



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE
Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés/Industries pétrochimiques
Spécialité: Pétrochimie

Présenté par:
TOUATI TLIBA Mohammed
FETHIZA AMMAR Lotfi

Thème

Traitement des Huiles Moteurs Usées par le
Phénomène d'Adsorption avec les Pétioles du
Palmier dattier (KERNAF).

Soutenu le 02 /06/2019

Devant le Jury:

Mr. REBEAI Abdelkrim	Président	Université d'El Oued.
Mr. OUCIF KHALED Med Tayeb	Examineur	Université d'El Oued.
Mr. KHALED Bilal	Encadreur	Université d'El Oued

2018/2019

Dédicaces

A nos pères, que la grâce d'Allah soit sur lui, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour nous aider à avancer dans la vie.

A nos mères, que DIEU leurs protège, qui a été le secret de notre patience et la poursuite de nos études et qui a œuvré pour notre réussite.

A nos frères et sœurs, que DIEU leur protège, qui nous ont Soutenu à tout moment.

A tous ceux qui nous aident et nous conseillent.

A nos chers amis.

A ceux qui nous aiment.

Remerciements

Avant tout, nous remercions DIEU, sans Lui ce manuscrit n'aurait pu exister, et qui nous a amené à ce degré de science.

Nous tenons à exprimer notre très grande considération et notre vive reconnaissance aux sincères professeurs de l'université " Hamma Lakhdar - El oued - " surtout ceux de département Génie des Procédés et Pétrochimie.

Nous exprimons nos vifs remerciements à notre encadreur le Prof " Khaled Bilal " pour son énorme contribution et orientation dans la réalisation de cette thèse. Nous remercions également les membres de jury qui ont bien voulu examiner et discuter ce travail.

Nos plus vifs remerciements à tous nos amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Nous remercions également, toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Résumé

Les huiles lubrifiantes contiennent différents composés d'hydrocarbures, elles sont dopées par un paquet d'additifs pour bien améliorer leurs travaux dans différents domaines. Ces huiles lubrifiantes de type moteur deviennent noires et perdent leur viscosité au cours de l'utilisation, et cela revient à leur dégradation à cause des plusieurs phénomènes, comme l'oxydation, la contamination, cisaillement mécanique ainsi que la corrosion et d'autres.

Cette étude a été portée pour connaître l'efficacité de l'adsorption entre le pétiole du palmier dattier comme un adsorbant modifié par NaOH et l'huile moteur synthétique usée (Total SAE 5w40) et son influence sur les viscosités de l'huile moteur.

Le type d'adsorbant étudié, le pétiole du palmier dattier comme un exemple, est une substance efficace pour l'adsorption des impuretés et les produits indésirables des huiles moteurs usées qui traduit positivement sur notre environnement et la récupération des matières premières.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption entre le pétiole de palmier dattier et l'huile moteur usagée dépend essentiellement sur l'activation et la masse de l'adsorbant ainsi que la température de l'adsorption.

L'amélioration de la viscosité ne signifie pas que l'huile moteur est utilisable à nouveau car elle va passer à plusieurs processus de régénération.

Mais de point de vue économique est très favorable pour réduire la consommation des additifs comme les viscosifiants.

Mots clés : adsorption; pétiole du palmier dattier; huile moteur usée; viscosité cinématique.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	7
Figure I.2 Classification des isothermes selon Gills Tirée.....	8
Figure I.3 Modèle d'adsorption de Langmuir.....	10
Figure I.4 Modèle d'adsorption de Freundlich en multicouches.....	11
Figure I.5 Structure chimique de la cellulose.....	18
Figure I.6 Exemple d'hémicellulose.....	19
Figure I.7 Précurseurs de la biosynthèse de la lignine	19
Figure. I.8 Pétiole du palmier dattier (KERNAFA).....	22
Figure II.1 : Fabrication d'une huile de base minérale issue de l'extraction du pétrole Brut.....	24
Figure II.2 La tendance paraffinique des huiles minérales.....	26
Figure II.3 La tendance iso-paraffinique des huiles minérales.....	27
Figure II.4 La tendance naphténique des huiles minérales.....	27
Figure II.5 La tendance aromatique des huiles minérales.....	27
Figure III.1 Poudre de pétiole du palmier dattier avant traitement	41
Figure III.2 Poudre de pétiole du palmier dattier après traitement	41
Figure III.3 Images MEB d'une fibre de pétiole (variété Deglat-Nour).....	42
Figure III.4 pH- mètre.....	44
Figure III.5 Agitateur magnétique chauffant.....	44
Figure III.6 Viscosimètre Smart.....	45
Figure III.7 Filtration sous vide.....	45
Figure III.8.1. Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 70 °C sur la viscosité cinématique à 40 °c de l'huile moteur usée	49
Figure III.8.2. Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 70 °C sur la viscosité cinématique à 100 °c de l'huile moteur usée.....	49
Figure III.9.1. Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 80 °c sur la viscosité cinématique à 40 °c de l'huile moteur usée.....	51
Figure III.9.2. Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 80 °c sur la viscosité cinématique à 100 °c de l'huile moteur usée.....	51

Figure III.10.1. Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 90 °c sur la viscosité cinématique à 40 °c de l'huile moteur usée.....	53
Figure III.10.2. Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 90 °c sur la viscosité cinématique à 100 °c de l'huile moteur usée.....	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 composition atomique des constituants de la matière ligneuse de bois.....	18
Tableau II.1 Classification d'une huile minérale sur la base des structures moléculaires.....	26
Tableau II.2 Exemple de familles d'huiles de synthèse.....	29
Tableau II.3 Classification ACEA.....	26
Tableau II.4 Composés polluants des huiles usées.....	41
Tableau III.1 Les caractéristiques physiques de l'huile moteur neuve.....	42
Tableau III.2 Les caractéristiques physiques de l'huile moteur usée.....	43
Tableau III.3 la Viscosité cinématique en centistoke (Cst) de l'huile moteur neuve et usée.....	48
Tableau III.4 Influence du temps et de la quantité d'adsorbant ajouté à 70 °c sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.....	48
Tableau III.5 Influence du temps et de la quantité d'adsorbant ajouté à 80 °c sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.....	50
Tableau III.6 Influence du temps et de la quantité d'adsorbant ajouté à 90 °c sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.....	52

Sommaire

Résumé	
Introduction générale	
Chapitre I : Adsorption.....	1
I. Adsorption.....	1
I.1.Définition.....	1
I.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	1
I.1.2.Adsorption physique (ou physisorption).....	1
I.2. Différents types d'adsorbants	2
I.2.1. Gels de silice.....	2
I.2.2. Charbons actifs.....	2
I.2.3. Résines macromoléculaires.....	3
I.2.4. Adsorbants minéraux.....	3
I.3. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption.....	3
I.3.1. Structure de l'adsorbant	4
I.3.2.Influence de l'adsorbat	5
I.3.3. Influence du pH	5
I.3.4. Influence de la température	5
I.3.5. Influence de la Polarité	5
I.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	6
I.5.Équilibre d'adsorption.....	7
I.5.1.Présentation d'une isotherme.....	8
I.5.2.Classification des isothermes.....	8
I.6. Modèles des isothermes d'adsorption.....	10
I.6.1.Modèle de Langmuir.....	10
I.6.2.Isothermes de Freundlich	11
I.6.3.Autres modèles.....	13
I.7. Cinétique d'adsorption	13
I.7.1. Modèles basés sur la composition des milieux.....	14
I.7.1.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	14
I.7.1.2.Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	15
I.7.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire.....	16
I.7.2.1. Modèle de la diffusion homogène de surface.....	16

I.7.2.2.Modèle de la diffusion intra particule	16
I.8.Désorption et régénération.....	16
I.9.Sciure de bois.....	17
I.9.1 Composition chimique de la sciure de bois.....	17
I.10.Généralité sur le palmier dattier.....	20
I.10.1. Etude morphologique du palmier dattier.....	20
I.10.2. Parties de palmier dattier.....	21
Chapitre II : Les huiles de lubrification.....	23
II.1.Généralité sur les huiles de lubrification	23
II.2. Principe de raffinage des huiles lubrifiantes.....	23
II.3. Fonctions des lubrifiants.....	25
II.4 Composition des huiles de lubrification de base.....	25
II.4.1.Les huiles minérales.....	26
II.4.2. Les huiles semi-synthétiques	28
II.4.3. Les huiles de synthèse ou synthétiques	28
II.4.3.1.Comparaison entre les huiles minérales et le synthétiques	29
II.4.3.1.1.Les huiles minérales.....	29
II.4.3.1.2.Les huiles synthétiques.....	30
II.4.4. Les additifs.....	30
II.5.Propriétés physico-chimiques des huiles de lubrification.....	32
II.6. Classifications et spécifications des huiles moteurs automobiles.....	34
II.6.1.Classification selon la viscosité.....	34
II.6.2.Classification selon le niveau de performance.....	35
II.7.Dégradation de l'huile de lubrification.....	36
II.7.1.Phénomène d'oxydation.....	36
II.7.2.Cisaillement mécanique.....	37
II.7.3.Contamination de l'huile de lubrification.....	37
II.7.4.les huiles lubrifiantes usées.....	37
II.8.Récupération des huiles usées.....	37
II.8.1.Méthodes de récupération des huiles usées.....	38
II.8.2.Étapes de récupération des huiles usées.....	38

II.8.2.1. Distillation sous vide.....	38
II.8.2.2. Ultrafiltration.....	38
II.8.2.3. Ré- addition.....	38
II.8.3. Procédé de récupération des huiles usées.....	38
II.8.3.1. Distillation fractionnée sous vide.....	39
II.8.3.2. Traitement chimique.....	39
II.8.3.3. Distillation sous vide.....	39
II.9. L'impact des huiles moteurs usées sur l'environnement et la. santé	40
Chapitre III : Partie Expérimentale.....	41
III.1. Introduction.....	41
III.2. Les produits utilisés.....	41
III.3. Adsorbats, Adsorbant et huile moteur.....	41
III.4 Les huiles moteurs utilisées	42
III.5. Matériels et appareillages.....	43
III.6. Méthodologie.....	46
III.7. Résultats et discussion.....	48
Conclusion générale.....	55
Bibliographie	

Introduction générale

Introduction générale

Le développement rapide des automobiles, la fabrication et autres industries a déclenché une croissance rapide de la consommation des lubrifiants.

L'huile de lubrification est l'un des plus importants matériaux utilisés dans Presque tous les véhicules et la fabrication [1]. Elle est généralement utilisée pour réduire le frottement et l'usure en interposant un film liquide entre les surfaces à frottement [2]. Elle contient principalement l'huile de base et les additifs [3], de dont les principaux composants chimiques sont des hydrocarbures et une petite quantité de composés non hydrocarbonés. Le lubrifiant résiduel est défini comme le lubrifiant contaminé par des polluants chimiques ou physiques selon l'Agence de Protection d'Environnement des États-Unis. Au cours de son utilisation, l'huile de base est oxydée après l'épuisement des additifs antioxydants à haute température, ce qui conduit à de mauvaises performances de l'huile de lubrification [4]. Par conséquent, le lubrifiant est réduit ou même perdre l'efficacité de la réduction du frottement, de la réduction de l'érosion et joint, ce qui peut causer un défaut mécanique. En outre, le métal lourd est causé par le frottement du dispositif moteur, tandis que l'oxydation de l'hydrocarbure et la consommation d'additifs peuvent produire des PCB (Biphényles polychlorés) et autres substances nocives, qui sont nocives pour l'environnement et la santé humaine [5]. En fait, la composition dégénérative ne représente qu'une faible proportion, moins de 10% [6].

Comparé à d'autres méthodes qui ne gaspillent pas seulement de la valeur ressources pétrolières, mais aussi nuire à l'environnement, la régénération de le lubrifiant usagé est non seulement un moyen efficace de régénérer les huiles usées, mais aussi une méthode valable pour alléger la pression des ressources pétrolières [7]. Cependant, la coexistence de différents types d'impuretés, telles que les impuretés organiques(résines, produits d'oxydation,de nitration et de sulfatation) et inorganiques (éléments lourds) polluants [8],rend la régénération difficile réaliser. Par conséquent,

l'étude de la régénération des huiles lubrifiantes usées semble particulièrement nécessaire.

La pollution globale devient de plus en plus grave et l'étude de la technologie de traitement de la pollution a été de plus en plus soulignée.

