



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mlle KAHOUADJI Chaima
Mlle HOCINE Amal

Sur le thème

Clay-Polymers composites preparation: Optimization study of properties and application for water treatment.

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr TENNOUGA Lahcène	Professeur	ESSA-Tlemcen	Président
Mr HOCINE Tayeb	Maître de conférences B	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr BENABADJI K. Ismet	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Dédicace

Je dédie ce travail

A l'homme, mon précieux offre de dieux, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect **mon cher père**.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse **mon adorable mère** .

A mes chères sœurs **Badiaà, Samiha, Hadjer, Abir** en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour le dévouement et les sacrifices que m'ont toujours fait.

A mes adorables neveux et nièces : **Anfel, Louai, Razen** qui savent toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A mon frère que je n'ai pas eu, qui n'a jamais cessé de me soutenir, m'encourager et me conseiller tout au long de ma vie.

A ma deuxième famille **TERBECHE**, merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Sans oublier mon binôme **Amal** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

Chaima

“

Je dédie ce modeste travail, comme preuve de respect, de gratitude et de reconnaissance :

*A mon modèle dans la vie et mon soutien , a la personne qui m'a appris que la patience est la clé du succès. **mon cher père**, que dieu le protège.*

*A celle dont le sourire est mon but et sous ses pieds est mon paradis **ma chère maman**, que dieu la sauve.*

*Aux fleurs de ma vie, mes chères sœurs **Fatima Zohra, Amina, Asma**. Que dieu les rende heureuses et ne me privez pas de leur présence.*

*A mon cher frère **Mohamed** .*

*A celle qui m'a accompagné depuis ma naissance et partagé avec moi tous mes moments d'enfance, qui me ressent sans avoir à dévoiler ma douleur **mon cher jumeau**.*

*A mes adorables neveux et nièces : **Merieme, Badr Eddin, Fares, Hafsa, yousra** qui savent toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

*A mon binôme **Chaima** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*A toute la famille **Hocine et Ben yahia**.*

”

*****Amal**

Remerciements

Nous remercions Dieu pour la volonté et la connaissance qu'il nous a permis pour accomplir ce travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université ABOU BAKR-BELKAID Tlemcen. Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude envers le Directeur Monsieur le professeur **MEDJAHED Kouider**.

Nous tenons à témoigner notre profonde reconnaissance à l'ensemble des enseignants de l'institut de chimie et plus particulièrement de la filière macromoléculaire « **Mr.L. TENNOUGA, Mr. B. BOURAS, Mr.K.I. BENABADJI, Mr.K. MEDJAHED, Mr.T. HOCINE, Mme.S. BELKAID** » pour leurs engagements, leurs consciences et leurs soutiens.

Nous exprimons nos profondes reconnaissances à celui qui a dirigé ce travail, à celui qui été patient et nous a aidé par ses encouragements et n'a pas cessé une seconde à nous donner ses conseils à monsieur **HOCINE Tayeb** maître de conférences 'B' à l'université de Tlemcen, qu'il accepte nos remerciements pour l'aide bien vaillante qu'il nous fait bénéficier.

C'est un agréable devoir d'exprimer notre plus sincère reconnaissance à monsieur **TENNOUGA Lahcène**, Professeur à ESSA de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de nos profonds respects.

Nous témoignons notre gratitude à monsieur **BOURAS Brahim**, Maître de Conférence A à l'Université de Tlemcen qui n'a cessé de suivre avec intérêt le déroulement de nos travaux. Ses avis et ses conseils ont été pour nous un précieux encouragement.

Nous tenons à remercier très sincèrement monsieur **BENABADJI Kamel Ismet**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter avec diligence de juger ce travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à toute l'équipe au laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'université de Tlemcen et les doctorants **ZENNAKI Amine, BELAID Ali, BENZEMRA Nour-saïba**, l'ingénieur de labo **BOUAYAD Souhila**, pour nous avoir facilité l'accès aux données la partie théorique de celle-ci.

Finalement, nous disons à nos amis et nos collègues (**Ilham, Imane, Fatima, Nihel, Achwak, Nabila, Manel, Warda, Selsabil** et nos frères **Oussama B, Oussama A, Boumedien, Ahmed, Bilal** et al) merci pour tous ces moments simples qui sont devenus inoubliables grâce à vous, merci pour votre compréhension, votre aide et votre soutien.

Table des matières

Dédicace	1
Remerciements	3
Introduction générale	12
1 Synthèse bibliographique	14
1.1 Partie I : copolymères a base d'acrylamide et de la 4-vinylpyridines	15
1.1.1 Copolymérisation des monomères AM et 4VP	15
1.1.2 La technique de copolymérisation adiabatique	16
1.2 Partie II : Les argiles	17
1.2.1 Le kaolin	17
1.2.2 La bentonite	19
1.2.3 Propriétés des minéraux argileux	22
1.2.4 Propriétés de gonflement	23
1.3 Partie III : Les colorants	23
1.3.1 Définition des colorants	23
1.3.2 Le Bleu de méthylène (BM)	24
2 Techniques expérimentales	29
2.1 partie I : Synthèse des copolymères	30
2.1.1 Copolymérisation adiabatique des monomères	30
2.1.2 Préparation de la solution du copolymère	31
2.1.3 Mode opératoire coagulation – floculation	31
2.1.4 Mode opératoire de PH isoélectrique	31
2.2 Partie II : Equipements	32
2.3 Partie III : Méthodes de caractérisations	33
2.3.1 PH –mètre	33
2.3.2 Spectroscopie infrarouge (IR)	33
2.3.3 Jar-test	34
2.3.4 Turbidité	35
2.3.5 Spectrophotométrie UV-visible	36
2.3.6 Diffraction des rayons X(DRX)	37
2.3.7 Fluorescences des rayons X (XRF)	38
3 Résultats et discussions	39
3.1 Caractérisation des argiles	40
3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	40

3.1.2	Fluorescences des rayons X (XRF)	42
3.1.3	Caractérisation par spectrophotométrie UV-VISIBLE	43
3.1.4	Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IRTF)	46
3.2	Etude de la décantation naturelle des suspensions des argiles	48
3.3	Etude de coagulation-floculation sur Jar-Test	49
3.4	L'étude cinétique de l'élimination de la turbidité des suspensions des argiles	49
3.5	Effet de la concentration en flocculant et de la cinétique de décantation . .	49
3.6	Effet de pH de la solution de flocculant sur la coagulation-floculation	52
3.7	L'étude cinétique de l'élimination de la solution du BM par l'adsorption- Coagulation- floculation	56
3.7.1	L'élimination de la turbidité des suspensions des argiles en présence du BM	56
3.7.2	L'étude d'élimination de BM suivie par UV-Visible	62
Conclusion générale et perspectives		66
Bibliographie		68

Table des figures

1.1	Copolymérisation adiabatique d'acrylamide et du 4-Vinylpyridine.	16
1.2	schéma d'un réacteur adiabatique [13].	16
1.3	Spectre IR du kaolin [19].	18
1.4	Représentation schématique de montmorillonite [21].	19
1.5	Spectre IR de la bentonite [19].	20
1.6	Structure chimique de bleu de méthylène	24
1.7	l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à différentes concentrations [13].	25
1.8	Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible [13].	26
1.9	Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible [13].	27
2.1	L'appareil du pH-mètre (LAEPO).	33
2.2	L'appareil d'infrarouge "CARY 600 SEIES FTIR" (LAEPO).	33
2.3	L'appareil de Jar-Test (LAEPO).	34
2.4	Turbidimètre de Hanna (LAEPO).	35
2.5	équipement UV "OPTIZEN 2120 UV-Visible" (LAEPO).	36
2.6	L'appareil de la diffraction des rayons X de type RIGAKU ULTIMA-IV(LAEPO).	37
2.7	L'appareil XRF de type Thermo scientifique Niton XL3t(LAEPO).	38
3.1	Diffractogramme DRX de la bentonite.	40
3.2	Diffractogramme DRX du kaolin.	41
3.3	Diffractogramme DRX des bentonites modifiées.	41
3.4	Le spectre UV-VISIBLE du Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5% dans l'eau à différent concentrations.	43
3.5	Le spectre UV-VISIBLE du Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5% dans l'eau à différent concentrations.	44
3.6	Le spectre UV-VISIBLE des copolymères dans l'eau avec concentration du 10^{-4} g/ml.	44
3.7	Spectre IRTF du poly (AM-CO-4VP)0,5%.	46
3.8	Spectre IRTF du poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5%.	47
3.9	Pourcentage d'élimination des suspensions des argiles en fonction du temps avec une décantation naturelle.	48
3.10	Élimination de la turbidité de bentonite ($C_{\text{bentonite}}=100$ mg/L, $TU_i=25,18$ NTU) en fonction de la concentration du floculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly(AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	50

3.11	Élimination de la turbidité de kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100$ ppm, $TU_i = 45,1$ NTU) en fonction de la concentration du floculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly(AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	51
3.12	Pourcentage d'élimination de la turbidité du bentonite ($C_{\text{bentonite}} = 100$ mg/L, $TU_i = 25.18$ NTU) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du floculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	53
3.13	Pourcentage d'élimination de la turbidité du kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100$ mg/L, $TU_i = 45.1$ NTU) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du floculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	54
3.14	Eau traitée par coagulation-floculation en utilisant le poly(AM-CO- 4VP).	55
3.15	Quaternisation des monomères du 4-vinylpyridine dans un milieu acide.	55
3.16	Elimination de la turbidité de bentonite ($C_{\text{bentonite}} = 100$ mg/L, $TU_i = 45.18$ NTU, $C_{\text{BM}} = 10$ ppm) en fonction de la concentration du floculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	57
3.17	Elimination de la turbidité de kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100$ mg/L, $TU_i = 61$ NTU, $C_{\text{BM}} = 10$ ppm) en fonction de la concentration du floculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	58
3.18	Pourcentage d'élimination de la turbidité du bentonite ($C_{\text{bentonite}} = 100$ mg/L, $TU_i = 45.18$ NTU, $C_{\text{BM}} = 10$ ppm) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du floculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	60
3.19	Pourcentage d'élimination de la turbidité du kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100$ mg/L, $TU_i = 61$ NTU, $C_{\text{BM}} = 10$ ppm) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du floculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	61
3.20	Elimination du BM ($C_{\text{bentonite}} = 100$ mg/L, $TU_i = 45.18$ NTU, $C_{\text{BM}} = 10$ ppm) en fonction de la concentration du floculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	63
3.21	Elimination du BM ($C_{\text{kaolin}} = 100$ mg/L, $TU_i = 61$ NTU, $C_{\text{BM}} = 10$ ppm) en fonction de la concentration du floculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.	64
3.22	Résultats de traitement de BM par adsorption/floculation sur jar-test.	65

Liste des tableaux

1.1	Les résultats de caractérisation de spectre IR du kaolin.	18
1.2	Les résultats de caractérisation de spectre IR de la bentonite.	20
1.3	La CEC de nombreuses formes d'argile.	22
1.4	Les résultats de caractérisation de spectre IR de la bentonite.	23
3.1	Les résultats de caractérisation de diffractogramme DRX des argiles. . . .	40
3.2	Les éléments chimiques présents dans les argiles.	42
3.3	Comparaison entre les Résultats obtenus par l'élimination de la turbidité des suspensions des argiles en présence du BM.	59
3.4	Comparaison entre les Résultats obtenus par l'élimination de BM sur jar-test.	65

Liste des sigles et acronymes

AM *Acrylamide*

4VP *4-vinylpyridine*

BIS-AM *Bis -Acrylamide*

BM *Le bleu de méthylène*

Poly(AM-CO-4VP) *Poly(acrylamide-CO-4vinylpyridine)*

Poly(AM-CO-4VP-CO-BISAM) *Poly(acrylamide-CO-4vinylpyridine-CO-bisacrylamide)*

APS *Persulfate d'ammonium*

pH *Potentiométrie*

IR *Spectroscopie infrarouge*

UV-Visible *Spectrophotométrie*

XRF *Fluorescences des rayons*

DRX *Diffraction des rayons*

TU0 *Turbidité initiale*

TUf *Turbidité finale*

Q *Flux de chaleur*

pHiso *pH isoélectrique*

ppm *partie par million*

NTU *unité de turbidité nuphléométrique*

Liste des tableaux

rpm *tour/minute*

Abs *Absorbance*

Introduction générale

L'eau est une ressource essentielle pour chaque créature sur terre [1]. Du fait de la croissance démographique et de l'industrialisation, notamment de nombreux pays émergents, la demande en eau potable ne cesse de croître. Les problèmes d'eau potable, souvent associés au Tiers-Monde, sont devenus si répandus que les pays développés commencent à cesser d'ignorer la protection de cette ressource naturelle. Le principal problème d'accès à l'eau potable est dû à une répartition inégale dans le monde, mais aussi à la pollution continue des ressources en eau par les rejets industriels, agricoles et urbains [2].

les colorants industriels sont des polluants souvent rencontrés, une fois ils dissolvent dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risque pour notre santé et de nuisance pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes : physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer les eaux usées tel que la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques, l'adsorption et la coagulation/floculation [4].

La technique d'adsorption c'est la méthode la plus favorable pour l'élimination des turbidités, et très efficace et simple dans l'utilisation, le principe du traitement par cette méthode est d'éliminer la turbidité par le polymère.

L'objectif de notre étude est de préparer des copolymères par copolymérisation adiabatique puis obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux.

Notre étude consiste à la compréhension de certaines informations impliquant l'utilisation des composites à base d'argile et des polymères dans le traitement des eaux. Ce mémoire est composé de trois chapitres principaux :

- Dans le premier chapitre, on présentera quelques généralités sur les monomères d'acrylamides et 4-vinylpyridines et leur copolymérisation, une description bibliographique sur les argiles Puis des généralités sur les colorants.
- Le chapitre II décrira l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude et les différentes méthodes de caractérisation IR, DRX et UV-visible, XRF.
- Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions, l'influence des différents paramètres tel que (la concentration du copolymère, le pH, le temps de décantation) sur élimination de la turbidité

des argiles (bentonite, kaolin) par les polymères que nous avons préparés et sur l'élimination du bleu de méthylène par le composé argile – polymère.

- et enfin, une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1 Partie I : copolymères a base d'acrylamide et de la 4-vinylpyridines

1.1.1 Copolymérisation des monomères AM et 4VP

1.1.1.1 Rappels sur la copolymérisation des acrylamides

Les copolymères à base d'acrylamide suscitent un grand intérêt dans de nombreux domaines. Pour générer des polyacrylamides hydrophobes modifiés, ils ont copolymérisé un grand nombre de monomères vinyliques avec l'acrylamide. Nous utilisons une copolymérisation micellaire avec du N-octadécylacrylamide en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS) [5, 6] .

Dans un environnement aqueux, les groupements hydrophobes se lient entre eux et forment des domaines hydrophobes dans diverses chaînes de polymères ; ils agissent comme des réticulations intermoléculaires, ce qui peut entraîner une augmentation significative de la viscosité et, finalement, la production d'un gel physique. Les propriétés rhéologiques remarquables de ces copolymères débouchent sur un large éventail d'applications industrielles, notamment la formulation de peintures et de cosmétiques. Ils sont également utilisés dans divers autres processus industriels, notamment la floculation, la coagulation, les agents de séchage, etc.... [7] .

Les polymères à base d'acrylamide sont souvent utilisés comme épaississants, stabilisants, filmogènes, modificateurs de rhéologie, émulsifiants, agents de lubrification, conditionneurs et agents de contrôle de la viscosité pour la récupération assistée du pétrole. La plupart des applications de ces polymères découlent de leurs propriétés en solution, notamment pour leur capacité à modifier la rhéologie d'un milieu aqueux. Les molécules de polymère augmentent la viscosité en raison de leur volume hydrodynamique, et la viscosité peut être encore accrue par l'association intermoléculaire [8] .

1.1.1.2 Rappels sur la copolymérisation des 4-vinylpyridines

Les vinylpyridines peuvent copolymériser par voie anionique ou radicalaire. La réaction est facilement réalisable par émulsion, plusieurs agents émulsifiants tels que les savons résineux, les huiles sulfonées, le Laury sulfate de sodium, les disulfonates et les disulfonates de dodécylbenzène et le sulfonate de dodécylbenzène ont montré une efficacité significative [9] .

Les premiers travaux sur la copolymérisation anionique sont réalisés par MANSRI et al, ils ont préparé des copolymères à base de poly (éthylène oxyde) (POE) et de 4vinylpyridinium [10] .

1.1.1.3 Rappels sur la copolymérisation des acrylamides et des 4-vinylpyridines

Un nouveau copolymère poly (AM-CO-4VP) a été synthétisé par copolymérisation radical adiabatique en solution aqueuse. Il a montré un comportement anti-poly électrolyte dans une solution aqueuse en présence de sel NaCl. Cette méthode de synthèse montre que le taux d'hydrolyse des fonctions amines d'acrylamide est faible [11] .

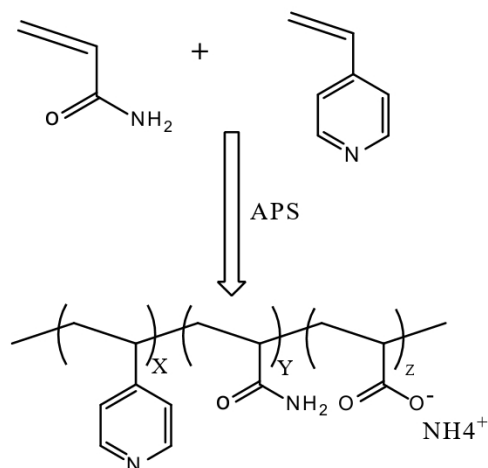


FIG. 1.1 : Copolymérisation adiabatique d'acrylamide et du 4-Vinylpyridine.

1.1.2 La technique de copolymérisation adiabatique

La polymérisation adiabatique a été effectuée dans un réacteur adiabatique appelée Dewar, ce système est schématisé dans la figure suivante [12] .

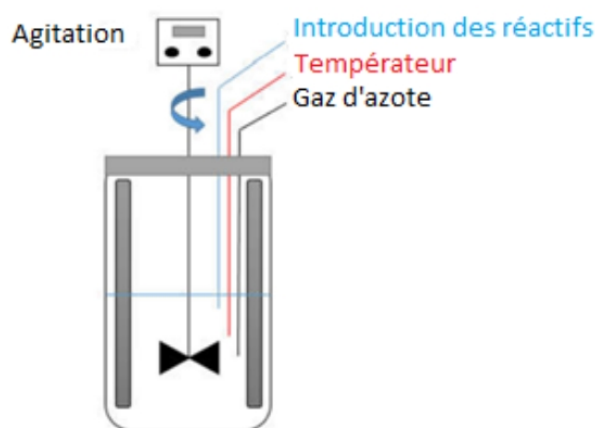


FIG. 1.2 : schéma d'un réacteur adiabatique [13].

