

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun–Tiaret
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Nature et de la vie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : « Science de la Nature et de la Vie »

Filière : « Sciences biologiques »

Spécialité : « Biotechnologie microbienne »

Présenté par :

Cherrak Houria

Chikhmour el Imen

Abdali Asma Nour el-houda

Thème

Elimination d'un colorant d'un rejets industriel par un composite
"Argile modifiée/ Polymère"

Soutenu publiquement le 10/07/2019

Membre de Jury

Président: M. Sassi. M

Examineur: M^{me}. Rais. S

Encadreur: M. Fetouhi. .B

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies Alimentaire « T.A » de l'Université IBN KHALDOUN (Tiaret) sous la direction des Monsieur Bachir et Houari que nous tenant à les remercier de nous avoir aidé au sein du labo afin de réaliser notre travail.

Nous tenons à remercier mon encadreur, Monsieur FETOUHI Bekhaled, enseignant à l'Université de Tiaret, pour tous les efforts qu'il nous a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il nous 'a toujours témoignée nous ont été d'une grande aide.

Nous tenons à remercier très sincèrement Monsieur SASSI. M, Professeur à l'Université IBN Khaldoun de Tiaret, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de ce jury, ainsi Madame Rais Sanaa comme examinatrice de ce mémoire, qu'elle trouve toute nos gratitude et l'honneur d'avoir accepter d'évalué et juger ce mémoire.

Nos remerciements à tout le personnel de notre laboratoire T.A à Tiaret, et le personnel de laboratoire d'écologie que nous avons côtoyé et qui ont facilité notre intégration au sein du groupe. Comme je n'oublie pas Monsieur Abdali. M (laboratoire de L'ITMA) de nous avoir aidé de réaliser notre travail au niveau de son labo.

Je remercie très chaleureusement Mes Messieurs Miara Djamel et Dahmani Walid qui ont été toujours intéressés à notre travail qu'ils ont agrémenté des conseils judicieux et très appréciés.

Enfin, j'adresse nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces

A mes parents Tous les mots du monde ne sauraient exprimer

l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude

que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

C'est à travers vos encouragements et vos critiques que je me suis réalisée ce travail. J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.

Maman, Papa, Que Dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.

A toi ma petite sœur, mon trésor et ma jumelle, Merci d'être présente lors de toutes mes épreuves, je te dédie ce modeste travail chère étincelle. A tous ma promotion et spécialement mon trinôme Nouna et Nour El Imen. A Djamel merci pour la confiance et le courage que vous m'avez transmis pendant la réalisation de ce travail ainsi votre immense et précieuse présence. A tous ceux qui me sont chers. Asma

Dédicaces

Je tiens a dédié ce modeste travail à mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, Leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs : Malika et Aya pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral A mes chers frères : Mohamed,ahmed Allah et Brahim et mes chères cousine Nessine et Amira Pour leur appui et leur encouragement

A toute la famille Cherrak et Benhabra

A mes amies Amel, Imane, Wissame et Mira pour leurs soutien tout durant mon long parcours universitaire

A mon confident, et ma fierté durant la vie Zohi- Zohina merci d'être là pour moi.

A mes trinômes : Asma et Imane et a tous la promotion de biotechnologie Microbienne 2018/2019

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible, Merci d'être toujours là pour moi
Nouna

Dédicaces

Je tiens a dédié ce travail a mes chers parents qui m'ont toujours soutenus pour atteindre ce niveau-là, tous les belles expressions du monde peuvent pas exprimer ma gratitude et mon amour vers eux, Merci infiniment pour votre présence

A mes sœurs : Malek, Chiraz et Mahiteb

A mes frères : Khalil, Walid et Mayssara

Mes nièces : Fafa et Toula

Mon neveu : Amine

A mon futur mari Dj. Mouaadh pour sa confiance et sa confiance Merci pour votre présence et ton soutiens pendant tous mon parcours universitaire.

A toutes la famille Kacem et Cheikh

A mes trinômes : Asma et Imane et a tous la promotion de

biotechnologie Microbienne 2018/2019

Nour El Imen

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	
I. 1. Objectif de travail	01
I. 2. Date et lieu du travail	01
I. 3. Produits et matériels utilisés	01
I.3.1. Produits chimiques	01
I.3.2. Matériels	01
I.3.3. Appareillage	02
I.3.4. Argile	02
I.3.5. liquide ioniques	02
I.3.6. Alginate	02
I. 4. Protocole expérimental	03
I.4.1. Purification de la bentonite	03
I.4.1.1. Purification par sédimentation	03
I.4.1.2. Traitement chimique	04
I. 5. la synthèse de liquide ionique	05
I.5.1 Préparation de la Complexe bentonite - liquide ionique	06
I. 6. Préparation des billes de composite Alginate/Argile modifiée	06
I. 7. rouge bezacryl	07
I. 8. Adsorption	08
I. 9. Les méthodes des caractérisations	08
I. 9.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	08
I.9.2. Spectrophotométrie UV /visible	09
I.9.3. Diffraction des rayons X (DRX)	09
I.10. Adsorption du rouge bezacryl	10
I.10.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de rouge bezacryl	10
I.10.2. Courbe d'étalonnage :	10
I.11. Optimisation des paramètres influençant l'adsorption	10
I.11.1. Effet de pH	10
I.11.2. Temps de contact	10

I.11.3. Effet de la concentration et la température	10
II.1. Caractérisation de l'absorbant	13
II.1.1. Propriétés chimiques et physiques	13
II.2. Interprétation du spectre de la bentonite naturelle (brute)	14
II.3. L'argile activée	16
II.4. Liquide ionique	17
II.5. Alginate	17
II.6. Composite alginate/argile	18
II.7. Interpretation de la diffraction des rayons X (DRX).....	19
II.8. Adsorption du Rouge de bezacryl par la bentonite modifiée	22
II.8.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique	22
II.8.2. Courbe d'étalonnage.....	22
II.8.3. Effet du pH	23
II.8.4. Temps de contact	26
II.8.5. Isotherme d'adsorption	27
Conclusion générale	32
Références bibliographiques.....	35

Annexes

Liste des abréviations

Bentonite-Na⁺ : Bentonite sodique

B: Bentonite

AM : Argile modifiée

DRX : Diffraction des rayons X

IFTR : spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier.

RB : Rouge bezacryl

BP : Bentonite purifiée

BM : Bentonite modifiée

LI/ IL : Liquide ionique

C_i : Concentration initiale

C_e : Concentration à l'équilibre

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre

λ : Longueur d'onde (nm)

Abs : Absorbance

AB : Argile brute

AT : Argile traitée

BMIM : 1-butyl-3-méthylimidazolium

HABMIMCl- : Halloysite 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride

baMIMCl- : Bentonite 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride

HABMIMPF₆ : Halloysite 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate

BaMIMPF₆ : Bentonite 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate

BABMIMCl- : Bentonite sodique 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride.

BABMIMPF₆ : Bentonite sodique 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate

LISTE DES TABLEAUX

Titre	Page
Tableau II-1 : Les résultats de l'analyse chimique de l'argile activée utilisée	13

LISTE DES FIGURES

Titre	Page
CHAPITRE I : Matériels et Méthodes	
Figure. I.1. Structure chimique de la chaîne d'alginate de sodium	03
Figure. I.2. purification de bentonite naturelle	04
Figure .I.3. récupération de la bentonite en suspension	04
Figure .I.4. traitement chimique	05
Figure .I.5. argile purifiée	05
Figure. I.6. synthèse de liquide ionique	06
Figure. I.7. Billes du composite (alginate/Argile)	07
Figure. I.8. appareil de spectrophotomètre infra rouge	09
Figure. I.9. paramètres influençant l'adsorption	11
CHAPITRE II : Résultats et discussion	
Figure II.1. spectre FTIR de la bentonite naturelle	14
Figure II.2. spectre FTIR de la bentonite sodique	16
Figure II.3. spectre FTIR de l'alginate	17
Figure II.4. spectre FTIR de la bentonite sodique intercalée	18
Figure II.5. diffraction de rayon X des argiles (BaMIMCl ⁻ ; HABMIMCl ⁻ ; HABMIMPF ₆ ; BaMIMPF ₆ ; BABMIMCl ⁻ ; BABMIMPF ₆)	20
Figure II.6. détermination de la longueur d'onde spécifique de RB	22
Figure II.7. évolution de l'absorbance de la concentration de RB	23
Figure II.8. Effet du pH sur l'adsorption de RB par argiles modifiée	25
Figure II.9. L'effet du temps de contact sur la fixation de RB par argiles modifiée	26
Figure II.10. L'effet des isothermes sur la fixation d'argiles modifiée	29

Introduction générale

Plusieurs matériaux sont utilisés à l'élimination des polluants toxiques organiques et inorganiques. Le charbon actif est l'un des moyens les plus efficaces à réduire une vaste gamme de contaminants. Il est largement utilisé pour le traitement des eaux des rejets industriels. Dans le même contexte de protection de l'environnement, les chercheurs ont retrouvés d'autres produits d'origine naturelle. Parmi ces derniers, les argiles qui ont pris une place importante par leur utilisation. Ce matériau non toxique, efficace, peu coûteux, respectueux de l'environnement à constituer une nouvelle stratégie à long terme grâce à ces propriétés bien spécifiques. Elle attire de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de ses applications dans le domaine industriels, pétrochimiques en plus elle est largement utilisés dans les matériaux de constructions ainsi dans un axe devenu très important qui protège l'environnement par l'élimination des colorants industriels qui sont devenues une gamme très toxiques [1].