Un certain nombre de processus, tels que la coagulation, la distillation sous vide, extraction, hydro-traitement et adsorption, ont été utilisés pour la purification et retraitement des déchets de lubrifiants usées [9]. 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 [10].

Les adsorbants présentaient différentes capacités d'adsorption en matière d'absorber les substances dangereuses des déchets de lubrifiant. Mohammad A. Al-Ghouti et al. Diatomite modifiée et charbon actif en utilisant une microémulsion pour absorber les polluants organiques et inorganiques des huiles usées [11] Les résultats ont montré que deux adsorbants peuvent adsorber efficacement les produits d'oxydation, de nitrification et de sulfure de l'huile de graissage.

Cependant, la diatomite présente de nombreuses lacunes, notamment une faible réutilisation, une grande quantité de déchets, grave pollution de l'environnement et difficultés en post-traitement. Yu et al. a constaté que le charbon actif après le traitement avec le nitrique acide peut améliorer la capacité d'adsorption du thiophène, en raison de l'augmentation des groupes fonctionnels oxygénés de surface et l'optimisation de sa structure de pores. Mais l'adsorbant au charbon actif, confiné par ses nombreux coûts plus élevé [12].

La poudre de pétiole du palmier dattier, un adsorbant accessible, économique et efficace [13], a été choisi comme adsorbant modifié pour améliorer la capacité d'adsorption des impuretés dans cette recherche. Une enquête est en cours pour supprimer les composants indésirables de la phase aqueuse. Bin Yu et al ont conclu que la sciure de bois semble être un adsorbant prometteur pour l'élimination des cuivre et plomb et des autres [14].

Les groupes actifs de pétiole du palmier dattier tels que les groupes hydroxyle [15], les groupes carboxyle [16] possèdent certaines propriétés d'adsorption, tandis que l'existence de structure cristalline diminue les composants actifs de sciure.

Par conséquent, le pétiole du palmier dattier a été modifiée par l'hydroxyde de sodium pour améliorer sa capacité d'adsorption.

Chapitre I

Adsorption

Chapitre I : L'adsorption

Chapitre I: L'adsorption

I.1.Définition :

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol).

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat. Ce phénomène a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques : capture de polluants, séparation de gaz, catalyse, etc. Il est aussi la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides comme la mesure des surfaces spécifiques ou l'étude de la porosité. En mécanique industrielle, il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et les procédés de brasage. [17]

I.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant, nettement supérieures aux forces de Van Der Waals. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [18]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [19-22]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I.1.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20

Chapitre I : L'adsorption

Kcal/mole. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. [17]

I.2. Différents types d'adsorbants [17]

I.2.1. Gels de silice

Ils sont généralement utilisés, sous forme de granulés fins, pour le piégeage des produits polaires pour lesquels ils sont préférés au charbon. La désorption est effectuée avec l'eau ou un solvant polaire : méthanol, éthanol, etc. Ces gels sont plus délicats d'emploi du fait de leur caractère hydrophile.

I.2.2. Charbons actifs :

Les charbons actifs peuvent avoir différentes origines et donc des structures physico-chimiques variables.

Les plus employés sont obtenus par calcination de noix de coco. Leur utilisation est universelle, la désorption se faisant généralement par solvants.

- Sulfure de carbone seul pour les composés apolaires ou peu polaires (hydrocarbures saturés, benzéniques, halogénés, cétones, esters).
- Sulfure de carbone additionné de petites quantités d'alcool méthylique pour les dérivés polaires (alcool, phénols,...).

-Le noir de charbon graphitisé (carbopack)

Obtenu à partir de noir de carbone chauffé à 3100°C sous gaz inerte, est constitué de polyèdres de 2000 à 3000 Å de côté qui sont agglomérés par des forces électrostatiques. Ces produits présentent l'avantage d'une bonne stabilité thermique, d'une structure physico-chimique définie et d'une absence de réactivité chimique avec les produits piégés.

Chapitre I : L'adsorption

-Les tamis moléculaires carbonés (carbisieves)

Préparés par craquage du chlorure de polyvinylique, possèdent, outre une bonne stabilité thermique, une surface spécifique importante ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

I.2.3. Résines macromoléculaires

Ont des surfaces spécifiques comprises entre 300 et $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

Ces produits, d'un coût beaucoup plus élevé que les précédents, ne sont souvent utilisés que dans des cas particulièrement délicats. On effectue généralement l'analyse après désorption thermique.

I.2.4. Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes ($300 \text{ à } 400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc.

I.3. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption [17]

Un grand nombre des paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

Chapitre I : L'adsorption

I.3.1. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH.

Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement :

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

Chapitre I : L'adsorption

I.3.2. Influence de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube : l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

Dans une solution multi composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée.

I.3.3. Influence du pH :

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption des substances acides ou moléculaires.

I.3.4. Influence de la température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

I.3.5. Influence de la Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...).

D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques

Suivantes [23-25] :

Chapitre I : L'adsorption

- Une capacité d'adsorption importante ;
- Une régénération facile ;
- Une bonne sélectivité ;
- Une cinétique rapide ;
- Une bonne résistance mécanique, chimique et thermique ;
- Un faible coût.

I.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **figure I.1** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)** Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)** Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)** Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)** Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [26].

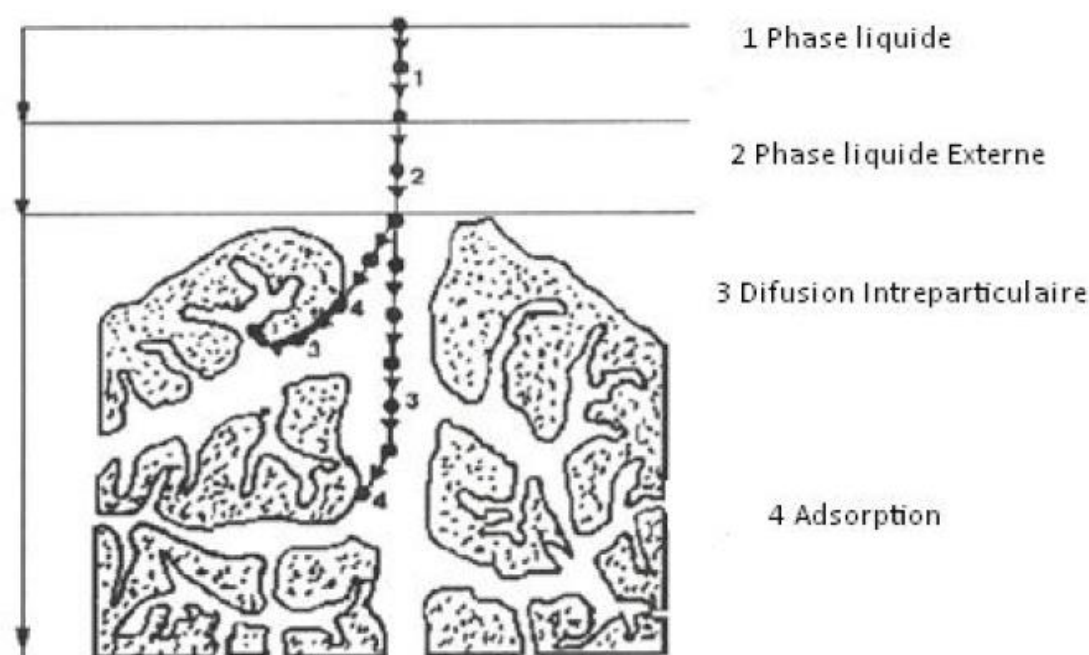


Figure I.1 Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

I.5.Équilibre d'adsorption

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude d'adsorption d'un soluté sur un matériau. Le phénomène d'adsorption est décrit en termes 'isothermes. Ces derniers rendent compte la relation entre la quantité adsorbée du soluté et la concentration de ce dernier dans la phase liquide, sous deux conditions : l'équilibre réactionnel est atteint et les conditions opératoires sont constantes [27]

Pour les systèmes liquides solides, les isothermes sont classées par Gills en quatre groupes :

Types L, type S, type H et type C [28]. Plusieurs modèles théoriques ont été développés afin d'interpréter les isothermes d'adsorption et de prédire la quantité maximale que peut fixer un adsorbant, à partir d'un nombre limité d'expériences. Parmi ces modèles, on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer Emmett et Teller(BET).

Chapitre I : L'adsorption

I.5.1. Présentation d'une isotherme

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) [28, 24].

La quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre, appelé aussi capacité d'adsorption, est donnée par l'équation (1.1)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \dots\dots\dots (1.1)$$

Avec q_e : Quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre (mg/g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L)

C_e : Concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

I.5.2. Classification des isothermes [28]

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante. Il existe différents profils d'isothermes. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. Selon la pente de la partie initiale de la courbe, les isothermes expérimentales peuvent être subdivisées en quatre classes (**figure I.2**)

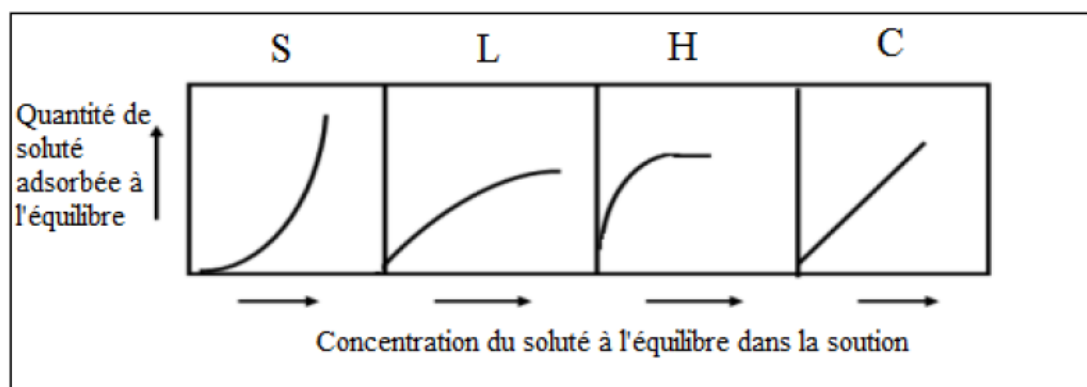


Figure I.2 Classification des isothermes selon Gills Tirée

Chapitre I : L'adsorption

Courbes du type (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, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

Courbes de type (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 négligeable les interactions latérales.

Courbes de type (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.

Courbes de type (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.

Chapitre I : L'adsorption

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire, une augmentation d'adsorption, au delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

I.6. Modèles des isothermes d'adsorption [17]

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques pour caractériser les processus impliqués et de prédire la capacité maximale que possèdent les adsorbants. Parmi les modèles les plus réponsus, on distingue celui de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

I.6.1. Modèle de Langmuir :



Figure I.3 Modèle d'adsorption de Langmuir.

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- La surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène).
- Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées).
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme.
- A adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées.
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La réaction d'adsorption est réversible.

Chapitre I : L'adsorption

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

Avec

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m :quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg).

K_L = Constante de Langmuir ($L^3.m^{-1}$ de polluant).

Lorsque le terme $K_L.C_e$ tend vers 0, l'équation de Langmuir devient :

$$q_e = q_m . K_L . C_e \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

Lorsque $K_L.C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L .

I.6.2.Isothermes de Freundlich :



Figure I.4 modèle d'adsorption de Freundlich en multicouches.

Ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles. L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite .Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé

Chapitre I : L'adsorption

est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles.

Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (1.4)$$

Avec :

n : intensité d'adsorption.

K_f : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque **K_f** augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

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

q_e: quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et des pesticides. Les coefficients **K_f** et **n** sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme.

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + (1/n) \text{ log } C_e \dots\dots\dots (1.5)$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissantes, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimée par la valeur CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de 1/n, on distingue les différents cas suivants :

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

R.E Treybal rapporte que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

I.6.3. Autres modèles D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tels que les modèles de Timkine, Dubinin –Radushkevich, etc. Mais la plupart de ces modèles sont empiriques ce qui rend leur utilisation plus délicate.

I.7. Cinétique d'adsorption [28]

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

Chapitre I : L'adsorption

- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection –dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux ou la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;

Sur la diffusion; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

I.7.1. Modèles basés sur la composition des milieux

I.7.1.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle du pseudo premier ordre, établi par Lagergren, est la première équation de vitesse décrivant la cinétique d'adsorption d'un couple adsorbât-adsorbant. Elle est basée sur la quantité adsorbée. La vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et celle adsorbée à l'instant t.

