

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

N° : /2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des procédés

SPECIALITE : Génie des matériaux

Thème

*Activation des matériaux argileux avec
application à l'élimination du Bisphénol A en
solution aqueuse.*

Présenté Par : DEBCHE Yousra

Encadré Par : KAZANE Imen

MENIGHED Imane

Jury de Soutenance

Président : M. Bourdjiba Grade MAA Univ MSB jijel

Encadreur : I. Kazane Grade MCB Univ MSB jijel

Examineur : N. Chabou Grade MCB Univ MSB jijel

Promotion : 2022 /2023

Remerciements

Toute notre parfaite gratitude et remerciement à Allah le plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

Nos remerciements aussi l'encadreur : Mme I.KAZANE, nous lui tenons à exprimer notre profonde gratitude, pour l'assistance entière et qu'elle n'a pas cessé de nous apporter son aide scientifique de ce projet de fin d'étude.

Nous tenons aussi à remercier les membres du jury qui ont bien voulu accepter d'examiner ce modeste travail.

Sans oublier à remercier le Chef du Département de Génie des procédés : Mme F. Belferdi

Nos remerciements s'adressent également à tous nos enseignants du département de génie des procédés, qui ont enrichi nos connaissances et notre savoir de formation.

Grand remerciement à nos parents, nos familles et nos amies pour avoir toujours cru en nous.

Enfin, nous remercions toute personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail et qui sera pris comme référence.

Yousra et Imane

Dédicace

D'un sentiment plein d'amour, de sincérité et fidélité, je dédie ce travail :

*A celle qui a fait le paradis sous ses pieds, à celle qui m'a inondé du flot de sa tendresse et m'a abreuvé à la source de sa tendresse et de sa sincérité, à que la langue ne peut décrire en prononçant la parole de ma mère, je n'ai pas toujours l'occasion de dire merci et je n'ai pas toujours le courage d'exprimer gratitude, mais il te suffit de savoir ma lumière des yeux que toi as une fille qui attend une chance de t'offrir âme, cœur et yeux un cadeau pour tout ce que tu as donné, que Dieu protège sa vie : mon âme et de mes battements de cœur, **ma chère mère.***

*A ceux qui m'ont inculqué le sens des responsabilités, l'optimisme et la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers le succès. Je te dois qui je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté et tu ne seras jamais déçu. Que Dieu Tout-Puissant vous protège, vous envoie la santé, le bonheur, la tranquillité d'esprit et vous protège de tout mal, **Mon père.***

A ma sœur : Yasmine, ainsi que son mari

A ma petite sœur : Assile.

A mes chers frères.

A tous les membres famille Debeche.

*A mon chère amie qui m'encouragé et me soutient toujours Djennat, et toute personne que je connais surtout **mon binôme : Imane.***

À tous les étudiants de la promotion 2022/2023

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer.

Yusra Debeche

Of Noire & Etincelles **Dédicace**

Je souhaite dédier cette présentation à la mémoire précieuse de mon cher père que Dieu ait son âme. Son soutien et ses enseignements ont été un guide inestimable dans ma vie. Je suis profondément reconnaissante pour tout ce qu'il a fait pour moi, et je sais qu'il aurait été fier de mes réalisations aujourd'hui.

Je tiens également à remercier ma merveilleuse mère pour son amour inconditionnel, sa force et soutien constant. Son dévouement et ses encouragements ont été une d'inspiration pour moi. Je lui suis infiniment reconnaissante pour les sacrifices qu'elle a consentis pour que je puisse réaliser ce projet.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mes frères, Mohamed Amin, Khalil, et ma sœur Houda. Votre présence, votre soutien, votre amour ont été un pilier fondamental tout au long de ce parcours. Je suis c

Enfin je tiens à remercier mes amies les plus proches, Rima, Khadidja, Nardjes et Amina. Votre amitié sincère, votre soutien inébranlable et votre présence constante ont joué un rôle essentiel dans cette réalisation, et ainsi mon binôme Yousra.

À ma famille, mes amis et à la mémoire de mon père, je vous exprime ma reconnaissance éternelle pour votre soutien indéfectible, votre amour et votre croyance en moi. Cette réussite est le fruit de notre union. Merci du fond du cœur.

Menighed Imane

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I: Généralités sur les argiles

I.1. Introduction	3
I.2. Définition	3
I.3. Origine des argiles	4
I.4. Structure et minéralogie des minéraux d'argile	4
I.4.1. La couche tétraédrique	Erreur ! Signet non défini.5
I.4.2. La couche octaédrique.....	Erreur ! Signet non défini.5
I.5. Classement granulaire	6
I.6.1. Minéraux à 7 Å.....	6
I.6.2. Minéraux à 10 Å.....	7
I.6.3. Minéraux à 14 Å.....	7
I.6.4. Minéraux interstratifiés	7
I.6. Types d'argile	8
I.6.1. Kaolinite (Si_4O_{10}) Al_4 (OH)	8
I.6.2. Smectites (OH) ₄ Si ₈ (Al _{10/3} , Mg _{2/3}) O ₂₀ , nH ₂ O	8
I.6.3. Illites (K, H ₂ O) ₂ Si ₈ (Al, Fe, Mg) _{4.6} O ₂₀ (OH).....	9
I.6.4. Chlorites (OH) ₄ (Si Al) ₈ (Mg, Fe) ₆ O ₂₀	10
I.6.5. Montmorillonite	10
I.7. Bentonite :	11
I.7.1. Origine de la bentonite	11
I.7.2. L'utilisation de la bentonite.....	11
I.7.3. Différents types de bentonite.....	12
a. Bentonites naturelles	12
b. Bentonites activées	13
I.8. Propriétés des minéraux argileux	13
I.8.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	13
I.8.2. La surface spécifique.....	14
I.8.3. Propriétés colloïdales	14
I.8.4. Propriétés absorbantes, adsorbantes et dispersion	14

I.8.5. La porosité et la perméabilité	14
I.8.6. Argile et environnement	15
I.9. Calcination des matériaux argileux..	16
I.10. Perte au feu	16
I.11. Activation thermique des matériaux argileux	17
I.12. Méthodes d'analyse	17
I.12.1. Spectroscopie Infrarouge	17
Chapitre II: Généralités sur l'adsorption	
II.1. Introduction	20
II.2. Types d'adsorption	20
II.2.1. Adsorption physique.....	20
II.2.2. Adsorption chimique	21
a. Adsorption dissociative	21
b. Adsorption d'association.....	21
II.3. La différence entre l'absorbance et l'adsorbance	22
II.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	23
II.4.1. Température.....	23
II.4.2. pH	23
a. Point de charge.....	23
II.4.3. Surface spécifique	24
II.4.4. Porosité.....	24
II.5. Isothermes d'adsorption	24
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	24
a. Classe L	25
b. Classe S.....	25
c. Classe H.....	26
d. Classe C	26
II.5.2. Modèles d'adsorption.....	26
a. Modèle de Langmuir	26
b. Modèle de Freundlich.....	27
c. Modèle de Temkin.....	27
d. Modèle d'Elovich	28

II.6. Cinétique d'adsorption	28
II.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre (Lagergren)	28
II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second-ordre	29
II.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	29
II.7 Etude thermodynamiques	30

Chapitre III : Bisphénol A

III.1. Introduction	32
III.2 Bisphénol A	32
III.2.1 Historique.....	32
III.2.2 Les danger de Bisphénol A (toxicité).....	33
III.2.3 Domaines d'utilisations.....	33

Chapitre IV : Partie Expérimentale

PARTIE A : ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION D'UN MATERIAU ARGILEUX (BENTONITE)

IV.1. Introduction	37
IV.2. Matériels et méthodes	37
IV.3. Caractérisation de la bentonite par spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF)	43
a. Préparation des échantillons	43
b. Mesure du pH	44
c. Effet de la température de la calcination de la bentonite.....	44
d. Effet du temps sur la calcination de l'argile à T = 630 °C	46
IV.4. Conclusion	48

Partie B : ELIMINATION DU BISPHEENOL A PAR LA BENTONITE BRUTE ET CALCINEE

IV.1. Introduction	49
IV. 2. Condition opératoire	49
IV. 3. Balayage et courbe d'étalonnage	49
IV. 4. Méthodes de dosage	50

IV.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible	50
IV.4.2. Préparation des solutions étalons	50
IV. 5. Etude de la cinétique d'adsorption.....	51
IV.5.1. Elimination du bisphénol A par la bentonite brute et calcinée à 630°C	51
a. Influence de la masse de la bentonite.....	51
b. Influence de la concentration initiale du BPA et le temps de contact.....	52
c. Influence du pH	52

Chapitre V : Résultats et Discussions

V. Etude de l'adsorption du BPA sur l'absorbant(Bentonite).....	54
V.1. Etude des paramètre :	54
V.1.1 Effet de masse du bentonite.....	54
V.1.2 Influence de pH.....	55
• Détermination du point de charge zéro (pHPZC).....	55
V.1.3 Influence de la température.....	56
V.1.4 Influence de la concentration initiale du BPA.....	57
V.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	58
V.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption de la bentonite brute	59
V.2.1.a Modèle de réaction de surface.....	59
• Modèle de pseudo premier ordre	59
• Modèle de pseudo second ordre	59
V.2.1.b Modèle de diffusion.....	61
• Modèle de diffusion intra-particulaire.....	61
V.2.1.c Type d'isotherme.....	62
• Modélisation des isothermes d'adsorption.....	63
- Modèles de Langmuir et Freundlich.....	63
- Modèles Temkin , Elovich.....	65
V.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption de la bentonite calcinée à 630 C °	67
V.2.2.a Modèle de réaction de surface.....	67
• Modèle de pseudo premier ordre	67
• Modèle de pseudo second ordre	67

V.2.2.b	Modèle de diffusion.....	68
•	Modèle de diffusion intra-particulaire.....	68
V.2.2.c	Type d'isotherme.....	69
•	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	70
-	Modèles de Langmuir et Freundlich.....	70
-	Modèles Temkin , Elovich.....	72
V.3	Etude thermodynamique.....	75
V.4	comparaison entre la bentonite brute (BB) et la bentonite calcinée à 630C°(BC).	78
V.5	Conclusion	78

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Figure I.1 : Représentations d'un tétraèdre (1) et d'un octaèdre (3), types de l'agencement de tétraèdres et octaèdres respectivement en couches tétraédrique (2) et octaédrique (4).....	26
Figure I.2 : Éléments structuraux des tétraèdres	28
Figure I.3 : Éléments structuraux des octaèdres	29
Figure I.4 : Feuillet de type 2 :1.....	29
Figure I.5 : Schéma de la particule de kaolinite	30
Figure I.6 : Schéma de la particule des smectites.....	31
Figure I.7 : Schéma de la particule des illites	32
Figure I.8 : Schéma de la particule des chlorites.....	33
Figure I.9 : Schéma de la structure de la montmorillonite	34
Figure I.10 : Bentonite naturel	34
Figure I.11 : Bentonite activée.....	35
Figure I.12 : Rôle des argiles dans l'environnement	36
Figure I.13 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	35

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Figure II.1 : Composants du phénomène d'adsorption	40
Figure II.2 : Représente un matériau (adsorbat) avec différentes régions où se trouvent des molécules organiques ou inorganiques susceptibles d'interagir avec le solide	41
Figure II.3 : Différence entre l'adsorption et l'absorption.....	42
Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption.....	42

Chapitre III : Bisphénol A

Figure III.1 : Figure III.1 : Bisphénol A ou BPA en formule semi-développée.....	40
Figure III.2 : Domaines d'utilisation des polycarbonates (Source : Fédération de la plasturgie, 2001).....	41
Figure III.3 : Domaines d'application des résines époxydes (Source : Plastics Europe, 2007).....	42

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Figure IV.1 : Les appareillages.....	28
Figure IV.2 : Images MEB de la bentonite de Maghnia (Hammam boughrara).....	28
Figure IV.3 : Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de la bentonite de Maghnia.....	29
Figure IV.4 : Analyse Thermogravimétrique de la bentonite de Maghnia.....	29
Figure IV.5 : Spectres IRTF de la bentonite de Maghnia.....	30
Figure IV.6 : L'évolution de la perte au feu en fonction de la température de la calcination de la bentonite	31
Figure IV.7 : L'évolution de la perte au feu on fonction du temps de l'argile calcinée à 630C°.....	32
Figure IV.8 : Changement de la couleur de l'argile avant et après la calcination à T= 630°C (A630)	33
Figure IV.9 : balayage de détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du bisphénol A.....	33
Figure IV.10 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de BPA (Courbe d'étalonnage).....	34

Chapitre V : Résultats et Discussions

Figure V.1 Effet de la masse sur le rendement d'adsorption	54
Figure V.2 rendement d'adsorption du BPA par l'absorbant en fonction du pH	55
Figure V.3 : Détermination du pH_{PZC} pour la bentonite brute.....	56
Figure V.4 Evolution du rendement d'adsorption du BPA par l'absorbant en fonction de la température	57
Figure V.5 Evolution de la quantité adsorbée de BPA par l'absorbant en fonction du temps à différentes concentrations	58
Figure V.6 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre	59
Figure V.7 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre.....	60
Figure V.8 Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris).....	61

Figure V.9 isotherme d'adsorption du BPA.....	62
Figure V.10 linéarisation du modèle de Langmuir 1, 2, 3, 4, 5.....	63
Figure V.11 linéarisation du modèle de Freundlich.....	64
Figure V.12 linéarisation du modèle de Temkin.....	65
Figure V.13 linéarisation du modèle d'Elovich.....	66
Figure V.14 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre.....	67
Figure V.15 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre.....	67
Figure V.16 Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris).....	68
Figure V.17 isotherme d'adsorption du BPA.....	69
Figure V.18 linéarisation du modèle de Freundlich.....	70
Figure V.19 linéarisation du modèle de Langmuir 1, 2, 3, 4,5.....	71
Figure V.20 linéarisation du modèle de Temkin.....	73
Figure V.21 linéarisation du modèle d'Elovich.....	73
Figure V.22: Variation de la constante d'Adsorption en fonction de $1/T$ (argile brute).....	76
Figure V.23: Variation de la constante d'Adsorption en fonction de $1/T$ (argile calcinée à $630C^{\circ}$).....	76

Liste des tableaux

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Tableau II.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.....	21
--	----

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Tableau IV.1 : Composition chimique de la bentonite (FRX).....	21
---	----

Tableau IV.2 : Valeurs de pH d'adsorbants.....	21
---	----

Tableau IV.3 : L'évolution de la perte au feu en fonction de la température de la calcination de la bentonite brute.....	21
---	----

Tableau IV.4 : L'évolution de la perte au feu on fonction du temps de l'argile calciné à 630C°	21
--	----

Tableau IV.5 : Variation des paramètres réactionnels.....	22
--	----

Chapitre V : Résultats et Discussions

Tableau V.1 Les paramètres des deux modèles cinétiques.....	60
--	----

Tableau V.2 Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du BPA Intraparticulaire....	62
--	----

Tableau V.3 Paramètres caractérisant les modèles de Langmuir.....	64
--	----

Tableau V.4 : Paramètres caractérisant le modèle de Freundlich.....	65
--	----

Tableau V.5 : Paramètres caractérisant le modèle de Temkin	66
---	----

Tableau V.6 : Paramètres caractérisant le modèle d'Elovich.....	68
--	----

Tableau V.7 Les paramètres des deux modèles cinétiques.....	69
--	----

Tableau V.8 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du BPA Intra- particulaire.....	69
--	----

Tableau V.9 : Paramètres caractérisant les modèles de Langmuir.....	72
--	----

Tableau V.10 : Paramètres caractérisant le modèle de Freundlich.....	72
---	----

Tableau V.11 Paramètres caractérisant le modèle de Temkin.....	74
Tableau V.12 Paramètres caractérisant le modèle d'Elovich.....	74
Tableau 13 (a) : paramètres thermodynamique de l'adsorption de BPA sur l'argile brute.....	76
Tableau 13 (b) : paramètres thermodynamique de l'adsorption de BPA sur l'argile calcinée 630C°	77
Tableau 14 : comparaison entre la BB et la BC par rapport modèle cinétique pseudo second ordre.....	78

Liste des symboles et abréviations

CEC	Capacité d'échange cationique
IRTF	Infra-Rouge a transformé de Fourier
I	Illite
MEB	Microscopie électronique à balayage
T et Te	couche tétraédrique
O et OC	couche octaédrique
Ce	cations échangeables
Ss	surface spécifique
PF	perte au feu
BPA	bisphénol A
MEB /EDX	microscopie électronique à balayage
FRX	fluorescence des Rayon X
BET	analyse de la surface spécifique
BB	bentonite brute
BC	bentonite calcinée



Introduction Générale



Introduction Générale

Les argiles sont classées parmi les matériaux disponibles en Algérie. L'abondance et le faible coût mènent à une grande utilisation dans différents domaines.

Les argiles sont des matériaux particulièrement remarquables par leur réactivité. Leur taille et leur structure en feuillets, offrent une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants.

L'adsorption constitue une solution très intéressante, en raison de son coût réduit, sa grande efficacité et la facilité de sa mise en œuvre avec application aux concentrations très basses. Des adsorbants tels que le charbon actif diatomite, carbone nanotube, hydroxyapatite, zéolites et les argiles, ont été envisagés.

Le bisphénol A est utilisé dans la production du plastique polycarbonate. Une exposition au BPA est présente dans les populations humaines en raison de son utilisation répandue dans les produits de consommation. Le BPA est un perturbateur endocrinien pouvant affecter la santé humaine. Des études approfondies ont indiqué son effet nocif et l'ont impliqué dans une grande variété de résultats de santé défavorables chez les humains. En raison de sa menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine, la détection du BPA de manière rapide, est d'une grande importance nécessaire pour le contrôle de la sécurité et la surveillance environnementale.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'activation thermique de la bentonite brute avec application à l'élimination du bisphénol A en solution aqueuse.

Cette étude est partagée entre deux grandes parties : la partie théorique et expérimentale.

La partie théorique, organisée autour de trois chapitres concernant des définitions sur les argiles, l'adsorption et le bisphénol A.

Dans la partie expérimentale, on a présenté dans la partie A, les différentes techniques physico-chimiques disponibles et utilisées pour caractériser la bentonite à savoir la spectroscopie infrarouge, la composition chimique du matériau et la mesure du pH. L'évolution de la perte au feu en fonction de la température de calcination du matériau a été étudiée.

La partie B a été consacrée à l'élimination du bisphénol A par la bentonite brute et activée thermiquement à 630°C avec une étude comparative entre les résultats obtenus concernant le rendement de la quantité adsorbée par les deux argiles.



Chapitre I :
Généralités sur l'argile



I.1. Introduction

Les minéraux argileux existent sur terre depuis très longtemps et l'homme s'y intéresse depuis des milliers d'années. Ils jouent un rôle important sur les propriétés physicochimiques des sols tel que la sorption des éléments chimiques ou des molécules dans les sols. Les minéraux argileux sont notamment des marqueurs des processus de la formation des sols. Ceux-ci peuvent être classés suivant leur composition chimique qui présente une hétérogénéité importante, leur taille granulométrique et leur structure cristalline, etc. [1]

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications comme la fabrication des matériaux de construction, l'élaboration de matériaux polymères, le raffinage d'huile alimentaire, l'industrie cosmétique ou la médecine.

Grâce à leurs propriétés physicochimiques, les argiles, jouent un rôle important dans le stockage des déchets pour constituer une barrière imperméable autour de ces déchets.

Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié. [2] Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés dans le de stockage de déchets. [3,4]

I.2. Définition :

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité (Robert, 1994). L'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium. [6] Sa formule générale ($Al_2O_3, XSiO_2, YH_2O$).

I.3. Origine des argiles :

Une argile provient généralement de l'altération des roches. Elle est en perpétuelle évolution à l'échelle du temps géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales selon l'environnement. [7]

Autrement dit le minéral argileux est issu de la dégradation chimique des composantes des roches magmatiques originelles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (Kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. [8,9]

I.4. Structure et minéralogie des minéraux d'argile :

Les différents minéraux argileux se distinguent par le mode d'agencement de deux couches : La couche tétraédrique (notée T ou Te) et la couche octaédrique (notée O ou Oc)

La couche tétraédrique des phyllo silicates est constituée de tétraèdres qui comportent quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central [Figure I.1-(1)].

Ce cation est principalement Si^{4+} (ce qui conduit à l'anion $(\text{SiO}_4)^{4-}$), fréquemment Al^{3+} (ce qui conduit à l'anion $(\text{AlO}_4)^{5-}$), et plus rarement Fe^{3+} (pour former l'anion $(\text{FeO}_4)^{5-}$).

Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets à travers les trois oxygènes du plan basal, le quatrième oxygène restant libre est appelé oxygène apical (Figure I.1-(2)). Quant à la couche octaédrique, elle est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets comportent aussi bien des oxygènes que des groupements hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (Figure I.1- (1)). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets).

La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace inter foliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches : [10]

I.4.1. La couche tétraédrique :

Est formée d'un tétraèdre (Figure I.1) au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) et un ion de silicium (Si^{4+}) au milieu, équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche adjacente d'oxygène. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å. [11]

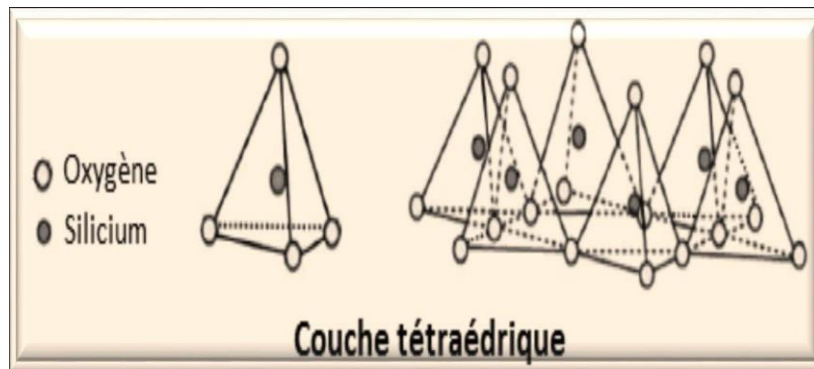


Figure I.1 : Éléments structuraux des tétraèdres. [12]

I.4.2 La couche octaédrique :

Est formée d'un octaèdre (Figure I.2) au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de Magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couche octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å. [11]

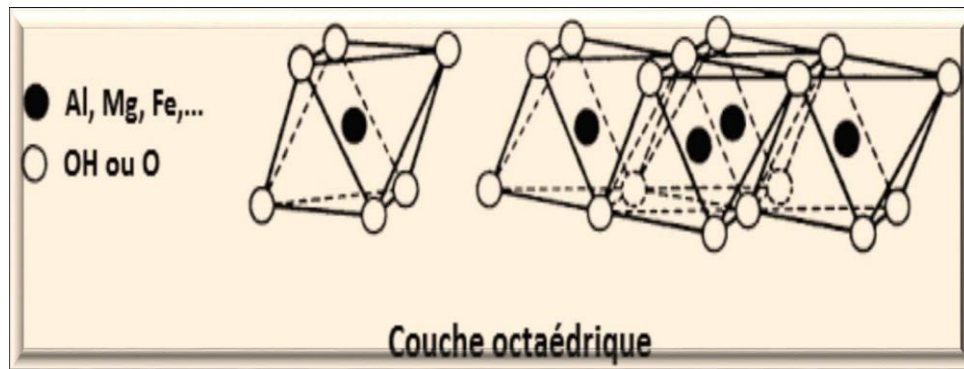


Figure I.2 : Eléments structuraux des octaèdres. [12]

I.5. Classement granulaire :

La classification des minéraux argileux est généralement basée sur les critères suivants : [13]

- Type de feuillet.
- Charge globale du feuillet.
- Nature des cations inter foliaires. [14,15]

La classification la plus classique, est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes. [13]

a. Minéraux à 7 Å :

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

b. Minéraux à 10 Å :

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

On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smaltites.

