

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Traitement des huiles lubrifiantes usagées
par le phénomène d'adsorption**

Soutenu le 25/06/2023

Réalisé par :

Encadré par : M^{me}. Boulkrah Hafida

- Hamaidi Achraf Mohamed Islam
- Kraim Anis

Année Universitaire 2022-2023



Remerciements

Avant tout, nous voudrions remercier Allah le Tout-Puissant qui nous a donné le pouvoir, le courage et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail, et qui nous a amené à ce degré de savoir.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur docteur " Boulkrah Hafida " pour l'aide qu'elle nous a offert ainsi que les conseils et les orientations valeureux, pour le temps précieux qu'elle nous a consacré.

Nous tenons également à remercier vivement les membres de jury d'avoir consacré une partie de leur temps à la lecture de ce mémoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Grand merci aux membres du laboratoire de hall de technologie université 20 Août 1955 Skikda ainsi que les laborantins du complexe RAIK Sonatrach Skikda pour leurs efforts et leurs orientations valeureux.

Nos remerciements s'étendent à tous nos enseignants et les membres du département génie des procédés de l'université de 20 Août 1955 Skikda.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Louange à Dieu seul, Louange à Dieu qui m'a donné la bénédiction de la vie et la bénédiction de la connaissance, et aujourd'hui nous sommes à la dernière station universitaire.

je dédier ce modeste travail

À ma chère mère et à mon cher père, qui ont toujours été là pour me guider, m'encourager et me pousser à donner le meilleur de moi-même. Je veux que vous sachiez à quel point je vous aime et à quel point votre présence dans ma vie est précieuse.

À mes très chers frères, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi. Votre soutien inconditionnel a été une véritable source de motivation.

À tous les membres de ma famille, petits et grands, je vous suis reconnaissant pour votre amour et votre soutien constants.

À tous mes amis, avec qui j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur, merci d'avoir été présents à mes côtés et d'avoir rendu cette étape encore plus spéciale.

À toute la promo Génie chimique, Je n'oublie pas de dédier tous les enseignants de la faculté de Technologie.

Enfin, un sincère merci à toutes les personnes qui m'ont encouragé et aidé tout au long de mes études.

Que Dieu vous bénisse tous.



Dédicace

Grâce à « ALLAH » le tout puissant, nous avons pu aboutir à ce modeste travail que je dédie :

A ma chère maman « Nadjet » et mon père « Mohamed » qui ont sacrifié leur temps et leurs propres rêves pour me permettre d'atteindre les miens.

A ma petite sœur «Serine Nada »

A mes grands parents

A tous mes chers amis

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

Et bien sur a tous ceux qui, ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

Merci à toi ALLAH



Liste des figures

Figure I.1 : Fabrication d'une huile de base minérale issue de l'extraction du pétrole brut.....	5
Figure I.2 : Rôle de l'huile dans la lubrification du moteur.....	16
Figure I.3 : Gradient de la viscosité en fonction de la température pour les différents types d'huiles lubrifiantes.....	18
Figure I.4 : Caractéristiques d'un type d'huile lubrifiante.....	19
Figure I.5 : schéma du procédé de récupération des huiles usagées.....	25
Figure I.6 : schéma de processus de traitement des huiles usagées en acide/terre.....	26
Figure I.7 : Impactes des huiles usagées sur l'environnement.....	28
Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.....	31
Figure II.2 : Adsorption physique.....	32
Figure II.3 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	33
Figure II.4 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	34
Figure II.5 : Classification d'isotherme d'adsorption.....	36
Figure II.6. Classes des isothermes d'après Giles et coll.....	38
Figure II.7 : Présentation du modèle de Langmuir et freundlich.....	41
Figure II.8 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de tamkin.....	42
Figure II.9 : Modèle d'adsorption en multicouches.....	43
Figure II.10 : Formes du charbon actif.....	48
Figure II.11 : Forme de l'argile.....	48
Figure II.12 : Forme de zéolithe.....	49
Figure II.13 : Forme de gel de silice.....	50
Figure II.14 : Les principaux constituants de l'orange.....	52
Figure III.1 : Photos des échantillons de l'huile neuve et usagée.....	56
Figure III.2 : Matériau brut utilisées	56
Figure III.3 : L'écorce de grenade séché.....	57
Figure III.4 : Schéma de préparation d'adsorbant.....	58
Figure III.5 : Lavage et filtration des écorces de grenade.....	59
Figure III.6 : Séchage des écorces de grenade.....	59
Figure III.7 : Le support après broyage.....	60

Figure III.8 : Les tamis utilisées.....	60
Figure III.9 : Agitation de l'huile usée avec les peaux de grenade à 25° C et 70 °C.....	61
Figure III.10 : Le refroidissement de l'échantillon dans un dessiccateur dessiccateur.....	62
Figure III.11 : Le poids du l'éprouvette vide et remplie par l'adsorbant	63
Figure III.12 : un viscosimètre capillaire calibré de type CANNON- FENSKE.....	65
Figure III.13 : Bain viscosimétrique viscosimétrique.....	67
Figure III.14 : Mesurer la masse volumique par pesée.....	68
Figure III.15 : Testeur de point d'éclair de type Cleveland Open Cup	69
Figure III.16 : Bain réfrigérant	70
Figure III.17 : Les Pycnomètre utilisées	72
Figure III.18 : Réfraction view	74
Figure III.19 : Appareil de mesure de l'indice de réfraction	74
Figure IV.1 : La Viscosité cinématique à 40°C et 100°C de l'huile moteur neuve et usée.....	76
Figure IV.2 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 25°C sur la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile.....	77
Figure IV.3 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 25°C sur la viscosité cinématique à 100°C de l'huile moteur usée.....	78
Figure IV.4 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 70°C sur la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile moteur usée.....	78
Figure IV.5 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 70°C sur la viscosité cinématique à 100 °C de l'huile moteur usée.....	79
Figure IV.6 : Effet du traitement sur le point d'écoulement.....	80
Figure IV.7 : Effet du traitement sur le point d'éclair.....	82
Figure IV.8 : Variation de la densité des huiles usées traitée par adsorption.	83
Figure IV.9 : Variation de l'indice de réfraction des huiles traitées.....	85

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification d'une huile minérale sur la base des structures moléculaire.....	6
Tableau I.2 : Familles des huiles de synthèses	7
Tableau I.3 : Consommation nationale des huiles moteur.....	10
Tableau I.4 : Huiles générant des huiles usagées claires.....	12
Tableau I.5 : Huiles générant des huiles usagées noires.....	12
Tableau I.6 : Classification des huiles moteur.....	18
Tableau I.7 : Classification ACEA.....	20
Tableau I.8 : Teneurs en pourcentage en masse en contaminants solides et liquides d'huiles usagées de moteurs à essence et diesel.....	22
Tableau I.9 : Composés polluants des huiles usagées.....	28
Tableau II.1 : Tableau comparatif entre la physiosorption et la chimisorption.....	33
Tableau II.2 : Déchets utilisés pour produire des adsorbants à faible coût.....	50
Tableau III.1 : Taux d'humidité pour l'adsorbant.....	62
Tableau III.2 : La densité apparente d'adsorbant « Pg »	63
Tableau III.3 : pH de la solution surnageante d'adsorbant « Pg »	64
Tableau IV.1 : La masse volumique de l'huile moteur neuve et usée.....	75
Tableau IV.2 : La viscosité de l'huile moteur neuve et usée.....	75
Tableau IV.3 : Effet de quantité d'adsorbant ajouté à 25°C et 70 °C sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.....	77
Tableau IV.4 : Influence de température et de quantité d'adsorbant sur le point d'écoulement.....	80
Tableau IV.5 : Influence de température et de quantité d'adsorbant sur le point d'éclair.....	81
Tableau IV.6 : Variation de la densité des huiles usées traitée par adsorption.....	83
Tableau IV.7 : Variation de l'indice de réfraction des huiles traitées.....	84

Liste des abréviations

ACEA	Association des Constructeurs Européens d'Automobiles
AGMA	American Gear Manufacturers Association
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmett et Teller.
BP	British Petroleum
CATOR	Société Catalane de Traitement des Huiles Usées
CCMC	Comité des Constructeurs d'automobile du Marché Commun
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
HAP	Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques
ISO-VG	International Organisation for Standardization – Viscosity Grade
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MIL	l'armée Américaine
NaOH	Hydroxyde de sodium
RA1K	Raffinerie 1 de Skikda
PCB	Polychlorobiphényle
Pg	Peau de grenade
PH	Potentiel Hydrogène
PL	Poids lourds
Ppm	Parties par million
SAE	Society of Automotive Engineers

SiO2	Le dioxyde de silicium
SONATRACH	Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures
TAN	Dosage de l'acidité totale
TBN	Dosage de basicité totale
TVR	Tension de Vapeur Reid
VL	Véhicules Légers
VCFE	Vacuum Cyclon Flash Evaporator

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
% en poids	Pourcentage du poids	[%]
Ce	Concentration à l'équilibre de l'adsorbât dans le milieu liquide, à une température constante	[mg/l]
D	La densité apparente	[sans unité]
H	Humidité exprimée en pourcentage	[%]
C	Diesel	
S	Essence	
P	Pression	[Pa]
ρ	Masse volumique	[g/ml]
μ	Viscosité dynamique	[Pa.s]
ν	Viscosité cinématique	[m ² /s]
w	Winter	
qe	Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	[mg/g]
C0	Concentration initiale du soluté adsorbé en	[mg/l]
qmax	La capacité maximale de saturation de l'adsorbant	[mg/g]
Kl	La constante d'adsorption de Langmuir	[l/mg]
KF	Les constantes de Freundlich liées à l'adsorption.	[sans unité]
Kt	Constante de l'isotherme de Temkin	[l/mg]
ΔQ	Variation de l'énergie d'adsorption	[J. mol ⁻¹]
$\frac{X}{m}$	Quantité du soluté fixée par unité de masse du solide	[mg/g]
$(\frac{X}{m})_0$	Capacité initiale d'adsorption	[mg/g]
qt	Quantité de soluté adsorbé à l'instant	[mg/g]

k1	Constante de vitesse du pseudo premier ordre	[1/min]
k2	La constante de vitesse du pseudo second ordre	[g/mg.min]
Kd	Coefficient de distribution	[sans unité]
ΔH	Enthalpie	[KJ/mole]
ΔS	Entropie	[KJ/mole]
ΔG	Energie libre	[KJ/mole]
R	Constante des gaz parfaits	[J/mole. K]
T	Température	[K]
C1	Coefficient d'étalonnage	[mm^2/s^2]
t1, 2	Temps d'écoulement t1 et t2 respectivement	[s]
m	Masse de l'adsorbant	[g]
V	Volume de la solution	[l]

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Les huiles de lubrification	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Généralité sur les huiles de lubrification.....	3
I.2.1 Définition de la lubrification.....	3
I.2.2 Origine des lubrifiants.....	3
I.3. Principe de raffinage des huiles lubrifiantes.....	4
I.4. Composition des huiles de lubrification de base.....	5
I.4.1. Les huiles minérales.....	5
I.4.2. Les huiles de base synthétiques.....	6
I.4.3. Les huiles de semi-synthèse.....	7
I.4.4. Les additifs.....	8
I.5. Consommation des huiles Lubrifiantes.....	9
I.5.1. Consommation mondiale.....	9
I.5.2. Consommation nationale des huiles Lubrifiantes.....	10
I.6. Les huiles usagées.....	10
I.6.1. Les huiles usagées en Algérie.....	11
I.6.2. Les différents types des huiles usagées.....	11
I.6.2.1. Les huiles claires.....	11
I.6.2.2. Les huiles noires.....	12
I.7. Caractérisation physico-chimique des huiles de lubrification.....	13
I.7.1. Viscosité.....	13
I.7.2. Indice de viscosité.....	14
I.7.3. Indice de réfraction.....	14
I.7.4. Point d'éclair.....	14
I.7.5. Point d'écoulement.....	14
I.7.6. Densité.....	14
I.7.7. Indice d'acidité ou dosage de l'acidité totale (TAN)	15

I.7.8. Indice de basicité ou dosage de basicité totale (TBN)	15
I.7.9. Teneur en eau.....	15
I.7.10. Tension de Vapeur Reid (TVR)	15
I.7.11. Couleur.....	15
I.8. fonctionnement des huiles lubrifiantes moteur automobile.....	15
I.8.1. Refroidissement.....	16
I.8.2. Étanchéité.....	16
I.8.3. Nettoyage.....	16
I.8.4. Lubrification.....	16
I.9. classifications et spécification des huiles pour moteur automobiles	17
I.9.1. Classification selon la viscosité.....	17
I.9.1.1. Classification ISO-VG.....	17
I.9.1.2. Classification SAE.....	17
I.9.1.3. Classification AGMA.....	19
I.9.2. La spécification.....	19
I.9.2.1. Norme ACEA.....	20
I.9.2.2. Norme API.....	20
I.10. Dégradations de l'huile de lubrification.....	21
I.10.1. Phénomène d'oxydation.....	21
I.10.2. Phénomène de rouille et de corrosion.....	21
I.10.3. Cisaillement mécanique.....	21
I.10.4. Le phénomène de contamination.....	22
I.11. Récupération des huiles des moteurs usées.....	23
I.11.1 Méthodes de récupération des huiles usées.....	23
I.11.2. Étapes de récupération des huiles usées.....	23
I.11.3. Procédés de récupération des huiles usagées.....	24
I.12. L'impact des huiles moteur usagées sur l'environnement et la santé.....	27
I.13. Conclusion.....	29

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1. Introduction.....	30
II.2. Généralités.....	30
II.2.1. Définition.....	30
II.3. les types d'adsorption.....	31
II.3.1. Adsorption physique	31
II.3.2. Adsorption chimique	32
II.4. Mécanisme d'adsorption	34

II.5. Classification des isothermes d'adsorption	35
II.5.1. Concept d'isotherme d'adsorption	35
II.5.2. L'adsorption gaz-solide	35
II.5.3. L'adsorption liquide-solide	37
II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	39
II.6.1. Modèle de Langmuir.....	39
II.6.2. Modèle de Freundlich.....	40
II.6.3. Modèle de Temkin.....	41
II.6.4. Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET)	42
II.7. Cinétique d'adsorption.....	43
II.7.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	43
II.7.2. Modèle de pseudo second ordre.....	44
II.8. Facteurs influents sur l'adsorption.....	44
II.8.1. Nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.....	44
II.8.2. L'influence de l'adsorbat	45
II.8.3. Effet de la température.....	45
II.8.4. Effet du pH.....	45
II.8.5. Effet de l'agitation.....	45
II.8.6. Temps d'adsorption	45
II.8.7. Surface spécifique.....	45
II.8.8. Porosité	45
II.9. Thermodynamique de l'adsorption.....	46
II.10. Adsorbants.....	47
II.10.1. Définition d'adsorbant	47
II.10.2. Types d'adsorbant.....	47
II.10.3. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant.....	52
II.11. Les applications de l'adsorption	53
II.12. Conclusion.....	53

Chapitre III : Calcul des échangeurs

III.1. Introduction	54
III.2. Matériels, produits et appareillage	54
III.2.1. Matériels.....	54
III.2.2. Produits Utilisés.....	54
III.2.3. Appareillages.....	55
III.3. Adsorbat, Adsorbant	55
III.3.1. Adsorbat.....	55
III.3.2. Adsorbant	56
III.4. Procédure expérimentale du traitement des huiles usagées par adsorption.....	57

III.4.1. Préparation de la peau de grenade.....	57
III.4.2. Traitement d'huile usagée par adsorption.....	60
III.5. Techniques de caractérisation de l'adsorbant.....	61
III.6. Caractérisation de l'huile régénérée	64
III.6.1. La viscosité.....	64
III.6.2.Masse volumique	67
III.6.3. Point d'éclair.....	68
III.6.4. Point d'écoulement.....	70
III.6.5. Densité.....	72
III.6.6. Indice de réfraction	73

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	75
IV.2. Masse volumique	75
IV.3. Viscosité	75
IV.3.1. Viscosité huile neuve et usée	75
IV.3.2. Viscosité huile traité.....	77
IV.4. Point d'écoulement	80
IV.5. Point d'éclair	81
IV.6. Densité	83
IV.7. Indice de réfraction.....	84

Conclusion générale.....	86
---------------------------------	-----------

Résumé

Les huiles lubrifiantes sont composées de divers hydrocarbures et sont enrichies en additifs pour améliorer leur performance dans différents domaines. Cependant, au fil de leur utilisation dans des moteurs, ces huiles lubrifiantes se dégradent en raison de plusieurs phénomènes tels que la contamination, l'oxydation, la corrosion, le cisaillement mécanique, et d'autres facteurs.

Ce travail porte l'intérêt d'étudier l'efficacité de l'adsorption entre les peaux de grenade modifiées par NaOH et l'huile moteur synthétique usée (Total SAE 15w40) et son influence sur les propriétés physico-chimiques de l'huile moteur usée.

Les analyses physico-chimiques ont démontré l'efficacité du traitement des huiles moteur usagées par adsorption, montrant une amélioration significative par rapport à l'état initial de l'huile usée, une viscosité de 92,5825 mm²/s à 40°C et 23,4036 à 100°C, le point d'écoulement -27 °C, le point d'éclair 205 °C et une densité de 0,881. Il a été constaté que l'adsorption entre les peaux de grenade et l'huile moteur usagée dépend principalement de l'activation et de la quantité d'adsorbant, ainsi que de la température d'adsorption.

Une amélioration des propriétés physico-chimiques ne suffit pas à rendre l'huile moteur utilisable à nouveau, car elle doit subir plusieurs processus de régénération. Sur le plan économique, cette récupération est une nécessité pour protéger l'environnement tout en offrant la possibilité de réaliser des gains substantiels.

Mots-clés : huiles lubrifiantes ; adsorption; peaux de grenade; propriétés physico-chimiques.

Abstract

Lubricating oils are composed of various hydrocarbons and are enriched with additives to improve their performance in different areas. However, as they are used in engines, these lubricating oils degrade due to several phenomena such as contamination, oxidation, corrosion, mechanical shearing, and other factors.

This work focuses on the effectiveness of adsorption between NaOH-modified pomegranate skins and used synthetic motor oil (Total SAE 15w40) and its influence on the physico-chemical properties of used motor oil.

The physico-chemical analyses demonstrated the effectiveness of the treatment of used

motor oils by adsorption, showing a significant improvement over the initial state of the used oil, a viscosity of 92.5825 mm² /s at 40°C and 23.4036 at 100°C, pour point -27°C, flash point 205°C and density 0.881. It was found that adsorption between pomegranate skins and used motor oil depends mainly on the activation and amount of adsorbent, as well as on the adsorption temperature.

An improvement in the physico-chemical properties is not enough to make the motor oil usable again, as it must undergo several regeneration processes. Economically, this recovery is a necessity to protect the environment while providing the opportunity for substantial gains.

Keywords: lubricating oils; adsorption; pomegranate skins; physico-chemical properties.

ملخص

تتكون زيوت التشحيم من مختلف الهيدروكربونات ويتم إثرائها بالمواد المضافة لتحسين أدائها في مختلف المجالات. ومع ذلك، نظرًا لاستخدامها في المحركات، تتحلل زيوت التشحيم بسبب العديد من الظواهر مثل التلوث والأكسدة والتآكل والقص الميكانيكي وعوامل أخرى

يركز هذا العمل على فعالية الامتزاز بين قشر الرمان المعدل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم وزيت المحرك المستخدم ومدى تأثيره على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت المحرك المستخدم

أظهرت التحليلات الفيزيائية الكيميائية فعالية معالجة زيوت المحركات المستعملة عن طريق الامتزاز، مما أظهر تحسناً كبيراً عن الحالة الأولية للزيت المستخدم زوجة تبلغ 92.5825 متر مربع/ثانية عند 40 درجة مئوية و23.4036 عند 100 درجة مئوية ونقطة تدفق -27 درجة مئوية ونقطة وميض 205 درجة مئوية وكثافة 0.881. وجد أن الامتزاز بين قشر الرمان وزيت المحرك المستخدم يعتمد بشكل أساسي على تنشيط وكمية الامتزاز، وكذلك على درجة حرارة الامتزاز لا يكفي تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لجعل زيت المحرك قابلاً للاستخدام مرة أخرى، حيث يجب أن يخضع للعديد من عمليات التجديد. من الناحية الاقتصادية، يعد هذا الانتعاش ضرورة لحماية البيئة مع إتاحة الفرصة لتحقيق مكاسب كبيرة

الكلمات الرئيسية: زيوت التشحيم؛ الامتزاز؛ قشر الرمان؛ الخصائص الفيزيائية - الكيميائية

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La lubrification des pièces mécaniques des moteurs automobiles est fondamentale, sans la lubrification, les pièces qui se frottent entre elles s'échauffent, entraînant des températures si importantes, risquant de provoquer le grippage des surfaces en contact, ce qui conduirait directement à leur destruction [1].

Les huiles lubrifiantes jouent un rôle essentiel dans le bon fonctionnement des moteurs. Elles sont composées de 70 à 85% d'huile de base, à laquelle sont ajoutés de 15 à 25% d'additifs soigneusement sélectionnés pour conférer au lubrifiant les propriétés requises. Ces huiles présentent plusieurs propriétés physico-chimiques qui doivent être préservées autant que possible tout au long de leur utilisation.

En service, ces huiles lors de leurs utilisations engendrent inévitablement une dégradation progressive de leurs propriétés et devient polluées. Cette dégradation est causée par divers facteurs tels que la contamination, l'oxydation, la corrosion et le cisaillement mécanique, qui altèrent la performance et la qualité de l'huile. Après utilisation ces déchets sont, soit rejetés dans la nature soit déversés dans les égouts pour polluer enfin de compte les fleuves ou rivières [2].

Protéger l'environnement, lutter contre le gaspillage de l'énergie et exploiter des ressources inutilisées, tel est le triple objectif de la récupération des déchets. Aujourd'hui, la conjoncture économique difficile commande de réduire le gaspillage de matières premières et d'énergie que représentent ces énormes quantités de déchets rejetés. Les huiles usagées « moteur » constituent une catégorie importante de matériaux récupérables, donc le traitement de ces huiles lubrifiantes usagées est devenu une préoccupation majeure dans le contexte actuel de développement durable et de préservation de l'environnement.

Face à cette problématique, diverses techniques de traitement des huiles lubrifiantes usagées ont été développées, parmi lesquelles l'adsorption apparaît comme une méthode prometteuse et efficace. L'adsorption consiste à utiliser des matériaux adsorbants capables de retenir les impuretés et les contaminants présents dans l'huile, permettant ainsi de restaurer ses propriétés et de prolonger sa durée de vie. En outre l'adsorption a occupé une place importante dans le domaine du traitement de l'huile depuis longtemps, car de sa simplicité, de bonnes performances purifiantes et d'un faible coût

L'objectif de notre travail consiste d'étudier l'efficacité de l'adsorption de l'huile synthétique usée (Total SAE 15w40) en utilisant les peaux de grenade activées par la soude

dans des différentes conditions expérimentales, et nous avons examiné leur influence sur les propriétés physico-chimique de l'huile moteur usée et la possibilité de leur récupération.

Notre mémoire comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste à étudier les rappels bibliographiques sur les huiles de lubrification en général et l'impact de l'huile usagée sur l'environnement et la possibilité de récupération

Le deuxième chapitre est consacré, à des notions sur l'adsorption et les différents adsorbants utilisés dans le domaine.

Le troisième chapitre explique la procédure expérimentale du traitement des huiles usagées par adsorption sur les peaux de grenade et présente les équipements et les méthodes nécessaires pour réaliser les analyses.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude et l'interprétation des résultats expérimentaux.

Notre étude est finalisée par une conclusion générale.