L'équation de pseudo premier ordre est décrite selon l'équation

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

Chapitre I : L'adsorption

Avec

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

qt: quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

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

L'intégration de l'équation pour les conditions initiales qt=0 à t=0 donne l'équation

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre q_e et la constante de vitesse du pseudo premier ordre k_1 sont déterminé à partir de la représentation graphique de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t [29], [30].

I.7.1.2.Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

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 d'énergie faible.

L'équation de la cinétique du pseudo second ordre est donnée par l'équation

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots (1.8)$$

Avec

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

qt : la quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

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

L'intégration de l'équation (1.8) avec les conditions limites qt=0 à t=0 prend la forme linéaire tel que décrit par l'équation

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}^2} t \quad \dots\dots\dots (1.9)$$

Le traçage de $1/q_t$ en fonction du temps t donne une courbe linéaire avec une pente de $1/q_e$ et une ordonnée à l'origine de $1/k_2 q_e^2$.

Chapitre I : L'adsorption

I.7.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire

I.7.2.1. Modèle de la diffusion homogène de surface

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où il est supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite la molécule adsorbée « rampe » le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances : la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle.

I.7.2. 2.Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (pore diffusion model PDM). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} \dots\dots\dots(2.0)$$

Ou

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg.g⁻¹ min^{1/2}).

La constante **k_{int}** est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I.8.Désorption et régénération

La désorption physique est un phénomène réversible. La transformation inverse de l'adsorption est appelée « désorption ». Lors de cette étape, les molécules se détachent de la surface d'adsorbant. Une fois les molécules récupérées, elles prennent le nom de «désorbats » [31].

La régénération de l'adsorbant consiste à récupérer le soluté fixé par l'adsorbant, en un ou plusieurs cycles d'adsorption/désorption [32]. Cette étape est

Chapitre I : L'adsorption

économiquement importante dans l'industrie d'adsorption, puisqu'elle permet la réutilisation du même adsorbant.

Pour la réutilisation de l'adsorbant, trois méthodes de régénération ont été développées : [25]

1– régénération thermique : cette technique consiste à modifier la température de l'adsorbant. Les procédés de régénération thermique sont simples à mettre en œuvre, mais consomment de l'énergie et conduisent à la perte de l'adsorbant. Ces techniques sont généralement utilisées pour les solutés onéreux.

2– régénération à la vapeur : cette méthode est basée sur la modification de la pression totale. Cette technique est réservée aux systèmes gaz-solide étant donné que la pression d'un liquide est difficile à modifier .

3– abaissement de la concentration ou phénomène d'élution : cette technique consiste à transférer le soluté de la surface d'adsorbant vers une nouvelle phase (liquide ou gaz), ayant une grande affinité pour l'adsorbât. Elle est généralement utilisée pour les systèmes liquides solides .

I.9.Sciure de bois [33]

Le bois est un matériau composite d'origine végétale, produit par les arbres vivants. C'est un matériau de construction dont la transformation industrielle génère des sous-produits et des sciures, qui peuvent être valorisés pour d'autres usages, tels que la valorisation énergétique comme combustible et comme adsorbant propre, naturel et à faible coût.

I.9.1 Composition chimique de la sciure de bois

Le bois est un matériau composite naturel constitué de fibres de structures complexes (**tableau I.1**). Ces fibres sont constituées de micro fibrilles de cellulose (40-50%), enrobées de deux types de polymères amorphes : la lignine (25-30%) et les hémicelluloses (15-25%).

Chapitre I : L'adsorption

Tableau I.1 composition atomique des constituants de la matière ligneuse de bois[6]

Teneurs en Eléments	Cellulose et Hémicellulose	Lignine
C %	44	61
H %	06	06
O %	50	33

a) **La cellulose** : La cellulose est le constituant majoritaire du bois, formée de maillons de glucose, dont la formule brute est $C_6H_{10}O_5$. C'est un homopolymère dont l'unité de base est le glucose et les unités sont liées entre elles par des liaisons β (1-4) glycosidiques . Le degré de polymérisation varie selon l'espèce végétale et peut atteindre 15000

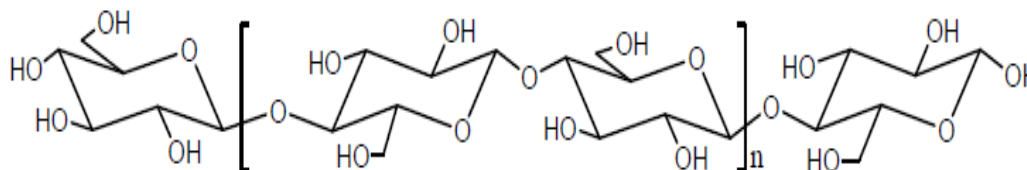


Figure I.5 structure chimique de la cellulose

b) **Les hémicelluloses** : Contrairement à la cellulose qui est un homopolysaccharide, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides. Cela signifie qu'elles sont constituées d'unités structurales de nature différentes. Soit des hexoses (glucose ; galactose ; mannose), soit des pentoses (xyloses ; arabinoses). Le degré de polymérisation des hémicelluloses ne dépasse pas 200.

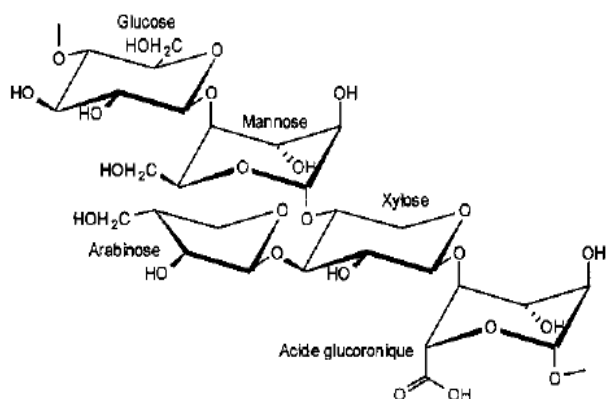


Figure I.6 Exemple d'hémicellulose

C) La lignine

La lignine est de point de vue quantitatif, la deuxième substance macromoléculaire la plus abondante après la cellulose, elle représente 16 à 33% de la masse de bois. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. C'est un polymère tridimensionnel amorphe et de nature phénolique qui assure la rigidité de la paroi cellulaire. Dans le bois, la lignine est bio synthétisée à partir de trois alcools : les p-coumarylique, coniférylique et sinapylique.

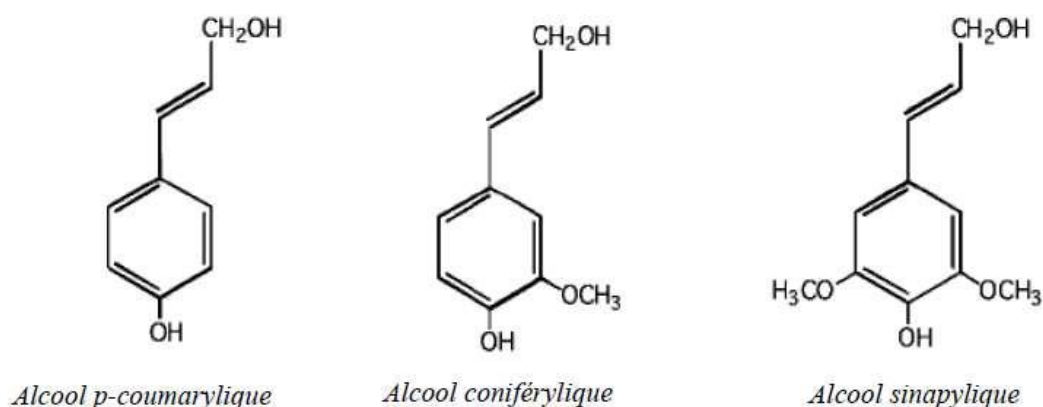


Figure I.7 Précurseurs de la biosynthèse de la lignine.

Chapitre I : L'adsorption

I.10.Généralité sur le palmier dattier [34] :

Le palmier dattier est l'un des arbres fruitiers le plus anciennement cultivé dans le monde, il est rustique s'adaptant aux régions les plus arides du monde et constitue la principale source de vie de la population saharienne. Cette espèce se trouve principalement dans la région afro-asiatique, il est une composante essentielle de l'écosystème oasien; grâce à son adaptation aux conditions climatiques, la haute valeur nutritive de ses fruits et les multiples utilisations de ses produits. On trouve deux organismes avec des palmiers mâles et femelles.

Beaucoup d'auteurs considèrent le palmier dattier comme source de matières premières pour des applications industrielles.

On distingue dans la littérature cinq parties du bois de palmier, il s'agit de folioles, rachis, bois de tronc, pétioles et de la grappe.

I.10.1. Etude morphologique du palmier dattier :

Le palmier dattier appartient à la classe des monocotylédones. Ces dernières ont une organisation différente, ils n'ont pas de cambium.

Le bois de palmier présentant une structure et des propriétés bien différentes de celle des autres arbres .Le palmier est une est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées et de la sous-famille des Coryphoideae ; peut atteindre de 20 à 30m de hauteur, au tronc cylindrique (le stipe), portant une couronne de feuilles, les feuilles sont pennées, divisées avec une longueur de 4 à 7m. Il porte des inflorescences mâles ou femelles.

Chapitre I : L'adsorption

I.10.2. Parties de palmier dattier :

On distingue selon la littérature les parties de palmier dattier suivantes :

I.10.2.1.Le tronc :

Le palmier dattier a un tronc unique colonnaire sans branche appelé stipe. Le stipe se termine par un bourgeon terminal unique produisant des feuilles appelées palmes (frondes), il est généralement cylindrique. L'enveloppe extérieure, l'écorce, n'est qu'une expansion de la base des pétioles des feuilles. Les fibres des pétioles ne forment point un tissu comme dans le bois ordinaire. Ce tissu présente des couches assez semblables à des toiles d'araignées. Le tronc n'est composé que des fibres pétiolaires superposées les unes sur les autres de l'intérieur à l'extérieur. Ceci explique pourquoi le bois est plus dur à l'extérieur qu'à l'intérieur.

I.10.2.2. La couronne :

On appelle la couronne, l'ensemble des palmes vertes. Le nombre des palmes chez un palmier dattier adulte peut atteindre de 50 à 200 palmes. Elles sont émises par le bourgeon terminal.

I.10.2.3.Palme :

Le palme ou « Djérid » est une feuille pennée dont les folioles sont régulièrement disposées en position oblique le long du rachis qui s'étend au pétiole. Les segments inférieurs sont transformés en épines, plus ou moins nombreuses, et plus ou moins longues. Le pétiole (Kernaf) est dur et relativement rigide.

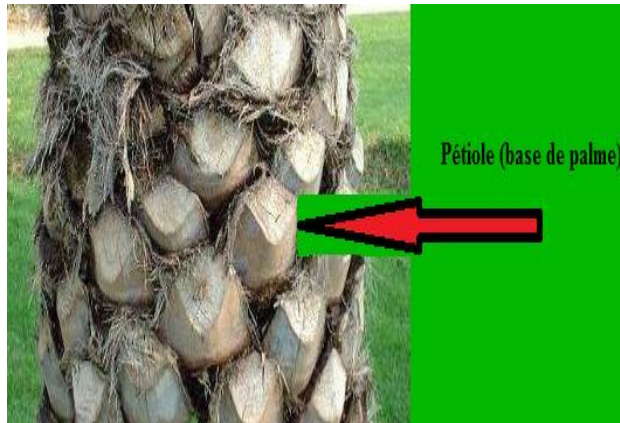


Figure. I.8 Pétiole du palmier dattier (Kernafa)

Chapitre II

Les huiles de lubrification

Chapitre II : Les huiles de lubrification

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.1. Généralité sur les huiles de lubrification :

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.

Les huiles lubrifiantes sont indispensables pour assurer le bon fonctionnement du moteur, elles sont constituées de 70 à 85% d'huile de base auxquels sont ajoutés de 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 [35].

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 [36].

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 [35].

Au plan national, le marché algérien des lubrifiants est de l'ordre de 180.000 tonnes par an, se répartissant comme suit: 75% des huiles moteurs, 19% des huiles industrielles, 3% des graisses et 3% des huiles aviation et marine. La quantité moyenne des huiles usées récupérées par NAFTAL est de 90 000 tonnes par an, ce qui représente 50% du volume global des lubrifiants [37].