Plusieurs études ont été effectuées sur la copolymérisation d'acrylamide en milieu adiabatique avec d'autres monomères :

D'après le travail qui a été réalisé par **BOURAS et al** [14] nous avons optimisé les paramètres désirés pour synthétiser des copolymères poly (AM-CO-4VP) avec des masses macromoléculaires élevées, pour les appliquer comme des flocculants dans le traitement des eaux usées.

SAMANEH SABER-SAMANDARI et al [15] ,ont synthétisé des séries des copolymères à base d'acrylamide et de bis-acrylamide par voie radicalaire. Le copolymère synthétisé est utilisé dans la rétention des colorants cationiques et anioniques.

1.2 Partie II : Les argiles

1.2.1 Le kaolin

Le terme « kaolin » est dérivé du mot chinois « Kaoling », qui désigne une kaolinite près de Yaochao-Fu dans la province du Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été utilisée pour la première fois vers 210 ans avant Jésus-Christ [16] ..En Algérie, il existe deux gisements majeurs : Djebel Debagh et Tamazert [17] .

1.2.1.1 Structure chimique et minéralogique de la kaolinite

Les kaolinites (éléments de kaolin pur) sont des minéraux argileux (silicates microcristallins) formés par l'émulation des feuillets identiques 1 :1, avec la formule développée : $(2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ou $Al_2 \cdot Si_2 \cdot O_5) (OH_4)$. (SiO_2 46,5%, Al_2O_3 39,5% et H_2O 14,5%). Il existe également des kaolinites qui incluent du fer structural dans une configuration octaédrique. Le pourcentage de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%) [17] . Chaque kaolinite est constituée d'une couche de SiO_4 tétraédrique reliée en ligne droite par trois de leurs pics, laquelle est reliée à une couche octaédrique, avec deux positions octaédriques sur trois occupées par des atomes d'aluminium : La kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique.

1.2.1.2 Domaine d'utilisation du kaolin

Cette structure cristalline est à l'origine des propriétés du kaolin (telles que la viscosité), qui en font un minéral polyvalent [18] .

- La structure unique du kaolin lui permet d'être utilisé comme pigment de stratification dans les peintures. Papier, qui augmente la brillance, la douceur et la blancheur du papier tout en l'empêchant de jaunir.
- Le kaolin est utilisé dans la production de porcelaine en raison de sa souplesse, de sa couleur pâle et de sa résistance.

- Le kaolin se solidifie à haute température par conséquent, il est utilisé comme isolant thermique.

1.2.1.3 Spectroscopie infra-rouge

Les résultats de caractérisation de spectre IR du kaolin. L'utilisation de la technique infra-rouge nous permet d'obtenir un spectre qui présente les différentes fonctions chimiques situées à la surface de bentonite. Ils ont utilisé un spectromètre de type Agilent CARRY 600.

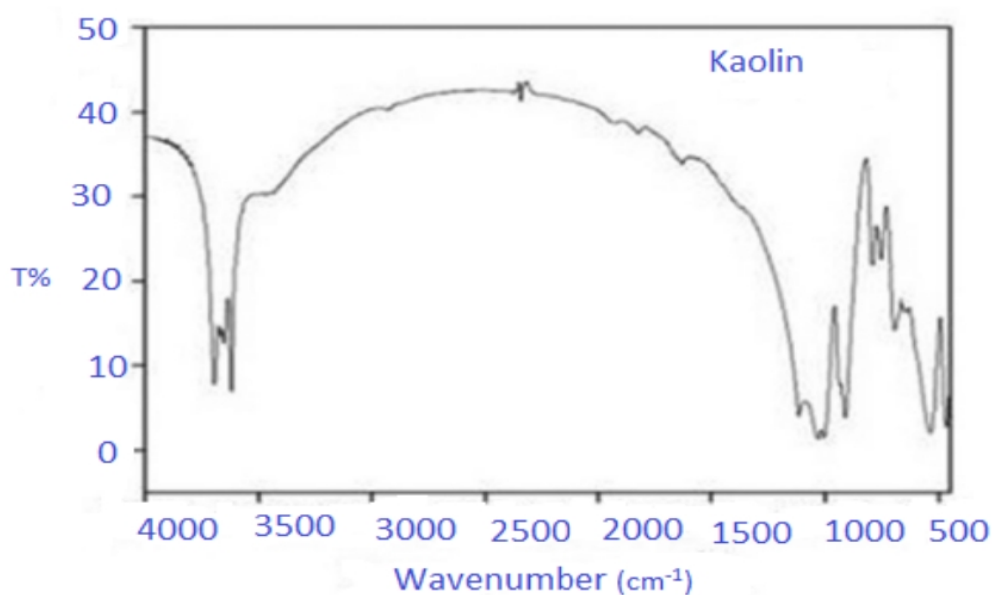


FIG. 1.3 : Spectre IR du kaolin [19].

TAB. 1.1 : Les résultats de caractérisation de spectre IR du kaolin.

Fréquence	Liaison	Nature	Intensité	Composée
538.97	Si-O Si-O-Al	Elongation	Fort Large	Leshalogénures d'alkyle
794.83	Al-Mg-OH	Elongation	Faible	Alcynes, Quartz
1006.84	Si-OH	Elongation	Fort	Monosubstitu é
1628.77	H-O-H	Déformation	Moyen	Physisorbé
1937.32	C-H	Elongation	Trop faible	Composé aromatique
3458.93	H-O-H	Elongation	Large	Absorption H_2O
3696.54	O-H	Elongation	Fine	Alcools, Phénols

1.2.2 La bentonite

Les bentonites sont des silicates d'aluminium hydratés appartenant au groupe des montmorillonites. La bentonite est une argile possédant des propriétés de surface (caractéristiques, affinité pour l'eau, capacité à absorber les composés électropositifs, etc.).

De nombreuses études ont été menées sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés clarifiantes des bentonites d'origines diverses. La plus part des gisements importants de bentonite se trouvent en Oranie (ouest algérien). Les mines de Maghnia (Hammam Boughrara), aux réserves estimées à un million de tonnes, et de Mostaganem (M'zila), aux réserves estimées à deux millions de tonnes [20].

1.2.2.1 Structure et composition

Dans sa forme naturelle, la bentonite est une roche tendre à la consistance du kaolin, c'est-à-dire friable et abrasive au toucher. Sa couleur est blanche, grise ou légèrement jaune. C'est le résultat de la décomposition des couches volcaniques provoquée par des réactions alcalines ou acides de l'eau. Outre la montmorillonite, ce sol peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite, etc.) ainsi que des impuretés sous forme de gypse, de carbonates et d'autres minéraux.

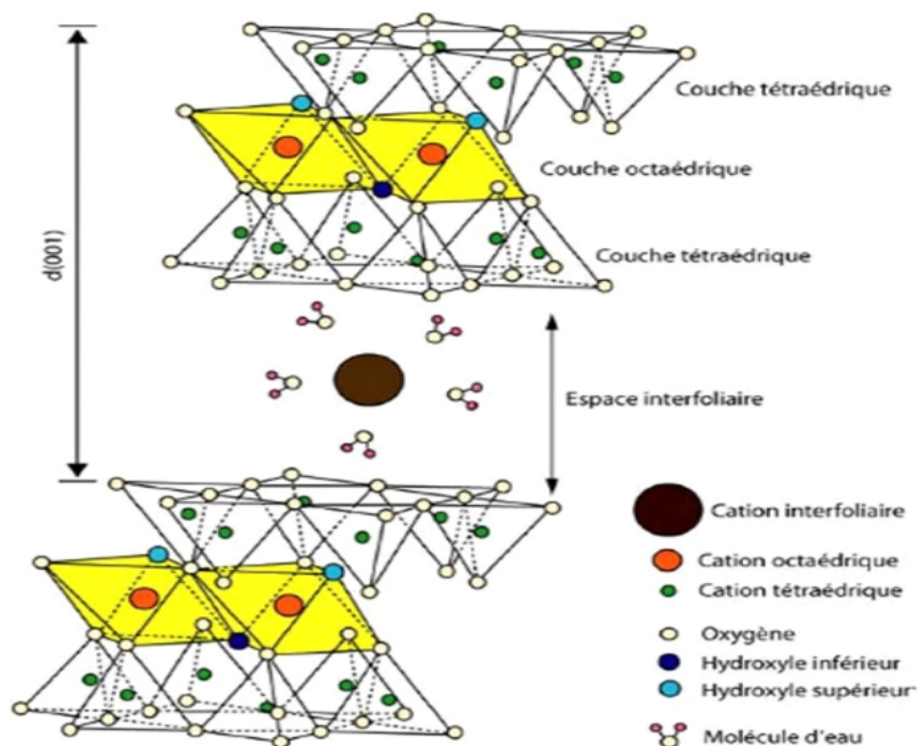


FIG. 1.4 : Représentation schématique de montmorillonite [21].

1.2.2.2 Spectroscopie infra-rouge

L'utilisation de la technique infra-rouge permettez-nous d'obtenir un spectre qui nous donne les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de bentonite. Ils ont utilisé un spectromètre de type Agilent CARRY 600.

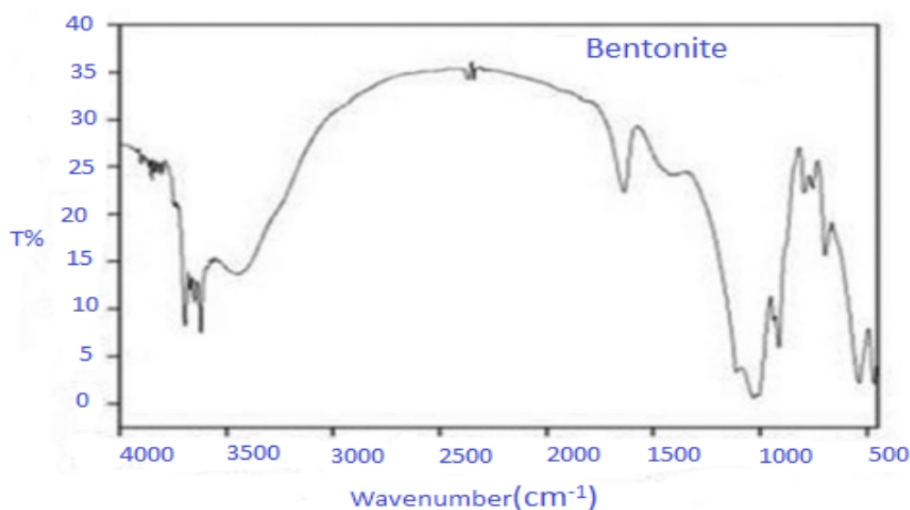


FIG. 1.5 : Spectre IR de la bentonite [19].

TAB. 1.2 : Les résultats de caractérisation de spectre IR de la bentonite.

Fréquence	Liaison	Nature	Intensité	Composée
539.26	Si-O Al-O-Si	Elongation	Fort Large	Les halogénures d'alkyle
755.70	Si-O-Al	Elongation	Faible	Alcynes, Quartz
913.47	Al-Al-OH	Elongation	Fort	Aromatique , Octahedral
1421.46	C-H	Déformation	Fort	Alcane
2380.24	O=C=O	Elongation	Faible	CO_2
3445.87	H-O-H Si-O-H (solide)	Elongation	Large	Absorption de H_2O
3695.17	O-H Si-OH	Elongation	Fine	Alcools, Phénols

1.2.2.3 Types de bentonite

Il existe trois variétés de bentonites en fonction de leur capacité à retenir les molécules organiques :

- Bentonite de sodium naturelle.
- Bentonite calcique naturelle.
- Bentonite activée [22] .

1.2.2.3.1 Bentonites naturelles

Il existe deux types de bentonites à l'état naturel, le cation échangeable différencier entre eux :

- Les bentonites sodiques ont une grande capacité de gonflement et d'adsorption car le sodium est le principal cation échangeable.
- Les bentonites calcifiées, dans lesquelles le calcium est le principal cation échangeable, ont une capacité de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques. Ces deux variétés de bentonites sont simplement broyées avant d'être vendues, peut-être après avoir été séchées à 80-90 °C.

1.2.2.3.2 Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, celles-ci sont fréquemment activées par du carbonate de sodium avant d'être séchées et broyées ; il en résulte des bentonites calciques activées avec des propriétés égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et sont affectées par l'activation ainsi que par les taux de magnésium, de calcium et de sodium. Les nombreuses formes de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elle a une large gamme de couleurs, allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour le reste.

1.2.2.4 Domaine d'utilisation de Bentonite

- Pour améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite, 4 à 8% de bentonite sont ajoutés au sable siliceux pour la fabrication de moules capables de couler les métaux ferreux et non ferreux.
- Les bentonites peuvent également être utilisées comme support de catalyseur (bentonites activées par un acide) et comme agent de dégradation de l'huile.

1.2.3 Propriétés des minéraux argileux

1.2.3.1 Le feuillet

Le Feuillet est l'unité structurale fondamentale qui définit la nature minérale, le type argileux, la physico-chimie et le caractère macroscopique. Le Feuillet est l'empilement horizontal successif dans les directions X et Y pour la demi-maille, et il prend la forme d'un disque ou d'une plaque de dimensions de l'ordre de 100-1000 nm de longueur et 10 Å d'épaisseur. Ces plaquettes se déforment facilement, surtout lorsqu'elles sont mouillées.

1.2.3.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

L'une des propriétés les plus intrigantes des argiles est leur capacité à retenir les cations. La structure des minéraux argileux est liée aux propriétés d'échange cationiques, à savoir la présence d'interstices entre les couches [23]. Les argiles ont la capacité de lier une large gamme de cations. Les cations actuels peuvent être classés selon leur affinité croissante.

La capacité d'échange représente le nombre de cations que l'argile peut retenir ; elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 g d'argile.

TAB. 1.3 : La CEC de nombreuses formes d'argile.

Minéraux	Capacité d'échange cationique
Montmorillonite	80-150
Kaolinite	3-15
Illite	10-40

1.2.3.3 La surface spécifique

En raison de leur énorme surface, les argiles sont souvent utilisées comme adsorbants. Ceci est dû au fait qu'ils ont deux surfaces, l'une externe qui est constituée de particules et l'autre interne qui correspond à l'espace interfoliaire. Elle s'exprime en m^2 par gramme d'argile [24].

L'augmentation de la surface spécifique confère à l'argile une plus grande capacité de gonflement.

TAB. 1.4 : Les résultats de caractérisation de spectre IR de la bentonite.

Minéraux	Surface interne (m^2/g)	Surface externe(m^2/g)	Surface totale(m^2/g)
Kaolinite	-	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
smectite	600-700	80	700-800

1.2.4 Propriétés de gonflement

La bentonite a la capacité de se dilater dans l'eau, formant une masse visqueuse et gélatineuse. Cette propriété de gonflement est liée à l'adsorption de l'eau par la structure de sa molécule, qui se produit entre les feuillets et les sépare.

Ce gonflement est un processus réversible. Cela signifie qu'une bentonite qui a été gonflée après séchage à des températures modérées peut être regonflée, tant que l'eau d'adsorption est propre et exempte d'impuretés. D'autres chercheurs ont démontré que la présence de métaux ou de cations spécifiques à fort rayonnement ionisant peut réduire le gonflement interfoliaire [25].

1.3 Partie III : Les colorants

1.3.1 Définition des colorants

La capacité d'absorption de la lumière dans le spectre des couleurs (380-750 nm) est un caractère pour les colorants. Tous les composés répondant à cette définition peuvent être différents entre eux par la structure chimique, inorganique ou organique ou même par leur nature naturelle ou synthétique.

Les colorants sont un amalgame de chromophores, d'auxochromes et des molécules aromatiques conjuguées. Ces groupes sont capables de transformer la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, transmission ou diffusion.

- Les chromophores sont des groupes chimiques covalents insaturés qui provoquent une absorption visuelle (Azo (-N=N-); Nitroso (-N=O); Nitro (-NO₂); Carbonyle (>C=O); Vinyne (-C=CH₂) ou méthine (>C=); Thiocarbonyl (>C=S))
- Les auxochromes sont des groupes saturés lorsqu'ils sont attachés à un chromophore, modifient la longueur d'onde maximale et l'intensité d'absorption maximum (Amino(NH₂); Méthylamino (-NHCH₃); Diméthylamino (-N(CH₃)₂); Hydroxyle (-OH); Alkoxy (-OR)) [26].

1.3.2 Le Bleu de méthylène (BM)

1.3.2.1 Définition

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) C'est un colorant cationique dérivé de la phénothiazine qui est vendu sous forme de poudre verte. Du fait de sa structure moléculaire stable, le bleu de méthylène est couramment utilisé comme modèle de polluant organique [27,28].

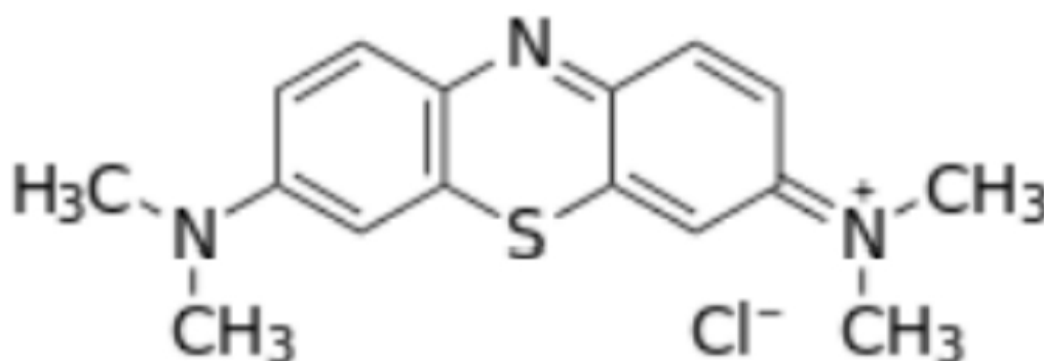


FIG. 1.6 : Structure chimique de bleu de méthylène

1.3.2.2 Les Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

- La Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$
- La Masse molaire : 319,852 g/mol
- Nomenclature : bis- (diméthylamino)- 3,7 phénazathionium chlorure.
- La solubilité : dans l'eau (50 g/L à 20 °C), plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C).
- Le Point de fusion(°C) : 180.
- Le pH : 5,9.
- C'est un colorant basique [29].

1.3.2.3 Spectroscopie UV-VISIBLE

1.3.2.3.1 Effet de la concentration sur l'absorbance de (BM) en UV-Visible :

D'après l'analyse des spectres on peut conclure que la concentration ne présente aucun effet sur la longueur d'onde maximale de BM.