CHAPITRE I

LES HUILES DE LUBRIFICATION

I.1. Introduction

Les huiles de lubrification jouent un rôle essentiel dans le bon fonctionnement des machines et des équipements mécaniques. Que ce soit dans les moteurs de voitures, les turbines industrielles ou les compresseurs, l'huile de lubrification permet de réduire les frottements et l'usure des pièces en mouvement.

Dans ce chapitre, nous allons fournir une vue d'ensemble de la composition et les caractéristiques physicochimiques des huiles de lubrification, leurs origines et leur classification. Nous examinerons les principales fonctions de l'huile de lubrification et les causes de dégradation de ces huiles, et pour conclure le chapitre nous allons parler de l'impact des huiles usagées sur l'environnement et leurs procédés de récupération.

I.2. Généralité sur les huiles de lubrification

I.2.1 Définition de la lubrification

La lubrification est l'action d'assurer un film d'huile entre deux pièces en mouvement l'une par rapport à l'autre afin de réduire la résistance au glissement provoquant l'échauffement et l'usure des surfaces. Elle est donc régie par l'aptitude à vaincre toutes les contraintes qui l'opposent durant le fonctionnement requis du système lubrifié (charge, vitesse, température, irrégularité des surfaces, abrasion...). Pour ce faire, le lubrifiant doit disposer de plusieurs propriétés le qualifiant à garantir un fonctionnement optimal du système lubrifié [3].

I.2.2 Origine des lubrifiants

Ce sont des substances servant à adoucir le frottement de deux pièces mobiles en contact. Les lubrifiants peuvent être :

- liquides, comme les huiles organiques et minérales ;
- consistants, comme les graisses ;
- solides, comme le graphite [2].

Les huiles de lubrification sont formulées d'une huile de bases minérales issues d'un pétrole brut après traitement, dopée d'un paquet d'additifs [4]. Elles sont constituées de 70 à 85% d'huile de base auxquels sont ajoutés 15 à 25% d'additifs convenablement choisis pour qualifier le lubrifiant à assurer sa fonction. Elles disposent de plusieurs propriétés physico-chimiques qui doivent être préservées, autant que possible, au cours de son

utilisation.

Le lubrifiant permet de :

- Réduire les frottements dans les machines et par conséquent d'économiser l'énergie ;
- Elimination des résidus et les impuretés ;
- Diminution des bruits ;
- Améliorer étanchéité vis à vis des gaz et des liquides ;
- Evacuer les calories venant des parties chaudes du moteur s'il circule et s'il peut céder sa chaleur au niveau extérieur ;
- Combattre l'usure des machines sous toutes ses formes : usure adhésive et grippage, usure par fatigue, corrosion de contact ;
- Protéger les organes contre les corrosions humide et acide ;
- mettre en route l'organe à lubrifier à toutes températures [5].

I.3. Principe de raffinage des huiles lubrifiantes

La première étape comprend la distillation atmosphérique du pétrole brut à la température de 350°C. Celle-ci produit un résidu atmosphérique constitué de produits lourds qui serviront en partie, à la récupération des huiles lubrifiantes après une distillation sous vide. D'autres opérations de raffinage sont également nécessaires pour pouvoir séparer les différentes fractions de résidus.

Le craquage catalytique est le premier traitement thermique subi par le résidu pour obtenir des molécules d'hydrocarbures de courtes chaînes et par conséquent des produits légers.

Le deuxième traitement des huiles consiste en une extraction partielle des structures aromatiques par solvatation. Le produit subit une troisième opération de raffinage qui est un déparaffinage par solvant. La dernière opération de traitement est un hydrotraitement qui permet d'éliminer environ 90% des contaminants, y compris l'azote, le soufre, les métaux et les hydrocarbures non saturés [7].

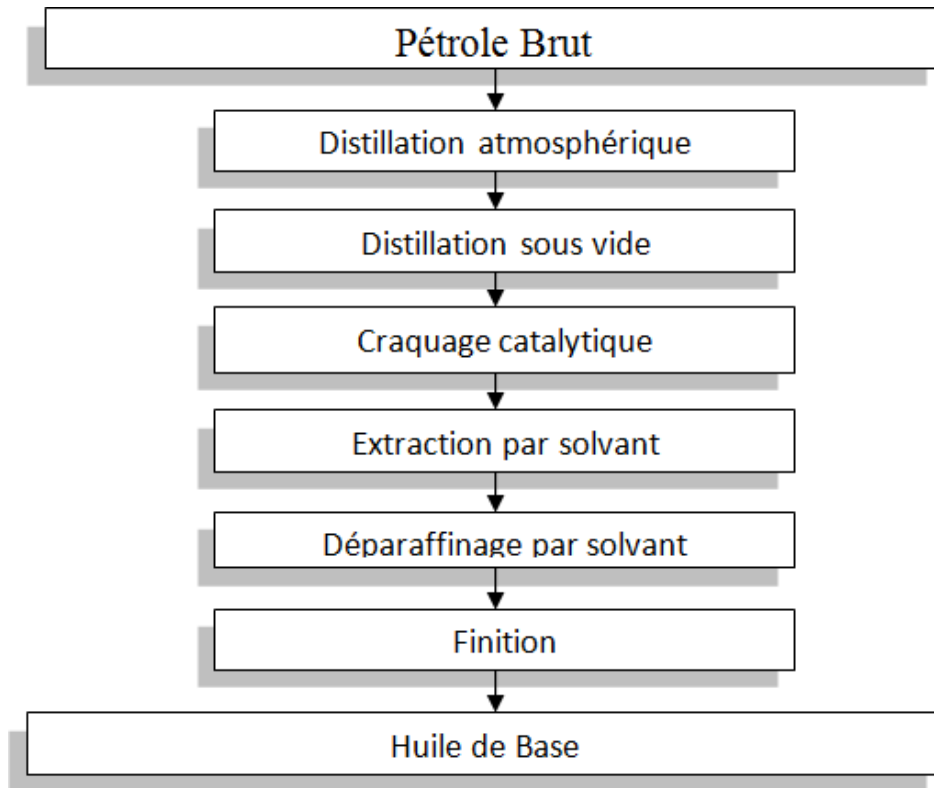


Figure I.1 : Fabrication d'une huile de base minérale issue de l'extraction du pétrole brut [4].

I.4. Composition des huiles de lubrification de base

Les huiles de base peuvent être

- minérales ;
- semi-synthétiques ;
- synthétiques.

Et la composition des additifs varie en fonction de la qualité de l'huile de base et de l'application pour laquelle l'huile est destinée que ce soit pour les véhicules automobiles, les machines industrielles ou l'aviation. La quantité et la qualité des additifs déterminent également le coût de l'huile de lubrification finale.

I.4.1. Les huiles minérales

Les huiles minérales sont des huiles de lubrification de base obtenues à partir de la distillation du pétrole brut. Elles sont constituées principalement d'hydrocarbures saturés et insaturés.

Les huiles minérales :

- ont des propriétés de lubrification acceptables, mais peuvent être limitées en termes de performances à hautes températures ou sous des charges lourdes.
- peuvent améliorer leurs propriétés de lubrification, leur résistance à l'oxydation et leur protection contre la corrosion par l'ajout d'additifs.
- sont utilisées pour les moteurs à combustion interne, les boîtes de vitesses, les transmissions et les systèmes hydrauliques.
- sont généralement moins chères que les huiles synthétiques et semi-synthétiques, mais elles ont une durée de vie plus courte et peuvent nécessiter un remplacement plus fréquent.
- peuvent contenir des impuretés (métaux et des composés aromatiques).

Le tableau I.1 montre le classement des huiles minérales

Tableau I.1 : Classification d'une huile minérale sur la base des structures moléculaire [8].

Structure	Fraction principale	Caractéristiques
A base de paraffine Chaines rectilignes ou ramifiées	+ de 75% de paraffines	Densité < 900 kg/m ³ Indice de viscosité 93-105
A base de naphène	+ de 70% de naphènes	Densité 900-940 kg/m ³ Indice de viscosité 30-80
Aromatique	+ de 50% d'aromatiques	Densité > 940 kg/m ³ Indice de viscosité 0-40

I.4.2. Les huiles de base synthétiques

Les huiles de base synthétiques sont conçues pour offrir des performances supérieures aux huiles de base minérales et de semi-synthèse, notamment en termes de protection contre l'usure, de stabilité à haute température, de faible viscosité à basse température, et de durée de vie plus longue.

Les huiles de base synthétiques :

- sont couteux mais présentent une durée de vie plus longue et nécessitent moins de remplacement.
- sont plus stables à haute température et meilleure capacité de nettoyage, ce qui peut aider à maintenir la propreté du moteur ou de l'équipement.
- mélangées à des additifs améliorent la protection contre l'usure, la résistance à l'oxydation, la protection contre la corrosion, l'amélioration des performances à basses températures et la réduction des émissions.

Exemples de familles d'huiles de synthèses :

Tableau I.2 : Familles d'huiles de synthèses [9].

Exemples de familles d'huiles de synthèse	
Polyglycols	Bonnes propriétés lubrifiantes, haut indice de viscosité de 150 à 200 m ² /s, faible volatilité, bonne stabilité thermique, incompatible avec les huiles minérales
Esters	Faible volatilité, bonnes propriétés lubrifiantes à froid, bonne tenue thermique, bonne propriété solvant et bonne résistance au cisaillement.
Hydrocarbures synthétiques	Comportement à froid performant, indice de viscosité élevé. Selon la longueur de la chaîne, bonne propriété thermique.
Silicone	Inerte chimiquement, grande résistance à la chaleur et à l'oxydation, hydrophobe (qui n'absorbe pas de l'eau), indice de viscosité élevé, bonne propriété à froid, incompatibilité chimique avec de nombreux additifs.

I.4.3. Les huiles de semi-synthèse

Ils sont fabriqués à partir d'un mélange dans des proportions variables d'huile minérale et d'huile de synthèse (généralement 70 à 80% d'huile minérale et 20 à 30% d'huile de

synthèse) Ce sont les plus courantes [10].

Les huiles de semi-synthèse :

- ont des propriétés de lubrification améliorées par rapport aux huiles minérales et peuvent offrir des performances similaires à celles des huiles synthétiques à un coût inférieur.
- ont également une durée de vie plus longue que les huiles minérales, ce qui peut réduire les coûts de maintenance.
- sont utilisées pour les moteurs à essence et diesel, les transmissions et les systèmes hydrauliques.

I.4.4. Les additifs

Les additifs sont présents à hauteur de 10% à 20% dans les huiles finies [3]. Leur rôle est d'améliorer les propriétés chimiques des huiles lubrifiantes, afin de prolonger la durée de vie soit du moteur soit de l'huile et pour interdire la dégradation rapide des huiles usagées [10].

Les additifs généralement utilisés sont

- **Additifs Anticorrosifs, antirouille**

Composés chimiques pouvant empêcher l'attaque des métaux ferreux, due à l'action conjuguée de l'eau, de l'oxygène de l'air et de certains oxydes formés lors de la combustion. En étendant un film de protection sur les surfaces métalliques du moteur, et en neutralisant les agents corrosifs [10].

- **Additifs Anti oxydation**

Composés organiques contenant du soufre, du phosphore ou de l'azote. On y incorpore souvent des métaux, comme l'étain, le zinc ou le baryum Pour prévenir la formation de vernis, de boue et de corrosion [11].

- **Dispersants**

Ils permettent d'éviter l'agglomération des dépôts décollés des parois et maintenir les particules en suspension dans l'huile [10]. Ils contiennent souvent de l'azote, et parfois de bore [12].

- **Additifs Anti-mousse**

Les anti-mousses sont des additifs solubles dans l'huile, à base de silicone, de très haute

masse molaire, ils empêchent la formation des bulles liquide-air, qui se forment à la surface d'huile lubrifiante en réduisant la tension de surface [13].

- **Additifs extrême de pression**

Permettent à l'huile de réduire les frottements et par conséquent économiser de l'énergie. Et protéger les surfaces des fortes charges [14- 15].

- **Additifs améliorant le point d'écoulement**

Ils permettent au lubrifiant de garder une bonne fluidité à basse température (de -15°C à - 45°C) [13]. Les additifs améliorant le point d'écoulement sont généralement des polymères hydrocarbonés et oxygénés [7].

- **Additifs améliorant d'indice de viscosité**

L'objectif de ces additifs est de réduire la variation de la viscosité en fonction de la température, qui se traduit par une augmentation de l'indice de viscosité, ils permettent à l'huile d'être :

- Suffisamment fluide à froid (facilité de démarrage en abaissant le point d'écoulement entre -15°C et -45°C suivant les huiles).
- Suffisamment visqueuse à chaud (éviter le contact des pièces en mouvement) [10].

- **Additifs modificateurs de frottement**

Ces additifs permettent de réduire le coefficient de frottement des pièces lubrifiées, en améliorant ainsi leur rendement mécanique [10].

I.5. Consommation des huiles Lubrifiantes

I.5.1. Consommation mondiale

La demande mondiale de lubrifiants est stable depuis 2013 avec un volume global estimé à 39.4 millions de tonnes. La tendance de l'importation en lubrifiant est en augmentation et demeure importante (26 770 661 kg en 2013 à 33 586 127 kg en 2017).

On a estimé en 2019 une croissance de 6% pour atteindre un volume de demande globale de 41.9 millions de tonnes. Les Etats-Unis restent le premier marché de consommation des lubrifiants, toutefois la Chine grappille son retard d'année en année. Shell préserve sa première place pour la 9^{ème} année consécutive avec une part de marché de 12.5% au niveau mondial. Suivent Exxon (10.5%) et BP castral (6.8%) [16].

I.5.2. Consommation nationale des huiles Lubrifiantes

Au plan national, le marché est de l'ordre de 150.000 tonnes par ans, se répartissant comme suit

- 75% Huiles moteurs ;
- 19% Huiles industrielles (ateliers, entreprises industrielles) ;
- 3% Graisses et paraffines ;
- 3% Huiles aviation et marine.

La consommation nationale d'huile est en augmentation constante d'une année à une autre en raison, principalement, de l'accroissement du parc automobile, le tableau suivant donne le volume de la consommation de ses huiles en Algérie [16].

Tableau I.3 : Consommation nationale des huiles moteur [16].

Année	Le nombre de véhicules	Consommation nationale (tonnes)
2005	3422411	100000
2007	3986000	120000
2010	4314500	150000
2012	4812555	160000
2014	5425558	180000
2016	6055468	200000

I.6. Les huiles usagées

Dans un moteur, l'huile, dont la fonction essentielle est d'assurer la lubrification, se voit soumise à de nombreuses contraintes de plus en plus sévères et ce, en rapport avec le développement actuel des moteurs aux performances améliorées, ces contraintes agissent de manière néfaste sur la structure de l'huile, une fois ses propriétés altérées, elle ne peut continuer à remplir sa tâche convenablement, et elle finit par perdre sa qualité lubrifiante.

Les huiles usées sont classées dans la catégorie des déchets spéciaux dangereux, elles

peuvent engendrer une détérioration importante du milieu naturel, qui peut être traduit par une pollution d'eau, du sol et de l'atmosphère [6].

I.6.1. Les huiles usagées en Algérie

Plusieurs activités sont susceptibles de produire des huiles usagées. On peut citer notamment :

- Les garages, concessionnaires, stations de vidange, stations de services ;
- Les transports (routiers, fluviaux, aériens, ferroviaires) ;
- Les usines, ateliers, entreprises industrielles ;
- Les entreprises traitant des déchets contenant des huiles usagées (cas de la démolition automobile, du traitement de filtres à huiles, d'emballages souillés par des huiles...).

La quantité moyenne des huiles usagées récupérées par NAFTAL est de 12000 tonnes par an, ce qui représente 27% de la quantité des huiles usagées générées sur la vente de NAFTAL.

Ce taux a été doublé par rapport aux années précédentes où la collecte représentait uniquement 14 %. Les capacités de stockage sont estimées à 12 426 m³ [17].

I.6.2. Les différents types des huiles usagées

Les huiles motrices usagées, sont des huiles qui sont contaminées après utilisation, ses propriétés altérées, ne peuvent pas continuer à remplir leurs tâches convenablement.

On cite deux types des huiles usagées [18].

I.6.2.1. Les huiles claires

Ce sont les huiles industrielles qui proviennent des transformateurs, des circuits hydrauliques et des turbines. Elles sont peu contaminées et chargées en général d'eau et de particules. Donc facile à valoriser sous forme de matière ou récupéré sous forme d'une huile de base [19].

Tableau I.4 : Huiles générant des huiles usagées claires [20].

Origine	Spécificité
Industriel	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Huiles pour mouvements ➤ Huiles pour turbines. ➤ Huiles pour transmissions hydrauliques. ➤ Huiles pour isolante pour transformateurs ➤ Huiles non solubles pour le travail des métaux
Industrielle / Automobile	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Huile pour amortisseurs

I.6.2.2. Les huiles noires

Elles représentent un pourcentage important dans la totalité des huiles usagées. Ces huiles proviennent généralement de la lubrification automobile, Leur traitement est plus difficile et complexe, à cause de leur forte dégradation et la présence de contaminants [18].

Tableau I.5 : Huiles générant des huiles usagées noires [20].

Origine	Spécificité
Automobile	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Toutes huiles finies pour moteurs essences y compris les huiles dites mixtes. ➤ Huiles pour moteurs Diesel dites tourisme. ➤ Huiles pour moteurs Diesel, pour les véhicules utilitaires y compris pour marine. ➤ Huiles multifonctionnelles. ➤ Huiles pour transmissions automatiques. Huiles pour engrenages automobiles.

Industrie	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tous fluides caloporteurs. ➤ Huiles pour le traitement thermique. Huiles pour compresseurs frigorifique. Huiles pour compresseurs d'air à gaz. ➤ Huiles pour engrenages industriels.
Aviation	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Huiles pour moteurs d'avions.

I.7. Caractérisation physico-chimique des huiles de lubrification

Tous les lubrifiants sont caractérisés par certaines propriétés, qui sont spécifiques à ces fluides. Ces propriétés comprennent

I.7.1. Viscosité

La viscosité est définie comme le rapport de la force de cisaillement agissant sur une unité de surface au gradient de vitesse qui existe entre les différentes couches du fluide [21]. Elle est la propriété qui caractérise la résistance du film lubrifiant qui protège les pièces en mouvements, pour des conditions de fonctionnement données [8].

Elle dépend de la température, lorsque la température est faible la viscosité est trop élevée, et les frottements entre les surfaces des pièces mobiles sont importants. Et plus la température est élevée, plus la viscosité est basse pour réduire les frottements internes.

A. Viscosité dynamique (μ)

La viscosité dynamique est la viscosité qui intervient dans les calculs d'épaisseur de film d'huile. Elle est déduite de la loi de Newton régissant l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux entre une surface mobile animée et une surface fixe [22]. C'est aussi le produit de la viscosité cinématique par la masse volumique du fluide.

Unités légales (μ) : Pa.s (pascal. Seconde) ou N.s/m² ; poise (P) et centipoise (cP)

$$1 \text{ poise} = 1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa.s.}$$

$$1000 \text{ centipoises} = 1000 \text{ cP} = 1 \text{ Pa.s.}$$

B. Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est déterminée en mesurant, à une température donnée, la durée de l'écoulement d'un volume connu d'huile dans un tube capillaire. C'est la viscosité donnée dans

les fiches techniques des fournisseurs [23].

Unités : m^2/s ; Stoke (St) ou centistoke (cSt) $10000 \text{ St} = 1 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; $1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$;

$106\text{cSt} = 1 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

I.7.2. Indice de viscosité

L'indice de viscosité traduit la variation de la viscosité en fonction de la température. Plus l'indice de viscosité est grand, moins la viscosité varie .il permet de juger la tenue à chaud et à froid d'un lubrifiant. Il est déterminé soit a partir des mesures des viscosités cinématiques effectuées respectivement à 40°C et à 100°C , soit en utilisant des tables ASTM, soit en utilisant un programme de calcul spécifique sur micro-ordinateur [7].

I.7.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu transparent est une grandeur sans dimension, qui permet d'identifier un produit ou une espèce chimique, et de contrôler leurs puretés, et déterminer leurs fractions molaires.

Il est défini par le rapport entre la vitesse de propagation de la lumière dans le vide, et la vitesse de la lumière dans ce milieu. Il dépend de la longueur d'onde du rayon, de la lumière et de la température [22].

I.7.4. Point d'éclair

C'est la température minimale à laquelle les vapeurs émises par une huile s'enflamment au contact d'une flamme pour une courte durée, dans des conditions normalisées. Elle traduit la stabilité thermique de l'huile et sa résistance à l'inflammation [3].

I.7.5. Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température minimale à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation et dans des conditions normalisées, il est exprimé en degré Celsius. Cette caractéristique est importante pour le choix des huiles de base et pour l'usage des huiles moteur à basse température [24].

I.7.6. Densité

La densité est le rapport entre la masse volumique du produit à une température donnée, et la masse volumique du corps de référence qui est en générale pour les liquides le corps de référence utilisé est l'eau, à une température standard [24].

I.7.7. Indice d'acidité ou dosage de l'acidité totale (TAN)

C'est le nombre de milligramme de potasse, nécessaire pour neutraliser les acides contenus dans 1 gramme d'huile. L'apparition de l'acidité dans une huile moteur, ne peut provenir que lors de l'oxydation, et pour cela son augmentation indique une oxydation due à la température ou à la contamination [25].

I.7.8. Indice de basicité ou dosage de basicité totale (TBN)

C'est le nombre de milligramme de potasse stœchiométrique, équivalent à la quantité d'acidité d'une huile, renfermant des additifs alcalins. L'indice de basicité a pour but de neutraliser les acides formés dans des gaz de combustion, ou par oxydation. Il est inversement proportionnel à l'indice de basicité [25].

I.7.9. Teneur en eau

On peut définir la teneur en eau comme la quantité d'eau contenue dans un produit, exprimée en pourcentage du poids ou de volume de ce produit. L'eau est l'un des principaux ennemis des lubrifiants [26]. Il cause beaucoup d'inconvénients pour la lubrification du moteur, tel que le vieillissement prématuré de l'huile, la corrosion de pièces métalliques et la perte de pouvoir visqueux [24].

I.7.10. Tension de Vapeur Reid (TVR)

C'est le rapport entre le volume du gaz et celui de l'huile, d'où la pression d'un carburant est développée par la vapeur à une température donnée et des conditions bien définies [24].

I.7.11. Couleur

La coloration anormalement sombre dans une huile lubrifiante est une indication de la présence d'oléfine. Ceux-ci sont indésirables dans les huiles lubrifiantes. Comme ils sont thermiquement instables. Cette couleur change progressivement au cours de son service dans le moteur. En particulier, elle noircit rapidement à cause des résidus de combustion métallique [27].

I.8. Fonctionnement des huiles lubrifiantes moteur automobile

La lubrification est indispensable pour protéger les différentes composantes mécaniques du moteur. Les lubrifiants doivent assurer le bon fonctionnement des mécanismes en s'intercalant entre les surfaces en mouvement relatif [28].

Les fonctions des huiles des moteurs sont diverses et leur rendement est remarquable et

selon des normes spécifiques, doivent posséder les propriétés suivantes

I.8.1. Refroidissement (l'évacuation des calories)

La circulation de l'huile évacue les calories, et élimine les risques de fusion et de détérioration. Un moteur, surtout aujourd'hui avec les technologies de pointes ou les difficultés de circulation, peut chauffer anormalement jusqu'à 400°C.

L'huile refroidit les parties essentielles du moteur que le liquide de refroidissement du radiateur ne peut pas atteindre, comme l'arbre à cames, les bielles et les pistons. L'huile assure ainsi jusqu'à 35 % de la fonction de refroidissement.

I.8.2. Etanchéité

L'huile permet un renfort de l'étanchéité qui assure un taux de compression optimal pour plus de puissance moteur.

I.8.3. Nettoyage (l'évacuation des impuretés)

L'huile permet l'évacuation des impuretés grâce au filtre à l'huile et à la vidange pour maintenir la propreté des pièces moteur.

