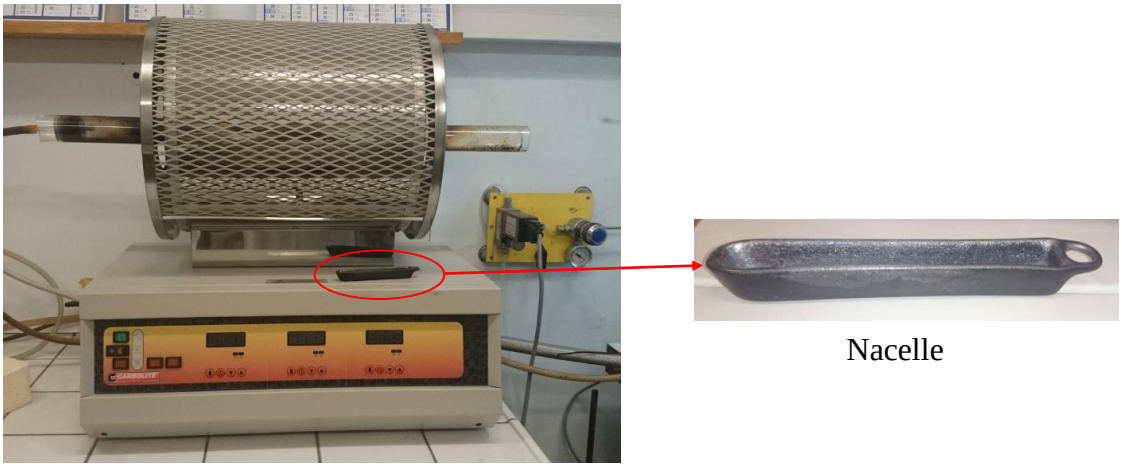


Fig. II.1 : Photographie du four tubulaire utilisé.

Avant de commencer le traitement thermique de la terre décolorante usée, il est indispensable de sélectionner la température appropriée de la carbonisation. Pour cela, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) ont été réalisées. L'analyse thermogravimétrique 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 de l'échantillon 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). Ces analyses ont été effectuées à l'université d'Orléans par Alain Pineau du laboratoire ICMN (France). Les mesures ont été réalisées, sous atmosphère contrôlée à 155 $mL.min^{-1}$ (argon), dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 10 $°C.mn^{-1}$. L'appareil utilisé est de type *SETARAM (TG_DTA 92 – 18)*. Cet appareil est piloté par un micro ordinateur permettant de contrôler les paramètres de chauffage et de suivre les résultats obtenus. Les thermogrammes de la TDU sont illustrés par la figure II.2.

La figure II.2 montre que la décomposition thermique de la terre décolorante usée passe par plusieurs étapes. Dans le domaine de température situé entre 80 °C et 160 °C, une perte de masse de 6 % a été enregistrée. Cette perte de masse est attribuée au départ de l'eau libre

adsorbée sur le matériau (Mana *et al.*, 2007). La deuxième perte de masse estimée à 32 % est enregistrée dans le domaine de température allant de 160 °C jusqu'à 480 °C. Cette dernière correspond à la décomposition et la carbonisation du contenu organique de la terre décolorante usée (TDU) (Tsai *et al.*, 2002 ; Mana *et al.*, 2007). D'autre part, l'apparition d'une perte de masse au alentour de 700 °C est attribuée à la déshydroxylation du matériau argileux et donc au départ de l'eau de constitution (Tosca et Masterson, 2014).

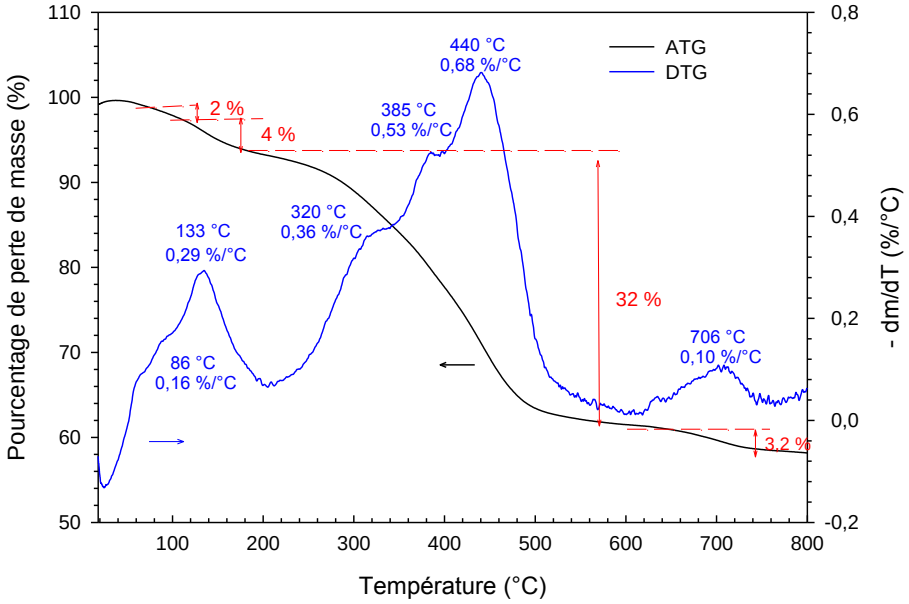


Fig. II.2 : Courbes d'ATG et de DTG de la Terre décolorante usée.

A la lumière de ces résultats, il ressort de façon claire que la température de carbonisation à environ 500 ° C peut être utilisée comme une température minimale pour la régénération thermique de la terre décolorante usée sous une atmosphère inerte. Pour cela, les conditions du travail choisies sont comme suit : la température de chauffe est de 500 °C, le palier est fixé à une heure à la température désirée, la vitesse de montée en température est de 10 °C min^{-1} et le débit du gaz inerte (argon) est de 155 mL min^{-1}. La quantité du matériau ainsi obtenue est subdivisée en deux parties : une première partie est lavée à l'eau distillée, séchée puis conservée et une deuxième partie est mise en agitation avec une solution de HCl 1N pendant 1h puis lavée abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif avec $AgNO_3$ (absence des ions Cl^- dans les eaux de lavage). Cet échantillon est ensuite séché et conservé. Les différents échantillons préparés, avec ou sans lavage avec HCl sont ensuite caractérisés.

L'analyse des spectres IRTF représentés sur la figure II.3 a mis en évidence la disparition des composés organiques dans la terre décolorante usée après le traitement thermique (disparation des bandes à 2926, 2858 et 1745 cm^{-1}). Le départ de ces composés ne révèle pas de modifications notables dans la structure de ces matériaux. Ce résultat est confirmé par la diffraction des rayons X (figure II.4) qui montre que la structure cristalline des différents échantillons n'est visiblement pas affectée par le traitement thermique et le lavage acide.

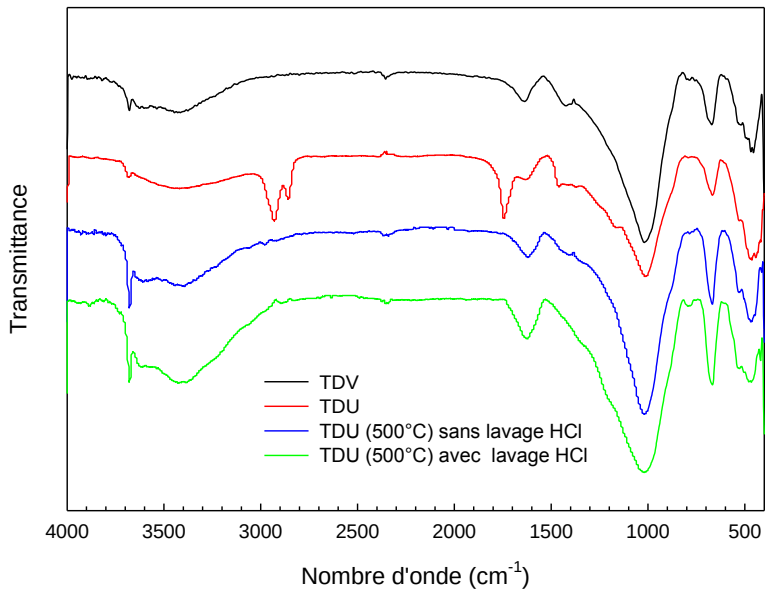


Fig. II.3 : Spectres IRTF de la TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement thermique.

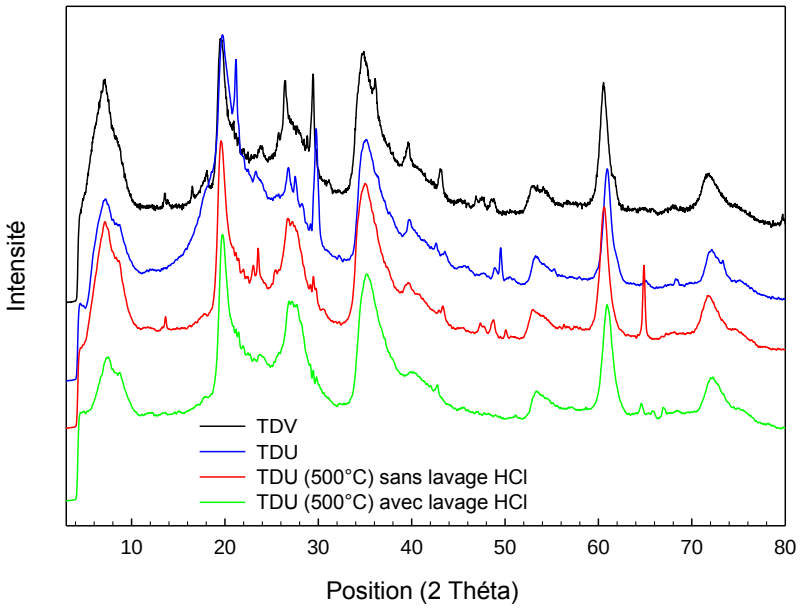


Fig. II.4 : Spectres DRX de la TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement thermique.

Le tableau II.2 énumère les propriétés texturales des échantillons résultants du traitement thermique de la TDU, avec la TDV servant comme échantillon témoin.

Tableau II.2 : Propriétés poreuses des terres décolorantes vierges et usées traitées par traitement thermique (N_2, 77 K).

Matériau	V_{PT} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3\ g^{-1}$)	L_0 (Å)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2\ g^{-1}$)	S_{mic} ($m^2\ g^{-1}$)	S_{tot} ($m^2\ g^{-1}$)
TDV	0,25	0,05	20,6	207	139	49	188
TDV (500°C) sans lavage HCl	0,27	0,04	11,9	232	156	67	223
TDV (500°C) avec lavage HCl	0,32	0,06	15,1	287	180	62	242
TDU (500°C) sans lavage HCl	0,18	0,03	14,0	123	119	43	162
TDU (500°C) avec lavage HCl	0,25	0,04	17,6	171	160	07	167

En se référant aux résultats obtenus, on remarque que la TDU traitée thermiquement possède des propriétés texturales moindres par rapport à celles de la TDV. Contrairement à ce qui est trouvé avec la TDU, le traitement thermique améliore les propriétés texturales de la TDV. Il est évident que les résidus adsorbés dans les pores ne peuvent pas être complètement éliminés par régénération thermique. Les résultats obtenus ont également montré que les porosités créées dans les échantillons sans lavage acide sont inférieures à celles avec lavage. Ceci peut être expliqué par les résidus restant dans les pores (Tsai *et al.*, 2002). En outre, les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et les courbes de distribution de la taille des micropores des différents types d'échantillons préparés ont été déterminés. Les isothermes d'adsorption d'azote sont représentées sur la figure II.5.

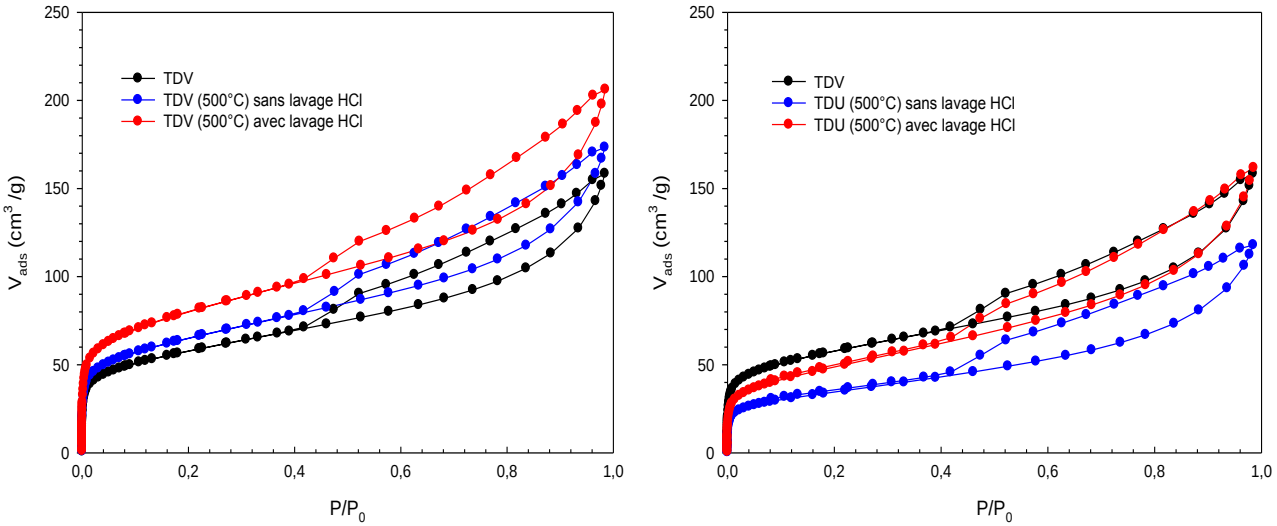


Fig. II.5 : Isothermes d'adsorption de la TDV et les matériaux résultants du traitement thermique.

Les isothermes d'adsorption d'azote représentées sur la figure II.5 sont toutes de type IV selon la classification de BDDT avec des boucles d'hystérésis correspondant au type H_3 selon la classification de l'IUPAC (Gregg and Sing, 1982). Il est bien connu que les isothermes de type IV sont caractéristiques des solides mésoporeux et les boucles d'hystérésis H_3 sont caractéristiques des solides ayant des pores en forme de fente (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'ingénieur P1050). De tels pores sont présents parce que le solide est principalement constitué de particules en forme de plaque ou d'une structure de couche qui est typique à la structure de l'argile (Tsai *et al.*, 2002). Cela signifie que la régénération thermique ne modifie pas sensiblement la structure de couche de l'argile.

La distribution de la taille des micropores obtenue par la méthode DFT est présentée sur la Figure II.6.

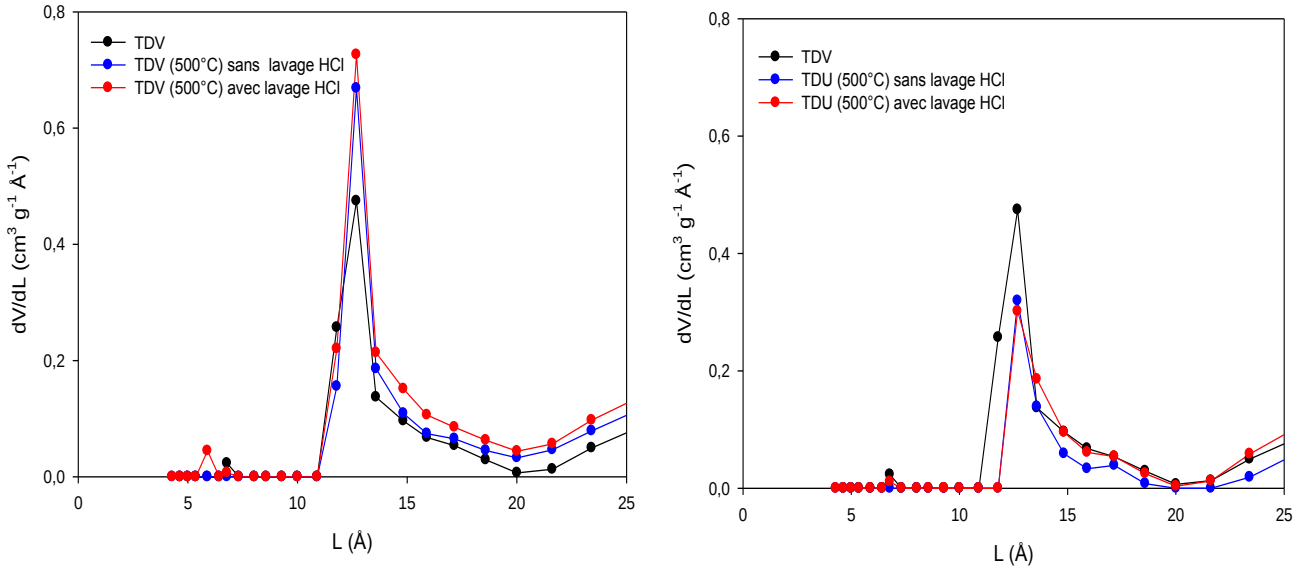


Fig. II.6 : Distribution de la taille de micropores par la méthode DFT des échantillons étudiés.

La figure II.6 montre que les micropores de tous les échantillons ont une distribution hétérogène avec un pic majeur à la largeur des pores d'environ 13 Å. Il est clair que la régénération thermique permet une certaine restauration des micropores avec une distribution semblable à celle de la TDV.

Les propriétés chimiques des matériaux résultants du traitement thermique ont été également mesurées par l'analyse élémentaire CHNS. Le tableau II.3 présente les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre dans la TDV, la TDU et les solides résultants. Les teneurs en carbone et hydrogène dans les déchets traités sont évidemment plus petites que celles de la TDU. Cependant, les teneurs résiduelles en carbone sont sensiblement élevées par rapport à

celles de la TDV. Ainsi, il est raisonnable de supposer que les atomes du carbone résiduel sont carbonisés et enfermés dans les petits pores. Les solides ainsi obtenus sont caractérisés par une diminution de la surface spécifique, du volume des pores et de la microporosité (tableau II.2).

Tableau II.3: Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées thermiquement.

Echantillon	% N	% C	% H	% S
TDV	0,00	1,79	1,09	0,00
TDV (500°C) sans lavage HCl	0,00	0,88	0,88	0,00
TDV (500°C) avec lavage HCl	0,00	0,73	0,84	0,00
TDU	0,00	27,16	4,47	0,00
TDU (500°C) sans lavage HCl	0,00	8,36	1,06	0,00
TDU (500°C) avec lavage HCl	0,00	8,34	1,11	0,00

II.1.2. Activation chimique

Dans le but de voir le comportement de la terre décolorante étudiée vis-à-vis de l'activation chimique, deux agents d'activation de natures différentes ont été choisis : le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et l'acide nitrique (HNO_3).

Le protocole expérimental est comme suit : une quantité (environ 10g) de terre décolorante usée est mise en suspension dans une solution de NH_4Cl ou de HNO_3 (3N) pendant une nuit, puis centrifugée. Le culot de centrifugation est séché à 80°C, broyé et tamisé à 0,04 mm. Le solide ainsi obtenu est placé dans la nacelle, présentée sur la figure II.1, puis soumis à un traitement thermique dans le four tubulaire sous les conditions suivantes : la température de chauffe finale de 500 °C, le palier d'une heure à la température finale, la vitesse de montée en température de 10 °C min^{-1} et le débit du gaz d'argon est de 155 mL min^{-1}. Après le traitement thermique, une partie de l'échantillon est lavée avec une solution de HCl 1N pendant 1h. Les échantillons ainsi obtenus (avec ou sans lavage avec HCl) sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, séchés, broyés et conservés.

II.1.2.1. Activation par NH_4Cl

Afin de connaître le comportement de la terre décolorante usée imprégnée par NH_4Cl lors de la carbonisation et déduire l'action de l'agent d'activation utilisé (NH_4Cl) sur la structure et la morphologie du précurseur, des analyses thermiques (ATG/DTG) sont réalisées. Les thermogrammes obtenus sont illustrés par la figure II.7.

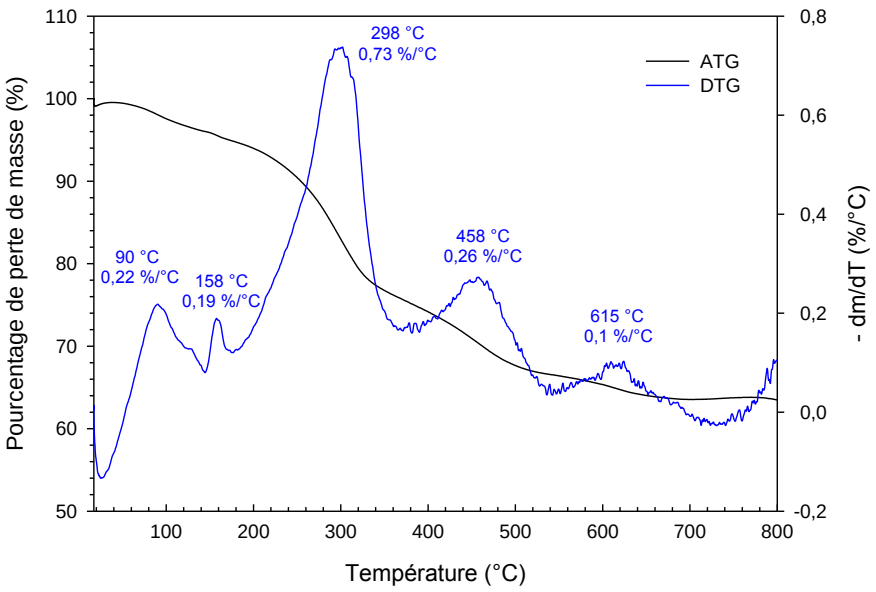


Fig. II.7 : Courbes ATG/DTG de la TDU imprégnée par NH_4Cl.

L'analyse des thermogrammes ci-dessus (figure II.7) a montré plusieurs épaulements attribués à des pertes de masse. Dans le domaine de température situé entre 50 et 170 °C, une perte de masse de 5,7 % a été enregistrée. Cette perte de masse est attribuée au départ de l'eau libre adsorbée sur le matériau (Mana *et al.*, 2007). La deuxième perte de masse, estimée à 18 % avec une vitesse de dégradation maximale de - 0,73 %/°C, est enregistrée dans le domaine de température allant de 170°C jusqu'à 335°C. Cette dernière correspond à la décomposition du chlorure d'ammonium (Balci *et al.*, 1994 ; Boukerroui et Ouali, 2000), associée à la décomposition et la carbonisation du contenu organique de la terre décolorante usée (TDU) (Tsai *et al.*, 2002 ; Mana *et al.*, 2007). Entre 335 et 500 °C, une troisième perte de masse égale à 10,4 % avec une vitesse de dégradation maximale égale à - 0,26 %/°C, a été enregistrée. Celle-ci est due probablement au départ du reste de la matière organique (Tsai *et al.*, 2002). Une dernière perte de masse moins importante de 3,4 % a été enregistrée dans le domaine situé entre 500 et 650°C. Celle-ci est due probablement à la perte de l'eau de constitution par déshydroxylation de la structure.

Ce type de traitement est susceptible d'induire des modifications dans la structure et la texture du matériau traité. Pour cette raison, plusieurs techniques analytiques, pouvant donner des informations sur les nouvelles propriétés acquises par le matériau après l'activation par NH_4Cl ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la détermination des propriétés texturales (surface BET, porosité,…) et les analyses élémentaires (four CHNS).

La superposition des spectres IR de la TDV, la TDU et les matériaux traités par NH_4Cl, enregistrés pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}, est reportée dans la figure II.8. Il est à remarquer que les bandes d'absorption à 2926, 2858 et 1745 cm^{-1}, qui paraissent dans la TDU, disparaissent dans les matériaux traités par NH_4Cl. Cette observation indique que l'imprégnation par la solution de NH_4Cl suivi du traitement thermique ne semble pas modifier la structure de la terre décolorante. En outre, Ce traitement a provoqué uniquement la disparition des composés organiques dans la terre décolorante usée (disparation des bandes à 2926, 2858 et 1745 cm^{-1}).

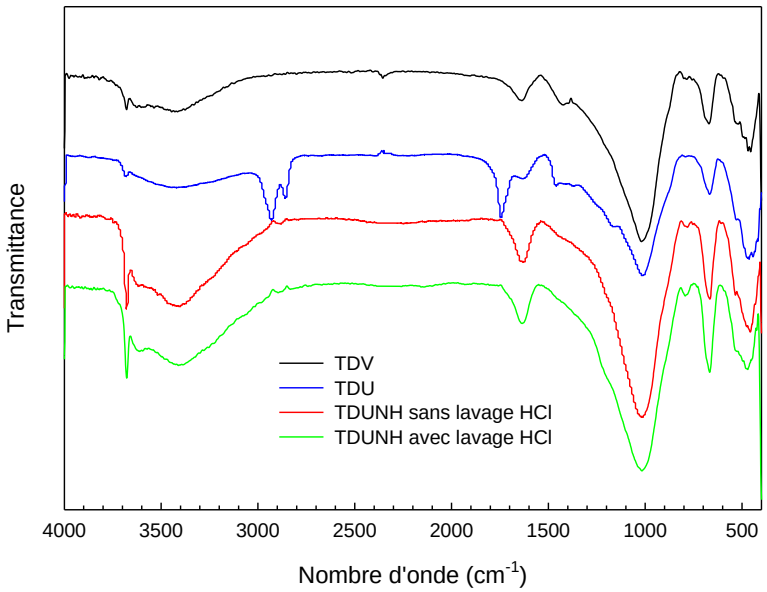


Fig. II.8 : Superposition des spectres IRTF des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par NH_4Cl.

Afin de confirmer les résultats obtenus par IRTF, l'analyse DRX a été effectuée. La figure II.9 reporte la superposition des spectres de diffraction des rayons X (DRX) enregistrés pour la TDV, la TDU et les matériaux traités par NH_4Cl. L'analyse des diffractogrammes représentés sur la figure II.9 montre que les quatre 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 NH_4Cl n'a pas affecté la structure principale du matériau initial. Ceci corrobore les résultats trouvés dans le premier chapitre de la partie B (Meziti et Boukerroui, 2011).