II.2. Principe de raffinage des huiles lubrifiantes

Le pétrole brut est le produit de base pour tous les lubrifiants, indépendamment du fait qu'ils soient à base d'huile minérale ou synthétique. La fabrication de lubrifiant industriels nécessite plusieurs traitements de raffinage.

Chapitre II : Les huiles de lubrification

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 solvataion. Le produit subit une troisième opération de raffinage qui est un déparaffinage par solvant en utilisant le MEC (le méthyle éthyle cétone). 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 [36].

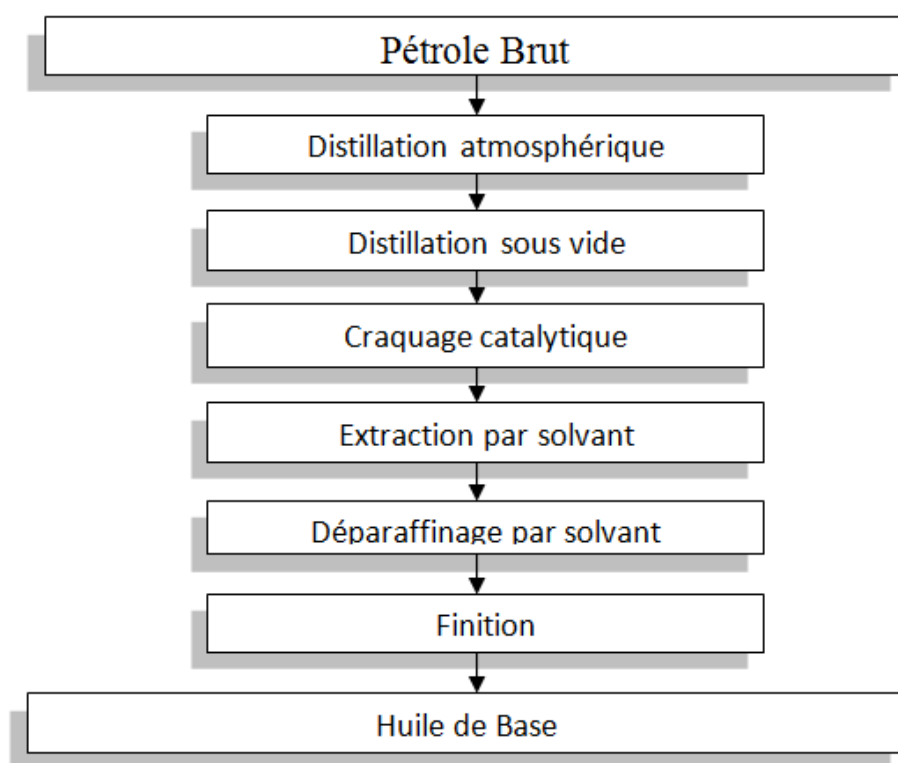


Figure II.1 : Fabrication d'une huile de base minérale issue de l'extraction du pétrole brut [36].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.3. Fonctions des lubrifiants :

- Les fonctions principales d'un lubrifiant sont :

II.3.1. 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°.

- 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.

II.3.2. Etanchéité : l'huile permet un renfort de l'étanchéité qui assure un taux de compression optimal pour plus de puissance moteur.

II.3.3. 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.

II.3.4. 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.

Elle permet aussi une protection des organes mécaniques contre l'usure et la corrosion afin de garantir la longévité et l'efficacité du moteur. [38]

II.4 Composition des huiles de lubrification de base :

Une huile de lubrification de base est une huile automobile, industrielle ou pour aviation ayant les propriétés demandées pour une utilisation donnée. Elles sont constituées d'une huile de base minérale, semi-synthétique et synthétique, et d'un groupe d'additifs ajoutant chacun une propriété particulière afin d'améliorer le rôle de ces huiles.

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.4.1. Les huiles minérales

Ce sont les huiles les plus utilisées aussi bien dans les applications automobiles, qu'industrielles, Elles proviennent de la distillation sous vide du pétrole brut (les molécules obtenues sont de tailles différentes, ce qui nuit à l'homogénéité de l'huile et limite ses possibilités d'application), plus des quantités d'additifs, Elles se caractérisent par de bonnes propriétés telles que la stabilité à l'oxydation, la stabilité thermique. Ces huiles minérales sont dites à base paraffinique,

Iso-paraffinique, naphténique, ou aromatique, selon le type d'hydrocarbures qui détermine ces caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble du composé [39].

Le tableau 1 montre le classement des huiles minérales selon la base des structures moléculaire.

Tableau II.1 : Classification d'une huile minérale sur la base des structures moléculaires [40].

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 naphtène	+ de 70% de naphtènes	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

Les huiles minérales répondent à trois grandes tendances chimiques de caractères spécifiques particuliers ce sont :

II.4.1.1. La tendance paraffinique

(Molécules à chaîne droite) (Alcanes) C_nH_{2n+2} : les paraffines à chaîne droite de poids moléculaire élevé augmentent la température de congélation des huiles et doivent être retirées par déparaffinage, ils sont stables à l'oxydation, peu agressifs pour les élastomères, dotés d'un bon indice de viscosité (variation de viscosité

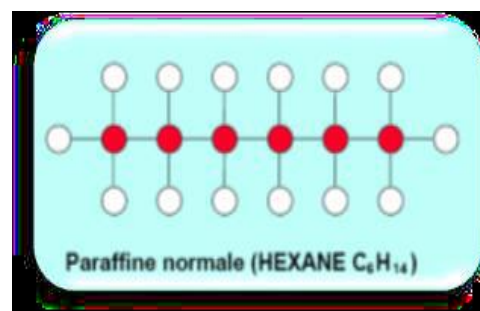


Figure II.2 La tendance paraffinique des huiles minérales

Chapitre II : Les huiles de lubrification

relativement faible avec la température), mais certains constituants cristallisent dès la température ordinaire.

II.4.1.2. La tendance iso-paraffinique :

(Molécules à chaînes ramifiées) : ils résistent bien à l'oxydation, sont peu agressifs pour les élastomères, se comportent mieux à froid que les précédents, mais leur indice de viscosité est plus faible.

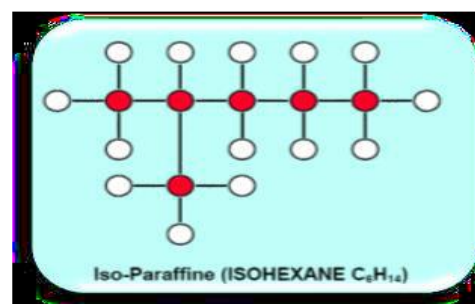


Figure II.3 La tendance iso-paraffinique des huiles minérales

II.4.1.3. La tendance naphtéinique : Les naphthalènes (chaînes cycliques saturées) (cycloalcanes) C_nH_{2n} sont des hydrocarbures saturés cycliques et souvent ramifiés ; Ils sont moins stables à l'oxydation, plus agressifs pour les élastomères, mais possèdent de très bonnes caractéristiques d'écoulement aux basses températures malgré un indice de viscosité plus faible.

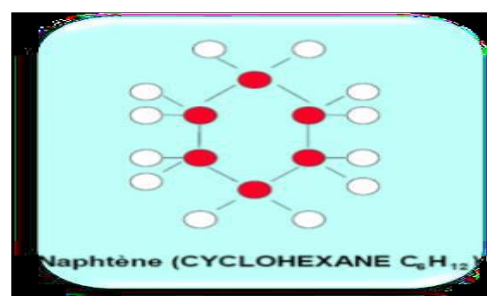


Figure II.4 La tendance naphtéinique des huiles minérales

II.4.1.4. La tendance aromatique :

(chaînes cycliques non saturées) : très oxydables et provoquent la formation des asphaltiques accompagnés de dérivés corrosifs, dotés d'un très mauvais indice de viscosité ou même négatifs, leur comportement est catastrophique en lubrification et ils sont éliminés dès le raffinage pour obtenir des bases lubrifiants de bonne qualité.

-Les bases paraffiniques sont généralement préférées mais on utilise les naphtéiniques pour certaines applications particulières : froid, huiles de coupe

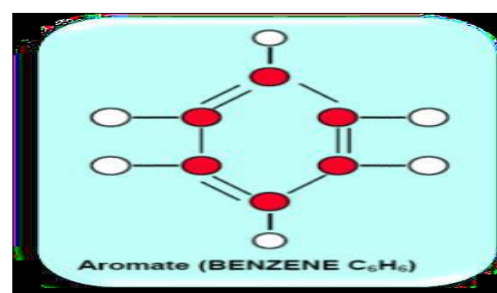


Figure II.5 La tendance aromatique des huiles minérales

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.4.2. Les huiles semi-synthétiques :

- Ces huiles s'obtiennent à partir d'un mélange d'huiles minérales et d'huiles de synthèse (généralement 70 à 80% d'huile minérale et 20 à 30% d'huile de synthèse).

II.4.3. Les huiles de synthèse ou synthétiques :

Ce sont des huiles obtenues par voie chimique, dans ce cas, on fabrique la molécule de base dont on a précisément besoin, afin de créer le produit désiré qui est l'huile de base, dont les propriétés physiques et chimiques sont prédéterminées, On rajoute ensuite les additifs nécessaires pour répondre à un service voulu. Ces huiles ont des performances élevées, en particulier pour des objectifs et des conditions de service difficiles.

- Ces huiles elles offrent des performances supérieures :
 1. indice de viscosité plus élevé.
 2. meilleure tenue thermique.
 3. meilleure résistance à l'oxydation.

Chapitre II : Les huiles de lubrification

Tableau II.2 Exemples de familles d'huiles de synthèses [38]

Exemples de familles d'huiles de synthèse	
Polyglycols	Bonnes propriétés lubrifiantes, haut indice de viscosité :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 solvante 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.

II.4.3.1. Comparaison entre les huiles minérales et synthétiques :

II.4.3.1.1. Les huiles minérales

Les huiles minérales sont des mélanges d'hydrocarbures provenant du raffinage. Lors du raffinage, on élimine le plus grand nombre d'impuretés présentes dans le pétrole brut sans, toutefois, être en mesure de toutes les enlever. **Les molécules ont donc une taille variable, ce qui amène plus de friction entre les pièces de vos équipements.**

-Avantage :

- Prix faible.

-Inconvénients :

Moins bonne protection de vos équipements contre l'usure.

- Augmente la consommation de carburant.

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.4.3.1.2. Les huiles synthétiques

Ces huiles sont aussi formulées à partir du pétrole brut. Toutefois, on ne se contente pas seulement d'éliminer le plus grand nombre d'impuretés. On y façonne également les différentes molécules de l'huile. Les molécules ont donc une taille uniforme, ce qui diminue la friction entre les pièces de vos équipements. Comme il n'y a pas de petites molécules sujettes à l'évaporation, le niveau d'huile demeure constant dans le moteur. L'absence de grosses molécules qui auraient tendance à sédimenter conserve par ailleurs le moteur plus propre.

Avantages

- Augmente la durée de vie de vos équipements en les protégeant contre l'usure.
- Prolonge les intervalles de vidanges d'huile.
- Diminue la consommation de carburant.

Inconvénient

- Prix élevé. [41].

II.4.4. Les additifs

Les additifs de lubrification sont des substances que l'on ajoute à l'huile soit pour renforcer certaines propriétés de l'huile de base, soit pour apporter à l'huile de base des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement. Les additifs sont présents à hauteur de 10% à 20% dans les huiles finies [42]. Les additifs peuvent être classés en additifs de protection ou en additifs améliorant les performances. [43]

- **Additifs Antifriction, anti-usure**

Ils réduisent l'usure et les frottements mécaniques des surfaces métalliques en créant, à la surface des pièces, un film protecteur très résistant. Le coefficient de frottement se trouve abaissé et l'usure est réduite [43].

- **Additifs Anticorrosifs, antirouille**

Sont des composés chimiques pouvant contenir du calcium, du magnésium, du phosphore et de l'azote avec ou sans soufre [44]. Ils empêchent 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 [43].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

- **Additifs détergents**

Ils empêchent ou diminuent les dépôts indésirables formés par les impuretés et les résidus de la combustion incomplète sur les surfaces [43]. On ajoute des composés métallo-organique, comme le magnésium, le baryum, le calcium ou l'étain [45].

- **Additifs Antioxydation**

Pour prévenir la formation de vernis, de boue et de corrosion, on ajoute des 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 [45].