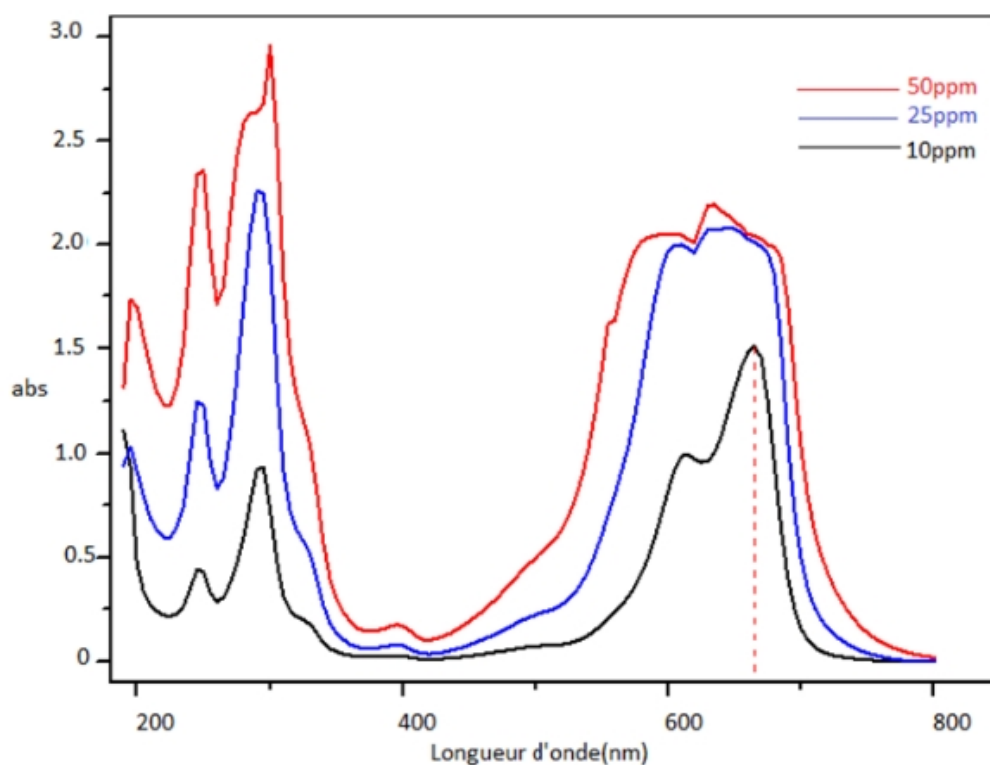


FIG. 1.7 : l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à différentes concentrations [13].

1.3.2.3.2 Etalonnage des solutions de colorant (BM) :

Afin de suivre quantitativement la concentration de BM le spectre d'absorption a été enregistré. Notre colorant a une absorption maximale de 665 nm, comme indiqué dans le spectre. Donc les analyses seront effectuées avec cette longueur d'onde. Dans un premier temps, nous préparons une solution mère (1000 ppm), à partir de laquelle nous préparons les solutions dilués (3-20 ppm). Ceux-ci sont examinés par spectrophotométrie UV-Visible.

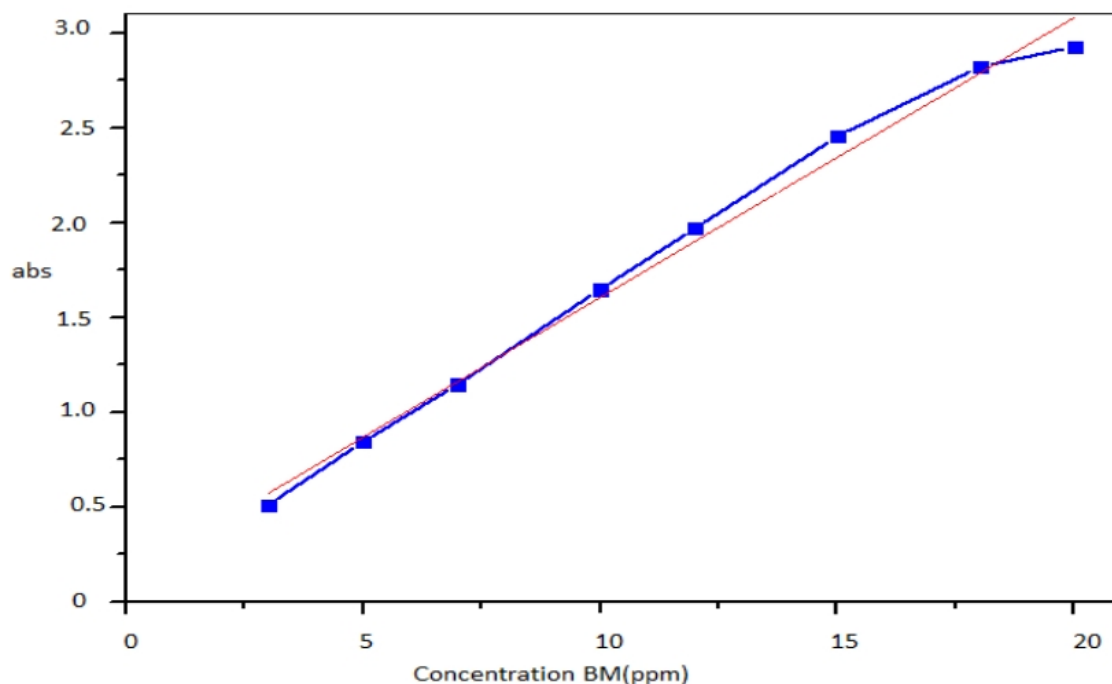


FIG. 1.8 : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible [13].

1.3.2.3.3 Effet de pH sur l'absorbance de (BM) en UV-Visible :

D'après l'analyse des spectres on peut conclure que le pH ne présente aucun effet bathochrome ou hypsochrome sur l'absorbance de BM($c=10\text{ppm}$). Les solutions de HCl et NaOH 0,1 N sont utilisées pour l'ajustement de pH initial.

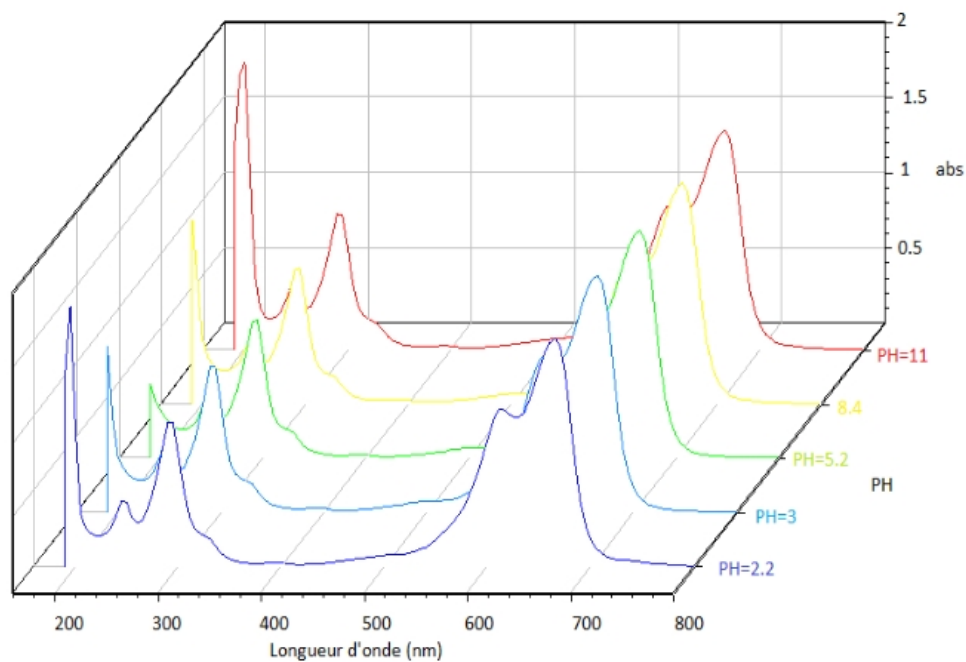


FIG. 1.9 : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible [13].

1.3.2.4 Les domaines d'utilisation

Il est utilisé dans une variété de domaines.

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleu, tandis que sa forme réduite est incolore.
- Il est utilisé Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique) [29].

1.3.2.5 La Toxicité du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [29].

L'exposition à ce produit peut entraîner :

- Irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Respiration rapide ou difficile et rythme cardiaque accéléré [30].
- Irritation du tractus gastro-intestinal, nausées, transpiration abondante, confusion mentale, cyanose, nécrose des tissus humain [30].

Chapitre 2

Techniques expérimentales

2.1 partie I : Synthèse des copolymères

2.1.1 Copolymérisation adiabatique des monomères

***Produits utilisés :**

- 4VP
- Acrylamide
- Bis Acrylamide
- Ethanol/acétone
- Eau bi distillée
- APS

*** Mode opératoire :**

1. Préparation du Poly (AM-CO-4VP)0.5% :

- Dissoudre 8 mg d'AM dans 9 ml de l'eau bi distillé (concentration massique calculer depuis % des comonomères).
- Mesurer avec précision un volume de 2,04 ml de 4VP (2 g).
- Dans le réacteur adiabatique introduire les solutions de l'AM et de 4VP, et agiter le mélange pour une bonne homogénéisation.
- Préparer la solution de persulfate d'ammonium (pourcentage d'amorceur à fixer).
- Verser la solution d'amorceur dans le réacteur et agiter.
- Utiliser un fer à souder pour amorcer la polymérisation.
- Au moment de commencement de la polymérisation, retirer le fer à souder et bien fermer le réacteur.

2. Préparation du Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5% :

- Dissoudre 4 mg d'AM et 0,1% du BISAM dans 4,5 ml de l'eau bi distillé (concentration massique calculer depuis% des comonomères).
- Mesurer avec précision un volume de 1,02 ml de 4VP (1g).
- Dans le réacteur adiabatique introduire les solutions de l'AM, BISAM et de 4VP et agiter le mélange pour une bonne homogénéisation.
- Préparer la solution de persulfate d'ammonium (pourcentage d'amorceur à fixer).
- Verser la solution d'amorceur dans le réacteur et agiter.
- Utiliser un fer à souder pour amorcer la polymérisation.
- Au moment de commencement de la polymérisation, retirer le fer à souder et bien fermer le réacteur.

*** Purification de copolymère :**

- Les copolymères synthétisés ont été purifiés par la méthode de la précipitation, en utilisant le couple (eau/acétone).
- Le polymère obtenu est solubilisé dans l'eau bidistillée (agitation pendant 24h).
- La solution de polymère est précipitée goutte à goutte dans un excès d'acétone.
- L'opération est refaite pour un bon traitement. Le précipité est séché dans l'étuve à une température de 70°C jusqu'à une masse constante.

2.1.2 Préparation de la solution du copolymère

On prépare la solution du copolymère de 1 g/l, puis on met la fiole sous agitation pendant 24 heures.

2.1.3 Mode opératoire coagulation – floculation

- Remplir les béchers par 250 ml (eau ou solution de bleu de méthylène) avec une suspension de bentonite à 100 ppm.
- Mesurer la turbidité initiale (TU0).
- Mesurer le PH initiale du mélange.
- Utiliser HCl ou NaOH (1M) pour ajuster le pH du copolymère au niveau désiré.
- Ajouter des volumes différents de copolymère par chaque bécher.
- Mettre les béchers sur le flocculateur et immerger les hélices dans les béchers, nous réglons la vitesse d'agitation à 150 rpm pendant 5 minutes pour répartir le copolymère dans tout le volume à tester (phase de coagulation), puis réduire la vitesse à 50 rpm pendant 7 minutes (phase de floculation).
- Lorsque étapes de floculation termine, attendre le mélange à décanter pendant 5 min et nous mesurons la turbidité, puis 15 min et 30 min [13] [31] .

2.1.4 Mode opératoire de PH isoélectrique

- Verser 3,73g de KCl dans une fiole de 500ml, ajuster le volume avec de l'eau distillée.
- Mesurer le pH initial.
- Ajouter quelques gouttes de NaOH ou HCl.
- Ajouter 0.02g de bentonite.
- Laisser pendant 24h pour s'équilibrer.
- Mesurer le pH final.

2.2 Partie II : Equipements

*** Verrerie :**

- Bécher
- Firole a jaugée
- Spatule
- Agitateur magnétique
- Pipette
- Eprouvette graduée
- Burette

*** Produits chimiques utilisés :**

- L'eau distillée
- Bentonite
- Kaolin
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide chlorhydrique (HCl)
- Copolymère (AM-CO-4VP) Copolymère (AM-CO-4VP-CO-BISAM)

2.3 Partie III : Méthodes de caractérisations

2.3.1 PH –mètre

Un pH-mètre est un appareil, souvent électronique, permettant la mesure du pH d'une solution. Dans notre travail, nous avons utilisé le pH-mètre "OHAUS STARTER 2C" pour les mesures.



FIG. 2.1 : L'appareil du pH-mètre (LAEPO).

2.3.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Nous avons utilisé cette méthode pour identifier les groupes fonctionnels présents dans notre produit ((AM-CO-4VP), (AM-CO-4VP-CO-BISAM)). Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant un spectromètre FTIR CARY 600 SERIES à double pilier couplé à un PC informatisé qui permet de tracer les spectres [19] .



FIG. 2.2 : L'appareil d' infrarouge "CARY 600 SEIES FTIR" (LAEPO).

2.3.3 Jar-test

Le Jar-test est un appareil qui mesure l'efficacité du processus de coagulation- floculation dans le traitement de l'eau.



FIG. 2.3 : L'appareil de Jar-Test (LAEPO).

2.3.4 Turbidité

La mesure de la turbidité est utilisée pour clarifier les informations visuelles sur l'eau. La turbidité indique la présence des particules en suspension dans l'eau [32] .



FIG. 2.4 : Turbidimètre de Hanna (LAEPO).

2.3.5 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV visible est un spectromètre d'absorption, elle permet le phénomène d'excitation des électrons, Les spectres UV visible ont été enregistrés nous avons utilisé un appareille spectrophotométriques 'OPTIZEN 2120' UV-visible.

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 200 nm à 400 nm, à partir des spectres enregistrés (absorbances en fonction des longueurs d'ondes) dans ce domaine et les courbes étalonnages (absorbances en fonction des concentrations) on peut déterminer les pourcentages massiques des monomères dans les copolymères préparés en utilisant la loi de beer-Lambert [33] .

$$A = \epsilon.C.L \quad (2.1)$$

Où :

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction molaire $1,66.10^3$ (L/mole.cm)

C : Concentration molaire des monomères

L : trajet optique (1 cm)

Celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm, nous avons utilisé ce domaine pour mesurer l'absorbance des échantillons.



FIG. 2.5 : équipement UV "OPTIZEN 2120 UV-Visible" (LAEPO).

2.3.6 Diffraction des rayons X(DRX)

Aujourd'hui, la diffraction des rayons est considérée comme la technique la plus efficace pour caractériser les matériaux argileux [34] , consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide ou une poudre. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.2)$$

Avec :

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins. L'appareil utilisé c'est un DRX du type « RIGAKU ULTIMA-IV ». Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer la distance interfoliaire des argiles.



FIG. 2.6 : L'appareil de la diffraction des rayons X de type RIGAKU ULTIMA-IV(LAÉPO).

2.3.7 Fluorescences des rayons X (XRF)

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice utilisée pour quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides [13]. Dans notre travail, nous avons utilisé le XRF « Thermo scientifique Niton XL3t » pour déterminer la composition des matériaux utilisés comme agents de turbidité.



FIG. 2.7 : L'appareil XRF de type Thermo scientifique Niton XL3t(LAEPO).

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Caractérisation des argiles

3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé c'est un diffractomètre DRX du type « RIGAKU ULTIMA-IV ». Nous avons utilisé la loi du Braag pour déterminer la distance interfoliaire des argiles.

Avec :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

TAB. 3.1 : Les résultats de caractérisation de diffractogramme DRX des argiles.

	Bentonite	Bentonite-AM	Bentonite-BISAM-BM	Kaolin
2-theta(deg)	7,5	6,3	6,3	11.9
d (Å)	11.7	14.01	14,01	6,75

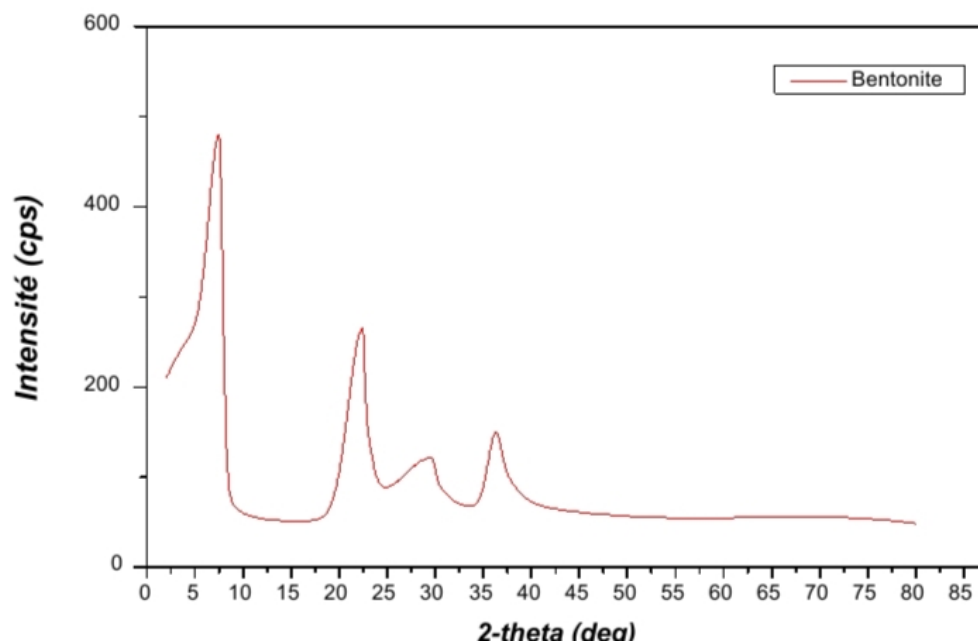


FIG. 3.1 : Diffractogramme DRX de la bentonite.

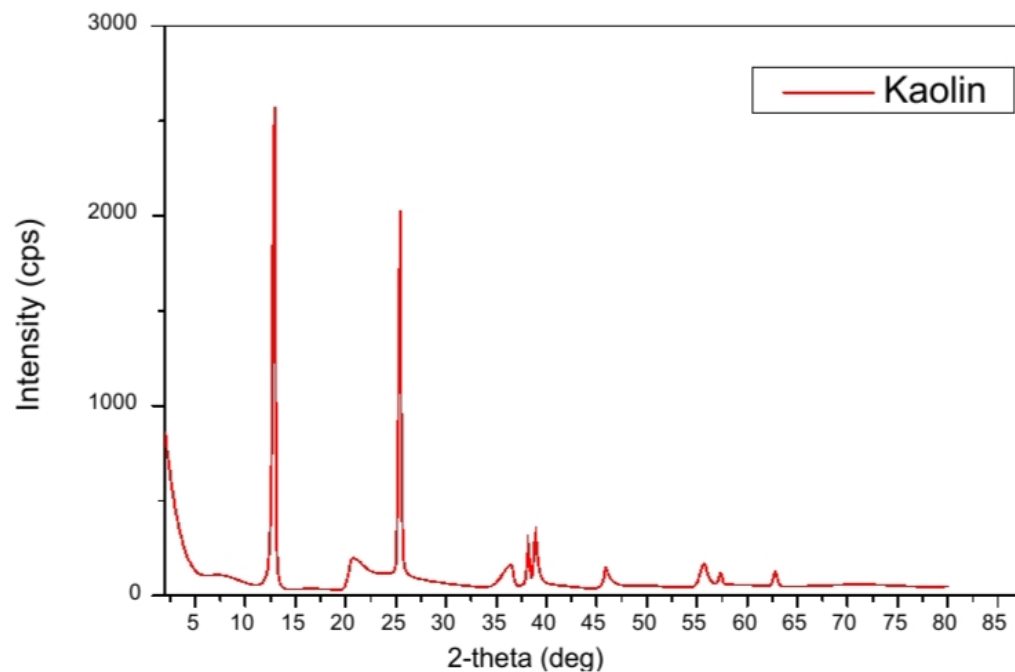


FIG. 3.2 : Diffractogramme DRX du kaolin.