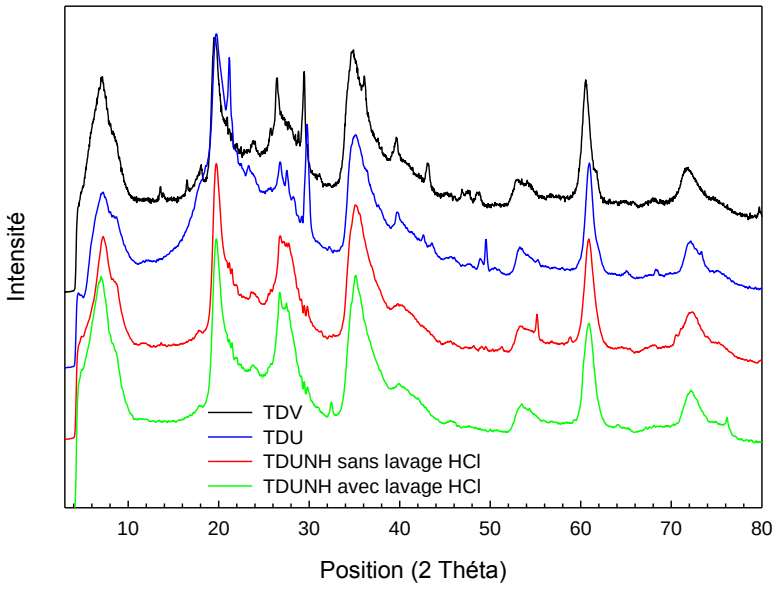


Fig. II.9 : Superposition des diffractogrammes de DRX des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par NH_4Cl.

Dans le but de voir l'influence de l'activation chimique par NH_4Cl sur les propriétés texturales des matériaux, une caractérisation texturale par adsorption d'azote à 77K a été effectuée. Les isothermes d'adsorption - désorption d'azote à 77 K enregistrées sur l'argile brute TDV et les différents matériaux traités par NH_4Cl sont données dans la figure II.10. Pour tous les échantillons, les isothermes sont de type IV selon la classification de BDDT, avec une boucle d'hystérésis de type H_3 conformément à la classification de l'IUPAC (Sing *et al.*, 1985). L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants mésoporeux présentant des tailles de pores dans la gamme de 2 – 50 nm. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de type H_3 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des pores en forme de fente (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'ingénieur P1050). Cela signifie que l'activation chimique par NH_4Cl ne modifie pas sensiblement la structure de couche de l'argile.

Ces isothermes sont exploitées pour déterminer les propriétés texturales des différents matériaux à savoir; la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des micropores et la distribution de taille de micropores. L'ensemble des résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.4. Il apparaît qu'en comparant la TDV aux matériaux TDVNH avec ou sans lavage HCl, la surface spécifique BET (S_{BET}), la surface microporeuse (S_{mic}) ainsi que le volume poreux total (V_{PT}) augmentent considérablement après le traitement. Ceci montre que l'activation par NH_4Cl améliore la porosité du matériau TDV. En revanche, les propriétés texturales des TDU traitée sont moindres par rapport à celles du matériau initial

(TDV). Ceci peut être attribué à l'élimination non complète des résidus adsorbés dans les pores par ce traitement, ce qui n'est pas le cas pour la terre décolorante locale. Les résultats obtenus montrent également que le lavage acide contribue à l'amélioration de la porosité des matériaux.

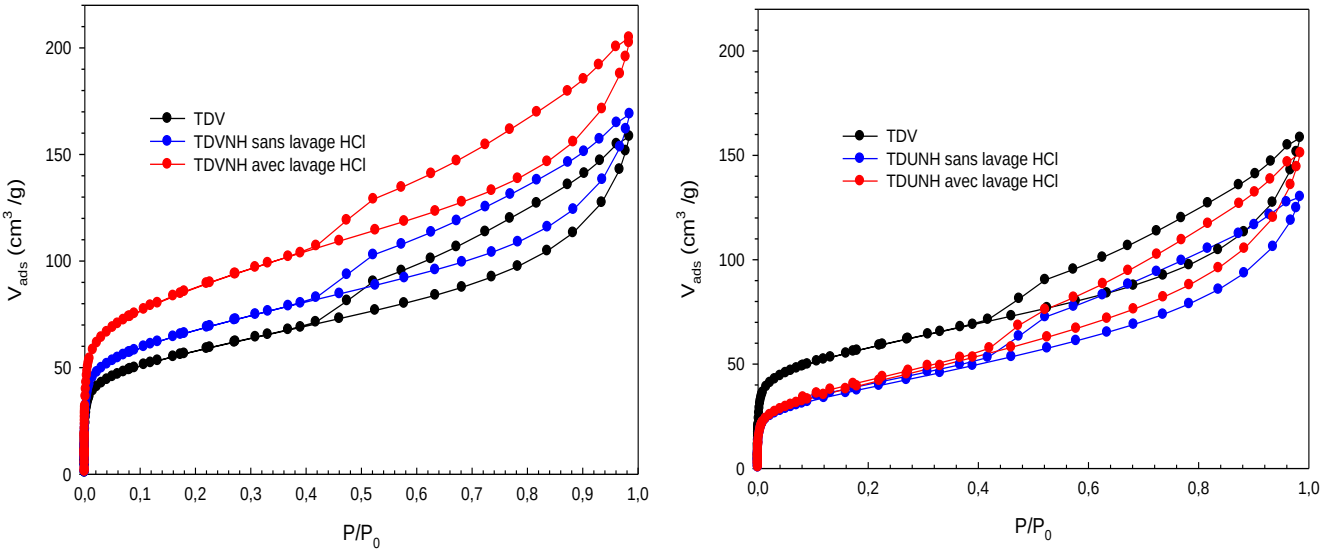


Fig. II.10 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des échantillons TDV et les matériaux résultants du traitement chimique par NH_4Cl.

Tableau II.4 : Propriétés poreuses des terres décolorantes vierges et usées traitées par NH_4Cl

Matériau	V_{PT} (cm^3 g^{-1})	V_{mic} (cm^3 g^{-1})	L_0 (Å)	S_{BET} (m^2 g^{-1})	S_{ext} (m^2 g^{-1})	S_{mic} (m^2 g^{-1})	S_{tot} (m^2 g^{-1})
TDV	0,25	0,05	20,6	207	139	49	188
TDVNH sans lavage HCl	0,26	0,05	12,9	241	137	73	210
TDVNH avec lavage HCl	0,32	0,08	16,8	313	172	76	248
TDUNH sans lavage HCl	0,20	0,03	18,1	135	137	33	170
TDUNH avec lavage HCl	0,23	-	-	141	161	-	-

La distribution de la taille des micropores déterminée par la méthode DFT ne révèle pas de différences significatives. En effet, on obtient pour tous les échantillons une distribution caractérisée par l'observation d'un seul pic centré à environ 13 Å (Figure II.11). Exceptionnellement pour la TDVNH avec lavage HCl, un autre pic centré à environ 6 Å a été observé. Il est clair que le traitement chimique par NH_4Cl permet une certaine restauration des micropores avec une distribution semblable à celle de la TDV.

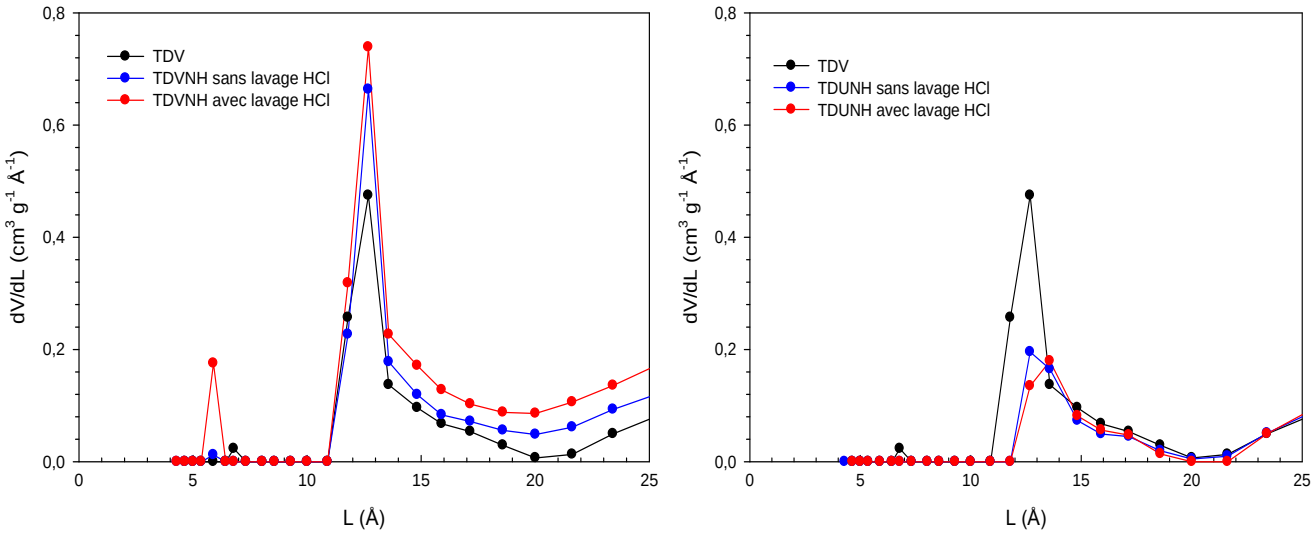


Fig. II.11 : Distribution de la taille de micropores d'après la méthode DFT des échantillons traités par NH_4Cl.

Les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre dans la TDV, la TDU et les solides résultants déterminées par l'analyse élémentaire CHNS sont données dans le tableau II.5. Il est à remarquer la présence de l'azote dans tous les matériaux traités par le NH_4Cl, ce qui indique la présence d'une faible quantité de NH_3 résultant de la décomposition de l'agent d'activation sous l'effet de la chaleur (chauffage) ou la persistance d'une faible quantité de NH_4Cl qui n'a pas réagi, dans les matériaux. Il est aussi remarquable que les teneurs résiduelles en carbone dans les TDU traitées sont sensiblement élevées par rapport à celles de la TDV. Ainsi, il peut être raisonnable de supposer que les atomes du carbone résiduels sont carbonisés et enfermés dans les petits pores ce qui traduit la différence dans la surface spécifique, le volume poreux total et de la microporosité entre les TDU traitées et la TDV (tableau II.4).

Tableau II.5 : Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées par NH_4Cl.

Echantillon	% N	% C	% H	% S
TDV	0,00	1,79	1,09	0,00
TDVNH sans lavage HCl	0,12	1,37	0,87	0,00
TDVNH avec lavage HCl	0,11	1,38	0,89	0,00
TDU	0,00	27,16	4,47	0,04
TDUNH sans lavage HCl	0,62	7,87	1,11	0,00
TDUNH avec lavage HCl	0,67	9,04	1,24	0,00

II.1.2.2. Activation par HNO_3

Après 24 heures d'imprégnation de la TDU par HNO_3 à l'air libre, une couleur jaunâtre de la suspension a été observée. Cette couleur est due à la décomposition partielle de HNO_3 en dioxyde d'azote (NO_2) sous l'effet de la lumière, conformément à l'équation stœchiométrique (Bamford et Tipper, 1972) :

$$2\ HNO_3 \longrightarrow 2\ NO_2 + H_2O + ½\ O_2$$

Après carbonisation à 500 °C, le matériau résultant à une couleur rouge brun ce qui confirme la décomposition de l'agent d'activation en NO_2. En effet, à des températures plus élevées ce dernier se présente sous forme de vapeurs brun rougeâtre et se décompose en NO et O_2 (Bamford et Tipper, 1972). Le tableau II.6 présente les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre dans la TDV, la TDU et les solides résultants du traitement par HNO_3. Il est à remarquer la présence d'azote dans la TDU traitée et son absence dans la TDV traitée. Ceci est probablement dû à une réaction de nitration qui s'est produite entre les chaînes carbonées des huiles résiduelles contenues dans la TDU et le HNO_3. Il est aussi remarquable que les teneurs en carbone et en hydrogène dans les déchets traités sont évidemment plus petites que celles de la TDU. Ceci indique l'élimination d'une grande quantité de la matière organique contenue dans la TDU.

Tableau II.6 : Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées par HNO_3.

Echantillon	% N	% C	% H	% S
TDV	0,00	1,79	1,09	0,00
TDVHN sans lavage HCl	0,00	0,44	0,99	0,00
TDVHN avec lavage HCl	0,00	0,30	0,93	0,00
TDU	0,00	27,16	4,47	0,00
TDUHN sans lavage HCl	0,42	7,38	1,68	0,00
TDUHN avec lavage HCl	0,62	10,11	1,21	0,00

Dans le but de comprendre le mécanisme d'activation chimique de la terre décolorante usée par HNO_3 et voir l'action de l'agent d'activation utilisé (HNO_3) sur la structure et la texture du précurseur, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation texturale par adsorption d'azote à 77K et les analyses thermiques (ATG/DTG).

La figure II.12 illustre l'évolution de la masse de la terre décolorante usée imprégnée par HNO_3 en fonction de la température.

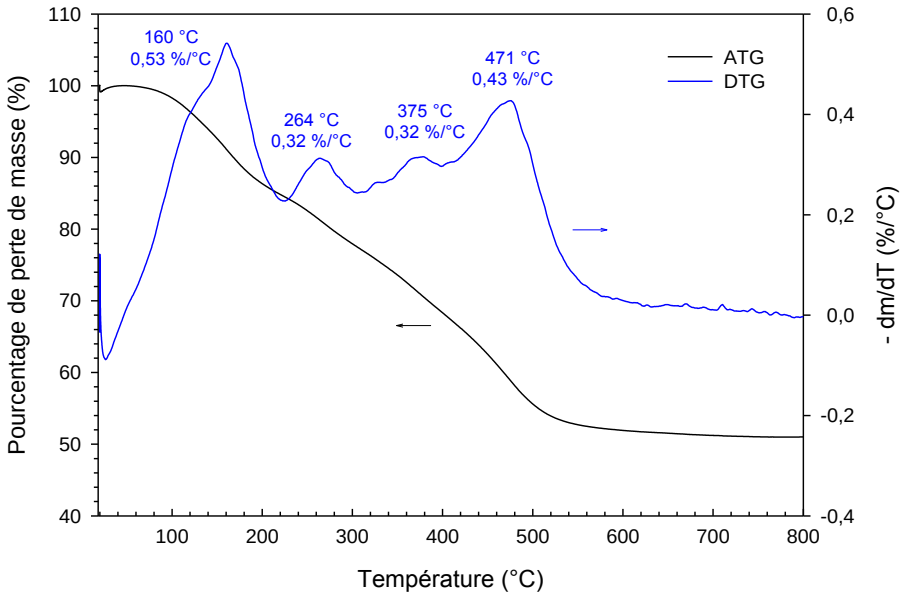


Fig. II.12 : Courbes ATG/DTG de la TDU imprégnée par HNO_3.

L'analyse des thermogrammes ci-dessus (figure II.12) a montré plusieurs épaulements attribués à des pertes de masse. Dans le domaine de températures allant jusqu'à 190 °C, une perte de masse de 13,5 % a été enregistrée. Cette perte de masse est attribuée au départ de l'eau libre adsorbée sur le matériau et de l'eau formée via la décomposition de HNO_3 (Bamford et Tipper, 1972 ; Mana *et al.*, 2007). La deuxième perte de masse estimée à 33 % est enregistrée dans le domaine de température allant de 190 °C jusqu'à 520 °C. Cette dernière correspond à la décomposition et la carbonisation du contenu organique de la terre décolorante usée (TDU) (Tsai *et al.*, 2002 ; Mana *et al.*, 2007) et au départ de petites quantités de NO_2 et NO (Bamford et Tipper, 1972). Pour mettre en évidence la décomposition et l'élimination de la matière organique, une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier a été effectuée (figure II.13).

Comme pour les autres traitements, les bandes d'absorption à 2926, 2858 et 1745 cm^{-1}, qui paraissent dans la TDU, disparaissent dans les matériaux traités par HNO_3. Excepté ces trois bandes caractéristiques de l'huile résiduelle présente dans le spectre de la TDU, les quatre spectres sont semblables. Ceci indique que l'activation chimique par HNO_3 a provoqué uniquement la disparition des composés organiques dans la terre décolorante usée sans avoir modifié sa structure principale. Ce résultat a été confirmé par la diffraction des rayons X (figure II.14) qui montre que les diffractogrammes relatifs à la TDV, TDU, TDUHN sans lavage HCl et TDUHN avec lavage HCl ne révèlent pas de modifications notables dans la structure de ces matériaux. La seule différence significative observée dans les spectres des

matériaux traités par rapport aux matériaux bruts est la légère diminution de l'intensité de la plupart des pics de diffraction et particulièrement le pic à d_{060} ce qui montre que l'attaque acide a provoqué une dissolution partielle du magnésium contenu dans les sites octaédriques du matériau argileux.

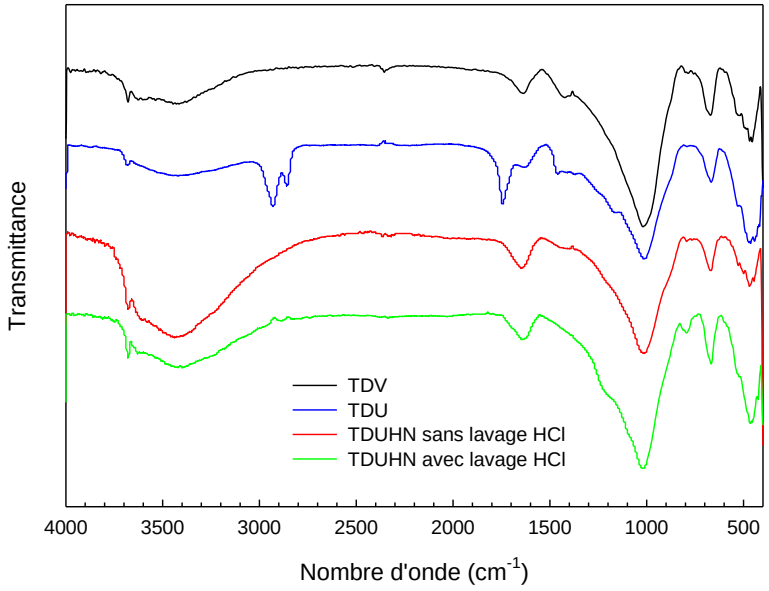


Fig. II.13 : Superposition des spectres IRTF des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par HNO_3.

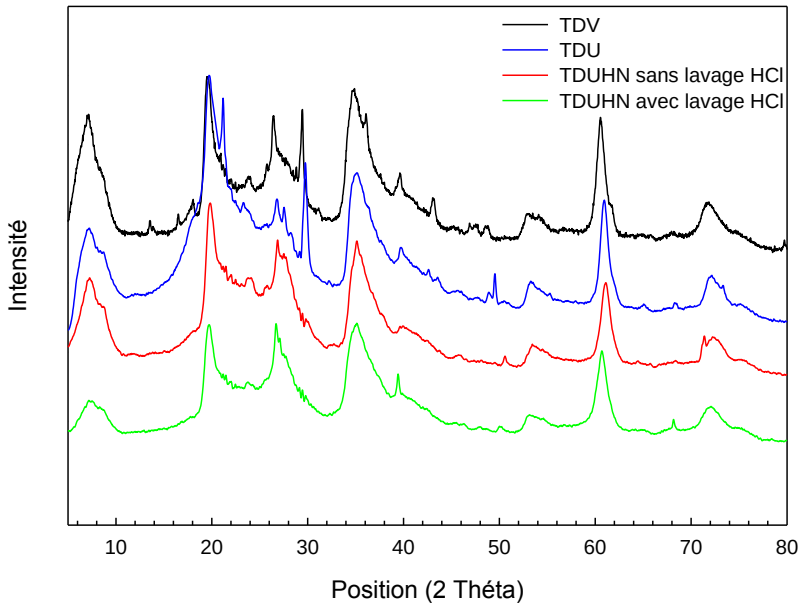


Fig. II.14 : Superposition des diffractogrammes de DRX des échantillons TDV, TDU et les matériaux résultants du traitement par HNO_3.

Les propriétés texturales des matériaux résultants du traitement par HNO_3 sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K (figure II.15).

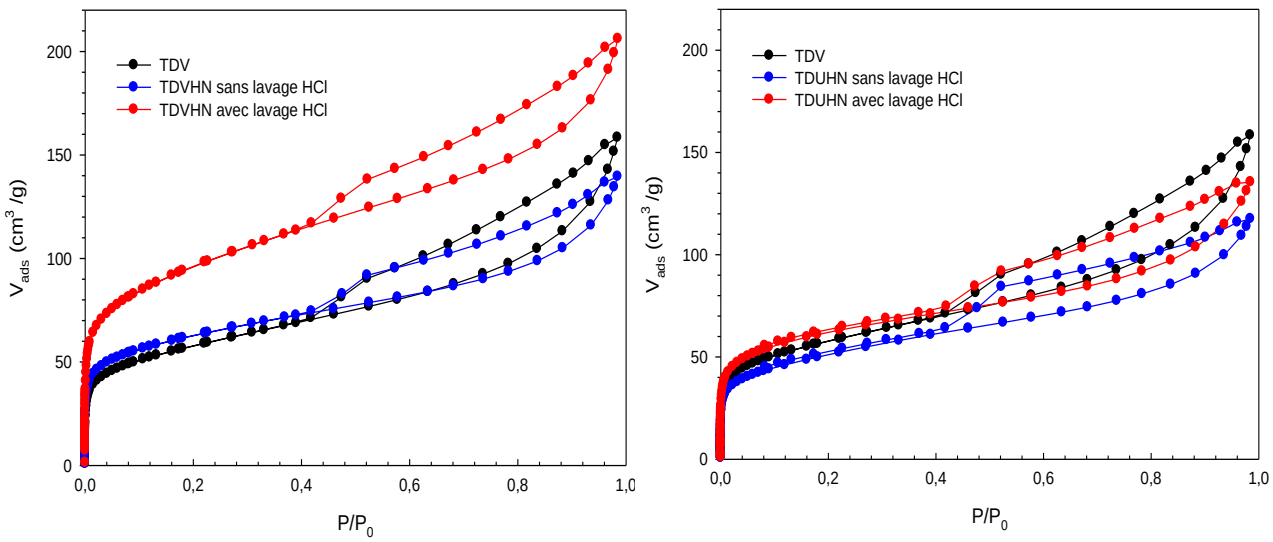


Fig. II.15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des échantillons TDV et les matériaux résultants du traitement chimique par HNO_3.

La figure II.15 montre que les tracés des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K sont du type IV selon la classification de BDDT. Leur forme montre que les échantillons analysés sont des matériaux mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'ingénieur P1050). De plus, la courbe présente une hystérésis de type H_3 selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'hystérésis peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente (Rouquerol *et al.*, Techniques de l'ingénieur P1050 ; Korichi *et al.*, 2009).

L'exploitation de ces isothermes et par l'application de différentes expressions mathématiques les propriétés texturales des différents matériaux ont été déterminées (tableau II.7).

Tableau II.7 : Propriétés poreuses des terres décolorantes vierges et usées traitées par HNO_3.

Matériau	V_{PT} (cm^3 g^{-1})	V_{mic} (cm^3 g^{-1})	L_0 (Å)	S_{BET} (m^2 g^{-1})	S_{ext} (m^2 g^{-1})	S_{mic} (m^2 g^{-1})	S_{tot} (m^2 g^{-1})
TDV	0,25	0,05	20,6	207	139	49	188
TDVHN sans lavage HCl	0,22	0,06	14,2	226	104	76	180
TDVHN avec lavage HCl	0,32	0,09	16,6	344	172	95	267
TDUHN sans lavage HCl	0,18	0,06	17,3	182	98	45	143
TDUHN avec lavage HCl	0,21	0,08	21,9	225	97	50	147

L'examen des résultats du tableau ci-dessus (tableau II.7) montre que les propriétés texturales des matériaux traités par HNO_3 sont meilleures par rapport aux autres matériaux obtenus par d'autres traitements (tableau II.2 et tableau II.4). En effet, l'activation par HNO_3 a crée plus de micropores dans les matériaux traités. Cette microporosité est due à une attaque partielle de la couche octaédrique par HNO_3 ce qui confirme les résultats de la DRX. La distribution de la taille des micropores déterminée par la méthode DFT (figure II.16) montre que les courbes représentatives de la répartition des volumes des micropores relatifs aux matériaux traités présentent trois maximums : un premier pic centré à environ 6 Å, un deuxième à environ 7 Å et un dernier dominant à 13 Å. Il est clair que le traitement chimique par HNO_3 crée de nouveaux micropores dans les matériaux.

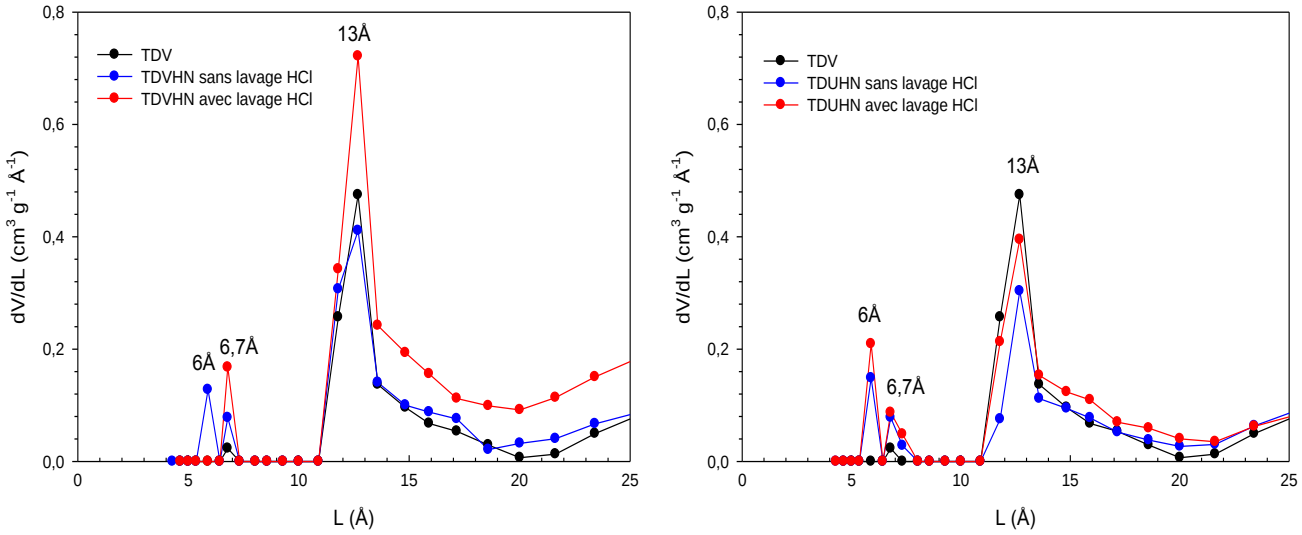


Fig. II.16 : Distribution de la taille de micropores d'après la méthode DFT des échantillons traités par HNO_3.