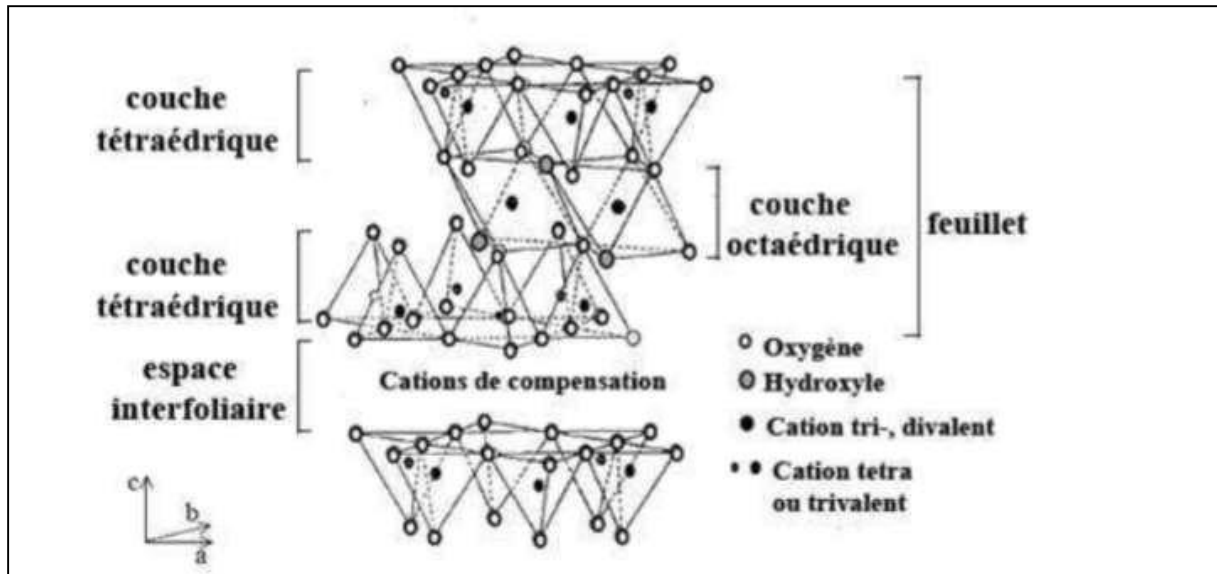


Figure I.3 : Feuillet de type 2 :1[13]

c. Minéraux à 14 Å:

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å. À ce type de minéraux appartient la famille chlorite.

d. Minéraux interstratifiés :

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2 : 1 (T:O:T) (Tableau II-1). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996). [16.17]

I.6. Types d'argile :

I. 6.1. Kaolinite (Si_4O_{10}) Al_4 (OH) $_8$:

Les kaolinites appartiennent à la famille des phyllosilicates 1/1. Elles sont des minéraux à deux couches. Une couche tétraédrique à cœur de silicium et une couche octaédrique à cœur d'aluminium. La formule chimique structurale est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5 (\text{H}_2\text{O})_2$. L'équidistance interfoliaire est de 7 Å. [18]

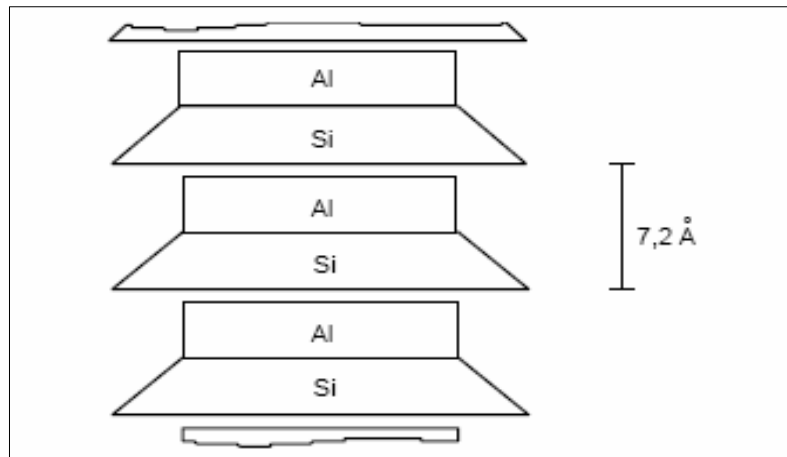


Figure I.4 : Schéma de la particule de kaolinite [19].

I.6.2. Smectites $(OH)_4 Si_8 (Al_{10/3}, Mg_{2/3}) O_{20}, nH_2O$:

Les smectites appartiennent à la famille des phyllo silicates 2 /1 gonflant. Le feuillet élémentaire est caractérisé par l'empilement de 2 couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. Les atomes de silicium constituent majoritairement les tétraèdres mais des cations (Al, Fe) peuvent se substituer au Si dans ces tétraèdres. Les couches octaédriques sont quant à elles composées d'Al, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, ... (Leger 18 septembre 1997).

Les smectites ont, de par leur structure, la nécessité d'équilibrer leur charge dans l'espace inter foliaire par l'insertion de cations dans cet espace. Ces cations, peu liés à la structure, sont susceptibles d'être échangés par d'autres cations. C'est ce que l'on appelle la capacité d'échange cationique (CEC). Cette structure permet aussi l'insertion, entre les feuillets de molécules telles que l'eau, le glycérol, ou d'autres molécules organiques. Cette insertion se traduit par un gonflement de la structure. Ces variations sont dépendantes de la nature de la molécule, des conditions de température, de pression et de la nature du cation compensateur.

(Figure.I.5) [19]

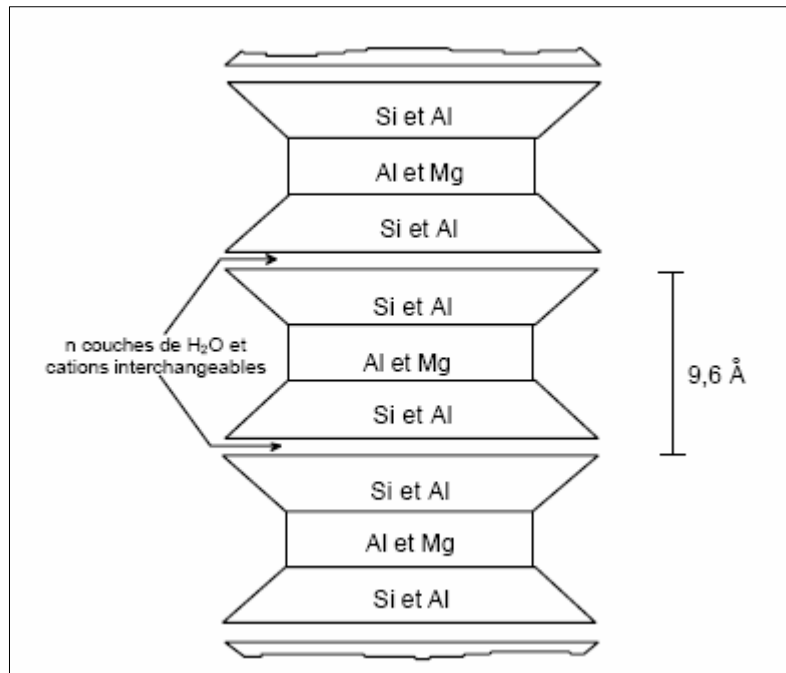


Figure I.5 : Schéma de la particule des smectites [19].

I.6.3. Illites $(K, H_2O)_2 Si_8 (Al, Fe, Mg)_{4.6} O_{20} (OH)_4$:

Les illites appartiennent à la famille des phyllo silicates 2 /1. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche octaédrique d'aluminium comprise entre deux couches tétraédriques de silicium. Dans les couches tétraédriques de silicium un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace inter foliaire par des ions potassium K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets (Fig. I.6). [20]

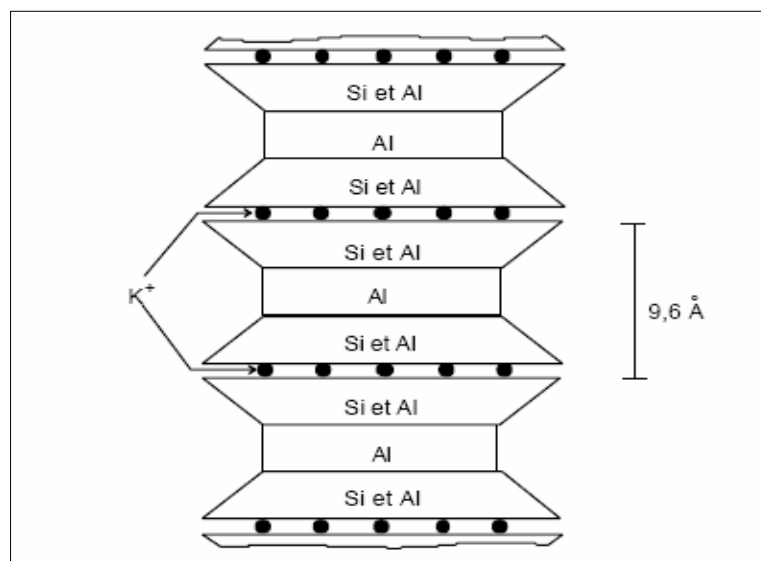


Figure I.6 : Schéma de la particule des illites [19].

I.6.4. Chlorites $(OH)_4(Si\ Al)_8(Mg, Fe)_6O_{20}$:

Les chlorites appartiennent à la famille des phyllo silicates 2 / 1 / 1. Il est nécessaire de citer les chlorites du fait que leurs propriétés se rapprochent de celles des argiles et que ce minéral peut être présent en quantité non négligeable dans les sols les moins évolués de la région. Leur structure est cependant plus complexe, et se compose d'un feuillet 2 / 1 entre lequel s'insère un feuillet de brucine. (Fig.I.7) [21].

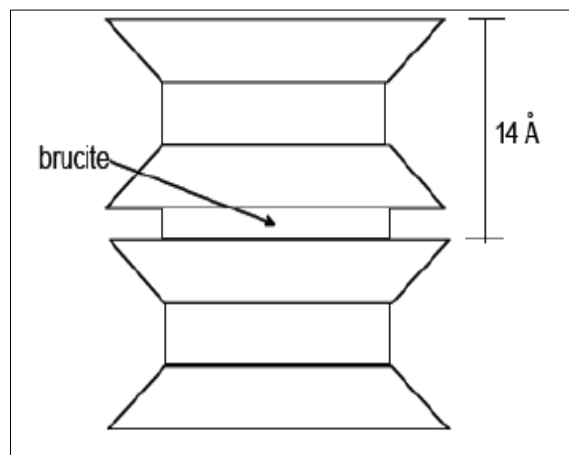


Figure I.7 : Schéma de la particule des chlorites [19]

I.6.5. Montmorillonite :

Au contraire à des substitutions dans la couche d'alumine, et ses feuillets, faiblement liés, peuvent s'écarter de 14 à 20Å ; sa capacité de fixation et d'échanger est élevée (10 à 15 fois plus fortes que celle de la kaolinite), les ions pouvant se fixer, et s'échanger, sur les surfaces extérieures mais aussi intérieures des feuillets. Ce sont donc des argiles possédant trois feuillets par couche qui sont reconnues comme ayant une structure 2/1. [22] Cependant, contrairement à la montmorillonite, les espaces entre les feuillets sont reliés par une molécule d'eau H_2O .

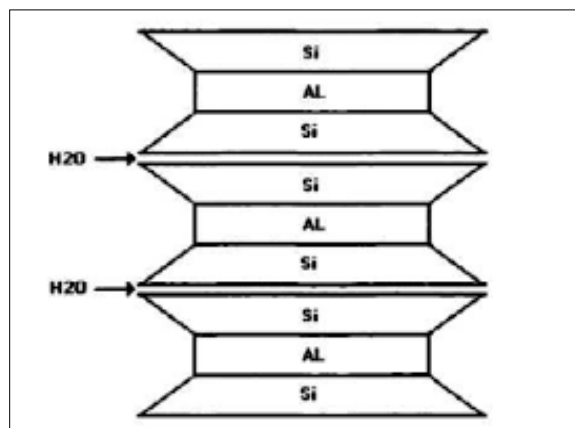


Figure I.8 : Schéma de la structure de la montmorillonite [22].

I.7. Propriétés des argiles :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillets, à leur charge variable [27], à la possibilité d'échanges d'ions, aux propriétés absorbante et adsorbante et à la plasticité des roches.

I.7.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique, exprimée en milliéquivalent, mesure la quantité de cations qu'un échantillon peut retenir sous forme échangeable à la surface des argiles et de la matière organique qui le composent. Elle dépend à la fois d'une charge permanente, c'est-à-dire une charge électrique négative et constante spécifique à la structure de ces particules, et d'une charge variable semblable à celle des oxydes. La CEC mesure, en effet, le nombre de cations échangeables monovalents et divalents, afin de compenser la charge électrique de 100g d'argile calcinée à pH = 7. [28.29]

I.7.2. La surface spécifique :

Par définition, la surface spécifique (S_s), appelée aussi « aire massique », représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g .

$$S_s = A_s/M \quad (m^2/g) \quad (I.1)$$

On peut éventuellement l'exprimer en surface par unité de volume, soit en $m^2/m^3 = m^{-1}$ (Hillel, 1992), mais ceci est assez rare. [30]

La surface importante des argiles par rapport au volume des particules est la conséquence de leur taille fine [31], cette surface spécifique est l'un des paramètres physiques les plus importants dans la caractérisation des minéraux argileux. [32]

La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire. [31]

I.7.3. Propriétés colloïdales :

Les argiles gonflent dans l'eau, deviennent plastiques et se dispersent dans l'eau pour donner une solution colloïdale de particules inférieures au μm , d'où leur utilisation comme stabilisateur de dispersion ou agent de suspension.

I.7.4. Propriétés adsorbantes, absorbantes et dispersion :

- **Pouvoir absorbant** : ce pouvoir absorbant est utilisé pour décolorer et désodoriser.

- **Pouvoir adsorbant** : l'adsorption se définit comme la fixation d'une substance chimique (adsorbat), liquide ou gazeuse, à la surface d'un matériau solide (adsorbant). Les argiles ont un très fort pouvoir d'adsorption ; par exemple, elles adsorbent les métaux lourds, les colorants, les liquides inflammatoires... etc. [33]
- **Dispersion** : les argiles ont une propriété commune, cette propriété est le pouvoir de se disperser au contact de l'eau, c'est-à-dire la capacité de former de suspensions de différentes stabilités. [34]

I.7.5. La porosité et la perméabilité :

La porosité est l'ensemble des volumes de petite taille [35] correspondant au volume relatif des espaces vides présents dans le matériau ; la perméabilité mesure l'aptitude du matériau à se laisser traverser par un fluide [36], elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité de ses différents éléments. [35]

La plupart des matériaux solides sont poreux et leurs propriétés physiques et chimiques dépendent de la structure et de la taille de leurs pores. En effet, la porosité d'un matériau solide influence sa réactivité chimique et son interaction physique avec les gaz et les liquides. C'est pourquoi le contrôle et la détermination de la porosité des minéraux argileux revêtent une grande importance industrielle du fait de nombreuses applications très spécifiques de ce paramètre dans divers domaines industriels. [37]

I.7.6 Argile et environnement :

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans la résolution de divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement :

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- Rôle dans la santé.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organon-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces polluants peuvent être rapidement piégés, mais l'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés et de la concentration de ces derniers et d'autres facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des argiles.

L'argile utilisée dans nos études est la bentonite, on résume la structure et les propriétés de ce silicate sont fournis dans le chapitre qui suit. [38]

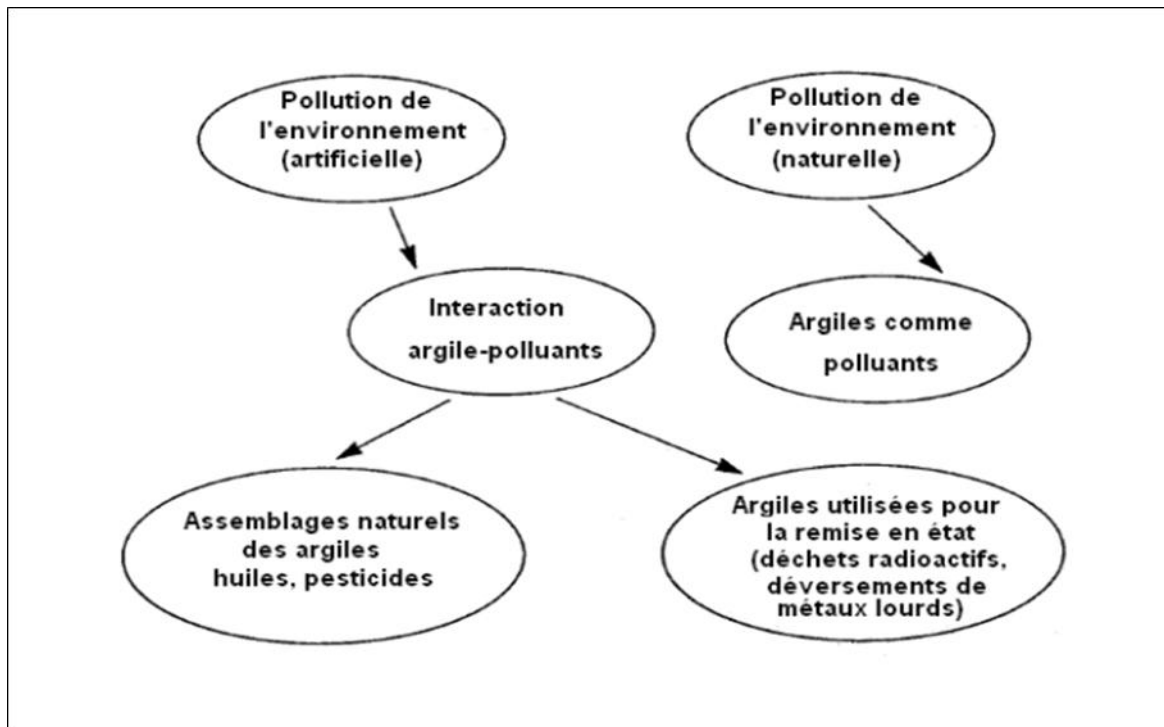


Figure I.9 : Rôle des argiles dans l'environnement

I.8. Bentonite :

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute : $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{ex}, n\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O})_n$ avec : $\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$ et Ce (cations échangeables) = $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}$.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs.). [23]

I.8.1 Origine de la bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation de minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonites les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest Algérien. On révèle en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de Tonnes et de celle du Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de Tonnes. [24]

I.8.2 L'utilisation de la bentonite :

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour plusieurs utilisations et applications.

- La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usées. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui est naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel décaissage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- Les catalyseurs chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. De plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant [25].

I.8.3 Différents types de bentonite :

a. Bentonites naturelles :

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques. [26]

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyés avant leur commercialisation, la figure (1.10), représente la bentonite naturelle.



Figure I.10 : Bentonite naturel

b. Bentonites activées :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [26] (**Figure 1.11**)



Figure I.11 : Bentonite activée

I.9. Calcination des matériaux argileux :

La calcination est une technique de préparation d'échantillon utilisée en chimie analytique. Elle consiste à chauffer l'échantillon sous l'air à haute température (typiquement 500 à 1000°C) pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence.

En effet, un certain nombre de propriétés des matériaux dépendent de la température et de l'historique de l'échantillon comme par exemple de l'humidité. La calcination permet de l'abstraire de ces effets et donc d'avoir des mesures reproductibles, de pouvoir comparer différents échantillons. En revanche, il faut être conscient que l'échantillon analysé est la même échantillon prélevé. [39]

I.10. Perte au feu :

Lors du chauffage d'un minéral, on peut avoir : une perte de masse du fait du départ des espèces volatiles : c'est la perte au feu, La « perte au feu » ou « LOI » (los on ignition en anglais) est donc simplement la différence de masse : La perte au feu est la différence entre la masse avant calcination (m_0) et la masse après calcination (m_1) on l'exprime parfois en pourcentage. [40]

$$\text{Perte au feu (pf) (\%)} = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100 \quad (\text{I.2})$$

Ce paramètre ne s'applique qu'aux échantillons solides (sols, sédiments, boues, déchets). Il est exprimé en pourcentage en masse de la matière sèche. [41]

I.11. Activation thermique des matériaux argileux :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique. L'activation en général dépend des paramètres suivants :

- Le rapport liquide- solide,
- La température d'activation,
- La durée d'activation,
- La nature et la concentration de l'agent activant. [42]

L'activation thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelques centaines de degrés pour un certain temps.

Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau interfoliaire) est presque total à 220°C environ, tandis que

le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées, dans le domaine 220°C à 350°C.

Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, alors que la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [43].

I.12. Méthodes d'analyse :

I.12.1. Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. On distingue trois domaines infrarouges :

- ❖ Le proche infrarouge : 15000 - 4000 cm^{-1}
- ❖ Le moyen infrarouge : 4000 - 400 cm^{-1}
- ❖ L'infrarouge lointain : 400 - 10 cm^{-1}

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types. Ces vibrations impliquent une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence.

L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire.

Les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires.

Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides, cristallisés comme amorphes, aux liquides et aux gaz.

Dispositif utilisé :

L'appareil utilisé est constitué principalement d'une source émettant un faisceau infrarouge, un interféromètre de Michelson (permettant de moduler les longueurs d'onde du faisceau) et d'un détecteur (**Figure.I.12**).

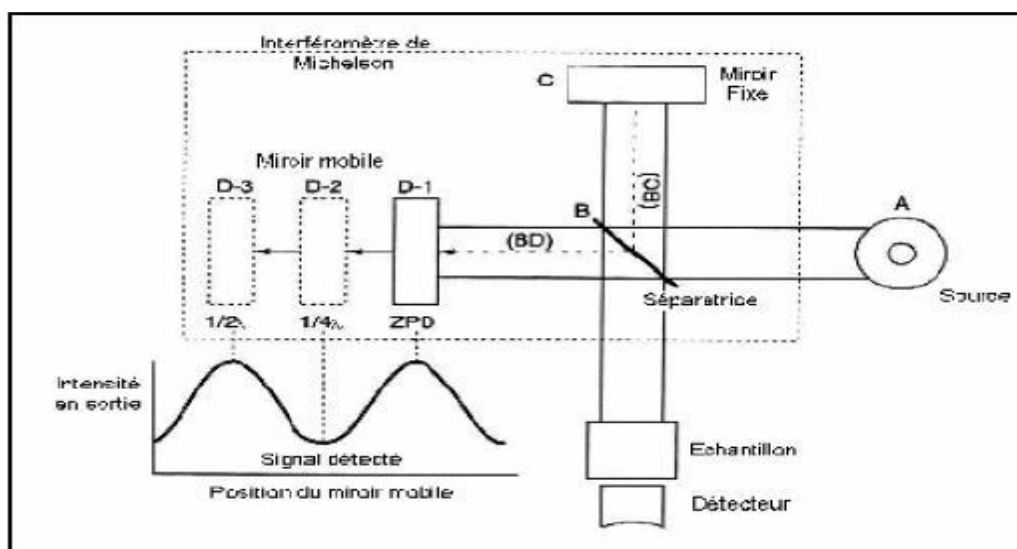


Figure I.12 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchie pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présents sous forme d'un spectre infrarouge. Le domaine infrarouge étudié situé en nombre d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est le domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est liée à l'intensité de l'absorption [44,45].



Chapitre II :
Généralités sur l'adsorption



L'adsorption est le terme utilisé pour décrire la tendance des molécules de fluide à adhérer aux surfaces solides. Cette tendance est une propriété fondamentale de la matière qui découle des forces d'attraction entre les molécules. Champ de force une région de faible énergie potentielle est créée près de la surface solide, résultant en une augmentation de la densité moléculaire.