- **Dispersants**

Ils permettent d'éviter l'agglomération des dépôts décollés des parois et maintenir les particules en suspension dans huile [43]. Ils contiennent souvent de l'azote, et parfois de bore [46].

- **Additifs Anti-mousse**

Ces additifs permettent de limiter la dispersion d'un grand volume d'air dans l'huile en réduisant la tension de surface. Ils provoquent l'éclatement des bulles et empêche leur accumulation en surface de l'huile [43].

- **Additifs extrême de pression**

Permettent à l'huile de réduire les frottements et par conséquence économiser de l'énergie. Et protéger les surfaces des fortes charges [47].

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

Ils permettent au lubrifiant de garder une bonne fluidité à basse température (de -15°C à -45°C) [43]. Les additifs améliorant le point d'écoulement sont généralement des polymères hydrocarbonés et oxygénés [44].

- **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 :

1-Suffisamment fluide à froid (facilité de démarrage en abaissant le point d'écoulement entre -15°C et -45°C suivant les huiles).

2-Suffisamment visqueuse à chaud (éviter le contact des pièces en mouvement) [43].

Ces additifs sont des polymères hydrocarbonés pouvant contenir de l'oxygène voire de l'azote [44].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

- **Additifs modificateurs de frottement**

Ces additifs permettent de réduire le coefficient de frottement des pièces lubrifiées, en améliorant ainsi leur rendement mécanique [43].

- **Additifs de basicité**

Neutraliser les résidus acides de combustion des carburants, principalement sur moteur diesel.

- **Additifs anti-émulsion**

Evite le mélange de fluides étrangers (de l'eau par exemple) avec l'huile et favorise la décantation (séparation) de l'ensemble.

II.5. Propriétés physico-chimiques des huiles de lubrification

II.5.1. Viscosité

La viscosité est la caractéristique la plus importante d'un fluide, elle est définie comme le rapport de la force de cisaillement et l'épaisseur des films d'huile. La viscosité se caractérise par la résistance du fluide à l'écoulement aux fortes températures. Plus la température est élevée, plus la viscosité est basse [48].

Ils existent deux types de viscosité : la viscosité dynamique et la viscosité cinématique.

- **Viscosité dynamique**

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 [49].

- **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, plus facile à mesurer que la viscosité dynamique [50].

II.5.2. 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 [42]. Il est déterminé soit à partir des mesures des viscosités cinématiques effectuées respectivement à 40°C et à

Chapitre II : Les huiles de lubrification

100°C et en utilisant l'abaque de Groff, soit en utilisant un programme de calcul spécifique [44].

II. 5.3. Densité

La densité d'une substance est le rapport entre sa masse volumique et la masse volumique d'un corps pris comme référence, dans des conditions qui doivent être spécifiées pour les deux corps. En général, pour les liquides, le corps de référence utilisé est l'eau [42].

II. 5.4. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu transparent est une grandeur sans dimension, 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 [49].

II. 5.5. 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 [42].

II.5.6. 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 [48].

II.5.7. Indice d'acidité ou dosage de l'acidité totale (TAN) :

L'indice d'acidité est le nombre de milligramme de potasse nécessaire à la neutralisation des acides contenus dans un gramme d'huile (mg KOH/ g d'huile) [48].

II.5.8. Indice de basicité ou dosage de basicité totale (TBN) :

L'indice de basicité est le nombre de milligrammes de potasse stoechiométriquement équivalent à la quantité d'acide nécessaire pour la neutralisation des constituants basiques contenus dans un gramme d'huile [48]

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.5.9.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 [51].

II.5.10.Onctuosité

L'onctuosité est l'aptitude à réduire les frottements entre deux surfaces. Elle caractérise la continuité et la solidité du film graisseux entre les pièces, et varie dans le même sens que la viscosité et elle ne se chiffre pas [52].

II.5.11.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 [53].

II.6. Classifications et spécifications des huiles moteurs automobiles

En principe il existe deux types de classifications pour les huiles moteur, qui sont différentes, mais également complémentaires pour indiquer un certain produit :

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

II.6.1.Classification selon la viscosité

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

- L'ISO (International Organisation for Standardization)
- La SAE (Society of Automotive Engineers)
- L'AGMA (American Gear Manufacturers Association)

II.6.1.1.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 [44].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.6.1.2. Classification SAE

Cette classification d'usage universel est basée sur des critères de viscosité : Les grades d'huile **HIVER (W)**, de l'abréviation anglaise WINTER caractérisés par deux viscosités à basse température qui simulent l'une l'aptitude de l'huile à favoriser le démarrage à froid, l'autre sa pompabilité à froid.

Les grades d'huiles **ETE** caractérisés par deux viscosités cinématique à chaud, l'une est mesuré à 100 °C sous faible taux de cisaillement, et l'autre à 40°C sous taux de cisaillement très élevé.

Les huiles qui répondent aux limites de viscosité d'un grade à froid ou à chaud sont dites **mono grades** (SAE 10 W, SAE 40, SAE 30.....). Celles qui satisfont, à la fois, les limites de viscosité d'un grade à froid et d'un grade à chaud sont dites **multigrades** (5W40, 10W30, 20W40,...) [54].

La viscosité d'une huile multigrade varie beaucoup moins en fonction de la température, que celle d'une huile mono-grade. Suffisamment fluide à temps froid pour mettre un bon démarrage et une lubrification immédiate, sa viscosité également suffisamment haute pour assurer un film d'huile permanent.

II.6.1.3. Classification AGMA

AGMA « American Gear Manufacturers Association » s'occupe des huiles de boîtes d'engrenages industrielles. Elle définit 9 gammes de viscosité [36].

II.6.2. Classification selon le niveau de performance

La classification qui se réfère seulement à la viscosité, ne donne pas une réponse définitive au niveau qualitatif. Des grandes organisations ont rédigé des spécifications, en fonction des prestations, qui sont exigées des huiles [53].

II.6.2.1. 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 [55]. Elle a été créée en 1991 en remplacement de la classification C.C.M.C (Comité des constructeurs d'automobile du marché commun) [42].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

Tableau II.3 Classification ACEA.

	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.

II.6.2.2.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 [56].

II.7.Dégradation de l'huile de lubrification

II.7.1.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 [58].

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 [50].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.7.2.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 [43].

II.7.3.Contamination de l'huile de lubrification

Les huiles lubrifiantes peuvent être contaminées par des particules métalliques provenant de l'usure des moteurs, par les impuretés des composés de plomb, ou par l'eau ou du carburant provenant à partir de la combustion du carburant dans le moteur [58].

II.7.4.Les huiles lubrifiantes usées

Les huiles usées sont des huiles qui sont contaminées après usage à l'emploi auxquelles elles étaient destinées [53], et qui nécessitent un traitement réglementé.

- On distingue deux catégories principales d'huiles usées :

II.7.4.1.Les huiles noires

Fortement dégradées et contaminées, elles proviennent généralement de la lubrification automobile. Le traitement de ces huiles noires est plus difficile et complexe, à cause de leur forte dégradation et la présence de contaminants [53].

II.7.4.2.Les huiles claires

Peu contaminées et chargées en général d'eau et de particules, ces huiles proviennent de transformateurs, des circuits hydrauliques et des turbines [53].

II.8.Récupération des huiles usées

L'utilisation de lubrifiants, indispensable à tout travail mécanique, génère le plus souvent des huiles usées qui sont des produits pétroliers visqueux ,au cours de l'utilisation ces huiles se dégradent après un certain temps, par l'influence des différents types de contaminants .Elles considèrent comme des déchets dangereux pouvant avoir un impact négatif sur la santé humaine et l'environnement, mais également pouvant être traitées et réutilisées comme huile de base ou simplement comme combustible dans certains industries dans le but de réduire la quantité des huiles usées, et protéger l'environnement et la santé humaine [59].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.8.1.Méthodes de récupération des huiles usées

L'opération de recyclage des lubrifiants usagés passe par plusieurs étapes, à savoir la Collecte et le traitement en utilisant deux méthodes [60] :

II.8.1.1.La méthode de régénération ou re-raffinage

Consiste à refabriquer une huile de base semblable aux huiles neuves où les installations de régénération sont de véritables petites raffineries.

II.8.1.2.La méthode de valorisation

La valorisation énergétique est l'une des possibles voies d'application des huiles usées. Elle prévoit de brûler ces déchets pour l'obtention de la chaleur qu'est l'application la plus courante, particulièrement dans les cimenteries, les raffineries, etc.

II.8.2.Étapes de récupération des huiles usées

Les processus ayant pour objectif la minimisation à la source sont basés sur les étapes suivantes [61] :

II.8.2.1.Distillation sous vide : phase de déshydratation et de dégazage, ce qui élimine également d'autres polluants volatiles.

II.8.2.2.Ultrafiltration : phase dans laquelle huile usée est soumise à des processus de sédimentation et de filtration afin d'éliminer les particules métalliques et les autres solides présents dans l'huile.

II.8.2.3.Ré- addition : tout au long de ce processus, on incorpore des additifs afin d'obtenir de l'huile propre, aux caractéristiques désirées.

Avant l'introduction de l'huile dans le système, on effectue des analyses chimiques, afin de connaître l'état de l'huile usée, et donc de pouvoir définir l'intensité de traitement et l'addition à mettre en place pour obtenir les caractéristiques finales désirées.

II.8.3.Procédé de récupération des huiles usées

Le procédé de régénération Vaxon, également 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). Il utilise des évaporateurs de type cyclonique qui permettent un nettoyage facile des impuretés formées. Cette technologie permet d'obtenir des huiles de bases aptes à la fabrication de nouvelles huiles de moteur ou de lubrifiants industriels de haute qualité [59].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

Voici les étapes élémentaires de ce procédé mis en place par CATOR :

II.8.3.1. Distillation fractionnée sous vide

Lors de cette première phase, on réalise la séparation totale de tous les composants des huiles usées. Cette distillation travaille dans quatre étapes de distillation, dans des conditions de température et de vide différentes [59].

II.8.3.1.1. La première distillation : le module travaille à 200°C et à 0,5 bars de pression. Lors de cette étape on sépare l'eau et les hydrocarbures légers qui sont plus tard utilisés comme combustible pour l'usine elle-même. Les eaux sont envoyées dans une station dépuratrice d'eaux qui peuvent être utilisées dans les services généraux de la raffinerie ainsi que dans les circuits de réfrigération.

II.8.3.1.2. La deuxième distillation : ce deuxième module travaille à une température de 280°C et à une pression de 75mbars. Lors de cette étape, on obtient du gazole et des huiles de type spindle qui sont envoyées dans des réservoirs de stockage adaptés.

II.8.3.1.3. La troisième distillation : lors de cette phase, le travail s'effectue à 310°C et à 15mbars. On traite ici le produit qui n'a pas été distillé dans l'étape précédente. On obtient des huiles de bases équivalentes à celle connues sur le marché sous le nom de SN 100 et SN 150 qui sont des solvants neutres de nature paraffinique qui sont ensuite envoyées dans des réservoirs de stockage adaptés.

II.8.3.1.4. La quatrième distillation : les composés qui n'ont pas été distillés dans les étapes précédentes arrivent à cette phase ; le travail s'effectue à une température de 350°C et une pression de 5- 10mbars. On obtient des huiles de bases équivalentes aux SN 150 et SN 330. que l'envoie dans des réservoirs de stockage.

II.8.3.2. Traitement chimique

Les huiles de base issues de la phase précédente sont traitées à l'hydroxyde potassique, sous contrôle de température, ce qui entraîne un meilleur nettoyage de l'huile.

II.8.3.3. Distillation sous vide

Phase de distillation sous vide finale à 340°C et un vide de 10mbars, qui permet d'obtenir un produit apte aux besoins et aux conditions du marché. [59].

Chapitre II : Les huiles de lubrification

II.9. L'impact des huiles moteur usées sur l'environnement et la santé :

Les huiles moteurs usées sont dangereuse pour l'environnement pour plusieurs raison [62] :

- Elles sont peu biodégradables.
- Elles ont une densité plus faible que l'eau : 1L d'huile usée peut couvrir une surface importante d'eau et réduire l'oxygénation de la faune et de la flore du milieu.
- 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.
- 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.