Les colorants sont largement utilisés dans différentes industries telles que les textiles, le papier, le cuir, le caoutchouc, les plastiques, la synthèse de colorants, l'imprimerie, l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Les colorants ont généralement une origine synthétique et des structures moléculaires aromatiques complexes qui les rendent plus stables et plus difficiles à biodégrader. Beaucoup de colorants organiques sont nocifs pour les humains et toxiques pour les micro-organismes, l'élimination des colorants des eaux usées a reçu une attention considérable au cours des dernières décennies. Une variété de techniques est aujourd'hui disponible pour traiter ces contaminants. Parmi ceux-ci, on peut citer la précipitation chimique, l'échange d'ions, le traitement électrochimique, l'osmose inverse et l'adsorption. La précipitation chimique ne convient pas à l'élimination de faibles concentrations et produit également une grande quantité de boues. L'échange d'ions est cher et sophistiqué. Les procédés électrolytiques sont considérés comme rentables uniquement pour des solutions plus concentrées. L'osmose inverse, bien que très efficace, est un procédé coûteux car les membranes nécessitent un remplacement fréquent. L'adsorption s'est révélée être une technique efficace, économique et facile à mettre en œuvre. Ses autres avantages sont l'applicabilité à de très faibles concentrations, l'aptitude à l'utilisation de procédés discontinus et continus, la faible production de boues et la possibilité de régénération et de réutilisation [2].

Les argiles peuvent être classifiées comme smectites, kaolinite, mica, vermiculite,....Plus particulièrement, la bentonite qui est très abondante avec une haute superficie et une capacité d'échange cationique du fait qu'elle possède des substitutions isomorphiques dans les deux couches de composition de ce matériau (tétraédrique et

octaédrique). En raison de ces propriétés différentes et leurs applications, les chercheurs ont orienté ces dernières années à la facilité d'insérer des espèces chimiques organiques et inorganiques entre les feuillets avec une augmentation remarquable de la capacité de rétention et d'absorption. Cette nouvelle famille d'argiles modifiées a pris un nouvel essor avec l'utilisation à l'intercalation des liquides ioniques.

Les liquides ioniques sont des composés organiques composés de cations et d'anions, remplaçant complètement les solvants organiques classiques VOCs. Ce sont des sels fondus qui ont une gamme liquide appréciable, ils sont connus par leurs propriétés physico-chimiques très spécifiques. De nombreuses recherches sur la séparation des polluants par l'utilisation des liquides ioniques ont vu le jour, ainsi que par l'utilisation d'argile.

Dans ce contexte l'objectif de cette étude est d'étudier la configuration intercalaire de deux types d'argiles l'une de type 1:1 et l'autre de type 2 : 1 nommées Halloysite et bentonite de Maghnia respectivement par deux liquides ioniques différents basés sur le même cation et différencié en anion. L'objectif a été aussi d'utiliser un biopolymère qui est l'alginate de sodium dont le but d'encapsuler complètement notre matériau argileux [3].

Les deux liquides ioniques utilisés avec les argiles modifiées sont les suivants :

- 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride BMIMCl
- 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate BMIMPF₆

Plusieurs techniques de caractérisations ont pris compte dans ce manuscrit tel que la DRX (diffraction par rayons X), FTIR (spectroscopie infrarouge) et le spectrophotomètre UV.

Au vu de cet objectif et les travaux réalisés, nous avons choisi d'articuler le mémoire en quatre parties :

- La première partie concerne la préparation et purification de la bentonite de Maghnia
- La deuxième partie du travail est consacrée à l'intercalation de la bentonite modifiée par des sels organiques dans l'espace inter foliaire.
- La troisième partie du travail concerne l'encapsulation de la bentonite modifiée et intercalée par un polymère (alginate)
- Enfin une dernière partie est focalisée à l'adsorption du colorant (rouge de bezacryl) par des bentonites préparées

M Chapitre I

Matériels et méthodes

I.1. Objectif de travail

Notre objectif est basé à :

- Utiliser des matériaux abondants facile à exploiter et moins couteux
- Mettre en place un protocole de la dispersion composite/polluant
- Déterminer le pouvoir d'absorption du colorant par un composite
- Etudier l'influence des différents paramètres expérimentaux (pH, la température, le temps du contact) sur le pouvoir absorbant du composite vis-à-vis le colorant (Rouge de bezacryl).

I.2. Date et lieu du travail

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université IBN Khaldoun Tiaret durant la période de 22 février au 16 juin 2019.

I.3. Produits et matériels utilisés

I.3.1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- Eau distillée
 - Acide chlorhydrique (HCl)
 - La soude (NaOH)
 - L'eau oxygénée (H₂O₂)
 - Nitrate d'argent (AgNO₃)
 - Chlorure de sodium (NaCl)
 - 1-méthylimidazole
 - Chlorobutane
 - Acide hexafluorophosphate
 - Alginate: Alginic acid sodium salt (Aldrich Cas 9005-38-3)
 - Rouge bezacryl
 - Chlorure de calcium (CaCl₂)

I.3.2. Matériels

- Epruvette graduée
- La balance
- Verre de montre
- Boite pétri
- Fiole jaugée
- Bécher

- entonnoir
- Cristalliseur
- Mortier
- **I.3.3. Appareillage**
 - Etuve
 - Agitateur
 - Balance de précision
 - pH mètre
 - Centrifugeuse
 - Infrarouge (IR) FT-IR de marque PERKIN-ELMER
 - Spectrophotomètre ultraviolet (UV)
 - Diffraction des rayons X (DRX)

I.3. 4. Argile

L'argile utilisée est une Bentonite extraite des gisements de Maghnia, le nom commercial de cette argile est « Bentonite de forage » ce matériau présent plusieurs impuretés tels que le quartz, les carbonates, la matière organique.../

L'élimination de ces impuretés est difficile du fait de leur étroite association aux argiles, de l'instabilité structurale des smectites sensibles, notamment aux traitements acides et de la mauvaise dispersion des feuillets [4].

I.3. 5. liquide ionique

Les liquides ioniques (LIs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante » [5]. Se sont des sels liquides différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion qui est inférieure à 100°C), et qu'ils ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine industriels. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vapeur (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques ainsi chimiques et leurs grandes solubilités [6,7]. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique. Leur synthèse chimique se fait en deux étapes, une réaction de quaternisation et une autre réaction de métathèse [8].

I.3.6. Alginate

Les alginates sont des composés naturellement présents dans la paroi cellulaire des algues brunes sous forme de sels de magnésium, calcium et sodium. Au niveau industriel, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes. L'alginate est l'un des

biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant. L'encapsulation est souvent une méthode relativement efficace pour limiter leur dégradation pendant les procédés de transformation et le stockage du produit. Le procédé d'encapsulation de substances sensibles consiste en deux étapes : la première est la réalisation d'une émulsion composée du couple « lipide-composé » dans une solution dense d'un matériau qui forme la « paroi » telle que des polysaccharides ou des protéines. La deuxième est le séchage ou refroidissement de l'émulsion afin de stabiliser la capsule. Ce sont la nature du « cœur », la nature de la « paroi », la méthode d'encapsulation, les interactions et les conditions de stockage qui vont affecter la stabilité du composé encapsulé. La taille d'encapsulation peut varier des quelques millimètres à moins d'un micromètre ce qui lui confère le statut de « micro encapsulation » [9].

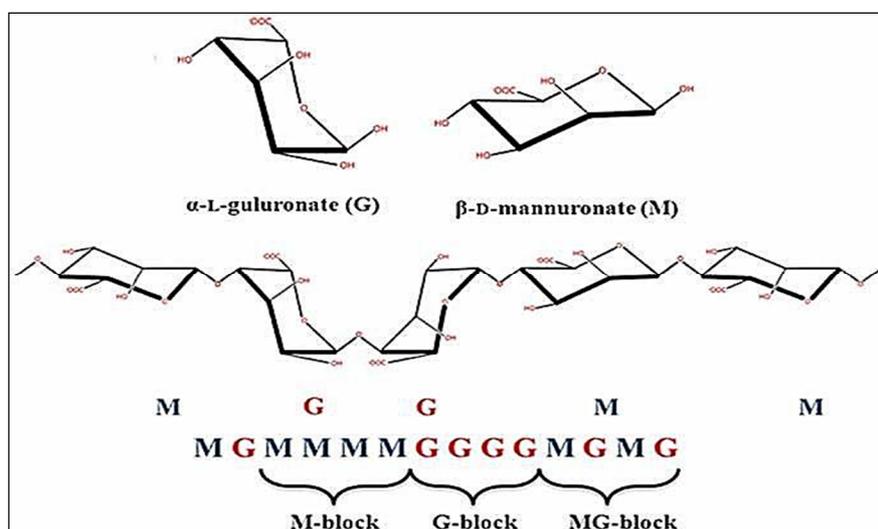


Figure. I.1. Structure chimique de la chaîne d'alginate de sodium

I.4. Protocole expérimental

Pour réaliser ce travail, un protocole expérimental est donné avec les différentes étapes :

I.4.1. Purification de la bentonite

I.4.1.1. Purification par sédimentation

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée. Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importantes que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux, et pour l'éliminer complètement cette substance, on

disperse 20g argile brute dans 1000 ml d'eau distillée, laisser le mélange sous agitation pendant 2h. Le contenu a été versé dans une éprouvette et laisser au repos pendant 24h. La partie surnageante est récupérée (400ml) puis centrifugé pour une durée de 10 min avant de prendre l'argile qui a été séché à 60°C puis broyé par un mortier

I.4.1.2. Traitement chimique

Un traitement chimique a été effectué selon le protocole suivant :

- L'oxydation de l'argile par H_2O_2 dont 10g d'argile est mise dans 250ml H_2O_2 pendant 2h sous l'effet de la température de 60°C et l'agitation mécanique permet ensuite d'éliminer la matière organique.
- Le lavage de l'argile par une solution acide chlorhydrique (HCl 0.1 M) à froid avec l'agitation mécanique pendant 4 h pour la destruction de carbonates et l'élimination du sulfure de fer, l'hydroxyde et l'oxyde d'aluminium déposés.
- La bentonite déjà purifiée est redispersée dans une solution de NaCl (1M) sous agitation mécanique pendant 4h à une température ambiante. Une décantation a été établie suivi par une centrifugation dont le faite de récupérer le culot puis ce dernier est lavé par l'eau distillée pendant 3h (afin d'éliminer les Cl^- gênants). enfin la bentonite sodique (Bentonite- Na^+) recueilli est séché à 60 °C dans l'étuve pendant 24 heures, puis broyer en fine poudre.