II.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est l'accumulation (concentration) d'ions, de molécules ou de particules colloïdales de la phase gazeuse sur une surface solide ou liquide soumise à l'influence d'une atmosphère gazeuse, qui en modifie les propriétés physiques et chimiques. [1]

Le terme adsorption a été inventé par Keyser en 1881 pour faire la distinction entre la condensation de gaz sur l'adsorption des gaz, le processus par lesquelles les molécules des gaz pénètrent dans une substance. Le terme désorption a été inventé par Bainen 1909. Il précise les phénomènes d'adsorption et de désorption. [2]

Il existe quatre paramètres remarquables (Figure II.1) : l'adsorbant, les molécules polluantes, l'eau à traiter et la surface spécifique des matériaux.

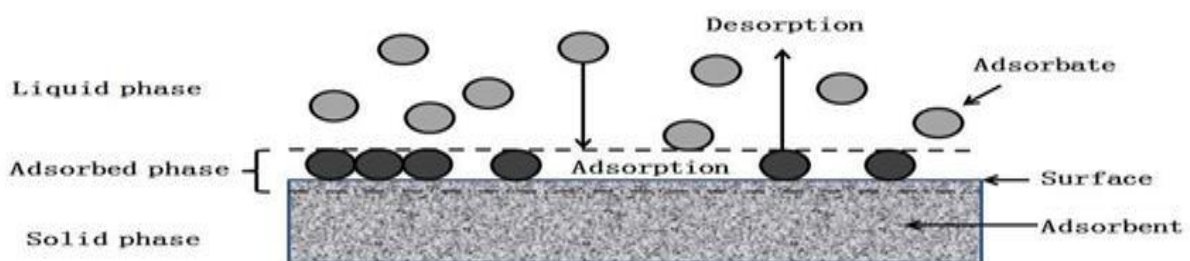


Figure.II.1 : Composants du phénomène d'adsorption.

II.2 Types d'adsorption :

II.2.1 Adsorption physique :

La physisorption ou la physisorption de gaz ou de liquide sur un solide est essentiellement réalisée par une force d'interaction de surface active moléculaire de type van der Waals, qui est l'attraction. L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption extrêmement faible (<10kcal), une température basse et une bonne réversibilité, c'est-à-dire qu'une augmentation de la température ou une diminution de la pression entraîne l'apparition

de phénomènes de désorption. En augmentant la pression, de multiples couches superposées vont se former. [2]

II.2.2. Adsorption chimique :

Contrairement à la physisorption, la chimisorption se limite à la formation de monocouches. Dans le cas de la chimisorption, l'adsorption se produit par des forces d'interaction (surfaces actives moléculaires), similaire aux liaisons covalentes ou à l'électrovalence. En général, l'adsorption à basse température est réversible, mais certaines adsorptions à haute température, comme l'adsorption par dissociation des hydrocarbures saturés sur les métaux, peuvent ne pas récupérer le composé d'origine, et cette adsorption est dite irréversible [2]. Il existe deux types d'adsorption chimique :

a. Adsorption dissociative :

Molécules totalement saturées d'atomes, adsorbées de manière dissociative, c'est-à-dire le cas où la molécule se rompt pour former une liaison avec la surface métallique et l'hydrogène (H_2) s'adsorbe sur le platine réduit. [2]

b. Adsorption d'association :

Les molécules insaturées ont le potentiel d'être adsorbées sur le métal en ouvrant des liaisons et en formant deux nouvelles liaisons covalentes avec la coque de surface métallique sur laquelle l'éthylène est adsorbé. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. [2]

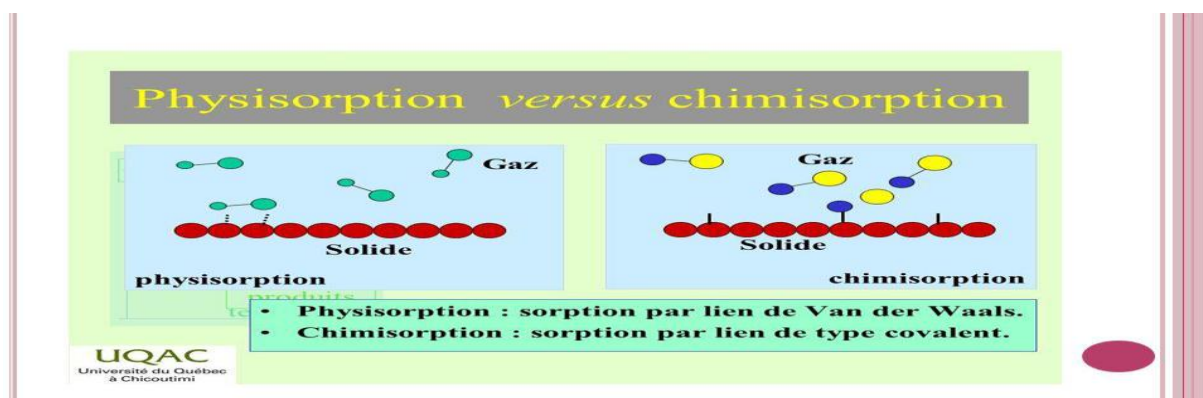


Figure.II.2 : Représente un matériau (adsorbat) avec différentes régions où se trouvent des molécules organiques ou inorganiques susceptibles d'interagir avec le solide.

Tableau.II.1 : Différences principales entre physique et chimique l'adsorption. [3]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6 Kcal/mole	> 10 Kcal/mole
Température du processus	Favorisée par abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de saturation Prise de situation	0 et 40 KJ /mole Phénomène multicouches	≥ 40 kJ/mol Phénomène monocouches
La nature d'adsorption	La quantité d'adsorption élevée dépend davantage de l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

II.3. La différence entre l'absorbance et l'adsorbance :

L'absorption est un phénomène de remplissage d'un corps par un autre, comme une éponge qui se remplit d'eau. L'eau reste prisonnière du fait des forces de capillarité. L'adsorption est un processus physique ou chimique qui fixe des molécules à la surface d'un solide, comme les filtres à charbon actif qui servent à piéger les vapeurs de friture, les figures II.2 et II.3 représentent la différence entre l'adsorption et l'absorption. [4]

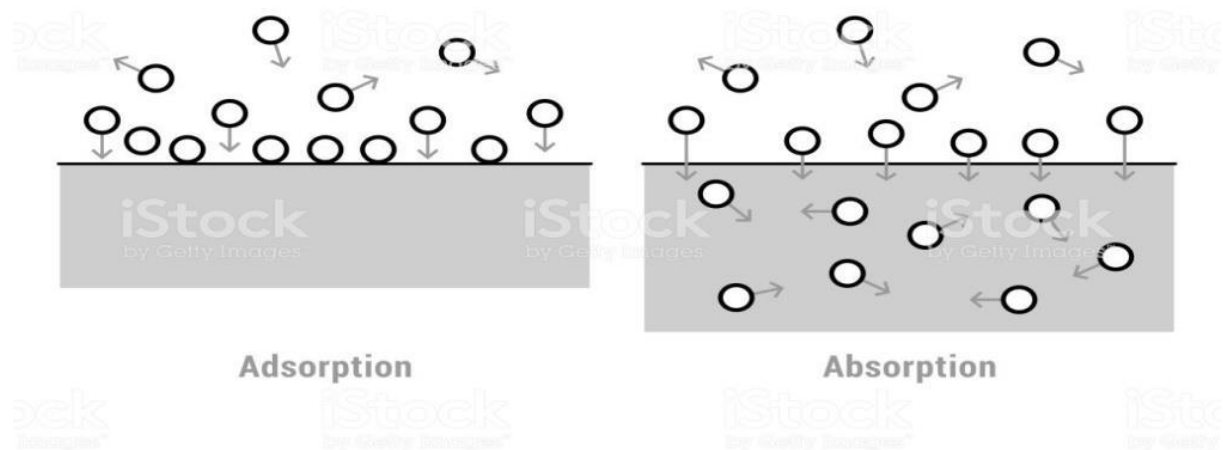


Figure.II.3 : Différence entre l'adsorption et l'absorption.

II.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support dont les principaux sont :

II.4.1. Température :

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'absorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du Processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5- 20°C. [5]

II.4.2. 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 de substances acides ou moléculaires. [6]

a. Point de charge zéro :

Le point de charge nulle pH_{PZC} est le pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La méthode adoptée pour déterminer le pH_{PZC} des échantillons d'argiles, est décrite par, Barka [7]

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1 N) ou de soude (1 N), à 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M), contenue dans une cellule thermostatée

maintenue à 25°C. A la stabilisation du pH de la solution de NaCl, on additionne 0,2 g d'adsorbant (argile). Le mélange est laissé sous agitation pendant 6 heures, on note alors le pH final. Le tracé graphique du pH final en fonction du pH initial, permet d'obtenir le pH_{pzc}, au point de concours de la courbe avec la bissectrice

II.4.3. Surface spécifique :

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface d'adsorbant accessible à l'adsorbat, qui est généralement différente de la surface spécifique totale du matériau. Par conséquent, l'absorption n'est généralement pas proportionnelle à la surface spécifique d'un solide. Elle dépend donc de la surface accessible du matériau, qui est parfois difficile à estimer. [8.9]

II.4.4. Porosité :

De manière générale, les matériaux les plus couramment utilisés lors de l'adsorption présentent une porosité élevée. L'importance de ce paramètre réside dans la sélectivité géométrique des molécules à adsorber. La diffusion maximale dans les pores semble être affectée par le diamètre des pores. [9] Pour caractériser la porosité d'un matériau adsorbé, il est nécessaire de déterminer sa porosité totale ainsi que la fraction causée par les macropores (supérieurs à 30 nm), les méso pores (entre 30 et 1,5 nm) et les micropores (rayon inférieur à 1,5 nm). Le volume poreux v_p en cm^3/g a été déterminé par prosimètre au mercure. [9.10.11]

II.5. Isothermes d'adsorption :

La plupart de ces isothermes ont été proposées en phase gazeuse, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918). Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs, puis classés suivant leur forme par exemple. [12]

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (II.4) illustre la forme de chaque type d'isothermes. [13]

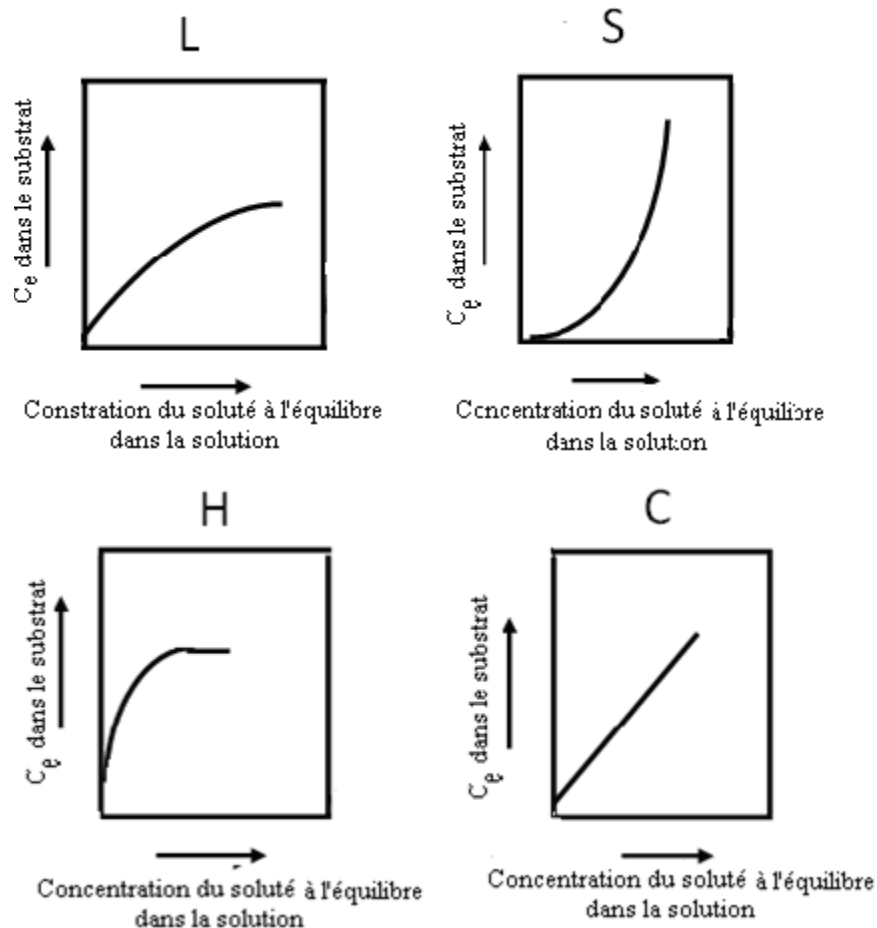


Figure.II.4 : Classification des isothermes d'adsorption.

a. Classe L :

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle se produit souvent lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractivité latérale. Elle peut également apparaître lorsque les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.

b. Classe S :

Les isothermes de classe S présentent, à faible concentration en solution, 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.

c. Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasi 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 constaté lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté. [13]

d. Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre 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 pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recouru dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir. [13]

II.5.2. Modèles d'adsorption :

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse adsorbat à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption. Parmi les différents modèles ; on cite les plus couramment rencontrés :

a. Modèle de Langmuir :

Les hypothèses du modèle de Langmuir [14] sont que l'adsorption doit être en monocouche et chaque molécule prend son site à l'équilibre et ou la vitesse d'une molécule pour s'adsorber est égale à la vitesse pour se désorber. Il est supposé que tous les sites soient équivalents et qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = (K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (\text{II-1})$$

Q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption monocouche (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir (dm^3/g)

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L)

Il existe cinq modèles :

$$1/Q_e = 1/Q_m + (1/K_L \cdot Q_m \cdot C_e) \quad (\text{Langmuir 1}) \quad (\text{II-2})$$

$$C_e/Q_e = (1/K_L \cdot Q_m) + (C_e/Q_m) \quad (\text{Langmuir 2}) \quad (\text{II-3})$$

$$Q_e = (- Q_e / K_L \cdot C_e) + Q_m \quad (\text{Langmuir 3}) \quad (\text{II-4})$$

$$Q_e/C_e = - K_L Q_e + K_L Q_m \quad (\text{Langmuir 4}) \quad (\text{II-5})$$

$$1/C_e = [(K_L \cdot Q_m)/Q_e] - K_L \quad (\text{Langmuir 5}) \quad (\text{II-6})$$

b. Modèle de Freundlich :

Ce modèle nécessite deux hypothèses [15]: les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann et les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique. Simulée par le modèle empirique suivant :

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{II-7})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

K_F : Constante de Freundlich (dm³/g)

n : Exposant de Freundlich

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln Q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{II-8})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

c. Modèle de Temkin :

L'équation de Temkin [16] a été formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transporté à la phase liquides par Zakouri (1990). Ce modèle suppose que la chaleur décroisse linéairement avec le taux de recouvrement, ce qui peut être expliqué par des interactions entre les molécules adsorbées sur une surface non uniforme. Cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface. L'isotherme de Temkin exprimé par:

$$Q_e = (RT/b_T) \ln (K_{Tem} C_e) \quad (\text{II-9})$$

Où :

$$Q_e = (RT/b_T) \ln K_{Tem} + (RT/b_T) \ln C_e \quad (\text{II-10})$$

$RT/b_T = B_T$: est une constante liée à la chaleur d'adsorption

K_{Tem} (g/l) : correspond à l'énergie de liaison maximale

d. Modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich [16] est basé sur un développement cinétique qui suppose que les sites d'adsorption augmentent avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches. Il est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e/Q_m = K_E C_e \exp(Q_e/Q_m) \quad (\text{II-11})$$

Où :

$$\ln(Q_e/C_e) = \ln(K_E \cdot Q_m) - (Q_e/Q_m) \quad (\text{II-12})$$

Avec :

K_E : Constante d'Elovich (l/mg)

Q_m : La capacité maximale d'Elovich (mg/g)

II.6.Cinétique d'adsorption :

La compréhension de la cinétique de l'adsorption est importante pour optimiser l'utilisation des adsorbants et améliorer leur efficacité. Le processus d'adsorption se déroule en plusieurs étapes qui déterminent la vitesse globale du processus.

Il y a d'abord le transfert de masse externe, où l'adsorbat se déplace à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant. Ensuite, il y a le transfert de masse interne, où l'adsorbat pénètre dans les pores de l'adsorbant. Selon que l'adsorbant est poreuse ou non, la vitesse d'adsorption est contrôlée par le transfert de masse externe ou interne. Plusieurs modèles ont été développés pour étudier le mécanisme de l'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide. [17]

Les modèles cinétiques les plus utilisés sont :

II.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre (Lagergren) :

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre. Dans ce modèle, il a supposé que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La forme non linéaire de la loi pseudo-premier-ordre s'écrit comme suit :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II-13})$$

Où :

Q_t : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

Q_e : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

K_1 : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo- premier-ordre ;

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{II-14})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer Q_e et K_1 [18].

II.6.2 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 solutés sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant 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 [18] :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II-15})$$

L'intégration conduit à l'équation suivante :

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + (1/Q_e) * t \quad (\text{II-16})$$

K_2 : Constante de vitesse de second ordre (mg. g⁻¹. min⁻¹).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $t/Q_t = f(t)$ [19].

II.6.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire :

Le processus d'adsorption peut être simplifié en trois étapes : la diffusion de surface, la diffusion intra particulaire et l'adsorption aux sites de l'adsorbant. La dernière étape est rapide et n'affecte pas la vitesse d'adsorption. Ainsi, l'adsorption est contrôlée par la diffusion de surface ou intra particulaire. Le modèle de diffusion intra particulaire de Weber-Morris est utilisé pour déterminer si la diffusion intra particulaire limite la vitesse d'adsorption. L'équation de diffusion intra particulaire peut être écrite comme suit: [20]

$$Q_t = K_{int} \sqrt{t} + C' \quad (\text{I-17})$$

K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2})

C' : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

II.7 Etude thermodynamique :

Dans la thermodynamique, l'état d'un système est décrit par des équations fondamentales pour les potentiels thermodynamiques. L'énergie libre de Gibbs (G), est l'un de ces potentiels thermodynamiques.

Des conclusions sur la chaleur de l'adsorption peuvent être tirées en tenant compte de la variation de l'énergie libre de l'adsorption et sa relation avec les variations d'enthalpie et d'entropie de l'adsorption. La condition préalable à une réaction spontanée est que la variation d'énergie libre de réaction soit négative. Compte tenu de la relation entre l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption, la condition nécessaire pour qu'un processus d'adsorption soit spontané se traduit par la relation 1.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} < 0 \quad \dots\dots(II.17)$$

Le changement de l'entropie d'adsorption décrit l'évolution du degré de désordre dans le système considéré. Typiquement, l'immobilisation de l'adsorbat conduit à une diminution du trouble dans le système adsorbat/adsorbant, ce qui signifie que la variation de l'entropie est négative ($\Delta S_{ads} < 0$).

Étant donné que ΔS_{ads} est négative, on en déduit de l'équation 1 que l'adsorption doit être un processus exothermique ($\Delta H_{ads} < 0$).

Selon la valeur de l'enthalpie d'adsorption, l'adsorption peut être classée comme adsorption physique (physisorption) ou adsorption chimique (chimisorption). L'adsorption physique est causée par les forces de Van Der Waals (interactions dipôle-dipôle, forces de dispersion, forces d'induction), qui sont des interactions relativement faibles. L'enthalpie d'adsorption dans le cas de la physisorption est principalement inférieure à 40 kJ.mole⁻¹. La chimisorption est basée sur des réactions chimiques entre l'adsorbat et les sites de surface. L'enthalpie d'adsorption est, dans ce cas, supérieure à 40 kJ.mole⁻¹.

Pour que le processus soit spontané, il faut que ΔG° soit négative, et comme ΔS° est négative, selon l'équation 1, l'enthalpie doit être négative. Ceci implique que l'adsorption est un processus exothermique favorisé par les basses températures. Cet argument reste valable dans le cas de la physisorption.

Cependant, des processus endothermiques ont été observés dans le cas de la chimisorption où l'augmentation de l'entropie de l'adsorbant dépasse la diminution de l'entropie du soluté.

[21]



Chapitre III :
Bisphénol A



III.1 Introduction:

Le bisphénol A est utilisé dans la production du plastique polycarbonate. Une exposition au BPA est présente dans les populations humaines en raison de son utilisation répandue dans les produits de consommation. Le BPA est un perturbateur endocrinien pouvant affecter la santé humaine. Des études approfondies ont indiqué son effet nocif et l'ont impliqué dans une grande variété de résultats de santé défavorables chez les humains [1-2]. En raison de sa menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine, la détection du BPA de manière rapide, est d'une grande importance nécessaire pour le contrôle de la sécurité et la surveillance environnementale.

III.2 Bisphénol A :

Le Bisphénol A ou 4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane [3], noté BPA, est un composé organique présentant deux groupements fonctionnels phénol, ce qui le classe dans la famille des aromatiques.

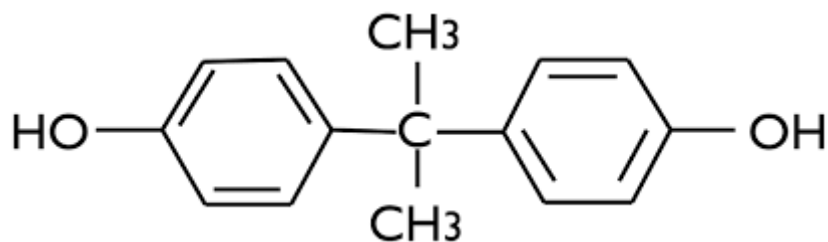


Figure III.1 : Bisphénol A ou BPA en formule semi-développée

III.2.1 Historique :

Le BPA a été synthétisé par A. P. Dianin en 1891 et ses propriétés oestrogéniques ont été utilisées dans la recherche d'oestrogènes de synthèse dans les années 1930 puis a été abandonné lorsque le diéthylstilbestrol (DES) s'est avéré plus efficace [4]. Depuis 1940, le BPA a été largement utilisé dans la production d'une variété de produits de consommation [5]. Dans les années 1960, plusieurs études ont été basées sur l'hypersensibilité et le métabolisme du BPA dans les différents systèmes [6-7]. Chose importante, en 1993, Krishnan et ses collègues ont accidentellement découvert que le BPA était lessivé des flacons de polycarbonate autoclavés et a montré, pour la première fois, son effet positif sur le taux de prolifération de la lignée cellulaire humaine MCF-7 [8]. La population se trouve exposée au BPA car il peut migrer à faible dose des matériaux en plastiques, notamment en présence de détergents puissants ou encore de

liquides à haute température. Cette fuite est favorisée par la chaleur et les conditions acides ou basiques qui accélèrent l'hydrolyse des liaisons ester reliant le BPA. Depuis lors, une recherche exhaustive a été menée sur les effets de ce produit chimique perturbateur endocrinien (EDC) sur les animaux et les humains [4-9].

III.2.3 Les danger de Bisphénol A (toxicité) :

En 2001, le rapport de l'examen, par les pairs, à faible dose du programme national de toxicologie des États-Unis, reconnaissait qu'il existait des preuves crédibles mais non concluantes que de faibles doses de BPA pouvaient avoir des effets sur des paramètres spécifiques [10]. Depuis 2006, de nombreuses évaluations scientifiques ont été réalisées sur le BPA par l'autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA), concluant à plusieurs reprises qu'il n'y a pas de préoccupation pour la santé humaine [11]. Le métabolisme et la toxicocinétique du BPA ont été étudiés chez les rongeurs [12-13], les primates non humains [12-14] et les humains [15-16]. L'évaluation du profil cinétique d'excrétion de BPA chez un nombre limité de volontaires humains soumis à une dose orale unique de BPA deutéré a révélé un pic rapide et une demi-vie terminale inférieure à 6 h [15-16]. Ces données ont été déduites comme indiquant une clairance rapide et complète du BPA chez l'homme. Cependant, des données de biosurveillance à grande échelle ont révélé que les taux de BPA ne diminuent pas rapidement avec le temps de jeûne, suggérant une plus longue clairance du BPA [17], ce qui est corroboré par le fait que, dans l'étude de Volkel de 2002, a été détecté au-delà de 20 h d'exposition [15]. Compte tenu des résultats des études mondiales, la législation européenne a supprimé en 2011 l'utilisation du BPA dans la fabrication des biberons [18] et en 2012 l'autorité européenne de la sécurité des aliments (EFSA), a décidé de procéder à une nouvelle évaluation des risques du BPA [11], réduction de la dose journalière tolérable (DJT) établie (de 0,05 mg / kg à 4 g / kg de poids corporel / jour).