I.8.4. Lubrification (la réduction des frottements et de l'usure)

L'huile permet une réduction des frottements, ce qui améliore le rendement du moteur et diminue la consommation de carburant [9].

Elle permet aussi de protéger les organes lubrifiés contre les diverses formes de corrosion et d'usure, transmettre de l'énergie ou de la chaleur et, assurer l'isolation électrique et augmenter la durée de vie [29].



Figure I.2 : Rôle de l'huile dans la lubrification du moteur [30].

I.9. Classifications et spécification des huiles pour moteur automobiles

Il existe principalement deux types de classification pour les huiles

- Classification selon la viscosité (fluidité).
- Spécification selon le service (niveau de performance) [7].

I.9.1. Classification selon la viscosité

Il existe dans le monde trois organismes qui s'occupent de classer les huiles selon leur viscosité

- L'ISO (International Organization for Standardization) ;
- La SAE (Society of Automotive Engineers) ;
- L'AGMA (American Gear Manufacturers Association) [7].

I.9.1.1. Classification ISO-VG

Le grade ISO fait référence pour déterminer la viscosité des huiles industrielles, il permet de caractériser la consistance de l'huile. Dans cette ISO-VG (International Organisation for Standardization–Viscosity Grade), 18 classes de viscosité sont définies. Chaque classe représente la viscosité à 40°C. Plus le chiffre est élevé, plus la viscosité de l'huile est importante [7].

I.9.1.2. Classification SAE

La classification internationale SAE américaine (Society of Automotive Engineers), Cette classification de viscosité, d'usage universel, prend en compte différents critères de viscosité à froid et à chaud. elle évolue régulièrement pour s'adapter aux exigences d'opérabilité à froid et de sécurité à chaud des moteurs [31]. La viscosité d'une huile moteur s'exprime par deux grades, un grade à froid et un grade à chaud. Le grade à froid se situe devant la lettre W (Winter), il traduit la viscosité dynamique à froid : la capacité à démarrer le moteur et à amorcer la pompe à huile : 0W, 5W, 10W, 15w. Plus le chiffre est faible, plus l'huile est fluide à basse température [32].

Le grade à chaud traduit la viscosité cinématique à chaud (100°C) : 20, 30, 40, 50, 60. Plus ce chiffre est élevé, plus la viscosité de l'huile sera importante aux hautes températures, et donc aura une meilleure tenue [32].

Les huiles qui répondent aux limites de viscosité d'un grade à froid ou à chaud sont dites mono-grades (SAE 10W, SAE 30 ...) Celles qui satisfont, à la fois aux limites de viscosité d'un grade à froid et d'un grade à chaud sont dites multigrades (5 W 40, 10 W 40...) [33].

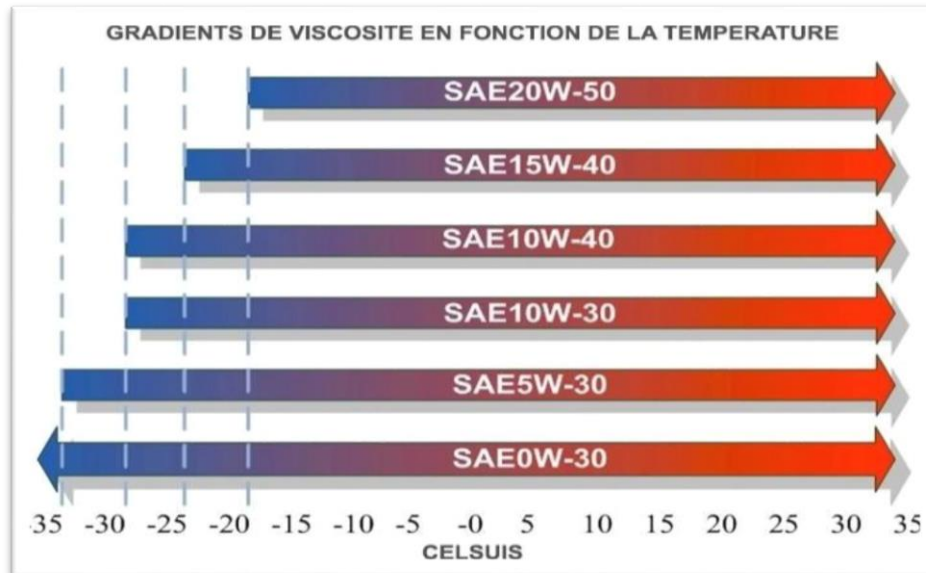


Figure I.3 : Gradient de la viscosité en fonction de la température pour les différents types d'huiles lubrifiantes [34-35].

Tableau I.6 : Classification des huiles moteur [33].

Grades SAE	Viscosité (cp) à La température(°C)	Température (°C) limite de pompabilité	Viscosité (cst) à 100°C	
	ASTM D 2602	ASTM D 3829	ASTM D 445	
	Maxi	Maxi	Min	Maxi
0 W	3250 à -30	-35	3.8	-
5 W	3500 à -25	-30	3.8	-
10 W	3500 à -20	-25	4.1	-
15 W	3500 à -15	-20	5.6	-
20 W	4500 à -10	-15	5.6	-
25 W	6000 à -5	-10	9.3	-

20			5.6	< 9.3
30			9.3	< 12.5
40			12.5	< 16.3
50			16.3	< 21.9
60			21.9	< 26.1

I.9.1.3. Classification AGMA

AGMA « American Gear Manufacturers Association » s’occupe des huiles de boites d’engrenages industrielles. Elle définit 9 gammes de viscosité [4].

I.9.2. La spécification (classification selon le service)

La classification qui se réfère seulement à la viscosité, ne donne pas une réponse définitive au niveau qualitatif.

Ce niveau est indiqué par un chiffre ou par une lettre, plus cet indicateur est élevé, plus l’huile est performante.

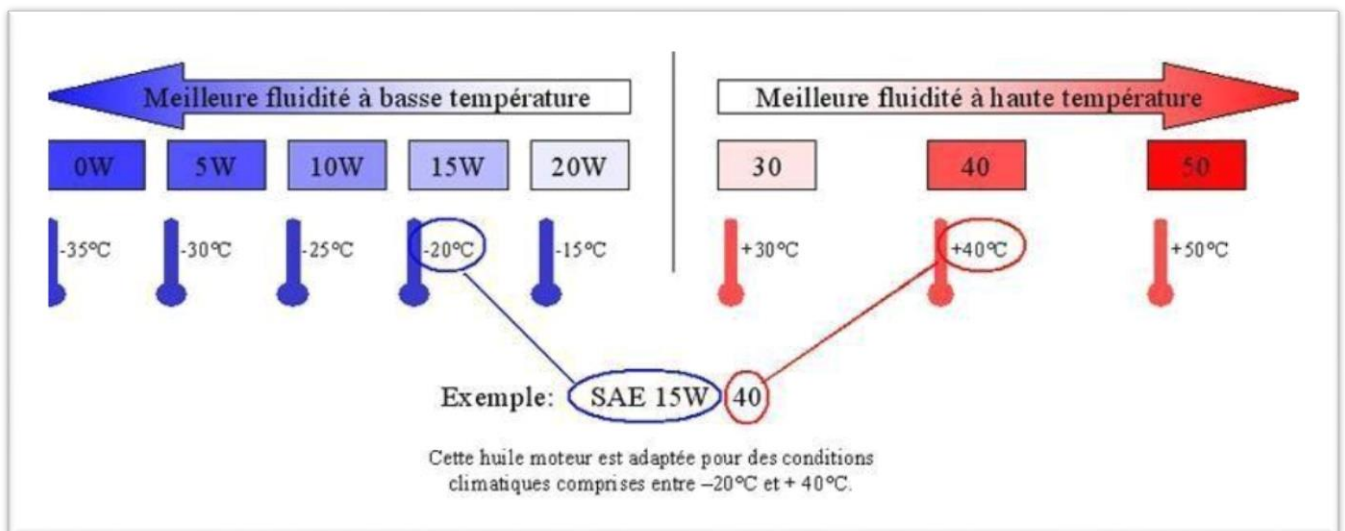


Figure I.4 : Caractéristiques d’un type d’huile lubrifiante [34-35].

Pour remédier à cela, des grandes organisations comme API : American Petroleum Institute, MIL : l’armée américaine, certains grands constructeur comme L’ACEA : Association des constructeurs Européens d’Automobiles qui a remplacé CCMC: le Comité des Constructeurs du Marché Commun, ont rédigé des spécifications en fonction des prestations

qui sont exigées des huiles moteurs.

Chacune de ces spécifications, est un ensemble de tests faits en laboratoire, qui été sélectionnés pour tester les qualités des lubrifiants examinés [14].

I.9.2.1. Norme ACEA

L'ACEA (Association des Constructeurs Européens) propose ses propres classifications pour les véhicules européens dont les moteurs ont souvent des performances et donc des exigences spécifiques plus élevées que les moteurs américains [39]. Elle a été créée en 1991 en remplacement de la classification C.C.M.C (Comité des constructeurs d'automobile du marché commun) [3].

Tableau I.7 : Classification ACEA [3].

	Classification ACEA				
	Niveau 1 Hautes performances	Niveau 2 Standard	Niveau 3 Qualité supérieure	Niveau 4 Moteur à injection directe	Niveau 5 Très hautes performances économie de carburant
Moteur essence	A1	A2	A3		A5
Moteur diesel (V.L.)	B1	B2	B3	B4	B5
Moteur diesel (P.L.)	E1	E2	E3	E4	E5

(V.L.) : véhicules légers.

(P.L.) : poids lourds.

I.9.2.2. Norme API

L'API (l'American Petroleum Institute) est une association commerciale Américaine pour l'industrie du pétrole et du gaz naturel. Pour les huiles à moteur, le service API s'indique avec deux lettres, la première indique le type de carburant utilisé dans le moteur (S =Essence et C =Diesel), la deuxième indique la performance .Plus la lettre est élevée dans l'alphabet, plus la performance est importante [32].

I.10. Dégradations de l'huile de lubrification

La dégradation est le résultat d'une oxydation d'un lubrifiant sous l'effet de la température et de l'oxygène.

I.10.1. Phénomène d'oxydation

L'oxydation est la réaction entre l'huile de base du lubrifiant et l'oxygène qui se trouve dans l'atmosphère, c'est l'une des principales causes de la dégradation du lubrifiant. Elle peut provoquer une modification fondamentale de l'huile de base du lubrifiant et c'est la raison pour laquelle les huiles finissent par s'user. La vitesse de réaction de l'huile avec l'oxygène dépend de la température à laquelle cette réaction a lieu, plus la température est élevée plus l'huile s'oxyde rapidement.

L'oxydation de l'huile génère un ensemble de phénomènes, entraînant des conséquences nuisibles à l'huile et sur le circuit de lubrification, tel que l'augmentation de la viscosité, l'augmentation de l'acidité de l'huile, et la formation de dépôts et de boues [36].

On peut observer l'oxydation de l'huile moteur en remarquant

- ✓ L'épaississement ;
- ✓ Noircissement de l'huile et son odeur âcre ;
- ✓ L'élévation de l'acidité ;
- ✓ Formation de dépôts et de boues.

I.10.2. Phénomène de rouille et de corrosion [15]

La rouille et la corrosion sont deux phénomènes qui conduisent à une élévation de l'usure, ce phénomène provoque la corrosion des métaux non ferreux,

- par l'attaque de l'acide organique provenant de l'oxydation des huiles ou du carburant.
- par l'humidité qui est le résultat de l'action conjuguée de l'eau et l'oxygène.

I.10.3. Cisaillement mécanique

Le cisaillement du lubrifiant est la contrainte que subit le film d'huile lorsque ses deux faces sont animées de vitesses différentes, il s'exprime par la variation de vitesse dans le film d'huile. L'aptitude d'un lubrifiant à résister au cisaillement lui permet de garantir des Caractéristiques stables pendant sa durée de vie [10].

I.10.4. Le phénomène de contamination

L'utilisation des huiles lubrifiantes peut entraîner des phénomènes de contamination d'autres éléments en contact avec l'usure de la machine.

Les effets de contamination sont matérialisés par les faits suivants :

- Les particules solides non miscibles aux lubrifiants risquent de provoquer de l'usure (par abrasion) ;
- Les contaminants solubles (solvants organiques et hydrocarbures) et non solubles tel que l'eau, altèrent les propriétés physiques l'huile.

La contamination se manifeste essentiellement sous deux formes [33]

A. Contamination liquide

La dilution sévère qui baisse la concentration des additifs et leurs efficacités, et de leurs tours provoquent la diminution de la viscosité en fonction de la distance parcourus. [19]

B. Contamination solide

Les contaminants provenant des frottements des éléments mobiles en formants des particules d'usures, L'étanchéité insuffisante, Poussières atmosphériques lors de l'ouverture du réservoir pendant la vidange ou contrôler le niveau de l'huile [19].

Tableau I.8 : Teneurs en pourcentage en masse en contaminants solides et liquides d'huiles usagées de moteurs à essence et diesel [36].

Teneur en contaminants	Moteurs diesel % de l'huile	Moteurs à essence % de l'huile
Carbone	1 à 5	0.5 à 0.2
Abrasifs	0.05 à 0.20	0.05 à 0.20
Composés de plomb	Néant	0.05 à 0.20
Eau	0.2 à 0.5	0.2 à 0.5
Produis d'altération	Traces à 0.5	Traces à 0.5
Carburant ou combustible	De 1 à 5	De 1 à plus de 10

I.11. Récupération des huiles des moteurs usées

Les huiles usagées peuvent être récupérées et recyclées pour une utilisation ultérieure. Une fois que les huiles usagées ont été recyclées, elles peuvent être utilisées comme huiles de base pour produire de nouvelles huiles lubrifiantes, être utilisées comme combustible dans des processus de combustion industrielle, produire de l'électricité ou pour d'autres applications industrielles [37].

I.11.1 Méthodes de récupération des huiles usées

✓ La méthode de régénération ou re-raffinage

La régénération ou re-raffinage consiste à refabriquer une huile de base semblable aux huiles neuves. Les huiles usagées sont collectées, nettoyées et filtrées pour éliminer les contaminants et les impuretés, puis elles sont soumises à une série de traitements physico-chimiques pour éliminer les additifs et les impuretés restantes. Ensuite, les huiles régénérées sont mélangées avec des additifs pour produire des huiles lubrifiantes de haute qualité.

✓ La méthode de valorisation

La valorisation, quant à elle, consiste à utiliser les huiles usagées comme combustible pour produire de la chaleur ou de l'électricité. Les huiles usagées sont collectées, stockées temporairement, puis brûlées dans des installations industrielles telles que les cimenteries, les raffineries et les centrales électriques pour produire de l'énergie.

I.11.2. Étapes de récupération des huiles usées

✓ Régénération ou re-raffinage

- Collecte et transport des huiles usées vers une installation de régénération ;
- Prétraitement : élimination des contaminants grossiers tels que l'eau et les solides à l'aide de filtres et de séparateurs centrifuges ;
- Traitement chimique : élimination des impuretés restantes et des additifs à l'aide de traitements chimiques tels que la désulfuration, l'hydrotraitement et l'acidulation ;
- Distillation sous vide : séparation des fractions d'huile en fonction de leur point d'ébullition pour récupérer une huile de base régénérée ;
- Ultrafiltration : phase dans laquelle l'huile usagée est soumise à des processus de sédimentation et de filtration afin d'éliminer les particules métalliques et les autres solides présents dans l'huile [37] ;

- Ajout d'additifs : mélange de l'huile de base régénérée avec des additifs pour obtenir des huiles lubrifiantes de haute qualité.

✓ **Valorisation**

- Collecte et transport des huiles usées vers une installation de valorisation énergétique ;
- Stockage temporaire des huiles usées ;
- Brûlage des huiles usées dans des installations industrielles telles que les cimenteries, les raffineries et les centrales électriques pour produire de la chaleur ou de l'électricité.

I.11.3. Procédés de récupération des huiles usagées

A. Le procédé de régénération Vaxon

Egalement connue sous le nom de VCFE (Vacuum Cyclon Flash Evaporator, développée au Danemark), il est pratiqué dans une usine de traitement CATOR, situé à Alcover (Tarragone en Espagne) [38]. C'est une méthode de régénération des huiles usagées qui utilise une technologie de distillation sous vide pour séparer les différentes fractions d'huile. Ce procédé est utilisé principalement pour les huiles moteur et les huiles de transmission.. Il permet de récupérer jusqu'à 90 % des huiles usées. [38] le schéma suivant présente ce procédé

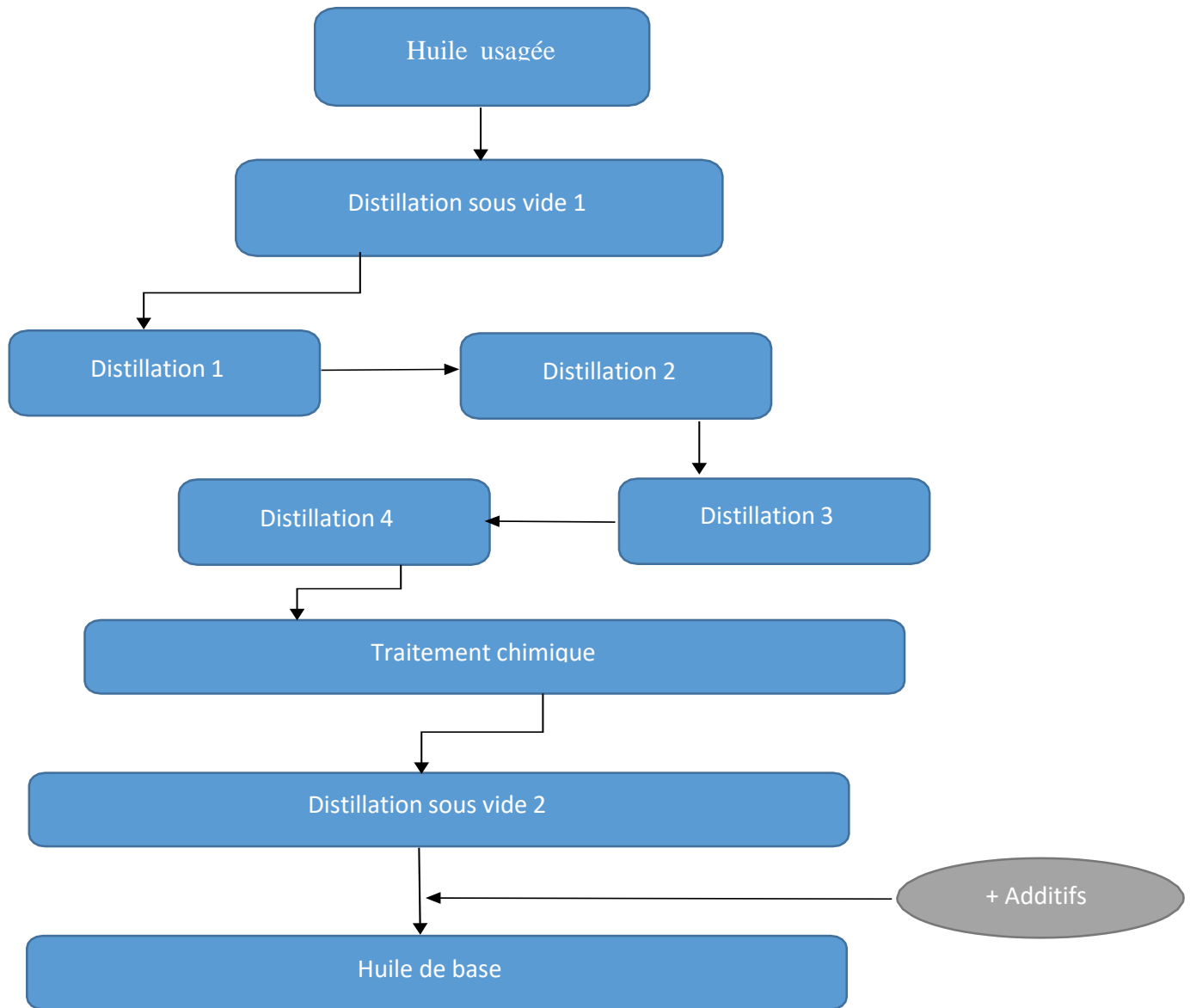


Figure I.5 : Schéma du procédé de récupération des huiles usagées.

B. Procédé de traitement des huiles usagées en acide/terre

Le procédé de traitement des huiles usagées en acide/terre est une méthode de purification des huiles usagées qui utilise des acides et des terres activées pour éliminer les impuretés et les contaminants des huiles usagées.

Le processus de traitement des huiles usagées en acide/terre se compose des étapes suivantes

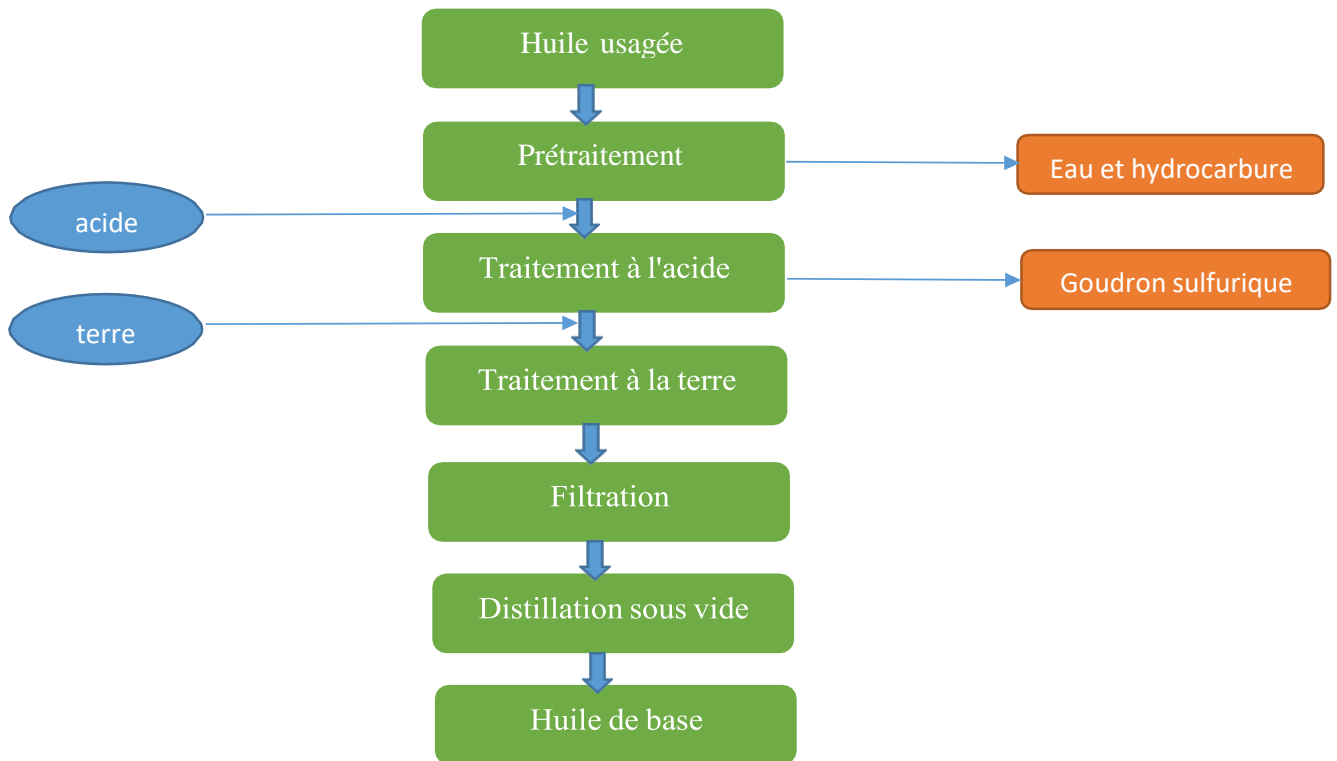


Figure I.6 : Schéma de processus de traitement des huiles usagées en acide/terre [39].