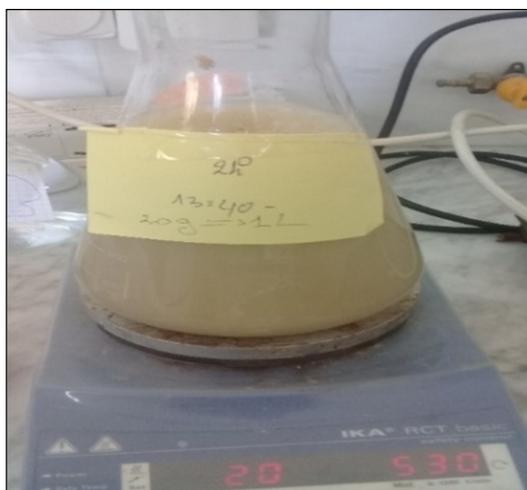


Figure I-2. Purification d'une bentonite Naturel (brute).



Figure I-3. Récupération de la Bentonite en suspension

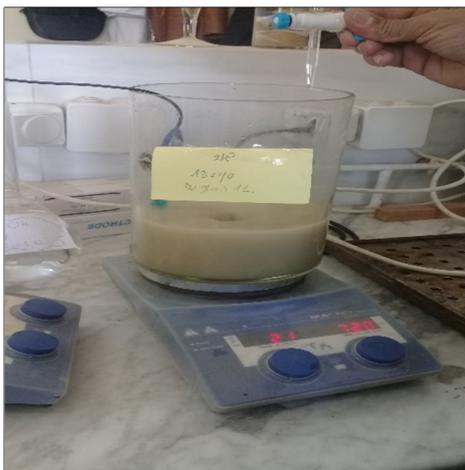


Figure I.4. Traitement chimique



Figure I.5. Argile purifiée

I-5- Synthèse des liquides ioniques

- **Le 1-butyl-3-methylimidazolium chloride**

32,36 g (0,6 mole) de chlorobutane et 47,83 g (0,3 mole) de 1-méthylimidazole ont été mélangés dans un ballon à fond rond muni d'un condensateur à reflux pendant 48h à 70°C sous agitation. Un liquide visqueux de couleur jaune est obtenu, ce dernier est lavé 3 fois par l'acétate d'éthyle puis passé au rota vapeur à 70°C pour éliminer toutes les traces du solvant. Le produit obtenu BMIM Cl est séché et placé au dessiccateur.

- **Le 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate :**

Même procédé que le 1-butyl-3-methylimidazoliumchloride simplement le produit final obtenu BMIMCl on lui ajoute une l'acide hexafluorophosphate (HPF_6) pour avoir un changement anionique, donc on met le produit BMIMCl dans bain de glace sous agitation et ajoute goutte à goutte de l'acide puis lave le produit obtenu avec de l'eau jusqu'à l'élimination complète des traces d'acides. Le composé BMIM PF_6 est visqueux de couleur jaune.



Figure. I.6. La synthèse de liquide ionique

I-5-1. Préparation de la Complexe bentonite - liquides ioniques

Dans notre travail, nous avons mis en évidence l'interaction de deux types de liquides ioniques à savoir : le 1-butyl-3-methylimidazolium chloride BMIMCl et le 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate BMIMPF₆ avec deux types d'argiles que nous avons citées auparavant.

La modification de l'argile par un liquide ionique se fait par addition d'une quantité précise de 1g de l'argile avec 1g de liquide ionique dans 500 ml d'eau distillée. Le mélange est placé sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 24h à une température ambiante pour avoir un équilibre entre les différentes phases. Une centrifugation est établie avant de récupérer notre composé suivi par une filtration et un lavage répété plusieurs fois dont le but d'éliminer l'excès du liquide ionique qui se trouve sous forme une mousse. Le produit obtenu a été séché à l'étuve à 70 degrés pendant 24h.

I-6- Préparation des billes de composite Alginate/Argile modifiée :

- Pour la préparation des billes mixtes alginate/argiles modifiée, une masse d'argile activée de 1 g est dispersée dans un volume de 1000 ml d'eau distillée.

Cette suspension est agitée pendant 24heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène

- 1 g d'alginate a été mis dans 1000 ml d'eau distillée et laisser sous agitation magnétique pendant 1 heure.
- La solution d'alginate déjà préparé est ajoutée goutte à goutte dans la suspension argileuse qui a été maintenue sous agitation pendant 2 heures..

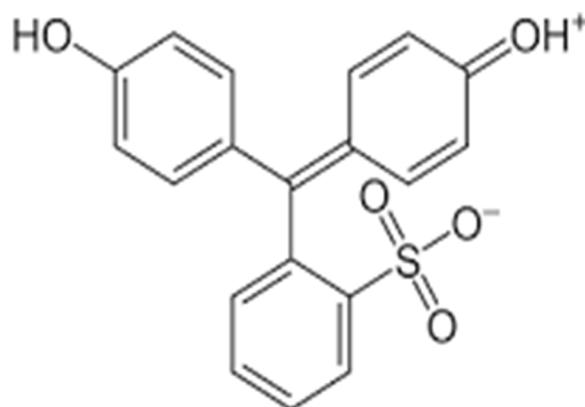
- Le produit obtenu sous forme précipité est ajouté goutte à goutte dans 200 ml d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 0.1M sous agitation moyenne et continue.
- Des billes de composite (alginate /Argile) sont obtenues puis filtrées et lavées avec de l'eau distillée après 3 heures de maturation dans la solution de chlorure de calcium.
- L'opération de lavage est répétée autant de fois jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24h, et finalement broyées.



Figure I.7. Billes du composite (alginate/Argile)

I-7-Rouge bezacryl

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [10]. La formule chimique développée du colorant est la suivante :



I-8- Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide. Très souvent, l'adsorption des molécules organiques par les argiles est réalisée au laboratoire à l'aide de la technique en ' *batch* '. Cette technique consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés ou ouverts jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. [11]

I-9 Les méthodes de caractérisations

I-9-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Le spectre électromagnétique est généralement divisé en diverses régions où l'on trouve les rayons γ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radiofréquences.

La bande spectrale d'infrarouge IR est subdivisée en trois régions :

- **IR Proche:** 12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}
- **IR moyen :** 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}
- **IR lointain :** inférieur à 400 cm^{-1}

Une investigation spectroscopique d'infrarouge est choisie pour l'estimation des interactions des groupes fonctionnels de la bentonite avec les liquides ioniques pour plusieurs raisons [12 ; 13].

- La technique est très sensible à la dynamique de la molécule, elle permet néanmoins de suivre très facilement les modifications apportées sur la structure de cette argile.
- Elle est capable d'étudier l'influence du changement cristallin à travers les fréquences vibrationnelles des fonctions mises en jeu.
- C'est une technique d'utilisation abordable, rapide, non destructive pour l'échantillon.



Figure.I.8. Appareil de spectrophotomètre Infrarouge

I-9-2- Spectrophotométrie UV /visible

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de B er Lambert.

$$\text{Log}(I_0/I) = A = DO = \epsilon.C.l$$

Ou :

I_0 : intensité de lumière entrante.

I : intensité de lumière sortante. ϵ : coefficient d'extinction molaire. l : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillon (cm).

C : concentration de la solution (mol/l)

I-9-3-Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, qui engendre la radiocristallographie. Pour les matériaux non cristallins, Il y aura une diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

I-10-Adsorption du Rouge de bezacryl

Des différents paramètres influençant sur l'adsorption du rouge de bezacryl par l'argile modifiée sont pris en considération.

I-10-1-Détermination de la longueur d'onde spécifique de Rouge de bezacryl

Pour une bonne adsorption du RB, il faut déterminer la longueur d'onde spécifique qui correspond à l'absorbance maximale. Pour cela une solution de (40mg/l) de RB sera soumise à un balayage entre 350 nm et 800 nm.

I-10-2- Courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage de RB, on a préparé huit solutions avec des dilutions différentes commençant par 40mg/l du colorant. La mesure par la suite de la variation des densités optiques correspondantes en fonction de la concentration des solutions préparés ont été enregistré à une longueur d'onde de 500 nm.

I-11- Optimisation des paramètres influençant l'adsorption

I-11-1- Effet du pH

Le pH est l'un des facteurs les plus importants dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

A fin étudier l'influence du pH sur l'adsorption RB par l'argile modifiée, 10mg d'argile est dispersée dans 20ml de RB de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme allant de 2 à 12 et ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'une solution HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). Le mélange est soumis à une agitation modérée pendant 120 min, à une température ambiante, suivi d'une centrifugation et analyse du surnageant

I-11-2- Effet du temps de contact

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différentes temps de contact de 1 min jusqu'à 2h pour la détermination du temps de contact idéal correspondant à l'équilibre d'adsorption.