III.2.3 Domaines d'utilisations :

Le BPA est utilisé comme "additif" dans la fabrication des matières plastiques de polycarbonate rendant le matériau plus dur et plus transparent. Il est utilisé dans l'industrie pour la production des polycarbonates et de résines époxydes [19-20-21] spécialement utilisés dans les emballages alimentaires en plastique ou en papiers [22] et aussi les revêtements des récipients (bouteilles en plastiques, biberons, boîtes de conserves en métal et l'électroménager).

Le BPA rentre dans la composition de nombreux produits utilisés dans la vie de tous les jours, sous différentes formes (Figures III.2 et III.3), telles que les polycarbonates et les résines époxy- phénoliques. Les polycarbonates représentent 66% de l'utilisation totale du BPA. Grâce à ses propriétés polyvalentes telles que sa durabilité, sa transparence, sa légèreté, sa résistance à la chaleur, aux produits chimiques et au choc, le polycarbonate est un matériau de choix pour une large gamme de produits aussi divers que les CD, DVD, les appareils électriques et électroniques, les équipements automobiles (réflecteurs pour phares avant et arrière, protège-phares, pare-chocs, grilles de radiateur et d'aération, vitrage de sécurité, éclairage intérieur, pare-brise de moto et casques protecteurs), les lunettes et lentilles optiques, les emballages alimentaires (bouteilles plastiques, biberons, bombonnes d'eau réutilisables, boîtes en plastique pour la conservation des aliments) et les instruments médicaux (hémodialyseurs, hémo-filtres, oxygénéateur de sang, appareils respiratoires).

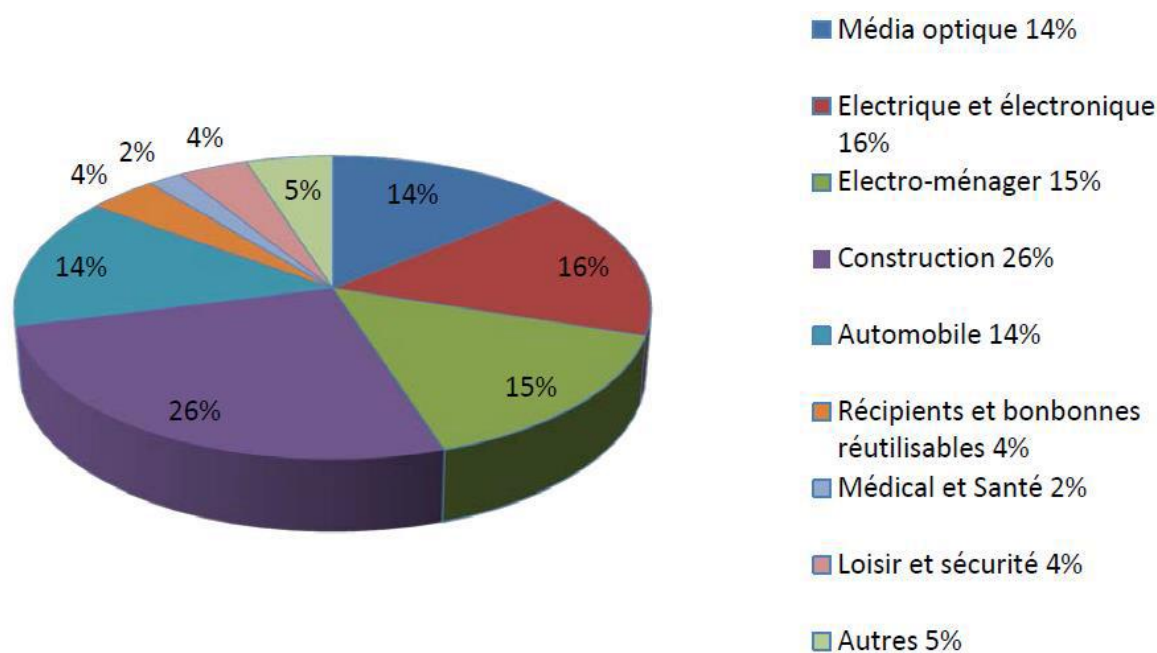


Figure III.2 : Domaines d'utilisation des polycarbonates

Les résines époxydes représentent 30% de l'utilisation totale du BPA. Elles sont utilisées principalement en tant que revêtement pour des applications industrielles et de consommation, telles que la nourriture et les boissons en canettes et les revêtements de protection pour des utilisations électroniques et marines. Elles confèrent aux produits une protection contre la corrosion, une stabilité dimensionnelle élevée, une forte résistance mécanique, une résistance à la température et aux produits chimiques.

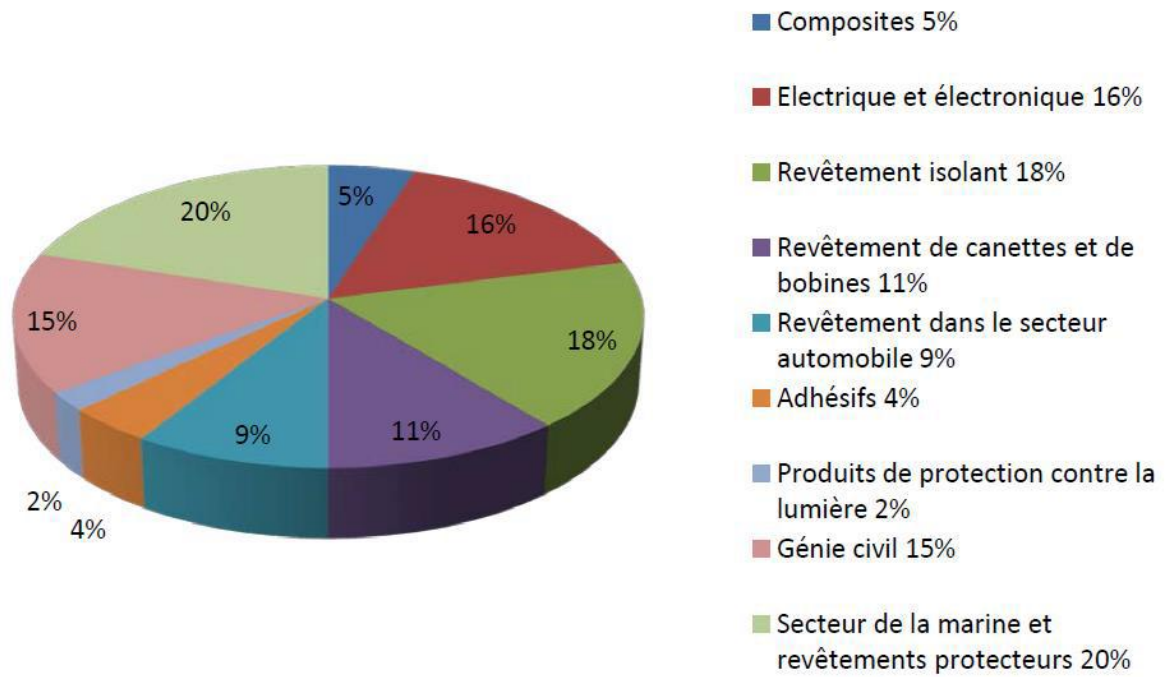


Figure III. 3 : Domaines d'application des résines époxydes



Chapitre IV :
Partie Expérimentale



PARTIE A : ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION D'UN MATERIAU ARGILEUX (BENTONITE)

IV.1.Introduction

Ce travail s'est réalisé sur deux parties :

La première partie a été consacrée à étudier l'effet de la température et du temps de calcination d'un matériau à base d'aluminosilicate à l'état naturel (argile brute) avec un suivi de la détermination de la perte au feu. La deuxième partie, consistait à l'élimination du bisphénol A par adsorption sur différents adsorbants (bentonite brute sodique et bentonite calcinée à 630°C en milieu aqueux).

Le présent chapitre exposera les réactifs, les appareillages, les outils analytiques, les conditions opératoires adoptées ainsi que les résultats obtenus.

IV.2.Matériels et méthodes :

Les appareillages (**Figure IV.1**) utilisés au cours de cette étude sont un spectrophotomètre pour le dosage des teneurs résiduelles en BPA, un pH mètre pour la mesure du pH, une balance analytique pour peser les masses des adsorbants ainsi qu'un dispositif de filtration sous vide pour filtrer les échantillons prélevés après traitement. Concernant la verrerie et les outils analytiques employés regroupent des fioles, des béchers, entonnoirs, pipettes, pissette, mortier, pilon, papiers filtres et agitateurs magnétiques ...



Balance



Four



UV-Visible



pH-mètre



Plaque agitatrice

Figure IV.1 : Les appareillages

IV.3. caractéristique de la bentonite

La bentonite choisie pour cette étude est une montmorillonite des gisements de hammam Boughrara, situé à 25 km au Nord-Est de Maghnia, à l'ouest Algérien. Le gisement est exploité actuellement par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux et des Substances Utiles (ENOF, SPA). Sa formule structurale moyenne est la suivante :



A l'état brut, cette bentonite se présente sous forme de poudre blanche. Du point de vue minéralogique, on se basant sur l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle, on peut déterminé la présence de la montmorillonite en grande proportion (85%). La composition inclut également le quartz (10 %), la cristobalite (4.0 %) et le beidellite (moins de 1 %). Pour diminuer le nombre de paramètres d'études, il faut s'assurer de la présence d'un seul type de cation dans l'espace interfoliaire de l'argile. Pour cette raison et afin de purifier les échantillons, un dopage est réalisé avec le carbonate de sodium pour avoir des argiles sodiques.

L'« Atelier analyse structurale et texturale via la filiale SPA CRAPC Expertise » [1] s'est chargé de la réalisation des analyses suivantes:

1. Microscopie Electronique à Balayage couplée à EDX (MEB/EDX).
2. Fluorescence des Rayons X (FRX).
3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
4. Analyse Thermogravimétrique.
5. Analyse de la surface spécifique par BET.
6. Diffraction des rayons X.

Les clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) révèlent une structure lamellaire cristalline (en feuillets) (Figure IV.2). Ce minéral est constitué essentiellement de silicium, d'aluminium et d'oxygène. Il est donc de la famille des aluminosilicates. A cela, s'ajoutent, en faibles pourcentages, quelques métaux, des alcalins et des alcalino-terreux. Une analyse plus poussée, de la composition, a été réalisée par Fluorescence des Rayons X (FRX). D'autres minéraux et métaux nobles existent en très faibles pourcentages (Tableau IV.1).

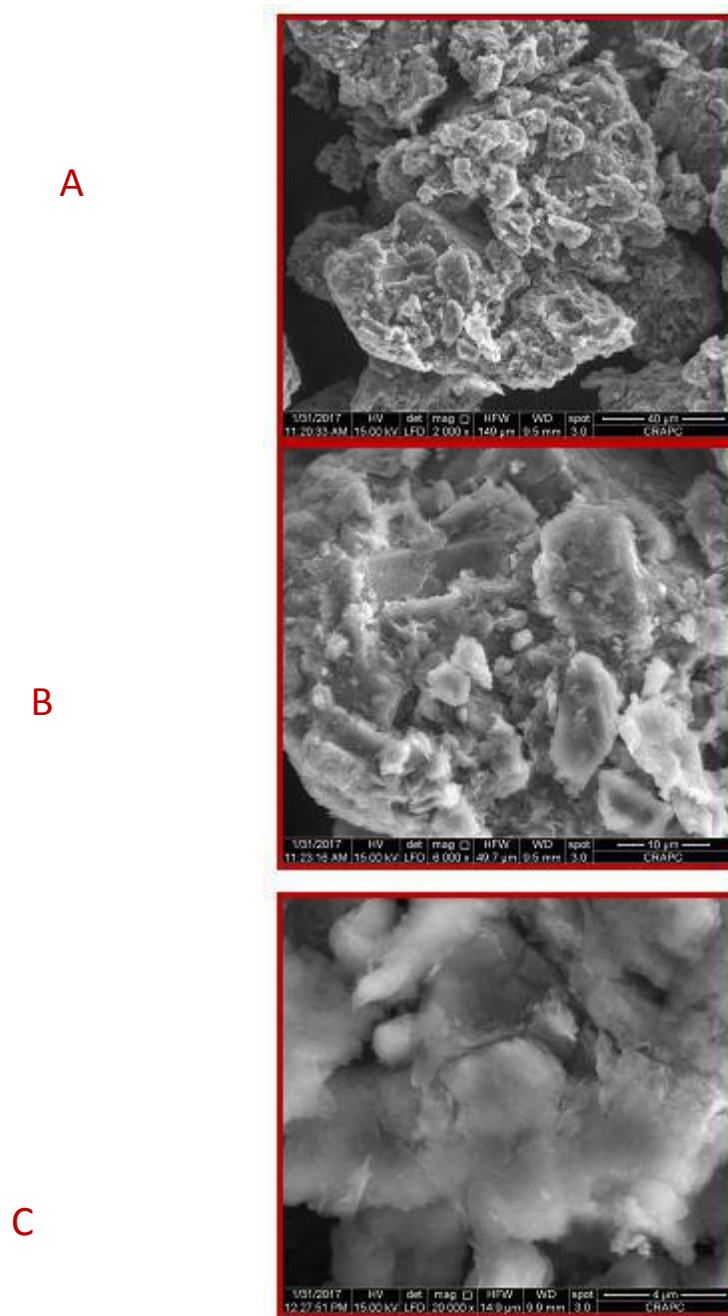


Figure IV.2 : Images MEB de la bentonite de Maghnia selon plusieurs grossissement (Hammam boughrara) [1]

Tableau IV.1: Composition chimique de la bentonite (FRX)

Electrode	Composé	Résultats %	Oxyde	Résultats %
1	B	1.16	B ₂ O ₃	3.7413
2	C	1.17	CO ₂	4.3031
3	F	0.428	-	-
4	Na	1.3	Na ₂ O	1.7563
5	Mg	2.41	MgO	3.9935
6	Al	9.42	Al ₂ O ₃	17.7993
7	Si	28	SiO ₂	59.9256
8	P	0.02	P ₂ O ₅	0.0457
9	S	0.157	SO ₃	0.3912
10	Cl	0.872	-	-
11	K	1.7	K ₂ O	2.0436
12	Ca	1.02	CaO	1.4274
13	Ti	0.13	TiO ₂	0.2164
14	Cr	0.0204	Cr ₂ O ₇	0.0298
15	Mn	0.0394	MnO	0.0509
16	Fe	2.01	Fe ₂ O ₃	2.8682
17	Ni	0.0039	NiO	0.005
18	Cu	0.0015	CuO	0.0018
19	Zn	0.0067	ZnO	0.0083
20	Ga	0.0032	Ga ₂ O ₃	0.0043
21	Br	0.001	-	-
22	Rb	0.0291	Rb ₂ O	0.0318
23	Sr	0.0167	SrO	0.0197
24	Y	0.0032	Y ₂ O ₃	0.0041
25	Zr	0.009	ZrO ₂	0.0121
26	Nb	0.0051	Nb ₂ O ₅	0.0074
27	Pb	0.0109	PbO	0.0117

Les spectres enregistrés de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) confirment les conclusions concernant à la structure, à travers les bandes caractéristiques présentées sur la figure IV.3. Par ailleurs, cette analyse a permis de distinguer le caractère hygroscopique de ce minéral. Il est donc, conseillé, voir nécessaire de le mettre dans une étuve, à température bien définie avant son emploi.

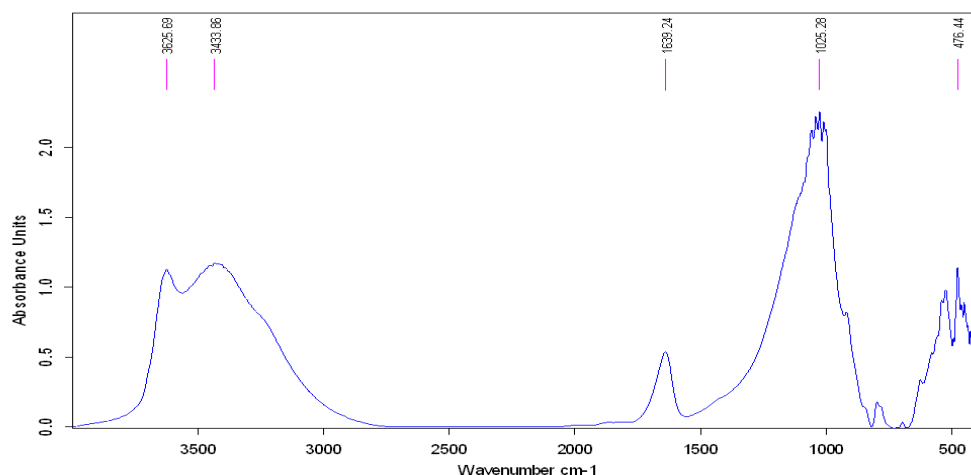


Figure IV.3 : Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de la bentonite de Maghnia [1].

Sur le plan propriété thermique, l'échantillon présente une bonne résistance thermique au-dessous de 400°C. Des réarrangements moléculaires (déshydroxylation, perte des molécules d'eau) se produisent, jusqu'à sa dégradation totale vers 650°C-700°C (Figure IV.4). Ce matériau présente une séparation entre les lamelles qui le compose qui est de l'ordre de 12 nm (analyse DRX). Ce matériau présente aussi une aptitude à s'engager dans des réactions de substitution de cations. Il est fort recommandé à être employé dans des réactions d'adsorption et d'absorption (Résultats BET).

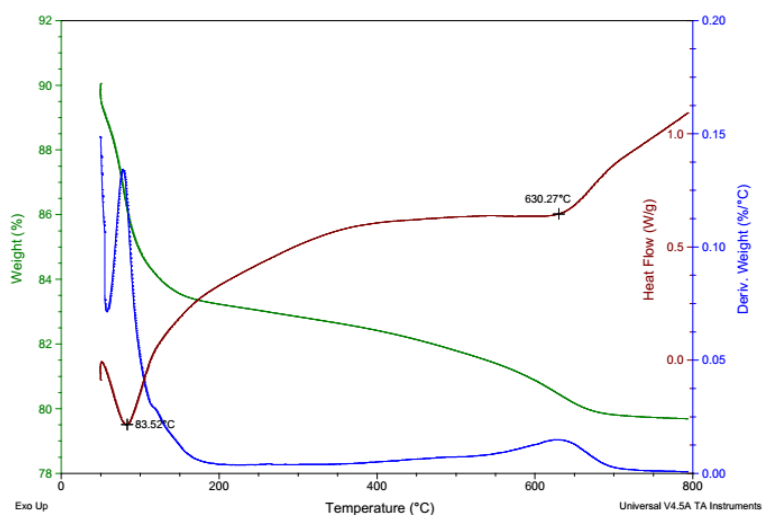


Figure IV.4 : Analyse Thermogravimétrique de la bentonite de Maghnia [1]

IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

a. Préparation des échantillons :

Des pastilles de KCl ont été préparées en mélangeant 2,5 mg de bentonite avec 1 g de KCl. 300 mg de ce mélange ont été comprimés. Les spectres infrarouges ont été recueillis en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR de type : IRAFFINITY-1 (SHIMADZU) piloté par le logiciel I.RESOLUTION. Le champ de nombre d'ondes étudié s'étend de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

A partir du spectre IR de l'argile bentonite représentée sur la figure IV.5, une bande de transmittance observée près de 3607 cm^{-1} est affectée à la vibration d'étirement des molécules d'eau faiblement hydrogénées O–H liées au Si–O de la surface, tandis que les fréquences de déformation se trouvent près de 922 cm^{-1} . Une large bande observée à 3432 cm^{-1} est attribuée à l'étirement H–O–H fréquence de vibration de l'eau hydratée, tandis que la fréquence de vibration de déformation est située à 1640 cm^{-1} .

La large bande trouvée à 1032 cm^{-1} est due à la fréquence d'étirement de la silice. Les pics observés à 523, 468.15 et 671 cm^{-1} sont dus à la déformation des Si–O–Al, Si–O–Mg et Si–O–Si respectivement [2-3].

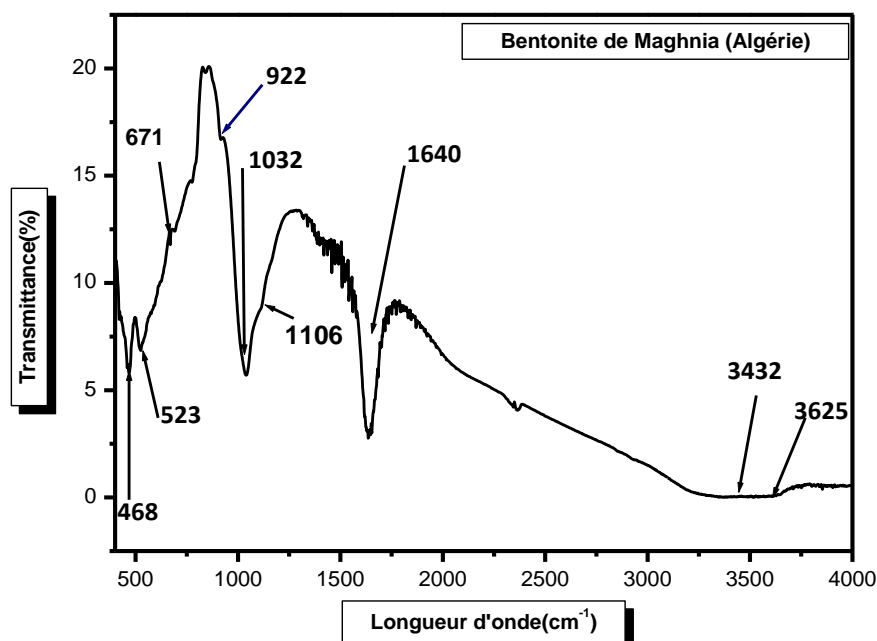


Figure IV.5 : Spectres IRTF de la bentonite de Maghnia.

b. Mesure du pH :

La mesure du pH de la suspension argileuse est très importante pour la détermination de la nature de la surface de l'échantillon.

Pour cela, 1 g de bentonite brute sodique a été calciné à différentes températures : 200,250,300, 400,500, 600, 700, 800 et 1000 °C. (Les solides obtenus sont nommés A200, A250, A 300, A400, A500, A600, A700, A800 et A1000). 1g de chaque argile brute et calciné a été mis en solution aqueuse par addition de 100 ml d'eau distillée. La solution est agitée pendant 8 heures puis filtrée.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné. La valeur du pH est notée après stabilisation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.2: Valeurs de pH d'adsorbants

Absorbants	PH
Argile brute (A brute)	8.21
Argile calcinée à 200°C (A200)	8.70
Argile calcinée à 250°C (A250)	8.87
Argile calcinée à 300°C (A300)	8.99
Argile calcinée à 400°C (A400)	8.91
Argile calcinée à 700°C (A700)	9.28

Les résultats obtenus montrent que la surface de la bentonite brute ou calcinée est de nature basique.

c. Effet de la température de la calcination de la bentonite :

Dans cette partie, on a étudié l'évolution de la perte au feu en fonction de la température, de l'argile à différente température : 200, 250, 300,400, 500, 550,600,630 ,670, 700, 800 et 1000 °C. Le protocole expérimental suivant a été utilisé :

- Pesez une certaine masse initiale m_i , de l'argile brute.
- Mettez cette masse dans le four en utilisant un creuset à température 200°C pendant 2heures avec un pas de 10°C par min
- Pesez la masse finale m_f après refroidissement.