C. Le procédé REVIVOIL

Le procédé REVIVOIL est un procédé de régénération des huiles usagées qui utilise une technologie de filtrage à froid, qui ne nécessite pas de produits chimiques et qui réduit la consommation d'énergie. En outre, il permet de récupérer une huile de haute qualité qui peut être réutilisée dans une large gamme d'applications industrielles.

Voici les étapes du procédé

- Prétraitement : Les huiles usagées sont stockées dans un réservoir et prétraitées pour éliminer les impuretés grossières telles que les débris et les contaminants solides ;
- Filtration à froid : Les huiles sont filtrées à travers des filtres spéciaux à une température inférieure à 0°C. Cette filtration permet d'éliminer les impuretés et les contaminants de manière très efficace sans altérer la qualité de l'huile ;
- Traitement thermique : Les huiles régénérées sont ensuite soumises à un traitement thermique pour éliminer les contaminants restants et stabiliser l'huile ;
- Filtration finale : L'huile régénérée est ensuite filtrée à nouveau pour éliminer les impuretés restantes et garantir une qualité optimale.

D. Procédés de conversion des huiles de vidange en combustible

Consiste à transformer les huiles de vidange usagées en carburant utilisable dans des applications telles que les chaudières industrielles, les fours à ciment, les moteurs diesel et autres applications de combustion à cause de leur pouvoir calorifique.

Les procédés courants de conversion comprennent la pyrolyse, l'ultrafiltration, centrifugation, la distillation sous vide, l'hydrocraquage, la coagulation et la liquéfaction directe.

I.12. L'impact des huiles moteur usagées sur l'environnement et la santé

Les huiles usagées présentent un réel danger pour l'environnement et pour l'être humain. Elles sont considérées comme des éléments polluants du fait de la vaste utilisation des lubrifiants à travers le monde pour plusieurs raisons [40]

- ✓ Elles sont peu biodégradables ;
- ✓ Elles ont une densité plus faible que l'eau : 1L d'huile usagée peut couvrir une surface importante d'eau et réduire l'oxygénation de la faune et de la flore du milieu [41] ;
- ✓ L'impact lié à leur dégradation qui provient de la combustion de l'huile dans de mauvaises conditions est important : formation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) dont le pouvoir cancérigène a été démontré ; formation de gaz chlorhydrique acide, dû au chlore, sans neutralisation des fumées, de PCB ou de dioxine [42] ;
- ✓ Pollution des terres, des fleuves et des océans due à une faible biodégradabilité ;
- ✓ En contact avec l'eau, production d'une pellicule empêchant la circulation de l'oxygène [41].

L'exposition aux huiles usagées peut entraîner les effets suivants

- la contamination de l'eau potable avec des concentrations aussi faibles que 1 ppm ;
- la destruction des ressources alimentaires et des habitats naturels ;
- les incidences sur la faune locale, notamment la contamination par des éléments toxiques, l'altération de la reproduction, les lésions du tractus intestinal, la réduction de l'isolation de la fourrure et de la déperlance des plumes ;
- des dommages chroniques et aigus pour la santé humaine [43] ;

Les huiles usagées présentent un risque pour la santé humaine notamment en raison des propriétés suivantes ;

- répercussions sur les systèmes immunologique et reproducteur ;
- dommages aux reins, au foie, au cœur, aux poumons et au système nerveux [43].



Figure I.7 : Impacts des huiles usagées sur l'environnement [44].

Tableau I.9 : Composés polluants des huiles usagées [45].

Polluants	Exemples	Source
Hydrocarbures aromatiques polynucléaires	/	Pétrole-base lubrifiante
Hydrocarbures aromatiques mononucléaires	Alkyl benzènes	Pétrole-base lubrifiante
Hydrocarbures aromatiques di-nucléaires	Naphtalènes	Pétrole-base lubrifiante
Hydrocarbures chlorés	Trichloréthylène	Utilisation huile polluée
Métaux	Plomb	Dans le combustible
	Aluminium	Dans les moteurs

Les détenteurs d'huiles usées sont responsables de leur collecte et de leur stockage appropriés pour éviter leur libération dans l'environnement.

Les conditions de stockage des huiles usées doivent être conformes aux réglementations locales et nationales en matière d'environnement et de santé et sécurité au travail.

Voici quelques exemples de bonnes pratiques de stockage pour les huiles usées

- Stockage dans des conteneurs étanches et résistants à la corrosion pour éviter les fuites et les déversements ;
- Stockage séparé des huiles usées de différentes origines pour éviter les contaminations croisées ;
- Stockage dans un endroit sec, bien ventilé et éloigné des sources d'ignition pour réduire les risques d'incendie ;
- Étiquetage clair des conteneurs pour identifier clairement le contenu et éviter les erreurs de manipulation ;
- Stockage temporaire limité pour éviter l'accumulation excessive d'huiles usées.

Il est également important de prendre des mesures de sécurité appropriées lors du stockage et de la manipulation des huiles usées pour éviter les risques pour la santé et la sécurité des travailleurs.

I.13. Conclusion

La récupération des huiles de lubrification offre une solution économiquement viable et écologiquement responsable pour prolonger la durée de vie des huiles usagées. En adoptant des procédés de récupération appropriés et en respectant les normes de qualité, il est possible de restaurer les propriétés et la performance des huiles, réduisant ainsi la dépendance aux nouvelles ressources et minimisant l'impact environnemental.

CHAPITRE II

LE PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

II.1. Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies de séparation les plus importantes, elle définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible [46].

Dans ce chapitre, nous allons parler de l'adsorption qui est la technique de traitement utilisée dans cette étude. Nous donnerons sa définition, ses types et nous citerons quelques paramètres influents sur le phénomène d'adsorption et les classifications et modélisation des isothermes. Pour conclure le chapitre, nous citerons les différents types d'adsorbants utilisées et ces applications.

II.2. Généralités

L'adsorption est une opération unitaire importante en génie chimique, elle trouve son application dans divers domaines, grâce à son coût réduit et la facilité de sa mise en œuvre. Fantana et Scheele ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation et l'adsorption des gaz à la surface d'un solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [47].

Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques et applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux. Pour mieux définir l'importance de ce processus il faut expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents [48].

II.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. Par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Ce processus se produit grâce à des forces intermoléculaires telles que les forces de van der Waals, les forces électrostatiques ou les liaisons chimiques faibles non compensées à la surface de l'adsorbant [49].

Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [50] [51].

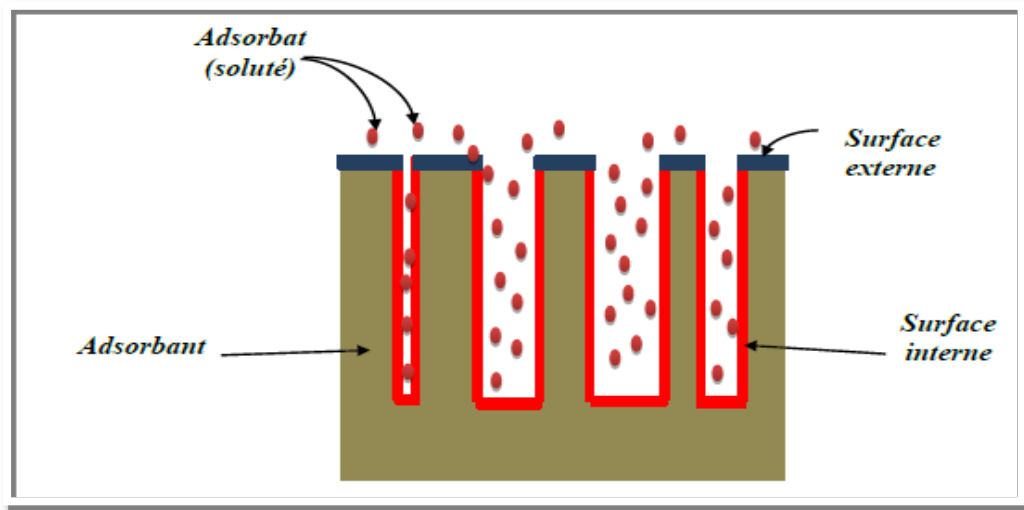


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [48].

II.3. les types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption » [52].

Il est parfois difficile d'identifier quel type d'adsorption prédomine dans une situation donnée. Parfois, cela peut être une combinaison de chimisorption et de physisorption [53].

II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible. Généralement limitée par les phénomènes de diffusion, dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court [54].

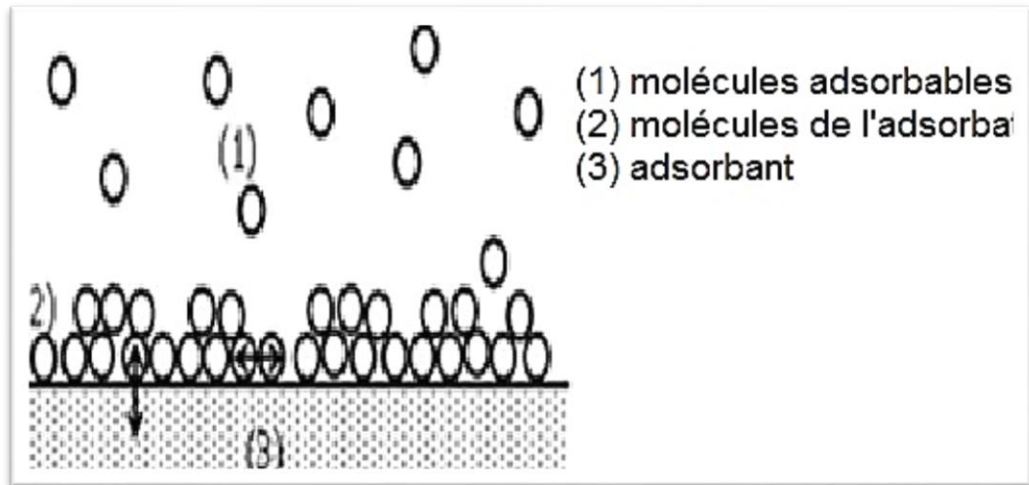


Figure II.2 : Adsorption physique [55].

II.3.2. Adsorption chimique

Chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui est caractérisé par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbant et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface.

Ce phénomène est plus lent et très sensible à la température, elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement.

Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbant. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbant [56].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [57].

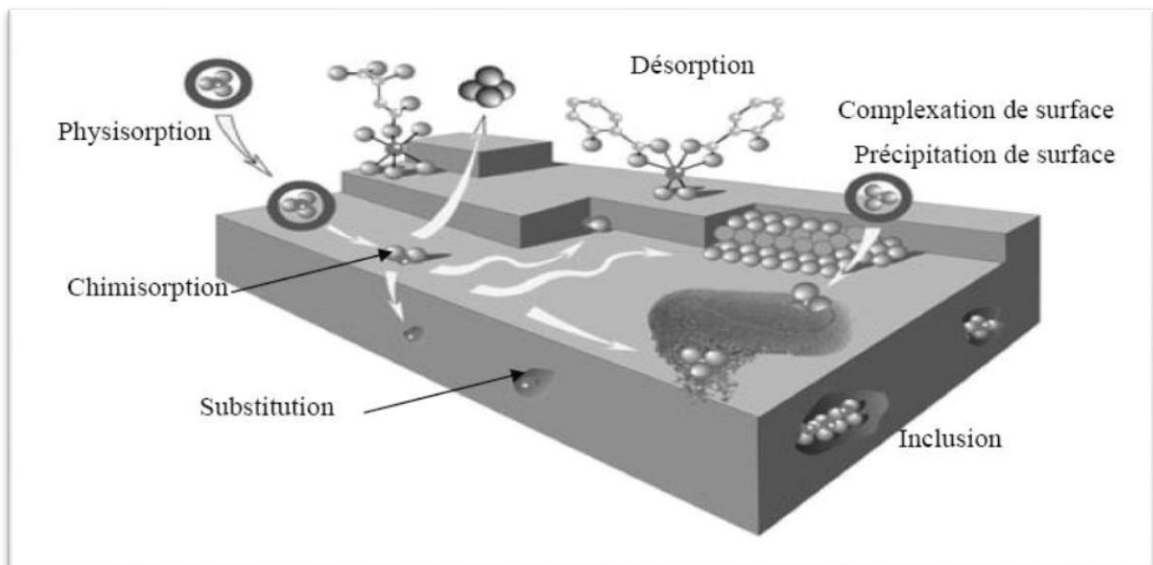


Figure II.3 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [58].

Tableau II.1 : Tableau comparatif entre la physisorption et la chimisorption [59].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de Liaison	Forces de Van Der-Waals	Liaisons chimiques
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
Formation des couches	Formation de monocouche ou Multicouches	Formation d'une monocouche Seulement
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Chaleur d'adsorption	Exothermique 1 à 10 kcal/mol	Exothermique 15 à 25 kcal/mol

Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible

II.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale du processus (figure II.4) :

- 1-diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant) ;
- 2-diffusion intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 3-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [60].

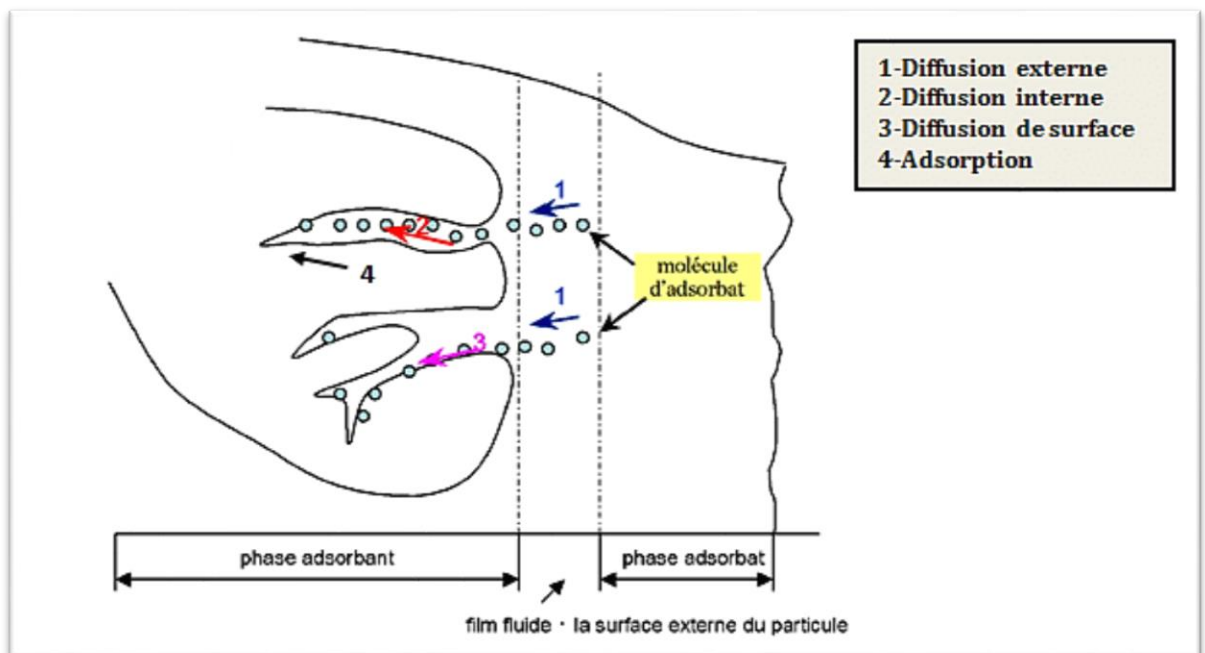


Figure II.4 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain [60].

II.5. Classification des isothermes d'adsorption

II.5.1. Concept d'isotherme d'adsorption

Tous les couples adsorbât-adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Pour chaque couple, le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption. C'est une courbe qui représente la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (q_e) et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât dans le milieu liquide, à une température constante (C_e) [61, 62].

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

- ❖ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat ;
- ❖ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ;
- ❖ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbât [63].

La quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre, appelé aussi capacité d'adsorption, est donnée par l'équation (II.1)

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{v}{m} \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbât en (mg/L) ;

C_e : concentration d'adsorbât à l'équilibre dans la solution en (mg/L) ;

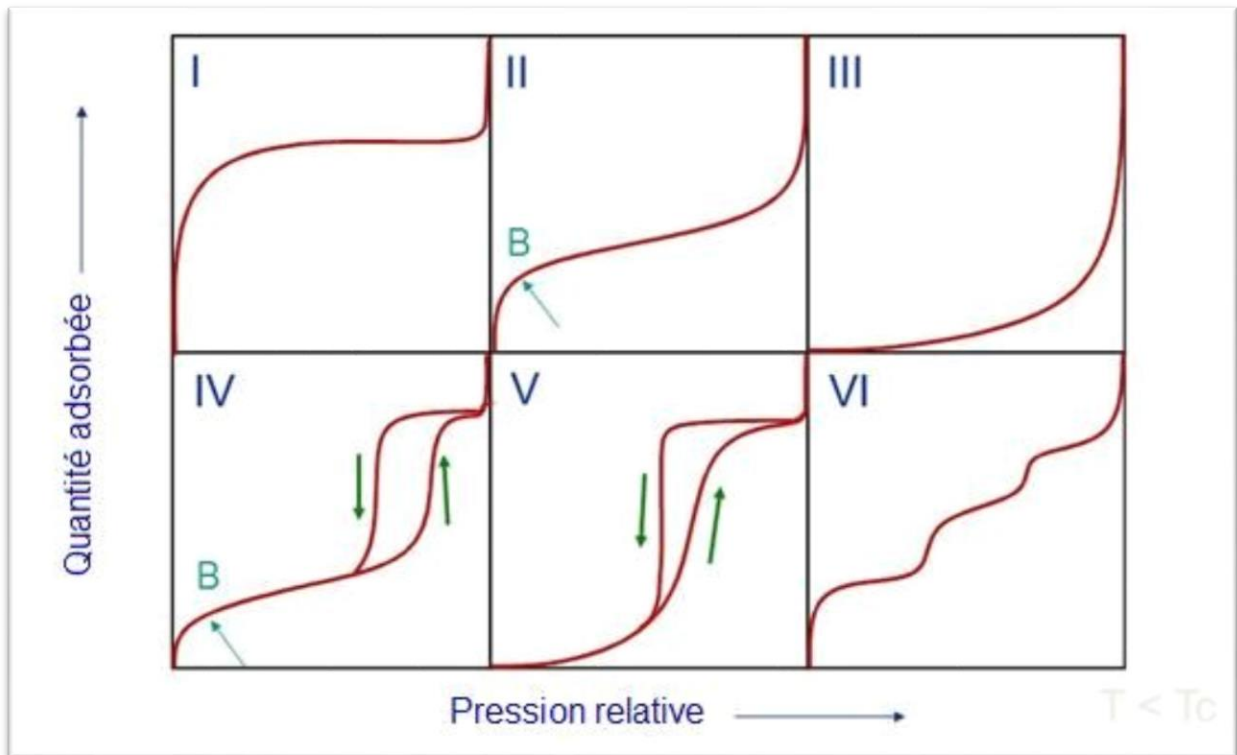
m : masse de l'adsorbant ;

q_e : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) [61,62].

II.5.2. L'adsorption gaz-solide

L'allure des isothermes expérimentales est groupée en cinq types fondamentaux (figure II.4). Trois de ces types sont caractérisés par une portion linéaire plus ou moins longue. L'extrapolation de ces portions jusqu'aux axes des ordonnées permet une détermination absolue du contenu de la couche superficielle adsorbée. Le résultat de tels calculs prouve, que cette couche est toujours unimoléculaire, pourvu que l'adsorption soit de nature purement physique.



Il est donc possible, dans ce cas, de calculer la surface spécifique de l'adsorbant à partir de l'isotherme expérimentale. Les résultats s'accordent d'une manière excellente avec ceux obtenus par la méthode B.E.T. Les activités thermodynamiques des composants dans la couche unimoléculaire sont discutées d'une manière quantitative [64].

Figure II.5 : Classification d'isotherme d'adsorption [65].

On admet généralement la classification suivante [66] :

A. Isotherme de type I

Présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation ($P/P_0=1$). Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores aux faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Il peut y avoir de fortes interactions (éventuellement

chimisorption). C'est une adsorption essentiellement mono-moléculaire.

B. Isotherme de type II

Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche. On distingue le type II a qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et qui est peut être obtenue pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

C. Isotherme de type III

Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant. L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

D. Isotherme de type IV

Il y a remplissage de méso-pores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H1 (type IV_A) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 (type IV_B) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IV_C, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, mono-disperses.

E. Isotherme de type V

Il y a remplissage de méso-pores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

F. Isotherme de type VI

Ce type d'isotherme en « marches » est très rare il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

II.5.3. L'adsorption liquide-solide

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et Coll en quatre types principaux **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir normal), **H** (Haute affinité) et **C** (partition constante) (Figure II.6).

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- Les molécules adsorbées sont orientées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [67].

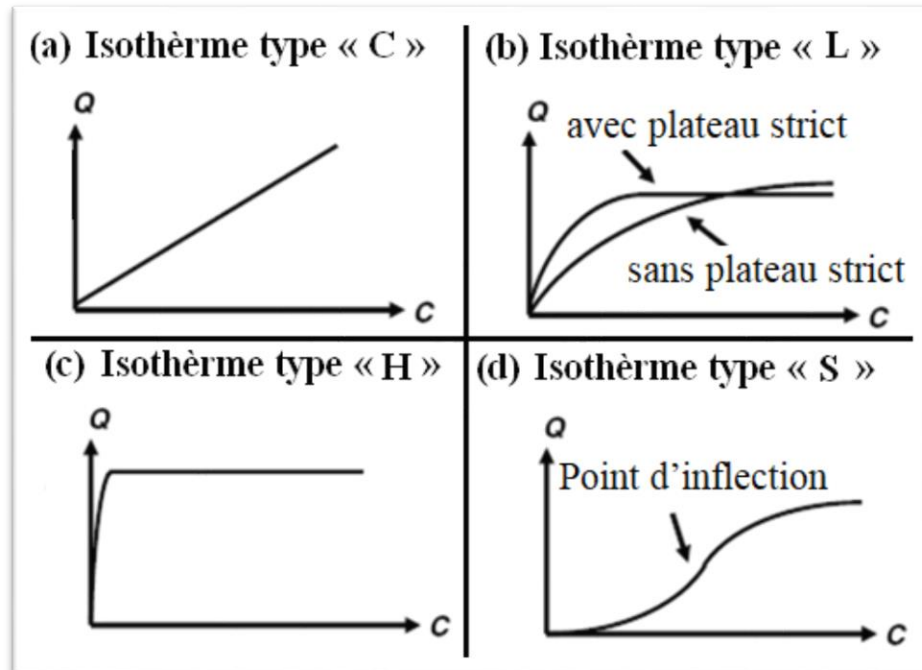


Figure II.6 : Classes des isothermes d'après Giles et coll [68].

A. Classe L

Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeables les interactions latérales.

B. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals.

C. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

D. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [69,70].

II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation du processus d'adsorption permet d'évaluer l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant. L'étude d'adsorption comprend deux aspects principaux : l'équilibre et l'étude cinétique. L'atteinte de l'équilibre d'adsorption par l'adsorbant est régie par la thermodynamique. Une grande variété d'isothermes peut être appliquée pour décrire l'adsorption à l'équilibre. L'étude cinétique permet de décrire le taux d'adsorption par l'application des modèles mathématiques. La modélisation de l'adsorption est ainsi appliquée pour décrire les données expérimentales en utilisant des modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption et de cinétique, et dans ce qui suit, nous citerons les plus répandus [71].

II.6.1. Modèle de Langmuir

C'est une équation semi-empirique dérivée d'un mécanisme cinétique proposé.