II.1.3. Traitement par un liquide vaisselle commercial et par un tensioactif

Dans l'espoir d'éliminer la quantité d'huile résiduelle de la TDU et/ou d'obtenir une argile organophile, des traitements par un tensioactif et un liquide vaisselle ont été effectués. Le tensioactif utilisé est le hexadécyltriméthylammonium bromide (C_{16}) fourni par Sigma – Aldrich. Sa formule semi développée est $CH_3 – (CH_2)_{15} – N(CH_3)_3Br$, sa masse molaire est de 364,45 g mol^{-1}, sa solubilité à 40 °C est de 0,1 mol L^{-1} et sa pureté est de 99 %. Le liquide vaisselle utilisé est un produit français commercialisé de marque *VISIOR*, sa composition chimique est donnée sur la figure II.17 ci-dessous. L'idée d'utiliser le liquide vaisselle pour traiter la terre décolorante usée contenant des huiles a été inspirée de notre vie quotidienne, utilisation du liquide vaisselle pour éliminer les graisses des ustensiles de cuisine.

Fig. II.17 : Le liquide vaisselle utilisé et sa composition.

Pour le traitement de la TDU par le tensioactif, le même protocole de préparation a été adopté, celui optimisé et utilisé par Le Pluart (Le Pluart, 2002). Une quantité du tensioactif (C_{16}) équivalente à la CEC de la TDU (16 meq/100 g, valeur déterminée par la méthode décrite dans le chapitre I de cette partie) est dissoute dans un litre d'eau ultra pure à 80°C, sous agitation pendant deux heures et en milieu légèrement acide pour faciliter l'ionisation du tensioactif. Ensuite, une masse de l'échantillon à traiter est ajoutée à la solution du tensioactif et la suspension est agitée pendant 3 heures à la même température. Le matériau obtenu est lavé, séché puis conservé à l'abri de l'humidité. La quantité obtenue est subdivisée en trois : une partie est gardée telle qu'elle est, une deuxième partie va subir le même traitement une deuxième fois, et la dernière partie va subir deux fois encore le même traitement. Ces trois échantillons sont notés : TDUT (1), TDUT (2) et TDUT (3). Le matériau vierge va subir le même traitement mais une seule fois (TDVT).

Pour le traitement de la TDU par le liquide vaisselle, la procédure est la suivante : une quantité de la TDU est mise en contact avec une solution contenant de l'eau ultra pure avec une quantité de liquide vaisselle. La suspension est agitée pendant 3h à 80 °C. Après ce temps d'agitation, le mélange est filtré et le filtrat est lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à disparition complète de la mousse dans l'eau de lavage. Le matériau obtenu est ensuite séché, broyé, tamisé et conservé à l'abri de l'humidité. Deux autres matériaux ont été préparés : l'un subit deux fois le même traitement et l'autre trois fois. Ces trois échantillons sont notés : TDULV (1), TDU LV (2) et TDULV (3). Le matériau vierge TDV va subir le même traitement mais une seule fois (TDVT) afin de comprendre le phénomène mis en jeu.

Dans le but de connaître les nouvelles propriétés acquises par les matériaux après les différents traitements subis, nous avons procédé à plusieurs analyses qui sont la diffraction des rayons X aux grand angles (2° < 2θ < 80°), l'analyse élémentaire CHNS, la spectroscopie infrarouge et enfin l'analyse thermogravimétrique.

Les figures II.18 et II.19 montrent les spectres de diffraction des rayons X des différents matériaux résultants du traitement par le liquide vaisselle et par le tensioactif, respectivement. Dans le cas des échantillons traités par le tensioactif, l'angle du pic qui correspond à d_{001} s'est décalé très légèrement vers un angle plus faible. Ceci montre que le tensioactif s'est inséré mais l'espace interfoliaire n'a changé que très peu. Cela peut être attribué à la nature du matériau argileux initial qui est principalement constitué d'une argile interstratifiée de type kérolite – stévensite et une certaine quantité de sépiolite. Ce type de matériau possède une faible capacité d'échange cationique vu que la kérolite est un matériau semblable dans sa structure et sa composition au talc. La diminution de l'intensité des pics observée sur les spectres des matériaux traités est probablement due à un problème de l'appareil de DRX qui était un peu endommagé pendant cette période. Dans le cas des échantillons traités par le liquide vaisselle, aucun changement remarquable n'a été observé.

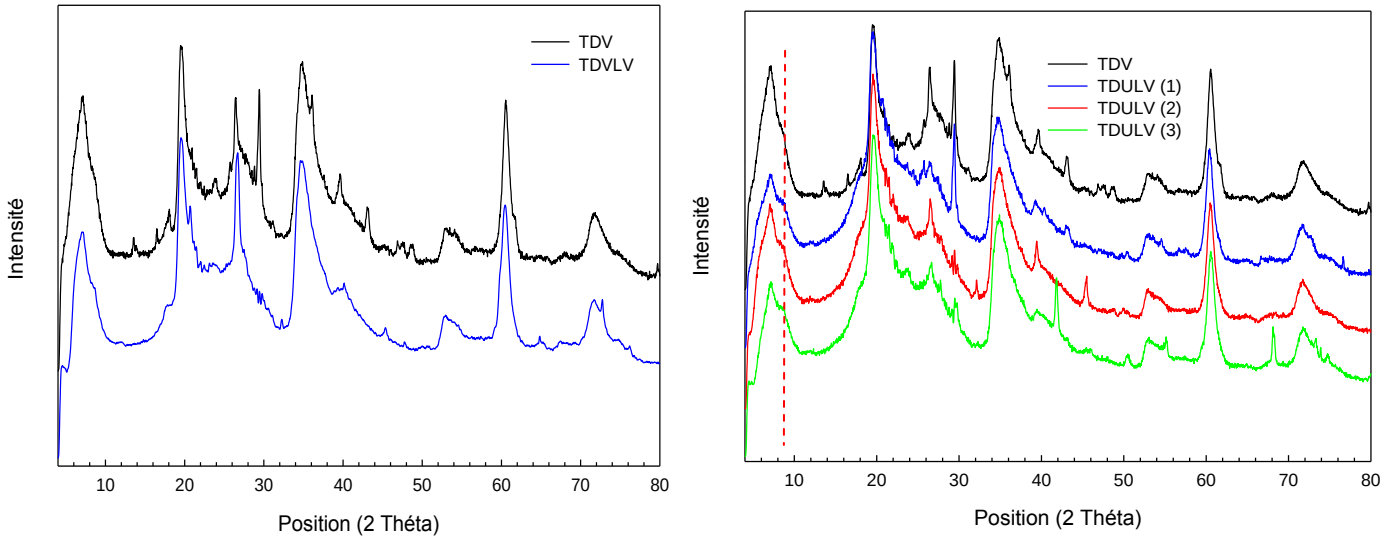


Fig. II.18 : Spectres DRX de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le liquide vaisselle.

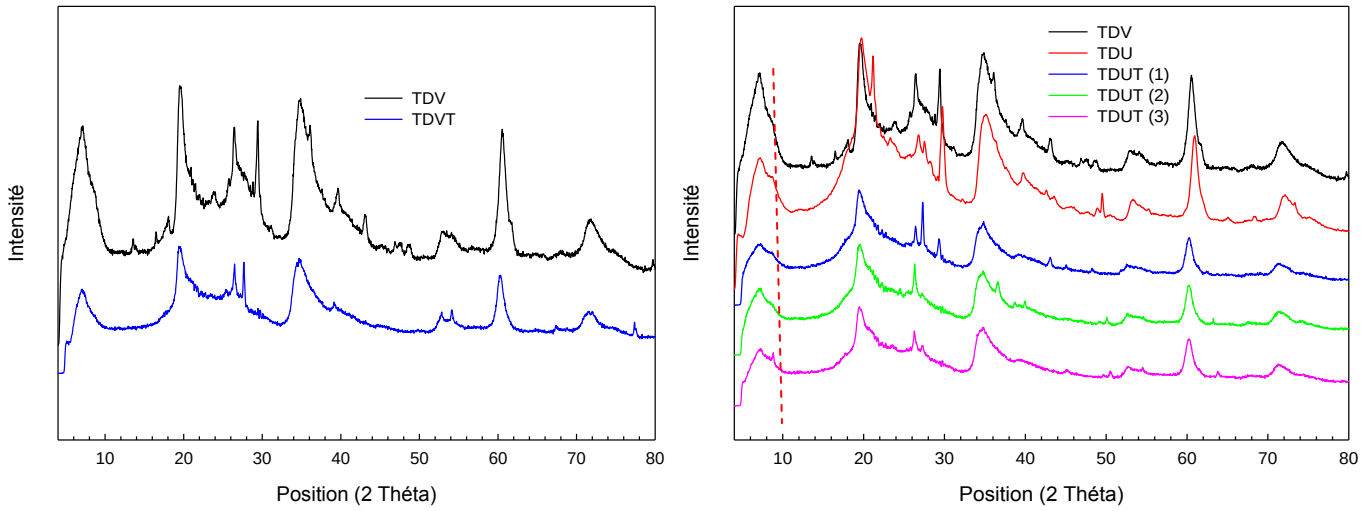


Fig. II.19 : Spectres DRX de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le tensioactif.

Afin de confirmer la présence des tensioactifs dans l'espace interfoliaire du matériau argileux, des analyses par spectroscopie IRTF ont été effectuées (figure II.20).

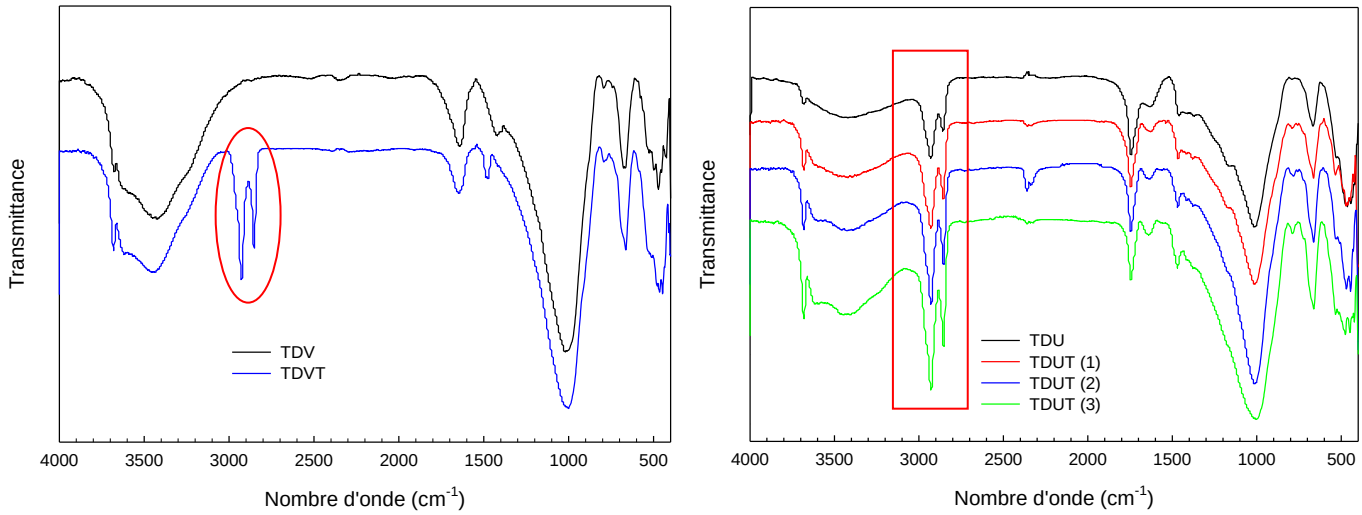


Fig. II.20 : Spectres IRTF de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le tensioactif.

Le spectre IRTF de la TDV traitée par un tensioactif (TDVT) prouve que nous sommes bien en présence d'un échantillon organophile. L'apparition de deux bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspondent à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium C_{16} (les groupements CH_3 et CH_2), démontre l'efficacité de l'échange cationique. Dans le cas de la TDV traitée par le liquide vaisselle (TDVLV) (figure II.21), l'aire de ces bandes est très petite ce qui montre que la quantité du tensioactif insérée dans l'espace interfoliaire est très faible. Ceci peut être attribué à la nature des tensioactifs contenus dans le liquide vaisselle.

Concernant la TDU, ces deux bandes sont en chevauchement avec les bandes caractéristiques des huiles résiduelles. Dans le cas des TDU traitées par le tensioactif, on observe clairement l'augmentation de l'aire de ces deux bandes d'un traitement à un autre, ce qui confirme la présence des ions alkylammonium dans ces matériaux.

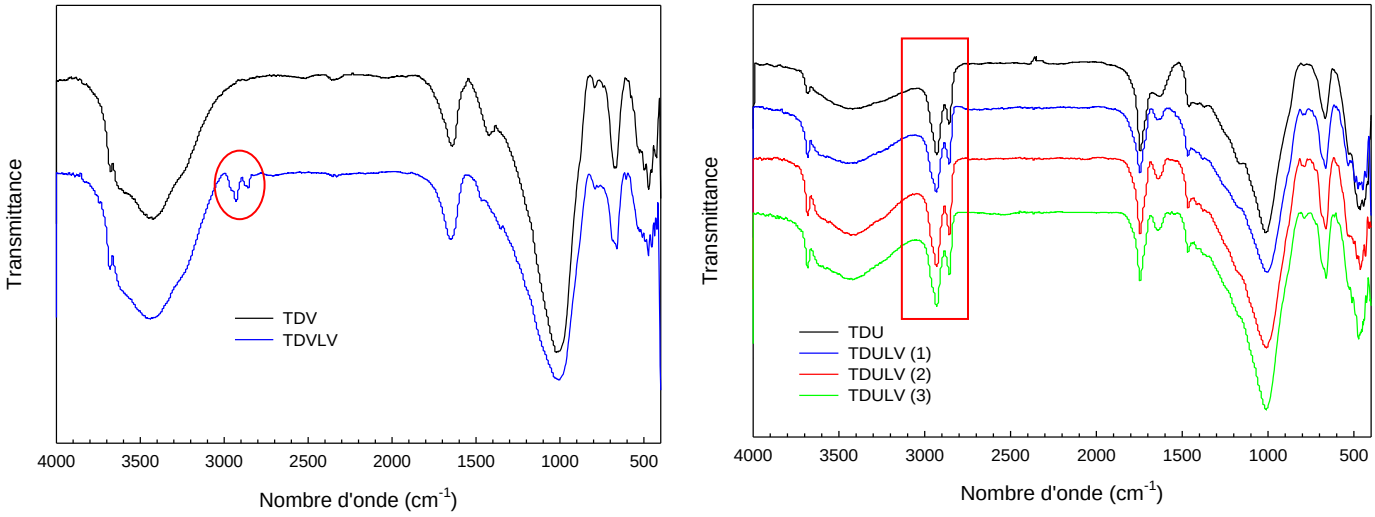


Fig. II.21 : Spectres IRTF de la TDV et de la TDU avant et après traitement par le liquide vaisselle.

Les propriétés chimiques des matériaux résultants ont été déterminées par l'analyse élémentaire CHNS. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau II.8.

Tableau II.8 : Résultats des analyses CHNS des matériaux traitées par le liquide vaisselle et par le tensioactif.

Traitement	Echantillon	% N	% C	% H	% S
Sans traitement	TDV	0,00	1,79	1,09	0,00
	TDU	0,00	27,16	4,47	0,00
Traitement par un liquide vaisselle	TDVLV	0,00	4,74	1,50	0,00
	TDULV (1)	0,00	25,38	4,03	0,00
	TDULV (2)	0,00	23,48	3,84	0,00
	TDULV (3)	0,00	23,07	3,81	0,00
Traitement par un tensioactif	TDVT	0,32	10,94	2,71	0,00
	TDUT (1)	0,00	27,80	4,55	0,00
	TDUT (2)	0,06	23,98	4,22	0,00
	TDUT (3)	0,16	20,13	3,77	0,00

L'analyse des résultats du tableau ci-dessus, montre une augmentation de la teneur en carbone dans les TDV traitées et notamment dans celle traitée par le tensioactif (TDVT). En outre, l'apparition de l'azote dans cette dernière indique la présence des ions alkylammonium dans le matériau et la formation d'une argile organophile. Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX et l'IRTF. Dans le cas de la TDU traitée, une légère diminution de la teneur en carbone a été observée. Ceci peut être expliqué par la petite différence entre la quantité du carbone contenue dans l'huile éliminée par ce traitement et celle contenue dans le tensioactif retenu par le matériau. Cette diminution peut aussi être due à l'élimination d'une petite quantité d'huile contenue dans le matériau. L'apparition de l'azote dans les matériaux traités par le tensioactif confirme la présence des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire.

Les thermogrammes ATG/DTG relatifs aux matériaux traités par le liquide vaisselle et par le tensioactif sont représentées sur les figures II.22 et II.23, respectivement. Les analyses thermogravimétriques montrent que la teneur en eau de la TDU après traitement est très faible (teneur proche de 0 en tenant compte des incertitudes de mesure). Ceci peut être attribué à la substitution des cations compensateurs par des ions de tensioactif et qui provoque une diminution de l'hydratation de l'espace interfoliaire. Ces thermogrammes ont également mis en évidence la diminution de la quantité d'huile (pic à 440°C) dans la TDU après chaque traitement.

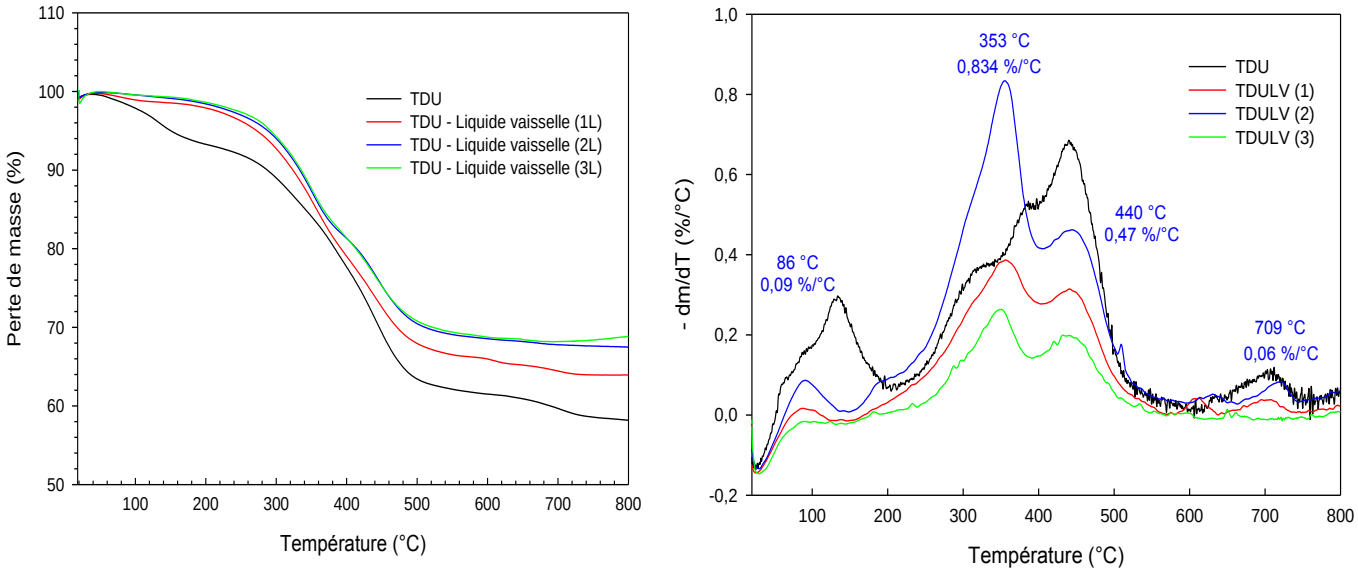


Fig. II.22 : Analyse thermogravimétrique de la TDU et les matériaux résultants du traitement par le liquide vaisselle.

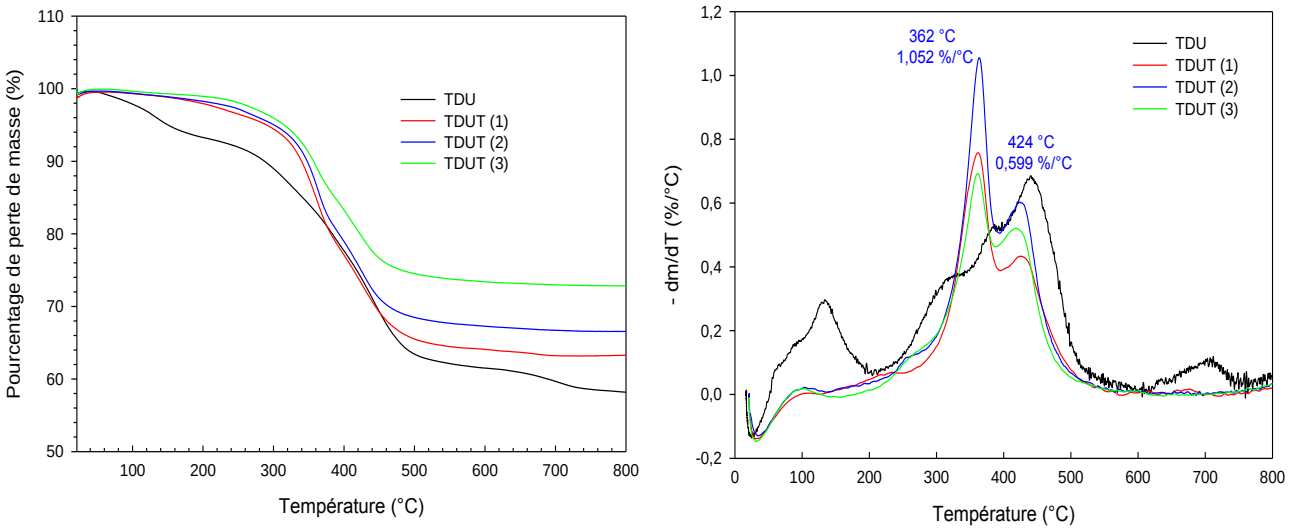


Fig. II.23 : Analyse thermogravimétrique de la TDU et les matériaux résultants du traitement par le tensioactif.

Dans le cas des matériaux traités par le tensioactif (figure II.23), on constate qu'il y a deux pertes de masse très distinctes. Une première perte de masse apparaît dans la plage de température 200 - 400 °C attribué aux ions alkylammonium physiquement adsorbés sur le matériau et aux ions alkylammonium fortement liés aux feuillets pour compenser le déficit de charge (Mana *et al.*, 2011). La deuxième perte de masse est enregistrée dans le domaine de température allant de 400 °C jusqu'à 500 °C. Cette dernière est probablement due à la décomposition et la carbonisation du contenu organique de la terre et notamment l'huile contenue dans la matériau. Concernant les matériaux traités par le liquide vaisselle, des pertes de masse supplémentaires ont été observées. Une faible perte de masse a été enregistrée dans le domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 140 °C. Cette perte de masse est attribuée au départ de l'eau libre adsorbée sur le matériau. La deuxième perte de masse a été observée au alentour de 700 °C. Celle-ci est probablement due à la déshydroxylation de la structure.

Afin de mettre en évidence l'hydrophobicité des matériaux traités par le tensioactif et le liquide vaisselle, une goutte d'eau a été déposée sur la surface des matériaux préalablement préparés sous forme de pastilles à l'aide d'une presse (figure II.24). A partir des résultats obtenus, on remarque que la goutte d'eau déposée sur la TDV est totalement étalée sur sa surface et absorbée (mouillage total) ce qui indique que la TDV est un matériau purement hydrophile. Concernant les matériaux traités par le liquide vaisselle ou par le tensioactif, on observe clairement que l'eau se réfracte et forme une goutte. Dans ce cas là, le mouillage est partiel et l'angle de contact (l'angle entre la surface fluide et la surface solide) est différent de

zéro. Dans le cas des matériaux traités par le liquide vaisselle, cet angle augmente d'un traitement à un autre ce qui indique que le matériau devient de plus en plus hydrophobe. Cette hydrophobicité est due à la coexistence des huiles résiduelles et une petite quantité des tensioactifs du liquide vaisselle dans la TDU. Contrairement aux matériaux traités par le tensioactif, la goutte d'eau prend la forme sphérique dès le premier traitement, ce qui confirme la présence des ions alkylammonium dans ces matériaux. Ce résultat est aussi confirmé par la caractérisation texturale où l'adsorption d'azote est impossible à cause de l'incorporation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire du matériau qui empêche le passage de l'azote.

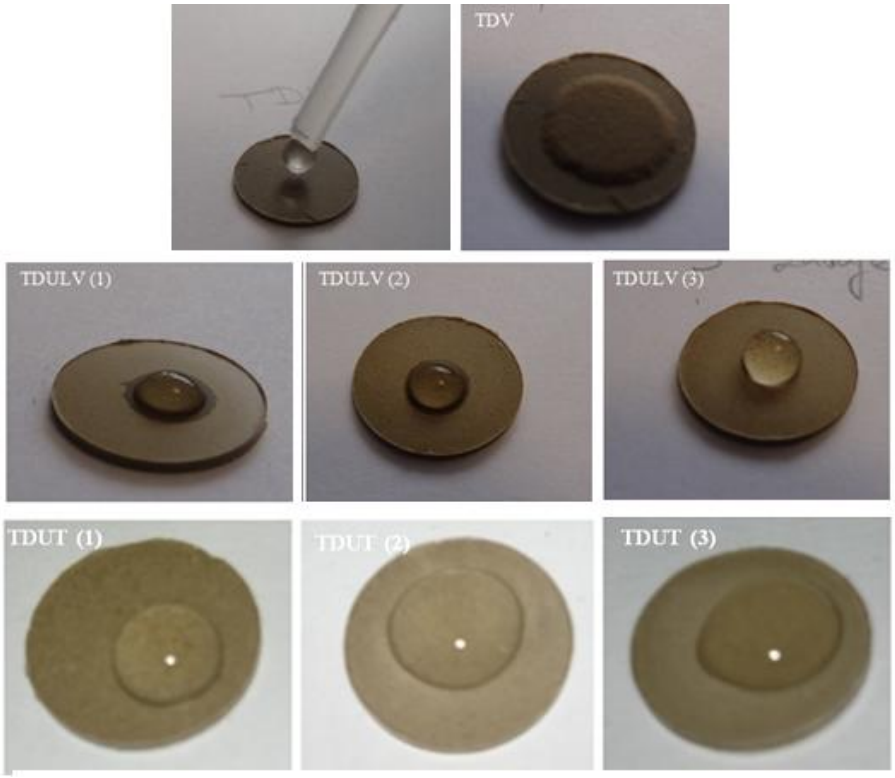


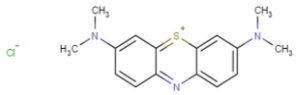
Fig. II.24 : Goutte d'eau déposée sur la surface de la TDV et les différents matériaux traités par le tensioactif ou le liquide vaisselle.