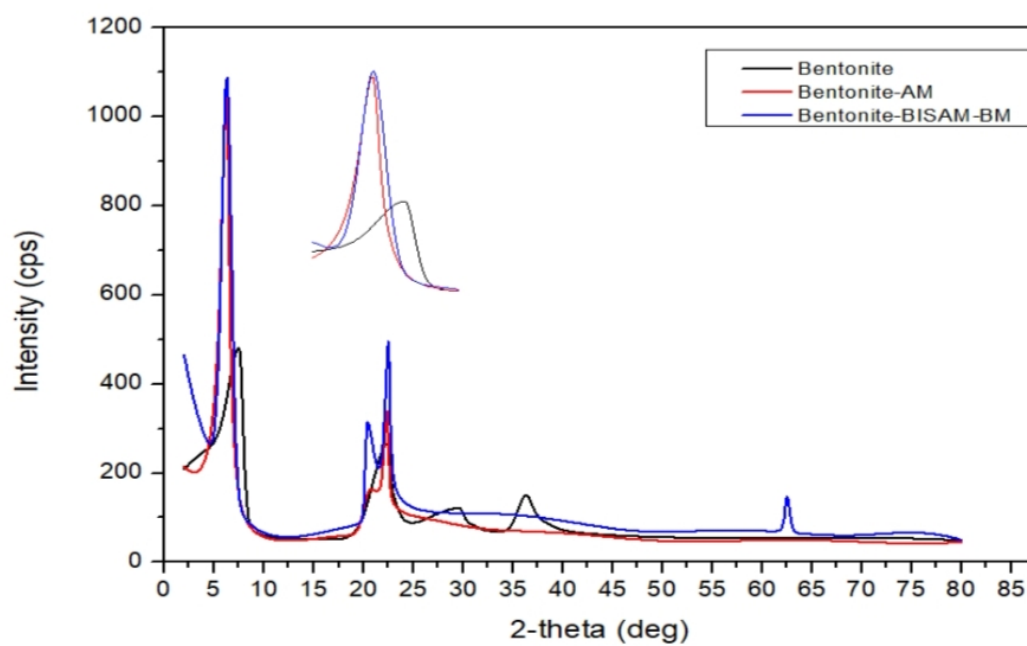


FIG. 3.3 : Diffractogramme DRX des bentonites modifiées.

3.1.2 Fluorescences des rayons X (XRF)

L'analyse par XRF nous a permis de déterminer les différents éléments chimiques présents dans les argiles par un appareil thermo scientifique Niton XL3t [35] .

TAB. 3.2 : Les éléments chimiques présents dans les argiles.

	Bentonite%(W/W)	Kaolin%(W/W)
Bal	70,79	75,45
w	0.032	0.058
Zn	0.013	0.017
Fe	2.7	1.75
Cr	0.034	0.042
Ti	0.275	0.057
Ca	3.84	0.144
K	1.08	2.05
Al	1.46	4.31
P	0.143	0.224
Si	19.01	15.43
Cl	0.067	0.103
S	0.113	0.442
Mg	0.301	0

3.1.3 Caractérisation par spectrophotométrie UV-VISIBLE

Les travaux ont été réalisés à température ambiante dans des cellules de quartz (trajet optique de 1cm) avec un spectrophotomètre UV-Visible Optizen 2120. Le solvant utilisé est l'eau distillée. Le but pour lequel cette technique est utilisée c'est la détermination de la concentration optimale.

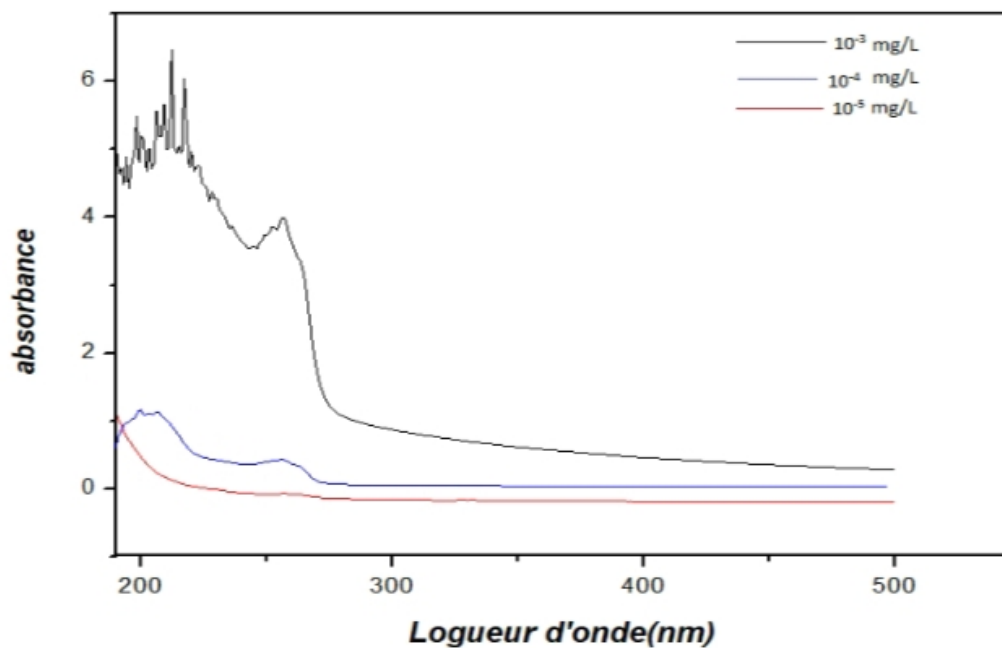


FIG. 3.4 : Le spectre UV-VISIBLE du Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5% dans l'eau à différent concentrations.

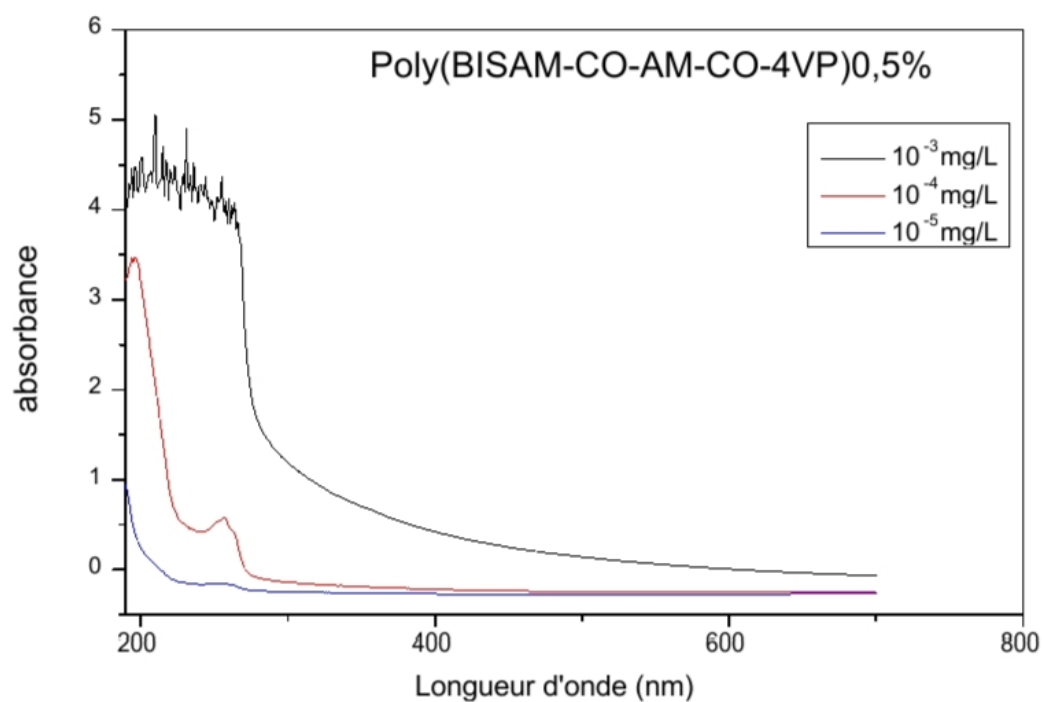


FIG. 3.5 : Le spectre UV-VISIBLE du Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5% dans l'eau à différent concentrations.

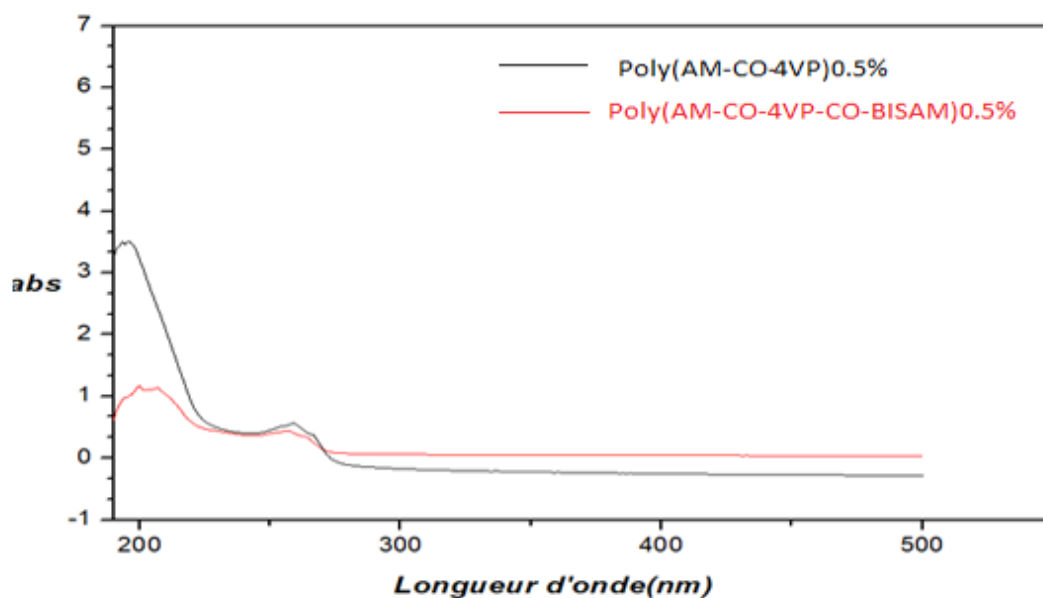


FIG. 3.6 : Le spectre UV-VISIBLE des copolymères dans l'eau avec concentration du 10^{-4} g/ml.

L'apparition d'une bande d'absorption à 257 nm dans le spectre UV-visible confirme la présence de la 4-vinylpyridine dans le copolymère Poly (AM-CO-4VP) qui caractérise la transition ($n \rightarrow \pi^*$) de 4-Vinylpyridine, une seconde bande à $\lambda_{\max} = 200$ nm qui est attribuée aux groupes amides. Ce qui est en accord avec les résultats de **Hocine et al** [5] .

Dosage des comonomères AM et 4VP par UV-VISIBLE :

Le pourcentage en masse des unités 4-Vinylpyridine et acrylamide dans les copolymères préparés peut être calculé en utilisant la loi de Beer-Lambert [11] .

$$A = \epsilon.C.L \quad (3.2)$$

Où :

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction molaire $1,66.10^3$ (L/mole.cm)

C : Concentration molaire des motifs 4VP.

L : trajet optique (1 cm)

• Méthode du calcul

1. Poly (AM-CO-4VP (80/20)0,5%) ($C_{\text{sol}} = 10^{-4}$ g/ml) :

$$A=0,409$$

$$C=0,409/1,66.10^3=0,246.10^{-3} \text{ M.}$$

$$C_{\text{massique}}=0,246.10^{-3} .0,105=0,025.10^{-3} \text{ g/ml.}$$

$$\% \text{ 4VP }=0,025.10^{-3} /1.10^{-4} =25\%$$

$$\% \text{ AM}=75\%$$

2. Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM (80/20)0,5%) ($C_{\text{sol}} = 10^{-4}$ g/ml) :

$$A=0,5801$$

$$C=0,5801/1,66.10^3=0,3494.10^{-3} \text{ M.}$$

$$C_{\text{massique}}=0,3494.10^{-3} .0,105=0,0366.10^{-3} \text{ mg/L}$$

$$\% \text{ 4VP }=0,0366.10^{-3} /1.10^{-4} =36,6$$

$$\% \text{ AM }=63,4\%$$

3.1.4 Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IRTF)

L'analyse Infra-Rouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de type Agilent CARRY 600 dont le principe de fonctionnement a été décrit dans le chapitre II.

3.1.4.1 Poly (AM-CO-4VP (80/20)0,5%)

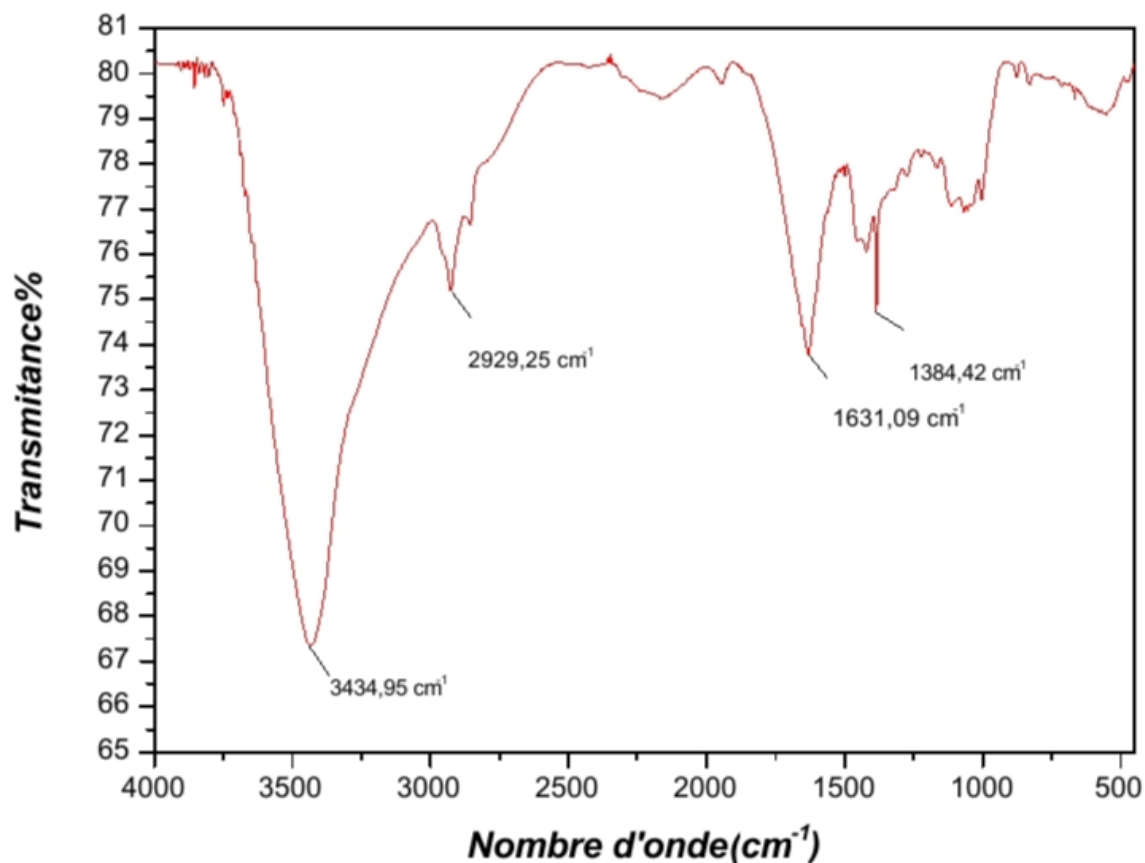


FIG. 3.7 : Spectre IRTF du poly (AM-CO-4VP)0,5%.

- La bande $1384,42\text{ cm}^{-1}$ est associée à la vibration d'élongation de C=N dans le cycle pyridine.
- La présence de motifs AM est confirmée par la bande caractéristique de C=O à $1631,07\text{ cm}^{-1}$.
- Les C-H aromatiques du motif 4VP sont représentés par la bande $2925,25\text{ cm}^{-1}$ [36]
- Dans la bande à $3434,95\text{ cm}^{-1}$, la vibration d'élongation apparaît pour le N-H amide.

3.1.4.2 Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM (80/20/0,1%)0,5%)

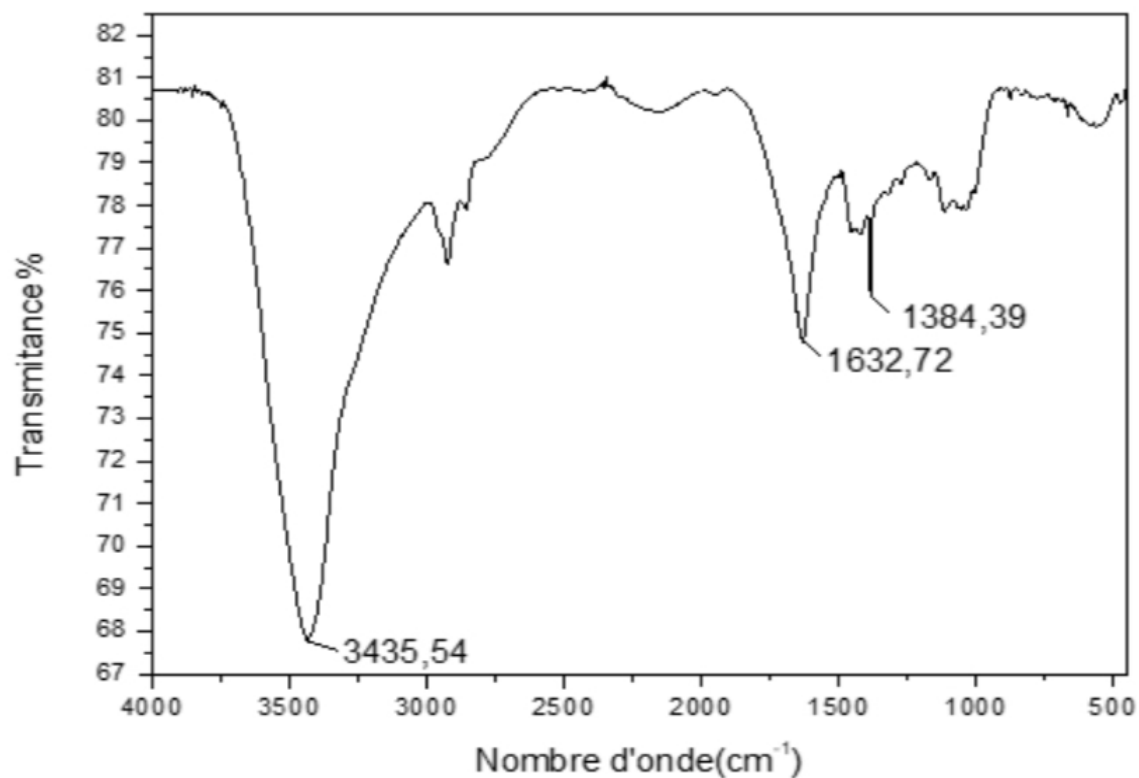


FIG. 3.8 : Spectre IRTF du poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5%.