L'isotherme de Langmuir, proposé en 1918, repose sur les hypothèses indiquées ci-dessous

- Les molécules de l'adsorbat se fixent sur l'adsorbant en monocouche ;

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- Les sites actifs sont identiques.

L'équation du modèle d'adsorption de Langmuir est donnée comme suit :

$$q_e = \frac{Kl \cdot q_m \cdot c_e}{1 + Kl \cdot c_e} \dots\dots\dots (II.2)$$

q_e : la quantité du colorant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g) ;

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l) ;

q_{\max} : la capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g) ;

K_l : la constante d'adsorption de Langmuir (l/mg).

La première version linéaire de l'équation de Langmuir [78]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} * C_e + \frac{1}{q_m * K_l} \dots\dots\dots (II.3)$$

II.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogène. Il est présumé que plus de sites de fixation sont occupés, plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site. Cette isotherme s'applique partout sauf dans le cas de concentration limitée donc la saturation totale de la surface par les molécules adsorbées est impossible. Les conditions principales pour appliquer le modèle de Freundlich sont les suivantes

- Cette isotherme est suivie sauf pour des concentrations modérées ;
- La surface d'adsorbant ne se sature jamais ;
- L'opération est réversible ;
- Il y a une désorption quand la concentration diminue ;
- La concentration dans l'adsorbant varie moins vite par rapport à la concentration dans la solution ;
- Les équilibres successifs des échanges des cations s'effectuent suivant la relation de

Freundlich ;

Cette isotherme peut s'utiliser comme une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions et elle-même adopte l'adsorption multicouche. On utilise souvent l'équation de Freundlich quand celle de Langmuir n'est pas applicable.

L'équation ci-dessous apparaît selon la linéarisation de Freundlich ou bien sa forme logarithmique

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F * c_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (II.4)$$

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l).

K_F (l/g) et $1/n$: les constantes de Freundlich liées à l'adsorption.

La relation de Freundlich linéarisée est [72] :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} * \text{log } c_e \dots\dots\dots (II.5)$$

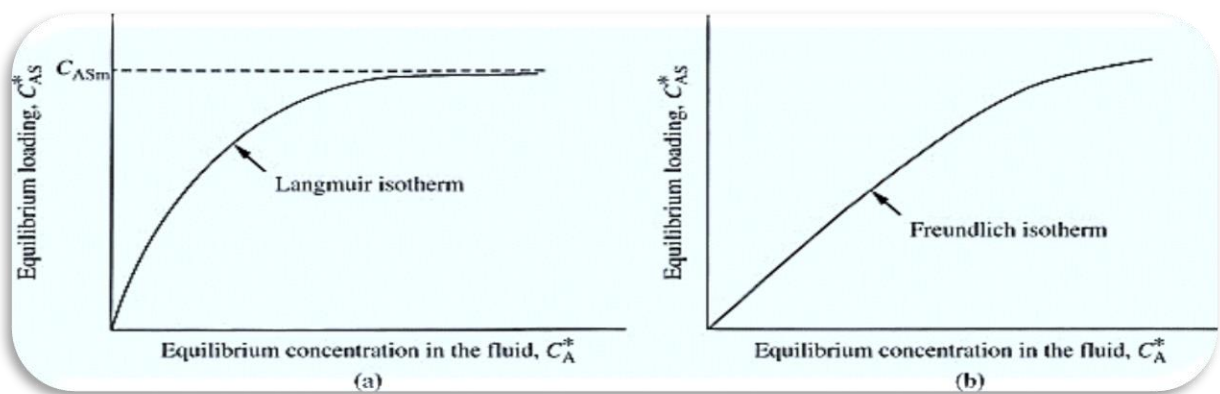


Figure II.7 : Présentation du modèle de Langmuir et Freundlich [73].

II.6.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement, cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées. L'isotherme de Temkin représenté par

l'équation suivante :

$$\theta = \left(\frac{R \cdot T}{\Delta Q}\right) * L K_t * C_e \dots\dots\dots (II.6)$$

θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = \frac{(x/m)}{(x/m)_0} \dots\dots\dots (II.7)$$

Où

C_e : concentration à l'équilibre, en (mg/l) ;

K_t : constante de l'isotherme de Temkin (l/mg) ;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption ;

(X/m) : quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g) ;

$(X/m)_0$: capacité initiale d'adsorption, en (mg/g) ;

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante [74].

$$(x/m) = (x/m)_0 * \left(\frac{R \cdot T}{\Delta Q}\right) * L K_0 + (x/m)_0 * \left(\frac{R \cdot T}{\Delta Q}\right) * L C_e \dots\dots\dots (II.8)$$

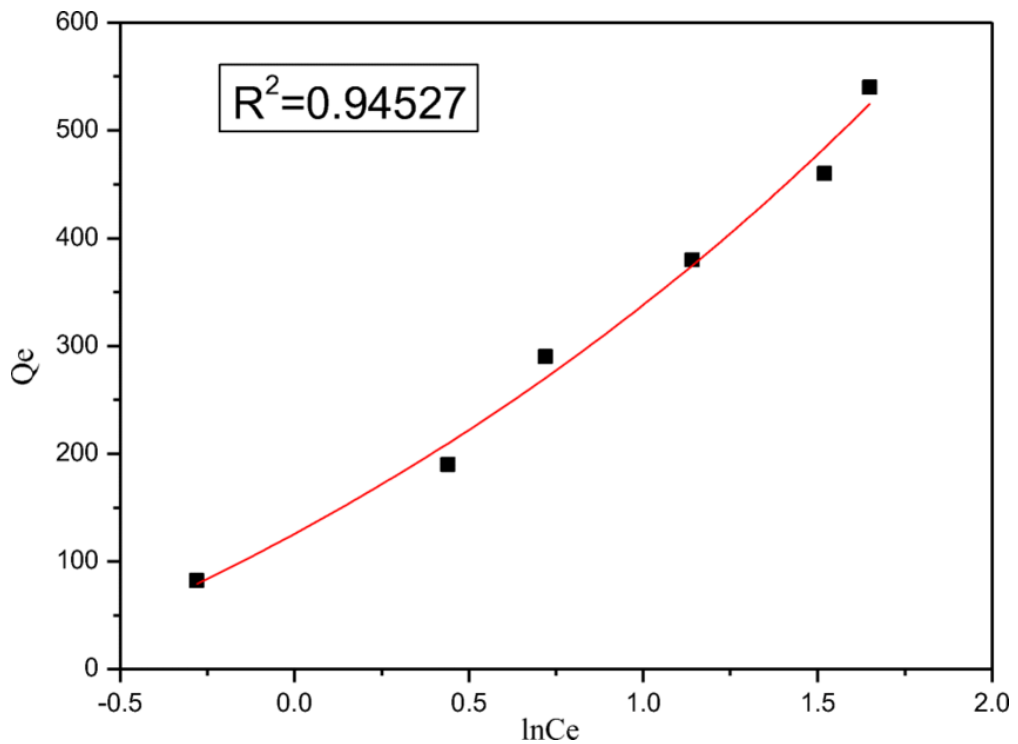


Figure II.8 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de temkin [75].

II.6.4. Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

Pour généraliser la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET en considérant les hypothèses suivantes [76] :

- * La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.
- * La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz ;
- * A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

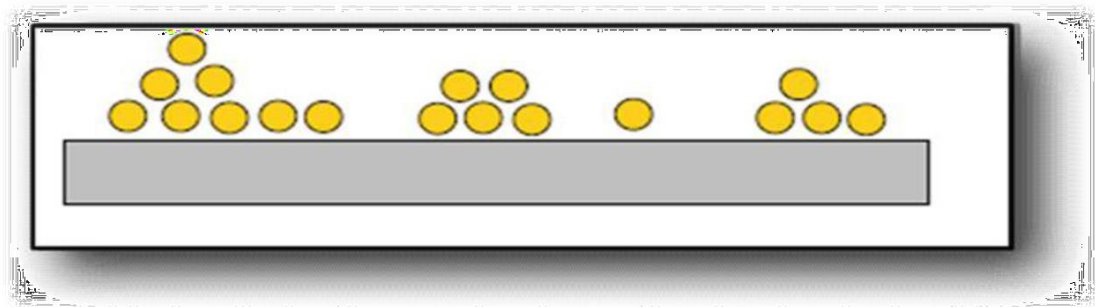


Figure II.9 : Modèle d'adsorption en multicouches [77].

II.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la variation de la quantité de polluant adsorbé sur un support solide en fonction du temps. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Cette modélisation a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption [78, 79].

Au cours des expériences d'adsorption, une agitation des solutions est généralement maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution [78]. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre.

II.7.1. Modèle de pseudo premier ordre

Établi par Lagergren, il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la quantité d'adsorbant disponible [80]. L'équation générale du modèle de premier ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \dots\dots\dots (II.9)$$

Avec

q_e: quantité de soluté adsorbé à l'équilibre(mg/g) ;

q_t : quantité de soluté adsorbé à l'instant (mg/g) ;

k₁: constante de vitesse du pseudo premier ordre(1/min).

II.7.2. Modèle de pseudo second ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption dépend de la concentration de l'adsorbat et de la quantité d'adsorbant disponible.

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites [81].

L'équation générale du modèle de second ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \dots\dots\dots (II.10)$$

Avec

q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : la quantité de soluté adsorbé à l'instant (mg/g) ;

k₂ : la constante de vitesse du pseudo second ordre (g/mg.min).

II.8. Facteurs influents sur l'adsorption

II.8.1. Nature de l'adsorbant et de l'adsorbat

Les propriétés chimiques et physiques de l'adsorbant et de l'adsorbat jouent un rôle crucial dans l'adsorption. La polarité, la taille, la charge électrique, la solubilité et la structure moléculaire de ces substances peuvent affecter l'affinité d'adsorption.

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [82].

II.8.2. L'influence de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatique possédant le même nombre de carbone [83].

II.8.3. Effet de la température

La température peut avoir un effet sur l'adsorption. Dans certains cas, une augmentation de la température peut augmenter l'adsorption en facilitant la diffusion des molécules d'adsorbat. Cependant, dans d'autres cas, l'adsorption peut diminuer avec l'augmentation de la température en raison de réactions chimiques concurrentes ou de modifications de la structure de l'adsorbant.

II.8.4. Effet du pH

Le pH de la solution d'adsorbat peut influencer la charge des molécules d'adsorbat ainsi que la charge de surface de l'adsorbant. Les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat peuvent varier en fonction du pH, ce qui affecte l'adsorption.

II.8.5. Effet de l'agitation

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [84].

II.8.6. Temps d'adsorption

La durée du processus d'adsorption peut varier en fonction de la cinétique d'adsorption. Certains systèmes peuvent atteindre l'équilibre d'adsorption rapidement, tandis que d'autres peuvent nécessiter plus de temps pour atteindre cet état.

II.8.7. Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe

ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [85].

II.8.8. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [86].

II.9. Thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$) La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Vant Hoff

$$\ln K_d = (-\Delta H / RT) + (\Delta S / R) \dots\dots\dots (II.11)$$

Où

K_d : coefficient de distribution ;

ΔH : Enthalpie (KJ/mole) ;

ΔS : Entropie (KJ/mole) ;

ΔG : Energie libre (KJ/mole) ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K) ;

T : température (K).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e / C_e \dots\dots\dots (II.12)$$

A partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine [87].

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots (II.13)$$

II.10. Adsorbants

II.10.1. Définition d'adsorbant

Un adsorbant est un matériau ou une substance qui a la capacité d'adsorber des substances à sa surface.

Les adsorbants sont généralement caractérisés par une grande surface spécifique, ce qui leur permet d'avoir une capacité d'adsorption élevée. Ils peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, selon l'application spécifique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. ces adsorbant sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de IUPAC) [62].

II.10.2. Types d'adsorbant

A. Charbon actif

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Il est doté d'une porosité très développée avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface [88].

Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon plusieurs procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [89].

Son utilisation est répandue dans de nombreux domaines. Dans la Purification de l'eau potable utilisée pour éliminer les contaminants organiques, les odeurs, les goûts indésirables, les pesticides et les produits chimiques toxiques présents dans l'eau potable.

Dans le traitement des eaux usées, dans filtres à air pour éliminer les odeurs, les gaz toxiques, et les polluants atmosphériques présents dans l'air. Dans Industrie chimique telles que l'élimination des impuretés dans les procédés chimiques, la récupération de solvants et la purification des gaz industriels.

En résumé, le charbon actif est un adsorbant polyvalent qui offre une excellente capacité d'adsorption pour une large gamme de substances.



Figure II.10 : Formes du charbon actif [62].

B. Argiles

Les argiles sont caractérisées par des particules très fines (inférieures à 2 microns), Petites dimensions à contours irréguliers, qui leur confèrent les propriétés suivantes : la charge et la structure, densité de charge électrique et négative constante sur les surfaces de base. Les argiles possèdent une surface spécifique élevée qui leur permet une grande capacité d'adsorption, des ions métalliques, molécules organiques et des molécules d'eau (hydratation) [90].

Les adsorbants d'argile sont utilisés dans différentes applications de purification, de détoxification et de traitement des eaux, des sols ou des gaz. Ils peuvent être utilisés dans le cadre de processus de filtration, de décontamination des sols pollués, de traitement des eaux usées, de séparation de produits chimiques ou de purification de l'air



Figure II.11 : Forme de l'argile [91].

C. Zéolithes

Ces matériaux existent à l'état naturel mais la plupart des applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques, ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Elles diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Elles sont utilisées pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.



Figure II.12 : Forme de zéolithe [62].

D. Gel de silice

Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce sont des réseaux

rigides et continus de particules sphériques de silice colloïdale. Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Leur distribution de taille de pores dépend de leur méthode de préparation. Il existe principalement deux types de gels de silice les microporeux, assez hydrophiles, avec une surface spécifique de 750 à 850 m^2/g et un diamètre moyen des pores de 22-26 Å et les macroporeux caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de 300-350 m^2/g et une taille des pores entre 100 et 150 Å [92].

Les gels de silice sont très employés pour des opérations de séchage. Ils sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie, la Protection contre l'humidité, Conservation des aliments et le Stockage de bijoux et d'objets précieux.



Figure II.13 : Forme de gel de silice [62].

E. Les biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, de noix de coco, de coton, les cosses de riz ; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses.

Tableau II.2 : Déchets utilisés pour produire des adsorbants à faible coût [93].

Déchets ménagers	Déchets de fruits Coquille de noix de coco Pneus usés
Déchets agricoles	Écorce et autres matériaux riches en tannins Sciure de bois Balle de riz Autres déchets agricoles
Matériaux de mer	Déchets de transformation des fruits de mer Algues Mousse de tourbe
Déchets industriels	Déchets de pétrole Déchets d'engrais Cendres volantes Déchets d'industrie sucrière
Matériaux de sol et de minéral	Argiles Boue rouge Zéolites Minerais

❖ Biomasse

La biomasse végétale constitue une importante réserve de matière première carbonée, l'utilisation de la biomasse comme matière renouvelable pour diversifier les ressources est donc un enjeu majeur, que ce soit d'un point de vue énergétique ou concernant la production d'intermédiaires chimiques. La biomasse lignocellulosique représente une source très importante de carbone renouvelable disponible en large quantité. Elle est définie comme étant l'ensemble des matières organiques renouvelables, provenant directement d'un processus biologique [94].

❖ Tourbe

La tourbe est un matériau naturel riche en matière organique. Elle possède une structure poreuse qui lui permet d'adsorber les huiles et les contaminants présents dans les huiles usagées de moteur.

❖ Écorce de pin

L'écorce de pin est un bioadsorbant naturel utilisé pour adsorber les huiles usagées. Elle est riche en composés phénoliques qui ont une forte affinité pour les hydrocarbures.

❖ **Coques de noix de coco**

Les coques de noix de coco sont un bioadsorbant naturel couramment utilisé dans le traitement des huiles usagées. Elles ont une structure poreuse qui facilite l'adsorption des contaminants.

❖ **Fibres végétales**

Certaines fibres végétales, comme la fibre de jute, la fibre de coco ou la paille de blé, peuvent être utilisées comme bioadsorbant pour les huiles usagées. Leurs propriétés adsorbantes permettent de capturer les contaminants présents dans les huiles.

❖ **Les noyaux de datte**

Le noyau de datte (ou graine) est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30% du poids de la datte. Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique [95].

❖ **Les écorces d'orange**

Dans le monde, les oranges comptent pour 75% de tous les agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un pays producteur, d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de différents polluants dans la présente étude. L'écorce d'orange se compose principalement de la cellulose, de l'hémicellulose, des substances de pectine, des colorants de chlorophylle et d'autres composés à faible poids moléculaire comme le limonène [96].

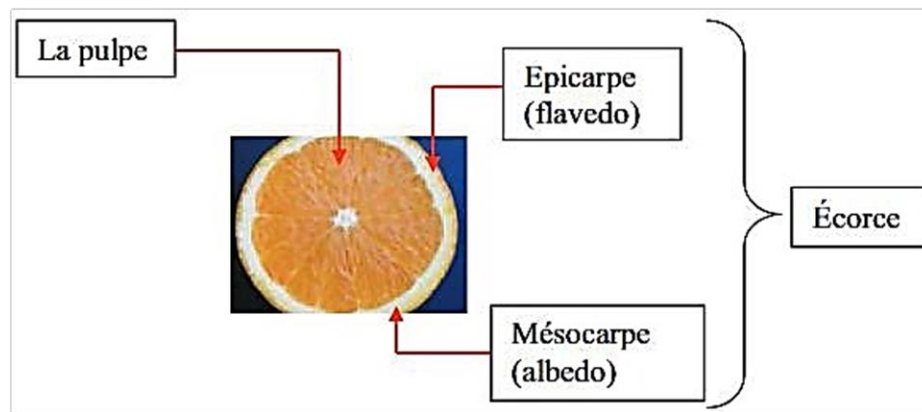


Figure II.14 : Les principaux constituants de l'orange [51].

II.10.3. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes [82]

- Une haute capacité d'adsorption ;
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations ;
- Une sélectivité élevée ;
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau ;
- Une grande inertie chimique ;
- Un prix peu élevé.

II.11. Les applications de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est utilisé dans de nombreuses applications dans différents domaines. Voici quelques exemples d'utilisation de l'adsorption

1. Purification de l'eau ;
2. Séparation des gaz ;
3. Chromatographie ;
4. Catalyse ;
5. Stockage d'énergie ;
6. Déshumidification.

II.12. Conclusion

Le concept que nous avons extrait de ce chapitre est que l'adsorption est un processus complexe et polyvalent qui joue un rôle crucial dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. La compréhension des mécanismes d'adsorption et des facteurs influençant ce processus est essentiel pour optimiser les applications technologiques et relever les défis environnementaux auxquels nous sommes confrontés.

CHAPITRE III

MATÉRIELS ET MÉTHODES

III.1. Introduction

Ce travail a été réalisé au niveau des laboratoires du département des sciences et technologie de l'université 20 Août 1955, et au niveau du laboratoire du complexe RA1K raffinerie Sonatrach Skikda.

L'objectif de ce travail est une étude expérimentale sur l'efficacité de l'adsorption sur un bioadsorbant (les peaux des grenades) d'huile moteur usée avec des différentes conditions et leurs influences sur les caractéristiques physico-chimiques de cette l'huile.

Dans ce chapitre nous allons présenter la procédure expérimentale suivie, et qui a comporté plusieurs étapes à commencer par l'activation et caractérisation de l'adsorbant et après l'application de l'adsorption pour le traitement de l'huile usagée. Enfin mesurer les résultats avec des méthodes d'analyse et des caractéristiques physico-chimiques des huiles (des huiles neuve, usagée et traitées) comme : la densité, la viscosité, le point d'écoulement et le point éclair.

III.2. Matériels, produits et appareillage

III.2.1. Matériels

- Bêchers (1000 ml, 600 ml, 100 ml) ;
- Un verre de creuset ;
- Pipettes graduée ;
- Eprouvette graduée ;
- Barreaux magnétique ;
- Pissettes ;
- Tamis ;
- Thermomètre ;
- Un dessiccateur.

III.2.2. Produits Utilisés

1. Poudre de peaux de grenade ;
2. Eau distillée H₂O ;
3. Hydroxyde de sodium (NaOH) ;
4. Huile moteur usée (Total 15w40) ;

5. Huile moteur neuve (Total 15w40).

III.2.3. Appareillages

- PH mètre ;
- Etuve ;
- Une balance électronique ;
- Plaque chauffante ;
- Agitateur mécanique ;
- Broyeur Moulinex.

III.3. Adsorbat, Adsorbant

III.3.1. Adsorbat

a. Le choix du substrat d'études

L'huile usée 15W40 a fait l'objet de notre études à cause de ;

- Sa disponibilité ;
- La plus utilisée dans les moteurs à essence dans l'Algérie.

L'huile 15W40 est une huile minérale multigrade pour moteurs à essence formulée à partir de base de très hautes qualités et d'un système d'additifs détergents et dispersifs avec une bonne protection anti-usure.

L'huile 15W40 est largement utilisée en Algérie pour l'entretien des moteurs. Elle offre une protection adéquate et une lubrification efficace dans une plage de températures variée.

b. Sélection et collecte des échantillons d'huile de lubrification

Les échantillons d'huile de lubrification neuve et usagée, grade de viscosité SAE 15W40, ont été obtenus auprès d'une station-service dans la ville de Skikda.

Les huiles utilisées dans notre étude sont les suivants

- ❖ L'huile de lubrification usagée (SAE 15W40) a été récupérée lors de l'opération de vidange de véhicule automobile après avoir parcouru 10 000 km pour une voiture de marque Seat Ibiza essence année 2019.

❖ Huile neuve

Les échantillons ont été conservés dans des flacons en polyéthylène à température ambiante.

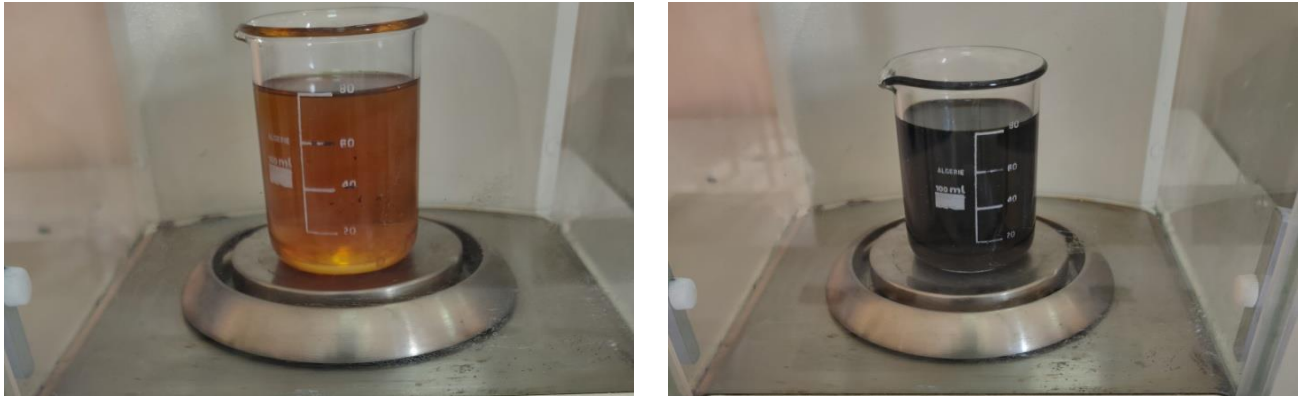


Figure III.1 : Photos des échantillons de l'huile neuve et usagée.

III.3.2. Adsorbant

L'adsorbant utilisé est les peaux des grenades.

A. La grenade

La grenade présente une forme ronde, une peau ou croûte coriace de la taille d'une pomme ou d'une orange, de 2 à 12 cm de diamètre, lisse, très colorée, généralement de couleur rouge vif, à blanc jaunâtre, ou jaune foncé marbrée ou encore de violet très foncé, selon l'espèce et le degré de maturité du fruit.