Les résultats obtenus ont mis en évidence la possibilité de préparer une argile organophile à partir d'une terre décolorante usée en utilisant un tensioactif. Néanmoins, pour mieux confirmer l'insertion des alkylammonium dans l'espace interfoliaire de l'argile, il est indispensable de faire appel à d'autres techniques de caractérisation telles que la RMN et l'observation MET. Il est aussi très intéressant d'optimiser les paramètres du traitement pour obtenir de meilleurs résultats. Dans la suite de notre travail, seuls les trois premiers traitements ont été pris en considération. Le traitement par un tensioactif et par le liquide vaisselle feront ultérieurement l'objet d'une autre étude plus approfondie et plus détaillée.

II.2. Détermination des performances d'adsorption des matériaux régénérés

Les performances d'adsorption des différents matériaux régénérés peuvent être estimées au travers des cinétiques et des isothermes d'adsorption. Pour cette étude le bleu de méthylène (BM), a été choisi comme adsorbat. Les principales propriétés de ce colorant sont récapitulées dans le tableau II.9:

Tableau II.9 : Principales propriétés chimiques du Bleu de méthylène (BM) [1]

Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Formule développée	
Numéro CAS	7220-79-3
Masse Moléculaire	319,8 g mol^{-1}
Acidité/Basicité	Basique
Charge Moléculaire (en solution)	Cationique

II.2.1. Cinétique d'adsorption

Pour tous les adsorbants, l'étude cinétique a été réalisée en mettant en contact 50 mL de solution de BM de concentration 150 mg L^{-1} avec 50 mg d'adsorbant. La suspension est maintenue à la température ambiante avec une vitesse d'agitation de 300 tr min^{-1}. Les temps de contact entre la solution du colorant et les adsorbants ont varié entre 5 et 360 min. Pour bien séparer la phase liquide colorée de la phase solide, une centrifugeuse du type *Centrifuge 5804R Eppendorf* a été utilisée. La séparation s'effectue à la température ambiante, à une vitesse de 6000 tr min^{-1} et pendant un temps de centrifugation de 5 min. La concentration résiduelle C_t (mg L^{-1}) dans le surnageant est analysée par un spectrophotomètre UV-visible (UV-Vis *Uvikon XS Bio-tek instruments*) réglé à la longueur d'onde maximale (665 nm). La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant *t*, q_t (mg g^{-1}), est exprimée par:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m}.V \qquad \textbf{(II.1)}$$

Où C_i et C_t (mg L^{-1}) sont la concentration initiale du colorant et sa concentration dans le surnageant à l'instant *t*, respectivement. *V* (L) est le volume de la solution aqueuse contenant le colorant et *m* (g) la masse de l'adsorbant utilisé.

Les courbes de cinétique d'adsorption ont été obtenues en traçant la capacité d'adsorption q_t (mg g^{-1}) en fonction du temps (min). L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différents adsorbants est présentée sur la figure II.25.

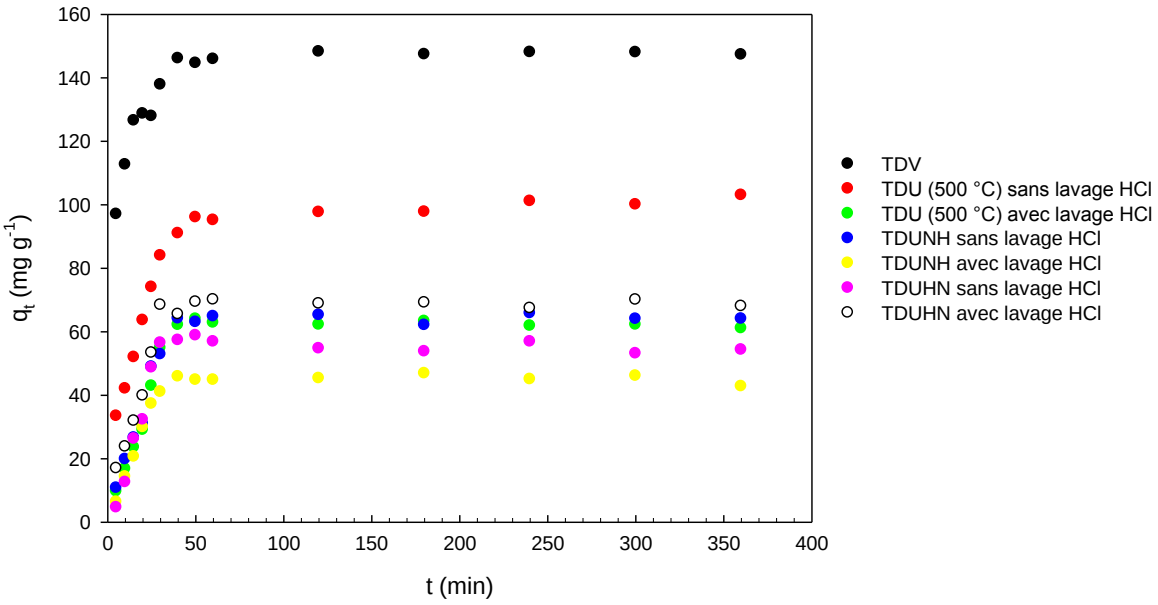


Fig. II.25 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différents adsorbants étudiés.

L'analyse des courbes représentées sur la figure II.25 montre que la vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de l'équilibre. Ce dernier est atteint au moins d'une heure pour tous les adsorbants. 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 ce temps d'équilibre, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles du fait de leur localisation ou de la compétition entre les molécules et également à l'existence d'éventuelles forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par le matériau et celles qui se trouvent en solution (Lian *et al.*, 2009).

En comparant les quantités du colorant basique adsorbées à l'équilibre par les différents adsorbants, on trouve que la TDV a fixé plus de colorant que les matériaux régénérés. Ceci peut être expliqué par la régénération non complète des sites actifs d'adsorption par ces différents traitements (Weng *et al.*, 2007).En ce qui concerne les performances d'adsorption des matériaux régénérés, il est aussi clair que la TDU qui a subi le traitement thermique seul

adsorbe plus de colorant. Ce qui montre que cette terre décolorante naturelle répond mal à l'activation chimique et au lavage acide.

De façon à modéliser les points obtenus expérimentalement, les modèles cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren), ainsi que celle de pseudo-second ordre (Ho et McKay) ont été utilisés.

L'application du modèle cinétique du pseudo - premier ordre sous sa forme linéaire (figures non présentées) nous a révélé que ce modèle ne décrit pas l'adsorption du colorant basique sur tous les adsorbants utilisés. Ainsi, les données cinétiques d'adsorption ont été analysées par le modèle de pseudo second ordre et les courbes linéaires de t/q_t en fonction du temps pour le matériau TDUR et TDV sont regroupées sur la figure II.26.

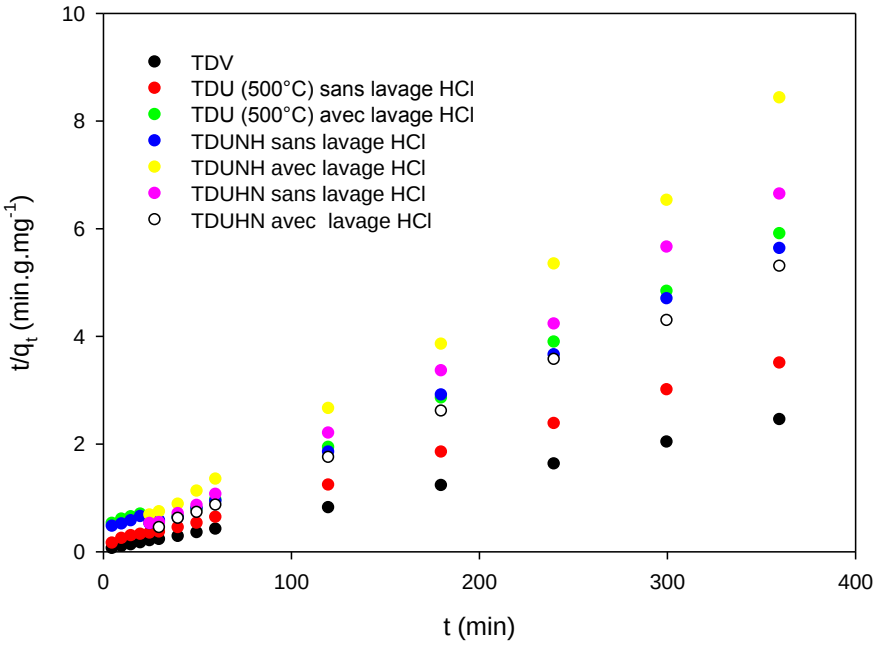


Fig. II.26 : Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour la TDV et les différents matériaux préparés.

La constante de vitesse de pseudo - second ordre k_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e, sont déterminées graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de la figure II.26. Les résultats obtenus par ce modèle sont consignés dans le Tableau II.10.

Tableau II.10 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo - second ordre.

Matériau	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	R^2
TDV	148,23	149,25	2,9. 10^{-3}	0,9999
TDU (500 °C) sans lavage HCl	103,37	105,26	9,2. 10^{-4}	0,9991
TDU (500 °C) avec lavage HCl	63,96	65,34	1,1. 10^{-3}	0,9919
TDUNH sans lavage HCl	65,78	67,57	1,1. 10^{-3}	0,9942
TDUNH avec lavage HCl	45,25	46,30	2,2. 10^{-3}	0,9910
TDUHN sans lavage HCl	54,17	55,25	5,0. 10^{-3}	0,9963
TDUHN avec lavage HCl	70,04	70,92	1,5. 10^{-3}	0,9964

Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre, montrent que ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption du BM (R^2 > 0,99). En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle du pseudo-second ordre sont faibles (< 3 %). Compte-tenu des résultats présentés dans le Tableau II.10, les capacités d'adsorption q_e (mg g^{-1}) des différents adsorbants peuvent être classées ainsi : TDU (500 °C) sans lavage HCl > TDUHN avec lavage HCl > TDUNH sans lavage HCl > TDU (500°C) avec lavage HCl > TDUHN sans lavage HCl > TDUNH avec lavage HCl. Ces résultats sont en accord avec les courbes de la capacité d'adsorption en fonction du temps présentées précédemment et montrent que le traitement thermique seul fourni le meilleur résultat par rapport aux autres traitements.

II.2.2. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption a été basée sur les résultats des tests cinétiques pour que leurs conditions puissent être établies. Pour chaque matériau testé, les solutions de bleu de méthylène à différentes concentrations (domaine de concentration initiale compris entre 50 et 400 mg L^{-1} dans le cas du couple BM/TDV et entre 10 et 140 mg L^{-1} lors de l'utilisation des matériaux régénérés) ont été préparées et laissées sous agitation en maintenant les conditions du milieu constantes, comme le temps de contact (120 min), la température (25 °C), la masse d'adsorbant (50 mg), le volume des solutions du colorant (50 mL), ainsi que la vitesse d'agitation (300 rpm).

Comme dans le cas de l'analyse cinétique, les solutions résultantes des tests d'adsorption ont été récupérées dans des tubes à essais et ensuite leurs absorbances ont été mesurées à l'aide de l'appareil UV-visible (UV-Vis *Uvikon XS Bio-tek instruments*) réglé à la

longueur d'onde maximale (665 nm). La courbe d'étalonnage et les facteurs de dilution permettent de déterminer la concentration réelle du colorant dans le surnageant (C_e, en mg L^{-1}), et donc la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e, en mg g^{-1}). Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en traçant C_e en fonction de q_e (figure II.27).

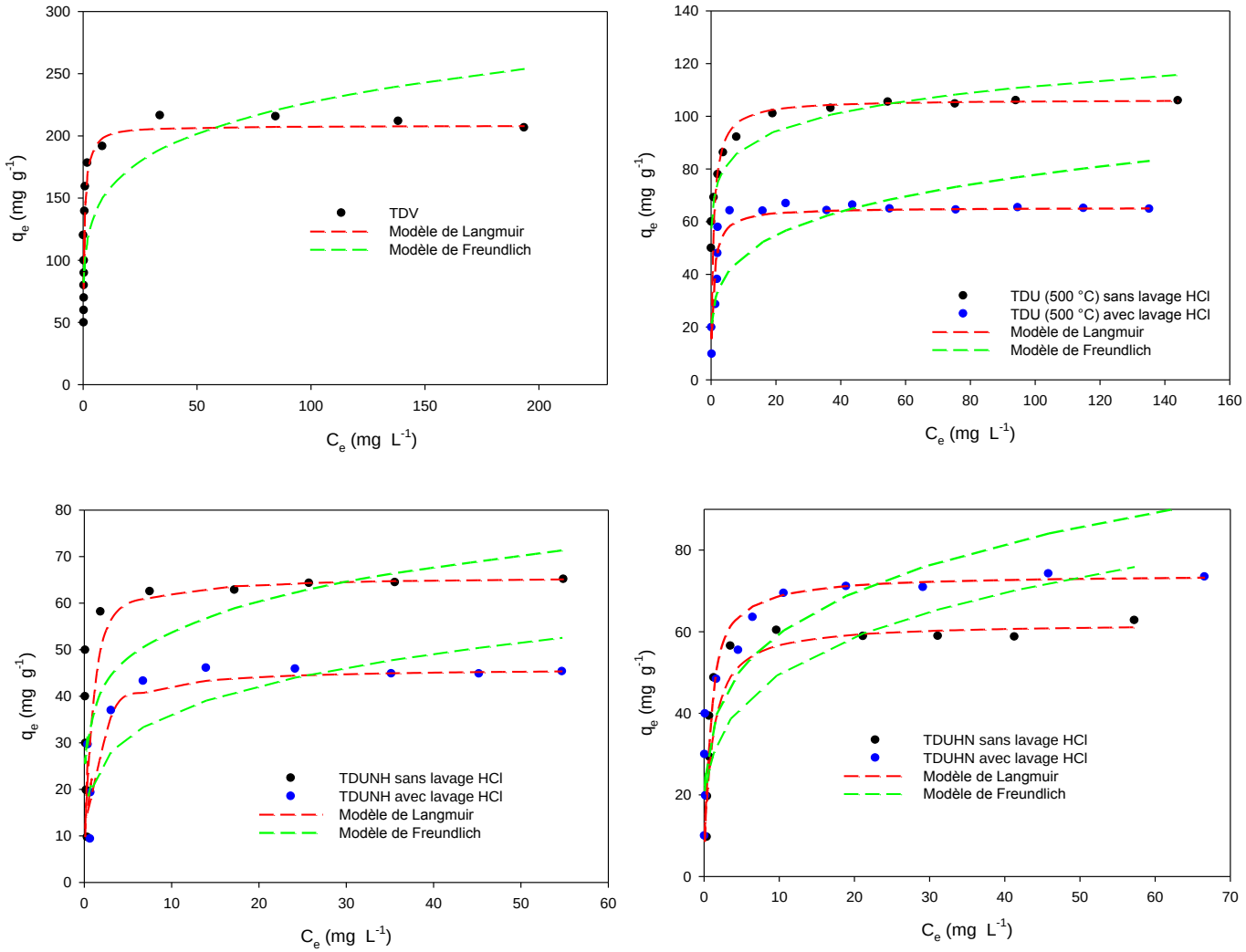


Fig. II.27 : Isothermes d'adsorption du BM sur la TDV et les différents matériaux régénérés à T = 25 °C.

Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES (Giles *et al.*, 1960), les isothermes d'adsorption représentées par les points expérimentaux sont du type L, isotherme de Langmuir (caractéristiques d'une adsorption en monocouche), avec une saturation progressive du matériau. Les capacités maximales d'adsorption ($q_{max,\ exp}$) des différents matériaux sont présentées dans le Tableau II.11. Cette capacité d'adsorption a été calculée par la moyenne des points expérimentaux à l'équilibre sur le plateau.

L'examen des résultats du tableau II.11 montre que la terre décolorante usée traitée thermiquement à 500 °C et qui n'a pas subi un lavage acide possède la meilleure capacité d'adsorption (105,42 mg g^{-1}) après le matériau vierge. Ces résultats est en accord avec ceux obtenus lors de l'étude cinétique. Ils mettent en évidence l'indépendance des capacités d'adsorption des propriétés texturales : la TDU (500°C) sans lavage HCl présentant la surface spécifique BET (S_{BET}) et la surface externe (S_{ext}) les moins développées, présente les meilleures performances d'adsorption.

Tableau II.11 : Capacité d'adsorption maximale des différents adsorbants à T = 25 °C, déterminée expérimentalement.

Matériau	$q_{max,\ exp}$ (mg g^{-1})
TDV	212,32
TDU (500 °C) sans lavage HCl	105,42
TDU (500 °C) avec lavage HCl	64,94
TDUNH sans lavage HCl	63,78
TDUNH avec lavage HCl	44,97
TDUHN sans lavage HCl	59,29
TDUHN avec lavage HCl	71,74

De façon à modéliser les points expérimentaux, les modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés. La Figure II.27 représente, pour chacun des matériaux étudiés, la modélisation de l'isotherme par ces deux modèles. Les tableaux II.12 et II.13 regroupent tous les résultats obtenus.

Tableau II.12 : Résultats du modèle de Freundlich.

Echantillon	$1/n_F$	K_F (L mg^{-1})	R^2
TDV	0,17	104,51	0,6109
TDU (500°C) sans lavage HCl	0,10	69,39	0,9307
TDU (500°C) avec lavage HCl	0,22	28,72	0,6634
TDUNH sans lavage HCl	0,17	36,78	0,4119
TDUNH avec lavage HCl	0,22	22,03	0,5789
TDUHN sans lavage HCl	0,24	28,36	0,6016
TDUHN avec lavage HCl	0,23	35,29	0,7432

L'analyse des résultats de ce tableau ainsi que la figure II.27 montrent que les coefficients de corrélation sont faibles : le modèle de Freundlich ne permet pas de représenter correctement les isothermes d'adsorption du BM sur les adsorbants utilisés.

Le tableau II.13 montre que les coefficients de corrélation de chaque modélisation sont supérieurs à 0,997, ce qui indique une modélisation à priori exacte des points expérimentaux (Figure II.27). En outre, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentales ($q_{max,\ exp}$) et la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle ($q_{max,\ L}$) ont un écart acceptable qui varie entre 0,6 % et 4,5 %. De cette façon, il est possible de déduire que pour les différents couples BM/adsorbant, la théorie de Langmuir est valable (adsorption en monocouche).

Tableau II.13 : Résultats du modèle de Langmuir.

Echantillon	$q_{max,\ exp}$ (mg g^{-1})	$q_{max,\ L}$ (mg g^{-1})	Ecart relatif (%)	K_L (L mg^{-1})	R^2
TDV	212,32	208,33	1,9	2,286	0,9996
TDU (500°C) sans lavage HCl	105,42	106,38	0,9	1,382	0,9999
TDU (500°C) avec lavage HCl	64,94	65,36	0,6	1,430	0,9997
TDUNH sans lavage HCl	63,78	64,79	1,6	1,727	0,9990
TDUNH avec lavage HCl	44,97	46,08	2,4	1,124	0,9984
TDUHN sans lavage HCl	59,29	62,11	4,5	1,045	0,9979
TDUHN avec lavage HCl	71,74	74,07	3,1	1,298	0,9995

II.3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de déterminer une méthode adéquate pour la régénération de la terre décolorante usée. Plusieurs méthodes de régénération ont été testées : le traitement thermique, l'activation chimique par NH_4Cl ou HNO_3, le lavage avec un tensioactif et avec un liquide vaisselle commercial.

Dans un premier temps, la caractérisation des matériaux préparés ont été réalisées par différents techniques d'analyse (DRX, analyse IRTF, isothermes à l'azote, etc..). Les résultats obtenus ont montré que ces différents traitements n'ont pas affecté la structure principale du matériau argileux. La caractérisation texturale par adsorption d'azote a mis en évidence des différences significatives dans les propriétés texturales des différents matériaux.

Dans un second temps, les performances de ces matériaux en tant qu'adsorbants ont été mesurées à travers des cinétiques et des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène, choisi comme un colorant modèle. Selon les résultats obtenus, il a été possible de classer les matériaux selon leurs capacités d'adsorption : TDU (500 °C) sans lavage HCl > TDUHN avec lavage HCl > TDU (500°C) avec lavage HCl, TDUNH sans lavage HCl > TDUHN sans lavage HCl > TDUNH avec lavage HCl. Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire et comprendre les mécanismes et les isothermes d'adsorption du BM. La cinétique est correctement représentée par le modèle du pseudo-second ordre et les isothermes par celui de

Langmuir. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés texturales n'ont pas d'influence sur les performances d'adsorption des matériaux et que les interactions électrostatiques entre les fonctions de surface et le colorant pourraient être à l'origine de ces différences de performances.

Cette étude a permis de montrer que le traitement thermique est la meilleure méthode de régénération pour ce type de terre décolorante. Il est maintenant intéressant d'optimiser les paramètres du traitement thermique afin d'avoir un matériau ayant une capacité d'adsorption la plus grande possible. La méthode d'optimisation choisie est la méthode du Simplexe.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

B

BALCI S., DOGU T., YUCEL H., « Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 60 (1994) 419 – 426.

BAMFORD C. H., TIPPER C. F. H., « Decomposition of Inorganic and Organometallic Compounds », Volume 4, Elsevier publishing company Amsterdam – London – New York (1972).

BOUKERROUI A., OUALI M. S., « 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.

G

GILES C. H., MC EWAN T. H., NAKHWA S. N., SMITH D., « Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids », Journal of Chemical Society 3 (1960) 3973 – 3893.

GREGG S. J., SING K. S. W., « Adsorption, Surface Area and Porosity », 2nd edition, Academic Press, London (1982).

K

KORICHI S., ELIAS A., MEFTI A., « Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation », Applied Clay Science 42 (2009) 432 – 438.

L

LE PLUART L., **«** Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents nivaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, France (2002).

LIAN L., GUO L., GUO C., **«** Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126 – 131.

$\mathcal{M}$

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

MANA M., OUALI M. S., DE MENORVAL L.C., ZAJAC J. J., CHARNAY C., « Regeneration of spent bleaching earth by treatment with cethyltrimethylammonium bromide for application in elimination of acid dye », Chemical Engineering Journal 174 (2011) 275 – 280.

MEZITI C., BOUKERROUI A., « Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery », Ceramics International 37 (2011) 1953 – 1957.

$\mathcal{R}$

ROUQUEROL F., LUCIANI L., LLEWELLYN P., DENOYEL R., ROUQUEROL J., « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Techniques de l'Ingénieur P1050.

$\mathcal{S}$

SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R., ROUQUEROL J., SIEMIENWSKA T., « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity », Pure Applied Chemistry 57 (1985) 603 – 619.

$\mathcal{T}$

TOSCA N. J., MASTERSON A. L., « Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25ºC: Implications for early and late diagenesis », Clay Minerals 49 (2014) 165 – 194.

TSAI W. T., CHEN H. P., HSIEH M. F., SUN H. F., CHIEN S. F., « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63 (2002) 157 – 170.

$\mathcal{W}$

WENG C. H., TSAI C. Z., CHU S. H., SHARMA Y. C., « Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay», Journal of Separation Science and Technology 54 (2007) 187 – 197.

Sitographie

[1] http://www.chemicalize.org/structure/#!mol=methylene+blue&-source=fp

CHAPITRE III

Optimisation des paramètres de régénération par la méthode du Simplexe

CHAPITRE III : OPTIMISATION DES PARAMETRES DE REGENERATION PAR LA METHODE DU SIMPLEXE

Une fois la meilleure méthode de régénération sélectionnée, l'optimisation des paramètres de régénération a été réalisée dans le but d'avoir un matériau à grand pouvoir d'adsorption. Généralement, l'expérimentateur varie un facteur à la fois jusqu'à ce que des conditions optimales soient obtenues. Cependant, cette méthode est difficile à réaliser en raison du grand nombre de facteurs impliqués et de la plus longue durée requise. Cette stratégie classique, pour le choix des conditions optimales, n'est d'ailleurs pas appropriée lorsque les interactions entre les différentes variables, affectant la réponse du système (la fonction à optimiser), se produisent (Kamoun *et al.*, 2009). Pour cela, il est souhaitable d'appliquer des procédures d'optimisation qui permettent la variation simultanée des différents paramètres affectant la réponse du système telle que la méthode du Simplexe.

III.1. Méthode du simplexe

Par définition, un simplexe est une figure géométrique formée de ($k+1$) points dans un espace de k dimensions, ce qui correspond soit un triangle équilatéral (3 sommets dans un espace à 2 dimensions), soit à un tétraèdre (4 sommets dans un espace à 3 dimensions), soit à un hypertétraèdre (nombre de sommets supérieur à 4, dans un espace à plus de 3 dimensions) (Porte, techniques de l'ingénieur P228). Ainsi, la méthode du simplexe est une méthode itérative à variables multiples, basée sur des propriétés plus géométriques. Par exemple, pour deux variables, une séquence de trois essais forme un simplexe ; d'un point de vue géométrique c'est un triangle. Pour trois variables, toute série de quatre essais est un simplexe et forme un tétraèdre ; etc. En partant d'un sommet elle se déplace successivement sur des sommets voisins qui accroît la valeur de la réponse, jusqu'à l'obtention d'une valeur maximale.

III.1.1. Principe de la méthode du simplexe

Le principe de la méthode du simplexe est d'incrémenter les valeurs des différentes variables selon un plan et de chercher à repérer le sens de l'évolution vers l'optimum sans mettre en péril le procédé lui-même (Porte, techniques de l'ingénieur P228).

Cette évolution est basée sur un simplexe initial composé de (k +1) expériences, k étant le nombre de variables contrôlées. Les expériences qui constituent ce premier simplexe sont volontairement choisies aux limites du domaine expérimental afin de progresser à l'intérieur de celui-ci. Une fois que ces expériences sont effectuées, les réponses en ces points sont comparées pour déterminer le point ayant donné le plus mauvais résultat. La règle principale est de s'éloigner le plus possible de ce point. Pour ce faire, une nouvelle expérience est réalisée en un point situé à l'opposé de ce mauvais point. La même évolution est alors réalisée à partir du nouveau simplexe et les itérations sont poursuivies jusqu'à l'optimum (figure III.1). L'optimisation du procédé se termine lorsque l'objectif est atteint ou quand la différence entre les réponses de tous les points du simplex est inférieure à une certaine valeur imposée par l'expérimentateur (Porte, techniques de l'ingénieur P228).

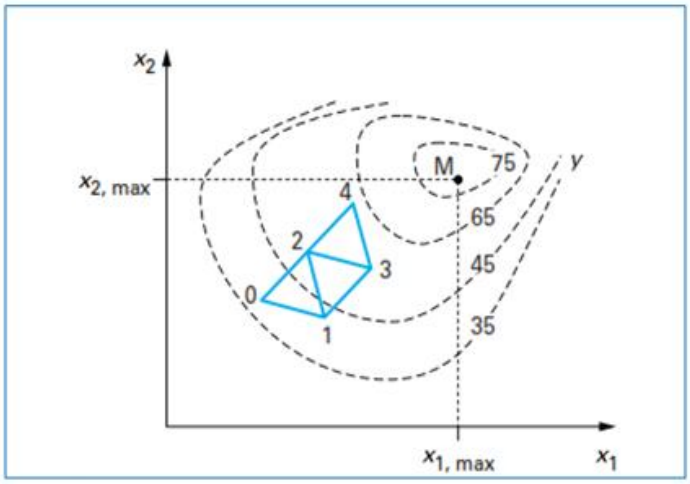


Fig. III.1 : Principe de la méthode Simplexe à deux dimensions (les points 0,1 et 2 représentent les sommets du simplexe initial) (Porte, techniques de l'ingénieur P228).