- La bande $1384,39\text{ cm}^{-1}$ est associée à la vibration d'élongation de C=N dans le cycle pyridine.
- La présence de motifs AM est confirmée par la bande caractéristique de C=O à $1632,72\text{ cm}^{-1}$.
- La vibration d'élongation de liaison N-H apparait à $3435,54\text{ cm}^{-1}$.

3.2 Etude de la décantation naturelle des suspensions des argiles

Avant d'étudier l'effet de floculation des copolymères préparés dans nos travaux sur les suspensions de bentonite, nous avons étudié la décantation naturelle des suspensions argileuses (bentonite, kaolin) au cours du temps à différentes concentrations initiales (50.100 ppm) pour chaque argile. Ces quantités ont été placées dans un 1 L bécher et on laisse la suspension décanter à l'air libre sans aucune agitation, avec un pH égal à 7,6. La turbidité résiduelle a été mesurée en fonction du temps à l'aide d'un turbidimètre. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.9.

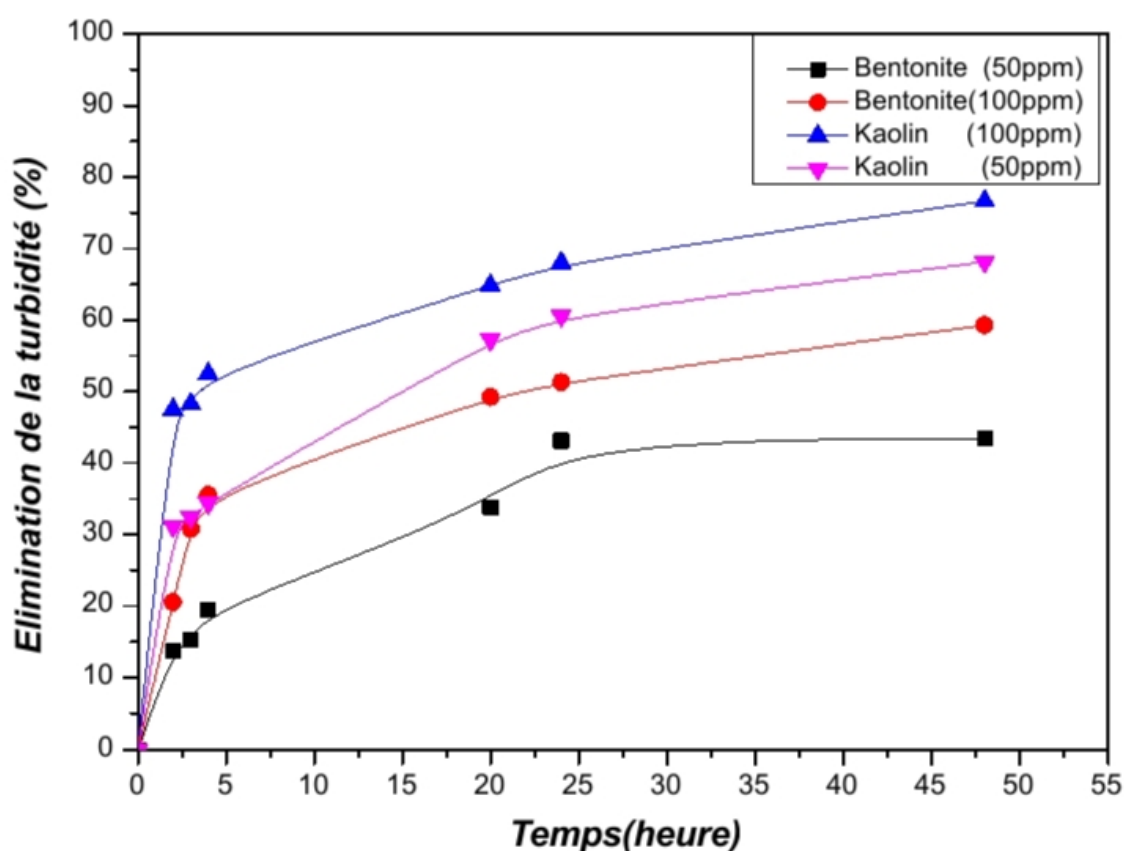


FIG. 3.9 : Pourcentage d'élimination des suspensions des argiles en fonction du temps avec une décantation naturelle.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que la décantation naturelle des suspensions des argiles est un processus très lent. Un maximum d'élimination 66,62% a été enregistré avec la suspension 100 ppm du kaolin après 48h de décantation. Nous considérons que le pourcentage de la turbidité résiduelle est élevé par rapport à un temps de décantation de 48 heures. De plus, de faible pourcentage d'élimination 40,46% a été enregistré avec une concentration de 50 ppm de bentonite. On observe que la concentration 100 ppm donne des résultats mieux que 50 ppm pour les deux argiles. La turbidité du kaolin (à 50 ppm (61 NTU), 100 ppm (77 NTU)) donc le kaolin est plus turbide que

la bentonite (50 ppm (10,56 NTU), 100 ppm (24,94 NTU)). On peut donc conclure que les suspensions à faible turbidité sont les plus difficiles à décanter naturellement, et sur cette base, nous proposons l'étude suivante pour éliminer la turbidité par floculation en utilisant les copolymères synthétisés dans notre travail.

3.3 Etude de coagulation-floculation sur Jar-Test

3.4 L'étude cinétique de l'élimination de la turbidité des suspensions des argiles

avec un jar-test à six pales en acier inoxydable on effectue nos essais de coagulation-floculation. Nous ajoutons des volumes différents de la solution du floculant à chaque suspension des argiles (bentonite, kaolin). Le mélange est porté sous agitation rapide de 150 rpm pendant 5 min et ensuite sous agitation réduite de 50 rpm pour 7 minutes. A la fin de la coagulation-floculation, la suspension est laissée décanter pendant 5 min, la turbidité finale(TU_f) a été mesurée après différents temps de décantation. Utilisez l'équation suivante pour estimer l'efficacité d'élimination de la turbidité [33] .

$$Pourcentage.d'elimination(\%) = \frac{TU_i - TU_f}{TU_i}(3.3)$$

Les expériences de floculation dans ce travail ont été réalisées en duplication avec une erreur de 2% à température ambiante $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et avec un $\text{pH}=7,6$ [37] .

3.5 Effet de la concentration en floculant et de la cinétique de décantation

Les résultats des tests de floculation de différents floculant sur des suspensions de bentonite et de kaolin en fonction de la concentration et de la cinétique de sédimentation de ces derniers sont donnés sur les Figures ci-dessous :

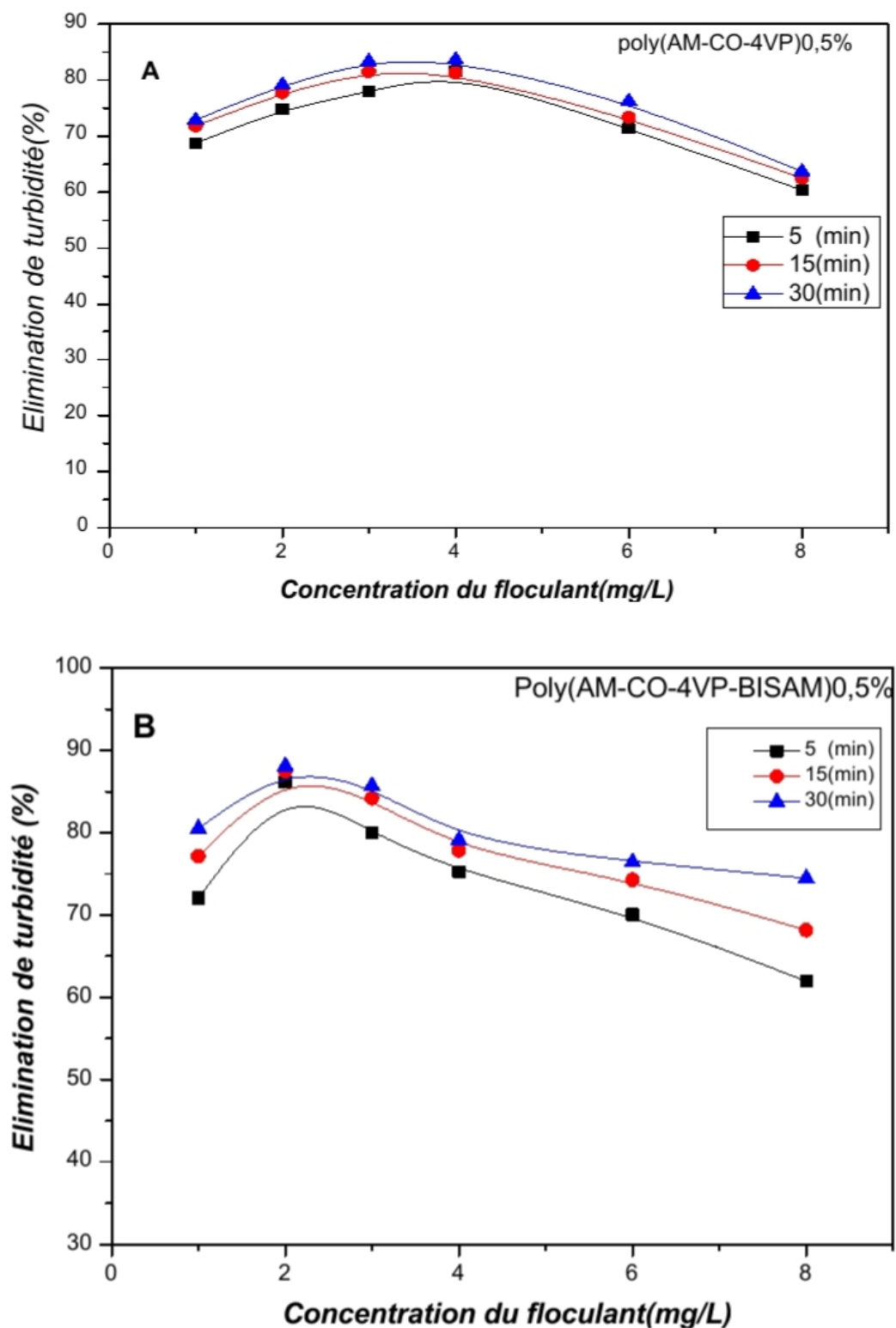


FIG. 3.10 : Élimination de la turbidité de bentonite ($C_{\text{bentonite}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 25,18 \text{ NTU}$) en fonction de la concentration du flocculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly(AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.

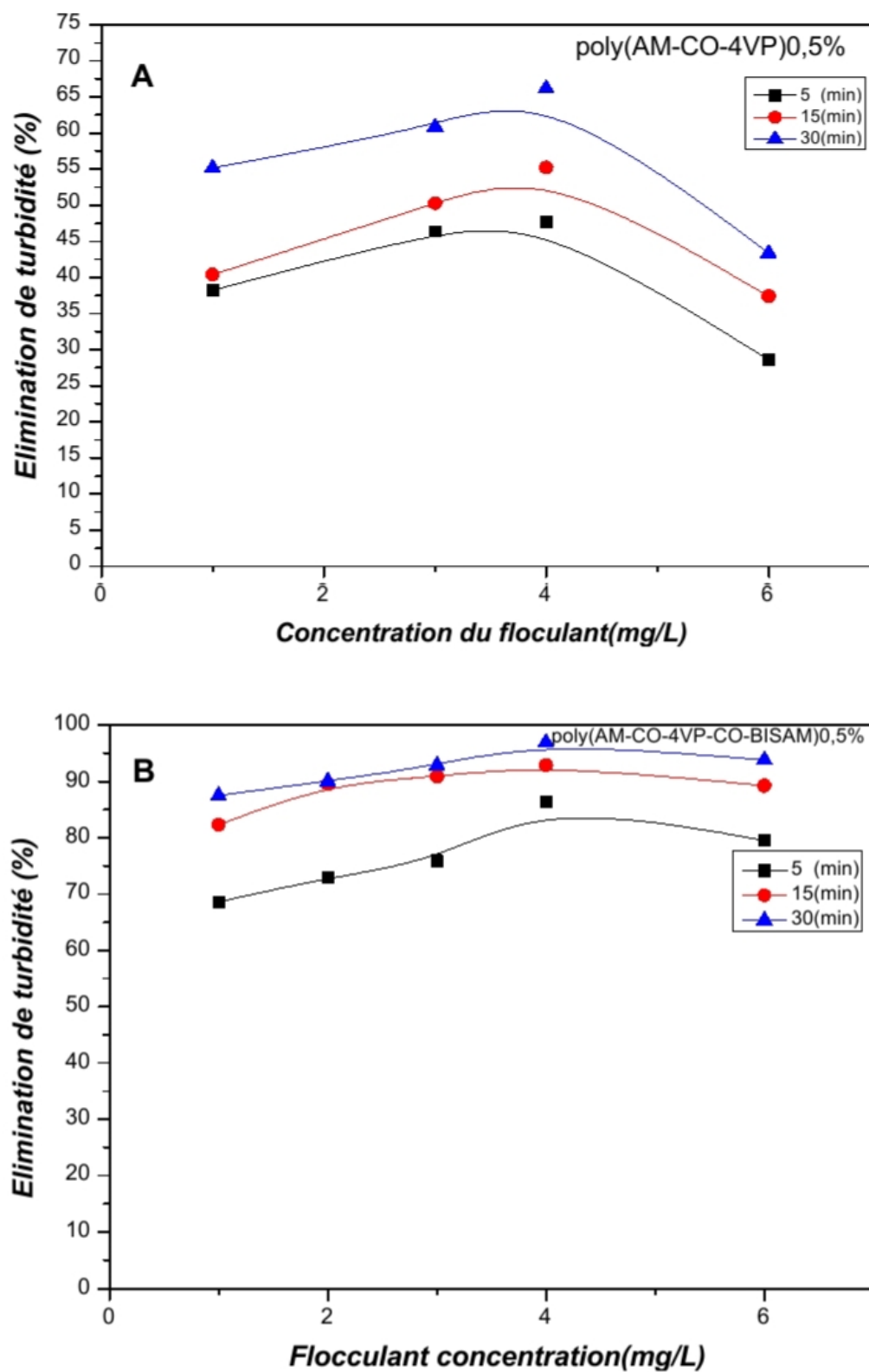


FIG. 3.11 : Élimination de la turbidité de kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100$ ppm, $TU_i = 45,1$ NTU) en fonction de la concentration du flocculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly(AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.

Les allures de toutes les courbes tracées confirment l'existence d'un maximum d'élimination. Le poly (AM-CO-4VP)0,5% conduit à 83,73% d'élimination avec 4 mg/L avec la bentonite et 66,2% d'élimination avec 4 mg/L avec le kaolin, tandis que le Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5% enregistre 88,08% d'élimination avec 2 mg/L avec la bentonite et 96,91% d'élimination avec 4 mg/L avec le kaolin. Ces résultats peuvent être exprimé par les réticulations formé par le BISAM et les faibles pourcentages du 4VP par apport les monomères de AM dans les copolymères. Avec les concentrations optimales de chaque flocculant L'étape de la décantation s'améliore légèrement avec le temps, ce qui prouve que la décantation est quasi complète dès les premières 5 minutes [38][7] .

3.6 Effet de pH de la solution de flocculant sur la coagulation-floculation

Nous utilisons les solutions HCl et NaOH 1N Pour l'ajustement de pH allant de 1 à 9.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.12:

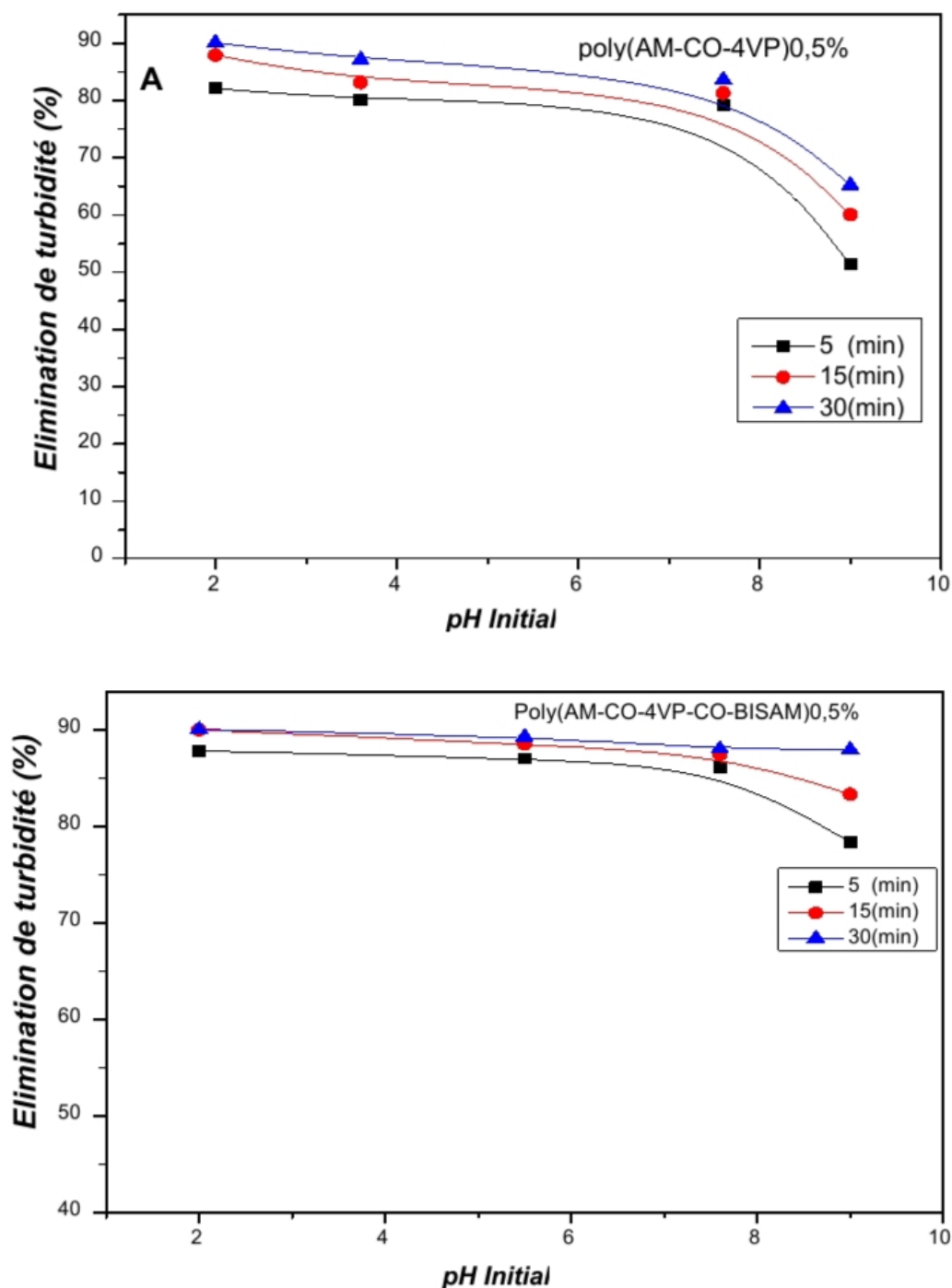


FIG. 3.12 : Pourcentage d'élimination de la turbidité du bentonite ($C_{\text{bentonite}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 25.18 \text{ NTU}$) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du flocculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.