- Calculez la perte au feu (PF) de la bentonite calcinée.
- Répétez l'ensemble des étapes précédentes aux températures : 200,250,300, 400, 500,550, 600, 630,670, 700, 800 et 1000 °C. les résultats sont regroupés dans le tableau IV.3.

$$\text{PF (\%)} = 100 \times (m_i - m_f) / m_i \quad (\text{I .1})$$

PF : Perte au feu

m_i : la masse initiale de la bentonite

m_f : la masse finale de la bentonite

Les résultats obtenus (**Figure IV.6**) montrent que la perte au feu augmente avec l'augmentation de la température de calcination : Les pertes de masses enregistrées s'effectuent en plusieurs étapes : La première calcination du matériau se fait entre la température 250 °C et 400°C qui correspond au départ de l'eau d'adsorption (eau interfoliaire).

La variation de la perte au feu entre 500 et 600°C est minime. Au-delà de 600°C, des réarrangements moléculaires (déshydroxylation, perte des molécules d'eau) se produisent, jusqu'à sa changement vers 650°C. Cette perte de masse produite par l'augmentation de la température est attribuée à la fois à la désorption de l'eau de structure et à la décomposition des carbonates due à l'évaporation de l'eau de constitution et des hydroxyles (OH⁻) des octaèdres contenue dans l'argile. Cette déshydratation libère des sites acides et accroît la surface spécifique de l'argile.

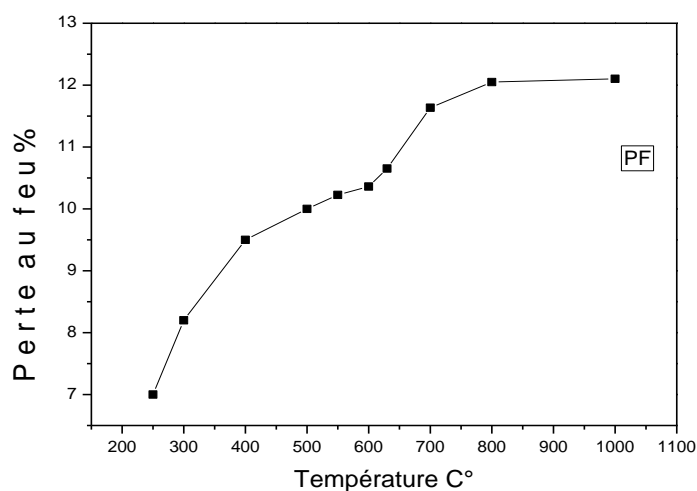


Figure IV.6 : L'évolution de la perte au feu en fonction de la température de la calcination de la bentonite.

Tableau IV.3: L'évolution de la perte au feu en fonction de la température de la calcination de la bentonite brute.

T(c)	250	300	400	500	550	600	630	700	800	1000
m_i	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
m_f	4.65	4.59	4.52	4.5	4.489	4.482	4.46	4.418	4.397	4.395
PF(%)	7	8.2	9.5	10	10.22	10.36	10.65	11.63	12.05	12.10

d. Effet du temps sur la calcination de la bentonite à T = 630 °C :

Dans cette étape, on a étudié l'évolution de la perte au feu en fonction du temps de la calcination de l'échantillon A630 (argile traitée thermiquement à 630 °C), ou le matériau est devenu stable.

Le protocole expérimental suivant a été utilisé :

- Pesez une certaine masse initiale **m_i** de l'argile brute,
 - Mettez cette masse dans le four en utilisant un creuset à la température T = 630°C ; pendant 1 heure, avec un pas de 10°C par minutes,
 - Pesez la masse finale **m_f** après le refroidissement du matériau,
 - Calculez la perte au feu (PF) de cet échantillon,
 - Répétez l'ensemble des étapes précédentes en changeant le temps : 2h, 3h, 4h et 5h
- Les résultats obtenus sont regroupés dans le (tableau IV.4)

Tableau IV.4. L'évolution de la perte au feu on fonction du temps de l'argile calciné à 630°C

Temps(h)	1	2	3	4	5
m_i (g)	5	5	5	5	5
m_f (g)	4.49	4.44	4.43	4.42	4.42

PF (%)	10.2	11.2	11.4	11.6	11.6
--------	------	------	------	------	------

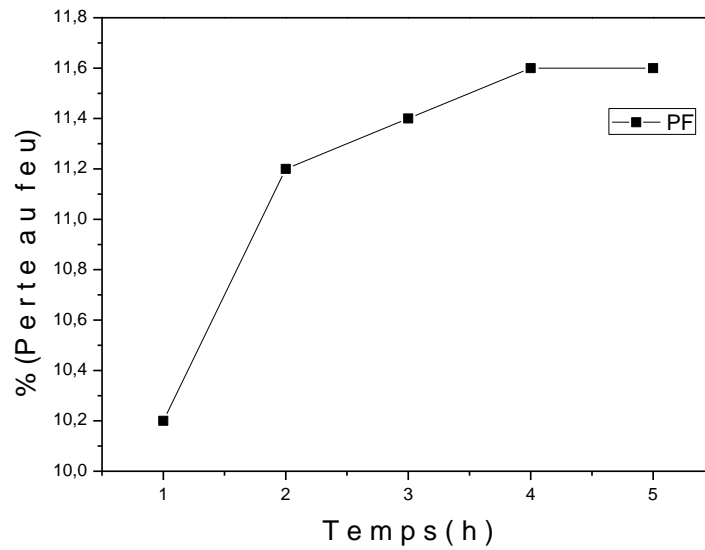


Figure IV.7 : L'évolution de la perte au feu de l'argile calcinée à 630°C on fonction du temps

D'après la figure IV.7, la variation des pertes au feu augmente avec le temps jusqu'à 3 heures puis devient stable.

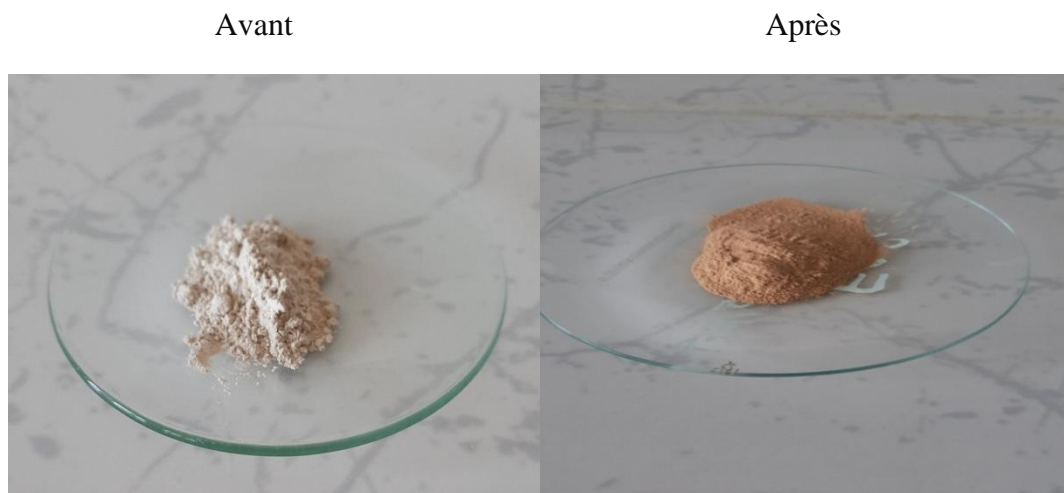


Figure IV.8 : changement de la couleur de l'argile avant et après la calcination à T=630°C

IV.4.Conclusion :

En conclusion de cette partie, on a présenté le travail expérimental concernant l'étude physico-chimique utilisée pour caractériser la bentonite à savoir la spectroscopie infrarouge, la concentration de la bentonite et la mesure du pH.

L'évolution de la perte en masse en fonction de la température a été étudiée, les résultats montrent que la bentonite utilisée est une bentonite riche en montmorillonite, la surface du matériau que ce soit brute ou calcinée, est de nature basique.

La perte au feu augmente avec l'augmentation de la température de la calcination de la bentonite qui est attribuée à la fois à la désorption de l'eau de structure et à la décomposition des carbonates contenues dans l'argile. La perte au feu de la bentonite calcinée à 630° C et le temps de traitement thermique évoluent de manière importante.

PARTIE B : ELIMINATION DU BISPHEENOL A PAR LA BENTONITE BRUTE ET CALCINEE

IV.1. Introduction

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser l'argile Bentonite brute et traitée thermiquement, en vue d'éliminer le bisphénol A de la phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés, tels que le pH, la concentration solide/solution, la concentration du polluant et la température. Le travail entrepris, consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique.

IV.2. Conditions opératoires

Les manipulations ont été réalisées en introduisant dans un bécher 50 mL d'une solution de BPA à une concentration initiale C_i (mg/L) et mise en contact avec une quantité d'adsorbant (bentonite).

Des prélèvements sont effectués à un intervalle de temps équivalent à 5 minutes au début puis tous les 10 minutes pendant 2 heures.

La solution prélevée est par la suite séparée de l'adsorbant à l'aide d'un filtre à seringue.

Après filtration, les échantillons sont analysés par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde ($\lambda_{max} = 277$ nm) qui correspond à l'absorption maximale du BPA.

Tableau IV.5 : Variation des paramètres réactionnels.

Paramètres	Volume (ml)	Masse de bentonite (mg)	C_i de BPA (mg/l)	pH	Temps de contact (min)	Vitesse d'agitation
valeurs	50 ml de BPA	10 à 1000 mg	5, 10, 15,20 mg/l	3.45 à 8.5	120 à 150 min	400tr/min

IV.3. Balayage et courbe d'étalonnage

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage du BPA, un balayage entre 400 et 4500 nm est effectué pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur les figures suivantes.

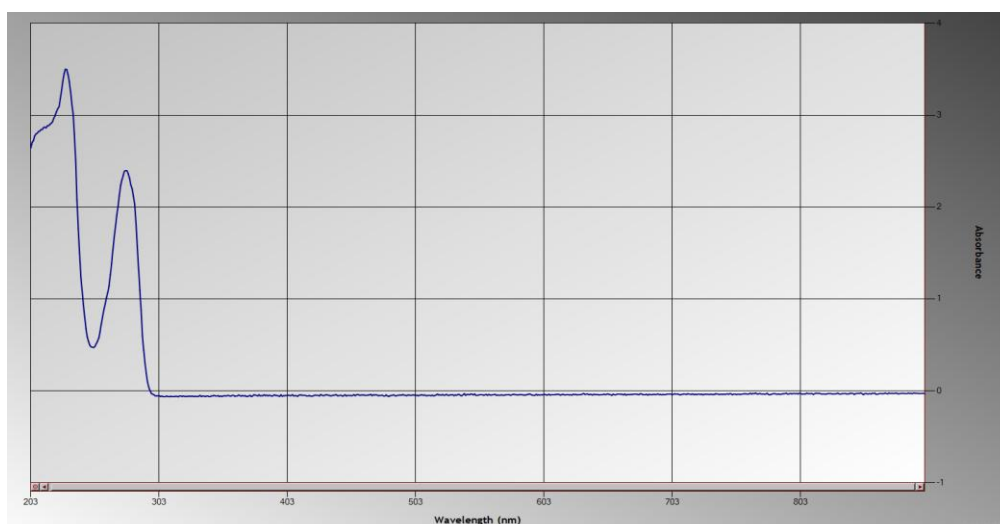


Figure IV.9 : balayage de détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du bisphénol A.

IV.4. Méthodes de dosage

IV.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dont laquelle des radiations lumineuses d'intensité (I_0) traversent l'échantillon à analyser et cela provoque des transmissions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Une partie de ces radiations est absorbée par l'échantillon et une partie est transmise (I). [5]

Les mesures de l'absorbance, à $\lambda_{\max} = 277$ nm, permettent de déterminer les concentrations résiduelles du BPA à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage.

IV.4.2. Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère de BPA 200 mg/L, on a préparé des solutions filles de concentrations déterminées par des dilutions successives, qui sont ensuite analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à $\lambda_{\max} = 277$ nm afin de déterminer leur densité optique (A). Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes d'étalonnage de l'adsorbance en fonction de la concentration en bisphénol A [$A = f(C)$].

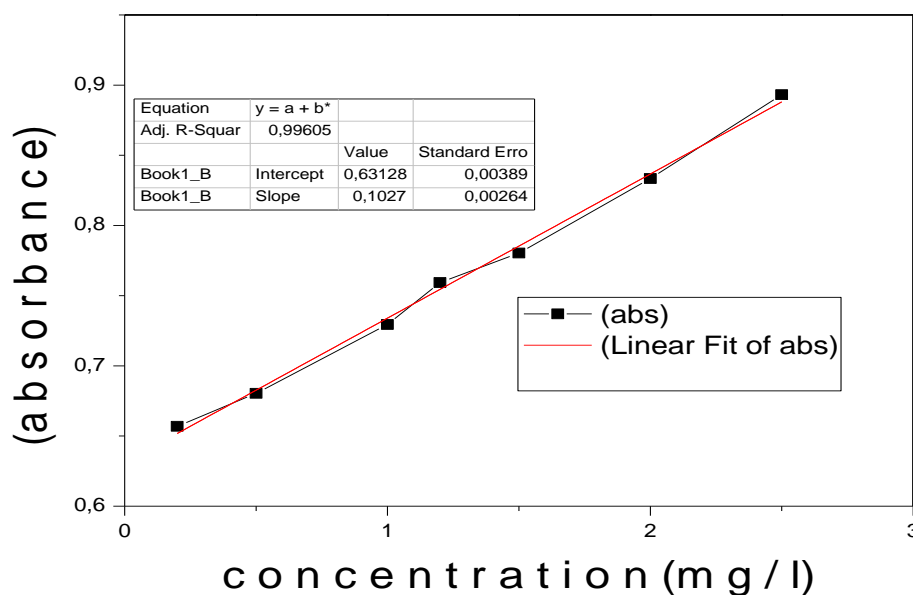


Figure IV.10 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de BPA
(Courbe d'étalonnage)

IV.5. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du BPA sur notre adsorbant, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur le processus : concentration initiale du BPA, la masse de l'adsorbant, le pH et la température.

IV.5.1. Elimination du bisphénol A par la bentonite brute et calcinée à 630C°

a. Influence de la masse de la bentonite

On a réalisé ces manipulations pour des masses de bentonite égales à 0.02, 0.05, 0.1 , 0.2 et 1 g dans 50 ml d'une solution de bisphénol A, de concentration égale à 5 mg/L et pH égale à 7.

b. Influence de la concentration initiale du BPA et le temps de contact

Les expériences d'adsorption du BPA sur la bentonite, ont été réalisées en fonction du temps pour déterminer la quantité adsorbée et le temps d'équilibre.

A un volume de 50 ml de solution de BPA, à pH constant 7, à température ambiante on ajoute 0.05g de bentonite. La solution est placée sous agitation à 400 tour/ min pendant 2 h. Les concentrations de BPA sont de : 4, 5, 8, 10 ,15 ,20, 35 et 40 mg/L.

c. Influence du pH

Le pH est un paramètre qui joue un rôle fondamental dans le processus d'adsorption. Il agit, à la fois, sur la charge de la surface de l'adsorbant, l'état d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [6].

On a examiné l'influence du pH pour les valeurs suivantes : 3,35 ; 4,54 ; 6,29 ; 7 et 8,54. Pour cela, 50 mg de bentonite sont introduits dans 50 ml de solution de BPA à une concentration égale à 5 mg/l sous agitation moyenne et température ambiante. Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique ou par addition d'une solution de soude.

d. Influence de la température

Tous les phénomènes, tels qu'ils soient, dépendent plus ou moins de la température, qui peut affecter l'énergie d'activation et la vitesse de la réaction.

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du BPA, des essais à différentes températures 25,35 et 40 °C, ont été réalisées dans les conditions suivantes :

On met 0,05 g de bentonite dans 50 ml de BPA à 5 mg/L et pH égale à 7.



Chapitre V :
Résultats & Discussions



V. Etude de l'adsorption du BPA sur l'absorbant (Bentonite) :

V.1. Etude des paramètres :

Cette partie a pour but d'étudier l'effet de quelques paramètres (temps de contact, concentration initial, masse d'adsorbant, température, pH de la solution) sur la capacité d'adsorption du BPA par la bentonite brute et calcinée.

$$q_t = (C_0 - C_t) / m \quad \text{Eq.1}$$

$$q_e = (C_0 - C_e) / m \quad \text{Eq.2}$$

$$R(\%) = (C_0 - C_t) 100 / C_0 \quad \text{Eq.3}$$

Où :

q_t : Quantité du BPA adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

q_e : Quantité du BPA adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale en BPA (mg/l) ;

C_t : Concentration résiduelle en BPA à l'instant t(mg/l) ;

V : Volume de la solution (l)

m: Masse de l'adsorbant utilisé (g).

C_e : Concentration résiduelle en BPA à l'équilibre (mg/l)

- Exemple sur la méthode de calcul de rendement : (influence du pH)

abs (PH=7)	Ct	Qt	Rendement R%
0,7365	1,02453749	3,97546251	79,5092502
0,6842	0,51528724	4,48471276	89,6942551
0,7473	1,12969815	3,87030185	77,406037
0,688	0,55228822	4,44771178	88,9542356
0,7502	1,15793574	3,84206426	76,8412853
0,6641	0,31957157	4,68042843	93,6085686
0,6797	0,4714703	4,5285297	90,570594
0,6843	0,51626095	4,48373905	89,6747809
0,7312	0,97293087	4,02706913	80,5413827
0,7244	0,9067186	4,0932814	81,865628
0,6801	0,47536514	4,52463486	90,4926972
0,691	0,58149951	4,41850049	88,3700097

V.1.1 Effet de la masse de la bentonite

L'effet de la dose de la bentonite sur l'élimination du bisphénol A a été étudié en faisant varier la masse des deux adsorbants (bentonite brute et bentonite calcinée à 630°C) (Figure V.1)

BB : bentonite brute

BC : bentonite calcinée à 630°C

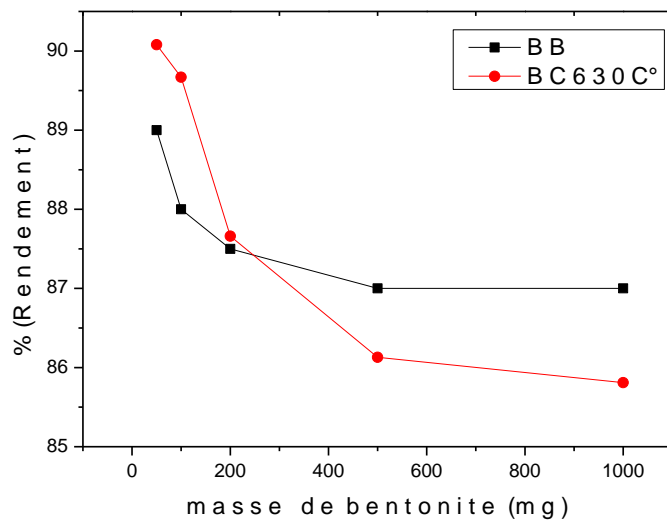


Figure V.1 Effet de la masse sur le rendement d'adsorption.

D'après la figure V.1 ; on constate que le rendement d'adsorption diminue avec l'accroissement de la masse de la bentonite brute ou calcinée introduite et qu'il y'a presque apparition d'un palier correspondant à un minimum d'efficacité à partir de 200 mg. L'argile brute présente un rendement élevé de 89% par rapport au rendement de l'argile calcinée (R= 90%).

V.1.2 Influence du pH :

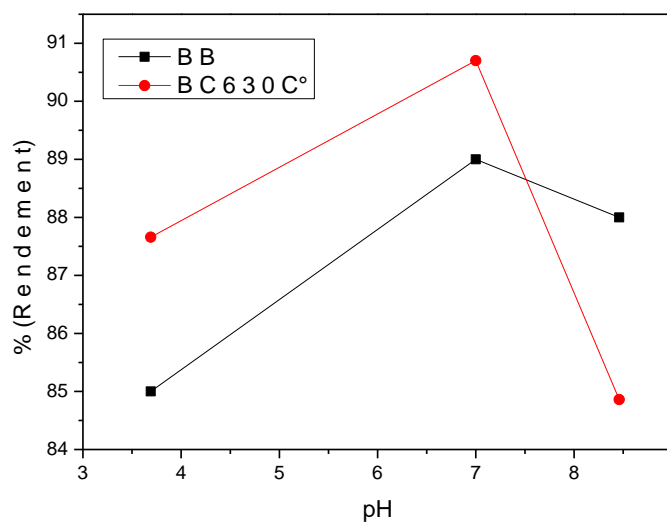


Figure V.2 rendement d'adsorption du BPA par l'absorbant en fonction du pH.

D'après la figure V.2, le rendement d'adsorption de la bentonite brute augmente avec l'augmentation du pH à une valeur maximale égale à 89 % à pH=7 avec une stabilité en milieu basique à un pH égale à 8,5.

D'après la même figure, le rendement diminue significativement pour les pH fortement basique pour l'argile calcinée à 630C°, ce qui indique que l'adsorption est défavorable en milieu fortement basique.

- **Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC}) :**

Les résultats obtenus du ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction de $\text{pH}_{\text{initial}}$ de la bentonite brute sont représentés sur la Figure V.3.

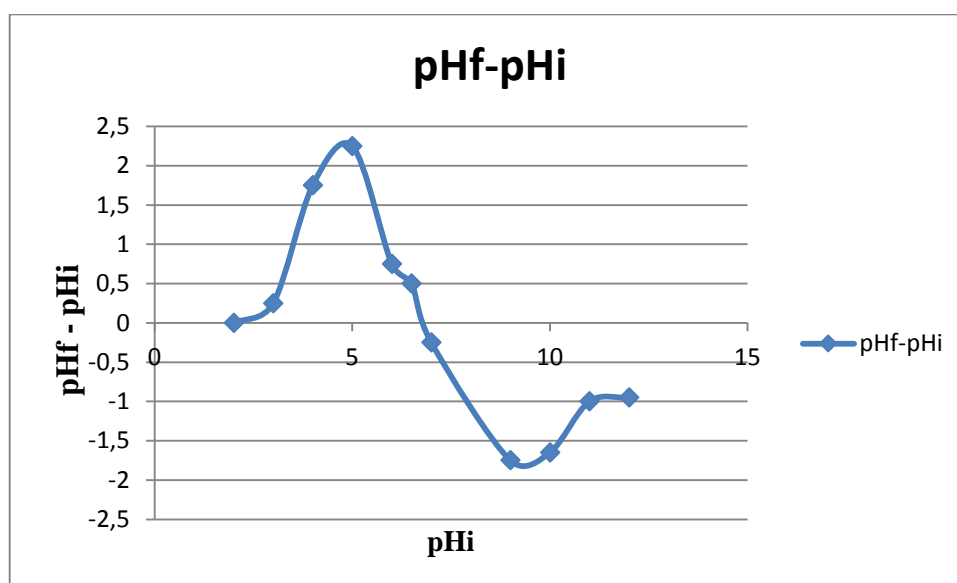


Figure V.3 : Détermination du pH_{PZC} pour la bentonite brute.

Sur la Figure V.3, la première partie de la courbe où le pH final – pH initial > 0, indique que le pH final de la solution augmente avec l'augmentation du pH initial, ceci peut être expliqué par la consommation des ions H⁺ introduits en solution, par la surface du solide.

Dans la deuxième partie où le pH final – pH initial < 0 ; tous les ions H⁺ introduits en solution sont consommés par la surface du solide jusqu'à saturation des sites, puis il y a une augmentation du pH final de la solution. Cette partie correspond à la saturation de la surface par les ions OH⁻, tous les ions OH⁻ introduits restent alors en solution. Les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution, donc la surface a une charge négative [1].