Figure III.2 : Matériau brut utilisée.

B. L'écorce de grenade

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée les peaux, il s'agit de la partie dure externe du fruit, elle représente environ 50% du poids total de la grenade. L'utilisation de la peau de grenade comme adsorbant dans le processus d'adsorption présente un intérêt croissant en raison de ses propriétés uniques. La peau de grenade est riche en composés phénoliques, tels que les tanins, les anthocyanes et les flavonoïdes, qui lui confèrent des capacités d'adsorption élevées et une bonne sélectivité envers certains polluants [97].

III.4. Procédure expérimentale du traitement des huiles usagées par adsorption

III.4.1. Préparation de la peau de grenade

Tout d'abord nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la question de l'effet de la modification chimique sur la microstructure de peaux de grenade, La capacité des peaux à fixer des adsorbats peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer.

La préparation des supports comporte 6 étapes physiques qui sont : préparation primaire, l'activation, le lavage, le séchage, le broyage et finalement le tamisage

A. Préparation primaire de l'échantillon

La matière première utilisée est la peau de grenade (Pg) a été achetée du marché local dans la région de Skikda. Ces matériaux d'abord sont enlevées manuellement et après sont coupés à des petits morceaux (1 à 2 cm) puis lavés en premier temps avec l'eau distillée puis séché à l'air libre pendant deux jours.



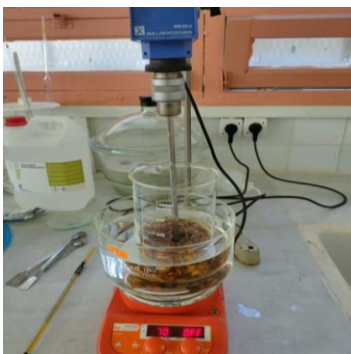
Figure III.3 : L'écorce de grenade séchée.

B. Activation de la peau de grenade

On va faire une activation de la peau de grenade avec un mélange de NaOH par les étapes suivantes :

Préparation de la solution :

- ✓ Peser 0,3 g de NaOH dans une balance et après le dissoudre dans une éprouvette graduée et ajuster avec l'eau distillé jusqu'à 300 ml.



- ✓ Peser 50 g de peau de grenade dans une balance.



On a met dans un bécher de 1 L :

- ✓ Un volume de 150 ml de la solution de NaOH.
- ✓ Les 50 g de peau de grenade.

Agiter mécaniquement pendant 2h à température 70°C en utilisant :

- ✓ Une plaque chauffante
- ✓ Un agitateur mécanique
- ✓ Bain-marie

Figure III.4 : Schéma de préparation d'adsorbant.

C. Le lavage

On a lavé les peaux de grenade plusieurs fois avec de l'eau distillé et à chaque opération de lavage on mesure le pH avec le PH-mètre.

Une fois le lavage terminé, on procède à la filtration pour éliminer le maximum d'eau mécaniquement.



Figure III.5 : Lavage et filtration des écorces de grenade.

D. Le séchage

Après l'étape de la filtration, un séchage dans l'étuve s'impose à fin d'éliminer le maximum d'humidité résiduelle, en vue de prévenir d'éventuelles altérations des propriétés physicochimiques des supports il s'effectue dans une étuve à :

- Une température de 80 °C.
- Après, dans une température ambiante pendant 24 heures à l'air libre.



Figure III.6 : Séchage des écorces de grenade.

E. Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des grains homogènes de taille généralement égale à 150 μm pour les besoins des expériences à l'aide de broyeur électrique.



Figure III.7 : Le support après broyage.

F. Le Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont les dimensions des mailles correspondes à des diamètres de : entre 1000 μm , 450 μm et 150 μm . En effet, il apparait qu'une diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique et permet une meilleure capacité d'adsorption.

Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les expériences ultérieures.



Figure III.8 : Les tamis utilisées.

III.4.2. Traitement d'huile usagée par adsorption

L'huile de moteur usée (Total 15w40) recueillies à partir de station de vidange agréée par la société Total Algérie doit être homogénéisée avant le prélèvement.

Des expériences d'adsorption ont été effectuées en mélangeant à chaque fois 250 ml de lubrifiant usée et de quantité de 2 g, 4 g, 6 g successive de poudre de peau de grenade que nous obtenons du tamis égale à 150 μm dans un bécher avec agitateur magnétique à 25°C et 70 °C pendant 6 h à 1000 tours. Ensuite, l'échantillon de lubrifiant usée après l'adsorption a été séparé du mélange par une filtration.

La performance de l'adsorbant était évaluée en comparant les différents paramètres relatifs à l'huile tels que : la viscosité à 40 °C et 100 °C., la densité, le point d'écoulement, le point d'éclair et l'indice de réfraction de l'huile traitée, neuve et usée.



Figure III.9 : Agitation de l'huile usée avec les peaux de grenade à 25° C et 70 °C.

III.5. Techniques de caractérisation de l'adsorbant

❖ Détermination du taux d'humidité

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophilie de ce solide.

➤ Mode opératoire

On met 1g de l'adsorbant dans un verre de creuset, on le pèse, puis on met l'échantillon dans une étuve à 105 °C pendant une heure. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Après, on le repese.

La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour l'adsorbant.

$$H \% = \frac{(P1 - P2)}{P1} \times 100 \dots\dots\dots(III.1)$$

P₁ : Le poids de creuset rempli, avant séchage, en grammes.

P₂ : Le poids de creuset rempli, après séchage, en grammes.

Tableau III.1 : Taux d’humidité pour l’adsorbant

Adsorbants	L'écorce de grenade « peau de grenade » « Pg »
P1 « g »	28.764
P2 « g »	28.657
H%	0.3719



Figure III.10 : Le refroidissement de l'échantillon dans un dessiccateur.

❖ **Détermination de la densité apparente**

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

➤ **Mode opératoire**

On pèse une éprouvette de 5ml vide pour les « Pg ». Puis, on la remplit avec le solide. Ensuite la repesée.

La relation suivante permet la détermination de la densité apparente :

$$D = \frac{(P_1 - P_0)}{5} \dots\dots\dots(III.2)$$

P₀ : Le poids de l'éprouvette vide.

P₁ : Le poids de l'éprouvette remplie.

Tableau III.2 : La densité apparente d'adsorbant « Pg »

Adsorbant	L'écorce de grenade « peau de grenade » « Pg »
P ₀ « g »	30.258
P ₁ « g »	35.620
D	1,0724

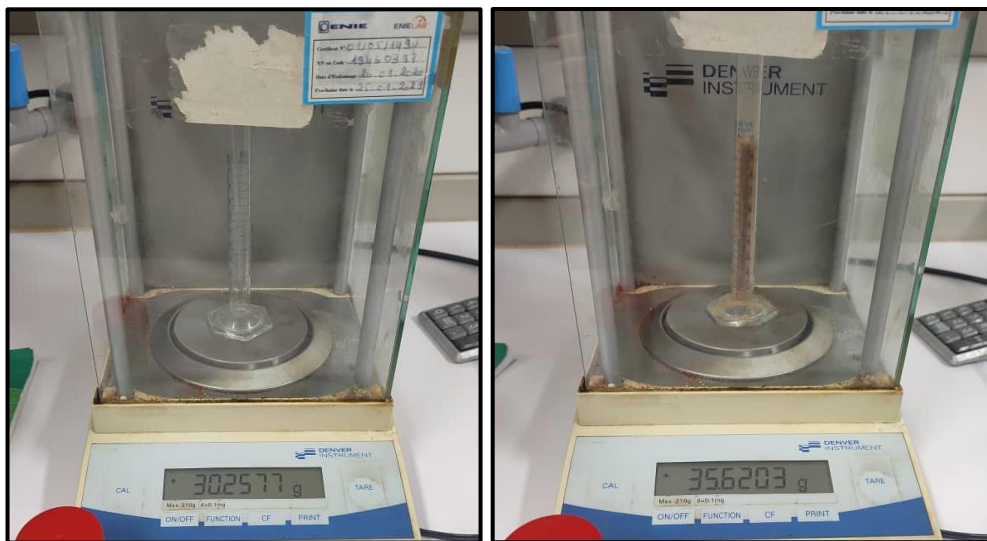


Figure III.11 : Le poids du l'éprouvette vide et remplie par l'adsorbant.

❖ **Détermination du pH**

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

➤ **Mode opératoire**

On introduit 0.1 gramme de l'adsorbant dans un bécher de 100 ml rempli d'eau distillée, On agite le mélange, puis, on le laisse au repos pendant 24 heures. Ensuite, on mesure le pH de la solution surnageante à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante.

Tableau III.3 : pH de la solution surnageante d'adsorbant « Pg ».

Adsorbants	L'écorce de grenade « peau de grenade » « Pg »
pH	6.5

III.6. Caractérisation de l'huile régénérée

Pour suivre l'évolution de ces propriétés, nous avons eu recours à la manipulation de différents appareils de mesure des différents paramètres relatifs à l'huile au niveau du laboratoire d'analyse du complexe RA1K raffinerie Sonatrach Skikda, tels que : la viscosité, la densité, le point d'écoulement, le point d'éclair et l'indice de réfraction de l'huile traitée, neuve et usée.

III.6.1. La viscosité (ASTM D446)

➤ Principe

Cette technique a pour objectif de mesurer le temps d'écoulement d'une quantité de lubrifiant à travers un capillaire pourvu de deux repères à une température donnée, elle est effectuée aux températures de 40 et 100°C.

Le viscosimètre à capillaire calibré, en verre utilisé se compose d'un tube capillaire contenant l'huile à caractériser, l'huile s'écoule à travers le capillaire sous l'action de la pesanteur, la mesure du temps d'écoulement permet de déterminer la viscosité de l'huile, à une température constante contrôlée par un bain viscosimétrique.

➤ Appareillages

- Viscosimètre à capillaire Cannon-Fenske (S200 H60) ;
- Bain viscosimétrique contenant de l'eau, pour la mesure de viscosité à 40°C ;
- Bain viscosimétrique contenant de l'huile de silicone, pour la mesure de viscosité à 100°C ;

- Deux chronomètres ;
- Support de tube ;
- Poire d'aspiration.

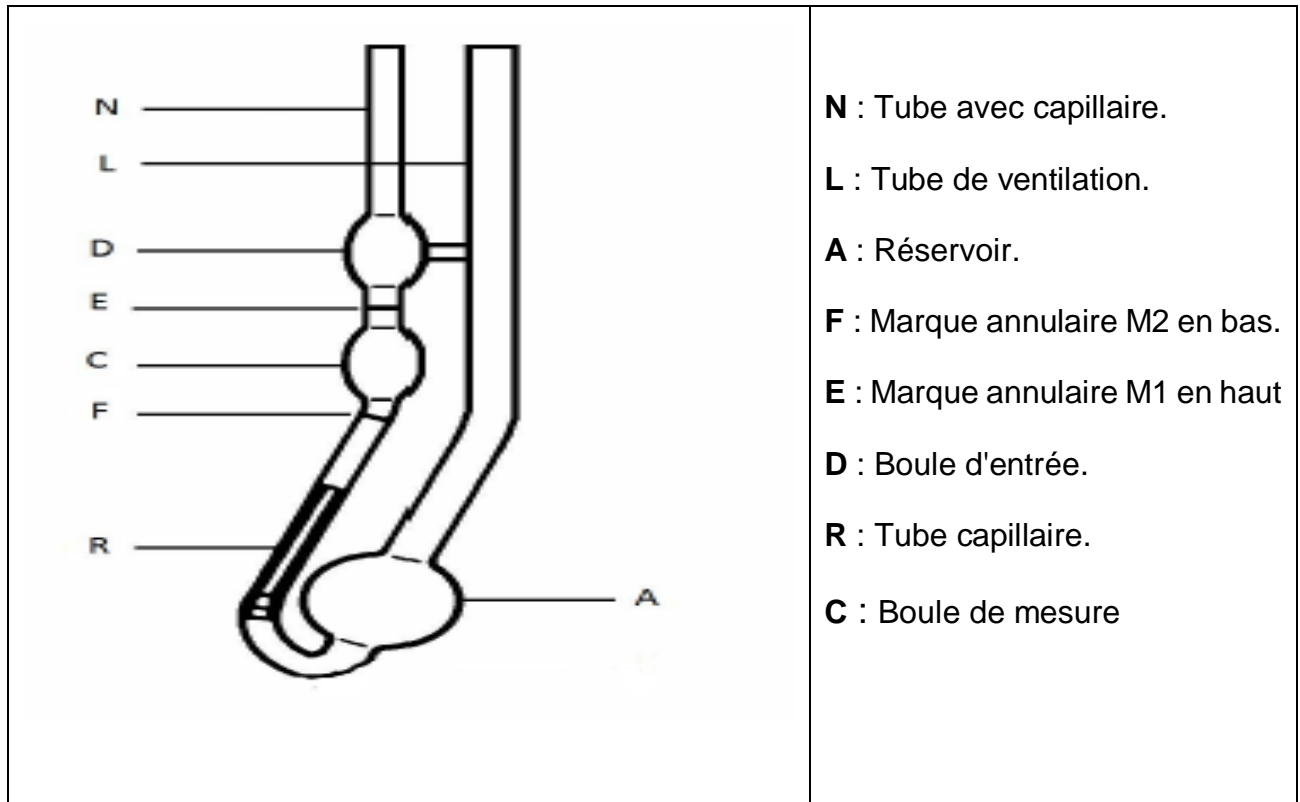


Figure III.12 : Un viscosimètre capillaire calibré de type CANNON-FENSKE.

A. Préparation de l'échantillon

- La prise d'essai doit être représentative autant que possible de l'échantillon et une homogénéisation peut être nécessaire. Toutefois, il convient de prendre des précautions pour maintenir l'intégrité de l'échantillon pendant cette opération.
- Amener l'échantillon à la température d'essai de telle sorte que l'échantillon soit suffisamment fluide, mais pas trop élevée pour ne pas causer des pertes de composés légers, ni trop basse pour laisser des paraffines présentes dans l'échantillon.

B. Remplissage du viscosimètre

- Noter les conditions ambiantes (température, pression et humidité) du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai.

- La température de remplissage : mettre l'échantillon dans le bain selon les conditions d'étalonnage du tube capillaire.
- Retourner le viscosimètre, immerger le tube « N » dans le liquide à mesurer et appliquer l'aspiration au tube « L ». Amener l'échantillon jusqu'à la marque « F ». (Voir schéma ci-dessous).
- Retourner le viscosimètre en position normale de mesure et le nettoyer le de l'extérieur.

C. Mise en place du viscosimètre dans le bain thermostat

- Mettre en place le viscosimètre dans le bain thermostatique à l'aide du support adapté de telle façon que le tube « L » soit maintenu en position verticale $\pm 1^\circ$ dans tous les sens, en s'assurant qu'aucune partie de l'échantillon ne se trouve à moins de 20 mm au-dessous de la surface du liquide du bain ou à moins de 20 mm au-dessus du fond du bain.

D. Détermination

- Attendre que le liquide contenu dans le viscosimètre atteigne la température de mesure, le temps nécessaire varie en fonction de la température et de la viscosité du liquide, un temps de **30 minutes** est généralement suffisant sauf pour les viscosités élevées.
- Appliquer l'aspiration au tube "N" afin que le niveau du liquide arrive doucement dans le bulbe « D », légèrement au-dessus de la marque « E ». Enlever l'aspiration et laisser le liquide s'écouler librement à travers le capillaire « R ».
- A l'aide d'un chronomètre calibré, mesurer en secondes, à 0, 1 s près, le temps mis par le ménisque pour passer de la marque « E » à la marque « F ».
- Effectuer une seconde mesure en répétant (2 et 3).

E. Calculs

- ✓ Calculer les viscosités cinématique, ν_1 et ν_2 , à partir des temps d'écoulement mesurés, t_1 et t_2 respectivement, et le coefficient d'étalonnage, c , selon l'équation suivante :

$$\nu_{1,2} = c \times t_{1,2}$$

$\nu_{1,2}$: Viscosité cinématique ν_1 et ν_2 respectivement, en CSt ou mm^2/s ;

c : Coefficient d'étalonnage, en mm^2/s^2 ;

$t_{1,2}$: Temps d'écoulement t_1 et t_2 respectivement, en secondes.

- ✓ Calculer la viscosité cinématique moyenne des deux viscosités ν_1 et ν_2 .

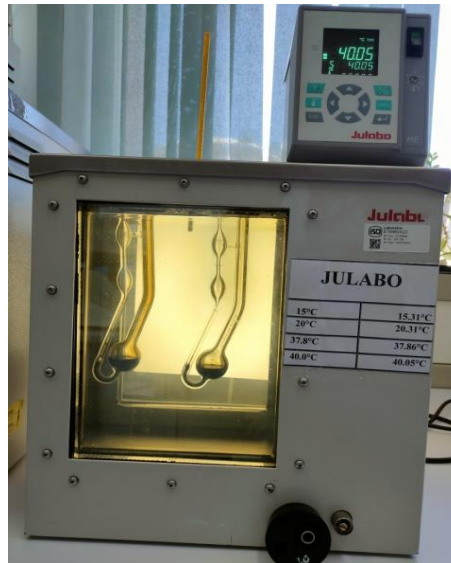


Figure III.13 : Bain viscosimétrique.

III.6.2.Masse volumique

La masse volumique est définie comme la masse de substance occupant l'unité de volume à une température spécifiée. La masse volumique est mesurée à l'aide d'aéromètre ou densimètre.

La densité est le rapport de la masse d'un certain volume de produit à la masse du même volume d'eau distillée, les températures de l'eau et du produit étant spécifiées.

➤ Matériels utilisés

- Balance électronique ;
- éprouvette graduée ;
- bécher de 10 ml.

Mode opératoire

- Nous avons mis l'éprouvette en haut de la balance puis on appuie sur tare on lit 0 sur l'écran de la balance.
- nous avons versé un volume connu (80 ml) d'huile dans l'éprouvette.
- Nous avons pesé la masse d'huile à l'aide d'une balance électronique et on lit la masse, Nous avons calculé la densité d'huile par la loi suivante

$$\rho = \frac{m}{v}$$



Figure III.14 : Mesurer la masse volumique par pesée.

III.6.3. Point d'éclair (D 92)

➤ Principe

Le point d'éclair est la température à laquelle les vapeurs de l'huile s'enflamment en présence d'une flamme. Son essai consiste à chauffer dans un vase ouvert à vitesse déterminée un échantillon du produit jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils soit vaporisée et puisse être enflammé par une petite flamme que l'on déplace au-dessous du vase. Dès qu'un éclair apparaisse, on note la température du produit, qui correspond au point d'éclair.

➤ Appareillages

- Testeur de point d'éclair HFP 386 de type Cleveland Open Cup ;
- Thermomètre ;
- Vase ouvert ;
- Briquet.



Figure III.15 : Testeur de point d'éclair de type Cleveland Open Cup.

➤ **Mode opératoire**

- Introduire l'huile dans le vase ouvert jusqu'au trait de remplissage.
- Installer le vase dans l'appareil, insérer le thermomètre dans le porte-thermomètre, puis chauffer l'huile à une vitesse uniforme ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).
- Allumer la flamme d'essai en utilisant le briquet. Ajuster la flamme avec les vis d'ajustement de façon qu'elle ait un diamètre d'environ 4mm.
- Passer une flamme test au-dessus de l'échantillon à des intervalles de temps réguliers jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils soit vaporisée et puisse atteindre la flamme, tandis que l'huile dans le vase continue à se chauffer.
- Noter, comme point d'éclair observé, la température de la prise d'essai lue au moment où la présentation de la source d'inflammation provoque un éclair net à l'intérieur du vase d'essai.

III.6.4. Point d'écoulement (D 97)

➤ Principe

Le point d'écoulement est la plus basse température, à laquelle l'huile peut encore couler lorsqu'il est refroidi, sans agitation dans des conditions normalisées et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3°C.

➤ Appareillages

- Tube à essai cylindrique en verre transparent.
- Thermomètre.
- Bouchon, s'adaptant au tube à essai, et percé d'un trou central pour thermomètre.
- Jaquette.
- Disque en liège ou de feutre de 6mm d'épaisseur.
- Joint d'étanchéité.
- Bain réfrigérant.



Figure III.16 : Bain réfrigérant.

➤ Mode opératoire

- Noter les conditions ambiantes du milieu au début et à la fin de l'essai.
- Verser l'échantillon dans le tube à essais jusqu'au trait de jauge et le chauffer suffisamment au bain d'eau pour permettre son écoulement.

- Refermer hermétiquement le tube à essais avec un bouchon muni du thermomètre ASTM 5C, maintenu verticalement et bien centré, la naissance du capillaire du thermomètre étant 3 mm au-dessous de la surface d'échantillon.
- Pour un point d'écoulement inférieur ou égale (-33°C), chauffer sans agiter jusqu'à une température de 45°C dans un bain d'eau maintenu à une température de $48^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ au maximum.
- Refroidir ensuite l'échantillon à 27°C soit dans l'air, soit dans un bain-marie maintenu approximativement à $24^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$.
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint 27°C , placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à $(0^{\circ}\text{C} \pm -1.5^{\circ}\text{C})$.

NB : l'opération complète de d'enlèvement et de la remise en place ne doit pas demander plus de trois secondes (3s).

Commencer les mesures à une température de préférence multiple de 3°C et supérieure de 12°C à celle du point d'écoulement présumé.

- Examiner le tube à essais avec précaution et l'incliner juste assez pour rendre compte s'il y a encore un mouvement de l'échantillon dans le tube à essais toute les fois que la température baisse de 3°C .
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint 9°C , placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à $(-18^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C})$.
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint -6°C , placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à $(-33^{\circ}\text{C} \pm -1.5^{\circ}\text{C})$.
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint -24°C , placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à $(-51^{\circ}\text{C} \pm -1.5^{\circ}\text{C})$.

NB :

- Pour la détermination des points d'écoulement très bas, utiliser des bains de température de plus en plus basse, l'écart entre deux bains successifs étant d'environ 17°C .
- Dans chaque cas, transporter le tube à essais dans le nouveau bain dès que l'écart entre la température de l'échantillon et celle de ce bain n'est plus que 28°C .

- Si dans l'échantillon contenue dans le tube à essai apparait un mouvement quelconque dans ces conditions, replacer immédiatement le tube à essais dans la jaquette et répéter l'essai d'écoulement à une température inférieure de 3°C.
 - Continuer l'essai de la même manière jusqu'à ce que la surface d'échantillon ne se déforme pas pendant cinq secondes (5 s) durant lesquelles le tube à essais est maintenu horizontalement.
13. Noter à ce moment la température indiquée par le thermomètre, le point d'écoulement s'obtient en ajoutant +3°C à cette température.

III.6.5. Densité (D 1298)

➤ Principe

La densité d'une huile est le rapport de sa masse volumique à celle de l'eau prise comme référence à la température de 4°C. La technique de mesure varie suivant la précision de mesure recherchée. Les mesures de routine s'effectuent le plus souvent avec un densimètre standard. Pour une mesure plus précise, on utilise un pycnomètre, il est caractérisé par un volume très précis. La détermination de la densité s'effectue par pesée.

➤ Appareillages

- Pycnomètre ;
- Balance analytique ;
- Bain- marie ;
- Thermomètre.



Figure III.17 : Les Pycnomètre utilisées.

➤ Mode opératoire

- Peser le pycnomètre vide et sec (m_0), puis le remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée prise à 4°C.
- Placer le pycnomètre rempli de l'eau dans un bain marie à une température de 15°C pendant 15min.
- Retirer le pycnomètre du bain, le peser à nouveau avec l'eau et noter la masse (m_1).
- Remplir le pycnomètre séché de l'huile, puis le plonger dans le bain pendant 15min.
- Peser le pycnomètre avec l'échantillon et noter la masse (m_2).
- La détermination de la d_4^{15} se fait selon la formule suivante

$$d_4^{15} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

III.6.6. Indice de réfraction

L'appareil utilisé pour cette mesure est un réfractomètre d'Abbe qui nous permet de déterminer la nature d'huile analysée : naphénique ou bien paraffinique, à l'aide de la réfraction de la lumière atmosphérique dans l'échantillon.