III.1.2. Construction du simplexe initial

Le démarrage de la méthode du simplexe, consiste à effectuer un premier simplexe qui permet de récolter une première séquence de résultats que l'on trie par ordre croissant. Son choix peut être totalement aléatoire, dicté par l'intuition des agents, ou correspondre à tout ou partie des meilleurs essais réalisés par le laboratoire (Fiat, 2009).

D'après les résultats obtenus dans le deuxième chapitre de cette partie, la meilleure méthode de régénération de la terre décolorante usée est le traitement thermique. Selon Hou *et al.* (2000), le débit du gaz inerte et la quantité de la terre décolorante usée n'ont aucun effet sur l'efficacité de la régénération de la terre décolorante usée. Dans ce cas là, trois paramètres

peuvent influer sur les propriétés physico – chimiques du matériau régénéré et donc sur sa capacité d'adsorption : la température de carbonisation (*T*), la durée de carbonisation (*t*) et la vitesse de montée en température (*v*). Avec ces trois variables, le premier simplexe est constitué de quatre expériences. Dans ce cas, un simplexe en trois dimensions à quatre sommets est alors obtenu, représenté par un tétraèdre (figure régulière). Pour que la notion de cette figure régulière ait un sens, il est nécessaire de travailler avec des variables réduites ou adimensionnelles ($X_{i,j}$ *avec i* varie de 0 à *k* correspondant au point du simplexe et *j* varie de 1 à *k* correspondant à la variable) (Porte, techniques de l'ingénieur P228).

Il existe plusieurs possibilités pour construire le simplexe initial, parmi celles–ci, la méthode proposée par Czech (Czech, 1973). L'expression générale de la matrice du simplexe initial selon cette méthode est représentée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Expression générale de la matrice du simplexe initial selon Czech, exprimée en coordonnées réduites (Porte, techniques de l'ingénieur P228).

Essai i	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$
0	0	0	0
1	P_1	0	0
2	q_1	P_2	0
3	q_1	q_2	P_3

Les valeurs des termes diagonaux, p_n, et non diagonaux, q_n, sont obtenues à partir les relations III.1 et III.2 :

$$p_n = \sqrt{1 - \sum_{j=1}^{n-1} q_j^2} \qquad \textbf{III.1}$$

$$q_n = \frac{P_n}{n+1} \qquad \textbf{III.2}$$

Où n varie de 1 à *k* (k étant le nombre de variables).

Exemple de calcul de q_n et p_n

n = 1 : $p_1 = \sqrt{1} = 1 = X_{11}$ et $q_1 = \frac{P_1}{1+1} = 0{,}5 = X_{21} = X_{31}$

n = 2 : $p_2 = \sqrt{1 - q_1^2} \Rightarrow p_2 = \sqrt{1-(0{,}5)^2} = 0{,}866 = X_{22}$

$$q_2 = \frac{P_2}{2+1} \Rightarrow q_2 = \frac{0{,}866}{3} = 0{,}288 = X_{32}$$

Le calcul des coordonnées réelles ($x_{i,j}$) des points du simplexe se fait grâce à la relation III.3.

$$x_{i,j} = x_{0,j} + (X_{i,j} \times \Delta x_j) \qquad \textbf{III.3}$$

Où $x_{0,j}$ est la coordonnée réelle, pour la variable j, du point au centre du repère (point de base) et Δx_j est le pas de variation choisi pour la variable j.

En se basant sur les différentes manipulations effectuées dans le deuxième chapitre de cette partie, nous fixons la température de carbonisation à 500 °C, le temps de carbonisation à 60 minutes et la vitesse de montée en température à 10 °C min^{-1}. Le tableau III.2 regroupe les paramètres à optimiser ainsi que leur point de base et les pas de variation.

Tableau III.2 : Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser.

Variable	j	$x_{0,j}$	Unité	Δx_j
T	1	500	°C	50
t	2	60	min	10
v	3	10	°C min^{-1}	5

Exemple de calcul des coordonnées réelles des points du simplexe initial

$$x_{12} = x_{02} + (X_{12} \times \Delta x_2) \quad \Rightarrow \quad x_{12} = 60 + (0 \times 10) = 60$$

$$x_{22} = x_{02} + (X_{22} \times \Delta x_2) \quad \Rightarrow \quad x_{22} = 60 + (0{,}866 \times 10) = 69$$

On procède de la même manière pour déterminer les valeurs des autres coordonnées réelles du simplexe initial.

Le tableau III.3 représente les matrices en variables réduites et réelles du simplexe initial selon Czech.

Tableau III.3 : Matrices en variables réduites et réelles du simplexe initial selon Czech

Essai i	Variables réduites			Variables réelles		
	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$
0	0	0	0	500	60	10
1	1	0	0	550	60	10
2	0,5	0,866	0	525	69	10
3	0,5	0,288	0,816	525	63	14

Pour chaque expérience, la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) du matériau régénéré est déterminée et représente la réponse du système. L'adsorbat utilisé est le bleu de méthylène et la procédure d'adsorption se déroule comme décrit dans le chapitre II de cette partie. Les tests d'adsorption pour chaque expérience sont répétés deux fois et la réponse (q_{max}) correspond à la moyenne de ces tests.

III.1.3. Evolution du simplexe

Une fois le simplexe initial construit, les expériences sont réalisées et les essais sont triés en fonction de leurs réponses, tels que :

b est le meilleur essai (*the best*) ;

w est le plus mauvais essai (*the worst*) ;

N est le second plus mauvais essai (*next to the worst*).

Ainsi, après avoir éliminé le plus mauvais point, l'évolution suit une progression avec une nouvelle expérience réalisée en direction opposée au plus mauvais point, noté *R*. Ce point représente la symétrie du point *w* par rapport au centre de gravité des points restants (figure III.2). Les coordonnées de ce point sont obtenues à partir de la relation suivante:

$$X_{R,j} = X_{G,j} + (X_{G,j} - X_{W,j}) \qquad \textbf{III.4}$$

G désignant le centre de gravité :

$$X_{G,j} = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k+1} X_{i,j} \quad \text{avec} \quad i \neq W \qquad \textbf{III.5}$$

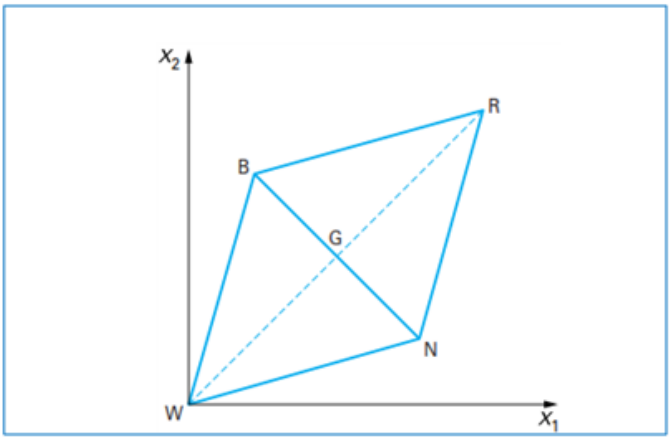


Fig. III.2 : Détermination des coordonnées du symétrique du plus mauvais point (simplexe à deux dimensions) (Porte, techniques de l'ingénieur P228).

Selon la réponse en *R*, trois cas peuvent être distingués (Porte, techniques de l'ingénieur P229):

***1er Cas* :** La réponse en *R* est la meilleure de tous les points *w*, *b* et *N*.

Dans ce cas, la direction trouvée est considérée comme la bonne et le simplexe est dilaté vers le point *E* (*Extension*) pour lequel une expérience est faite (figure III.3). Les coordonnées du point *E* sont données par la relation suivante :

$$X_{E,j} = X_{G,j} + \alpha(X_{G,j} - X_{W,j}) \qquad \textbf{III.6}$$

Avec α est généralement égal à 2. Les réponses en *E* et *R* sont comparées et le meilleur point est retenu pour construire le nouveau simplexe avec les points *b* et *N*.

***2^éme^ Cas* :** La réponse en *R* est comprise entre celle des points *b* et *N*.

Dans ce cas, la direction $w - R$ est la bonne et la progression est poursuivie sans modification par rapport à la méthode initiale.

***3^éme^ Cas* :** La réponse en *R* est inférieure à la réponse en *N*.

Dans ce cas, avant d'affirmer que la direction est mauvaise, il faut s'assurer que l'optimum n'est pas dépassé sur la bonne direction. Deux possibilités peuvent se présenter (figure III.3):

- soit $Y_R > Y_W$: une contraction du côté de *R* est alors effectuée et une expérience réalisée en ce point, C_R;
- soit $Y_R < Y_W$: une contraction est effectuée alors du côté de *w* et une expérience réalisée en ce point, C_w.

La détermination des coordonnées de C_R et de C_W est obtenue à partir de la relation :

$$X_{C_{R,j}} \text{ ou } X_{C_{W,j}} = X_{G,j} + \alpha(X_{G,j} - X_{W,j}) \qquad \textbf{III.7}$$

Généralement, α est égal à (+0,5) pour le point C_R et (- 0,5) pour le point C_W.

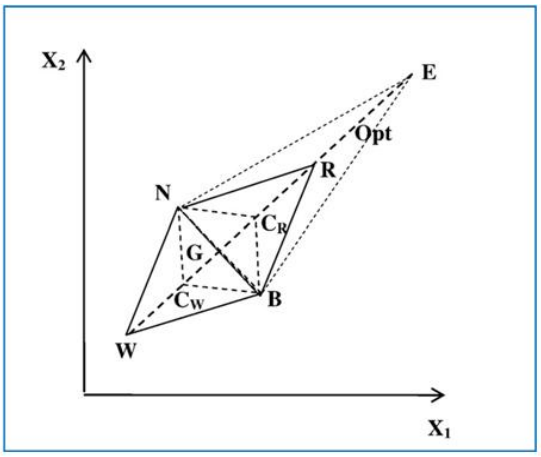


Fig. III.3: Différents modes d'évolution du simplexe (Kamoun *et al.*, 2009)

Les évolutions des simplexes sont calculées à partir des coordonnées réduites reportées dans le tableau III.4 ainsi que les coordonnées réelles et les réponses obtenues.

Tableau III.4 : Optimisation de la capacité d'adsorption du matériau régénéré par la méthode du simplexe.

Essai N°	Coordonnées réduites			Coordonnées réelles			q_{max} (mg g^{-1})	Simplexe N°				
	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,1}$	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$		1	2	3	4	5
0	0	0	0	500	60	10	106	4(*w*)				
1	1	0	0	550	60	10	118	1(*b*)	2	3(*N*)	4(*w*)	
2	0,5	0,866	0	525	69	10	113	2	3(*N*)	4(*w*)		
3	0,5	0,288	0,816	525	63	14	111	3(*N*)	4(*w*)			
4 (R/0)	1,333	0,769	0,544	567	68	13	121		1(*b*)			
5 (E/0)	2	1,154	0,816	600	72	14	133			1(*b*)	1(*b*)	1(*b*)
6 (R/3)	1,833	1,059	- 0,272	592	71	9	129			2	2	2
7 (R/2)	2,722	0,609	0,363	636	66	12	123				3(*N*)	4(*w*)
8 (R/1)	3,369	1,881	0,605	669	79	13	116					
9(C_w/1)	1,592	0,470	0,151	580	65	11	126					3(*N*)

Pour chaque simplexe, le meilleur point est noté 1(*b*) et le plus mauvais point 4(*w*). Durant 3 (*k*+1) simplexes successifs (3, 4 et 5) l'expérience 5 est le meilleur point, elle est donc répétée pour confirmation. A l'issue de ce simplexe, l'optimum déterminé est donc le point 5 de valeurs expérimentales T = 600 °C, t = 72 min et v = 14 °C min^{-1}. La valeur maximale de la température est en accord avec le résultat trouvé par Hou *et al*. (2000).

III.2. Comparaison entre les capacités d'adsorption du matériau optimisé et un charbon actif commercial

Une fois que les conditions de régénération optimales sont déterminées, une étude comparative entre les capacités d'adsorption du matériau régénéré aux conditions optimales et un charbon actif commercial a été effectuée. Ces expériences ont été réalisées du fait que le matériau régénéré est un mélange d'argile et de charbon actif résultant de la carbonisation de la matière organique contenue dans la TDU. Pour cela, il est intéressant de comparer ses capacités d'adsorption avec l'argile seule (TDV) et le charbon actif seul (CA). Le charbon actif (CA) choisi pour cet effet est un charbon actif granulaire nommé *L27*, du fait de sa grande capacité d'adsorption vis-à-vis des micropolluants organiques (De Oliveira *et al.*, 2010). Avant toute utilisation, ce charbon actif doit être lavé avec de l'eau distillée afin

d'éliminer son acidité résiduelle résultante de son procédé d'activation. Pour cela, une masse de 4,0 grammes de CA est introduite dans 1L d'eau distillée pendant 3 heures sous agitation. La suspension est ensuite filtrée et le pH du filtrat est mesuré. Cette procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'un pH constant proche d'un pH 7. Après le lavage, le CA est séché à l'étuve pendant 24 heures avant d'être utilisé. Les propriétés chimiques et texturales de ce CA sont présentées dans les Tableaux III.5 et III. 6, respectivement:

***Tableau III.5* :** Fonctions chimiques de surface du charbon actif étudié et son pH_{pcz} (De Oliveira *et al.*, 2010).

Carboxyliques (méq g^{-1})	Phénoliques (méq g^{-1})	Lactoniques (méq g^{-1})	Total acide (méq g^{-1})	Total basique (méq g^{-1})	pH_{pzc}
0,81	0,30	0,46	1,57	0,18	3,1

***Tableau III.6* :** Propriétés poreuses du charbon actif *L27* (De Oliveira *et al.*, 2010).

S_{BET} (m^2 g^{-1})	S_{ext} (m^2 g^{-1})	S_{mic} (m^2 g^{-1})	V_{mic} (m^3 g^{-1})	L_0 (Å)
1575	444	616	0,57	18,5

Les tableaux III.5 et III.6 montrent que le charbon actif a une surface plutôt acide et qu'il a un volume microporeux important avec une surface externe développée montrant la présence de mésopores. Ce matériau possède également une largeur moyenne de micropores de 18,5 Å ce qui permet d'adsorber des molécules assez larges.

Pour l'étude comparative, de tests de cinétique d'adsorption ont été mis en œuvre en considérant le bleu de méthylène (BM) comme adsorbat et les trois adsorbants (le CA, la TDV et le matériau régénéré aux conditions optimales $TDUR_{opt}$). Les résultats ont été obtenus après l'exécution d'une série d'étapes successives.

Dans un premier temps, pour chaque matériau testé, les solutions de bleu de méthylène ont été préparées et laissées sous agitation en maintenant les conditions du milieu constantes, comme la température (ambiante), la masse d'adsorbant (50 mg), le volume des solutions du colorant (50 mL), la concentration initiale du colorant (250 mg L^{-1}), ainsi que la vitesse d'agitation (300 tr min^{-1}). Les temps de contact entre la solution du colorant et les adsorbants ont varié entre 5 et 360 min. Ensuite, pour bien séparer la phase liquide colorée de la phase solide, une centrifugeuse du type *Centrifuge 5804R Eppendorf* a été utilisée. La séparation

s'effectue à la température ambiante, à une vitesse de 6000 rpm et pendant un temps de centrifugation de 5 min. La concentration résiduelle C_t (mg L^{-1}) dans le surnageant est analysée par un spectrophotomètre UV-visible (UV-Vis *Uvikon XS Bio-tek instruments*) réglé à la longueur d'onde maximale (665 nm). La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant *t*, q_t (mg g^{-1}), est exprimée par:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m}.V \qquad \textbf{III.8}$$

Où C_i et C_t (mg L^{-1}) sont la concentration initiale du colorant et sa concentration dans le surnageant à l'instant *t*, respectivement. *V* (L) est le volume de la solution aqueuse contenant le colorant et *m* (g) la masse de l'adsorbant utilisé.

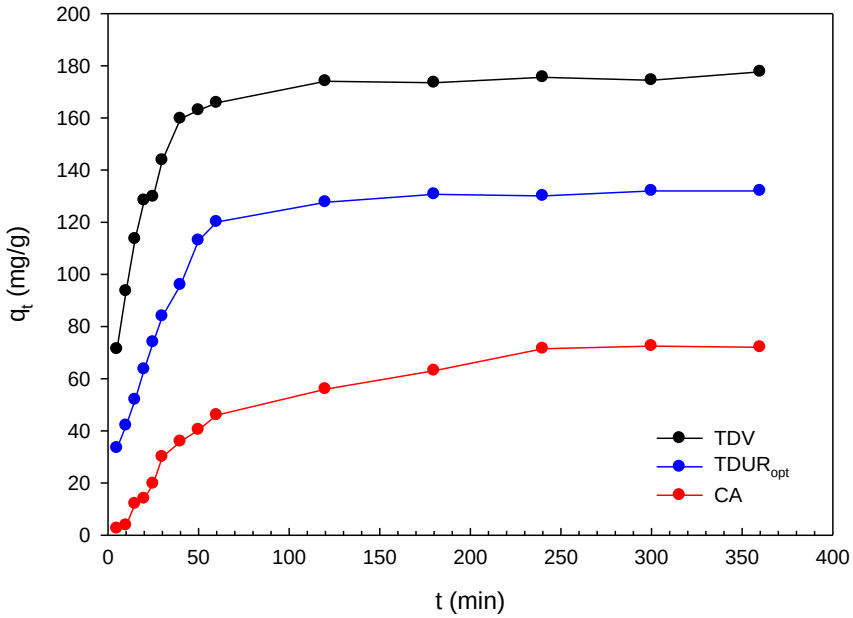


Fig. III.4: Cinétique d'adsorption de 250 mg L^{-1} d'une solution de BM avec le CA, la TDV et la TDUR$_{opt}$ à température ambiante.

À partir de la figure III.4, qui montre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée dans un temps *t* (q_t) en fonction du temps, il est possible de comparer les cinétiques d'adsorption des trois systèmes. Pour les trois couples, l'équilibre d'adsorption a été bien établi. Pour le CA, le plateau d'équilibre commence à être défini à partir de 240 min, tandis que pour la TDV et la TDUR$_{opt}$ il est atteint au moins d'une heure. Ces résultats montrent la supériorité de la TDV comme adsorbant – malgré sa microporosité rudimentaire – par rapport au charbon.

Pour expliquer cette efficacité de la TDV, il est possible de suggérer que l'adsorption s'effectue principalement par des interactions électrostatiques sur sa surface externe (et non nécessairement dans la surface interne des pores). Concernant la $TDUR_{opt}$, sa capacité d'adsorption est moindre par rapport à la TDV. Ceci peut être attribué à la régénération non complète des sites d'adsorption. Mais elle donne des résultats meilleurs que le charbon actif malgré sa grande surface BET. Cela signifie que les interactions électrostatiques sont responsables du processus d'adsorption qui s'effectue principalement par échange ionique.

III.3. Conclusion

Les paramètres de régénération de la TDU par traitement thermique sont optimisés par la méthode du Simplexe. Les conditions optimales trouvées sont 600 °C pour la température, 72 min pour le temps et 14 °C min^{-1} pour la vitesse de montée en température. Le matériau régénéré aux conditions optimales est testé dans l'élimination d'un colorant basique (bleu de méthylène) et est comparé systématiquement au matériau vierge et à un charbon actif commercial (L27). Les résultats obtenus montrent que ce matériau est moins efficace qu'une terre décolorante vierge (177 mg g^{-1} pour la TDV contre 131 mg g^{-1} pour le matériau optimisé) mais plus efficace qu'un charbon actif commercial malgré sa grande surface spécifique BET (1575 m^2 g^{-1}). Cela signifie que les sites d'adsorption ne sont pas complètement régénérés et que les interactions électrostatiques sont responsables du processus d'adsorption qui s'effectue par échange ionique.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

C

CZECH F. P., Journal - Association of Official Analytical Chemists 56 (1973) 1489 – 1495.

D

DE OLIVEIRA T. F., CHEDEVILLE O., CAGNON B., FAUDUET H., « Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: influence of pH», Desalination 269 (2010) 271 – 275.

F

FIAT O., « Utilisation et développement de la méthode du Simplexe. Nouvelles procédures d'optimisation de la démarche expérimentale », Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2007).

H

HOU S. C., LIN C. I, HSU J. S., « Effect of processing conditions on regeneration of bleaching earth », Journal of Chemical Engineering of Japan 33 (2) (2000) 239 – 244.

P

PORTE C., « Méthodes directes d'optimisation. Méthodes à une variable et Simplex », Techniques de l'Ingénieur P228.

PORTE C., « Méthodes directes d'optimisation. Méthodes dérivées de la méthode Simplex », Techniques de l'Ingénieur P229.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était la recherche d'une méthode alternative à la mise en décharge des terres décolorantes usées (TDU) provenant de la raffinerie d'huile alimentaire et qui causent énormément de problèmes écologiques et environnementaux. Ces déchets solides sont des argiles ou un mélange de minéraux argileux chargé d'impuretés, de colorants et d'une quantité très importante d'huile entraînée lors des différentes étapes du raffinage. Pour pouvoir correctement régénérer ces déchets, il est indispensable d'avoir des connaissances préalables sur la structure et la composition du matériau brut, d'où l'importance de la partie synthèse bibliographique consacrée dans un premier temps à des généralités sur les argiles et les minéraux argileux. Cette étude bibliographique a montré que les argiles sont des matériaux complexes dont il existe de nombreuses familles classées en fonction de la nature et de la composition de leurs feuillets. La grande difficulté rencontrée avec ces matériaux est leur identification car dans la plupart du temps ce sont des argiles interstratifiées ou un mélange de plusieurs familles. L'étude bibliographique a également montré qu'il existe plusieurs méthodes de régénération et que le rendement de ces techniques dépend de la nature du matériau à traiter, de la nature et de la quantité de l'huile retenue par ces déchets, ainsi que des conditions opératoires. Dans le cadre de cette étude, deux types de terres décolorantes de nature différente ont été étudiés : une terre décolorante activée locale (Algérienne) de type bentonitique et une terre décolorante naturelle importée d'Espagne qui est une argile interstratifiée. Le premier type est un matériau très connu et largement étudié dans sa caractérisation, sa composition et sa régénération après usage, contrairement au deuxième type dont il a fallu déterminer la composition et la structure et qui est peu étudié notamment au niveau de sa régénération.

La nouvelle méthode adoptée pour régénérer le déchet de la terre décolorante locale (de type bentonitique) consiste à imprégner ce déchet avec 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. Afin d'élucider les changements dans la texture, dans la composition et dans la morphologie du matériau régénéré induits par le traitement de régénération, plusieurs méthodes de caractérisation ont été appliquées. Les résultats obtenus montrent que le traitement thermique a provoqué seulement la disparition des composés organiques de la terre décolorante usée sans affecter la structure principale de la bentonite.

L'analyse de la texture poreuse, réalisée par adsorption d'azote à 77K, révèle un accroissement de la surface spécifique BET de la terre décolorante usée régénérée (TDUR) comparativement à la terre décolorante vierge (TDV) (115 m^2 g^{-1} pour la TDV et 153 m^2 g^{-1} pour le matériau régénéré) et une création d'une microporosité dans le matériau régénéré. Cette information est confirmée par des observations réalisées au microscope électronique à balayage qui mettent en évidence le développement de la structure poreuse du matériau régénéré comparé au matériau vierge.

Afin de mettre en évidence l'efficacité de la méthode de régénération effectuée sur le déchet de la terre décolorante locale, les capacités d'adsorption du matériau régénéré sont testées dans l'élimination d'un colorant textile basique, rouge basique 46 (rouge Asucryl). L'étude de l'adsorption en phase liquide nécessite l'étude de plusieurs paramètres expérimentaux car de nombreuses interactions sont susceptibles de se produire en fonction du système étudié, matériau adsorbant (propriétés texturales et de chimie de surface), molécule d'adsorbat (propriétés physico-chimiques, groupements fonctionnels…) et des conditions opératoires. Dans le cadre de cette étude, plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés sur la TDV et la TDUR. Les résultats obtenus montrent que l'équilibre d'adsorption est atteint en moins de 30 minutes. La quantité de colorant adsorbée sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en soluté en raison de la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. Le pH de la solution n'a pas d'effet sur le processus d'adsorption de la molécule organique sur la TDV mais il a un effet significatif dans le cas de la TDUR pour des valeurs du pH inférieures à 4. Les faibles valeurs observées dans cet intervalle sont probablement dues à la compétition entre les cations de colorant et les protons de la solution pour occuper les sites d'adsorption. Une légère augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la température du milieu environnant a été observée dans le cas de la TDUR. Cela signifie que le processus d'adsorption du colorant textile par la TDUR est endothermique. Cette information est confirmée par l'étude thermodynamique qui donne une valeur positive de l'enthalpie. La vitesse d'agitation n'a aucun effet sur l'adsorption du colorant à partir de 200 tr min^{-1} cela est due à une dispersion complète des particules de l'adsorbant et des molécules du colorant (homogénéisation optimale).

Différents modèles cinétiques d'adsorption ont été testés afin de déterminer les constantes de vitesse d'adsorption et les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction des

conditions opératoires afin également de déterminer les mécanismes d'adsorption. L'application de ces modèles a montré que le processus d'adsorption de cette molécule organique par les deux adsorbants argileux suit une cinétique de deuxième ordre. En outre, il a été montré que les constantes de vitesse diminuent lorsque les concentrations du colorant augmentent. Cet effet peut être expliqué par un phénomène de compétition qui a lieu à la surface superficielle des matériaux argileux. Le phénomène d'adsorption régissant ce processus est décrit par le modèle de Langmuir (basé sur l'hypothèse d'une monocouche en surface sur laquelle tous les sites de surface ont la même énergie). Le calcul de la capacité d'adsorption maximale à partir de ce type d'isotherme montre que le matériau régénéré a retrouvé ses capacités d'adsorptions comparativement à celles du matériau vierge.