Tableau II.4: Composés polluants des huiles usées

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	Baryum Aluminium Plomb	Dans les additifs Dans les moteurs Dans le combustible

Chapitre III

Partie Expérimentale

Chapitre III : Partie Expérimentale

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.1. Introduction:

Ce travail est réalisé au laboratoire pédagogique de filière génie des procédés dans l'université Hamma Lakhder à El Oued.

Nous avons fait une étude expérimentale sur l'efficacité de l'adsorption entre le pétiole du palmier dattier et huile moteur usée avec des différentes conditions et leurs influences sur la viscosité de cette l'huile.

III.2. Les produits utilisés:

1. Poudre de pétiole du palmier dattier.
2. Eau distillée.
3. Hydroxyde de sodium (NaOH).
4. Huile moteur usée (Total 5w40)
5. 4. Huile moteur neuve (Total 5w40)

III.3. Adsorbat, Adsorbant:

III.3.1.Adsorbant :

L'adsorbant utilisé est la poudre de pétiole du palmier dattier.



Figure III.1 Poudre de pétiole du palmier dattier avant traitement



Figure III.2 Poudre de pétiole du palmier dattier après traitement

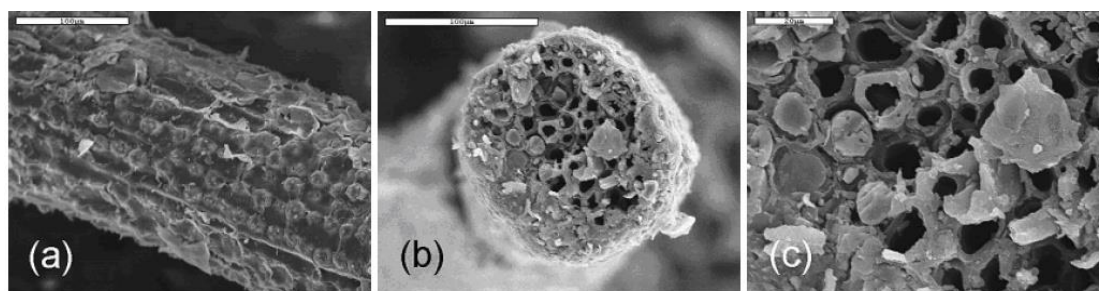


Figure III.3 [63] Images MEB d'une fibre de pétiole (variété Deglet-Nour) ; échelles : 100 μm (a), 100 μm (b) et 20 μm (c)

La capacité de pétiole du palmier dattier à fixer des adsorbats tels que des polluants, peut être grandement améliorée, en lui faisant subir un traitement chimique. La modification du pétiole peut être faite à l'aide d'hydroxyde de sodium NaOH.

Ce traitement a pour objectif 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. Cet objectif peut être atteint de plusieurs manières : en abaissant la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide à traiter, en augmentant la porosité de la matrice, et en augmentant sa surface spécifique.

III.3.2.Adsorbat :

Des impuretés ou des produits indésirables des huiles moteurs.

III.4 Les huiles moteurs utilisées :

On mesure la viscosité de l'huile moteur à 40°C et à 100°C en utilisant le Viscosimètre Fungilab, puis mesure sa masse volumique à 15 °C en divisant un poids de l'huile moteur par un volume connue de lui-même.

III.4.1.L'huile moteur neuve:

Tableau III.1 Les caractéristiques physiques de l'huile moteur neuve.

Essai	Unité	Résultat
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	850
Viscosité à 40°C	mm ² /s	1 34
Viscosité à 100°C	mm ² /s	48.3

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.4.2.L'huile moteur utilisée :

Tableau III.2 Les caractéristiques physiques de l'huile moteur utilisée.

Essai	Unité	Résultat
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	855
Viscosité à 40°C	mm ² /s	128.3
Viscosité à 100°C	mm ² /s	47

III.5. Matériels et appareillages:

III.5.1. Matériels:

- Flacon d'aspiration.
- Béchers (200ml).
- Verre de montre.
- Balances analytique type "Kern".
- Flacon d'aspiration.
- Cristalliseur verre

III.5.2. Les appareillages :

- **pH-mètre:**

Nous utilisons ce dispositif pour mesurer la basicité de la solution après l'augmentation ou la diminution pour confirmer l'effet de ce facteur dans l'étude expérimentale.



Figure III.4 pH- mètre.

- **Agitateur magnétique chauffant avec thermomètre:**

Ce dispositif permet de mélanger ou de mélanger particulièrement rapidement à une température particulière que nous contrôlons.



Figure III.5 Agitateur magnétique chauffant.

Chapitre III : Partie Expérimentale

- **Viscosimètre Fungilab**

Le viscosimètre Smart, FUNGILAB®, est un appareil conçu pour le contrôle de qualité en laboratoire. Ce matériel de laboratoire allie efficacité et fiabilité pour toutes vos mesures de viscosité dynamique et cinématique.



Figure III.6 viscosimètre Smart.

- **Compresseur pour la filtration sous vide :**



Figure III.7 Filtration sous vide

III.6. Méthodologie

Les techniques de modification du bois varient d'une étude à une autre, de même que le comportement du bois varie d'une espèce à une autre. La maîtrise des modifications subies par le matériau au cours du traitement chimique nécessite une bonne compréhension de l'évolution de sa microstructure en fonction de différentes étapes de l'activation chimique. Dans ce contexte, et en raison de l'importance économique et environnementale de la valorisation des pétioles du palmier dattier dans le traitement des huiles moteur usées, nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la question de l'effet de la modification chimique sur la microstructure de pétiole du palmier dattier, dans le cadre de la formulation des matériaux lignocellulosiques adsorbants.

III.6.1. Préparation physique de la farine de pétiole du palmier dattier :

Une analyse granulométrique préalable a été effectuée sur le pétiole, afin de séparer les particules fines caractérisées par un diamètre de 1 à 2 mm. En effet, il apparaît qu'une diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique et permet une meilleure capacité d'adsorption. Toutefois, les caractéristiques de porosité du matériau, peuvent expliquer les différences obtenues dans l'adsorption.

III.6.2. Traitement du matériau pour l'adsorption :

La capacité des pétioles à fixer des adsorbats peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption. Pour ce faire, La poudre de pétiole a été lavée, plusieurs fois, à l'eau.

III.6.3. Prétraitement chimique à l'hydroxyde de sodium NaOH:

La poudre de pétiole été lavé avec de l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à ce que la solution filtrée est neutre, afin d'éliminer toutes traces de base et sucres hydrolysés, puis le modifier en ajoutant 10 % en poids de l'hydroxyde de sodium, en agitant la solution à la température de 60 °C pendant 04 heures.

Chapitre III : Partie Expérimentale

La poudre de pétiole a été lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à ce que la solution filtrée soit principalement claire avec le pH autour de 7, après elle ont été séchées dans une étuve à 60°C pendant deux nuits, puis refroidi dans un dessiccateur. Pour confirmer que la poudre est sèche, il faut que ses poids initiaux avant le traitement avec NaOH et le poids après le séchage soient égaux.

L'huile de moteur usée (Total 5w40) 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 200 g de lubrifiant usée et de quantité de 02 g, 04 g, 06 g successive de pétiole traitée dans un bécher avec agitateur magnétique à 70° C, 80° C et 90 ° C pendant 6 h, 18h, 24h à 1000 tours. Ensuite, l'échantillon de lubrifiant usé après l'adsorption a été séparé du mélange par une filtration en utilisant un papier filtre.

La performance de l'adsorbant était évaluée en comparant la viscosité du lubrifiant usé avant et après l'adsorption à 40 °C et 100 °C.

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.7. Résultats et discussion:

III.7.1 Viscosité cinématique en centistoke (Cst) de l'huile moteur neuve et usée :

Tableau III.3 la Viscosité cinématique en centistoke de l'huile moteur neuve et usée.

	Viscosité (Cst) à 40 °C	Viscosité (Cst) à 100 °C
Huile moteur neuve	135	48.3
Huile moteur usée	128.3	47

La variation de la viscosité, diminution ou augmentation a des effets indésirables sur le système lubrifié. La diminution de la viscosité entraîne plus de fuites internes, une usure excessive des pièces en mouvement, une perte de précision des systèmes hydrauliques ainsi qu'une mauvaise lubrification. De son côté, la diminution de la viscosité est liée au cisaillement du lubrifiant qui se produit essentiellement dans les paliers lisses et au niveau du contact piston-cylindre, Ainsi que les impuretés indésirables provenant de la combustion du carburant.

III.7.2 Traçage les courbes de viscosité cinématique en fonction de quantité d'adsorbant, température et temps d'adsorption.

III.7.2 .1.Adsorption à 70 °c :

Tableau III.4 Influence du temps et de la quantité d'adsorbant ajouté à 70 °c sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.

Quantité d'adsorbant (g)	Durée d'adsorption (h)	viscosité (Cst) à 40 (°C)	viscosité (Cst) à 100 (°C)
2	06	133.0	47.5
2	18	133.1	47.6
2	24	133.1	47.7
4	06	128.0	46.1
4	18	128.1	46
4	24	128.1	46.2
6	06	128.2	47
6	18	128	47
6	24	128.2	47.1

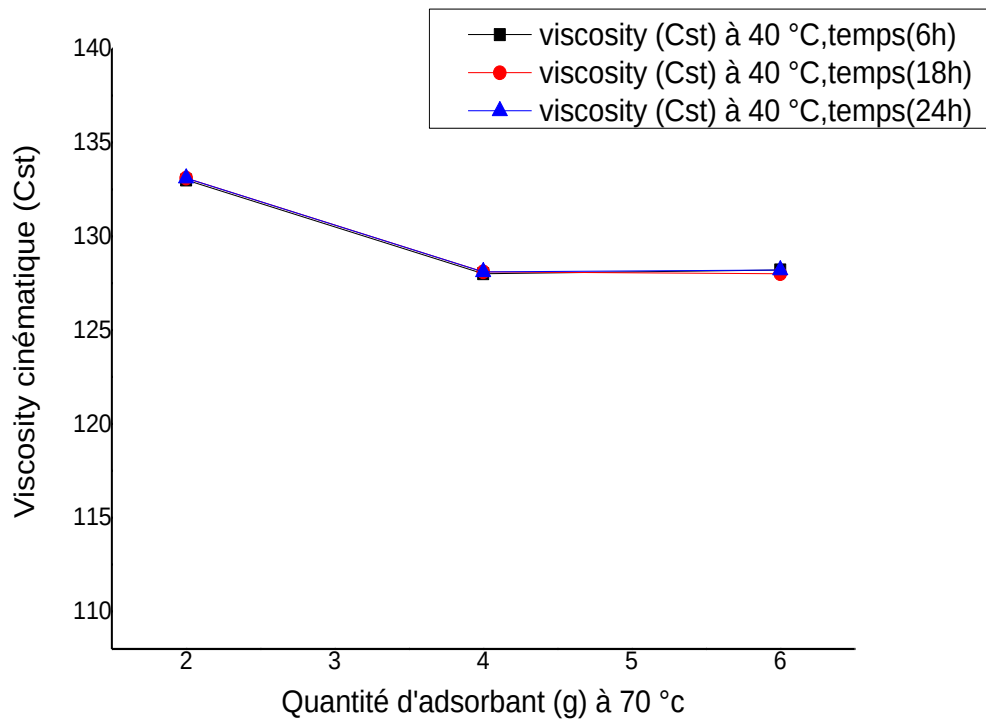


Figure III.8.1 Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 70 °C sur la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile moteur utilisée.

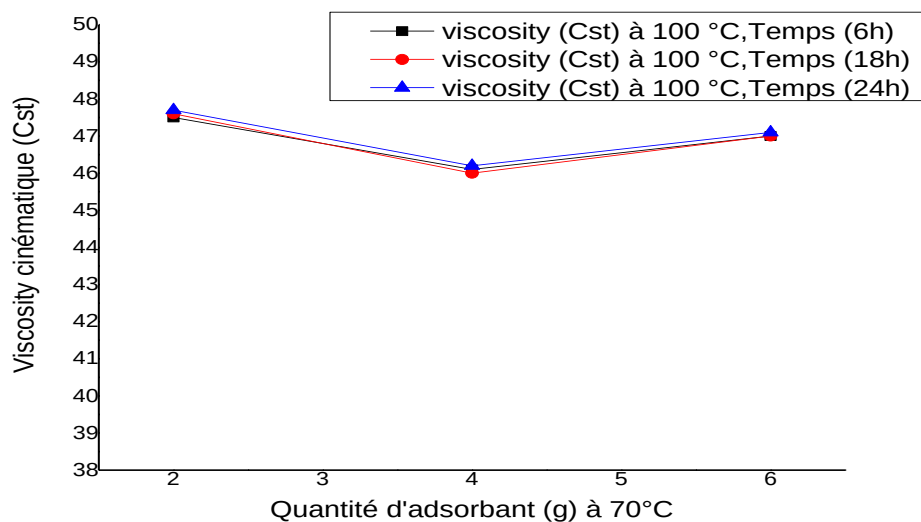


Figure III.8.2 Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 70 °C sur la viscosité cinématique à 100 °C de l'huile moteur utilisée.