Les conditions fixées pour l'étude de ce paramètre sont : une température ambiante de 25°C et un pH égale 5, 5

I-11-3- Effet de la concentration et la température

L'étude de l'effet de la concentration initiale du RB et la température sur l'adsorption a été réalisée sous les conditions suivantes : 10mg de bentonite, 20 ml du RB à des concentrations allant de 20 à 400mg/l, temps de contact de deux argiles modifiée intercalée est de 3min, pH=5.5 et des températures de 25°C, 45°C et 55°C (baMIMCL, HABMIMPF₆)

D'autres Quatre argiles laisser en contact pendant une durée de 2h avec un pH=5.5 et des températures de 25°C, 45°C et 55°C. (HABMIMCl, BaMIMPF₆, BABMIMCl, BABMIMPF₆)

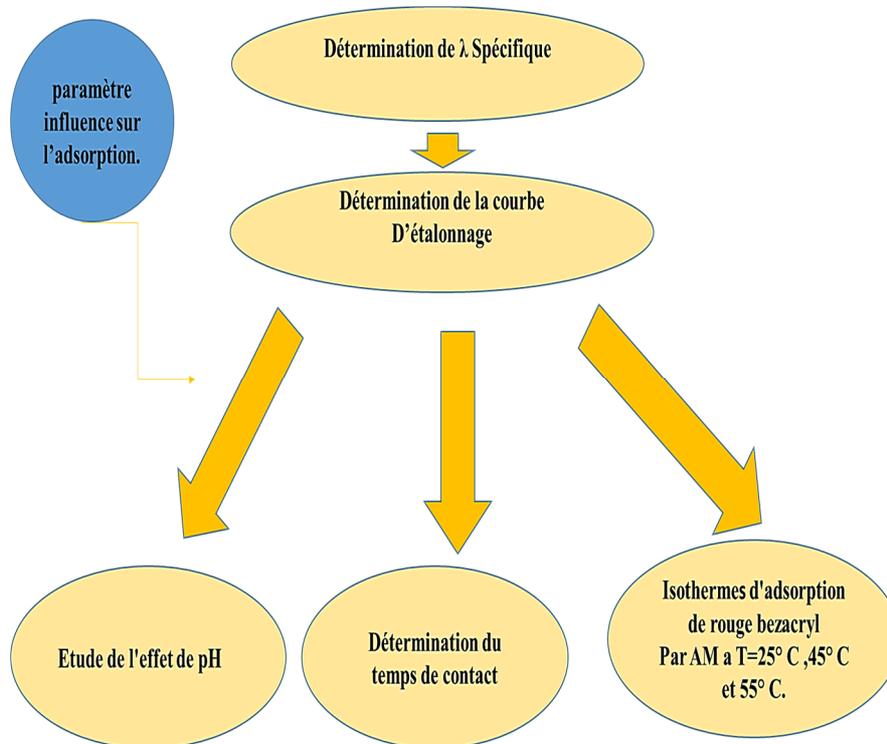


Figure I.9. Paramètres influençant l'adsorption.

Chapitre I I

Résultats et discussion

II-1- Caractérisation de l'absorbant

II-1-1-Propriétés chimiques et physiques

La composition chimique par fluorescence X permet de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques. Le tableau II-1- montre les résultats de l'analyse chimique de l'argile brute utilisée.

Le tableau .II.1. Les résultats de l'analyse chimique de l'argile brute utilisée.

Elément	% Massique
SiO ₂	65.4
Al ₂ O ₃	14.46
Fe ₂ O ₃	1.19
Na ₂ O	2.15
CaO	2.03
K ₂ O	0.08
MgO	1.93
TiO ₂	0.11
Perte au feu	12.1
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.52

D'après la composition de l'argile brute utilisée présentée dans le tableau II-1, Le SiO₂ et l'alumine (Al₂O₃) sont les principaux constituants. Ils ont une influence combinée, et ils sont responsables des mécanismes d'adsorption

Surface spécifique

L'activation acide de la bentonite brute provoque une augmentation importante de la surface spécifique. L'argile activée ou bien la terre décolorante qu'on a utilisée présente une surface spécifique de 92 m²/g. [14]

La taille des pores et la surface spécifique jouent un rôle important dans le processus d'adsorption.

II -2-Interprétation du spectre de la bentonite naturelle (brute)

Pour la caractérisation et l'étude structurale de la bentonite purifiée ainsi que la bentonite brute, nous avons fait appel à la spectroscopie IR qui est l'une des techniques les plus répandues dans le domaine de caractérisation des argiles. Les échantillons ont été conditionnés et réalisés sur des pastilles de KBr contenant environ 3% d'argile. L'appareil utilisé est de type Perkin Elmer avec une très bonne résolution.

La figure (II-1) montre le spectre infrarouge dans la région spectrale 500- 4000 cm^{-1} de la bentonite naturelle. L'examen de ce spectre montre la présence de trois régions :

Région OH

Nous observons une bande dans le domaine situé entre 3116 cm^{-1} et 3784 cm^{-1} , exactement centrée à 3433.1 cm^{-1} qui caractérise les groupements hydroxydes OH^- . Cette bande correspond à la déformation des différentes fonctions hydroxyles, qui détermine la constitution du squelette silicaté.

Une à deux bandes séparables de d'élongation angulaire entre 1600 cm^{-1} jusqu'à 2500 cm^{-1} et exactement à 1620 cm^{-1} et 2858 cm^{-1} . Ces deux bandes sont correspond à la vibration du groupement hydroxyle (OH) et au mode de vibration d'élongation de l'eau interfoliaire (l'eau de constitution et de l'eau adsorbées entre les feuillets).

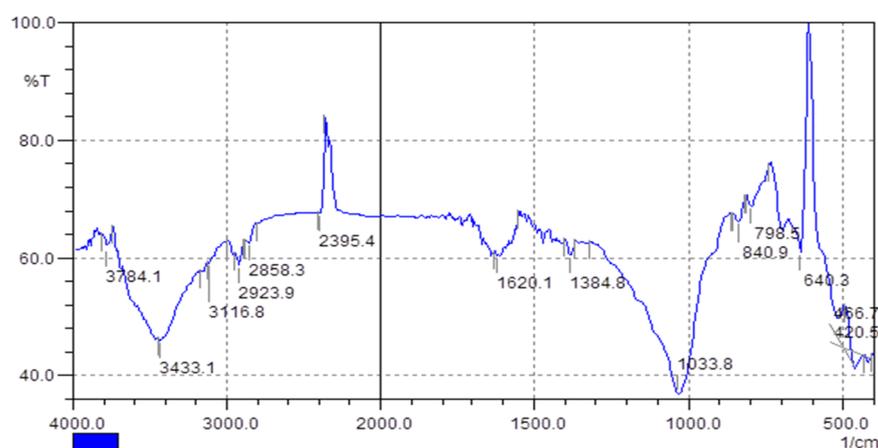


Figure II-1- Spectre de la bentonite naturelle (brute)

Région Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- La bande très intense qui s'étale entre 900-1200 cm^{-1} est centrée vers 1033.8 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons (Si - O).

- La liaison M-OH la bande située à 917 cm^{-1} , selon la littérature, cette bande représente la vibration de déformation du groupement (Al OH).

Région Si-O-M (M=Al, Mg, Fe)

- La bande située à 840 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation des liaisons (Si-O-Al). Pour certains auteurs attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences, elle est située presque pareille pour la bentonite brute et purifiée. Ce déplacement est du à la présence d'ions trivalents en sites octaédrique en quantité considérable, d'autres part à la présence d'ions ferrique en site octaédrique, perturbent ainsi les vibrations Si-O.

Enfin, l'allure de bande qui s'étale de 1400 et 1600 cm^{-1} et exactement vers 1384.6 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de déformation des traces de groupes CH_3 de la matière organiques existe sous forme impuretés et qui disparaissent totalement pour la bentonite purifiée.

II-3-L'argile activée

Sur le spectre infrarouge (**Figure II-2**) on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés provenant de la phase cristalline. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorptions caractéristiques ;

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH :

Liaisons O-H

- La bande moyenne qui est centrée à 1631 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) délocalisation O-H de l'eau de constitution.
- La bande large située dans l'intervalle $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense à 3437 cm^{-1} et un épaulement à 3791 cm^{-1} est très caractéristique des montmorillonites. Ce dernier pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements OH de la couche octaédrique, soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium soit à deux atomes d'aluminium (34537 cm^{-1}).

Les liaisons Si-O

- la bande moyenne située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1431 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

–Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines :

- une très faible bande à 796 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons Si-O du quartz

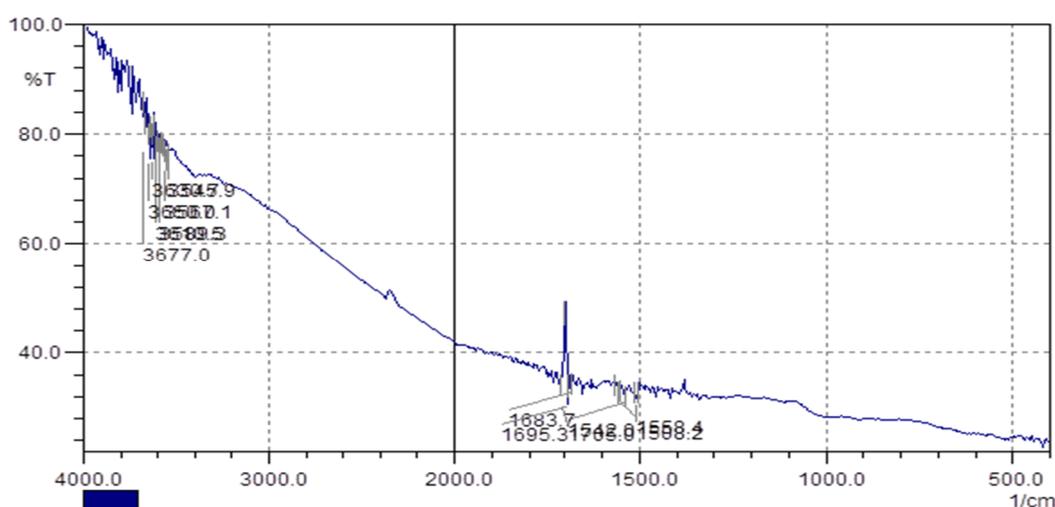


Figure. II.2. Spectre FTIR de Bentonite sodique.

II-6-Composite alginate/argile

La figure II-4 qui représente les spectres infrarouge du composite d'alginate/argile intercalé par les liquides ioniques présente plusieurs bandes caractéristiques

Le spectre montre l'évidence claire de la présence simultanée de l'alginate, et de l'argile activée. La Figure II-4- montre une large bande allant de (3457 à 3470 cm^{-1}) attribuée aux groupements OH. Cette bande augmente et varie proportionnellement à la quantité d'alginate utilisée dans la préparation des différents composites. La bande à 3650 cm^{-1} de l'argile activée, caractéristique des liaisons OH disparaît au fur et à mesure que le rapport alginate/argile augmente.

Les bandes à 1637 cm^{-1} et à 1334 cm^{-1} observées sur les spectres sont attribuées aux bandes des carboxylates asymétriques et symétriques de l'alginate respectivement.