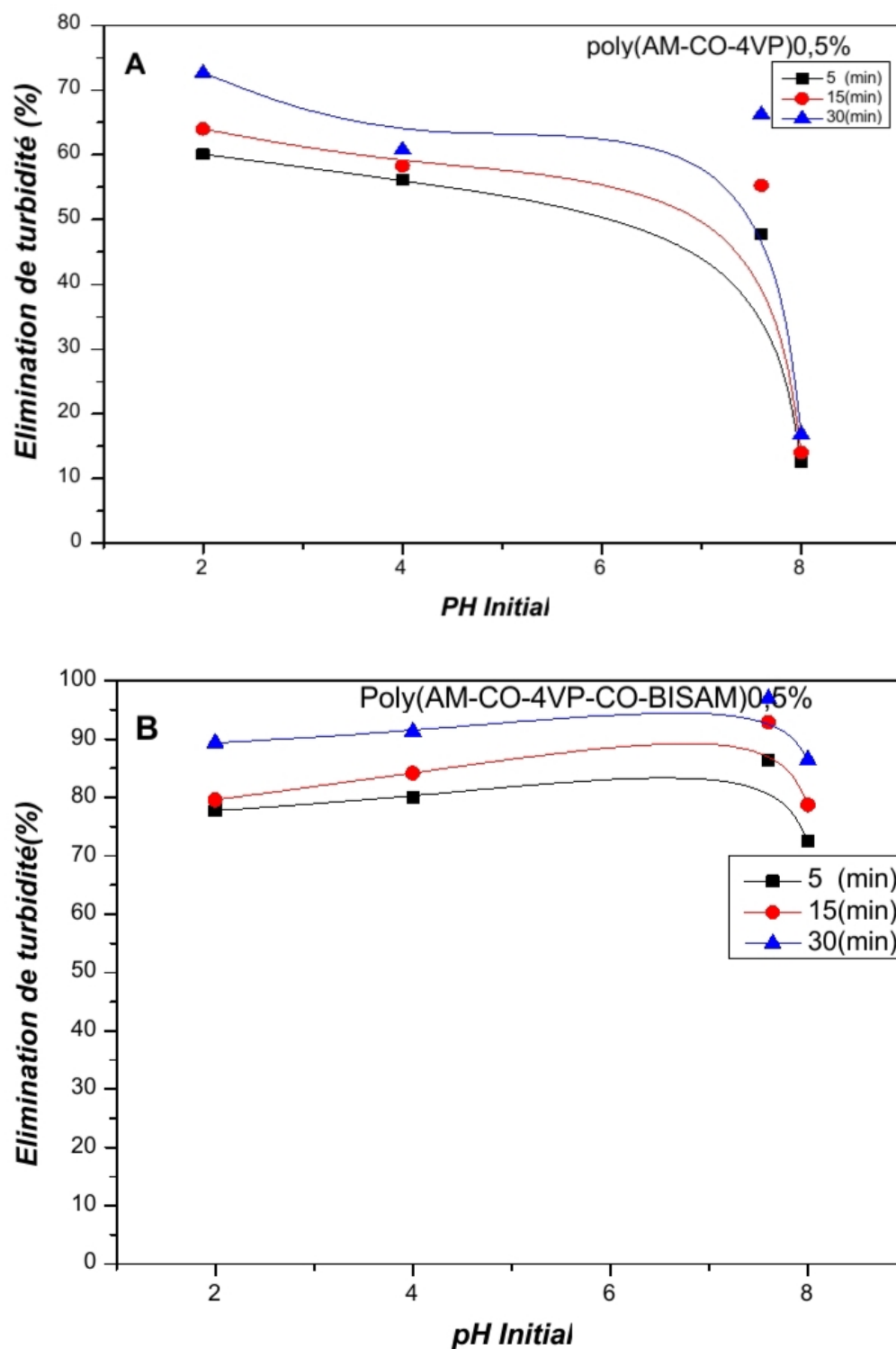


FIG. 3.13 : Pourcentage d'élimination de la turbidité du kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 45.1 \text{ NTU}$) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du floculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5%; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.



FIG. 3.14 : Eau traitée par coagulation-floculation en utilisant le poly(AM-CO- 4VP).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la Floculation est maximale dans les pH acides pour les deux copolymères.

Pour le (AM-CO-4VP)0,5% une élimination de 90,04% est enregistrée à pH=2 avec la bentonite et 72,66% avec le kaolin. Pour (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5% une élimination de 90,07% est enregistrée à pH=2 avec la bentonite et 89,33% avec le kaolin [39] . Au contraire une faible d'élimination est notée à pH fortement basique. Ces résultats peuvent être expliqué par le schéma au-dessous :

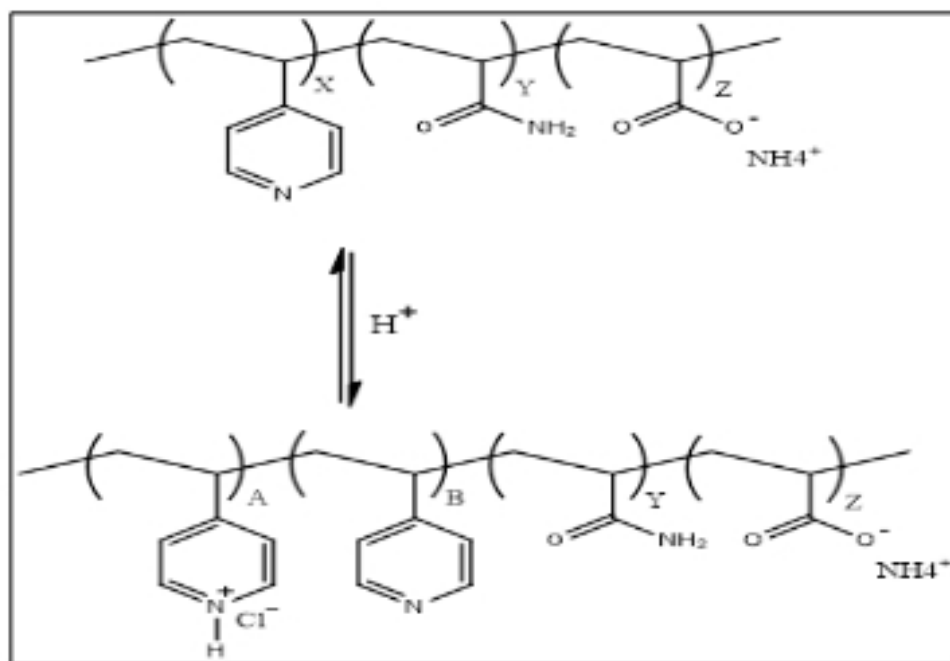


FIG. 3.15 : Quaternisation des monomères du 4-vinylpyridine dans un milieu acide.

3.7 L'étude cinétique de l'élimination de la solution du BM par l'adsorption- Coagulation- floculation

3.7.1 L'élimination de la turbidité des suspensions des argiles en présence du BM

Expérience d'adsorption de bleu de méthylène utilisant des composés d'argile polymère comme adsorbants. A cette fin, nous avons utilisé jar-test à six postes pour suivre l'évolution de l'efficacité d'élimination des BM en mesurant la turbidité. Nous avons effectué une série d'expériences avec un volume de 250 ml de la solution de bleu de méthylène de concentration égale à 10 ppm et pH initial ($\text{pH} = 7$) et en variant les volumes des copolymères.

3.7.1.1 Effet de la concentration en flocculant et de la cinétique de décantation

Les résultats des essais de la floculation de l'élimination du colorant par les différents flocculants en fonction de la concentration de ces derniers et la cinétique de décantation sont donnés sur les Figure ci-dessous :

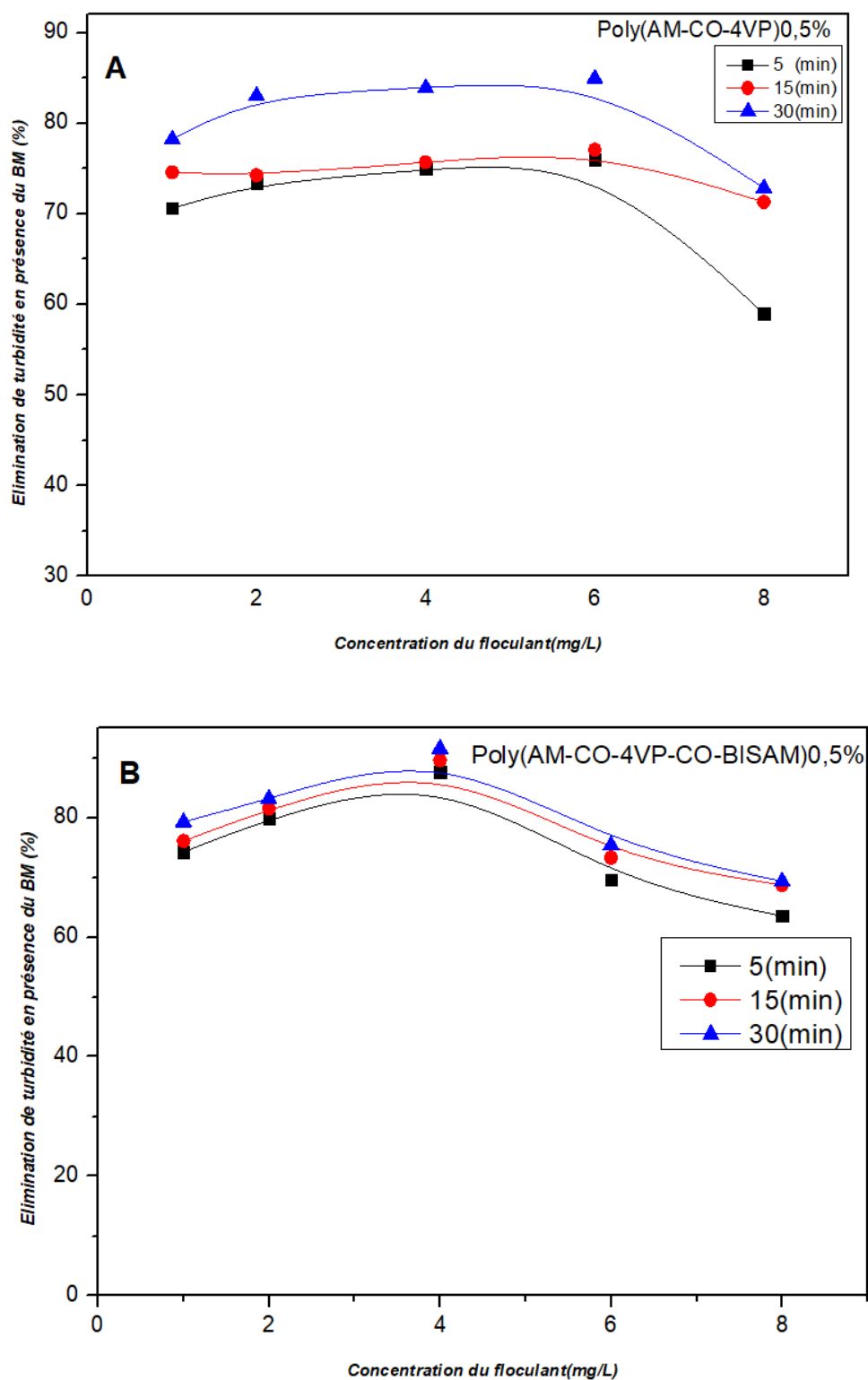


FIG. 3.16 : Elimination de la turbidité de bentonite ($C_{\text{bentonite}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 45.18 \text{ NTU}$, $C_{\text{BM}} = 10 \text{ ppm}$) en fonction de la concentration du flocculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP) 0.5%; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM) 0.5%.

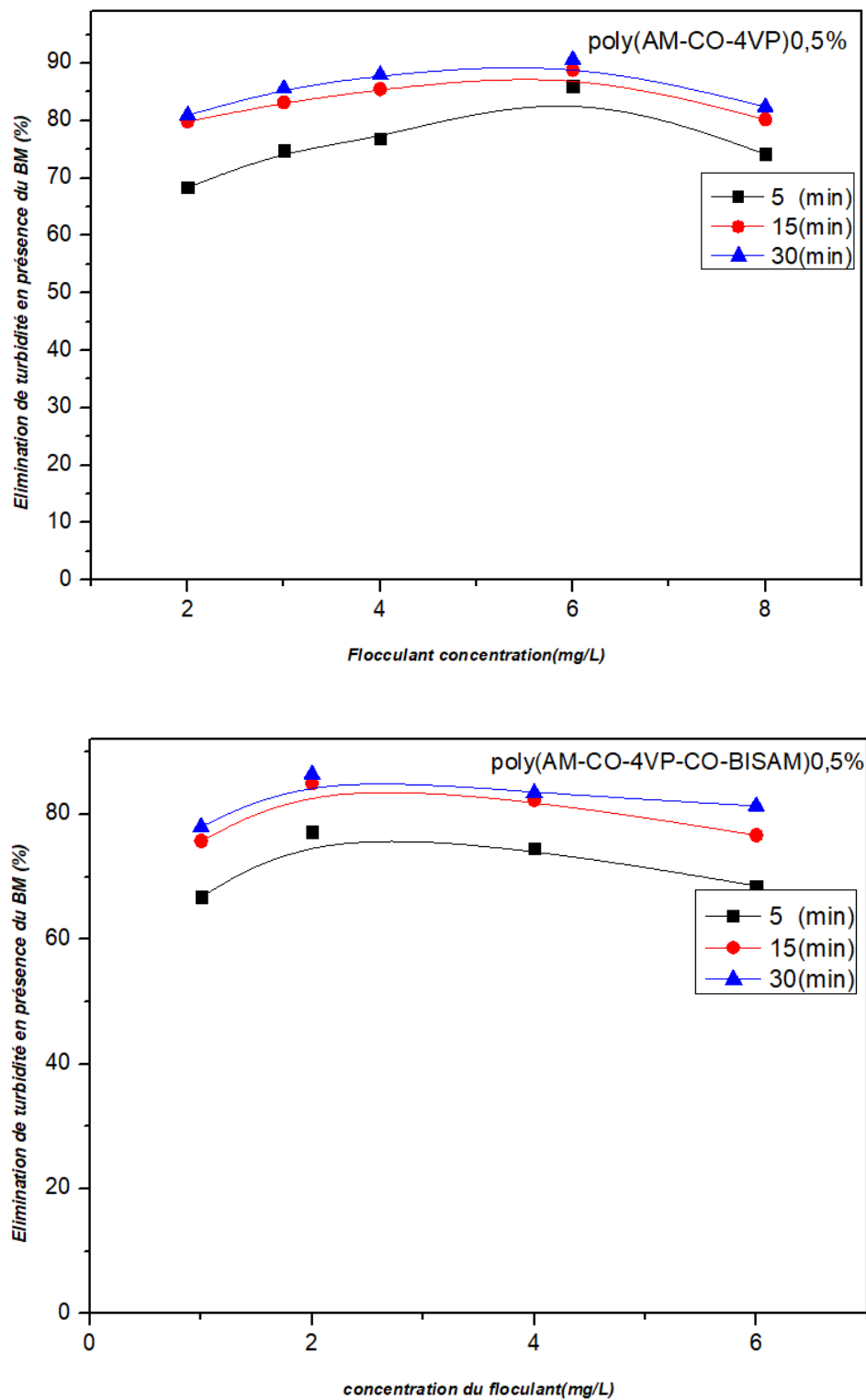


FIG. 3.17 : Elimination de la turbidité de kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 61 \text{ NTU}$, $C_{\text{BM}} = 10 \text{ ppm}$) en fonction de la concentration du flocculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.

L'aspect de toutes les courbes tracées confirme l'existence d'un maximum d'élimination. Le poly (AM-CO-4VP)0,5% conduit à 88,98% d'élimination avec 6 mg/L de bentonite et 85,09% d'élimination avec 6 mg/L avec le kaolin, tandis que le Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5% enregistre 92,11% d'élimination avec 4 mg/L avec la bentonite et 87,34% d'élimination avec 2 mg/L avec le kaolin. Ces résultats peuvent être exprimé par les réticulations formé par le BISAM et les faibles pourcentages du 4VP par apport les monomères de AM dans les copolymères. Avec les concentrations optimales de chaque flocculant L'étape de la décantation subit une légère amélioration en fonction du temps, démontrant que la décantation était presque complète dès les 5 premières minutes.

TAB. 3.3 : Comparaison entre les Résultats obtenus par l'élimination de la turbidité des suspensions des argiles en présence du BM.