Chapitre III : Partie Expérimentale

Ces figures montrent que :

1-l'huile de moteur usée traitée possède une amélioration de la viscosité cinématique par rapport à celle de non traitée.

2-La viscosité varie inversement avec l'augmentation de quantité de l'adsorbant qui est peut expliquer par l'existence des interactions entre les particules d'adsorbant au cours de l'agitation de la solution, en provoquant une déstabilisation de l'équilibre d'adsorption [64].

2-Un Faible changement de viscosité en fonction de temps d'adsorption traduit que la durée de 06 heures est suffisamment fiable pour la saturation des sites actifs d'adsorbant.

III.7.2 .2. Adsorption à 80 °c :

Tableau III.5 Influence du temps et de la quantité d'adsorbant ajouté à 80 °c sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.

Quantité d'adsorbant (g)	Durée d'adsorption (h)	viscosité (Cst) à 40 (°C)	viscosité (Cst) à 100 (°C)
2	06	131.1	48
2	18	131.3	48.2
2	24	131	48.4
4	06	132.1	48.2
4	18	132	48
4	24	132.3	48.4
6	06	128	46.6
6	18	128.1	46.8
6	24	128.4	46.4

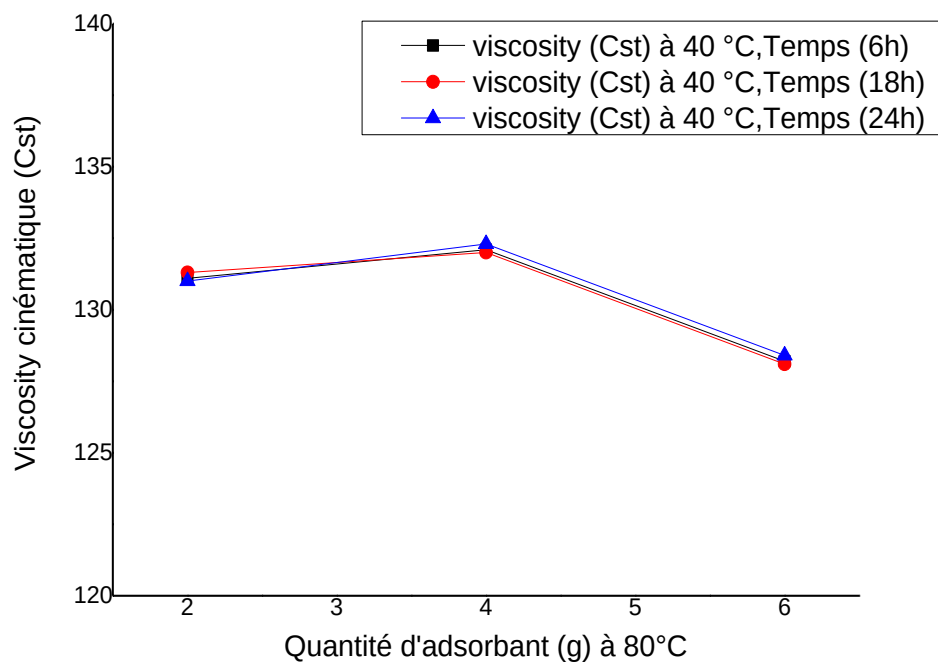
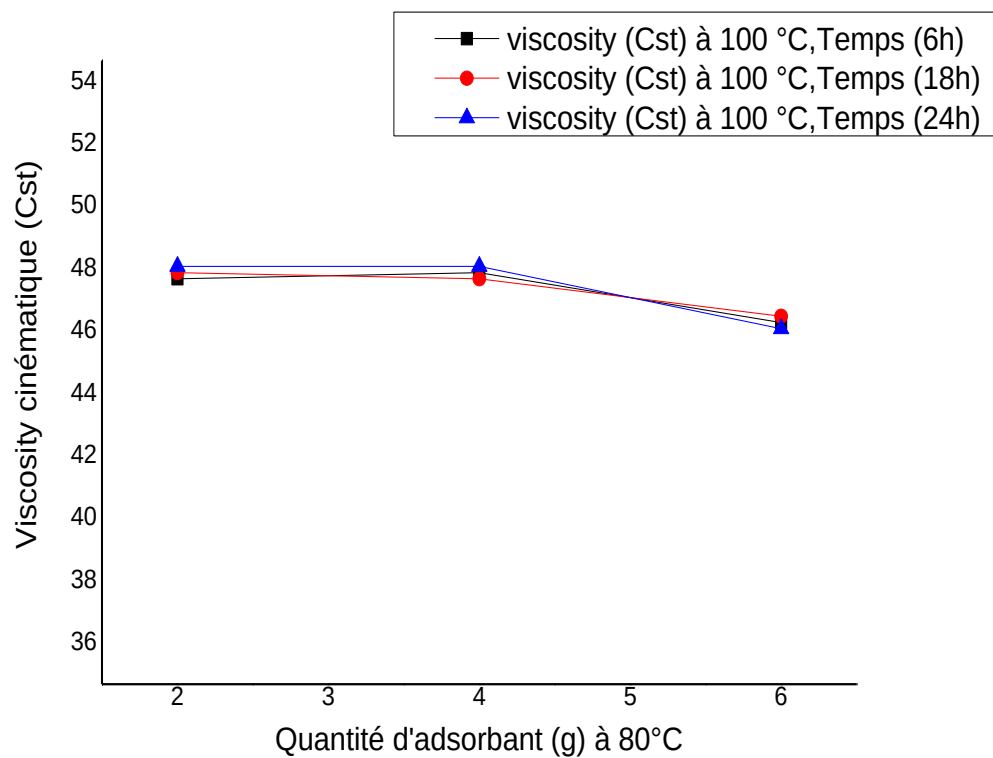


Figure III.9.1 Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 80 °c sur la viscosité cinématique à 40 °c de l'huile moteur utilisée.



Chapitre III : Partie Expérimentale

Figure III.9.2 Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à **80 °c** sur la viscosité cinématique à **100 °c** de l'huile moteur usée.

On remarque que :

1-Il y a une amélioration de viscosité mais inférieure par rapport à l'adsorption à **70 °c**.

2-la variation de la viscosité en fonction de temps d'adsorption est légère.

III.7.2 .3. Adsorption à 90 °c :

Tableau III.6 Influence du temps et de la quantité d'adsorbant ajouté à **90 °c** sur la viscosité cinématique de l'huile moteur usée.

Quantité d'adsorbant (g)	Durée d'adsorption (h)	viscosité (Cst) à 40 (°C)	viscosité (Cst) à 100 (°C)
2	06	128	47.7
2	18	128.3	47.6
2	24	128.1	47.3
4	06	129	48
4	18	129.1	48.1
4	24	129.3	48.4
6	06	129.4	48.1
6	18	129.1	48
6	24	129	48.3

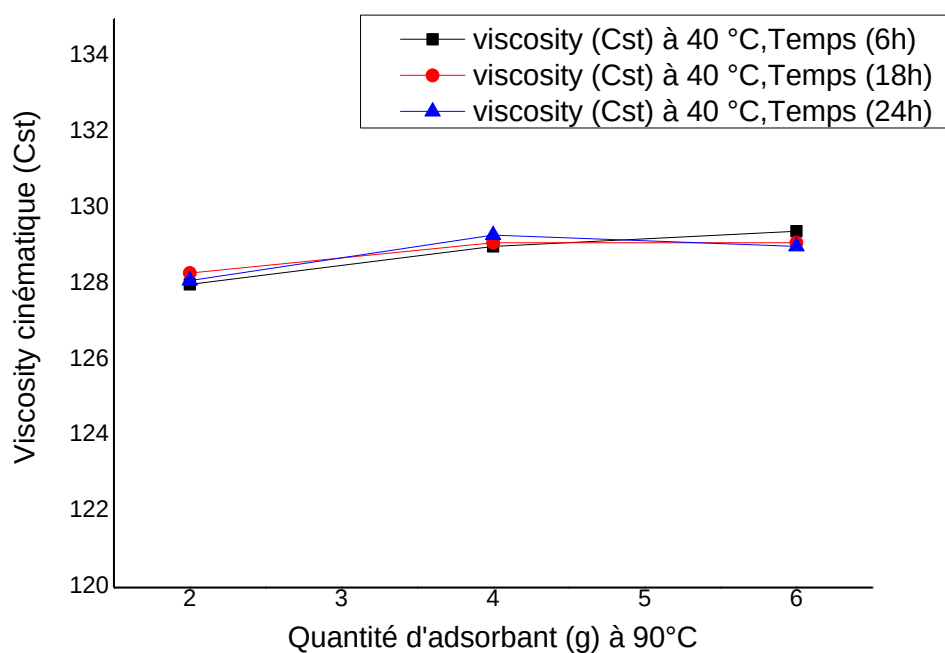


Figure III.10.1 Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 90 °C sur la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile moteur utilisée.

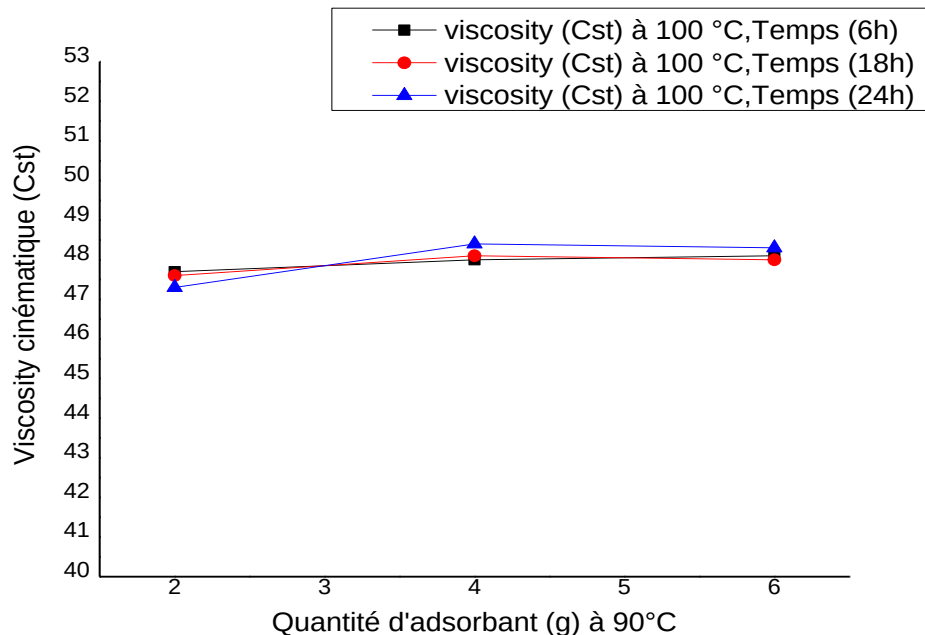


Figure III.10.2 Effet de temps et de quantité de l'adsorbant ajouté à 90 °C sur la viscosité cinématique à 100 °C de l'huile moteur utilisée.

Chapitre III : Partie Expérimentale

Dans ce cas, il ya pas de changement important de viscosité cinématique en fonction de la quantité d'adsorbant et le temps d'adsorption.

Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraine une diminution de la capacité d'adsorption [65], ce qui rend inversement sur l'amélioration de viscosité cinématique.

On peut interpréter aussi cette diminution par le phénomène de désorption, qui commence à partir d'une température égale à 90 °C.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'huile moteur se dégrade en fonction de son usage, et la cause principale de cette dégradation est le cisaillement mécanique de la chaîne moléculaire des huiles de base ou des additifs, ou la formation des impuretés indésirables.

Ces huiles moteur qui noircissent sous plusieurs effets restent toujours un problème lors de leur rejet. Elles sont considérées comme un déchet très dangereux pour l'environnement et la santé humaine.