Les valeurs du point de charge zéro obtenue est égale à 6.82. Cette valeur indique que la bentonite est de caractère neutre. C'est le point de zéro d'charge (PZC), donc la surface est électriquement neutre.

V.1.3 Influence de la température :

La figure suivante illustre l'évolution du rendement d'adsorption de l'argile brute et l'argile calcinée à l'équilibre en fonction de à trois températures (298, 308 et 318 K). Le rendement d'adsorption diminue de 89% à 86% et de 91% à 87% pour l'argile brute et l'argile calcinée respectivement. Donc ce résultat confirme que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température.

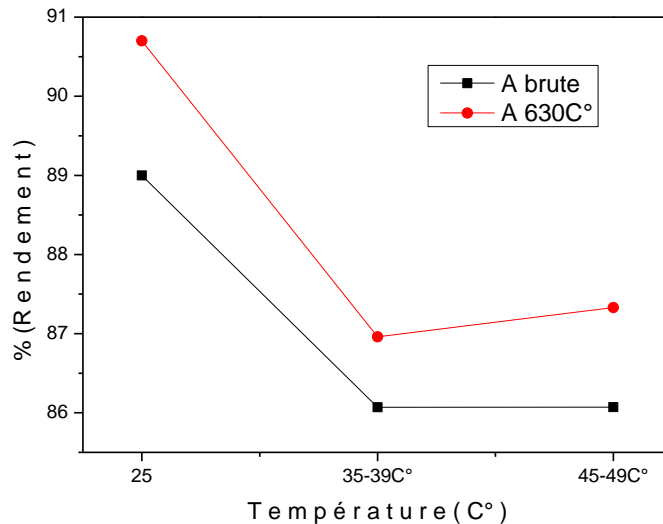
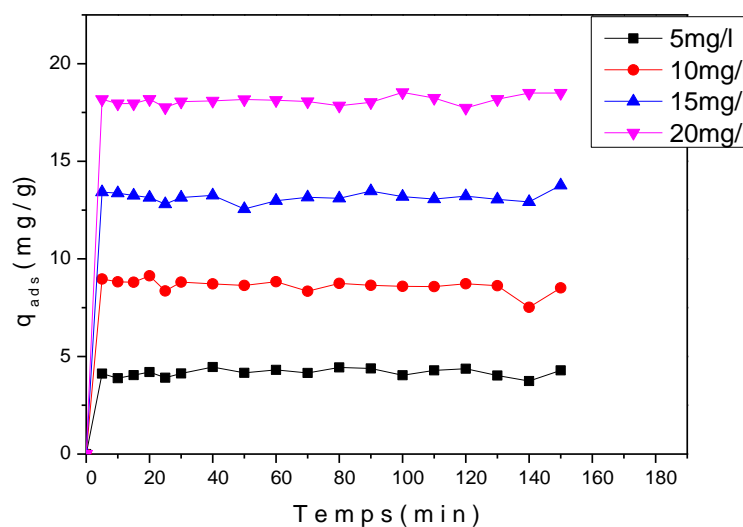


Figure V.4 Evolution du rendement d'adsorption du BPA par l'absorbant en fonction de la température.

V.1.4 Influence de la concentration initiale du BPA :

Argile brute :



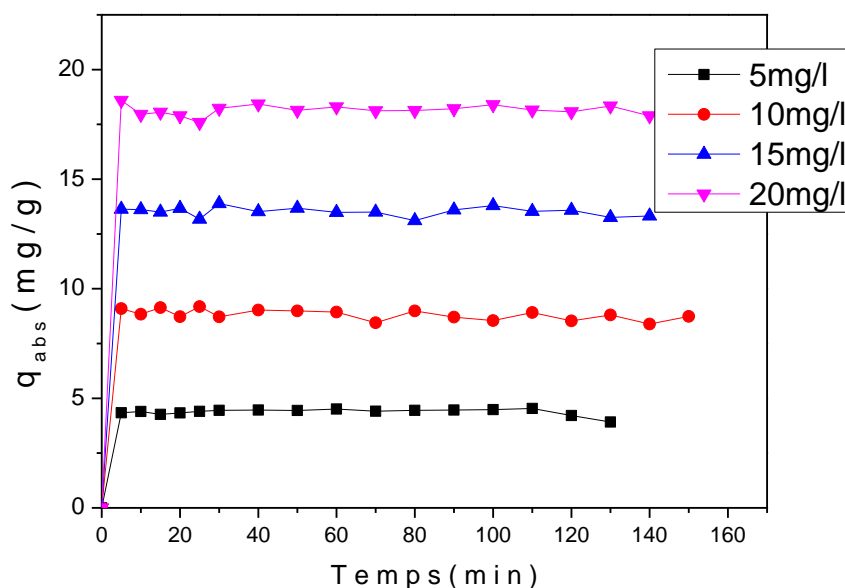
Argile calcinée à 630C° :

Figure V.5 Evolution de la quantité adsorbée de BPA par l'absorbant en fonction du temps à différentes concentrations.

La figure V.5 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour la bentonite brute et calcinée. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, ce phénomène est dû à la présence d'un grand nombre de molécules qui vont diffuser vers la surface de l'adsorbant quand la concentration initiale est élevée et donc la rétention devient plus importante.

On remarque aussi que les cinétiques d'adsorption du bisphénol A sur les argiles utilisées présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du BPA sur l'argile dès les premières minutes de contact BPA–argile suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

V.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de trouver le meilleur modèle cinétique pour décrire l'adsorption du bisphénol A sur la bentonite brute et calcinée à différentes concentrations initiales, les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et la diffusion dans le film liquide ont été ajustés aux données expérimentales.

V.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption de la bentonite brute :

Cette étude concerne en premier la bentonite brute

V.2.1.a Modèle de réaction de surface :

- **Modèle de pseudo premier ordre :**

Il a été supposé dans ce modèle que, la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant q_t et que l'adsorption est réversible.

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont représentés sur la figure V.6.

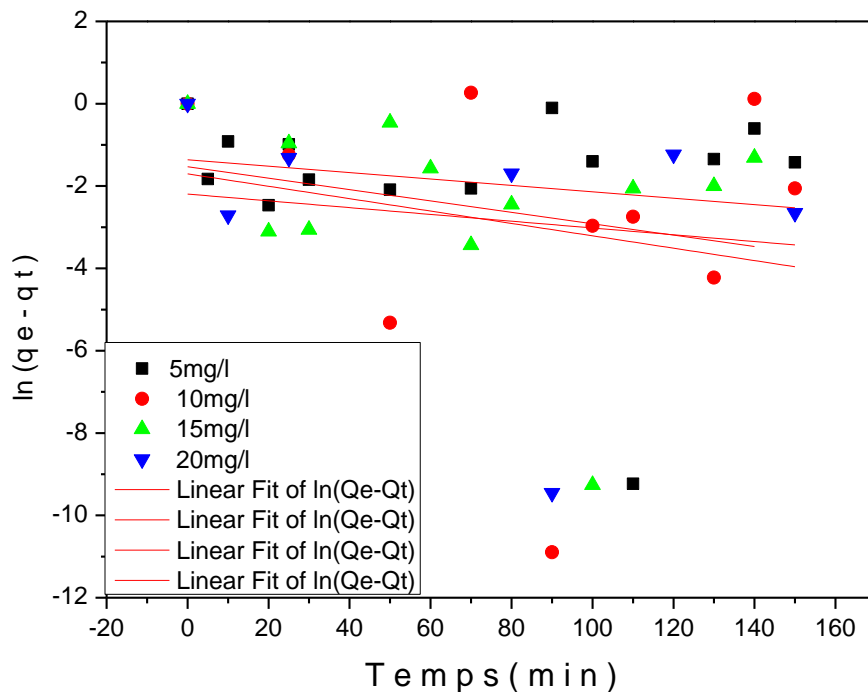


Figure V.6 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre.

- **Modèle de 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.

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante du pseudo-second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.7.

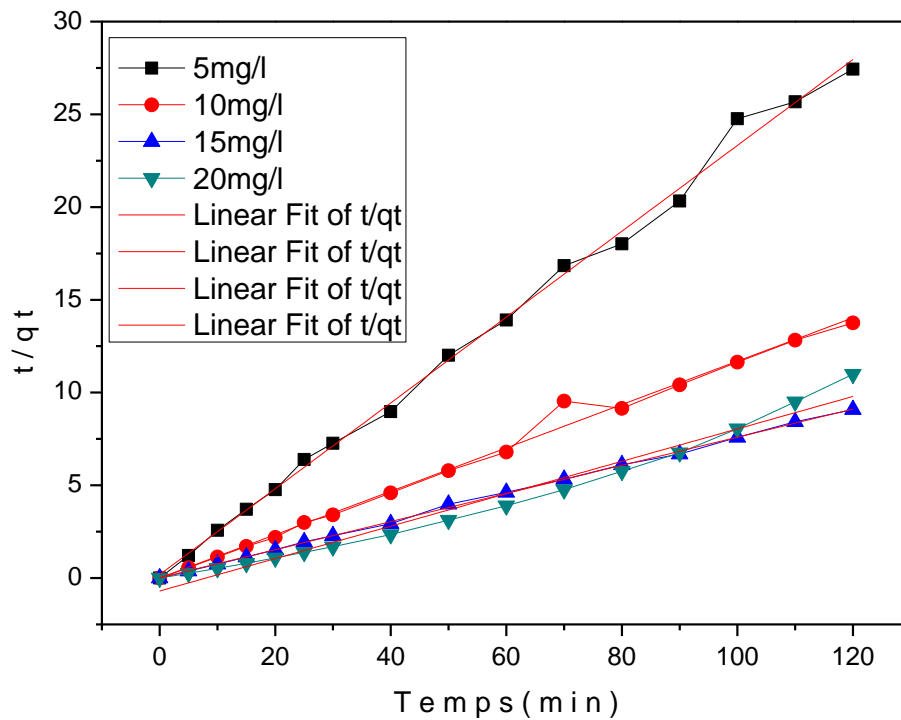


Figure V.7 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre.

Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau V.1

Tableau V.1 Les paramètres des deux modèles cinétiques.

Paramètres expérimentaux		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
Concentration (mg/L)	q_e exp (mg/g)	R^2	q_e cal (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e cal (mg/g)	k_2 (mg/g.min)
5	4.12	0.046	0.2562	7.7×10^{-3}	0.9965	4.3211	0.29
10	8.74	0.108	0.1114	8.2×10^{-3}	0.9930	8.5535	22.78
15	13.18	0.024	0.2161	13.8×10^{-3}	0.9993	13.1891	0.50
20	18.49	0.106	0.1818	15.0×10^{-3}	0.9732	11.4403	-0.010

A partir de ces résultats, on constate que dans la cinétique du premier ordre, les quantités adsorbées à l'équilibre, déterminées expérimentalement sont différente de celles calculées.

Par contre, les quantités adsorbées à l'équilibre, déterminées expérimentalement sont plus proche que celles calculées en utilisant le modèle cinétique de second ordre. Ce modèle s'applique bien dans ce cas, vu les valeurs élevées des coefficients de corrélations ($R^2=0.97$ à 0.99 %).

La capacité d'adsorption, q_e , augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en BPA, passant de 4.3211 à 13.1891mg/g pour la l'argile brute dans la gamme de concentration étudiée.

Donc les résultats obtenus indiquent l'application du modèle cinétique de second ordre pour décrire la cinétique d'élimination du BPA par la bentonite brute.

V.2.1.b Modèle de diffusion :

- **Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le modèle de la diffusion intraparticule est basé sur des théories qui ont été développés par Weber et Morris, le tracé de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne deux ou trois régions linéaires séparées, la première région peut être attribuée à la diffusion externe, la deuxième partie correspond à la diffusion intraparticulaire et la troisième région correspond à l'équilibre d'adsorption. [2]

La modélisation est présentée dans la (figure V.8)

le tracé $q_t = f(t^{1/2})$ donne une seule région qui correspond à l'étape d'équilibre d'adsorption.

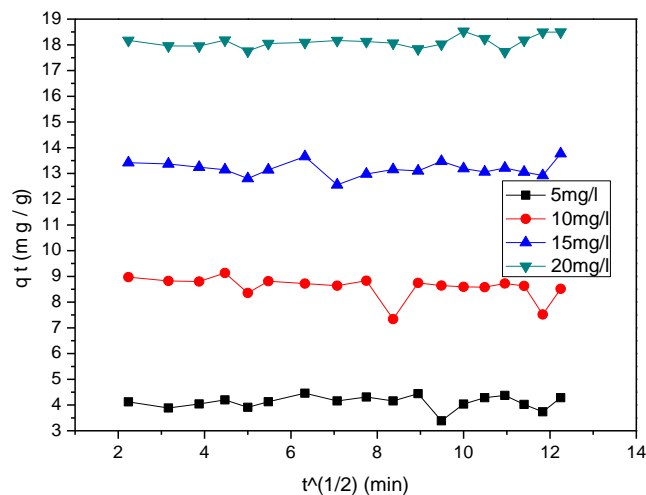


Figure V.8 Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris).

Tableau V.2 Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du BPA Intra-particulaire

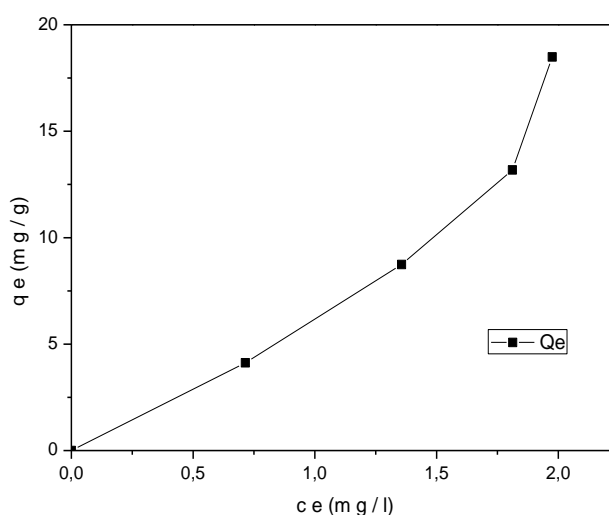
Concentration	R ²	K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C' (mg/g)
5 mg/l	0.06234	1.03*10 ⁻³	4.1008
10 mg/l	0.13454	-61.53*10 ⁻³	9.0517
15 mg/l	0.06242	-8.02*10 ⁻⁴	13.186
20 mg/l	0.1071	29.14*10 ⁻³	17.890

Le tableau précédent montre que la vitesse d'adsorption du BPA est très faible, les valeurs de C' (donne une idée sur l'épaisseur de la couche diffuse) augmentent avec l'augmentation de la concentration du BPA indiquant l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite et la diminution de la possibilité du transfert de masse externe.

Si la diffusion intraparticulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante (1ère linéarité) doit passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas-là d'après la figure V.8, la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant l'adsorption du BPA par la bentonite brute

V.2.1.c Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est réalisée en représentant la quantité adsorbée q_e du BPA à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e :

**Figure V.9** isotherme d'adsorption du BPA

La figure V.9 montre que l'isotherme d'adsorption obtenu est de type S d'après **Giles et al [3]**, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est due aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waal, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

V.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

- Modèles de Langmuir

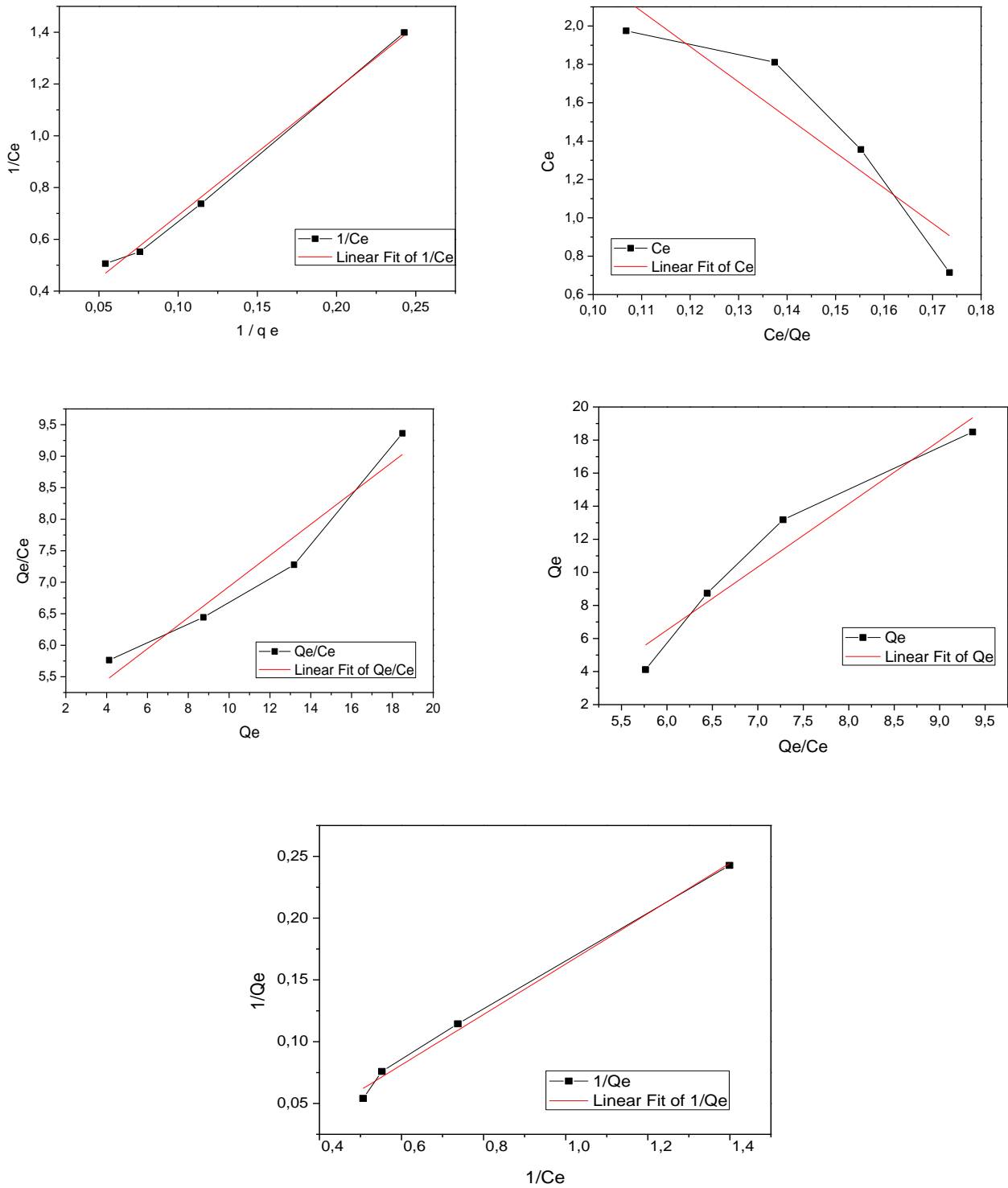


Figure V.10 linéarisation du modèle de Langmuir 1, 2, 3, 4, 5

- **Modèles Freundlich :**

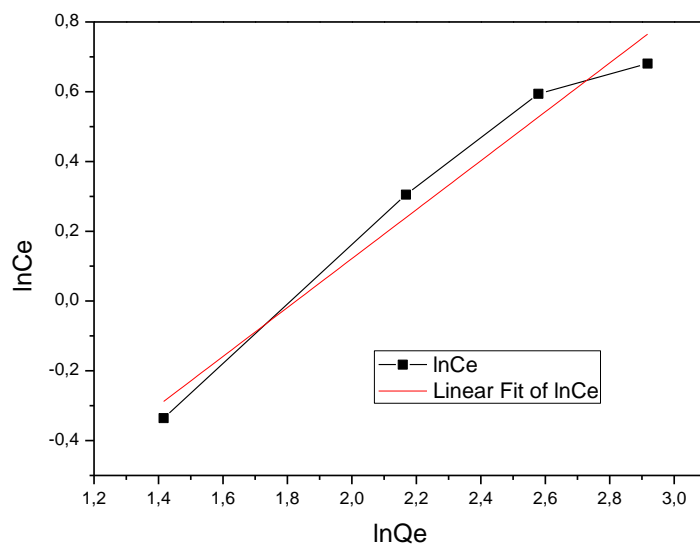


Figure V.11 linéarisation du modèle de Freundlich.

Les valeurs des paramètres caractérisant les modèles de Langmuir sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V.3 Paramètres caractérisant les modèles de Langmuir

Modèle de langmuir	q_m(mg/g)	K_L (L/g)	R²
1	4.87	0.042	0.9920
2	-0.054	-4.4996	0.7911
3	-16.410	-0.261	0.91435
4	-18.077	-2468	0.91435
5	4.9509	0.0412	0.99203

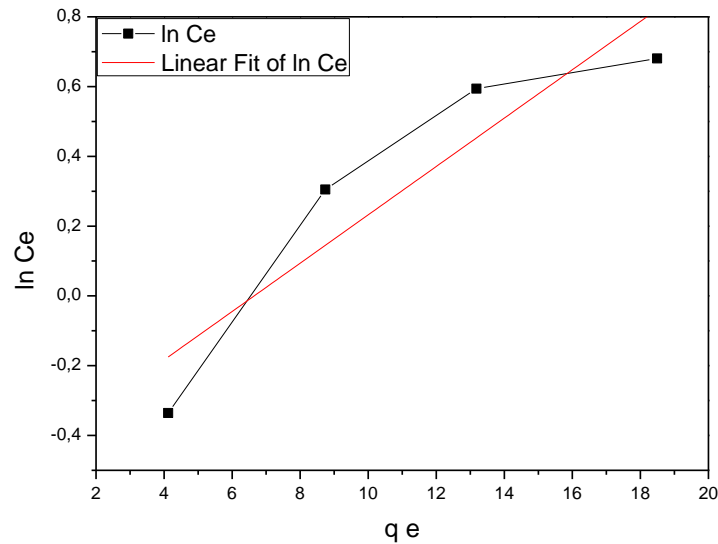
Tableau V.4 : Paramètres caractérisant le modèle de Freundlich.

Modèle de Freundlich		
$1/n_F$	K_F	R^2
0.7012	$2.78 \cdot 10^{-1}$	0.9571

D'après les résultats regroupés dans les tableaux V-3 et V-4 , les modèles de Langmuir 1 et 5 ainsi que le modèle de Freundlich décrivent mieux l'adsorption du BPA sur la bentonite avec des valeurs de coefficients de corrélation $R^2= 0.99203$ et $R^2= 0.9571$ respectivement.

On remarque aussi que, la quantité adsorbée maximale (q_m) est proche de la valeur expérimentale pour le modèle de Langmuir. Ceci confirme que l'adsorption est favorable.

- **Modèles Temkin, Elovich :**

**Figure V.12** linéarisation du modèle de Temkin.

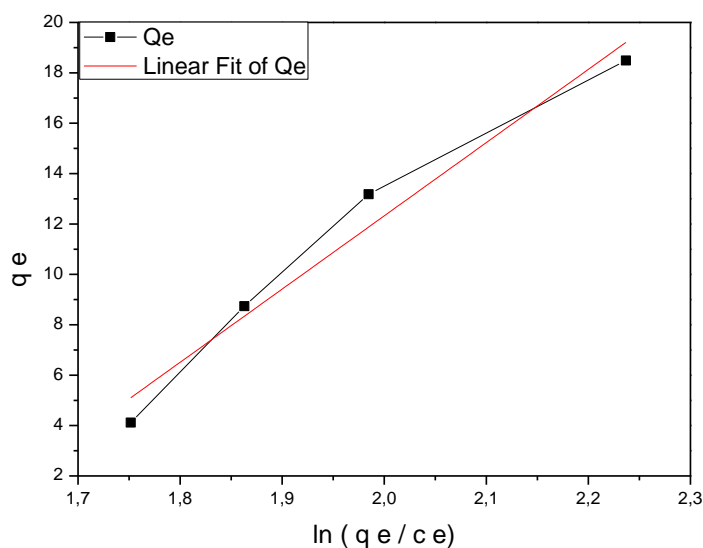


Figure V.13 linéarisation du modèle d'Elovich.