	BENTONITE			KAOLIN	
	%Elimination de la turbidité	optimale optimale mg/L		%Elimination de la turbidité	optimale optimale mg/L
Poly (AM-CO-4VP)	88,98	6		85,09	6
Poly(AM-CO-4VP -CO-BIS)	92,11	4		87,34	2

3.7.1.2 Effet de pH de la solution de flocculant sur la coagulation-floculation

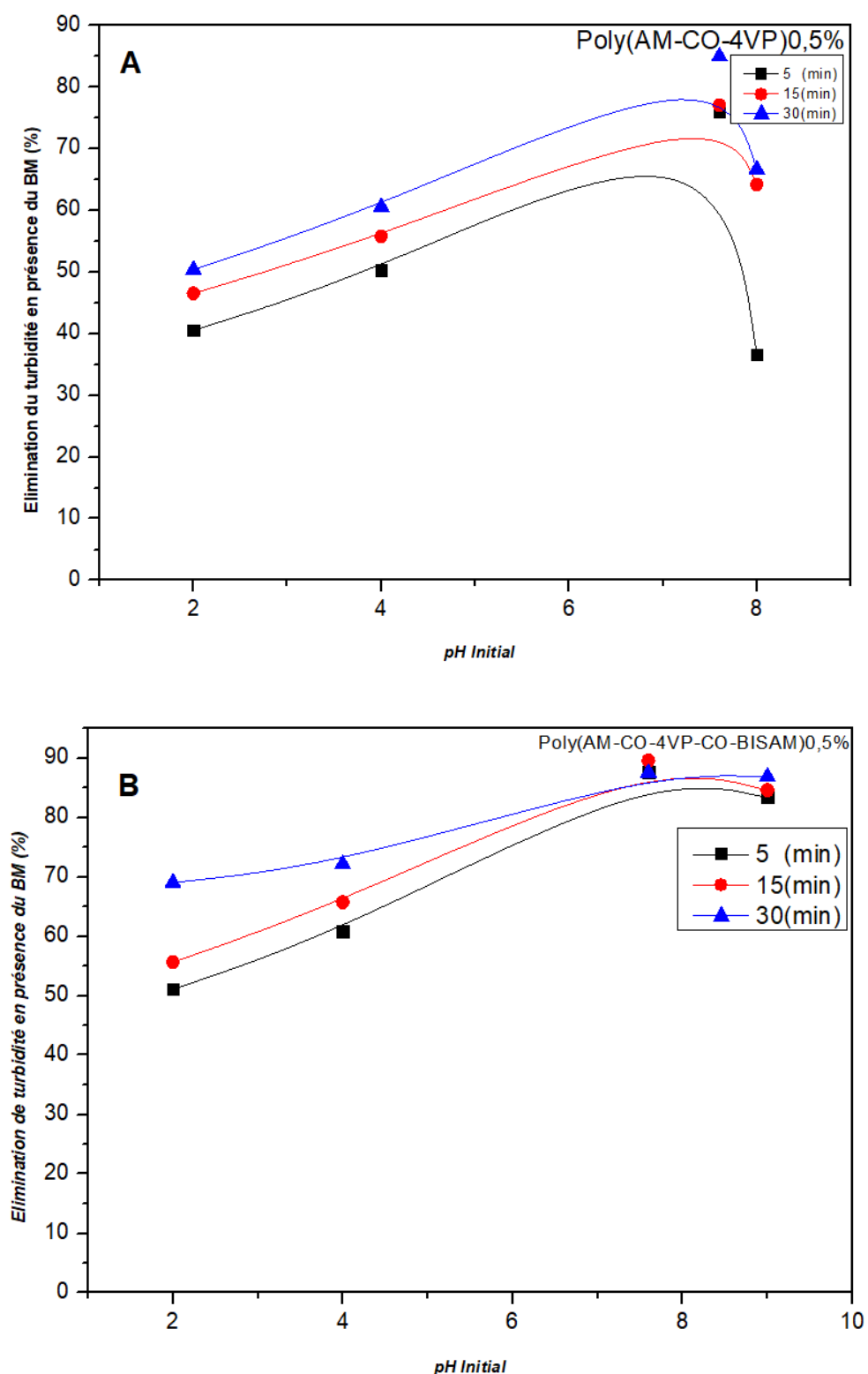


FIG. 3.18 : Pourcentage d'élimination de la turbidité du bentonite ($C_{\text{bentonite}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 45.18 \text{ NTU}$, $C_{\text{BM}} = 10 \text{ ppm}$) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du floculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5%; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.

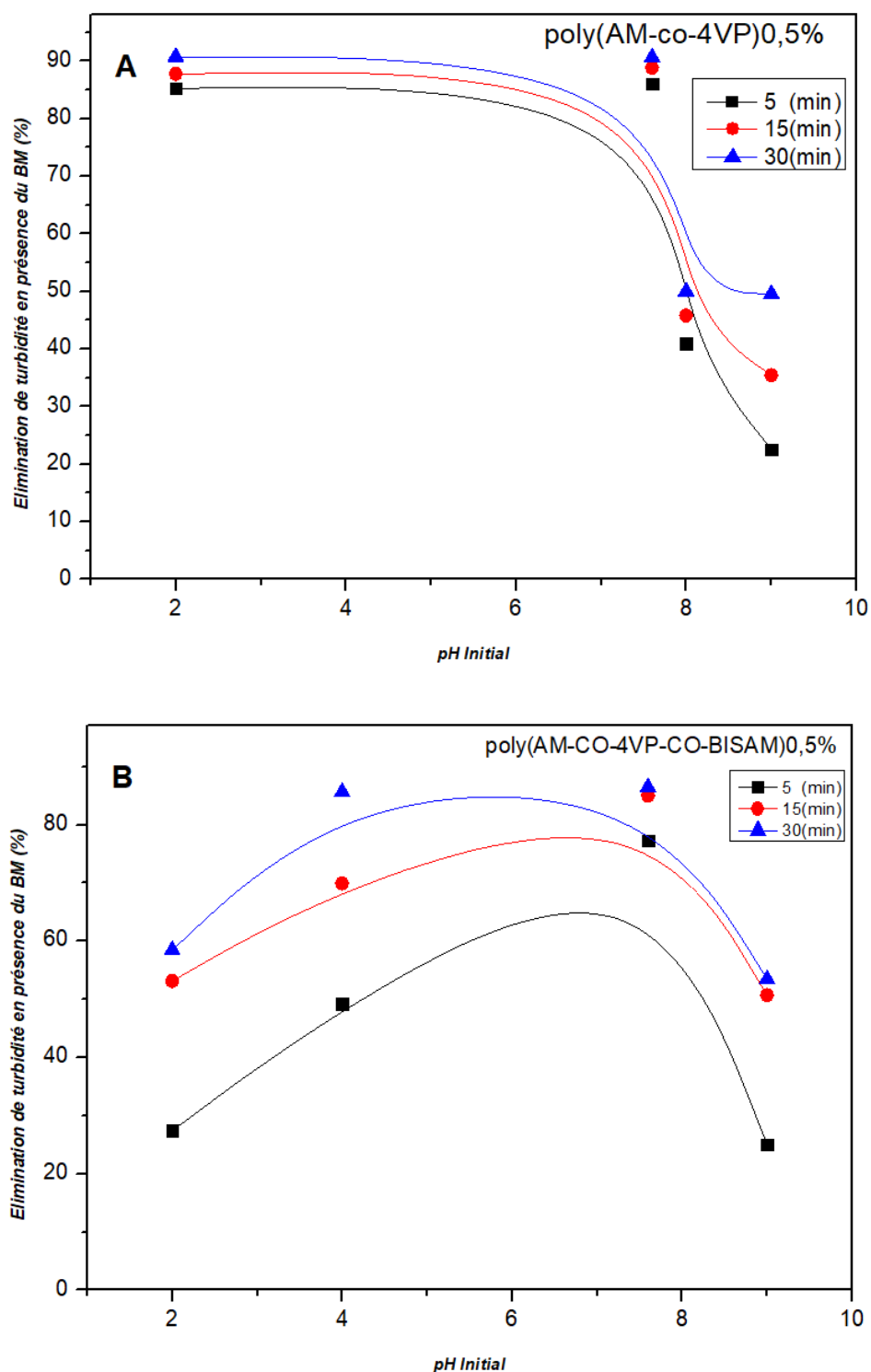


FIG. 3.19 : Pourcentage d'élimination de la turbidité du kaolin ($C_{\text{kaolin}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 61 \text{ NTU}$, $C_{\text{BM}} = 10 \text{ ppm}$) en fonction du pH initial et de concentration optimale de la solution du flocculant à différents temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.

Les résultats obtenus avec les deux copolymères montrent que l'efficacité de la Flocculation est maximale dans les pH=7,6. Le poly (AM-CO-4VP)0,5% conduit à 84.96 % d'élimination avec 6 mg/L de bentonite et 90.62% d'élimination avec 6 mg/L avec le kaolin, tandis que le Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0,5% enregistre 91,5% d'élimination avec 4 mg/L avec la bentonite et 86.84% d'élimination avec 2 mg/L avec le kaolin.

Lorsque on a un milieu acide ce dernier devient riche en H^+ qui serviront à la quaternisation des monomères du 4VP qui sont reliées avec les charges négatives d'argile donc la chance du BM est réduit pour relier avec les charges négatives d'argile [7] .

Lorsque le milieu est basique ce dernier devient riche en OH^- qui serviront donc les charges négatives relient avec les BM. D'autre part les charges positives du copolymère sont minoritaire au cas précédent cela signifie que le pouvoir pénétrante du copolymère dans l'argile est faible pour quel raison l'adsorption du BM sur l'argiles est faible.

3.7.2 L'étude d'élimination de BM suivie par UV-Visible

L'adsorption de bleu de méthylène de concentration 10 ppm sur les composés argiles-polymères comme adsorbants est réalisée sur un Jar-test à six postes. L'évolution de l'efficacité d'élimination de BM est suivie par UV-Visible en utilisant la relation donnée dans l'équation suivante :

$$Pourcentage.d'elimination(\%) = \frac{abs_i - abs_f}{abs_i}(3.4)$$

On effectue des prélèvements de surnageant (d'environ 1 cm de la surface) à la fin de traitement. L'absorbance finale est mesurée après 5 minutes de décantation puis 15,30 minutes [13] .

3.7.2.1 Effet de la concentration en flocculant et de la cinétique de décantation

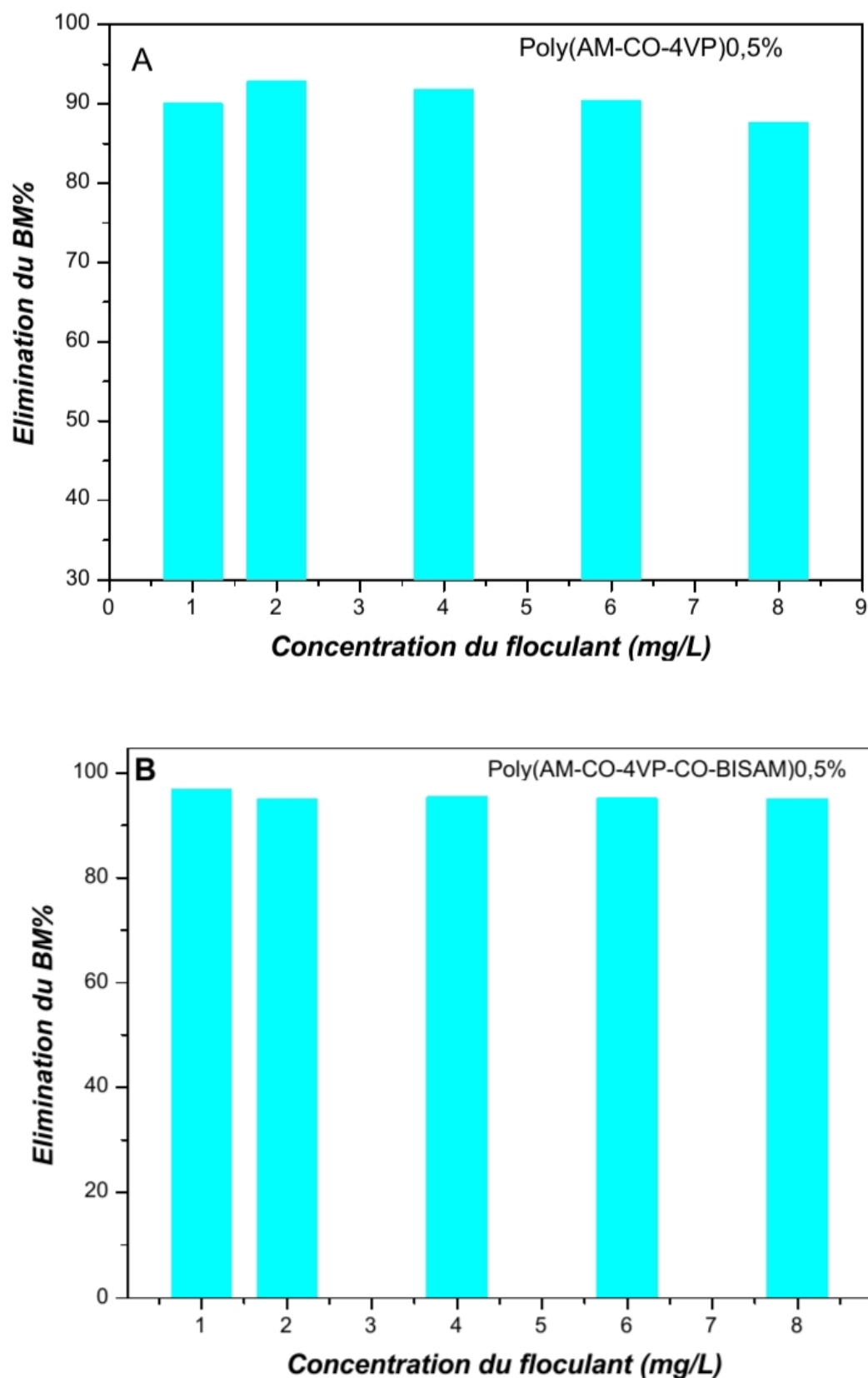


FIG. 3.20 : Elimination du BM ($C_{\text{bentonite}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 45.18 \text{ NTU}$, $C_{\text{BM}} = 10 \text{ ppm}$) en fonction de la concentration du flocculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP)0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM)0.5%.

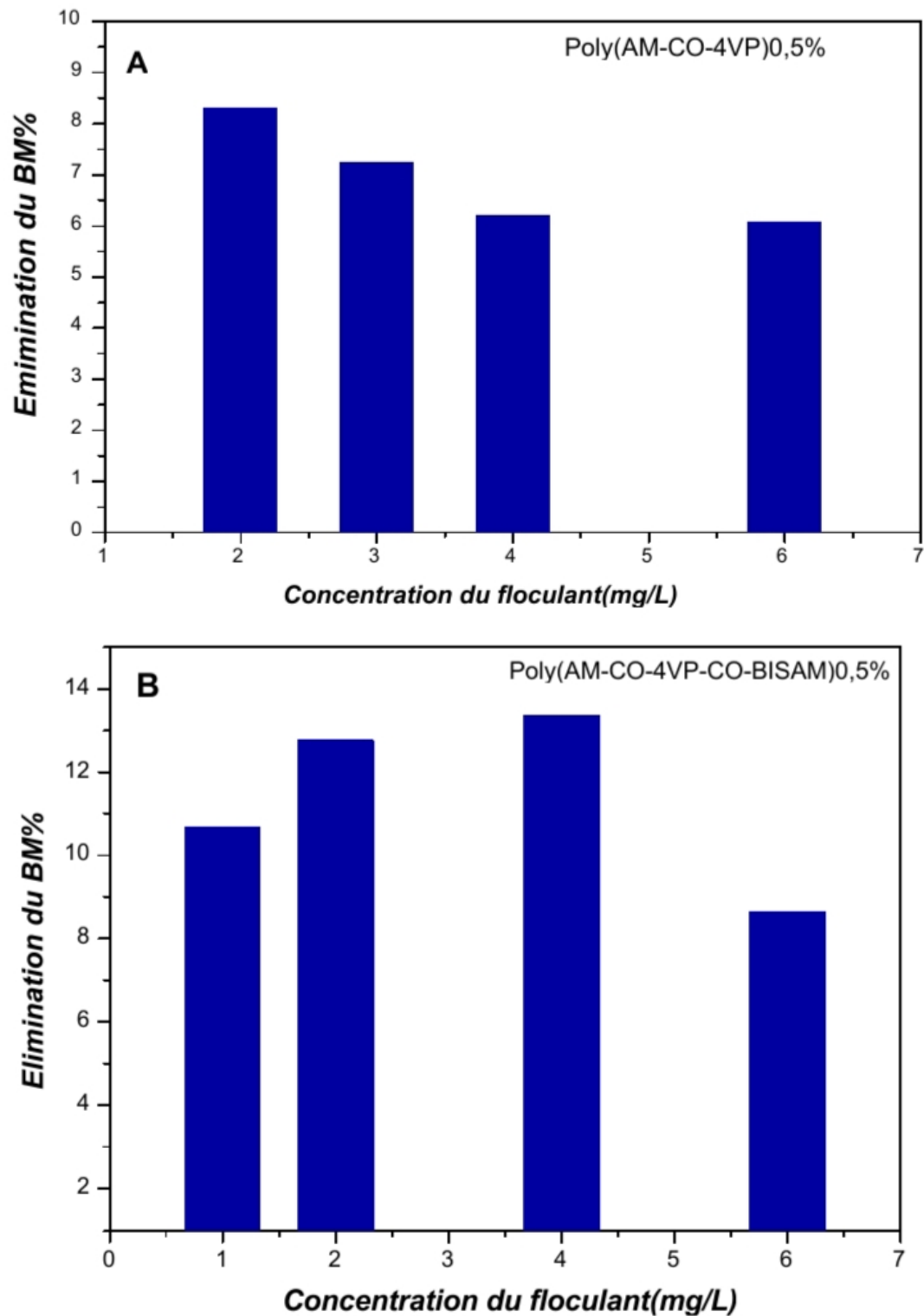


FIG. 3.21 : Elimination du BM ($C_{\text{kaolin}} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 61 \text{ NTU}$, $C_{\text{BM}} = 10 \text{ ppm}$) en fonction de la concentration du flocculant à différent temps, A : Poly (AM-CO-4VP) 0.5% ; B : Poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM) 0.5%.

L'allure de toutes les courbes tracées confirme l'existence d'un maximum d'élimination. Le poly (AM-CO-4VP)0,5% conduit à 92,91% d'élimination avec 2 mg/L de bentonite et 8,33% d'élimination avec 2 mg/L avec le kaolin, tandis que le Poly (AM-CO- 4VP-CO-BISAM)0,5% enregistre 96,45% d'élimination avec 1 mg/L avec la bentonite et 13,37% d'élimination avec 4 mg/L avec le kaolin. Si on compare entre les résultats obtenus dans le tableau (III.3et III.4) on observe que :

- Bentonite : Une augmentation du pourcentage d'élimination du BM et la diminution de la concentration optimale avec les deux copolymères par rapport au pourcentage d'élimination de turbidité.
- Kaolin : Une diminution du pourcentage d'élimination du BM avec les deux copolymères par rapport au pourcentage d'élimination de turbidité. Ces résultats sont confirmés par la décantation naturel du kaolin.

TAB. 3.4 : Comparaison entre les Résultats obtenus par l'élimination de BM sur jar-test.