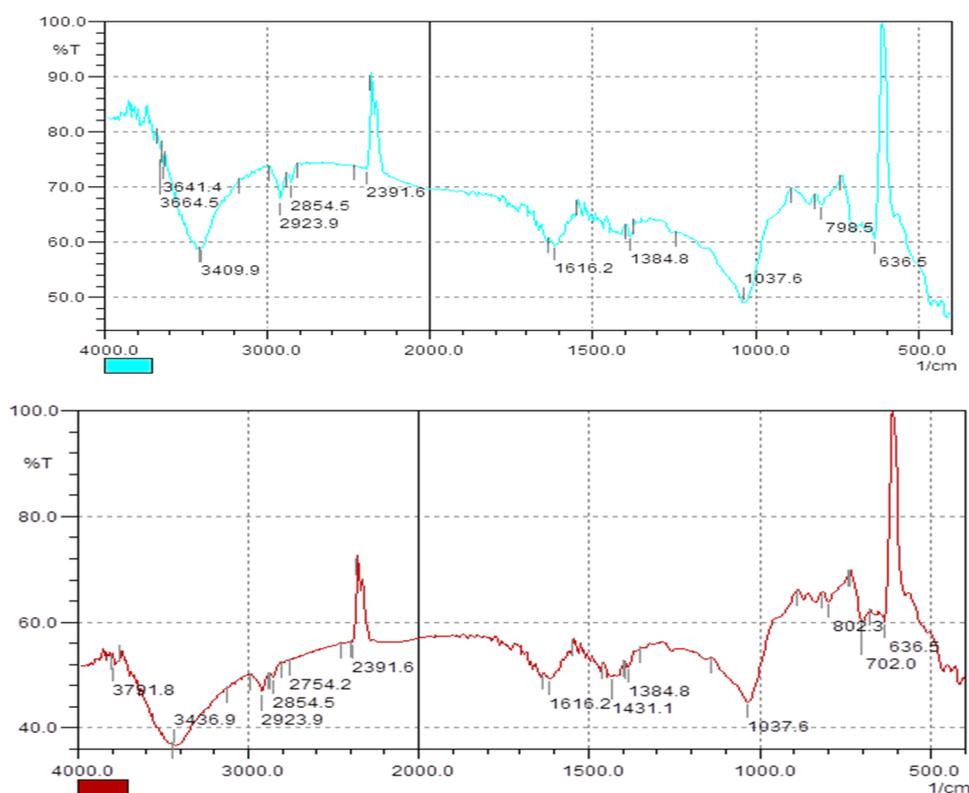
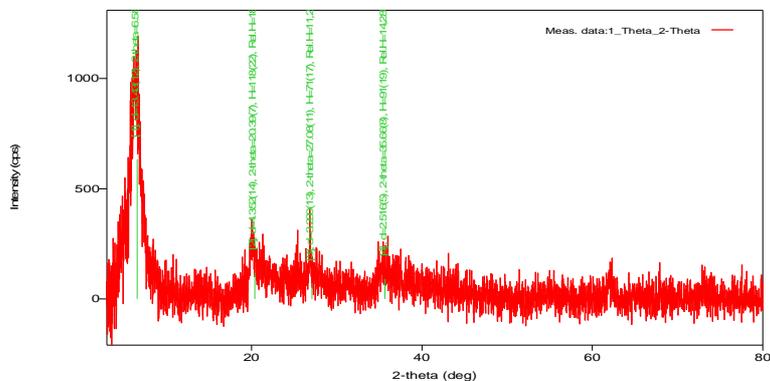


Figure. II.4. Spectre FTIR d'argile sodique intercalée

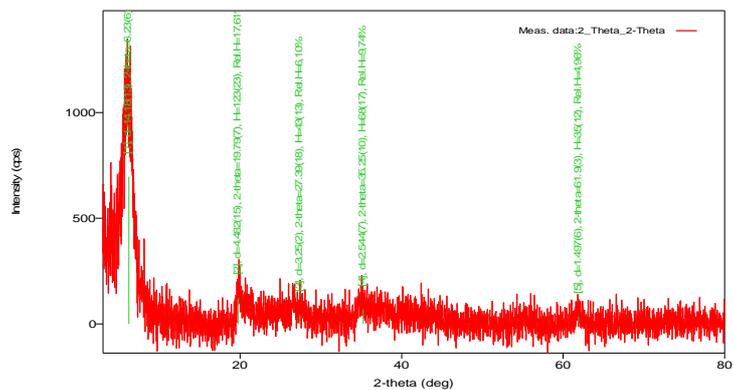
II-7-Interprétation La diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de la technique de la diffraction des rayons X sont donnés par les spectres suivants :

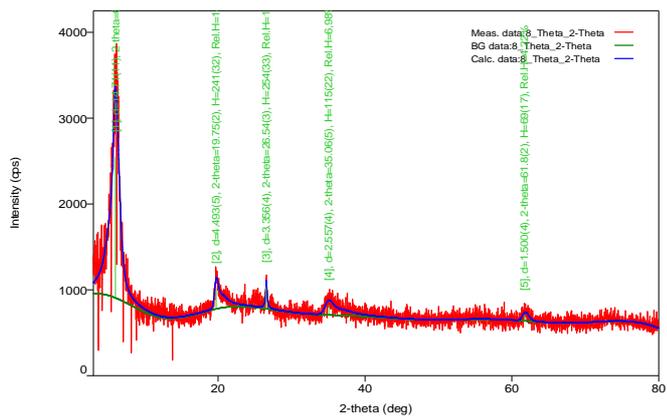
(a)



(b)



(c)



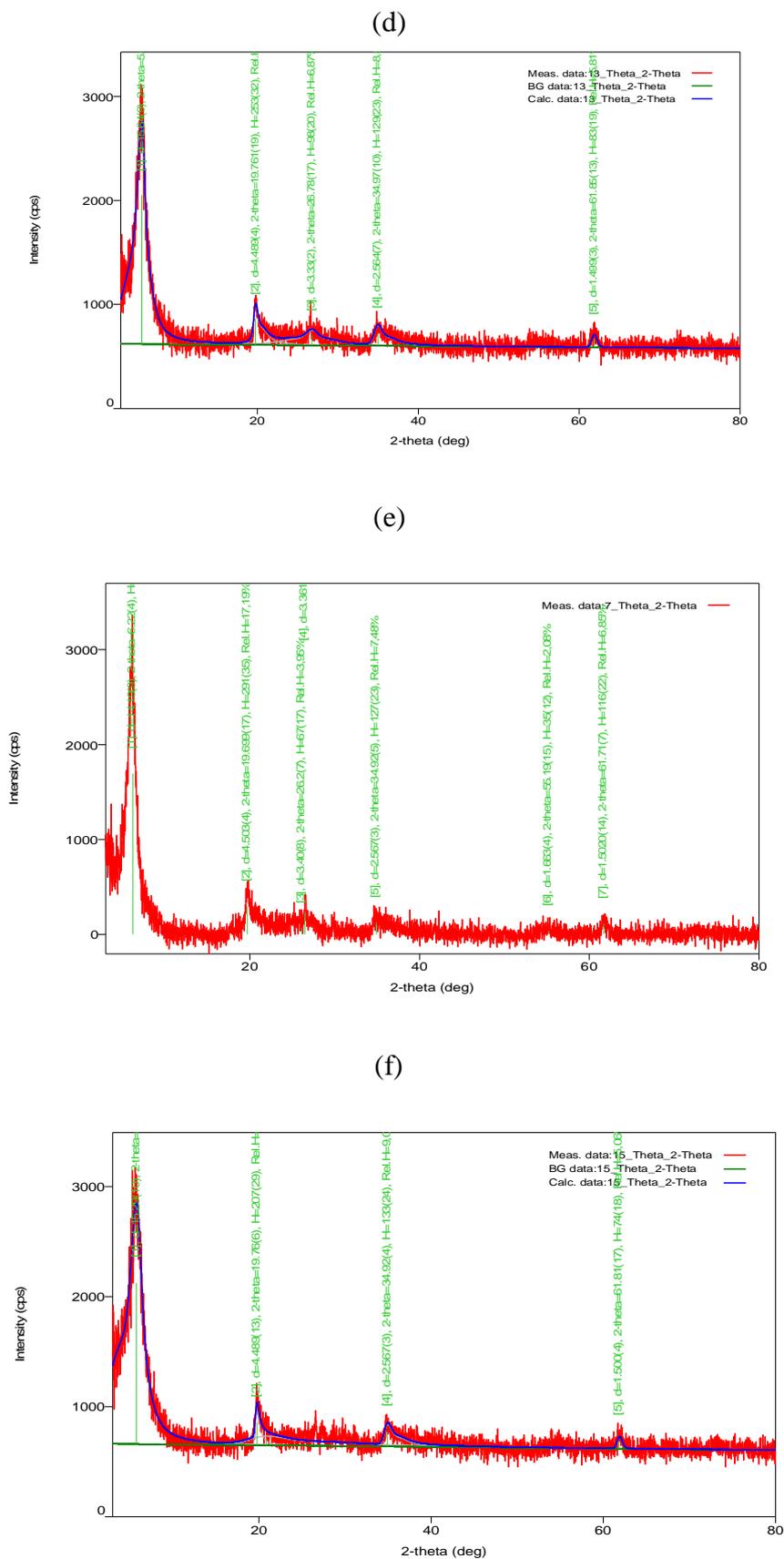


Figure II-5 : Diffraction de rayon X des Composites (a/ bAMIMCl, b/ bAMIMPF₆, c/ BAMIMCl, d/ BAMIMPF₆, e/ AB, f/ AT).

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Si l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs d'un matériau, la Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse des matériaux par la technique (DRX) qui a été réalisée au laboratoire de Synthèse et de Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret.

D'après les résultats trouvés, les diffractogrammes de nos matériaux montrent la coexistence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline composée essentiellement de minéraux. Le spectre de la bentonite brute (AB) montre que cette argile est un mélange d'illite et montmorillonite, quartz comme impureté cristallin majeur avec d'autres existants. La distance réticulaire d_{001} positionné à $2\theta = 5,6^\circ$ pour l'argile brute et à $4,3^\circ$ pour l'argile purifiée(AT) est caractéristiques à la montmorillonite. Ce résultat est pareil dont les 2θ égale à $20,6^\circ$ et $22,8^\circ$ respectivement. Le déplacement des raies vers les faibles angles indique l'existence d'une quantité d'eau.