Contrairement au déchet de la terre décolorante locale, le déchet de la terre décolorante importée est moins sensible à l'activation chimique avec NH_4Cl. La première longue étape réalisée a été d'identifier précisément la structure de cette terre décolorante importée avec différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB, MET, IRTF…) afin de comprendre les mécanismes de régénération et d'adsorption par la suite. Les résultats de la caractérisation obtenus montent que ce matériau est une argile interstratifiée de type Kérolite – Stévensite avec la présence d'une argile fibrée de type Sépiolite. Ces minéraux argileux sont trioctaédriques, cette propriété structurale a été constatée à partir de la valeur de la raie 060 (~1,53 Å) déterminée par la méthode de diffraction des rayons X, ce qui signifie que le magnésium est l'élément le plus dominant au niveau des octaèdres.

Plusieurs méthodes de régénération ont été testées sur le déchet de la terre décolorante importée (le traitement thermique, l'activation chimique par NH_4Cl ou HNO_3, le lavage avec un tensioactif et avec un liquide vaisselle commercial), mais il s'est avéré que le traitement thermique est la méthode de régénération la plus adéquate pour ce type de déchet. Ce résultat a été estimé à partir de la valeur de la capacité d'adsorption maximale des matériaux régénérés vis-à-vis d'un colorant basique (bleu de méthylène (BM)).Les résultats d'adsorption obtenus montrent que le meilleur adsorbant était le matériau traité thermiquement et qui possède une capacité d'adsorption maximale de 106 mg g^{-1}. Les conditions de régénération ont été tirées à partir de la courbe de l'analyse thermogravimétrique qui a mis en évidence la température du départ total des huiles résiduelles et des matières organiques au sein de la structure argileuse qui est au voisinage de 500 °C. Afin d'obtenir un matériau à grand pouvoir d'adsorption, les paramètres de régénération, la température de carbonisation, la durée de

carbonisation, la vitesse de montée en température et le débit du gaz inerte ont été optimisés par la méthode du Simplexe. Le matériau optimisé est testé dans l'élimination d'un colorant basique (bleu de méthylène) et est comparé systématiquement au matériau vierge et à un charbon actif commercial (L27) très utilisé dans l'élimination de molécules organiques dans l'eau. Les résultats montrent que ce matériau est moins efficace qu'une terre décolorante vierge (182 mg g^{-1} pour la TDV contre 133 mg g^{-1} pour le matériau optimisé) mais plus efficace qu'un charbon actif commercial malgré sa grande surface spécifique BET (1575 m^2 g^{-1}). Cela signifie que les interactions électrostatiques sont responsables du processus d'adsorption qui s'effectue par échange ionique.

Perspectives

Cette étude a mis en évidence la possibilité de régénérer les déchets de terres décolorantes et de les appliquer comme adsorbants bon marché dans l'élimination des colorants basiques. Cependant, certaines améliorations ou études complémentaires doivent être réalisées.

D'une part, les travaux réalisés concernent uniquement la régénération de la terre décolorante usée juste une seule fois suivie de son application comme adsorbant. Il serait ainsi intéressant d'étudier le nombre de cycle de régénération – application que ce déchet est susceptible de pouvoir subir. Il serait également intéressant de faire des mélanges charbons actifs - matériaux régénérés ou des mélanges de terre décolorante vierge avec le matériau régénéré afin de voir leur efficacité dans le processus d'adsorption.

D'autre part, les expériences d'adsorption ont été réalisées sur des molécules de colorants basiques en système batch. Il serait possible maintenant d'envisager d'autres applications avec d'autres composés tels que les métaux lourds et les composés pharmaceutiques. Il serait également intéressant de tester les matériaux régénérés dans la décoloration des huiles brutes en batch et de développer un procédé en continu et à petite échelle voire à l'échelle semi-industrielle.

PUBLICATIONS

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Ceramics International 37 (2011) 1953–1957
CERAMICS INTERNATIONAL
www.elsevier.com/locate/ceramint

Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery

Chafika Meziti [a,1,*], Abdelhamid Boukerroui [b]

[a] Faculty of Technology, Laboratory of Materials Technology and Process Engineering, Process Engineering Department, University of Bejaia, DZ-06000 Bejaia, Algeria

[b] Faculty of Exact Sciences, Laboratory of Materials Technology and Process Engineering, Chemistry Department, University of Bejaia, DZ-06000 Bejaia, Algeria

Received 17 December 2010; received in revised form 18 January 2011; accepted 17 February 2011
Available online 31 March 2011

Abstract

This work presents a valorization of a solid waste originating from an edible oil refinery called spent bleaching earth (SBE). The SBE material is first impregnated with an ammonium chloride solution (3 M), then treated directly in furnace at 400 °C during an hour followed by a washing in the cold by HCl 1 M. To elucidate the changes in its crystalline structure, induced by the regeneration method, the obtained material (RSBE) is characterized by several physicochemical methods (X-ray diffraction, FTIR, thermal analysis, BET and SEM). The characterization results show that the heat treatment in furnace and the chemical treatment (decomposition of NH_4Cl) don't affect the structure of montmorillonite of regenerated material (RSBE). The study of porous texture by the nitrogen adsorption technique at −196 °C shows that the specific surface area S_{BET} and the pore volume increased in the RSBE material compared to those of virgin bleaching earth VBE (unused) and their values are respectively of 145.68 against 115.5 $m^2\ g^{-1}$ and of 0.287 against 0.234 $cm^3\ g^{-1}$. Calculations by the adsorption equations using BJH method, applied to both materials, show that the treatment generate an increase in the micropores in the RSBE material. We belonged the values of the micropores area of $S_{mic} = 41.98\ cm^2\ g^{-1}$ and of $V_{mic} = 0.074\ cm^3\ g^{-1}$ for the volume.
© 2011 Published by Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.

Keywords: Regeneration; B. Porosity; D. Clay; D. SiO_2

1. Introduction

The refining process of crude edible oil includes four operations: degumming, neutralization, bleaching and deodorization. The Bleaching operation is carried out by means of a clay (bentonite) activated at hot by sulfuric acid, called bleaching earth and noted VBE [1]. This material eliminates the undesirable elements such as the dyes (the chlorophyll-α and the β-carotene) and other residues (soap residues, traces of heavy metal...), contained in crude oil [2]. After use in the oil bleaching, the material loses its adsorption properties acquired during acid activation, and becomes a waste, called spent bleaching earth (SBE). These solids wastes are thrown in the nature, without undergoing any treatment. The SBE containing up to 20% (w/w) of oil becomes a pollutant; in addition to the release of unpleasant odors, the elements composing the residual oil represent a danger for the environment [3]. Region of Bejaia has two edible oil refineries (COGB-Labelle and Cevital) which generate great quantities of bleaching earth waste which are in rubbish dump without any treatment that would prevent contamination of the environment, which, with time going on, pose an acute problem of management and storage of this solid waste and the harmful effects that they produce.

The regeneration of this waste has aroused a great interest among many researchers who have devoted to it several of their works. It is generally done by heat and chemical treatments [4–6], with solvents extraction [7] or the combination of these various methods [8].

This article, which is a synthesis of the methods previously described, brings back the study of a method of regeneration of the spent bleaching earth impregnated in a solution of ammonium chloride (3 M), followed by a heat treatment in the furnace at 400 °C during an hour and a washing in the cold

* Corresponding author at: Faculté de Technologie, Département de Génie des procédés, Université Abderrahmane Mira, Rue Targa Ouzemour, Béjaia 06000, Algérie. Tel.: +213 668 31 03 53; fax: +213 34 21 57 04.
E-mail addresses: chafikah@yahoo.fr, hamid_602001@yahoo.fr (C. Meziti).
[1] Postal address: Faculté des Sciences Exactes, Département de chimie, Université Abderrahmane Mira, Rue Targa Ouzemour, Béjaia 06000, Algérie.

0272-8842/$36.00 © 2011 Published by Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.
doi:10.1016/j.ceramint.2011.02.016

in a hydrochloric acid solution 1 M. The ammonium chloride having weak acid properties breaks down under the heat action and the release of ammonia gas would involve a displacement of the decomposition balance with hydrochloric acid formation in rather weak concentration. The dissociation, which is catalyzed by the presence of water, is total around 350 °C [9]. The formed protons will release the adsorption sites by increasing the degree of division of clay. The produced acid will attack the alumina of the octahedral layer, thus, creating a porosity responsible for the improvement of the specific surface area of clay and the adsorptions phenomena [10,11]. The chlorides do not bring any change to specific surface area and do not attack the framework [12].

The main aim of this study is a contribution for a reduction of the pollution risk generated by these industrial wastes, which, while accumulating become a threat for our region. However, the characterization of regenerated material (RSBE) by physicochemical methods will make it possible to check the validity of the regeneration method of SBE material, used in this study.

2. Experimental

2.1. Materials

The spent bleaching earth (SBE) used in this study was provided by the unit of edible oil refining, unit of COGB-Label of Bejaia (Algeria). The virgin bleaching earth (VBE) is a bentonite originating from Maghnia activated with sulfuric acid (see Table 1). It is produced and commercialized by the society Bental (Algeria). All reagents used were of analytical grade.

2.2. Spent bleaching earth treatment

A suspension of spent bleaching earth in NH_4Cl solution 3 M is stirred during one night then centrifuged. The recovered solid is dried at 60 °C without washing, then crushed and sieved at 0.04 mm. The impregnated SBE is placed directly in porcelain crucibles then subjected to a heat treatment during 60 min in a furnace (Nabertherm D-2804) regulated at 400 °C, followed by a washing with a normal hydrochloric acid solution (5% (w/w)) at room temperature for 1 h. The obtained material is washed repeatedly with distilled water until negative test with $AgNO_3$, then crushed and sieved at 0.04 mm. The optimization of the physico-chemical parameters (temperature and duration of heating, concentration and solid/solution ratio) has been carried out in previous works [4,11].

2.3. Characterization of materials

The DRX spectra of the VBE and the RSBE have been obtained with monochromatic CuKα radiation using an X Pert Pro Panalytical diffractometer.

The FTIR spectra of different samples (lozenge of KBr 1%) were carried out with SHIMADZU FTRI 8400 spectrometer, in the range 4000–400 cm^{-1}.

SEM Observation of the VBE and the RSBE have been carried out with Quanta 200 scanning electron microscope. The porous texture of the RSBE and VBE is characterized by nitrogen gas adsorption at −196 °C, by using Quantachrome NovaWin2 apparatus. Prior to the determination of isotherm analysis, the sample has been degassed at about 160 °C for 12 h to remove moisture and other volatiles from the sample. BET equation is used in the range of the relative pressures between 0.039 and 0.200. The results of the follow-up of the relative pressure against the nitrogen volume adsorbed have allowed the calculation of the various parameters of texture (by using the equations of BET and BJH, respectively).

3. Results and discussion

The X-ray powder diffraction patterns (see Fig. 1) of VBE, SBE and RSBE show the same diffraction peaks, a characteristic of montmorillonite (M), and the presence of quartz impurities (Q). This confirms the results of the former studies as for the structure of material and proves also that the physicochemical treatment undergone by material doesn't affect its principal structure of montmorillonitic clay, peaks at 8.50°, 19.94°, 34.60° and 61.47°.

The FTIR spectra (see Fig. 2) confirms the presence of the structure of montmorillonite in the materials in particular the band near 3460–3650 cm^{-1} attributable to the stretching vibrations of the interlayer water molecule. The band at 1650 cm^{-1} corresponds to the hydroxyls vibration, 1050 cm^{-1} (Si–O stretching), 792 cm^{-1} (Si–O vibration of quartz impurities), and below 520 cm^{-1} (Si–O–Al bending). The VBE, RSBE and SBE spectra are similar, but the last exhibits the characteristic residual oil bands (spectrum b):

- A large Shoulder at 3250 cm^{-1}, attributable to the stretching vibrations of OH of carboxylic acids (free fatty acids).
- 2850 and 2920 cm^{-1}, stretching vibration of C–H of saturated carbonaceous chains of oil and the free fatty acids.

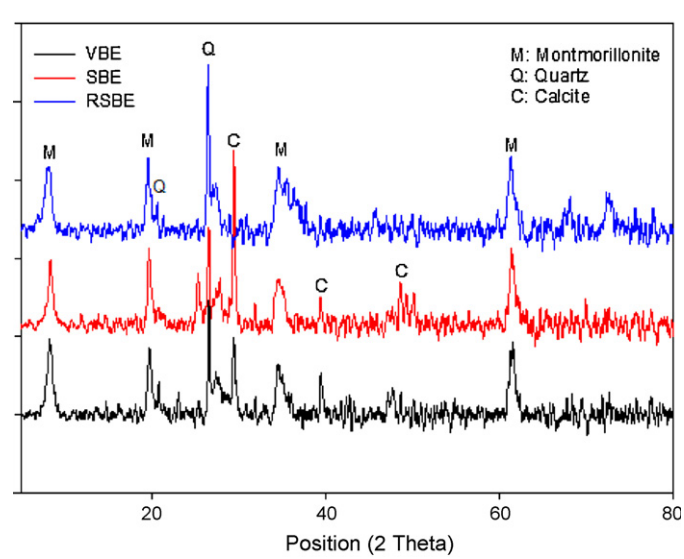


Fig. 1. X-ray diffraction powder of VBE, SBE and RSBE.

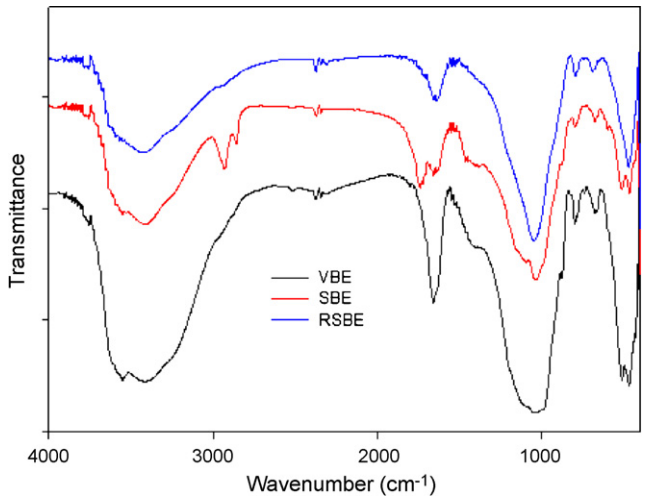


Fig. 2. FTIR spectra of VBE (a), SBE (b) and RSBE (c).

- 1730 cm^{-1}, strong stretching vibration of ester carbonyl of residual oil.
- 1470 cm^{-1}, deformation vibration of C–H of oil and/or deformation vibration of OH of the free fatty acids.

These bands disappear after the heat treatment. What implies that the organic residues adsorbed in the pores are completely eliminated by the physicochemical treatment from regeneration [5].

As for the spectra (a) and (c) they are practically identical what indicates that the heat treatment followed by washing does not seem to modify the structure of montmorillonite of bleaching earth. However, the spectrum (c) presents a broader band IR in the interval ranging between 1250 and 1100 cm^{-1}, a band characteristic of amorphous silica produced by the physicochemical treatment, and which could provide adsorption active sites. The particles of amorphous silica induce the presence of micropores in the RSBE material [13].

The curves of nitrogen adsorption isotherms of VBE and RSBE are presented on Fig. 3. The shape of these isotherms are similar and connected to type IV according to the Brunauer, Demming, Demming and Teller (BDDT) classification with the hysteresis corresponding to type H_3 of the International Union of Pure and Applied Chemistry classification (IUPAC) [14]. It is well known that the type IV isotherms are characteristic of mesoporous materials. The shape of hysteresis characterizes the shape of the pores and the H_3 type indicates that the two materials have slit-shaped pores [14,15]. What can appear at materials composed of plate-like particles or of a layer structure that is typical of clay structures. Also such type of hysteresis is the sign of a particle agglomeration forming the slits with sizes or forms non-uniform [16].

The rise in specific surface area S_{BET} indicates that porous texture has changed. Generally, this rise results from the action of acid which causes the dissolution of the impurities and the replacement of the exchangeable cations by protons. This, associated with heat, results the departure of Al^{3+}, Mg^{2+} and Fe^{3+} elements of the octahedral or tetrahedral sites. Empty spaces which are occupied by these metals gives rise to micropores. This behavior has already been observed in the literature in the case of activation with the sulphuric acid at high temperature [16–20].

The analysis of these results (see Table 2) shows the probable absence of the micropores in VBE material and their strong presence in RSBE material. Indeed, the activation by NH_4Cl has produced amorphous silica causing the increase in the micropores in RSBE material [18–20]. Obtaining a negative value of C in the case of the RSBE indicates a certain degree of microporous character of the sample [21,22].

The microporous volume of the regenerated bleaching earth (RSBE) is determined by starting from the Dubinin-Radushkevich equation, by carrying in diagram the value of log V_{ads} as a function of $(\log (P_0/P))^2$.

From Fig. 4, we notice that the experimental points related to RSBE material, for the low pressures, are placed on a line whose ordinate at origin defines the value of the nitrogen volume adsorbed in the micropores (V_{mic}) and thus the volume developed by the micropores of the solid.

The value of C in the P/P_0 field ranging between 0.05 and 0.35 is negative. What implies that the calculation of V_M

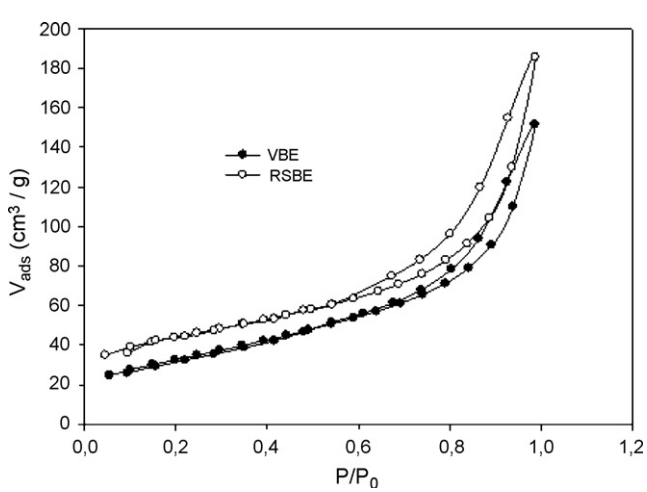


Fig. 3. Isotherms for the adsorption and desorption of nitrogen at 77K on the VBE and RSBE samples.

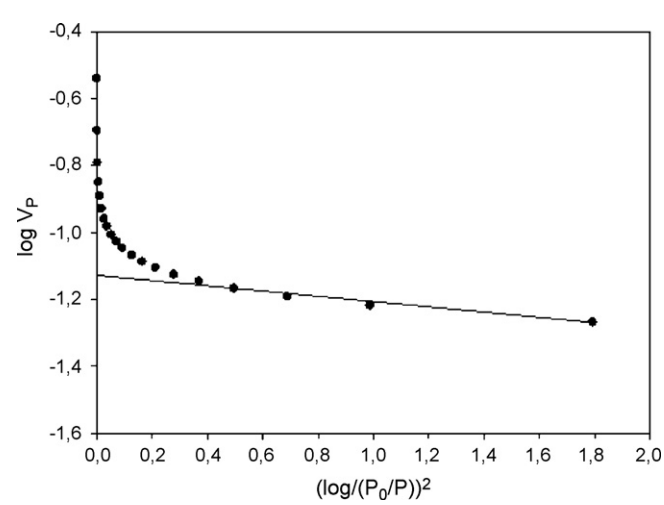


Fig. 4. Dubinin-Radushkevich transformation of the RSBE.

Table 1
Main components of virgin bleaching earth (VBE) (Bental source).

Components	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
% mass	61.96	9.81	3.51	1.59	2.92	0.05	0.01

Table 2
The textural characteristics of VBE and regenerated material.

Sample	C_{BET}	V_m (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{ultra} (cm^3/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)
VBE	125.67	26.525	115.543	0.234	–	–	–	115.9
RSBE	−150.5	33.445	145.686	0.287	0.074	0.019	41.98	111.14

C_{BET}: BET constant, V_m: monolayer volume, S_{BET}: specific surface area calculated by BET method, V_P: total porous volume, V_{mic}: micropores volume, V_{ultra}: ultramicropores volume, S_{mic}: micropores area, S_{ext}: external surface area.

starting from this value C is incorrect. Moreover, obtaining a negative value of C in the case of the RSBE indicates some degree of microporous character of the sample [21,22]. Indeed, adsorption in the micropores is not governed by the BET equation. To solve these inconsistencies, the literature [22] suggests restricting the field of the relative pressures. However, the value of the BET specific surface area obtained in this case by application of the BET equation is called equivalent BET specific surface area, to mean that this value was calculated by admitting that a monomolecular layer is formed in the micropores in the same way that on the plane surface [22] (Fig. 5).

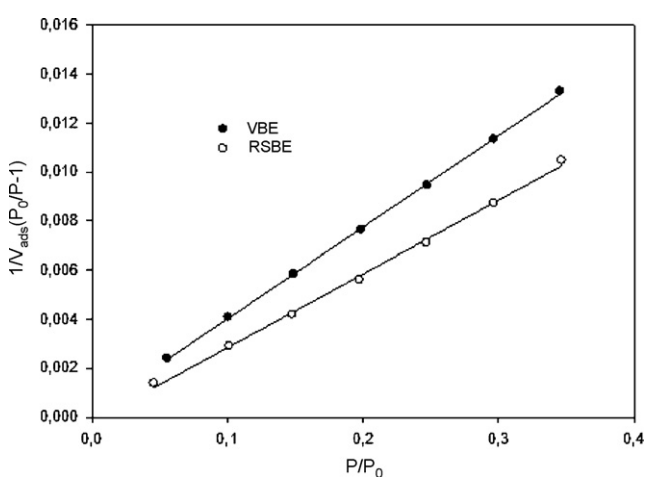


Fig. 5. BET transformation of the RSBE and VBE.

To raise this ambiguity (positive value of C), we must apply the BET law to the restricted field of the relative pressures $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.25$. The obtained results in this field are 947.67 and 153.22 m^2/g for C and S_{BET}, respectively.

The porous distribution has carried out by the BJH method. The pore volume and surface distribution curves corresponding to the two adsorbents VBE and RSBE, by using the adsorption isotherm, are plotted on Figs. 6 and 7, respectively.

The pores distribution curve translates a heterogeneous distribution of the slits with a major peak at 18 Å for VBE and 16.8 Å for RSBE and a majority of pores whose size is lower or equal to 100 Å. These two sizes of rays represent the family of mesopores ([14,15].

The SEM observations (see Fig. 8a and b) show that the porous structure of the RSBE is well developed compared to that of VBE. The fitting of the micrograms explains the mesopores volume and the important external surface of both materials.

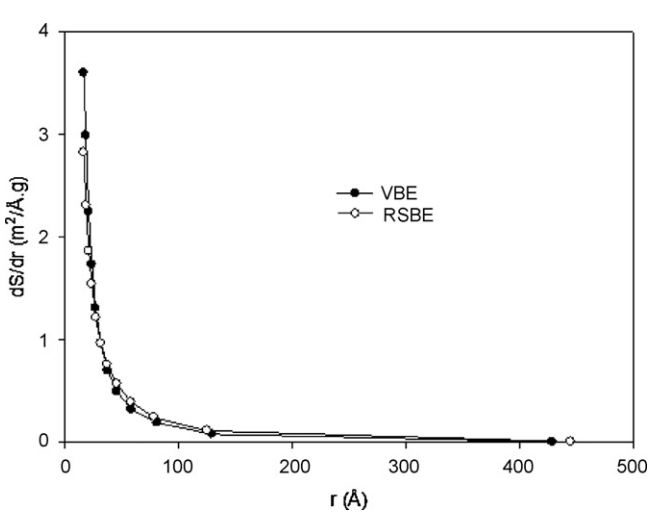


Fig. 6. Pore surface area repartition of samples in adsorption (BJH method).

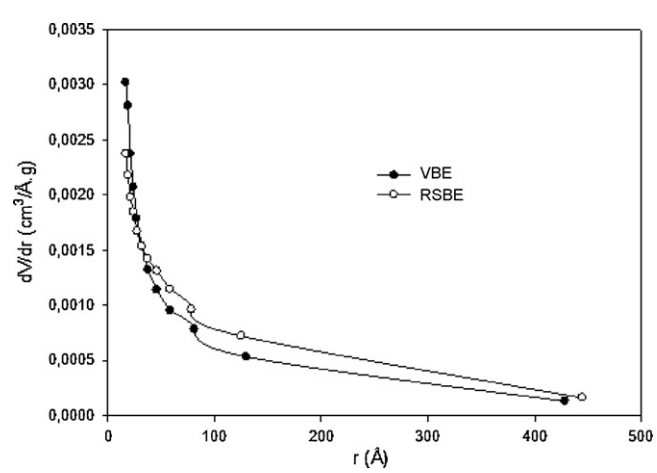


Fig. 7. Pore volume repartition of samples in adsorption (BJH method).

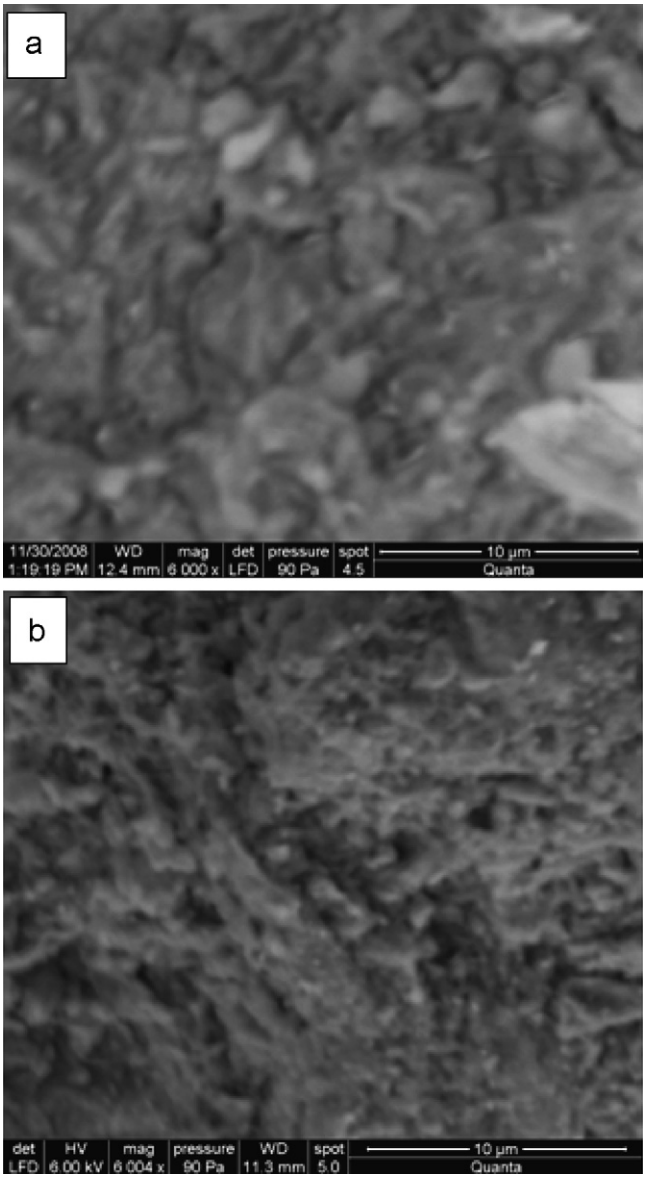


Fig. 8. SEM observations of (a) VBE and (b) RSBE.