Tableau V.5 : Paramètres caractérisant le modèle de Temkin.

Modèle de Temkin		
B_T	K_{Tem} (l/g)	R^2
14.430	$1.29 \cdot 10^{-3}$	0.78505

Tableau V.6 : Paramètres caractérisant le modèle d'Elovich.

Modèle de Elovich		
K_E (l/mg)	q_m (mg/g)	R^2
$-3.69 \cdot 10^{-19}$	$-3.43 \cdot 10^{-2}$	0.95588

D'après le tableau V-5, on remarque que le coefficient de corrélation $R^2=0.78$ est inférieur par rapport à l'unité donc le modèle d'Elovich n'est pas applicable.

D'après le tableau V-6, Pour le modèle de Temkin, la valeur du coefficient de corrélation $R^2= 0.95$, semble non négligeable par rapport à l'unité.

Si on propose d'appliquer ce modèle, on peut expliquer ce phénomène par la présence des interactions entre les molécules adsorbées sur la surface d'adsorbant non uniforme menant ainsi à l'hétérogénéité de la surface. En comparant les coefficients de corrélation de ce model avec celui de Langmuir 1 et 5, ce dernier est le plus probable à appliquer.

V.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption de la bentonite calcinée à 630 C ° :

Cette étude est la suite de la modélisation qui concerne la bentonite calcinée à 630 C °.

V.2.2.a Modèle de réaction de surface :

- **Modèle de pseudo premier ordre :**

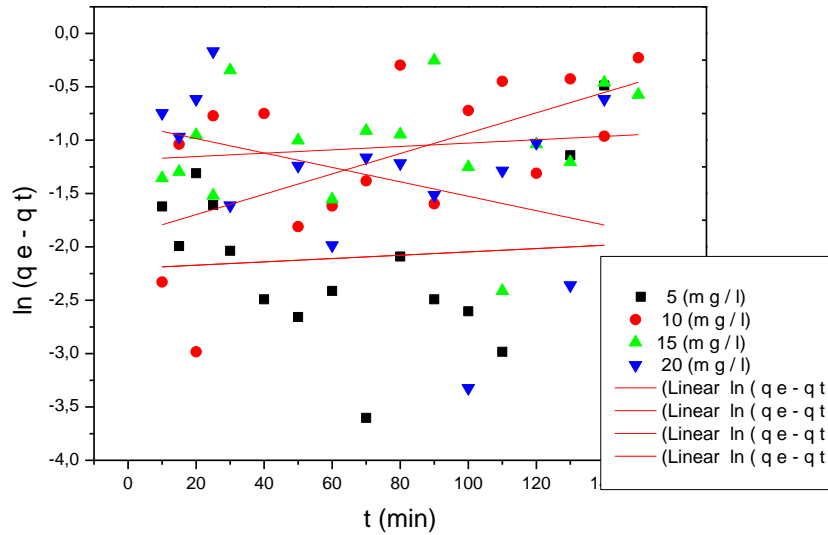


Figure V.14 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre

- **Modèle de pseudo second ordre :**

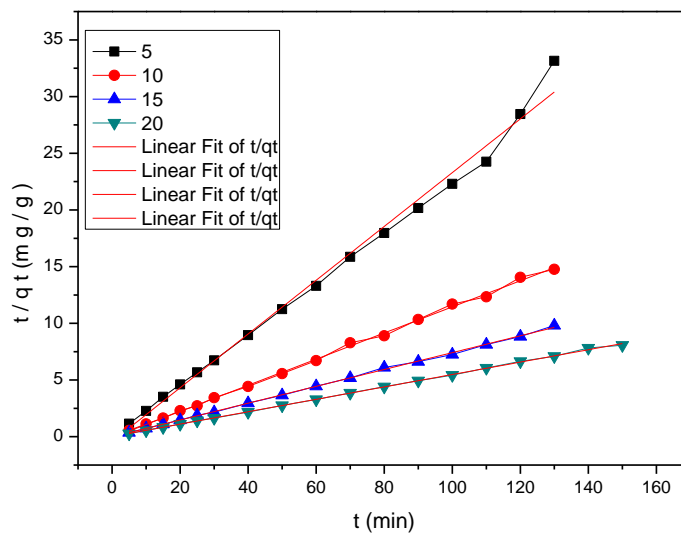


Figure V.15 Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre.

Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau V.7

Tableau V.7 Les paramètres des deux modèles cinétiques.

Paramètres expérimentales		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
Concentration (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	R^2	$q_{\text{e cal}}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{\text{e cal}}$ (mg/g)	k_2 (mg/g.min)
5	4.5353	$6.93 \cdot 10^{-2}$	0.1105	$-1.56 \cdot 10^{-3}$	0.9908	4.2162	-0.1315
10	9.1887	$28.74 \cdot 10^{-2}$	0.1513	$-9.54 \cdot 10^{-3}$	0.9985	8.6737	-0.1722
15	13.8868	$5.08 \cdot 10^{-2}$	0.3057	$-1.57 \cdot 10^{-3}$	0.9992	13.458	-0.3750
20	18.4311	$7.94 \cdot 10^{-2}$	0.4274	$6.75 \cdot 10^{-3}$	0.9994	18.281	0.1992

D'après les résultats de la cinétique du premier ordre, les quantités adsorbées à l'équilibre, déterminé expérimentalement sont différentes de celles calculées. Par contre, les quantités adsorbées à l'équilibre, déterminées expérimentalement sont plus proche que celles calculées en utilisant le modèle cinétique de second ordre. Ce modèle s'applique vu les valeurs de coefficients de corrélations ($R^2=0.9908$ %, 0.9985 %, 0.9992 %, 0.9994 %)

La capacité d'adsorption, q_e , augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en BPA, passant de 4.2162 à 18.281 mg/g pour l'argile calcinée à 630 C° dans la gamme de concentration étudiée.

V.2.2.b Modèle de diffusion :

- **Modèle de diffusion intra-particulaire :**

La figure V .16 montre les graphiques de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de le BPA par la bentonite calcinée à 630 C° .

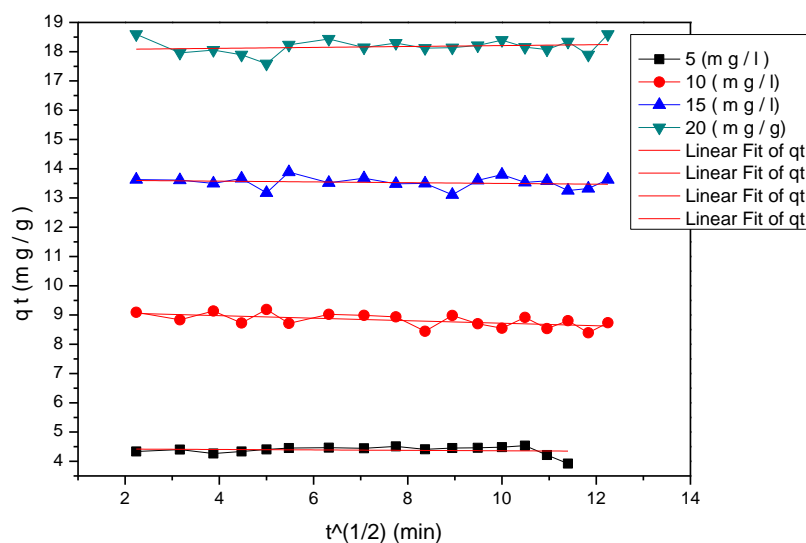


Figure V.16 Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris).

Tableau V.8 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du BPA Intra-particulaire

Concentration (mg/l)	R ²	K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C' (mg/g)
5	4.92*10 ⁻²	-7.37*10 ⁻³	4.4340
10	29.02*10 ⁻²	-4.30*10 ⁻³	9.1505
15	1.90*10 ⁻²	-12.92*10 ⁻³	13.6269
20	2.23*10 ⁻²	15.59*10 ⁻³	18.0528

Le tableau précédent montre que la vitesse d'adsorption du BPA est très faible, les valeurs de C' (donne une idée sur l'épaisseur de la couche diffuse) augmentent avec l'augmentation de la concentration du BPA indiquant l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite et la diminution de la possibilité du transfert de masse externe [].

Si la diffusion intraparticulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante (1ère linéarité) doit passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas-là d'après la figure V.8, la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant l'adsorption du BPA par la bentonite calcinée à 630 C°.

V.2.2.c Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est réalisée en représentant la quantité adsorbée **q_e** du BPA à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e

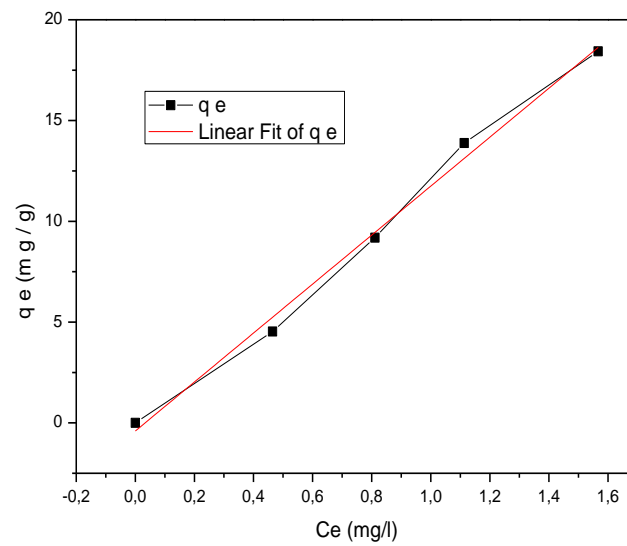


Figure V.17 isotherme d'adsorption du BPA.

La figure suivante montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type C parce que la courbe est linéaire.

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.

- **Modélisation des isothermes d'adsorption :**
- **Modèles de Langmuir et Freundlich**

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption obtenues, on a choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich. Les constantes des équations de Langmuir et de Freundlich sont déterminées graphiquement.

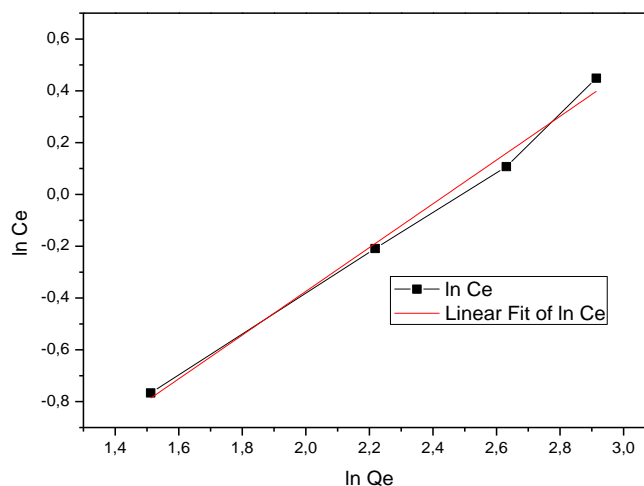


Figure V.18 linéarisation du modèle de Freundlich

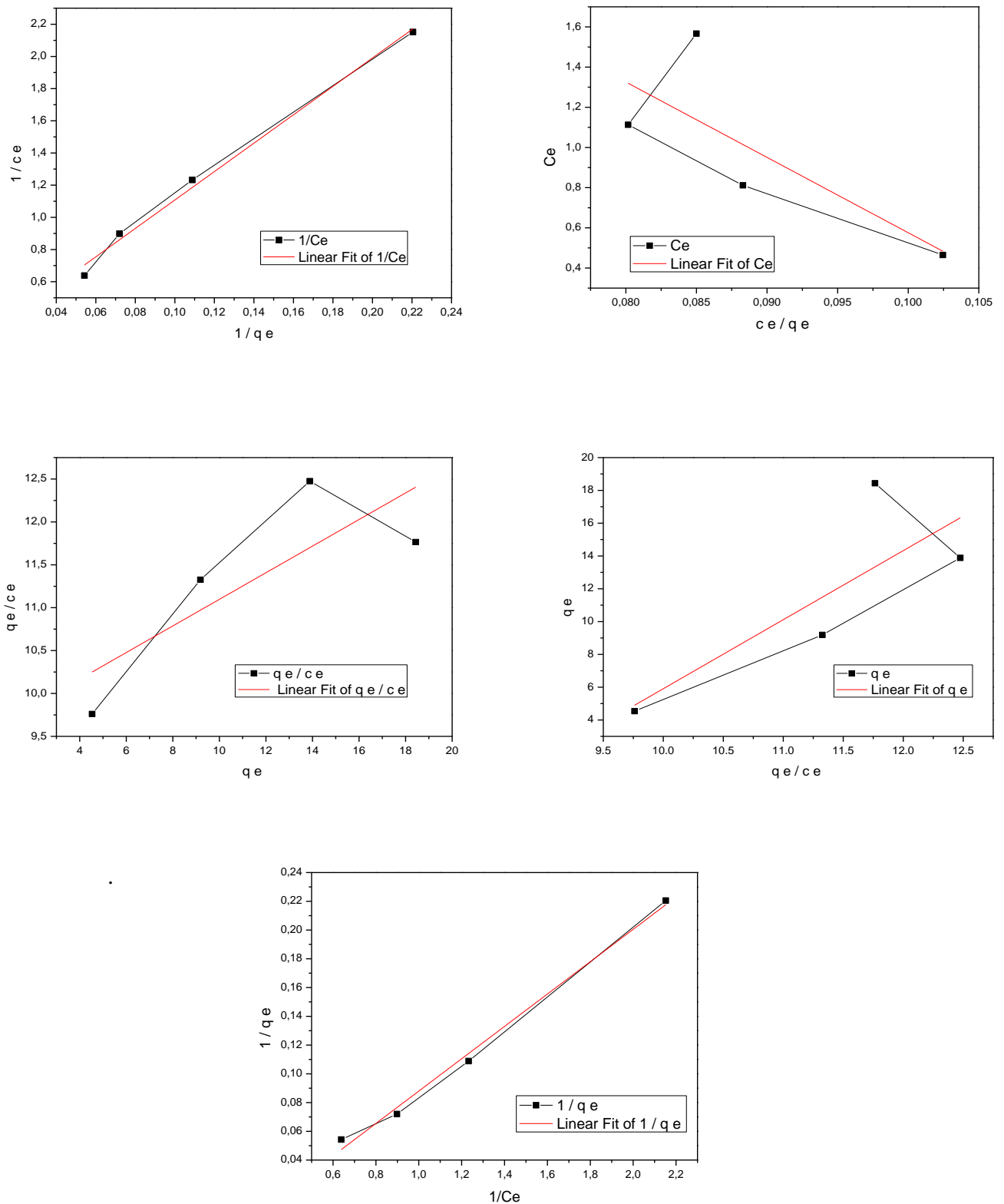


Figure V.19 linéarisation du modèle de Langmuir 1, 2, 3, 4,5

Les valeurs des paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et Freundlich sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau V.9 : Paramètres caractérisant les modèles de Langmuir

Modèle de langmuir	q_m(mg/g)	K_L (L/g)	R²
1	4.454	0.0254	0.9905
2	-0.0266	-8.6879	0.38671
3	9.54673	-6.4487	0.47927
4	8.5975	4.2101	0.47927
5	4.5930	0.0245	0.9905

Tableau V.10 : Paramètres caractérisant le modèle de Freundlich.

Modèle de Freundlich		
1/n_F	K_F	R²
0.8447	1.27*10 ⁻¹	0.9887

D'après les résultats rassemblés dans les tableaux V-9 et V-10 on constate que les modèles de Langmuir 1 et 5 et le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du BPA sur le bio adsorbant, qui donnent les valeurs de coefficients de corrélation R²= 0.9905 et R²= 0.9887 respectivement. Une quantité adsorbée maximale (**q_m**) est proche de la valeur expérimentale pour le modèle de Langmuir. Ce qui peut expliquer que l'adsorption est favorable.

- Modèles Temkin, Elovich :

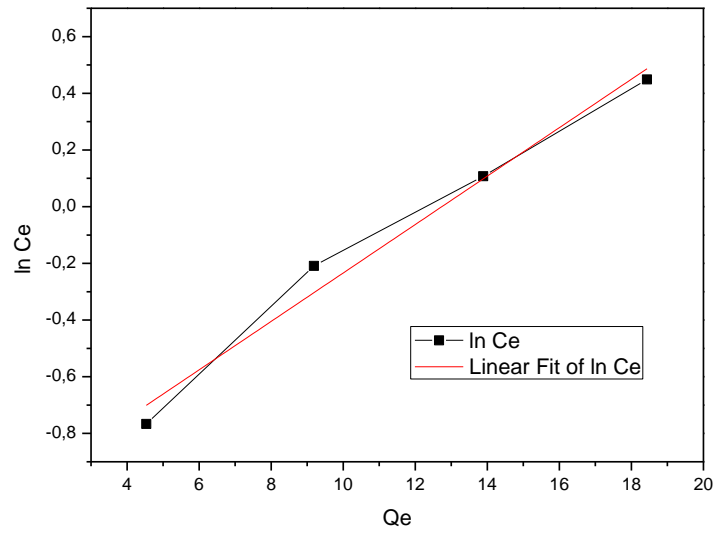


Figure V.20 linéarisation du modèle de Temkin.

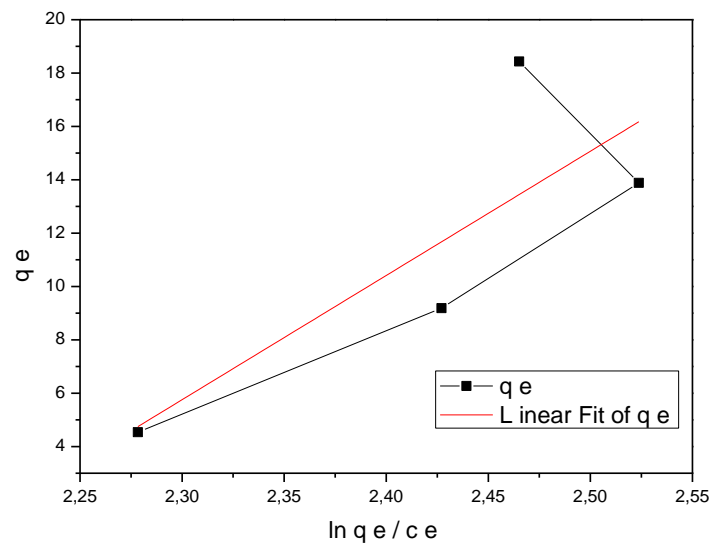


Figure V.21 linéarisation du modèle d'Elovich.

Tableau V.11 Paramètres caractérisant le modèle de Temkin

Modèle de Temkin		
B_T	K_{Tem}(l/g)	R²
11.7027	2.94*10⁻⁶	0.97253

Tableau V.12 Paramètres caractérisant le modèle d'Elovich.

Modèle de Elovich		
K_E (l/mg)	q_m(mg/g)	R²
4.46*10⁻⁴³	2.14*10⁻²	0.49336

D'après les tableaux V-12, pour le modèle d'Elovich, on remarque que la valeur du coefficient de corrélation $R^2=0.49$ est très petite par rapport à l'unité, donc on constate que le modèle d'Elovich n'est pas applicable.

D'après les tableaux V-11, pour le modèle de Temkin, la valeur du coefficient de corrélation $R^2=0.97$, semble proche de l'unité.

Si on propose d'appliquer ce modèle, on pourra dire qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées sur la surface d'adsorbant non uniforme expliquant ainsi l'hétérogénéité de la surface. En comparant les coefficients de corrélation de ce modèle avec celui de Langmuir 1 et 5, ce dernier est le plus fiable à appliquer.

V.3 Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du BPA sur l'argile brute et l'argile calcinée à 630C°, tels que l'énergie libre ΔG , l'enthalpie ΔH , et l'entropie ΔS , ont été déterminés en utilisant la variation du coefficient de distribution du soluté entre les phases solide et liquide à l'équilibre (K_d), à travers les équations suivantes:[4]

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_d$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

Ou :

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8.31447 J/mol.K

T : température en Kelvin (K)

ΔG° : l'enthalpie libre

ΔH° : l'enthalpie

ΔS° : l'entropie

Les paramètres thermodynamiques calculés sont résumés dans les tableau V.13 (a et b). Les valeurs de ΔH et de ΔS ont été déterminées à partir de la pente et de l'intercepte de l'équation de van'tHoff [$\ln K_d$ f (1/T)]

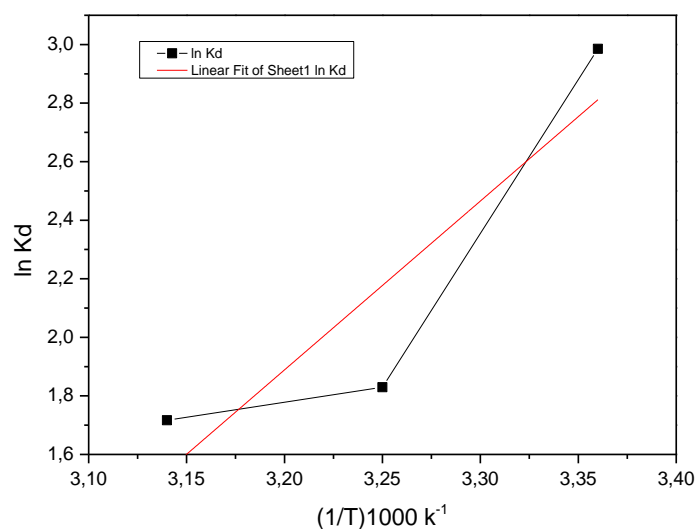


Figure V.22: Variation de la constante d'Adsorption en fonction de $1/T$ (argile brute)

Tableau V.13 (a) : paramètres thermodynamique de l'adsorption de BPA sur l'argile brute

T(k)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)	R^2
298	-47.93	-137.67	41.073	0.63
308			42.354	
318			43.731	

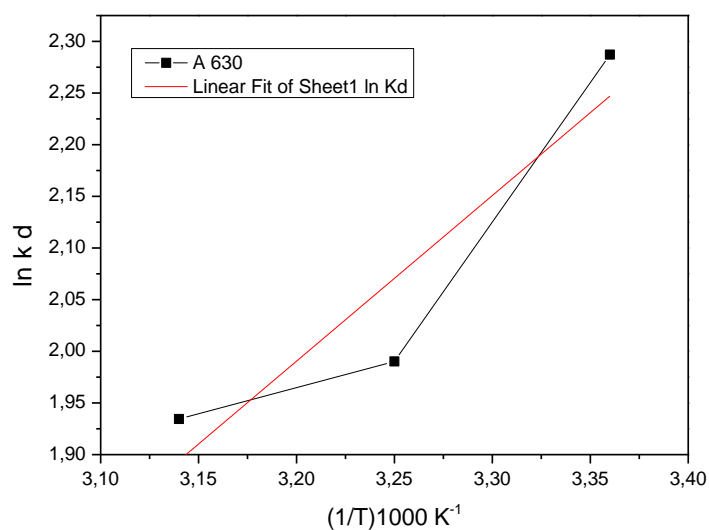


Figure V.23: Variation de la constante d'Adsorption en fonction de $1/T$ (argile calcinée à 630°C)

Tableau V. 13 (b) : paramètres thermodynamique de l'adsorption de BPA sur l'argile calcinée 630C°

T(k)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)	R ²
298	-13.32	-26.10	7.764	0.72
308			8.025	
318			8.286	

Les paramètres thermodynamiques calculés sont résumés dans le tableau V.13 (a et b). Les valeurs de ΔH et de ΔS ont été déterminées à partir de la pente et de l'intercept de l'équation de van'tHoff [$\ln K_d f(1/T)$].

Les valeurs positives de l'énergie libre ΔG° aux trois températures indiquent que, le processus d'adsorption du BPA sur la bentonite brute et calcinée, est de nature non spontanée.