Nous remarquons aussi une augmentation de la distance interfeuillet d_{100} de $13,2 \text{ \AA}$ pour la bentonite en raison de l'interaction du BMIMCl et BMIMPF₆.

D'autres espèces cristallines ont été identifiées dans tous les échantillons sont principalement la calcite de formule (CaCO_3) dont les pics sont positionnés à $2\theta = 29,4^\circ, 35,9^\circ$ pour l'argile brute. Les différents pics remarqué du quartz ont été positionné à $2\theta = 20,6^\circ, 26,6^\circ, 30,7^\circ$ et $49,5^\circ$ pour l'argile brute avec différentes intensités. Ces pics sont quasiment disparaître pour l'argile traitée. Quelques d'autres composés sont aussi présentes avec des quantités relativement minimales et des intensités faibles telle que l'illite ($2\theta = 19,8^\circ$) et l'albite ($2\theta = 27,7^\circ$). La remarque la plus importante à distinguer des diffractogrammes pour la bentonite brute et purifiée est l'élimination du quartz qui se trouve avec une intensité presque de 100% dans l'argile brute et une intensité très faible au même positionnement pour l'argile purifié ce qui explique une très bonne purification de notre bentonite.

Les spectres de DRX de notre bentonite intercalé nous montrent que le cation BMIM possède une chaîne aliphatique plus grande qui provoque l'écartement interfeuillet et donc augmente le gonflement. En revanche, la grandisse du pôle hydrophobie démunie la capacité d'échange cationique, donc on dit que le pôle hydrophobie se dispose sur la surface d'échange, surface de contact qui dérange l'intercalation. En plus L'addition de NaCl provoque l'augmentation des forces ioniques et la diminution de la capacité d'adsorption, qui peut nous permettre de l'expliquer par la compétition entre les cations organiques et les cations de sodium

II-8- Adsorption du Rouge de bezacryl par la bentonite modifiée

I-8-1- Détermination de la longueur d'onde spécifique

Afin de déterminer la longueur spécifique de rouge bezacryl, une solution (40mg/l) de RB a été soumise à un balayage de longueur d'onde entre 350 nm et 800 nm. La figure II.6 nous montre l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Cette figure a une allure bien déterminée dont le maximum d'absorption est situé à une longueur d'onde de 500 nm.

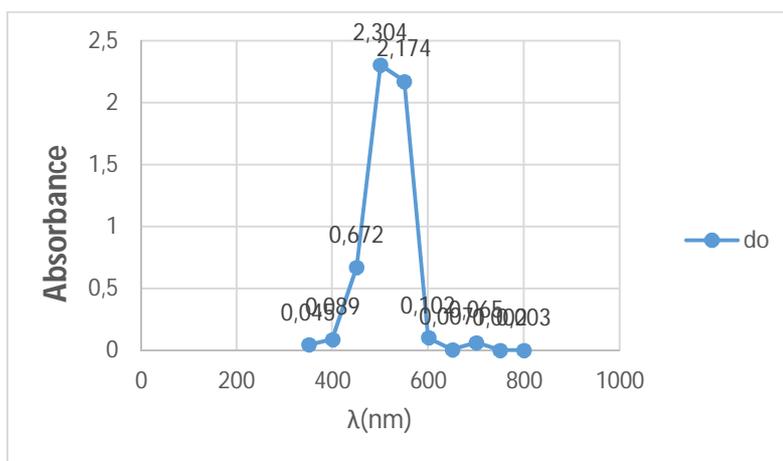


Figure II.6. Détermination de la longueur d'onde spécifique de RB.

II-8-3- Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du RB, qui est représentée dans la figure II.7

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du RB avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,9825$ et cela suivant l'équation ci-dessous :

$$Y = 0.0579x - 0.0089$$

Où :

Y : Absorbance à $\lambda = 500$ nm.

X : Concentration du RB en mg/l.

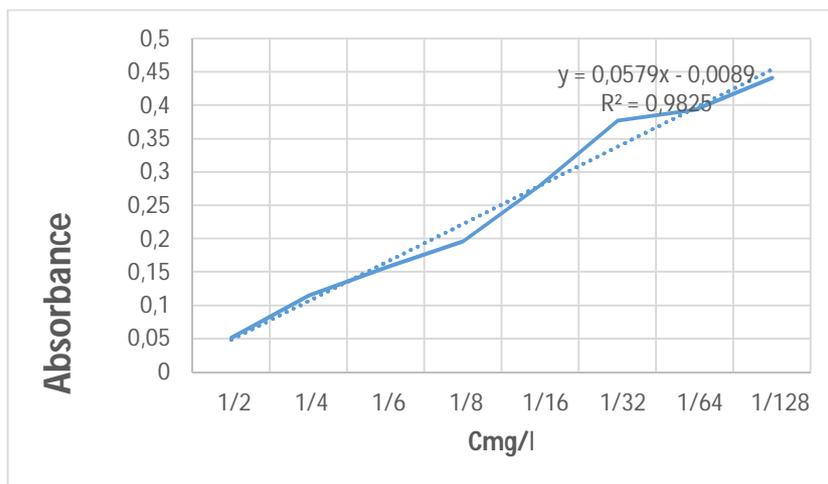
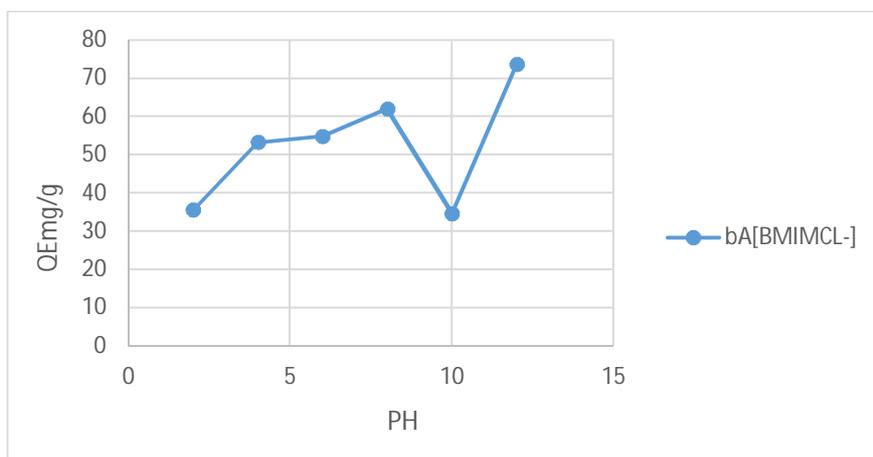
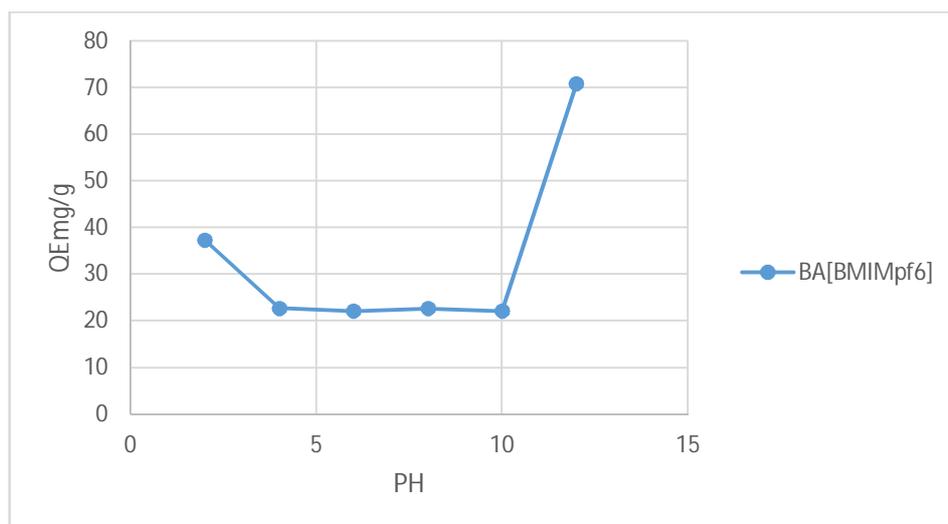
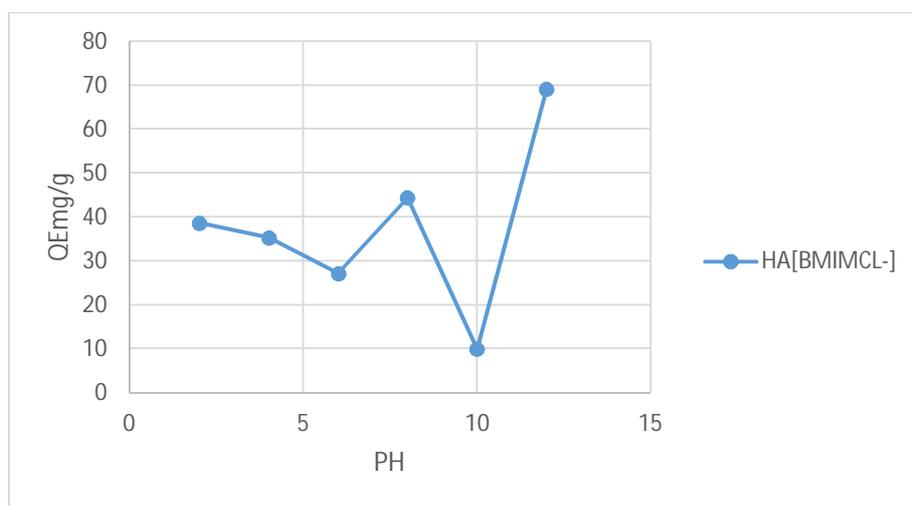
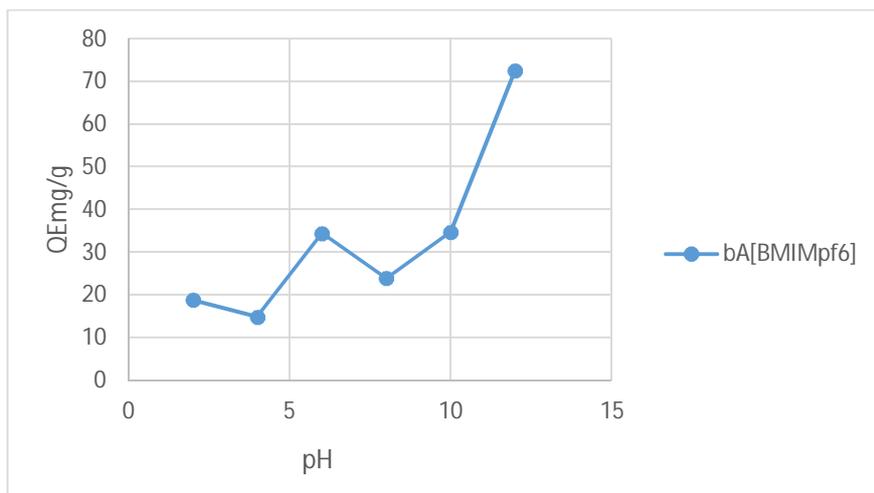


Figure.II.7. Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du RB.