4. Conclusions

The impregnation by ammonium chloride solution followed by heat treatment in furnace of solid waste originating from an edible oil refinery have allowed its regeneration without modifying its principal structure of montmorillonite. The analysis of porous texture reveals that the material has recovered its original state (mesoporosity) of before use. Moreover, the decomposition of NH_4Cl under the heat effect caused an increase in microporosity in the regenerated material.

The results of porous texture show that spent bleaching earth, a pollutant industrial waste can be regenerated and reused as a low cost mineral adsorbent.

References

[1] M.A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemin, Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite: a comparative study, Appl. Clay Sci. 42 (2009) 336–344.

[2] E. Sabah, M.C. Inar, M.S.C. Elik, Decolorization of vegetable oils: adsorption mechanism of β-carotene on acid-activated sepiolite, Food Chem. 100 (2007) 1661–1668.

[3] S.J.T. Pollard, C.J. Sollars, R. Perry, The reuse of spent bleaching earth: a feasibility study in waste minimization for the edible oil industry, Bioresour. Technol. 45 (1993) 53–58.

[4] A. Boukerroui, M.S. Ouali, Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil, J. Chem. Technol. Biotechnol. 75 (2000) 773–776.

[5] 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, J. Anal. Appl. Pyrolysis 63 (2002) 157–170.

[6] M. Mahramanlioglu, O. Ozgen, A. Cinarli, I. Kizilcikli, Adsorption of pyridine by acid treated spent bleaching earth, Asian J. Chem. 22 (2) (2010) 1428–1434.

[7] A. Al- Zahraoui, Y.A. Alhamed, Oil removal from spent bleaching clay by solvent extraction, J. Environ. Sci. Health, Part A 35 (2000) 1577–1590.

[8] E.W. Wambu, G.K. Muthakia, J.K. Wa-Thiong'O, P.M. Shiundo, Regeneration of spent bleaching earth and its adsorption of copper (II) ions from aqueous solution, Appl. Clay Sci. 46 (2009) 176–180.

[9] S. Balci, T. Dogu, H. Yucel, Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell, J. Chem. Technol. Biotechnol. 60 (1994) 419–426.

[10] A. Boukerroui, M.S. Ouali, Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium: évolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 (2000) 583–590.

[11] A. Boukerroui, M.S. Ouali, Edible oil bleaching with a bentonite activated by microwave irradiation, Ann. Chim. Sci. Mat. 27 (4) (2002) 73–81.

[12] Z. Sarbak, Structural and surface properties of anion-activated clay, Mater. Chem. Phys. 39 (1994) 91–97.

[13] M. Hajjaji, H. El Arfaoui, Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, Appl. Clay Sci. 46 (2009) 418–421.

[14] S. Lowell, J.E. Shields, Powder surface area and porosity, third ed., Chapman & Hall Ltd, London, 1991.

[15] A. Lecloux, Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux, Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6éme série, tome I, Fasc 4 (1971) 169–209.

[16] W.T. Tsai, H.P. Chen, W.Y. Hsien, C.W. Lai, M.S. Lee, Thermochemical regeneration of bleaching earth waste with zinc chloride, Resour. Conserv. Recycl. 39 (2003) 65–77.

[17] S. Korichi, A. Elias, A. Mefti, Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation, Appl. Clay Sci. 42 (2009) 432–438.

[18] P. Kumar, R.V. Jasra, T.S.G. Bhat, Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1440–1448.

[19] H. Noyan, O. Userref, S. Yuksel, The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, and bleaching power of a bentonite, Food Chem. 105 (2007) 156–163.

[20] J. Temmuujin, Ts. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K.J.D. MacKenzie, Characterizations of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia), Ceram. Int. 30 (2004) 251–255.

[21] A. Gervasini, Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites, Appl. Catal., A 180 (1999) 71–82.

[22] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Lewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'ingénieur P1050 (2003).

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Procedia Engineering 33 (2012) 303 – 312

Procedia Engineering

www.elsevier.com/locate/procedia

ISWEE'11

Removal of a Basic Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption on Regenerated Clay

Chafika Meziti[a]*, Abdelhamid Boukerroui[b]

[a]*Faculty of Technology, Laboratory of Materials Technology and Process Engineering, Process Engineering Department, University of Bejaia, DZ-06000 Bejaia, Algeria.*

[b]*Faculty of Exact Sciences, Laboratory of Materials Technology and Process Engineering, Chemistry Department, University of Bejaia, DZ-06000 Bejaia, Algeria.*

Abstract

This work presents a study on the reuse of spent bleaching earth (SBE). The SBE waste was regenerated by impregnation in NH_4Cl solution followed by heat treatment at 400 °C and washing with 1M HCl. The regenerated material (RSBE) was used in the treatment of a basic textile dye solution. Results showed that the adsorption phenomenon governing this process was best described by the Langmuir model. The adsorption kinetic process was found to follow a pseudo second order model.

© 2012 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of ISWEE'11

Keywords: Bleaching earth; Regeneration; Adsorption; Basic textile dye; Sorption isotherms; Sorption kinetic

1. Introduction

The textile industry discharges enormous quantities of dyes in its waste waters. This is detrimental to the environment and in particular to ground water. The elimination of dyes from waste water before their release into the natural environment is an absolute necessity as noted by several studies [1-6]. The processes used to treat polluted waste water include flocculation, precipitation, ionic exchange, membrane filtration, electrochemical destruction, irradiation, ozonization and adsorption on activated carbon. Among the physico-chemical methods available locally the use of argillaceous materials (i.e. containing substantial amounts of clay-like components) is effective and their employment is economic. Recently, the use of these materials has been employed to study the adsorption of the textile dyes present in aqueous solution [6]. The substance employed in this study called spent bleaching earth (SBE), was a bentonite that was activated and has been used in edible oil refining. It was regenerated by impregnation in an ammonium chloride solution (3M) followed by a 1 h heat treatment in a furnace at 400 °C and then by washing with 1M hydrochloric acid solution (RSBE). The previous work showed that the SBE material had adsorption capacities comparable to those of virgin material [7].

* Corresponding author. Tel.: (+213) 668 31 03 53

1877-7058 © 2012 Published by Elsevier Ltd.
doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1208

The ammonium chloride breaks down under the heat and the formed acid will create porosity responsible for the improvement in the specific surface area of the clay and thus enhance the adsorption phenomena [8, 9]. The chlorides do not bring any changes in the specific surface area and do not attack the framework [10].

The main aim of this study was to test the adsorption capacities of a regenerated industrial waste (RSBE) for textile dye molecules, compared to those of a virgin material (VBE) in waste water treatment.

Nomenclature

C_e	equilibrium concentration of basic dye solution
C_0	initial concentration of basic dye solution
C_t	liquid phase concentration of the basic dye solution at time t
k_1	rate constant of pseudo first order adsorption kinetic
k_2	rate constant of pseudo second order adsorption kinetic
K_F	Freundlich isotherm constant
K_L	Langmuir isotherm constant
m	mass of adsorbent
MW	molecular weight
n	adsorption intensity
q_e	amount of basic dye adsorbed at equilibrium
$q_{e, cal}$	calculated value for amount of adsorbed basic dye at equilibrium
$q_{e, exp}$	experimental value for amount of adsorbed basic dye at equilibrium
q_{max}	maximum sorption capacity
q_t	amount of basic dye adsorbed at time t
R^2	correlation coefficients
R_L	separation factor
RSBE	regenerated spent bleaching earth
SBE	spent bleaching earth
S_{BET}	specific surface area calculated by BET method
S_{ext}	external surface area
S_{mic}	micropores area
t	time
T	temperature
V	solution volume
V_{mes}	mesopores volume
V_{mic}	micropores volume
V_{tot}	total porous volume
VBE	virgin bleaching earth
W	stirring rate

2. Experimental

2.1. Materials

The basic dye used as adsorbate in the present study was Asucryl red GRL 200% (i.e. basic red 46), supplied from AlFaditex (textile company of Bejaia, Algeria). It is a product commercialized by AZUTEX ($C_{18}H_{21}N_6Br$; CI 110825; MW = 400.9 g/mol, λ_{max} = 532 nm). The molecular structure of this dye is presented in Fig. 1. The virgin bleaching earth (VBE) and the spent bleaching earth (SBE) used in this study were provided by the unit of edible oil refining, unit of COGB-Label of Bejaia (Algeria). The major chemical components of VBE are as follows: SiO_2 (61.96 %), Al_2O_3 (9.81 %), Fe_2O_3 (3.51 %), MgO (1.59 %), CaO (2.92 %), Na_2O (0.05 %), K_2O (0.01 %).

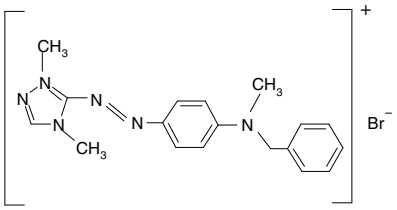


Fig.1: Molecular structure of Asucryl red GRL [11]

2.2. Spent bleaching earth treatment

A suspension of spent bleaching earth in 3M NH_4Cl solution was stirred over night and then centrifuged. The recovered solid was dried at 60°C without washing, then crushed and sieved at 0.04 mm. The impregnated SBE was placed directly in porcelain crucibles then subjected to a 1 hr heat treatment in a furnace (Nabertherm D-2804) regulated at 400 °C, followed by washing with a normal hydrochloric acid solution (5 % w/w) at room temperature for 1h. The obtained material was washed repeatedly with distilled water until a negative test was obtained with $AgNO_3$. It was then crushed and sieved at 0.04 mm. The optimization of the physicochemical parameters (temperature and duration of heating, concentration and solid /solution ratio) had been carried out in previous works [7-9]. The treated spent bleaching earth will be noted as RSBE.

2.3. Characterization of materials

The FTIR spectra of different samples (lozenge of KBr 1%) were obtained using a SHIMADZU FTRI 8400 spectrometer, in the range 4000-400 cm^{-1}. The porous texture of the RSBE and VBE was characterized by nitrogen gas adsorption at 77 K, by using a Quantachrome NovaWin2 apparatus. Prior to the determination of isotherms, the samples were degassed at 160°C for 12h to remove moisture and other volatiles. BET Equation was used in the range of the relative pressures between 0.039 and 0.200. The results of the follow-up of the relative pressure against the nitrogen volume adsorbed allowed the calculation of the various parameters of texture (by using the equations of BET and BJH respectively).

2.4. Kinetic study

The adsorption kinetics were carried out at 25°C in a batch process. For each experiment, 100ml of the basic dye solution at specified concentrations were continuously stirred with 0.1 g of the adsorbent during different time intervals (5-120 min). The suspensions were then centrifuged and the basic dye concentrations in the supernatant were measured with UV-visible spectrophotometer (Model: OPTIZEN 3220 UV) at 532 nm wavelength.

The amount of adsorbed dye per unit mass of adsorbent at time t, q_t (mg/g), was then determined by the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

2.5. Sorption isotherms

Adsorption isotherms were determined at 25°C by shaking 0.1g of the adsorbent (RSBE or VBE) with 100ml of dye solution with concentration from 25 to 125 mg/l for 1h. After shaking at 300 rpm, the solution was separated from the solid by centrifugation. The remaining concentrations in the supernatants were determined by UV-visible spectrophotometer at 532 nm.

2.6. pH effect on dye removal

The effect of the initial pH of the basic dye solution on the amount of adsorbed dye was studied at 25°C over a range of pH from 2 to 10. Experiments were conducted on suspensions of 0.1g of RSBE or VBE in 100ml of basic dye solution with initial concentration of 50 mg/l. The suspensions were stirred for 1h and then centrifuged. The basic dye concentrations in the supernatant were measured by UV-visible spectrophotometer at 532 nm. The pH was adjusted by adding a few drops of diluted 0.1 N NaOH or 0.1 N HCl before each experiment and measured using a pH meter (HANNA pH211 instrument).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of materials

The FTIR spectrum of different samples VBE, SBE and RSBE (Fig. 2) shows the characteristic bands of montmorillonite, particularly the band near 3460 - 3650 cm^{-1} attributable to the stretching vibrations of the interlayer water molecule. The band at 1650 cm^{-1} corresponds to the hydroxyls vibration, 1050 cm^{-1} (Si-O stretching), 792 cm^{-1} (Si-O vibration of quartz impurities), and below 520 cm^{-1} (Si-O-Al bending). The VBE, RSBE and SBE spectra are similar but the latter exhibits the edible oil characteristic bands. These bands are those corresponding to C-H stretching at 2925 and 2854 cm^{-1} and the ester carbonyl vibration at 1736 cm^{-1}. These bands disappear after the heat treatment (the RSBE spectrum is similar to that of VBE) [12].

The texture of a solid is defined by its specific surface area, its total porous volume, the shape and the size of its pores and the porous distribution. The texture characterization of the two materials was carried out by BET method and the results are given in Table 1.

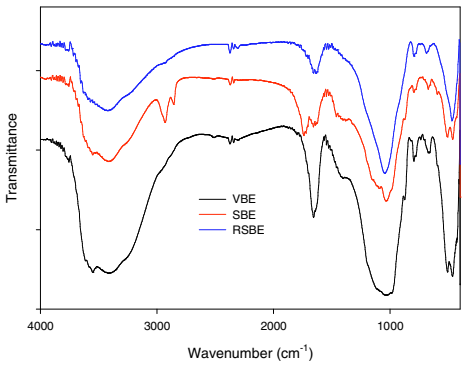


Fig. 2: IRTF spectra of VBE, SBE and RSBE

Table 1. The textural characteristics of VBE and regenerated material

Material	VBE	RSBE
V_{tot} (cm^3/g)	0.234	0.287
S_{BET} (m^2/g)	115.597	153.120
S_{ext} (m^2/g)	115.9	111.14
S_{mic} (m^2/g)	-	41.98
V_{mic} (cm^3/g)	-	0.074
V_{mes} (cm^3:g)	0.234	0.213

The analysis of these results (Table1) shows the probable absence of the micropores in the VBE and their strong presence in RSBE material, as indicated by the higher S_{mic} for the latter. Indeed, the activation by NH_4Cl caused an increase in microporosity in the regenerated material. From there, we concluded that the regenerated material is mesoporous and the regeneration technique used in this study gave rise to micropores [13, 14].

3.2. Adsorption kinetics

The adsorption of a solute by a solid in aqueous solution is a phenomenon whose kinetics are often complex. The adsorption rate is strongly influenced by several parameters related to the state of the solid, generally having very heterogeneous reactive surface, and to the physicochemical conditions under which adsorption is carried out. The adsorption data for the uptake of basic dye onto RSBE and VBE versus contact time at different initial concentrations ranging from 25 to 125 mg/l are presented in Fig. 3. According to this figure, the kinetics of adsorption of Asucryl red GRL dye by the activated bleaching earth and the regenerate material takes the same forms characterized by a strong increase of the adsorption of the basic dye in the first minutes of contact dye-adsorbent, followed by a slow increase until reaching equilibrium. The time necessary to reach this equilibrium is less than 30 min. For this reason, we have chosen a contact time of 60 min for the following experiment study to ensure the sorption equilibrium. The values of q_e for the basic dye determined experimentally are given in Table 2.

In order to interpret the experimental data, it is necessary to identify the step that governs the overall removal rate in the adsorption process. In general, adsorption may be described as a series of steps [15]:

- Transport of the adsorbate from the fluid to the external surface of the adsorbent across the boundary layer (film diffusion),
- Diffusion of the adsorbate within the pores of the adsorbent (particle diffusion),
- Adsorption itself onto the surface.

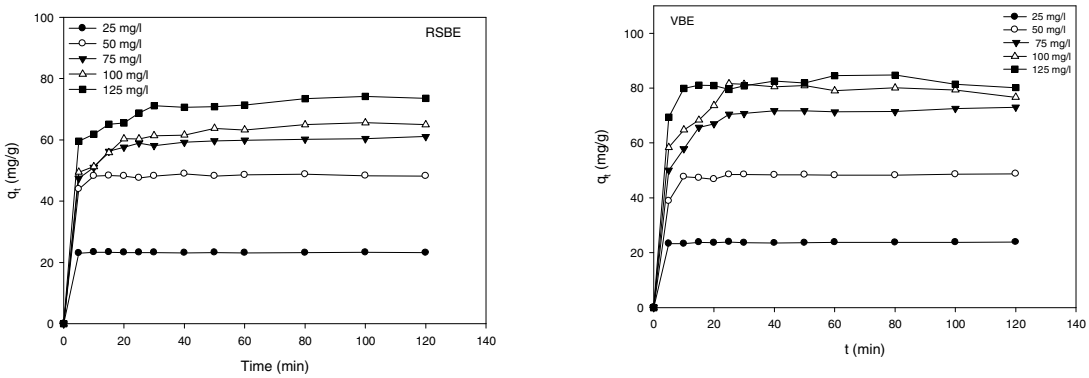


Fig. 3. Kinetics of Asucryl red GRL dye adsorption by RSBE and VBE for different initial concentrations (T = 20°C, m = 0.1 g, V = 100 ml, pH = 4.92, W = 300 rpm)

Table 2. Kinetic parameters for the adsorption of Asucryl red onto RSBE and VBE at various initial concentrations

Material	C_0 (mg/l)	k_2 (g/mg min)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
RSBE	25		23.36	23.20	1
	50	0.250	47.61	48.54	0.996
	75	$1.240\ 10^{-2}$	65.32	61.35	0.998
	100	$7.260\ 10^{-3}$	64.43	66.23	0.999
	125	$7.330\ 10^{-3}$	71.74	74.63	0.998
VBE	25	0.229	23.55	23.81	1
	50	0.040	47.42	48.78	0.999
	75	$8.400\ 10^{-2}$	71.3	73.53	0.999
	100	$2.640\ 10^{-2}$	76.65	78.74	0.998
	125	$2.980\ 10^{-2}$	80.15	81.97	0.999

Several kinetic models are available to understand the behavior of the adsorbent and to predict the mechanism involved in the sorption process. The Lagergren's first-order kinetic model and the Ho's pseudo-second-order model are the most frequently used in the literature [16]. The pseudo-second-order model can be expressed by the following equation [16, 17]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2}$$

Integrating this equation for the boundary conditions t = 0 to t = t and q = 0 to q = q_t, gives:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

The validity of this model can be checked by linearized plot of ln (q_e – q_t) versus t. the rate constant of pseudo first order adsorption is determined from the slope of the plot.

On the other hand, the pseudo second order kinetic equation based on the adsorption capacity may be expressed in the form [16, 18]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4}$$

Integrating the equation (4) for the boundary conditions t = 0 to t = t and q = 0 to q = q_t, gives:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

The validity of this model can be checked by a linearized plot of t/q_t versus t. The rate constant of pseudo second order adsorption and q_e are determined from the intercept and slope of the plot.

The plots drawn according to Lagergren equation (not mentioned in this paper) are not linear for both the adsorbents. This indicates that it is not appropriate to use the Lagergren kinetic model to predict the adsorption kinetics of Asucryl red GRL dye onto RSBE and VBE for the entire sorption period. Thus, the kinetic adsorption data were analyzed by the second order model and the linear plots t/q_t versus t for RSBE and VBE are shown in Fig. 4. Fig. 4 shows that the adsorption kinetics was best described by the pseudo second order with high correlation coefficient values. Values of the amount of basic dye adsorbed at equilibrium and the rate constant are summarized in Table 2.

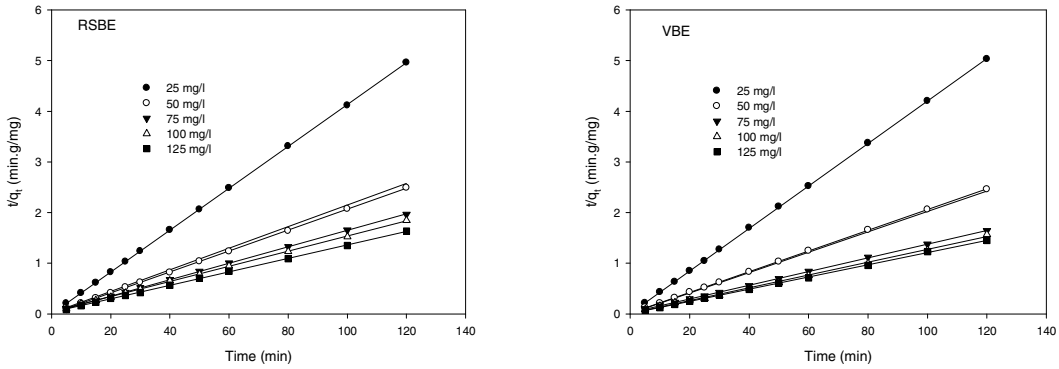


Fig.4. Linearization of basic dye adsorption kinetics by RSBE and VBE for the second order rate

From the results shown in Table 2, it can be seen that the value of q_e calculated by the model of pseudo second order is very close to that determined experimentally. The amount of the basic dye adsorbed per unit mass of adsorbent (RSBE or VBE) increased with an increase in initial concentration. This may be attributed to an increase in the concentration gradient between the solute in aqueous solution and solute on the adsorbent surface [16, 17]. On comparing the amounts of basic dye adsorbed at equilibrium among the two adsorbents, we found that the VBE fixed more the basic dye than the regenerate material at higher initial concentrations ($C_0 > 50$ mg/l). According to Weng and al. [19] this result implies that the pretreatment process did not regenerate all the active adsorption sites completely for basic dye. Also, this may be attributed to the nature of the porous texture of the adsorbents which is described previously associated with the size of basic dye molecule.

Table.2 also shows that the rate constant k_2 of basic dye uptake decreased from 0.25 to 7.23 10^{-3}g/g of RSBE and from 0.229 to 2.64 10^{-2} g/g of VBE. At lower concentrations, Asucryl red dye ions present in the adsorption medium could interact with the binding sites, hence higher rate constant results. At elevated concentrations, because of the saturation of the adsorption sites, the rate constant of dye adsorption onto the both adsorbents shows a decreasing trend. This is due to the remaining vacant surface sites being difficult to be occupied due to repulsive forces between the dye molecules on the adsorbent surface [20].

3.3. Sorption isotherms

Adsorption isotherms are important for the description of how the adsorption molecules of adsorbate distribute between the liquid phase and the solid phase when the adsorption process reaches an equilibrium state. In order to describe experimental data of adsorption isotherms, several mathematical models can be used. In this study, the Freundlich model and the Langmuir model were used to describe the adsorption of Asucryl red GRL on the RSBE and VBE. Freundlich isotherm is used for modeling the adsorption on heterogeneous surfaces. This isotherm can be expressed by the following equation:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \tag{6}$$

Equation (6) can be linearized in its logarithmic form, which enables the determination of Freundlich constants:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \times \log C_e + \log K_F \tag{7}$$

The test results of adsorption isotherms modeling by Freundlich model are represented in Fig. 5. It is seen that the Freundlich isotherm curves are not linear for both the adsorbents. According to the obtained results, we deduce that the Freundlich model is not adequate for modeling the adsorption isotherms of basic dye by RSBE and VBE in all studied concentration domain.

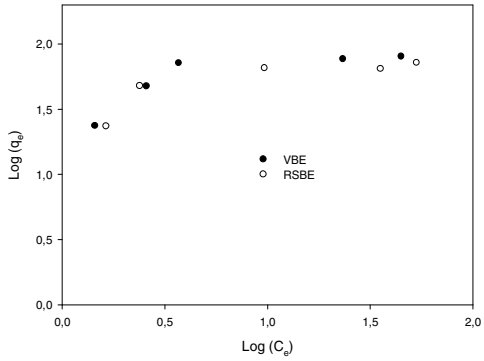


Fig. 5. Freundlich plots of Asucryl red GRL dye by RSBE and VBE at 25°C

Langmuir model assumes uniform energies of adsorption onto the surface and no transmigration of adsorbate in the plane of the surface. Langmuir isotherm can be defined according to the following equation:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{8}$$

The linear form of the Langmuir model can be represented by the following relation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}.K_L} \tag{9}$$

The test results of adsorption isotherms modeling by Langmuir model are represented in Fig. 6. It is seen that the Langmuir isotherm curves are linear for both the adsorbents. This indicates that the model of Langmuir was suitable for modeling the adsorption of basic dye on RSBE and VBE. Confirmation of the experimental data into Langmuir isotherm indicates the homogeneous nature of the two adsorbents surface, i.e., each dye molecule/adsorbent adsorption has equal adsorption activation energy; the result also demonstrate the formation of monolayer coverage of dye molecule at the outer surface of adsorbent [21].

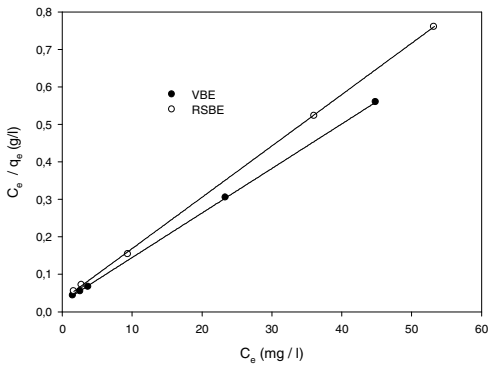


Fig. 6. Langmuir plots of Asucryl red GRL dye by RSBE and VBE at 25°C

Values of the maximum adsorption capacities (q_{max}) and the K_L constant were calculated from the slope and interception of the Langmuir plots, and are presented in Table 3. It can be seen from this table that the virgin bleaching earth has a great capacity of adsorption of the basic dye compared to the regenerated materiel. The Langmuir model correlation coefficients are higher than 0.99.

To confirm the favorability of the adsorption process the separation factor R_L was calculated by the following equation [22]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L . C_0} \tag{10}$$

Where the adsorption process to be either unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) or irreversible ($R_L = 0$). Here, R_L values for the adsorption of Asucryl red GRL dye are less than 1 and greater than zero indicating favorable adsorption.

3.4. Effect of pH

The effect of initial pH on the removal of Asucryl red GRL was investigated in the pH range of 2-10 and the results are shown in Fig. 7. It can be seen from this figure that the adsorption capacity of VBE was nearly independent of pH. Similar observations were made in the literature with other sorbents [23]. For the RSBE, it can be seen that the adsorption capacity was slightly changed over the pH value from 2 to 10. The dye adsorption was constant at pH 4-10 and it was unfavorable at pH < 4. The lower amount of adsorption at acidic pH may be attributed to two reasons. As pH of the system decreased, the number of negatively charged adsorbent sites decreased and the number of positively charged surface sites increased, which did not favor the adsorption of positively charged dye cations due to electrostatic repulsion [24]. Also, lower adsorption of dye at acidic pH is due to the presence of excess H^+ ions competing with the cation groups on the dye for adsorption sites [25 - 27].