➤ Matériels utilisés

- Réfractomètre d'Abbe.

➤ Mode opératoire

- à l'aide d'une pipette Pasteur on ajoute quelques gouttes d'huile dans le prisme de réfractomètre.
- on lit la valeur de l'indice de réfraction affiché sur l'écran de réfractomètre.
- on règle le cercle (réfraction view) de réfractomètre que ce cercle se compose de deux couleurs (demi-cercle noir et blanc).

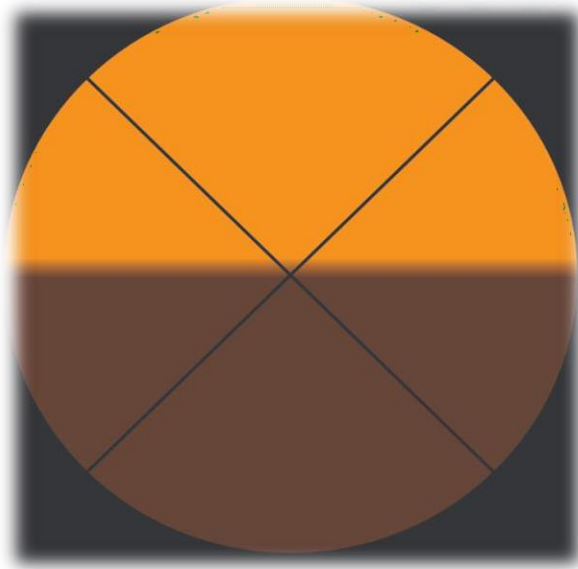


Figure III.18 : Réfraction view [98].

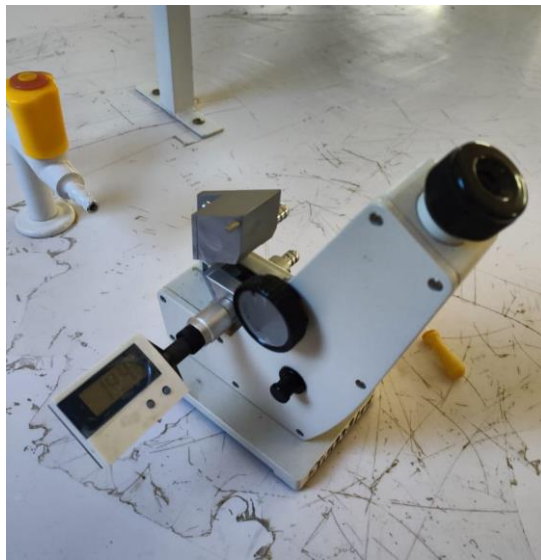


Figure III.19 : Appareil de mesure de l'indice de réfraction.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

Notre étude expérimentale consiste à évaluer l'efficacité de l'adsorption des contaminants l'huile moteur usée sur les peaux de grenade activées en utilisant différentes conditions, et nous avons examiné leur influence sur les propriétés physico-chimique de l'huile.

IV.2. Masse volumique

Tableau IV.1 : La masse volumique de l'huile moteur neuve et usée.

	Unité	Huile neuve	Huile usée
Masse volumique	(kg /m ³)	840	851,5

On remarque que la masse volumique de l'huile neuve est inférieur à celle de l'huile usée.

IV.3. Viscosité

IV.3.1. Viscosité huile neuve et usée

Tableau IV.2 : La viscosité de l'huile moteur neuve et usée.

	Unité	Viscosité a 40 °C	Viscosité a 100 °C
Huile neuve	mm ² /s	92,0583	23,3326
Huile usée	mm ² /s	86,9556	20,9214

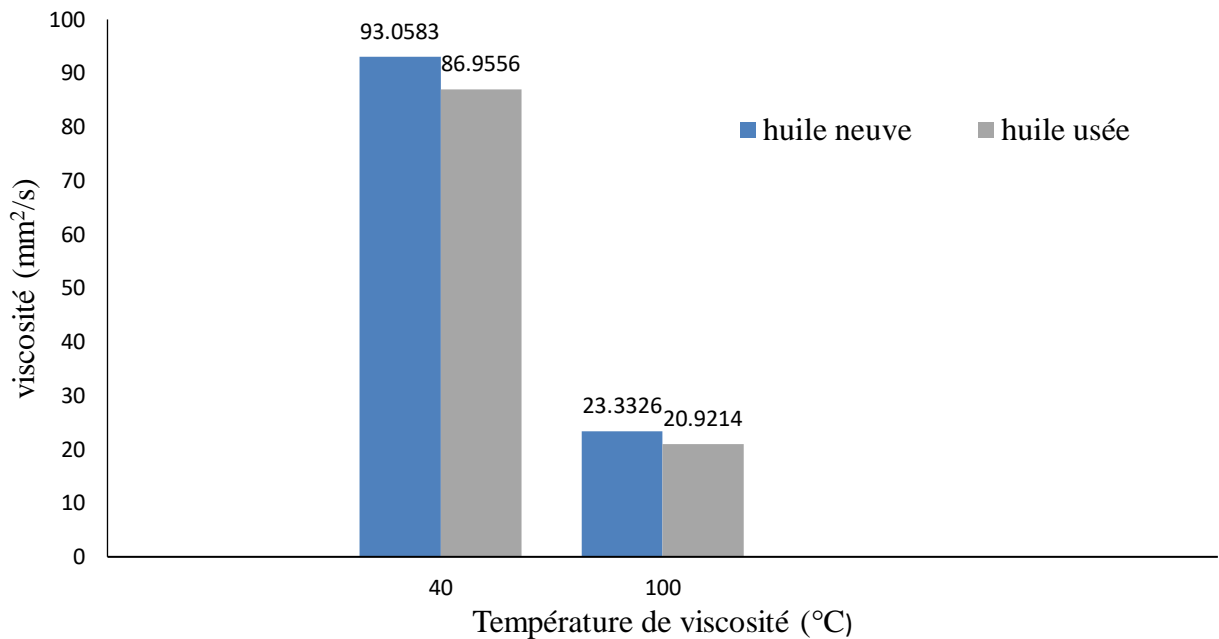


Figure IV.1 : La Viscosité cinématique à 40°C et 100°C de l'huile moteur neuve et usée.

La viscosité cinématique de l'huile usagée diminue par rapport à celle de l'huile neuve. Cette diminution s'explique par les phénomènes suivants

- l'oxydation : Au fil du temps, l'huile moteur s'oxyde en raison de la chaleur et de l'exposition à l'air. Ce qui provoque un craquage catalytique des molécules à longues chaînes hydrocarbonées en molécules ayant des chaînes hydrocarbonées plus courtes et caractérisées par une faible viscosité
- La dilution : carburant ou d'autres liquides peuvent se mélanger à l'huile moteur Par exemple, une mauvaise étanchéité des joints ou des segments de piston peut permettre au carburant de pénétrer dans le carter d'huile ce qui entraîne la diminution de la viscosité de l'huile.
- L'usure du moteur : L'usure des pièces internes du moteur peut provoquer des particules métalliques qui se mélangent à l'huile et modifient sa viscosité. Les frottements excessifs entre les pièces mobiles peuvent également contribuer à la dégradation de l'huile.
- Le vieillissement naturel : Même sans facteurs externes, l'huile moteur se dégrade naturellement au fil du temps en raison des conditions de fonctionnement du moteur.

IV.3.2. Viscosité huile traité

Tableau IV.3 : Effet de quantité d'adsorbant ajouté à 25°C et 70 °C sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.

Quantité d'adsorbant (g)	Température (°C)	Viscosité a 40 °C	Viscosité a 100 °C
2	25	93,4563	24,4745
	70	99,6424	28,9353
4	25	92,5825	23,4036
	70	98,1881	19,2974
6	25	88,0041	21,5881
	70	96,7473	18,2973

Adsorption a 25 °C

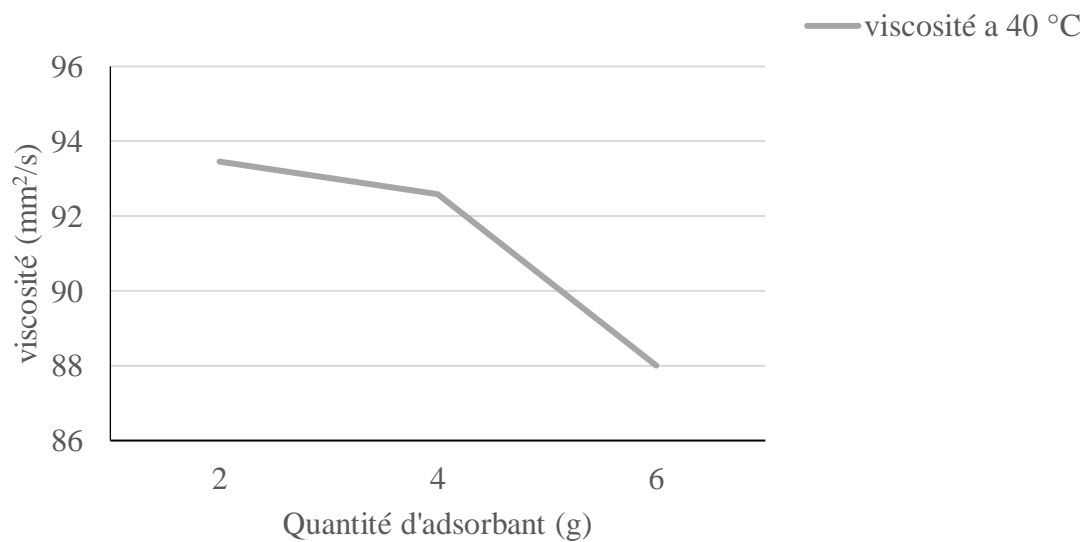


Figure IV.2 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 25°C sur la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile.

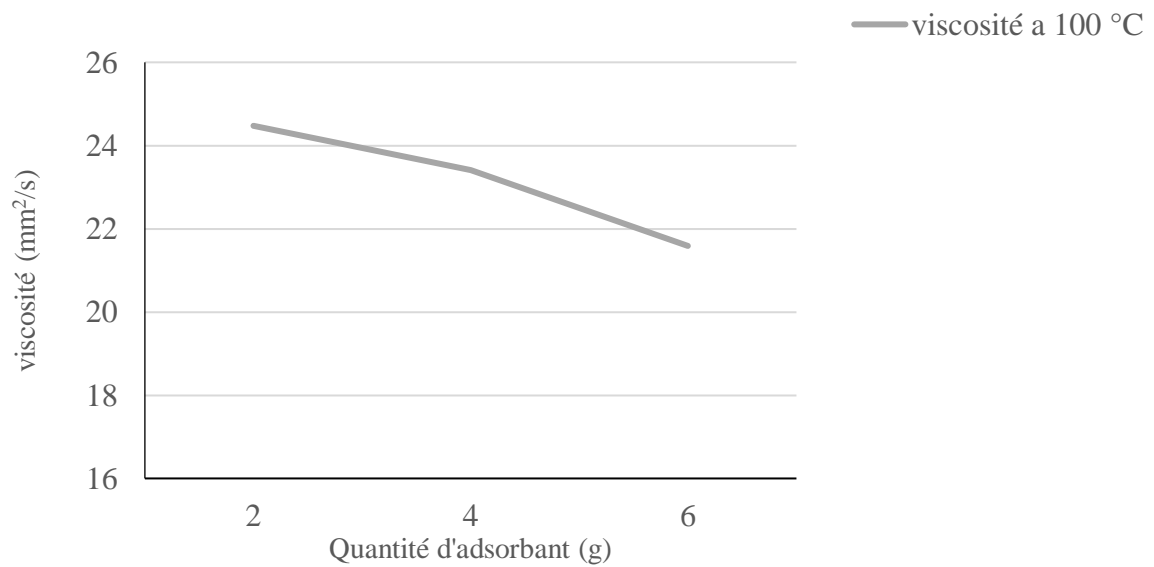


Figure IV.3 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 25°C sur la viscosité cinématique à 100°C de l'huile moteur usée.

Adsorption a 70°C

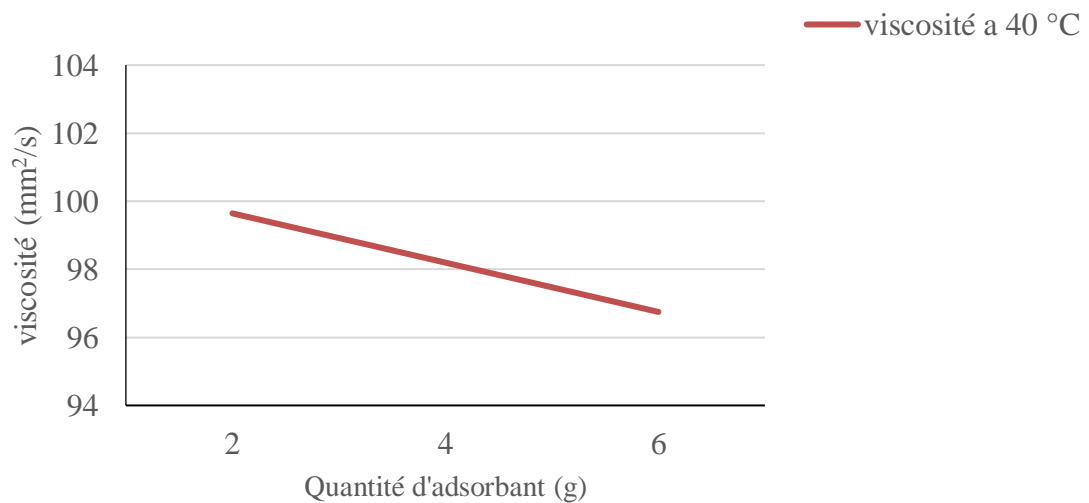


Figure IV.4 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 70°C sur la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile moteur usée.

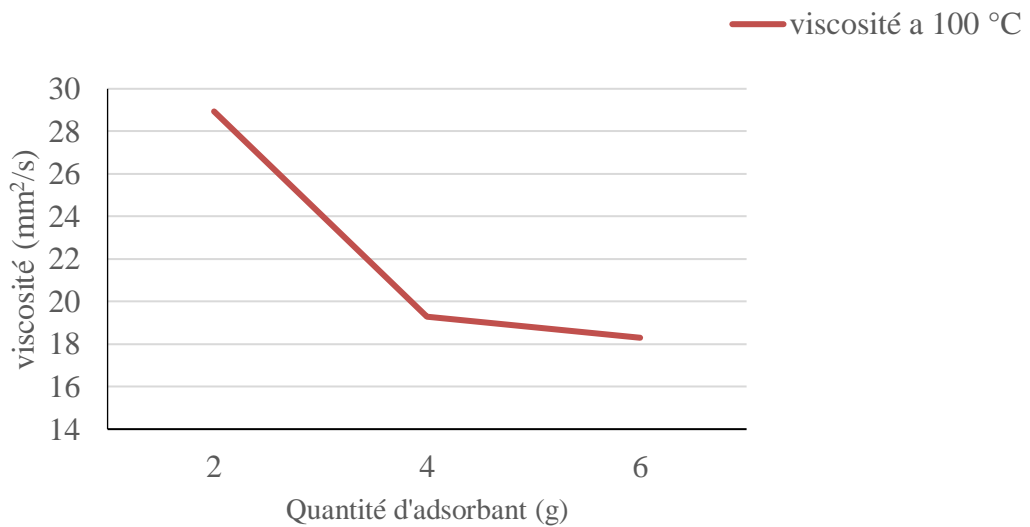


Figure IV.5 : Effet de quantité de l'adsorbant ajouté à 70°C sur la viscosité cinématique à 100 °C de l'huile moteur usée.

Discussion

Ces figures indiquent ce qui suit

- L'huile de moteur usée traitée entraîne une augmentation de la viscosité cinématique par rapport à celle de l'huile non traitée pour les deux températures de viscosité.
- Les résultats obtenus sont meilleurs pour le traitement à la température de 25°C parce si la température augmente, Moins de contaminants seront adsorbés par unité de masse d'adsorbant ce qui peut limiter l'amélioration des propriétés de viscosité cinématique de l'huile.
- On remarque une meilleure capacité d'adsorption pour l'huile traitée par 4 g d'adsorbant.

IV.4. Point d'écoulement

Tableau IV.4 : Influence de température et de quantité d'adsorbant sur le point d'écoulement.

Huile	Point d'écoulement (°C)
Neuve	-24
Usée	-36
Traité (2g 25 °C)	-33
Traité (2g 70 °C)	-36
Traité (4g 25 °C)	-27
Traité (4g 70 °C)	-33
Traité (6g 25 °C)	-30
Traité (6g 70 °C)	-30

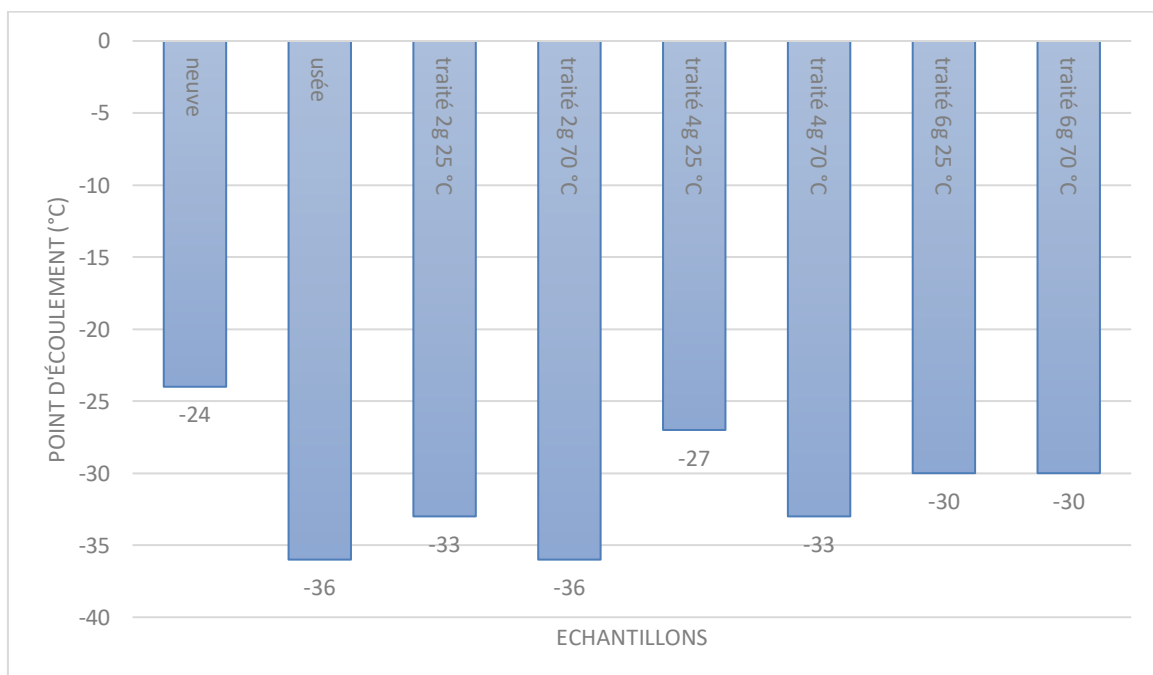


Figure IV.6 : Effet du traitement sur le point d'écoulement.

Discussion

L'analyse des résultats montrent que la méthode de traitement par adsorption à 4g, 25°C est efficace en comparant le point d'écoulement de l'huile traitée à celui d'une huile neuve. L'adsorbant agit en éliminant les contaminants, ce qui permet de restaurer partiellement la fluidité de l'huile et d'améliorer ses performances à basse température.

IV.5. Point d'éclair

Tableau IV.5 : Influence de température et de quantité d'adsorbant sur le point d'éclair.

Huile	Point d'éclair (°C)
Neuve	215
Usée	168
Traité (2g 25 °C)	174
Traité (2g 70 °C)	170
Traité (4g 25 °C)	205
Traité (4g 70 °C)	176
Traité (6g 25 °C)	196
Traité (6g 70 °C)	185

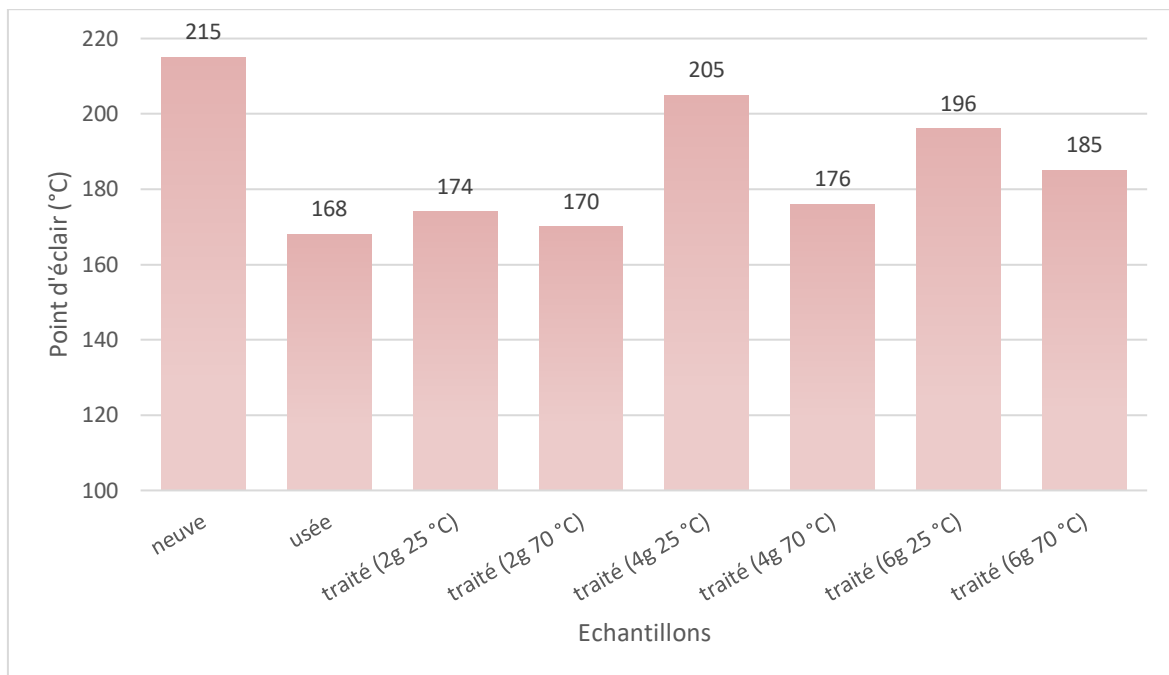


Figure IV.7 : Effet du traitement sur le point d'éclair.

Discussion

A partir du résultat obtenus, La diminution de la valeur du point d'éclair de l'huile usagée par rapport à l'huile neuve pourrait être le résultat de la présence des fractions légères d'huiles et on remarque qu'il y a une amélioration du point d'éclair des huiles traitées et le plus proche c'est (4g, 25°C) cette proximité s'explique par plusieurs facteurs

La réduction des fractions légères permet d'améliorer le point d'éclair de l'huile traitée et de le rapprocher de celui de l'huile neuve.