Pour réduire l'impact et l'influence de ces huiles sur l'environnement, on a consacré des efforts pour chercher et trouver des moyens qui rendent ces huiles usées possible à être récupérables et utilisables à nouveau pour la lubrification, et cela donne une durée de vie plus longue pour ces huiles lubrifiantes.

D'après les résultats présentés dans ce travail, il est clair que l'adsorption comme une méthode de traitement utilisée permet d'obtenir une huile usée et traitée possédant une viscosité cinématique proche de celle d'une huile neuve.

Dans l'ensemble, la méthode de traitement à l'adsorption s'avère très efficace, en considérant les résultats obtenus qui permettent d'améliorer la viscosité de l'huile à **71 %** avec des paramètres optimaux :

1- La masse de l'adsorbant (pétiole du palmier dattier modifiée avec **10%** en poids de l'hydroxyde de sodium NaOH) requis pour obtenir une bonne amélioration de viscosité de l'huile moteur usée est à **01 %** de lubrifiant.

2- La température de l'adsorption est à **70 °C**.

L'amélioration de la viscosité ne signifie pas que l'huile moteur est utilisable à nouveau car elle va passer à plusieurs processus de régénération.

Mais de point de vue économique est très favorable à cause de :

1- La disponibilité de pétiole du palmier dattier (adsorbant) dans la région de Sud d'Algérie avec un prix bas.

2- la réduction de consommer les additifs comme le viscosifiant.

Enfin, on conclut que le pétiole du palmier dattier (KERNAF) constitue un excellent adsorbant pour améliorer la viscosité cinématique des huiles moteur usées.

Comme en chimie, la recherche de la compréhension des phénomènes observés permet une meilleure exploitation de ces phénomènes pour pouvoir mieux agir.

C'est ce que nous allons dorénavant chercher à optimiser notre action.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] R.R. Mohammed, I.A.R. Ibrahim, A.H. Taha, G. McKay, Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 343–351.
- [2] H.A. Durrani, M.I. Panhwar, R.A. Kazi, Management of vehicle waste oil in Pakistan: A case study, *Mehran Univ. Res. J. Eng. Technol.* 27 (2008) 429–440.
- [3] J. Qu, D.G. Bansal, B. Yu, J.Y. Howe, H. Luo, S. Dai, H. Li, P.J. Blau, B.G. Bunting, G. Mordukhovich, Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive, *ACS Appl. Mater.* 4 (2012) 997.
- [4] A.K. Hasannuddin, J.Y. Wira, S. Sarah, W.M.N. Wan Syaidatul Aqma, A.R. Abdul Hadi, N. Hirofumi, S.A. Aizam, M.A.B. Aiman, S. Watanabe, M.I. Ahmad, M.A. Azrin, Performance, emissions and lubricant oil analysis of diesel engine running on emulsion fuel, *Energy Convers. Manag.* 117 (2016) 548–557.
- [5] M.A. Scapin, C.L. Duarte, J.O.W.V. Bustillos, I.M. Sato, Assessment of gamma radiolytic degradation in waste lubricating oil by GC/MS and UV/VIS, *Radiat. Phys. Chem.* 78 (2009) 733–735.
- [6] D. Xiong, J. Yang, T. Zhang, X.U. Guanghui, C. Chen, G. Wang, X. Luo, Research progresses in waste oil regeneration, *Chem. Indus. Eng. Prog.* 33 (2014) 2778–2784.
- [7] A.J. Jafari, M. Hassanpour, Analysis and comparison of used lubricants, regenerative technologies in the world, *Resour. Conserv. Recycl.* 103 (2015) 179–191.
- [8] 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 (2004) 9–15.

[9] Y. Cao, F. Yan, J. Li, X. Liang, B. He, Used lubricating oil recycling using a membrane filtration: analysis of efficiency, structural and composing, *Desalin. Water Treat.* 11 (2009) 73–80.

[10] S. Salem, A. Salem, A.A. Babaei, Application of Iranian nano-porous ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques, *J. Ind.Eng. Chem.* 23 (2015) 154–162.

[11] M.A. Al-Ghouti, Y.S. Al-Degs, New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 115–128.

[12] C. Yu, J.S. Qiu, Y.F. Sun, X.H. Li, G. Chen, Z.B. Zhao, Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry, *J. Porous Mater.* 15 (2008) 151–157.

[13] A. Shukla, Y.H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater.* 95 (2002) 137.

[14] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris, The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of lead and comparison of its adsorption with copper, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 83–94.

[15] D. Bozić, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, R. Kovacević, Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 684–692.

[16] L.J. Yu, S.S. Shukla, K.L. Dorris, A. Shukla, J.L. Margrave, Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *J. Hazard. Mater.* 100 (2003) 53–63.

[17] Melle HOCINE Sabrina, Melle ASSAM Karima, (2013) « Elimination Du Cadmium Par Adsorption Sur Le Phosphate Naturel Algerien (Djebel Onk) » Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa

[18] M.A.Ferro-Garcia, J.Rivera-utrilla, I.Bantista-Toledd, A.C.Moreno Gastille, *Langmuir* 14(1998) p1880-1886.

- [19] R.Calvet.M.Terce , J.C.Arview,Ann.Agron.31(1980)p33-62.
- [20] S.U.Khan,Fundamental aspects of pollution control and enviromental science 5(1980),Elsevier,New York.
- [21] R.Morel,I.N.R.A(1989)p29-117.
- [22] N.Senes,Y.Ghen.(1989)N.Senes and Y.Ghen,In :Z.Gersl,Y.Ghen,V.Mingelegrin and B.Yaron,Editors,Springer-verlage Berlin (1989) p37-90.
- [23] Ricaurte, Ortega. 2009. « Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : Application au traitement des biogaz ». **Thèse de doctorat** en génie des procédés. Nantes, Nantes, École National Supérieure des Technique Industrielle et des Mines de Nantes, 164 p.
- [24] Sun, Lian-Ming, et Francis Meunier. 2003. « Adsorption Aspects théoriques ». Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide, vol.base documentaire : TIB332DUO, no ref. article : j2730.
- [25] Sun, Lian-Ming, Francis Meunier et Gino Baron. 2005. « Adsorption Procédés et applications ». Techniques de l'ingénieur Production des médicaments, vol. base documentaire : TIB610DUO, no ref. article : j2731.
- [26] W.J.Weber.B.M Vanvliet,In.Activated carbon adsorption of organic from the aqueuse phase,Ed.I.H.Suffet,M.J.Mc cuive1.
- [27] Desjardins, Araymond. 1997. *Le traitement des eaux*. Montréal: Presses Internationales Polytechnique, 305 p.
- [28] Hamouch, Aksas. 2013. « 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.
- [29] Chouchane, Toufik, Sabiha. Chouchane, Atmane. Boukari, A. Balaska et M.H Samar. 2011.« Élimintaion du plomb en solution par la sciure de bois ». *Revue des Énergies Renouvelables*, vol. 14, no 4, p. 613-626.
- [30] Tazerouti, Nassima, et Moussa Amrani. 2010. « Adsorption du Cr(VI) sur la lignine activée». *Revue des sciences de l'eau*, vol. 23, no 3, p. 233-245.
- [31] Edeline, Francis. 1985. *L'épuration physico-chimique des eaux - Théorie et technologie*, 1er éd. Liège: CEBEDOC, 282 p.

- [32] Ettlili, Nabil. 2008. « Procédés d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone au post-combustion ». Thèse de doctorat. France, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 213 p.
- [33] SAADI Hanane, NASRI Ryma, (2016), Etude physicochimique de l'adsorption du plomb et du chrome sur la sciure de bois activée mémoire de Master, Université A. MIRA – BEJAIA
- [34]. CHAIB Lamia DJERIRI Ouahiba. (2012), Etude de l'effet de l'orientation et des fibres des palmiers sur le rendement énergétique d'un bâtiment, mémoire de Master, Université KASDI Merbah de Ouargla.
- [35]. AUDIBERT, F. (2003), Les huiles usées- reraffinage et valorisation énergétiques, Technip.
- [36]. Hidayat, IZZA. (2017), Contribution à l'étude de l'extraction par solvant des aromatiques en vue de l'obtention des huiles lubrifiantes, thèse de Doctorat, université de OUARGLA.
- [37]. BOUOUDINA, M. (2010), Les huiles usagées en Algérie, Produire plus propre, 07, 02-08.
- [38]. <https://www.technologuepro.com/cours-genie-mecanique/cours-20-lubrification-graissage-systemes-mecaniques/>. 28 Mai 2019
- [39]. 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.
- [40]. CASTROL. ABC du graissage-Structure, Utilisation et propriétés des lubrifiants. Switzerland :HC-04/2006.
- [41]. <http://blogue.caronlubrifiants.ca/huile-minerale-ou-huile-synthetique/> (28 Mai 2019).
- [42]. NEJJAR, K. (2011), Etude de la réactivité thermique d'une huile de lubrification des moteurs diesel, thèse de Doctorat, université de Rabat-Maroc.
- [43]. GIRAUD, L. (2000), Modèle prédictif pour le développement d'un système embarqué de vidange des lubrifiants pour transmission, thèse de Doctorat, université de QUEBEC.

- [44]. Groupe permanent d'étude des marchés de produits divers de l'industrie chimique et para-chimique (GPEM/ CP). (2000), Lubrifiant et produit connexes pour l'automobile, Collection Marchés publics.
- [45]. HAIDER, S. (2011), Optimisation des concentrations des additifs des huiles lubrifiantes Algériennes (pour moteur à essence), mémoire de Magister, université de BOUMERDES.
- [46]. UDONNE, J. (2011), 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.
- [47]. CHAUVEAU, V. (2010), Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone, thèse de Doctorat, Ecole centrale de LYON.
- [48]. J. DENIS, J. BRIANT, J-C. HIPEAUX. Physico-Chimie des lubrifiants: analyses et essais. Paris : Edition Technip, 1997.
- [49]. HAFSI, M., SADALLAH, L. (2013), 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.
- [50]. FEDOUL, M. (2017), Etude de la qualité des huiles lubrifiantes par des méthodes chimiométriques, mémoire de Master, université de FES – SAISS
- [51]. OUARET, S., CHELAGHA, S. (2017), Caractérisation physico-chimique d'une huile moteur usagée et possibilité de récupération, mémoire de Master, université de Bejaïa.
- [52]. GAUTHIER, L. (2011), Pertes mécaniques par frottement et lubrification dans une boîte de vitesses, thèse de Doctorat, université de LYON.
- [53]. WAUQUIER, J. (1994), Le raffinage du pétrole, Technip.
- [54]. Ministère de l'économie des finances et de l'industrie,. Lubrifiant et produits connexes pour l'automobile : Direction des affaires juridiques, 2000.
- [55]. LIGIER, J. (1997), Lubrification des paliers moteurs, Editions Technip in Paris.
- [56]. PALLAS, J. (1992), Guide pratique d'entretien et de réparation des moteurs Diesel, Loisirs Nautiques.
- [57]. MERABET, A. (2012), Contribution à l'étude des échanges thermiques dans un moteur DIESEL atmosphérique à taux de compression variable, thèse de Doctorat, université de CONSTANTINE.

- [58]. FELLAHI, E. (1998), Biodégradation et gestion des huiles de coupes usées, thèse de Doctorat, université de QUEBEC.
- [59]. DEBEKA, P. (2012), Analyse de la gestion des déchets industriels : cas des huiles usagées par la SRH, mémoire de Master, Institut supérieur des transports, CO DAKAR.
- [60]. Extrait de portail Algérien des ENERGIES RENOUVELABLES. (2015), Le recyclage des huiles industrielles usagées : Une activité inexploitée en Algérie, 01-03.
- [61]. Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). (2000), Possibilité de recyclage et d'utilisation des huiles usagées, UNEP.
- [62]. Ademe, (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie). Etude du comportement des détenteurs et des conditions de stockage des huiles de moteur usagées dans les DOM-COM (Département d'Outre Mer-Collectivités d'Outre Mer) . République Française , 2013.
- [63] Boudjemaa AGOUDJIL, Adel BENCHABANE, Abderrahim BOUDENNE, Laurent IBOS, Magali FOIS (Caractérisation thermophysique du bois de palmier dattier en vue de son utilisation en isolation thermique dans l'habitat), auteur correspondant : ibos@u-pec.fr
- [64] Amer Dehya et Boucherguine Basma (2016-2017) (Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée, P 36) thèse Master, Université A. MIRA-BEJAIA
- [65] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.