II-8-4-Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du rouge bezacryl par le composite formé, nous avons pris un intervalle du pH de 2 à 12. La figure II.8 mis en évidence l'évolution de la quantité de RB adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) au cours du changement des valeurs du pH





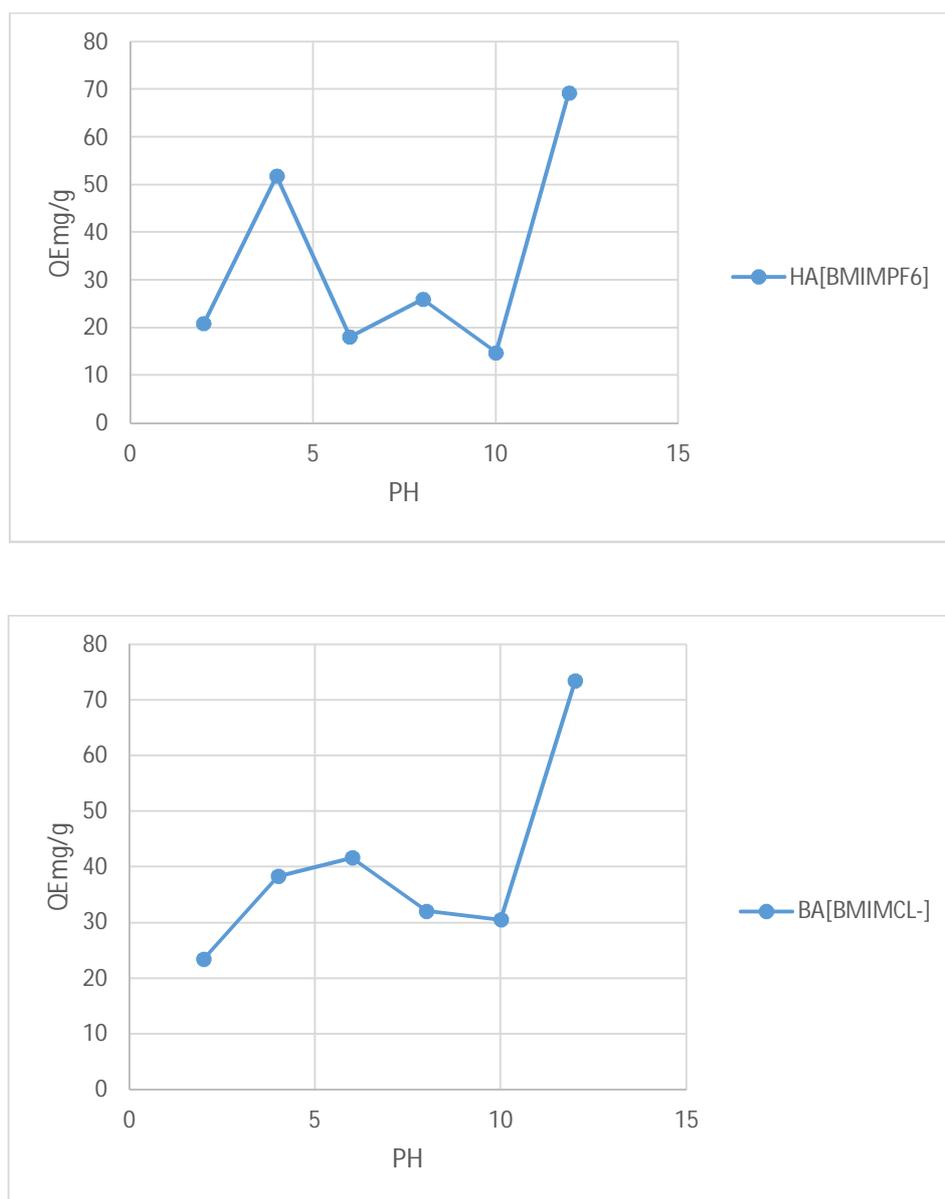


Figure II-8 : Effet du pH sur l'adsorption de RB par différents composites préparés.
 $V=20\text{ml}$, $m=10\text{mg}$ $C=40\text{mg/l}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=2\text{h}$

D'après les figures ci-dessus, l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par les différents composites, nous permet de constater que le milieu peut provoquer une large influence positive ou négative soit s'il est acide ou bien basique. Deux régions principales ont été remarquées:

La première : On remarque une moyenne augmentation de la quantité adsorbée par rapport à l'augmentation du pH qui peut être due au contact direct du matériau avec le polluant ou bien à la présence des protons H^+ qui peuvent influencer la structure du colorant. L'intensité de la

couleur diminue en fonction du milieu, cela peut être dû à la formule chimique de notre colorant dans les différents milieux. Une diminution a été remarquée vis-à-vis le milieu qui devient neutre. La remarque la plus importante a été soulevée lorsque le pH devient basique, à ce moment là une forte rétention du colorant par l'adsorbant a été établie ; cela peut être dû à l'existence des charges à la surface du matériau formé

En plus, on peut citer deux raisons qui justifient ce comportement, soit par la dégradation du colorant en donnant une autre formule vis-à-vis le milieu ou la rétention du colorant est très faible par l'existence des protons H^+

II-8-5- Temps de contact

Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé a une importance significative pour une application pratique dans le procédé du traitement des eaux usées et à l'élimination des différents polluants toxiques. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures II.9.

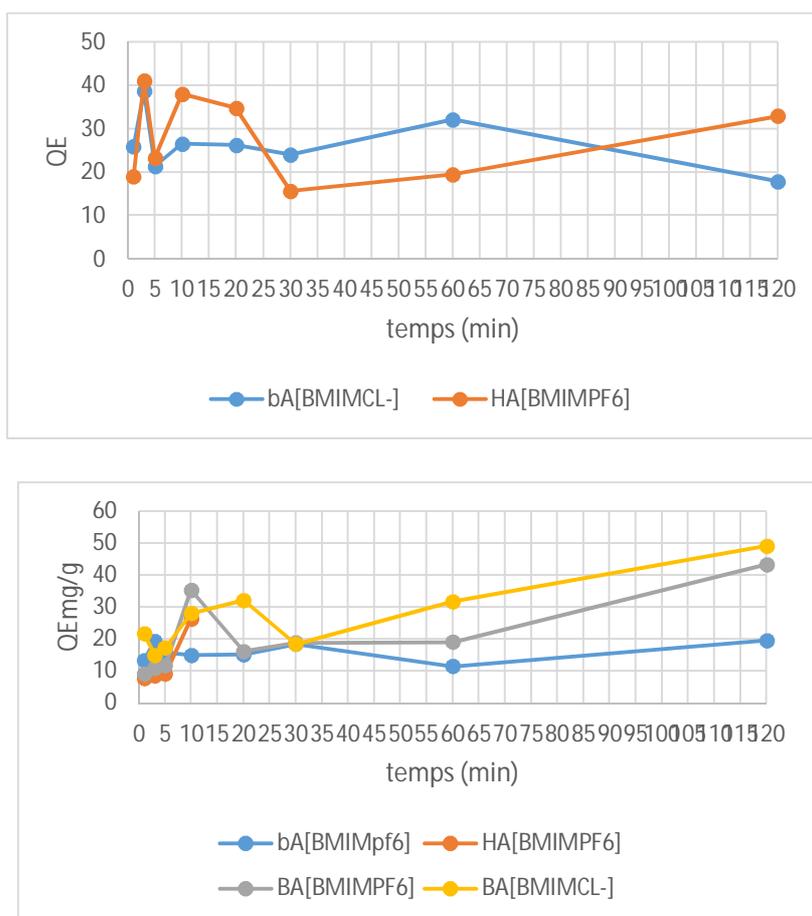


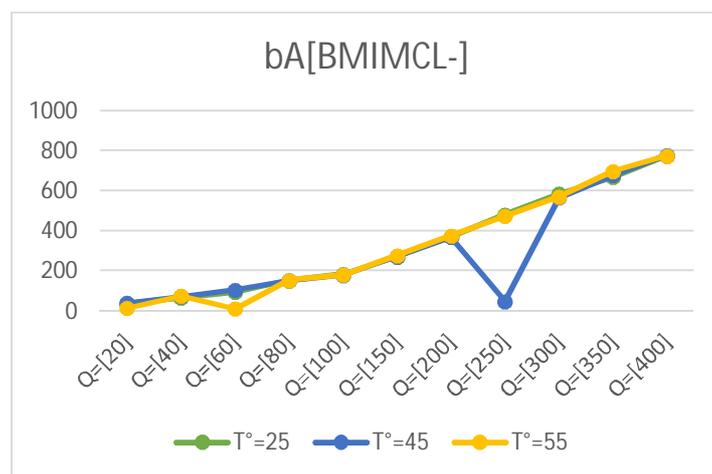
Figure II.9. L'effet du temps de contact sur la fixation de RB par argiles modifiées. $V=20\text{ml}$, $m=10\text{g}$, $C=40\text{mg/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.5$, $t=2\text{H}$ et $t=3\text{min}$.