IV.6. Densité

Tableau IV.6 : Variation de la densité des huiles usées traitée par adsorption

Huile	Température (°C)	Densité
Neuve	22,5 °C	0,877
Usée	22,5 °C	0,884
Traité (2g 25 °C)	22,5	0,884
Traité (2g 70 °C)	22	0,884
Traité (4g 25 °C)	23	0,881
Traité (4g 70 °C)	21,5	0,885
Traité (6g 25 °C)	21	0,882
Traité (6g 70 °C)	21,5	0,883

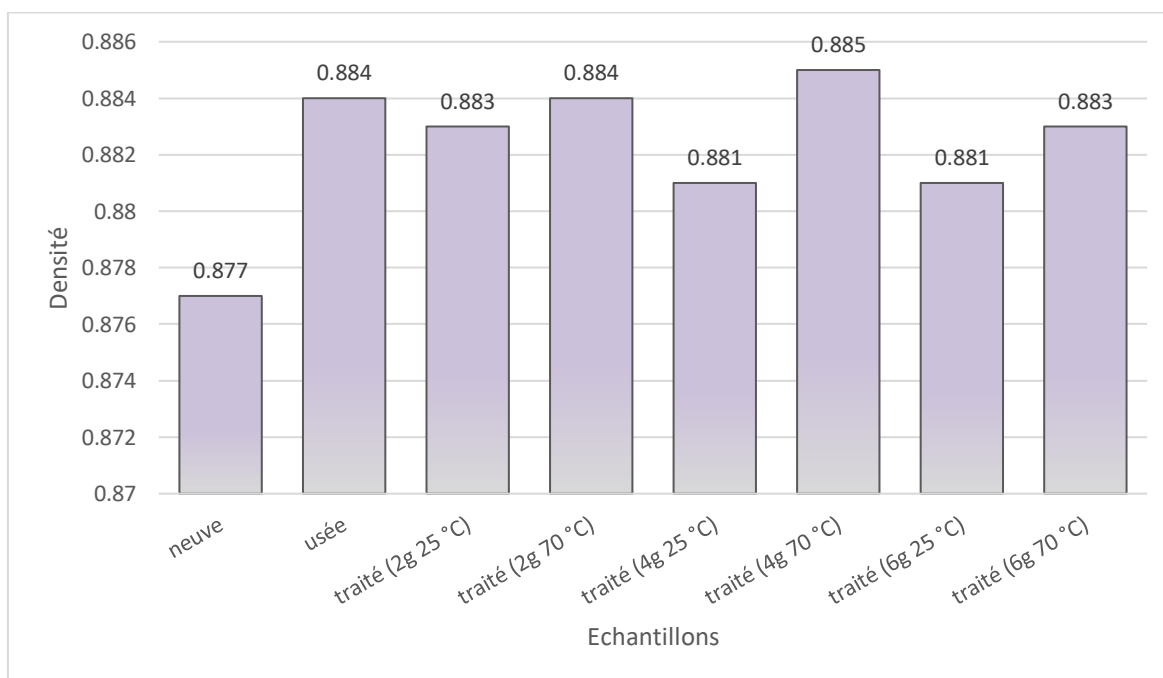


Figure IV.8 : Variation de la densité des huiles usées traitée par adsorption.

Discussion

La densité de l'huile de lubrification usagée est supérieure à celle d'une huile neuve par contre, la densité des huiles traitées diminue. Nous remarquons une valeur optimum à 4 g. Cela est dû à l'élimination des contaminants présents dans l'huile usée.

IV.7. Indice de réfraction

Tableau IV.7 : Variation de l'indice de réfraction des huiles traitées

Huile	Indice de réfraction
Neuve	1,479
Usée	1,481
Traité (2g 25 °C)	1,481
Traité (2g 70 °C)	1,479
Traité (4g 25 °C)	1,482
Traité (4g 70 °C)	1,481
Traité (6g 25 °C)	1,484
Traité (6g 70 °C)	1,483

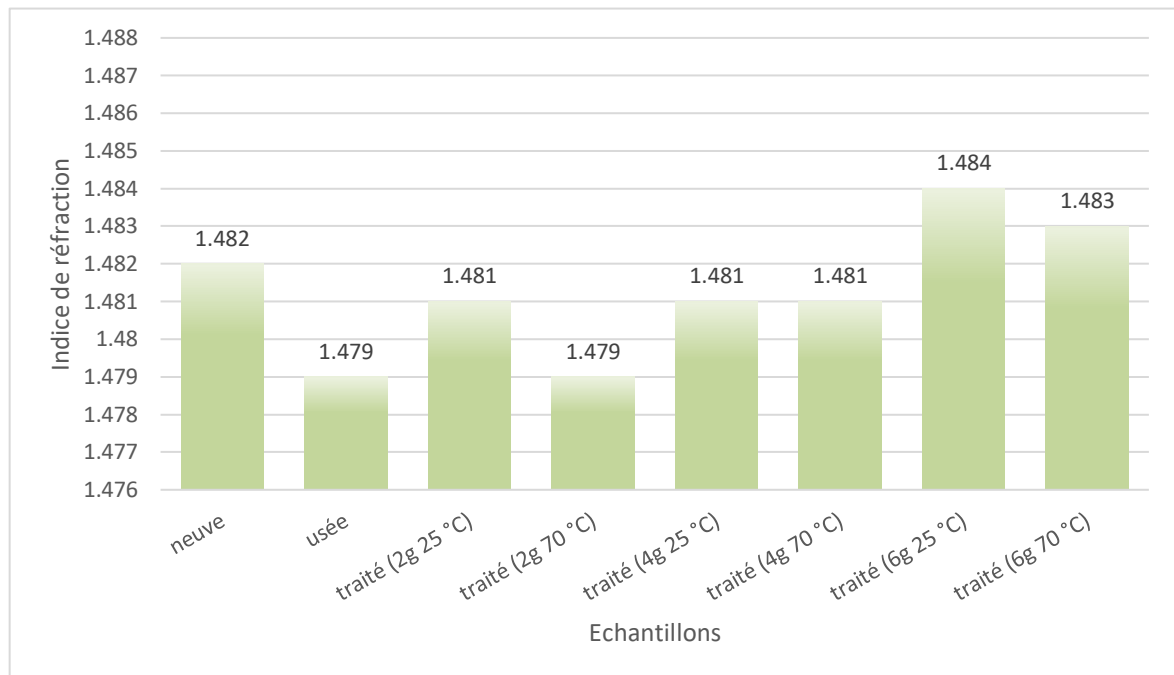


Figure IV.9 : Variation de l'indice de réfraction des huiles traitées.

Discussion

L'indice de réfraction des huiles usagées traitée par adsorption est presque constant pour toutes les huiles traitées.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

Les huiles lubrifiantes jouent un rôle crucial dans la lubrification des parties mobiles des moteurs et des machines. Cependant, ces huiles se dégradent après une période d'utilisation et deviennent des huiles usagées, contaminées par divers éléments polluants.

La présence de ces huiles usagées reste toujours un problème lors de leur rejet car elles peuvent entraîner une contamination de l'eau et du sol. Donc elles sont considérées comme un déchet très dangereux pour l'environnement et la santé humaine.

Afin de minimiser l'impact environnemental des huiles usagées ; Plusieurs recherches ont été effectués pour trouver des moyens qui rendent ces huiles usées possible à être récupérables et utilisables à nouveau pour la lubrification.

L'adsorption est l'une des technique les plus utilisée pour éliminer les contaminants des huiles usagées vise à prolonger la durée de vie des huiles lubrifiantes, réduisant ainsi la nécessité de produire de nouvelles huiles

Après avoir réalisé un traitement des huiles moteur usagées de type 15W40 par adsorption en utilisant des peaux de grenade comme adsorbant, qui est passé par plusieurs étapes de préparation afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption, plusieurs paramètres ont été pris en compte pour évaluer l'efficacité du processus. Les facteurs de température (25°C et 70°C) ainsi que les différentes quantités d'adsorbant (2g, 4g et 6g) ont été testés.

Les résultats obtenus dans cette étude démontrent de manière évidente que la méthode de traitement par adsorption permet de retirer efficacement les contaminants présents dans l'huile lubrifiante usagée, et d'obtenir une huile traitée présentant des caractéristiques similaires à celles d'une huile neuve.

Les propriétés obtenues pour l'huile traitée sont les suivantes, une viscosité de 92,5825 mm²/s à 40°C et 23,4036 à 100°C, le point d'écoulement -27 °C, le point d'éclair 205 °C et une densité de 0,881 avec des paramètres optimaux :

1. 4g de la masse de l'adsorbant de peau de grenade activée avec **1%** de L'hydroxyde de sodium NaOH.
2. La meilleure température de l'adsorption est à **25 °C**.

Une amélioration des propriétés physico chimique ne suffit pas à rendre l'huile moteur utilisable à nouveau, car elle doit subir plusieurs processus de régénération.

Pour conclure, les peaux de grenade constituent un excellent adsorbant pour améliorer les propriétés physico chimique des huiles moteur usées, ainsi que sa disponibilité en Algérie avec un prix raisonnable. En recyclant et en traitant ces huiles usagées, on peut contribuer à préserver les réserves de pétrole brut et réduire la consommation d'huiles vierges. Cela permet aussi de minimiser l'impact environnemental de la pollution engendrée par les huiles usagées.

- [1] : LAIB, L. Etude de la stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes Algériennes (pour moteur à essence), mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2010.
- [2] : H. V. NIRINAHARISOA. Récupération des huiles de base et valorisation des sous produits à partir de régénération des huiles usagées « Moteur », Mémoire d'Etudes Approfondies, Ecole Supérieure Polytechnique D'Antananarivo, 2008.
- [3] : NEJJAR KH , « Etude de la Réactivité Thermique d'une Huile de Lubrification des Moteurs Diesel ». Thèse de doctorat, Université de Rabat – Maroc, 2011.
- [4] : HIDAYA, IZZA. Contribution à l'étude de l'extraction par solvant des aromatiques en vue de l'obtention des huiles lubrifiantes, Thèse doctorat, Université Kasdi Marbah de Ouargla : 10/01/2017.
- [5] : Caractérisation physico-chimique d'une huile moteur usagée et possibilité de récupération. Extrait du portail Algérien des énergies renouvelables. Le recyclage des huiles industrielles usagées : Une activité inexploitée en Algérie, Mai 2015.
- [6] : M. Touati Tliba, L. Fethiza Ammar, Traitement des Huiles Moteurs Usées par le Phénomène d'Adsorption avec les Pétioles du Palmier dattier (KERNAF), Mémoire de master, Université d'El-Oued, 2019.
- [7] : Groupe permanent d'étude des marchés de produits divers de l'industrie chimique et parachimique, France, Lubrifiants et produits connexes pour l'automobile, Guide pratique à l'attention des acheteurs publics de lubrifiants et de produits connexes pour véhicule terrestre à moteur thermiques: Collection marchés publics, Edition 2000.
- [8] : CASTROL, ABC du graissage-Structure, Utilisation et propriétés des lubrifiants. switzerland : HC-04/2006.
- [9] : <https://www.technologuepro.com/cours-genie-mecanique/cours-20-lubrification-graissage-systemes-mecaniques/>, 28 Mai 2019.
- [10] : GIRAUD, L, Modèle prédictif pour le développement d'un système embarqué de vidange des lubrifiants pour transmission, thèse de Doctorat, université de QUEBEC, 2000.
- [11] : HAIDER, S, Optimisation des concentrations des additifs des huiles lubrifiantes Algériennes (pour moteur à essence), mémoire de Magister, université de Boumerdes, 2011.
- [12] : UDONNE, J, A comparative study of recycling of used lubrication oils using distillation, acid and activated charcoal with clay methods, Petroleum and Gas Engineering, 02, 12-19, 2011.
- [13] : CHAUVEAU, V, Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone, thèse de Doctorat, Ecole centrale de LYON, 2010.
- [14] : Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, Lubrifiant et produits connexes pour l'automobile : Direction des affaires juridiques, 2000.

- [15] : M.BORN J.AYEL, lubrifications et fluides pour l'automobile, Paris : Technip, 1998.
- [16] : H. BOUABDALLAH, S. KACI, Récupération et régénération des huiles usagées moteurs et alimentaires dans le modèle énergétique à 50 % renouvelable, Communication, Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie de Chimique, 2017.
- [17] : A. DEROUCHE, B. MEHREZ, Management de la collecte des déchets dangereux, Cas des huiles usées des véhicules, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2017.
- [18] : F. AUDIBERT, Les huiles usagées : Reraffinage et valorisation énergétique, Paris : Technip, 2003.
- [19] D. BOUZIDANI M. A. ABADI, Régénération des huiles de moteur usagées par traitement acide, Mémoire de master, Université de Blida 1, 2018.
- [20] : ADEME, (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie), Recyclage et valorisation énergétiques des huiles usagées, Atouts et faiblesses, Paris, 2000.
- [21] : D.B. MARGHITU, 'Mechanical Engineer's Handbook', Usa, Edition 2001.
- [22] : HAFSI, M., SADALLAH, L, l'effet du tensio-actif sur la teneur en paraffine, naphène et aromatique lors de l'extraction des aromatiques des huiles lubrifiantes par le phénol, mémoire Master académique, université de Ouargla, 2013.
- [23] : FEDOUL, M, Etude de la qualité des huiles lubrifiantes par des méthodes chimiométriques, mémoire de Master, université de Fes – Saiss, 2017.
- [24] : J. DENIS, J. BRIANT, J-C. HIPEAUX, Physico-chimie des lubrifiants: analyses et essais, Paris : Edition Technip, 1997.
- [25] : T. BHASKAR, M.A. UDDIN, A. MUTO, Y. SAKATA, Y. OMURA, K. KIMURA, Y. KAWAKAMI, Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts, Fuel 83, 9–15, 2004.
- [26] : OUARET, S., CHELAGHA, S, Caractérisation physico-chimique d'une huile moteur usagée et possibilité de récupération, mémoire de Master, université de Bejaïa, 2017.
- [27] : WAUQUIER, J, Le raffinage du pétrole, Technip, 1994.
- [28] : J. EDWARD POPE, "rules of thumb for mechanical engineers", gulf publishing company Houston, Texas, 1997.
- [29] : <https://fac.umc.edu.dz/ista/pdf/cours/Cours%2020%20lubrification.pdf>.
- [30] : <https://media.istockphoto.com/id/1055451136/fr/photo/lubrifiant-et-engrenages.jpg>.
- [31] : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/lubrification-42465210/lubrifiants-pour-moteurs-thermiques-bm2750/classification-sae-bm2750niv10003.html>.

- [32] : PALLAS, J, Guide pratique d'entretien et de réparation des moteurs Diesel, Loisirs Nautiques, 1992.
- [33] : LIGIER, J, Lubrification des paliers moteurs, Technip in paris, 1997.
- [34] : MOHELLEBI F, HARBI N, HADJOU DJ.R, BOUCHEKHOU, A, CHITOUR .C .E, « Etude de la purification d'huiles usagées de type moteur au moyen d'une argile montmoullonitique » Oil and Gas Science and Technology, Revue de l'IFP, Vol.54, N°3, P.403-418, Edition Technip, 1999.
- [35] : SANTOS. JCO, SANTOS. IMG, SOUZA. AG, LIMA. LN, Thermal, spectroscopic and rheological study of mineral base lubricating oils, J Therm Anal Calorim 87(3):639-643, 2007.
- [36] : MERABET, A, Contribution à l'étude des échanges thermiques dans un moteur DIESEL atmosphérique à taux de compression variable, thèse de Doctorat, Université de Constantin, 2012.
- [37] : Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), Possibilités de recyclage et d'utilisation des huiles usées, 2000.
- [38] : DEBEKA, P, Analyse de la gestion des déchets industriels : cas des huiles usagées par la SRH, mémoire de Master, Institut supérieur des transports, Co Dakar, 2012.
- [39] : S. R. RAMILISON, Contribution a la valorisation des huiles usagées en vue de créer une unité de production de graisse consistante, Mémoire d'ingénieur, Ecole Supérieure Polytechnique D'Antananarivo, 2014.
- [40] : D. BENOUALI, Travaux pratiques.
- [41] : PONTES, M.J.C, ROCHA, A.M.J, PIMENTEL, M.F, PEREIRA, C.F, Determining the quality of insulating oils using near infrared spectroscopy and wavelength selection. Microchem, J.98, 254-259, 2011.
- [42] : IHSAN HAMA WAND 1, TALAL YUSAF 1, SARDASHT RAFAT, "Recycling of Waste Engine Oils Using a New Washing Agent", Faculty of Engineering and Surveying, National Centre for Engineering in Agriculture, University of Southern Queensland, Toowoomba 4350, QLD, Australia , Energies, 6, 1023-1049, 2013.
- [43] : <https://library.sprep.org/sites/default/files/2022-07/gestion-des-huiles-une-soumission-PrOE.pdf>.
- [44] : https://pricelub.com/blog/wpcontent/uploads/2021/03/240_F_254727339_wblrKa1emzrifdsiapZwO5sEJ7iQUdQH.jpg
- [45] : RASHID ABRO,1 XIAOCHUN CHEN, 1 KHANJI HARIJAN, ET AL, "A Comparative Study of Recycling of Used Engine Oil Using Extraction by Composite Solvent, Single Solvent, and Acid Treatment Methods" Hindawi Publishing Corporation ISRN Chemical Engineering, Article ID 952589, Vol 2013.

- [46] : JANKOWSKA.H, SWIATKOWSKI.A, CHOMA.J, "Active carbon" Ellis Harwood, 1991.
- [47] : EMILIAN KOLLER, Génie chimique L'usine Nouvelle, Robert .L, « Techniques de l'ingénieur- Génie des procédés », Adsorption. Ruthven D. M, Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley, p 397, 1984.
- [48] : S. AHMED, H.UR REHMAN, Z. ALI, A. QADEER, A. HASEEB, Z. AJMAL, Solvent assisted synthesis of hierarchical magnesium oxide flowers for adsorption of phosphate and methyl orange: Kinetic, isotherm, thermodynamic and removal mechanism, Surfaces and Interfaces 23, 100953, 2021.
- [49] : L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, Université de Mentouri Constantine, p 23, 2010.
- [50] : I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p 3, 2009.
- [51] : KHALFAOUI.A, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [52] : J. C. WEBER JR, W.J. MORRIS, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, J. Sanit. Eng. Div., 89, 31–59, 1963.
- [53] : KHOULOU.D. JHIMI, Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à base d'argile, Mémoire de maîtrise, Université du Québec, P16-35, 2018.
- [54] : Melle HOCINE. SABRINA, Melle ASSAM. KARIMA, « Elimination Du Cadmium Par Adsorption Sur Le Phosphate Naturel Algérien (Djebel Onk) » Mémoire de Master, Université Béjaïa, 2013.
- [55] : E. KOLLER, Aide-mémoire Génie chimique, Livre 2ème Edition DUNOD, 364-366, 2005.
- [56] : M. HEMATI « L'adsorption Industrielle» Inp Enciacet A7.
- [57] : A. TALIDI, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, 2006.
- [58] : BOURAHLA. SARRA, Étude de l'électrosorption des cations présents dans une solution polluée, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2009.
- [59] : C.E.CHITOUR, Physico-chimie des surfaces II, Edition OPU, Alger, 2004.

- [60] : I.ZKINALY, J. DEKANY, Chem.Soc. Farady. Trans, p :1-85, 1989.
- [61] : HAMOUCH, AKSAS, « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». Thèse de doctorat, Algérie, Université M'Hamed Bougara-Boumerdés, 160 p, 2013.
- [62] : SUN, LIAN-MING, ET FRANCIS MEUNIER, « Adsorption Aspects théoriques ». Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide, vol. base documentaire : TIB332DUO, article : j2730, 2003.
- [63] : C.BLANCHARD, « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p, 2000.
- [64] : SCHAY. G, L. NAGY, Nouveaux aspects de l'interprétation des isothermes d'absorption de mélanges liquides binaires sur des surfaces solides, Journal de Chimie Physique, P149-158, 1961.
- [65]<https://www.researchgate.net/publication/330997485/figure/fig7/AS:724754742927360@1549806404130/12-Classification-de-IUICPA-des-isothermes-dadsorption-79.jpg>.
- [66] : CENDRINE GATUMEL HENRI BERTHIAUX et autres, L'isotherme d'adsorption, Sciences et Technologies des Poudres, 2018.
- [67] : O. ABID , Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse de Chimie Physique Institut Nationale polytechnique de Toulouse, 177 p, 1987.
- [68] : E. ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques, mémoire de doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [69] : C.H. GILES,T.H. MAC EWAN, AL. Adsorption part X. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc, vol. 3973, 1960.
- [70] : BELAID. OUAHIBA, Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2017.
- [71] : FARMER.V .C, « The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4,London », 1974.
- [72] : MAAZA L, « Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée », Doctorat LMD, Université Mustapha Stambouli Mascara, Algérie, 2016.
- [73] : <https://ars.els-cdn.com/content/image/3-s2.0-B9780122208515000113-f11-17-9780122208515.jpg>.

- [74] : BOUGDAH. N, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, Algérie, 2007.
- [75] : <https://www.researchgate.net/publication/338756470/figure/fig5/AS:944826455429129@1602275589418/Temkin-adsorption-isotherm-model.png> .
- [76] : F. NEMCHI, Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines, Thèse doctorat, Université de Mostaganem, 2012.
- [77] : S. LU-E , T. ZHEN-XING, Adsorption of nuclease p1 on chitosan nanoparticles, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26(2), p : 435-443. 2009.
- [78] : V.ROCHER, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse Docteur, UPMC Paris, 2008.
- [79] : S.BENAMER, Fixation du plomb et du cadmium sur des billes de chitosane, Thèse de magistère, ENP, Alger, 2010
- [80] : S. LAGERGREN, ZUR, Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 1898.
- [81] : ALLEN. S. J, Equilibrium adsorption isotherms for peat.Fuel.66, p1171–1175, 1987.
- [82] : S. E. CHITOUR, Chimie de surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU Alger, 1981.
- [83] : AFNOR, La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité, Tomme 1. Editor AFNOR, Paris, p 299-310,1996.
- [84] : R. CALVET, Le sol, propriété et fonctions, tome 1 constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, P318. 2003.
- [85] : W. J. MASSCHELEIN, "processus unitaires du traitement de l'eau potable", Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [86] : R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN- JIMENEZ, C. MORENO-CASTILLA, "Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones " Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006..
- [87] : A.ALTINISIK, E.GUR, Y.SEKI , « A Natural Sorbent, Luffa Cylindrica for the Removal of a Model Basique Day » ; Journal of Hazardous Materials, Volume 179, page : 658-664, 2010.
- [88] : BASHKOVA, S, Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics and catalytically active nitrogen, Carbon, 45, p.1354-1363, 2007.
- [89] : H.AMARI, Etude De l'adsorption et teste d'élimination de phényle parabène sur une argile naturelle, Université De Tlemcen, 2019.

- [90] : CHAUVEL .G, MONNIER, «Sur signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie , examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux», C. R. Acad. Sci., 264, series in geology, 1953.
- [91] : S. MELLOUK, A. BELHAKEM, K. MAROUF-KHELIFA, J. SCHOTT, A. KHELIFA, Cu(II) adsorption by halloy sites intercalated with sodium acetate, Journal of Colloid and Interface Science, 360, p.716–724, 2011.
- [92] : PONEC, V., KNOR, Z., CERNÝ, S, Adsorption on Solids, Butter worth Group, London, 1974.
- [93] : POLLARD. S.J.T., FOWLER. G.D., SOLLARS. C.J., PERRY, R. Low-cost adsorbents for waste and waste water treatment, Review. Sci. Total Environ, P31-116, 1992.
- [94] : M.I. TEMKIN, Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules, Zhurnal Fiz. skoi Khimii, vol. 15, 296–332, 1941.
- [95] : MR ADRAR IDIR, Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe²⁺ en solution aqueuse, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, page 30, 19 /03/2016.
- [96] : LAYALY. GHANNOUM .OBEID, Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Ecole doctorale ED388, 2014.
- [97] : BENYAHIA.HADJAR.HADBI.FAHIMA, « microencapsulation de la poudre de l'ecorce de grenade (peg) par coacervation complexe (pectine/caseine) : essai d'incorporation dans le yaourt », 2016.
- [98] : KEBBACHE. NAMIRA, ATTIA. ROUMAÏSSA, Les huiles usagées : Caractérisation et contribution à la valorisation, page 27, 2022.