L'énergie libre ΔG° augmente avec l'augmentation de la température suggérant une adsorption favorable à basse température (Cazetta et al., 2016 ; Mondal et al., 2016a). Le caractère exothermique est déduit à partir des valeurs négatives de ΔH° (-47.93 J/mole et -13.32 J/mole pour la bentonite brute et calcinée respectivement).

Une faible chaleur d'adsorption (ΔH° inférieure à 40 kJ.mole⁻¹) indique que le phénomène d'adsorption est de nature physique. De plus, les valeurs absolues de ΔG° obtenues pour la bentonite calcinée, sont comprises entre 0 et 20 kJ.mole⁻¹, confirment bien cette nature (Gereli et al., 2006).

Par contre l'enthalpie d'adsorption de la bentonite brute est supérieure à 40 kJ.mole⁻¹, dans ce cas ; la chimisorption est basée sur des réactions chimiques entre l'adsorbat et les sites de surface.

La variation de l'entropie est négative ($\Delta S_{ads} = -137.67$ J/mole pour la bentonite brute et -26.10 J/mole pour la bentonite calcinée). dans ce cas l'immobilisation de l'adsorbat conduit à une diminution du perturbation dans le système adsorbat/adsorbant.

V.4.comparaison entre la bentonite brute (BB) et la bentonite calcinée à 630C°(BC) :

➤ Comparaison cinétique :

Tableau V.14 : comparaison entre la BB et la BC par rapport modèle cinétique pseudo second ordre.

concentration (mg/l)	Bentonite brute (BB)			Bentonite calcinée à 630C° (BC)		
		Second ordre			Second ordre	
	q _{exp}	q _{cal} (mg/g)	R ²	q _{exp}	q _{cal} (mg/g)	R ²
5	4.12	4.32	0.99	4.53	4.21	0.99
10	8.74	8.55	0.99	9.18	8.67	0.99
15	13.18	13.18	0.99	13.88	13.45	0.99
20	18.49	11.44	0.97	18.43	18.28	0.99

La capacité d'adsorption, q_e, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en BPA, passant de 4.32 à 13.18 mg/g et de 4.21 mg/g à 18.28mg/g pour la BB et BC à 630 C°, respectivement dans la gamme de concentration étudiée.

D'après le tableau 14, il y a une petite différence entre les valeurs de BB et BC, ce qui montre que la calcination de la bentonite a donné une amélioration.

V .5 Conclusion :

Cette partie de ce travail nous a éclairé sur le pouvoir d'adsorption des différents échantillons qu'on a préparés vis à vis de la solution de bisphénol A. Le rendement d'adsorption sur une bentonite calcinée est supérieur à celui de la bentonite brute.

Les paramètres suivants : masse de la bentonite, la concentration en BPA et le pH de ainsi que la durée de contact adsorbant- adsorbât influent de manière plus ou moins importante sur le pouvoir d'adsorption du BPA par les bentonites.

Les paramètres les plus influents, d'après l'étude de la simulation sont : le pH, la masse de l'adsorbant(Bentonite) et la concentration initiale de la solution de BPA.



Conclusion



Conclusion Générale

Dans le cadre de ce master, l'influence de l'activation thermique de la bentonite de maghnia, a été mise en oeuvre pour évaluer le rendement de l'adsorption du bisphénol A par cette argile.

L'évolution de la perte en masse en fonction de la température a été étudiée, les résultats montrent que la surface du matériau que ce soit brute ou calcinée, est de nature basique. La perte au feu augmente avec l'augmentation de la température de calcination de la bentonite, qui est attribuée à la fois à la désorption de l'eau de structure et à la décomposition des carbonates contenues dans l'argile.

Dans la partie application de cette étude, on a examiné les possibilités offertes par la bentonite activée pour être utilisée comme adsorbant dans l'élimination du bisphénol A. Les résultats expérimentaux indiquent que l'adsorption dépend du pH, du rapport massique adsorbât- adsorbant et de la température.

Les expériences réalisées pour l'étude de l'adsorption du bisphénol A sur la bentonite calcinée, ont donné des résultats satisfaisants concernant la capacité de rétentions du bisphénol A par la bentonite activée par voie thermique. Les différentes expériences ont montré que, la capacité d'adsorption varie avec la concentration de la solution aqueuse du bisphénol A, avec la masse de la bentonite, avec les valeurs du pH et de la température de la solution de bisphénol A.

Des manipulations ont été entreprises en premier afin de déterminer le temps de contact à l'équilibre, pour l'utiliser ensuite dans l'étude des isothermes d'adsorption. Ce temps de contact a été fixé de 150minutes, un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du bisphénol A sur des échantillons de bentonite brute et calcinée ont été étudiées. Cette adsorption a été évaluée par le tracé des isothermes. Divers paramètres ont été déterminés et optimisés: rapport des quantités de solide sur le volume du liquide, concentration initiale en bisphénol A et pH initial de la solution aqueuse. On a observé que le phénomène de rétention suit l'ordre décroissant suivant : bentonite calcinée à 630C° bentonite brute.

Ce comportement d'adsorption est du aux modifications structurales causées par le processus d'activation thermique. La capacité d'adsorption du bisphénol A par les deux adsorbants, a été étudiée. Les équations d'adsorption ont été modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich et ont donné des résultats qui concordent avec ces deux modèles.

Les résultats ont prouvés que la capacité d'adsorption des deux bentonites augmente au pH égal à 7 ensuite une diminution dans le rendement d'adsorption a été notée pour des pH basiques. Les pourcentages de fixation du bisphénol A sur les échantillons de bentonites calcinées sont meilleurs que ceux de bentonites brutes. Cette différence s'explique par le rôle de l'activation thermique.



*Références
bibliographiques*



Références bibliographique

Chapitre I: Généralités sur les argiles

- [1] TESSON, Stephane. Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire. 2016. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [2] BRIKI BELLAL, Etude des équilibres d'adsorption des colorants sur des grains d'argile modifiée par pontage organo inorganique.2011.Mémoire de fin d'étude
- [3] BRIKI BELLAL, Etude des équilibres d'adsorption des colorants sur des grains d'argile modifiée par pontage organo inorganique.2011.Mémoire de fin d'étude
- [4] BRIKI BELLAL, Etude des équilibres d'adsorption des colorants sur des grains d'argile modifiée par pontage organo inorganique.2011.Mémoire de fin d'étude
- [6] Pédro, G. In Constituants et propriétés du sol; Annuaire des minéraux du Canada, 1994
- [7] MATARI Hadjer, BOUGUERRA Sabrina, Valorisation de l'Halloysite Algérienne dans le cadre de la dépollution d'un colorant textile .2022. Mémoire de fin d'études de Master.
- [8] MEJDA, Boussaid. Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. 2019. Mémoire de master
- [9] MEJDA, Boussaid. Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. 2019. Mémoire de master
- [10] M. Tatiana DIATTA., « Matière première argileuses du Sénégal : caractéristique et applications aux produits céramiques de grande diffusion », these de doctorat, Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie (ED-STI) & Ecole Doctorale, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA), Université Assane Seck De Ziguinchor et l'Université De Limoges, Le 23 Mai 2016.
- [11] H. Mohamed., « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique », Mémoire de magister, Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, Département de genie des procedes, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007.
- [12] E. Errais., « Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anionique », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2011

- [13] N. Jozja., « Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation ‘multi-échelle’ d’une bentonite magnésienne, these de doctorat, école doctorale : Science et Technologies, Discipline : Sciences des Matériaux, Université de l’Orléans, Le 23 Juin 2003.
- [14] E. Eslinger., D. Peaverd., “Clay minerals for petroleum geologist and engineers”, SEPM Short course notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA 1988
- [15] F.Liebau., “Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and classification”, Springer- Verlag, P52-159, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985.
- [16] R. C. McKenzie., “the classification of soil silicates and oxides. In : Soil components vol. 2 ; Inorganic components” . J. E. eds. Spring- Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, P1-25, 1975.
- [17] G. W. Brindley., « discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. », Clay and Clay minerals. 14, P27-34, 1996
- [18] M. Koneshloo., « caractérisation, estimation et vélarisation de gisements d’argiles kaoliniques du bassin des Charente (en ligne). Engineering Sciences (Physics). Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, P315, 2007.
- [19] TRUCH .C, caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansives par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, thèse de Doctorat ; université de Toulouse, p (58, 59,60), 2010
- [20] CHEGAAR.O, DJERIBIAI.W, Elimination de polluant organique (phénol) par adsorption sur argile naturelle, mémoire de master Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued, FACULTE DE LA TECHNOLOGIE ,2018
- [21] SELMA Sarah, BENCHAA Yasmina, ETUDE DE L’EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION D’UN MATERIAU ARGILEUX, MEMOIRE DE FIN D’ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE,2021
- [22] FEDDAL. I, « contribution a l’élimination d’un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de methylene (bm), sur des materiaux argileux modifies », thèse de doctorat 32, Université Djillali Liabes faculte des sciences exactes Sidi Bel Abbes, 2016

[23] HAMMOU.S, GABOUSSA.S, Elimination des polluants organiques par adsorption sur bentonite de Touggourt, mémoire de master, p 27, UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED FACULTE DE LA TECHNOLOGIE ,2016

[26] PEDRO, G. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson. (1994).

[24] MEJDA, Boussaid. Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. 2019. Mémoire de master

[25] MEJDA, Boussaid. Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. 2019. Mémoire de master

[27] Site "Charmois" (Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC). (Consultation en février 2022).

[28] Texte de LAURENT. C, Groupe de géochimie de l'environnement, Université de Grenoble I, CNRS, BP 53, 38041 Grenoble.). (2003).

[29] KONRAD, J. M., & GABEZAS, F. A. V. Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. In Report GCT-2008-01. Presented to: Ministère des Transports du Québec. CREIG phase II Industrial chair. Université Laval Quebec, Canada. . (2008).

[30] BOUZID. S, Adsorption des différents polluants sur des argiles. Thèse de doctorat, Université d'Oran (2010).

[31] MATARI Hadjer, BOUGUERRA Sabrina, Valorisation de l'Halloysite Algérienne dans le cadre de la dépollution d'un colorant textile, Mémoire de master, 2022

[32] MATARI, Hadjer et BOUGUERRA, Sabrina. Valorisation de l'Halloysite Algérienne dans le cadre de la dépollution d'un colorant textile. 2022. Mémoire de master. université akli mohand oulhadj-bouira.

[33] BARRIER-BATTUT, I. Les vertus de l'argile. RENODOC (réseau national

documentaire). (2018).

[34] HOCINE, O. Utilisation d'une argile modifiée en vue de l'élimination de polluants organiques .Thèse de doctorat, Université de Msila, (2004).

[35] LARIVE, E. Etude expérimentale des roches à très faible perméabilité par la mise en oeuvre d'un perméamètre de précision. Institut des sciences de la terre de l'eau et de l'espace de Montpellier. (2002).

[36] PINOT, P. Détermination de la porosité de roches calcaires : méthode et incertitude de mesure. Revue française de métrologie, vol. 1, no 37, p. 37-53. (2015).

[37] MEROUFEL .B, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles Kaolin, racines de Calotropisprocera et Noyaux de dattes, Thèse de Doctorat p (11 ,12) Université de Lorraine 2015.

[38] SELMA Sarah, BENCHAA Yasmina, ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION D'UN MATERIAU ARGILEUX, MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE,2021

[39] SELMA Sarah, BENCHAA Yasmina, ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION D'UN MATERIAU ARGILEUX, MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE,2021

[40] SELMA Sarah, BENCHAA Yasmina, ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION D'UN MATERIAU ARGILEUX, MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE,2021

[41] BELAMRI .I, FE BOUREMMAD , HIOUL .S, Synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée, mémoire de master, p 6 ,7 Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel, Faculté des Sciences et de la Technologie 2019.

[42] LAU, INFRARED W.S. characterization for microelectronics, World Scientific, 1999.

[43] DEMIRDÖVEN.N, CHEATUM. C.M., Chung. H.S, KHALIL.M, KNOESTER.J, TOKMAKOFF.A,J, AmericanChem. Soc, 126 (2004) 7981

Chapitre II: généralités sur l'adsorption

- [1] Emilian Koller, Génie chimique, Robert L., « Techniques de l'ingénieur - Génie des procédés », Adsorption. Ruthven D. M., Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley, 1984 p 397.
- [2] Errais Emna, thèse du diplôme de docteur de l'université de STRASBOURG (géochimie de l'environnement), réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, 21/03/
- [3] Kharfallah .A, les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI- OUM EL BOUAGHI, 2003
- [4] MEJDA, Boussaid. Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Mémoire de master. Effet des paramètres opératoires.
- [5] Cardott, (1999), génie de l'environnement, les traitements des eaux procédés physico-chimique biologiques cours et problème résolu Edition Ellipses
- [6] Kaoua. F , (1987). Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur différents types d'argile kaolinique, Bulletin de la société chimique de France, 4, 581-588. □
- [7] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc
- [8] Robert. L, (1989). Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, 2730-2731
- [9] Everelt D.H. (1979). Adsorption at the liquid/solide interface, dans : Colloid surface, vol3, chap2, The Chemical soc. London
- [10] Le cloirec P. (1985). Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques, Thèse de docteur Es-Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France. □
- [11] (1989), Opérations unitaires, techniques de l'ingénieur, traité génie et procédés

chimiques, Ed Techniques de l'ingénieur J3. □

[12] Brunauer ;(1944) The adsorption of gases and vapors, volume 1,physical adsorption oxford university prsess, united states 511p. □

[13] Ming Sun. Llang -et Francis , technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre FRANÇIAS,

[14] Sylvain Masson.2015. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Université de Grenoble Alpes

[15] MA, Souci et ZAZOUA, Ali Encadreur. Méthodes analytique novatrice pour la détection du bisphénol A dans les eaux. 2019. Mémoire de master. Université de Jijel.

[16] Rouibah.K .2013. Valorisation de supports solides naturels : application a l'élimination, par adsorption, de polluants oorganiques et minéraux dans les effluants liquides. Thèse de doctorat. Université de Jijel

[17] MA, Souci et ZAZOUA, Ali Encadreur. Méthodes analytique novatrice pour la détection du bisphénol A dans les eaux. 2019. Mémoire de master. Université de Jijel.

[18] E.L.Cochrane et al .2006. A comparaison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. Journal of hazardous materials

[19] Y.S.Ho, G.McKay.1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes Process Biochemistry

[20] J.R.Weber, J.C.Morris.1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution Journal of Sanitary Engineering Division .American Society Civil Engineering

[21] MERZOUGUI, Charaf Eddine. Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif. 2017. Mémoire de master

Chapitre III : Bisphénol A

[1] SeonghaCho, MHee-SeokLee, yung-SilHwang, Yong EuiKoo, Youngja H.Park. High resolution metabolomics to determine the risk associated with bisphenol A exposure in

humans. Environmental Toxicology and Pharmacology. Volume 58, March **2018**, Pages 1-10.

[2] Zar ChiThent, Gabriele Ruth AnisahFroemming, SuhailaMuid. Bisphenol A exposure disturbs the bone metabolism: An evolving interest towards an old culprit. Life Sciences. Volume 198, 1 April **2018**, Pages 1-7

[3] Staples, C. A.; Dome, P. B.; Klecka, G. M., Oblock, S. T.; Harris, L. R. Chemosphere**1998**, 36, 2149-2173

[12] Grain.DA, Eriksen.M,Iguchi.T, Jobling.S, Lanfer.H,Le blanc.GA, Guillette.LJ, Reprod.toxicol **2007**,24,225-239.

[13] Hideyuki.Y, Hajine.H Hitoshi.N, Masatoshi.Y. Anal. Chem.Acta **2003**,488, 211-221.

[4] Vandenberg, L.N.; Maffini, M.V.; Sonnenschein, C.; Rubin, B.S.; Soto, A.M. Bisphenol-A and the great divide: A review of controversies in the field of endocrine disruption. Endocr. Rev. **2009**, 30, 75–95.

[5] Geens, T.; Goeyens, L.; Covaci, A. Are potential sources for human exposure to bisphenol-A overlooked? Int.J. Hyg. Environ. Health **2011**, 214, 339–347.

[6] Fregert, S.; Rorsman, H. Hypersensitivity to epoxy resins with reference to the role played by bisphenol A. J. Investig. Dermatol. **1962**, 39, 471–472.

[17]Knaak, J.B.; Sullivan, L.J. Metabolism of bisphenol A in the rat. Toxicol. Appl. Pharmacol. **1966**, 8, 175–184.

[7] Gaul, L.E. Sensitivity to bisphenol A. Arch. Dermatol. **1960**, 82, 1003. Toxics **2017**, 5, 22 of 16

[8] Krishnan, A.V.; Stathis, P.; Permuth, S.F.; Tokes, L.; Feldman, D. Bisphenol-A: An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. Endocrinology **1993**, 132, 2279–2286.

[9] Rochester, J.R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. Reprod. toxicol. **2013**, 42, 132–155.

[10] Melnick, R.; Lucier, G.; Wolfe, M.; Hall, R.; Stancel, G.; Prins, G.; Gallo, M.; Reuhl, K.; Ho, S.M.; Brown, T.; et al. Summary of the National Toxicology Program’s report of the endocrine disruptors low-dose peer.review. Environ. Health Perspect. **2002**, 110, 427–431.

[11] European Food Safety Authority (EFSA). Bisphenol A: Disponible en ligne : <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol.htm> (accessible le 19 Mars 2018).

[12] Doerge, D.R.; Twaddle, N.C.; Vanlandingham, M.; Fisher, J.W. Pharmacokinetics of Bisphenol A in neonatal and adult CD-1 mice: Inter-species comparisons with Sprague-Dawley rats and rhesus monkeys. Toxicol. Lett.**2011**, 207, 298–305.

- [13] Doerge, D.R.; Twaddle, N.C.; Vanlandingham, M.; Fisher, J.W. Pharmacokinetics of bisphenol A in neonatal and adult Sprague-Dawley rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2010**, *247*, 158–165.
- [14] Doerge, D.R.; Twaddle, N.C.; Woodling, K.A.; Fisher, J.W. Pharmacokinetics of bisphenol A in neonatal and adult rhesus monkeys. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2010**, *248*, 1–11.
- [15] Völkel, W.; Colnot, T.; Csanády, G.A.; Filser, J.G.; Dekant, W. Metabolism and kinetics of bisphenol a in humans at low doses following oral administration. *Chem. Res. Toxicol.* **2002**, *15*, 1281–1287.
- [16] Völkel, W.; Kiranoglu, M.; Fromme, H. Determination of free and total bisphenol A in human urine to assess daily uptake as a basis for a valid risk assessment. *Toxicol. Lett.* **2008**, *179*, 155–162.
- [17] Stahlhut, R.W.; Welshons, W.V.; Swan, S.H. Bisphenol A data in NHANES suggest longer than expected half-life, substantial nonfood exposure, or both. *Environ. Health Perspect.* **2009**, *117*, 784–789.
- [18] European Commission. Commission Directive 2011/8/eu of 28 January 2011 Amending Directive 2002/72/ec as Regards the Restriction of Use of Bisphenol a in Plastic Infant Feeding; Bottles, Brussels, **2011**.
- [19] Podlipna, D., Cichna-Markl, M. *Eur. Food. Res. Technol.* 2007, *224*, 629–634.
- [20] Soto, A.M., Sonnenschein, C. *Nat. Rev. Endocrinol.* 2010, *6*, 363–370.
- [21] Robin, B.S. *Steroid. Biochem. Mol. Biol.* 2011, *127*, 27–34.
- [22] Valentina Becerra, Jurgen Odermatt. Detection and quantification of traces of bisphenol A and bisphenol S in paper samples using analytical pyrolysis-GC/MS. *Analyst*, 2012, *137*, 2250–2259.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

- [1] Rapport de la filiale SPA CRAPC Expertise
- [2] Erdal Eren, J. *Hazard. Mater.* 159 (2008) 235–244
- [3] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, *Microporous Mater.* 8 (1997) 141–150
- [4] MA, Souci et ZAZOUA, Ali Encadreur. Méthodes analytique novatrice pour la détection du bisphénol A dans les eaux. 2019. Mémoire de master. Université de Jijel.
- [5] B.K.Nandi, A.Goswami, M.K.Purkait. 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazard Mater.*

Chapitre V : Résultats et Discussions

[1] Koffi Léon Konan. 2006 « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges ».

[2] UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1- Mémoire Présenté à : la faculté de Technologie Département de Génie des Procédés En vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER Option : Génie Chimique Par M lle : DERAFA Garmia Thème Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques Soutenu en 2014

[3] GILES C.H., SMITH D. 1974. Colloid Interf, Sci, VOL 47

[4] ABOURA Meriem, AYAS, Nihad, et KRIKA, Fouad Encadreur. Impact de la modification de la surface de l'algue marine *posidonia oceanica* sur l'élimination d'un polluant des milieux aqueux. 2019. Memoir de fin d'étude Université de Jijel.

Résumé

Cette étude nous a permis d'utiliser un matériau argileux de type bentonite riche en montmorillonite de la région de Maghnia. La concentration de la bentonite, la mesure du pH et l'évolution de la température de calcination de ce matériau en fonction de la perte au feu ont été étudiées. Les résultats montrent que la silice et l'alumine sont des oxydes constitutifs majoritaires dans notre argile, la surface du matériau que ce soit brute ou calciné est de nature basique. Au-delà de 400°C jusqu'à 700°C, la perte de masse produite par l'augmentation de la température est attribuée à la fois à la désorption de l'eau de structure et à la décomposition des carbonates et due à l'évaporation de l'eau de constitution et des hydroxyles (OH-) des octaèdres contenues dans la bentonite. Après, on a approfondi ce travail, en appliquant ces argiles calcinées dans le domaine de l'adsorption du polluant bisphénol A dans les milieux aqueux.
Mots-clés : Argile, calcination, perte au feu, bentonite, adsorption, bisphénol A.

Abstract

This study allowed us to use a bentonite-type clay material rich in montmorillonite from the Maghnia region. The chemical composition of bentonite, the measurement of the pH and the evolution of the calcination temperature of this material according to the loss on ignition were studied. The results show that silica and alumina are the majority constituent oxides in our clay, the surface of the material, whether raw or calcined, is basic in nature. Beyond 400°C up to 700°C, the loss of mass produced by the increase in temperature is attributed both to the desorption of structural water and to the decomposition of carbonates and due to the evaporation of the water of constitution and of the hydroxyls (OH-) of the octahedra contained in the bentonite. Afterwards, we deepened this work, applying these calcined clays in the field of the adsorption of the pollutant bisphenol A in aqueous media.

Keywords: Clay, calcination, loss on ignition, bentonite, adsorption, bisphenol A.

المخلص

سمحت لنا هذه الدراسة باستخدام مادة طينية من نوع البنتونيت غنية بالمونتموريلونيت من منطقة المغنية. تمت دراسة التركيب الكيميائي للبنتونيت وقياس الأس الهيدروجيني وتطور درجة حرارة الحساب لهذه المادة وفقاً لفقدان الاشتعال. تظهر النتائج أن السيليكا والألومينا هما غالبية الأكاسيد المكونة في الطين، و سطح المادة، سواء كانت خام أو مكسورة، أساسي في الطبيعة. بعد 400 درجة مئوية حتى 700 درجة مئوية، يُعزى فقدان الكتلة الناتجة عن زيادة درجة الحرارة إلى من الأوكتاهدرا (OH-) كل من امتصاص المياه الهيكلية وتحلل الكربونات ويسبب تبخر مياه الدستور والهيدروكسيلات الموجودة في البنتونيت. بعد ذلك، قمنا بتعميق هذا العمل، وتطبيق هذه الطين المكسورة في مجال امتصاص الملوث ثنائي A الفينول في الوسائط المائية.
الكلمات الرئيسية: الطين، التكليل، فقدان الإشعال، البنتونيت، الامتزاز، البيسفينول أ.