	BENTONITE			KAOLIN	
	%Elimination du BM	optimale n optimale mg/L		%Elimination du BMé	optimale n optimale mg/L
Poly (AM-CO-4VP)	92,91	2		8,33	2
Poly(AM-CO-4VP -CO-BIS)	96,45	1		13,37	4

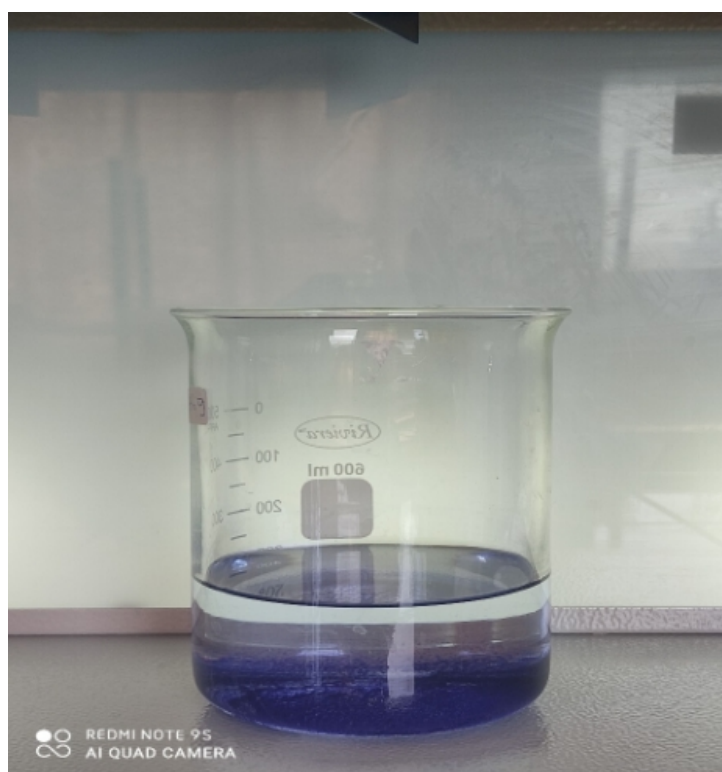


FIG. 3.22 : Résultats de traitement de BM par adsorption/floculation sur jar-test.

Conclusion générale et perspectives

Le principal objectif de notre travail est de tester la capacité et l'efficacité d'élimination de :

- la turbidité des argiles (bentonite, kaolin) par les copolymères ((AM-CO-4VP), (AM-CO-4VP-CO-BISAM)).
- du BM par le composé argile-polymère.

Nous avons réalisé cette étude en plusieurs étapes :

- Préparation des copolymères à partir des monomères d'acrylamide, 4VP et BISAM.
- Caractérisation des argiles (kaolin, bentonite) par DRX.
- Caractérisation des polymères par UV-visible, FTIR, DRX, XRF.
- Tester l'efficacité d'élimination de la turbidité des argiles par décantation naturelle.
- Tester l'efficacité d'élimination en fonction de plusieurs facteurs tel que pH, temps de la décantation, concentration du copolymère par la technique de coagulation/ floculation sur jar-test.

A partir de ces résultats expérimentaux on peut conclure que :

- la technique de coagulation/ floculation donne de bons résultats en un peu de temps par rapport à la décantation naturelle et d'autres techniques de traitement.
- Le maximum d'élimination des argiles a été obtenue dans le milieu acide ($\text{pH} < 4$).
- Les résultats montrent que l'efficacité du poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM) pour traiter et décolorer l'eau usée est meilleure que celle du Poly (AM-CO-4VP) ceci est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature où on peut vérifier l'amélioration de l'efficacité des flocculants polymérique par l'ajout des agents de réticulation .
- La concentration optimale du polymère dans le cas l'élimination de la turbidité des argiles (bentonite, kaolin) est supérieure à la concentration de copolymère dans le cas d'élimination du BM.
- Les conditions expérimentaux pour obtenir des meilleurs résultats sont :

Une concentration de bentonite de 100 ppm, vitesse d'agitation avec 150 rpm pendant 5 min (étape de la coagulation) et 150 rpm pendant 7 min (étape de floculation).

On aurait pu avoir plusieurs méthodes d'analyse sur nos copolymères tel que :

- l'analyse thermogravimétrique pour déterminer leurs températures de dégradations.
- La calorimétrie différentielle à balayage pour étudier les transitions thermiques des copolymères.

On aurait pu avoir aussi optimiser les paramètres de coagulation floculation (vitesses d'agitation, temps d'agitation, température...). Puis on réalise cette expérience sur un pilote semi industriel.

Bibliographie

- [1] C. Cassardo and J. A. A. Jones, “Managing water in a changing world,” *Water* (Switzerland), vol. 3, no. 2, pp. 618–628, 2011, doi : 10.3390/w3020618.
- [2] I. Zongo, B. Merzouk, K. Palm, and J. Wethe, “Study of an electrocoagulation (EC) unit for the treatment of industrial effluent of Ouagadougou, Burkina Faso,” *Adv. Appl. ...*, vol. 3, no. 1, pp. 572–582, 2012, [Online]. Available : [http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Study+of+an+electrocoagulation+\(+EC+\)+unit+for+the+treatment+of+industrial+effluent+of+Ouagadougou+,+Burkina+Faso0](http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Study+of+an+electrocoagulation+(+EC+)+unit+for+the+treatment+of+industrial+effluent+of+Ouagadougou+,+Burkina+Faso0)
- [3] L. Rizzo, G. Lofrano, M. Grassi, and V. Belgiorno, “Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, no. 3, pp. 648–653, 2008, doi : 10.1016/j.seppur.2008.07.003.
- [4] S. Rangabhashiyam, N. Anu, and N. Selvaraju, “Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 629–641, 2013, doi : 10.1016/j.jece.2013.07.014.
- [5] Z. Zhu, O. Jian, S. Paillet, J. Desbrières, and B. Grassl, “Hydrophobically modified associating polyacrylamide (HAPAM) synthesized by micellar copolymerization at high monomer concentration,” *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 3, pp. 824–834, 2007, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2006.12.016.
- [6] G. Bastiat, B. Grassl, and J. François, “Micellar copolymerization of associative polymers : Study of the effect of acrylamide on sodium dodecyl sulfate-poly(propylene oxide) methacrylate mixed micelles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 289, no. 2, pp. 359–370, 2005, doi : 10.1016/j.jcis.2005.03.093.
- [7] X. Jiang et al., “Biopolymer-based flocculants : a review of recent technologies,” pp. 46934–46963, 2021.
- [8] H. Jamshidi and A. Rabiee, “Synthesis and characterization of acrylamide-based anionic copolymer and investigation of solution properties,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014, doi : 10.1155/2014/728675.
- [9] J. G. Kennemur, “Poly(vinylpyridine) Segments in Block Copolymers : Synthesis, Self-Assembly, and Versatility,” *Macromolecules*, vol. 52, no. 4, pp. 1354–1370, 2019, doi : 10.1021/acs.macromol.8b01661.

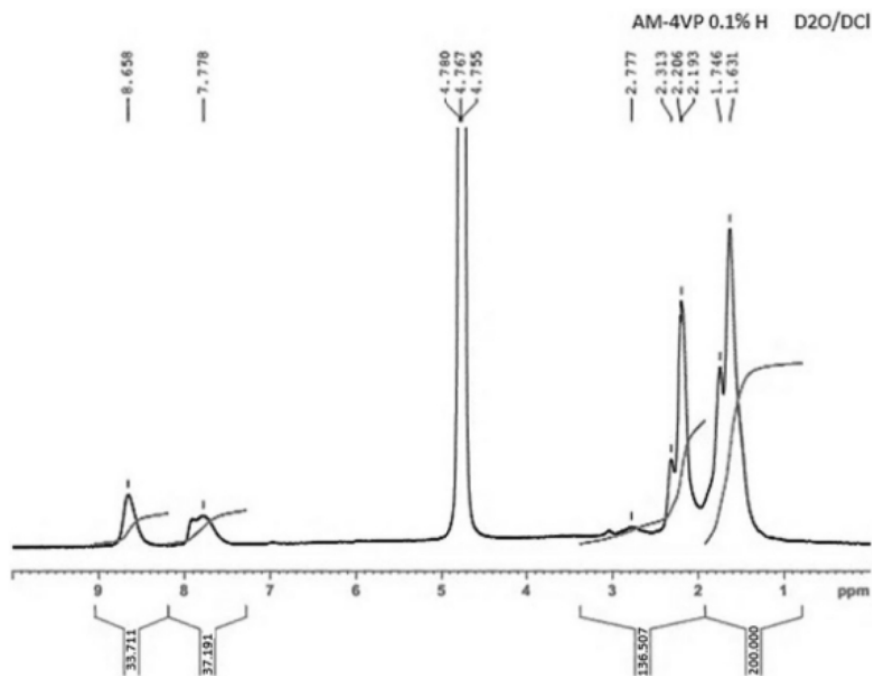
- [10] P. Gramain, "Synthesis and thermal properties of poly[N-(monomethoxypolyethylene oxide)4-vinylpyridinium salt]s," *Des. Monomers Polym.*, vol. 3, no. 1, pp. 55–66, 2000, doi : 10.1163/156855500750198726.
- [11] A. Mansri, B. Bouras, and T. Hocine, "Conductimetric and Tensiometric studies of acrylamide-co-4vinylpyridine (AM-4VP-9) copolymer in aqueous media," vol. 1, pp. 25–34, 2017.
- [12] I. A. Martínez, É. Roldán, L. Dinis, D. Petrov, and R. A. Rica, "Adiabatic processes realized with a trapped brownian particle," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 12, pp. 1–6, 2015, doi : 10.1103/PhysRevLett.114.120601.
- [13] T. HOCINE, "Etude sur un pilote de la floculation de nouveaux floculants Acrylamide-4-Vinylpyridine pour la fixation des métaux lourds et des micropolluants Soutenue," Université de Tlemcen, 2018.
- [14] B. Bouras, A. Mansri, L. Tennouga, and B. Grassl, "Influence parameters in controlled adiabatic copolymerization of acrylamide/4-vinylpyridine (AM/4VP) system in aqueous media," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 8, pp. 5839–5858, 2015, doi : 10.1007/s11164-014-1705-7.
- [15] S. Saber-Samandari, H. O. Gulcan, S. Saber-Samandari, and M. Gazi, "Efficient removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using pullulan-graft-polyacrylamide porous hydrogel," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 225, no. 11, 2014, doi : 10.1007/s11270-014-2177-5.
- [16] S.NIBAMBIN, "thèse de doctorat, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite," Université de Limoges, 2003.
- [17] M. Boumediene et al., "Valorisation du kaolin de Tamazert (Algérie) dans l ' industrie cimentaire : élaboration d ' un Métakaolin et d ' un écociment .," vol. 37, no. 1, pp. 1–4, 2019.
- [18] A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, and O. S. Bello, "Adsorption of dyes using different types of clay : a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 543–568, 2017, doi : 10.1007/s13201-015-0322-y.
- [19] A. Kumar , P. Lingfa, "Sodium bentonite and kaolin clays : Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD," *Mater. Today Proc.*, vol. 22, no. xxxx, pp. 737–742, 2020, doi : 10.1016/j.matpr.2019.10.037.
- [20] S. Achour and L. Youcef, "Elimination Du Cadmium Par Adsorption Sur Bentonites Sodique et Calcique," *Larhyss J.*, no. 02, pp. 68–81, 2003.
- [21] Alain Meunier, " Argiles," 2003.
- [22] J. Nones, H. G. Riella, A. G. Trentin, and J. Nones, "Effects of bentonite on different cell types : A brief review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 105–106, pp. 225–230, 2015, doi : 10.1016/j.clay.2014.12.036.

- [23] G. Akçay, M. Akçay, and K. Yurdakoç, "The characterization of prepared organo-montmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, no. 2, pp. 428–433, 2006, doi : 10.1016/j.jcis.2005.09.014.
- [24] A. Özcan, Ç. Ömeroğlu, Y. Erdoğan, and A. S. Özcan, "Modification of bentonite with a cationic surfactant : An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19," *J. Hazard. Mater.*, vol. 140, no. 1–2, pp. 173–179, 2007, doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.06.138.
- [25] A. Medjnoun, R. Bahar, and M. Khiatine, "Caractérisation et estimation du gonflement des argiles algériennes, cas des argiles de Médéa," *MATEC Web Conf.*, vol. 11, 2014, doi : 10.1051/mateconf/20141103004.
- [26] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Textiles dyes as a source of wastewater contamination : Screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. des Sci. l'Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi : 10.7202/1006453ar.
- [27] I. Gulkaya, G. A. Surucu, and F. B. Dilek, "Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 763–769, 2006, doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.01.006.
- [28] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, "Pocket Atlas of Endodontic : staining the cavity with methylene blue," 2006.
- [29] A. A. M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, pp. 70–80, 2010.
- [30] T. Uddin, A. Islam, and S. Mahmud, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste," vol. 164, pp. 53–60, 2009, doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.07.131.
- [31] T. Hocine, K. Benhabib, B. Bouras, and A. Mansri, "Comparative Study Between New Polyacrylamide Based Copolymer Poly (AM-4VP) and a Cationic Commercial Flocculant : Application in Turbidity Removal on Semi-Industrial Pilot," *J. Polym. Environ.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2017, doi : 10.1007/s10924-017-1049-7.
- [32] S. Africa, "Fate of Light Energy Crossing the Air–Water Interface," pp. 699–704, 2009.
- [33] B. Bouras, T. Hocine, K. I. Benabadji, K. Benhabib, and A. Mansri, "Optimizing the coagulation/flocculation process for bentonite suspension with poly(acrylamide-co-(N- methyl-4-vinylpyridinium tosylate)) [AM7/VP10/0.142, no. 3, pp. 748–758, 2018, doi : 10.3906/kim-1711-11.
- [34] D. Nadir et al., "Mâadid Clay In The M ' sila Region , Algeria : Evaluation And Characterization," vol. 9, no. 1, pp. 1593–1607, 2022.
- [35] F. Arbaoui and M. Nadir, "Applied Clay Science Comparison of two Algerian bentonites : Physico-chemical and retention capacity study," *Appl. Clay Sci.*, vol. 91–92, pp. 6–11, 2014, doi : 10.1016/j.clay.2014.02.001.

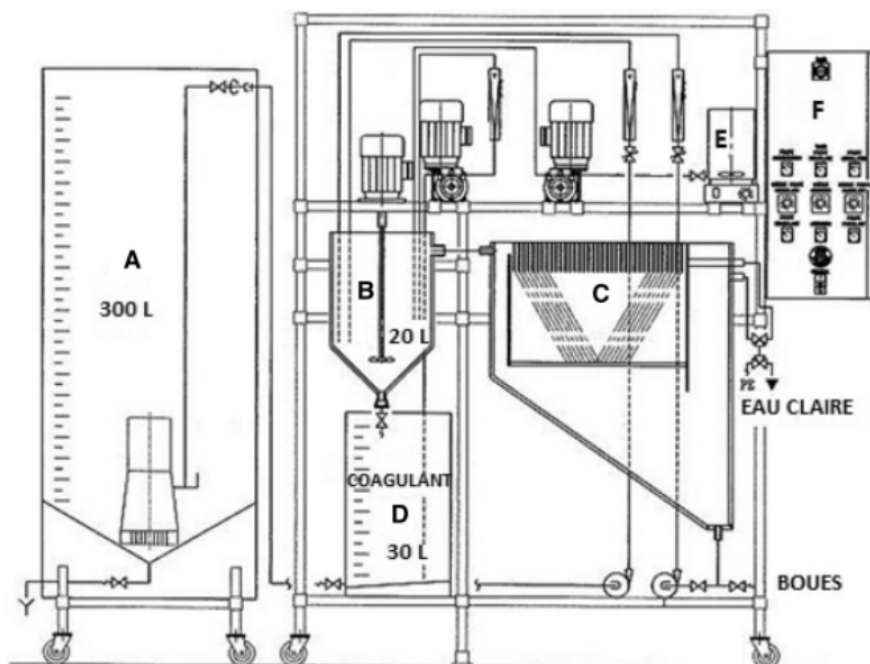
- [36] K. Medjahed, A. Mansri, L. Tennouga, and A. Bendraoua, “Poly (acrylamide (AM) - co-4-vinylpyridine (4-VP)) quaternized by alkylbromides for removal of chromium (VI),” vol. 1, no. July, pp. 122–126, 2015.
- [37] M. S. Nasser and A. E. James, “The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, no. 2, pp. 241–252, 2006, doi : 10.1016/j.seppur.2006.04.005.
- [38] R. Divakaran and V. N. S. Pillai, “Flocculation of river silt using chitosan,” vol. 36, pp. 2414–2418, 2002.
- [39] J. Li, X. Song, J. Pan, L. Zhong, S. Jiao, and Q. Ma, “Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 62, pp. 4–12, 2013, doi : 10.1016/j.ijbiomac.2013.08.009.

Annexes

Annexe 01 : Spectre ^1H -NMR pour le Poly(AM-CO-4VP)0.1% dans le $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$.



Annexe 02 : schéma d'un pilote semi industriel de la coagulation/floculation.



الملخص

الهدف من دراستنا هو القضاء من ناحية على تعكر المعلاقات الطينية (البنتونيت، الكاولين) باستخدام البوليمرات المشتركة (AM-CO-4VP) و (AM-CO-4VP-CO-BISAM)، ومن ناحية أخرى الميثيلين الأزرق باستخدام مركبات الطين البوليمر من خلال عملية التخثر / التلبد. أولاً، قمنا بتصنيع هذه البوليمرات المشتركة عن طريق البلمرة الحافظة للحرارة والتي تستخدم كمادة ندف لتنقية المياه، ثم تم تمييزها بالأشعة تحت الحمراء، والأشعة فوق البنفسجية المرئية، وDRX، وXRF، وتميزت الصلصال بـ DRX. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن البوليمر المشترك (AM-CO-4VP) يعطي إزالة أفضل مقارنة بالبولي (AM-CO-4VP-CO-BISAM).

الكلمات المفتاحية: الكاولين، البنتونيت، التخثر / التلبد، التعكر، الميثيلين الأزرق، البوليمر (AM-CO-4VP)، البوليمر (AM-CO-4VP-CO-BISAM)، الامتصاص.

Abstract

The aim of our study is to eliminate on the one hand the turbidity of clay suspensions (bentonite, kaolin) using copolymers (AM-CO-4VP) and AM-CO-4VP-CO-BISAM), and on the other hand methylene blue using polymer clay compounds through coagulation/flocculation process. First, we synthesized these copolymers by thermophilic polymerization which are used as flocculant for water purification, then IR, UV-visible, DRX and XRF labeled, and the clay was labeled with DRX. The obtained results showed that the copolymer (AM-CO-4VP) gives better removal compared to poly(AM-CO-4VP-CO-BISAM).

Key words: kaolin, bentonite, coagulation/flocculation, turbidity, methylene blue, poly (AM-CO-4VP), poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM), adsorption.

Résumé

L'objectif de notre étude est de l'élimination d'une part la turbidité des suspensions argileuses (bentonite, kaolin) à l'aide des copolymères (AM-CO-4VP) et (AM-CO-4VP-CO-BISAM), et d'autre part le bleu de méthylène en utilisant les composés argiles-polymères par le procédé de coagulation /floculation. Premièrement nous avons synthétisé ces copolymères par copolymérisation adiabatique qui est utilisé comme un floculant pour la purification des eaux, puis ont été caractérisé par IR, UV-VISIBLE , DRX ,XRF , et les argiles ont été caractérisé par DRX. Les résultats obtenus montrent que le copolymère (AM-CO-4VP) donne une meilleure élimination par rapport à poly(AM-CO-4VP-CO-BISAM).

Mots clés: kaolin, bentonite, coagulation /floculation, turbidité, bleu de methylene, poly (AM-CO-4VP), poly (AM-CO-4VP-CO-BISAM), adsorption.