Table 3. Langmuir isotherm parameters and correlation coefficients

Adsorbent	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	
RSBE	73	0.434	0.084	0.044	0.03	0.023	0.018	0.998
VBE	84.03	0.461	0.08	0.042	0.028	0.021	0.017	0.999

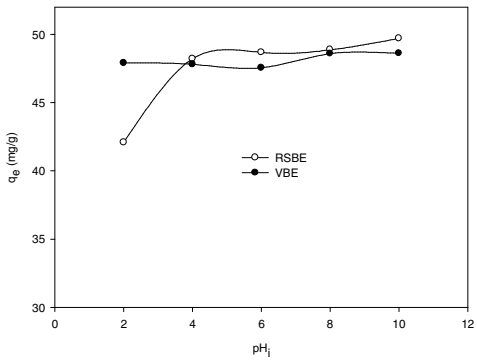


Fig. 7. Effect of pH on Asucryl red removal by RSBE and VBE (C_0 = 50 mg l^{-1}, t = 60 min, m = 0.1 g, V = 100 ml, T = 20°C, W = 300 rpm)

4. Conclusions

This study has shown that the regeneration of spent bleaching earth is possible and the material has significant adsorption capacities. Indeed the tests of the elimination of a basic textile dye, such as the red asucryl GRL gave good results. The study of the influence of various parameters has led to the conclusion that the basic dye is quickly adsorbed on the two materials VBE and RSBE. The maximum capacities of adsorption (qmax) starting from the isotherm of Langmuir were found to be similar for the two materials.

References

[1] Lian L, Gue L, Gue C .Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J Hazard Mater* 2009; **161**:126-131.
[2] Faria P C C, Orfao J J M. Pereira M F R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res* 2004; **38:**2043-2052.
[3] Benguella B, Yacouta -Nour A. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *C. R. Chimie* 2009; **12**:762-771.
[4] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol* 2006; **97**:1061–1085.
[5] Teng M Y, Lin S H. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 2006; **201**:71- 81.
[6] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbants: A reiew. *J Hazard Mater* 2010; **177**:70-80.
[7] BOUKERROUI A, OUALI M S. Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil. *J Chem Technol and Biotechnol* 2000; **75**:773- 776.
[8] BOUKERROUI A. Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites : mise en évidence et applications. Doctorate Thesis. USTO Oran Algeria; 2002.
[9] Boukerroui A, Ouali M S. Edible oil bleaching with a bentonite activated by microwave irradiation. *Ann Chim Sci Mat* 2002; **27**:73-81.
[10] Balci S, Dogu T, Yucel H. Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell. *J Chem Technol and Biotechnol* 1994; **60**:419- 426.
[11] Hunger K. *Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications*. Edition: WILEY-VCH; 2003.
[12] Tsai W T, Chen H P, Hsieh M F, Sun H F, Chien S F. Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace. *J Anal Appl Pyrol* 2002; **63**:157–170.
[13] Lowell S, Shields J E. *Powder Surface Area and Porosity.* 3rd ed. London: Chapman & Hall; 1991.
[14] Lecloux A. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux. *Mémoires Soc Sci de Liège* 1971; **4**:169-209.
[15] David D, Caplain R. *Méthodes usuels de caractérisation des surfaces*. Paris: Eyrolles; 1988.
[16] Ho Y S, Ng J C Y, Mckay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separ Purif Method* 2000; **29**:189-232.
[17] Ho Y S, Mckay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Proc Saf Environ prot* 1998; **76**:183-191.
[18] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 2006; **B136**: 681–689.
[19] Weng C H, Tsai C Z, Chua S H, Sharma Y C. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Sep Purif Technol* 2007; **54**:87–197.
[20] Lian L, Liping G, Guo C. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-Bentonite. *J Hazard Mater* 2009; **161**:126-131.
[21] Chitour C E. *Chimie physique des phénomènes de surface*. OPU Algeia; 1979
[22] Srivastava V C, Swamyl M M, Mall I D, Prasad B, Mishra I M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2006; **272**:89-104.
[23] Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *J Colloid Interface Sci* 2004; **270**:255-261.
[24] Eren E. Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey. *J Hazard Mater* 2009; **162**:1355-1363.
[25] Hamdaoui O. Batch study of liquid phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J Hazard Mater* 2006; **B135**:264-273.
[26] Hameed B H, Khaiary M I. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *J Hazard Mater* 2008; **154**:237-244.
[27] Hameed B H. Spent tea leaves: A new non conventional and low cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2009; **161**:753-759.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Physics Procedia 55 (2014) 173 – 178

Physics Procedia

Conference Title: Eight International Conference on Material Sciences (CSM8)

Reuse of Solid Waste in Adsorption of the Textile Dye

Chafika Meziti [a], Abdelhamid Boukerroui [a*]

[a]*LTMGP Laboratory University of Bejaia, Terga Ouzemour road DZ-06000 Bejaia, Algeria*

Abstract

This work presents the study of the reuse of a regenerated spent bleaching earth (RSBE). The RSBE material was tested in the removal of a basic textile dye presents in aqueous solution. The effect of physicochemical parameters such as stirring speed, initial concentration, contact time and temperature have been invested and thermodynamic nature of the adsorption process was determined by calculating the ΔH°, ΔS° and ΔG° values

The results obtained show that the adsorption mechanism was described by the Langmuir model and the adsorption capacity, q_{max} (72.41 to 82.37 $mg.g^{-1}$), increases with temperature (20-50 °C). The thermodynamic parameters show a presence of a strong affinity between two phases (liquid-solid) and an endothermic equilibrium adsorption process. However, the phenomenon of the adsorption kinetic follows the pseudo second order kinetic model.

© 2014 Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).
Peer-review under responsibility of the Organizing Committee of CSM8-ISM5

Keywords: Spent Bleaching Earth; Dye; Removal; Isotherms; Temperature

1. Introduction

The method of elimination of dyes using a variety of activated carbon is widely studied, but it was economically expensive [1]. Therefore much interest has focused on methods of adsorption by using natural materials and upgraded waste [2].

Virgin bleaching earth (VBE) was a strong acid-activated bentonite [3]. When VBE was used in oil refining, it would change from white to brownish and it became a waste called spent bleaching earth (SBE). Generally, SBE contains approximately 20–30% of oil. The regeneration of this waste is made

* Corresponding author. Tel.: +213662701867
E-mail address: Hamid_602001@yahoo.fr

1875-3892 © 2014 Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).
Peer-review under responsibility of the Organizing Committee of CSM8-ISM5
doi:10.1016/j.phpro.2014.07.025

possible by various methods developed by existing works in literature and gives back to the SBE its adsorption capacity before use [4]. This material is called regenerated spent bleaching earth (RSBE). The works results have shown that the regenerated waste is effective for the textile dyes removing [5].

In Algeria, the refinery units' emit thousands of tons of bleaching earth waste per year, without making any treatment, which, over the years, pose an acute problem of management and storage**,** without forgetting the harmful effects that they create. To minimize the risk of pollution and in order to alleviate the pollution problems, we recently studied a new regeneration method [6]. The results obtained allowed to show an increase in surface area of the regenerated material (RSBE), by developing porosity comparable to the material not used (VBE). So, the main purpose of this study was to test the adsorption capacities of RSBE in the water treatment containing basic dye used in the textile industry.

2. Experiment

2.1. Materials

The basic dye used as adsorbate in the present study is Asucryl red GRL 200%, which was supplied from AlFaditex (textile company of Bejaia, Algeria). It is a product commercialized by AZUTEX ($C_{18}H_{21}N_6Br$; CI 110825; molecular weight (MW) = 400.9 g.mol^{-1}, λ_{max} = 532 nm). The spent bleaching earth (SBE) used in this study was provided by the unit of edible oil refining, unit of COGB-Label of Bejaia (Algeria). It is a bentonite from Maghnia deposit (Algeria). Regenerated Spent Bleaching Earth employed as adsorbent in the present study was prepared as described before [6]. It will be noted RSBE.
All chemicals used were analytical grade.

2.2. Stirring speed effect

The effect of the stirring speed (w) was studied by shaking 0.1g of the RSBE material with 100 ml of aqueous solution initially containing 50 mg.L^{-1} of dye at the temperature of 20 °C, pH of 6 and for fixed stirring speeds of 50, 100, 200 and 300 rpm

2.3. Kinetic study

The experiments of adsorption kinetics were carried out at 20 °C in a batch process. For each experiment, 100 mL of the basic dye solution at specified concentrations were continuously stirred with 0.1 g of the adsorbent (RSBE) during different time intervals (5-120 min). The suspensions were then centrifuged and the basic dye concentrations in the supernatant, C_t (mg.L^{-1}), were measured with UV-visible spectrophotometer (Model: OPTIZEN 3220 UV) at 532 nm wavelength. The amount of adsorbed dye per unit mass of adsorbent at time t, q_t (mg.g^{-1}), was then determined by the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)\,V}{m} \tag{1}$$

Where C_0 (mg.L^{-1}): initial concentration of basic dye solution; C_t (mg.L^{-1}): liquid phase concentration of the basic dye solution at time t, V: solution volume (mL); m: mass of adsorbent (g)

2.4. Sorption isotherms

Adsorption isotherms were determined at 20, 30, 40 and 50°C by shaking 0.1g of the adsorbent (RSBE) with 100 mL of dye solution with concentration from 25 to 125 $mg.L^{-1}$ for 60 min. After shaking at 300 rpm, the solution was separated from the solid by centrifugation. The remaining concentrations in the supernatants were determined by UV-visible spectrophotometer at 532 nm.

3. Results and discussion

3.1. Influence of stirring speed

The adsorption capacity of the material RSBE depending on contact time for different agitation speed w (rpm), is illustrated by the curves drawn in Fig.1.

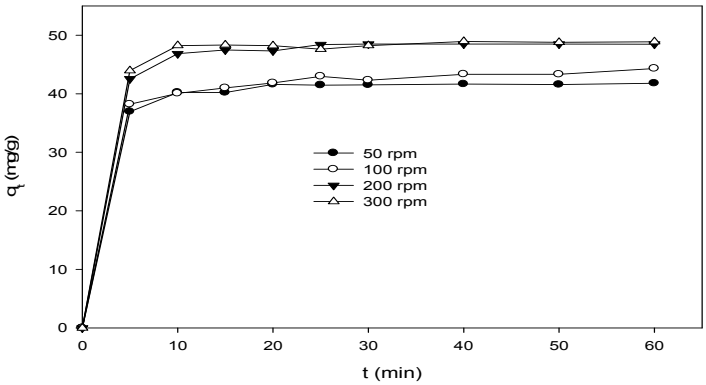


Figure 1: Influence of the stirring speed on the textile dye adsorption by RSBE (C_0 = 50 $mg.L^{-1}$, m=0.1g, V = 100 mL, T = 20°C)

The curves have two distinct gaits; fast at the beginning then the adsorption rate decreases to reach a level corresponding to equilibrium after 30 min of contact material-dye solution. The Fig. 1 shows that the amount of the adsorbed dye remains unchanged beyond a stirring speed of 200 rpm. The low levels observed for agitation speeds of 50 and 100 rpm (42.0 $mg.g^{-1}$) are due to incomplete dispersion of particles of the adsorbent which results in an agglomeration of particles of the adsorbent and thus a decrease in the contact area between the adsorbent and the adsorbate resulting in increased resistance to mass transfer inside the film liquid-solid interface [7]. Beyond the stirring speed of 200 rpm the amount of dye adsorbed remains unchanged (48.4 $mg.g^{-1}$). For safety and for the rest of our work we maintain a stirring speed of 300 rpm. Similar cases have been reported by the works of literature for dye adsorption on mineral matrices [8].

3.2. Adsorption Kinetic

The Lagergren's first-order kinetic model and the Ho's pseudo-second-order model are the most frequently used in the literature [9,10]. The plots drawn according to Lagergren equation (no mentioned in this paper) are not linear for the RSBE adsorbent [11]. Thus, the kinetic adsorption data were analyzed by the second order model. The pseudo second order kinetic equation based on the adsorption capacity can be defined as in the following equation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2\, q_e^2} + \frac{1}{q_e}\, t \tag{2}$$

Where k_2 is the pseudo-second order rate constant ($g.mg^{-1}.min^{-1}$), which is determined from the plots t/q_t versus t. furthermore, the initial adsorption rate (h) that is obtained from this model can be expressed as in the following equation:

$$h = k_2 q_e^2 \tag{3}$$

In order to check the validity of the above models in describing the kinetic data, the least-squares correlation coefficient (R^2) and normalize standard deviation ***s*** (%) were calculated for each experiment. The ***s*** *value is* done by the following expression:

$$s = 100\sqrt{\frac{\sum\left[\left(q_{t,exp} - q_{t,cal}\right)/q_{t,exp}\right]^2}{n-1}} \tag{4}$$

where $q_{t,exp}$ (experimental value for amount of adsorbed basic dye at equilibrium) and $q_{t,cal}$ (calculated value for amount of adsorbed basic dye at equilibrium) are the measured and calculated dye adsorbed at time t, respectively, and *n* is the number of data points. Values of the amount of basic dye adsorbed at equilibrium q_e and the rate constant of pseudo second order adsorption k_2 are summarized in Table 1. The results show that the adsorption kinetics was best described by the pseudo second order with the highest correlation coefficient values ($R^2 > 0.99$) and lowest *s* (s = 2.79 %). The q_e values calculated by the pseudo second order model are very close to those determined experimentally. What justifies moreover that the kinetics of the dye adsorption by the RSBE material is pseudo-second order, confirming thus several works of the literature on the adsorption of the basic dyes on the regenerated spent bleaching earth matrices [5]. The amount of adsorbed basic dye per unit of adsorbent mass, q_e ($mg.g^{-1}$), increases with the increase of the initial concentration C_0 ($mg.L^{-1}$). This may be attributed to an increase in the concentration gradient between the solute in aqueous solution and solute on the adsorbent surface [12].

Table 1.Kinetic parameters for the adsorption of Asucryl red onto RSBE at various initial concentrations

Adsorbent	Concentration ($mg.L^{-1}$)	$q_{e\,cal}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{e\,exp}$ ($mg.g^{-1}$)	k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	R^2	h ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)
RSBE	25	23.20	23.36		1	
	50	48.54	47.61	0.250	0.996	589.03
	75	61.35	60.32	$1.24\ 10^{-2}$	0.998	46.67
	100	66.23	64.43	$7.26\ 10^{-3}$	0.999	31.84
	125	74.63	71.74	$7.33\ 10^{-3}$	0.998	40.82

The rate constant k_2 decreases (from 0.25 to $7.33\ 10^{-3}$ $g.mg^{-1}.min^{-1}$) with the increase in the initial concentration of dye, which is coherent with the literature works [13]. With weak concentrations, the ions of the Asucryl red dye could react easily with the adsorption sites, consequently, it results a constant rate greater. At higher concentrations, due to the saturation of adsorption sites, the rate constant for the adsorption of basic dye on the adsorbent material shows a decreasing trend. Also the initial adsorption rate (h) decreases from 589.03 to 31.84 $mg.g^{-1}.min^{-1}$, for an increase in the initial concentration of the dye from 25 to 125 $mg.L^{-1}$. Meanwhile, the initial adsorption rate constant, h, was generally higher for a lower initial dye concentration [14].

3.3. Sorption isotherms

The linear form of the Langmuir model can be represented by the following relation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (5)$$

Values of the maximum adsorption capacities (q_{max}) and the Langmuir isotherm constant (K_L) were calculated and the results are presented in Table 2. The Langmuir model correlation coefficients are higher than 0.99. To confirm the favourability of the adsorption process, the separation factor R_L or Hall parameter, was calculated by the following equation [15]:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (6)$$

Where the adsorption process to be either unfavourable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favourable ($0 < R_L < 1$) or irreversible ($R_L = 0$). The examination of the results of Table 2 shows that the maximum quantity of the adsorbed dye, q_{max} (mg.g^{-1}), is proportional to the variation of the temperature. This explains the endothermic process of the adsorption with RSBE material. However, the R_L values for the adsorption of Asucryl red GRL dye are less than 1 and greater than zero; therefore the adsorption of the dye for material is favourable. In addition, the R_L values decrease for an increase in initial concentration of dye and tend towards zero for high concentrations simulating that the adsorption process in this case is virtually irreversible. Similar results are obtained by Hameed B.H. on the methylene blue [12].

Table 2. Langmuir isotherm parameters and correlation coefficients

Adsorbent	T (°C)	q_{max} (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L					R^2
				25 (mg.L^{-1})	50 (mg.L^{-1})	75 (mg.L^{-1})	100 (mg.L^{-1})	125 (mg.L^{-1})	
RSBE	20	72.4	0.427	0.083	0.042	0.029	0.022	0.016	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

3.4. Thermodynamic study of adsorption

The thermodynamic parameters of the adsorption process, enthalpy ΔH^0 (kJ/mole), entropy ΔS^0 (J.K^{-1}.mol^{-1}) and free energy of Gibbs ΔG^0 (kJ.mol^{-1}), are calculated by using equation 7 below.

$$lnK_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R\,T} \quad (7)$$

Where K_d : distribution coefficient, R: universal gas constant (8.314 J .mol^{-1}.K^{-1}), T: temperature (K). The representation of the straight lines $\ln K_d$ versus 1/T [11] allows deducing the values of ΔH° and ΔS° (see Table 3).

Table 3.Thermodynamic parameters of the dye adsorption on the RSBE

C_0 (mg.L^{-1})	R^2	ΔH^0 (KJ.mol^{-1})	ΔS^0 (J.K^{-1} mol^{-1})	$-\Delta G^0$ (KJ.mol^{-1})			
				293	303	313	323
25	0.988	7.737	105.85	23.28	24.34	25.39	26.45
50	0.992	14.860	133.16	24.16	25.49	26.82	28.15
75	0.995	9.316	105.04	21.46	22.51	23.56	24.61
100	0.981	13.739	109.05	18.21	19.3	20.39	21.48
125	0.982	6.368	81.73	17.58	18.4	19.21	20.03

The values of the thermodynamic parameters presented in Table 3 enable us to observe that the variation of enthalpy ΔH° of the system is positive. This indicates that the adsorption process is endothermic. The values of ΔH° are lower than 40 $KJ.mol^{-1}$ implies than the adsorption mechanism is a physisorption [16]. The values of ΔG° (absolute value) increase with the temperature, confirming a spontaneity in the adsorption process of the dye by the RSBE material, while indicating also that the dye adsorption process on the material becomes increasingly favorable [16,17] The positive value of ΔS° reflects the affinity of material for the basic dye and a possible increase of the degree of disorder at the solid-solution interface during the adsorption [17]. The endothermic nature of the process is confirmed by the positive value of ΔS° which shows that the adsorption process is a combination of the two simple stages: 1- Exchange of solvent molecule (water) adsorbed before. 2- Adsorption of dye molecule (each molecule of dye moves more than one molecule of this solvent) [17].

4. Conclusion

This study shows that a material originating from a waste can be re-used in the remove of a basic textile dye. The study of the influence of various parameters (stirring rate, temperature, contact time and initial concentration) has led to the conclusion that the dye is quickly adsorbed by the RSBE material at least of 30 minutes. The adsorption rate is governed by a pseudo second order kinetic model and the adsorption isotherm of the basic dye obeys to the Langmuir model.

References

[1] Gupta V V Suhas. Application of low-cost adsorbent for dye removal: a review. *J. Environ. Manage*. 2009; **90**: 2313-2342
[2] Benguella B, Yacouta -Nour A. Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid –activated bentonite. *Desalination* 2009; **235**: 276-292.
[3] Hussin F; Aroua M K W; Wan Daud M A. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chem. Eng. J.* 2011; **170**: 90-106
[4] Tsai WT, Chen H P, Hsieh H F, Sun S F, Chien S F. Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace, *J. Anal. Appl. Pyrol*. 2002; **63**: 157–170.
[5] Mana M, Ouali M S, De Menorval L C. Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. *J. Colloid Interface Sci*. 2007; **307**: 9–16.
[6] Meziti C, Boukerroui A. Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery. *Ceram. Int*. 2011; **37**: 1953-1957
[7] Tsai W T, Lai C W, Hsien K J. Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. *Chemosphere*. 2004; **55**: 829–837
[8] Tsai W T, Hsien K J, Hsu H C, Hsien K. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *J. Bioresour. Technol*. 2008; **99**: 1623-1629.
[9] Ho Y. S.; Ng J. C. Y.; Mckay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Separ. Purif. Method*. 2000; **29**: 189-191
[10] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 2006; **B136**: 681–689
[11] Meziti C. Magister thesis, University of Bejaia, Algeria 2009
[12] Hameed B H. Spent tea leaves: A new non conventional and low cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater*. 2009; **161**: 753-759
[13] Tsai W T, Chang Y.M. ; Lai C.W. ; Lo C.C. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Appl. Clay Sci.* 2005; **29**: 149-154
[14] Weng C. H.; Tsai C. Z.; Chu S. H.; Sharma Y. C. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Sep. Sci. Technol*. 2007; **54**: 187–197
[15] Hall K. R.; Bagleton L. C.; Crivo A.; Vermeulen T. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1966; **5 (2)**: 212–223
[16] Hong S.; Wen C.; He J.; Gan F.; Ho Y. S. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite . *J. Hazard. Mater*. 2009; **167(1-3)**: 630-633
[17] Juang R. S. ; Wu F. C. ; Tseng R. L. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol*. 1997 ; **18** : 525-531

Résumé

Les travaux de recherche de cette thèse consistaient à valoriser et à régénérer les déchets de terres décolorantes (TDU) provenant de la raffinerie d'huile alimentaire, tout en se référant au matériau brut, la terre décolorante vierge (TDV). Deux types de terres décolorantes ont été étudiés : une terre décolorante commerciale Algérienne de type bentonitique et une terre décolorante naturelle importée d'Espagne. Le déchet de la terre décolorante locale a été activé chimiquement par NH_4Cl puis testé dans l'élimination d'un colorant textile basique (le rouge basique 46 dénommé rouge Asucryl GRL). Les résultats de la caractérisation montrent que ce traitement d'activation n'a pas affecté la structure principale de la bentonite et qu'un accroissement de la surface spécifique du matériau régénéré (TDUR) a été observé. Les tests d'adsorption (cinétique et thermodynamique d'adsorption) du colorant basique ont montré que la TDUR s'est avérée plus efficace qu'une terre vierge non usagée (TDV). Contrairement au déchet de la terre décolorante locale, le déchet de la terre décolorante importée ne répond pas à l'activation chimique. La première longue étape a été d'identifier précisément la structure de cette terre importée avec différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB, MET, IRTF…) afin de comprendre les mécanismes de régénération et d'adsorption par la suite. Plusieurs méthodes de régénération chimiques ont été testées mais il s'est avéré que le traitement thermique est la méthode de régénération adéquate pour ce type de déchet. Dans ce cas, les paramètres de régénération, la température de carbonisation, la durée de carbonisation, la vitesse de montée en température et le débit du gaz inerte ont été optimisés par la méthode du Simplexe afin d'obtenir un matériau à grand pouvoir d'adsorption. Le matériau ainsi obtenu est moins efficace qu'une terre décolorante vierge (177 mg g^{-1} pour la TDV contre 131 mg g^{-1} pour le matériau optimisé) mais plus efficace qu'un charbon actif commercial (L27).

Abstract

The purpose of this study is the regeneration of spent bleaching earth (SBE) from an edible oil refinery, while referring to the raw material, virgin bleaching earth (VBE). Two kinds of bleaching earth were studied: a commercial bleaching earth from Algeria which is a bentonite and a natural bleaching earth imported from Spain. The waste of local bleaching earth was activated chemically by NH_4Cl then tested in the removal of a basic textile dye (basic red 46 called red Asucryl GRL). The characterization results show that the clay structure was not affected by this treatment and besides the surface area of regenerated material (RSBE) was increased. The adsorption tests (kinetics and thermodynamic adsorption) of the basic dye show that the RSBE has proven effective as a VBE. The chemical activation is not efficient in the case of the waste of imported bleaching earth. The first long step was the identification of the imported bleaching earth structure with different characterization methods (XRD, SEM, TEM, FTIR ...) to understand the mechanisms of regeneration and adsorption thereafter. Several regeneration methods were tested but it turned out that the heat treatment is the adequate regeneration method for this kind of waste. In this case, the regeneration parameters, carbonization temperature, carbonization time, the heating rate and inert gas flow have been optimized by the Simplex method. The resulting material is less effective than VBE (177 mg g^{-1} for VBE and 131 mg g^{-1} for optimized material) but more effective than a commercial activated carbon (L27).

ت لخ يص

الهدف من هذه الدراسة تجديد نفايات تربة التبييض المستعملة في تكرير زيت الطعام و هذا مقارنة بالمادة الخام. في هذه الأطروحة تم دراسة نوعين من تربة التبييض : تربة تبييض محلية من نوع البنتونيت و تربة تبييض طبيعية مستوردة من إسبانيا. أولا تم تفعيل نفايات تربة التبييض المحلية كيميائيا بواسطة كلورور الأمونيوم ثم تم إختبارها في القضاء على صبغة النسيج (أحمر أساسي 46 المسمى أحمر أزوكريل). أظهرت نتائج التوصيف أن هذا العلاج لم يؤثر على الهيكل الأساسي للبنتونيت كما أبرزت زيادة ملحوظة في المساحة السطحية للمادة المجددة. أظهرت إختبارات إدمصاص الصبغة الأساسية (الحركية و الحرارية) أن المادة المجددة لها قدرة إدمصاص مثيلة بالمادة الخام. عكس نفايات تربة التبييض المحلية, نفايات تربة التبييض المستوردة لا تستجيب للتفعيل الكيميائي. لذا كانت الخطوة الأولى التحديد بدقة لبنية هذه التربة بإستعمال أساليب توصيف مختلفة لفهم أليات التجديد و الإدمصاص بعد ذلك. تم إختبار عدة طرق التجديد و لكن إتضح أن المعالجة الحرارية هي الطريقة الملائمة لتجديد هذا النوع من النفايات. في هذه الحالة تم تحسين معلمات التجديد بواسطة طريقة سمبلاكس (درجة حرارة التسخين, مدة التسخين, معدل التسخين و تدفق الغاز الخام). المادة الناتجة أقل فعالية من المادة الخام (177 مغ/مغ للمادة الخام و 131 مغ/مغ بالنسبة للمادة المجددة بالمعلمات المستحسنة) و لكن أكثر فعالية من الكربون المنشط التجاري (ل27).