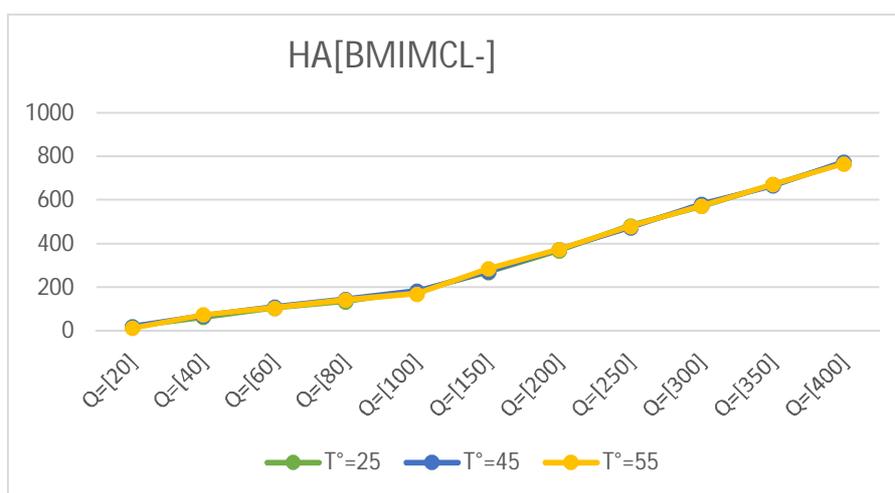
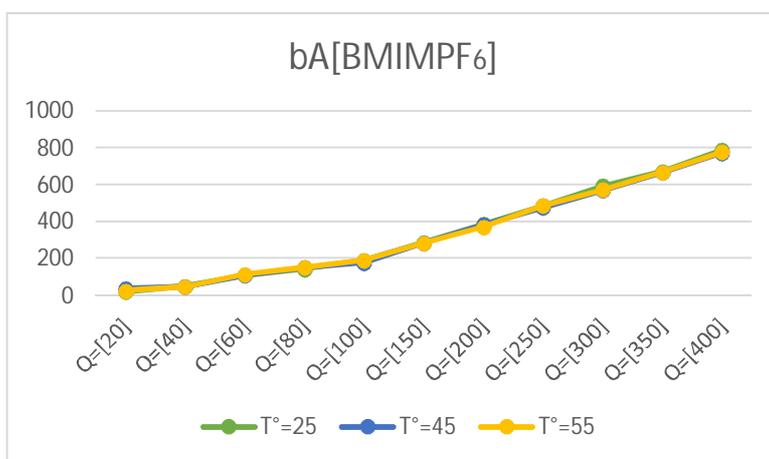
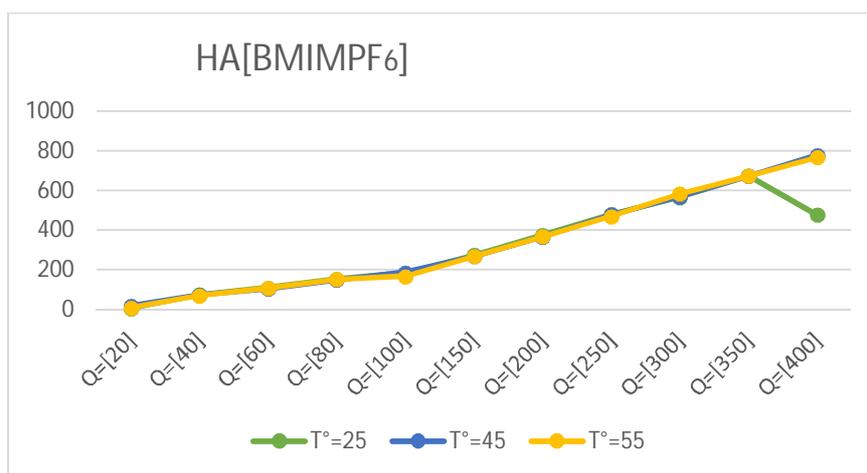
L'effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge de bezacryl avec une concentration initiale de notre polluant sur par le composite sont montrés dans la Figure II.9 suivante.

Une forte adsorption et une très bonne rétention a été soulevé en temps de 10 min pour les deux composites (BAMIMCl et BAMIMPF₆), mais la remarque la plus importante à été établie qu'il y aura une forte adsorption en fonction du temps jusqu'à atteint deux heures de contact. Puisque la diffusion des molécules rouge de bezacryl à travers la surface du support dépend fortement de la concentration en colorant, son augmentation accélère la diffusion de la solution du rouge de bezacryl sur le composite cela est confirmé à partir de 30 min ou il y avait une forte d'adsorption du colorant et qui est pareil pour le composite PF₆ à partir d'une heure. Ce phénomène est dû à la force d'entraînement des gradients de concentration.

II-8-6-Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de rouge bezacryl à 25°C, 45°C et 55°C, par les composites sont représentées sur la figure II.10. En cordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de RB restant dans la solution d'équilibre (mg/l).





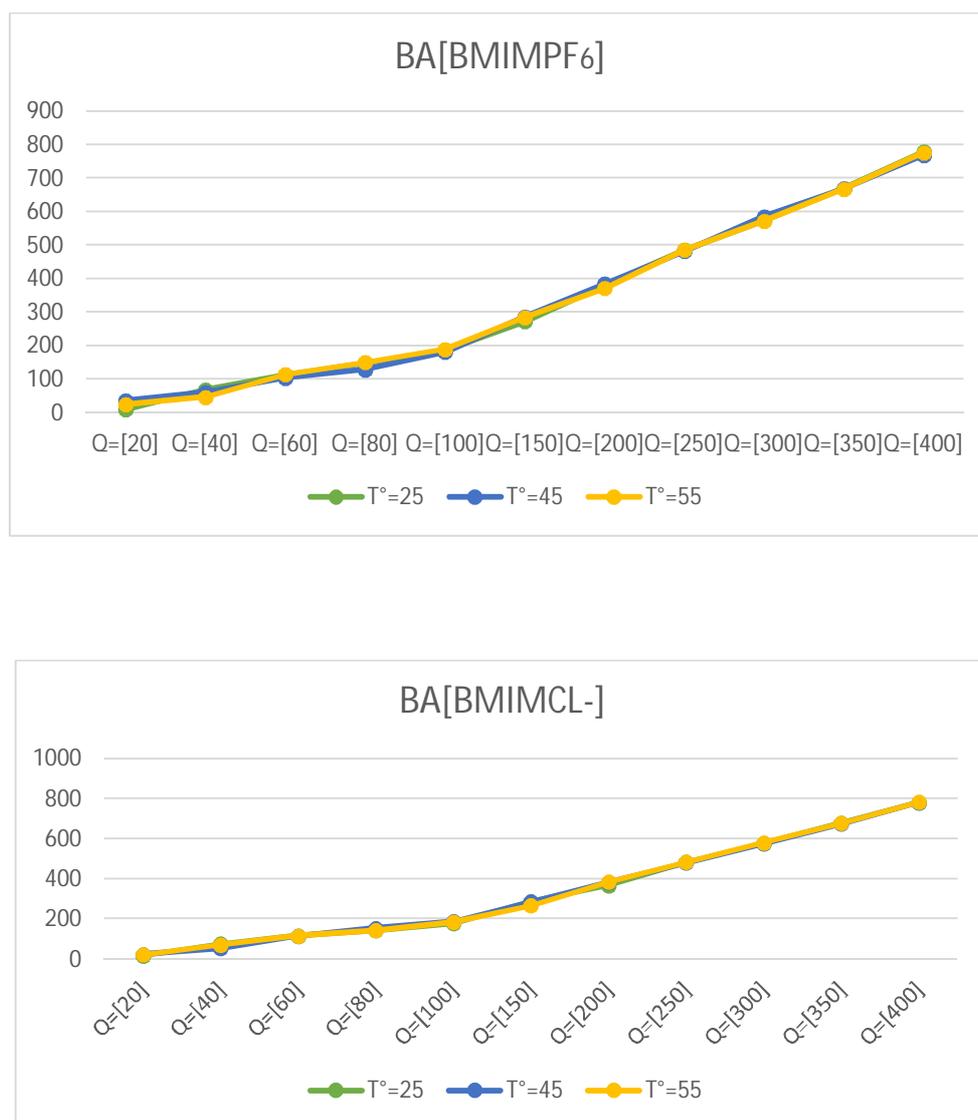


Figure II-10 :L'effet des isothermes sur la fixation de RB par BM
 $V=20\text{ml}$ jusqu'à 400ml , $m=10\text{g}$ $C=40\text{mg/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,5$, $t=2\text{H}$ et $t=3\text{min}$ et $t=2\text{h}$.

Les figures. **II.10** montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du support et le colorant dans la solution est élevé, et de ce fait un grand pourcentage de colorant peut être retenu par l'adsorbant. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant, q_e est plus importante, ce qui provoque une saturation de support.

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la température fait augmenter la diffusion des molécules d'adsorbant et provoque une meilleure capacité d'adsorption en fonction de la température. L'effet de la température sur l'adsorption du rouge de bezacryl sur les différents

adsorbants a été étudié dans les figures précédentes. Quand la température de la solution a été augmentée, la capacité d'adsorption de rouge de bezacryl augmente différemment entre le composite chloré et le composite PF₆.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre de l'étude structurale d'argiles modifiées par des liquides ioniques.

L'objectif de cette étude était d'étudier la configuration intercalaire des deux argiles de types différentes nommées bentonite et Halloysite modifiées par deux liquides ioniques différents : 1-butyl-3-methylimidazoliumchlorite (BMIMCl) et le 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF₆). Afin de comprendre les changements structuraux de ces mélanges ainsi le pouvoir adsorption de rouge de bezacryl par les deux adsorbants nous avons fait varier plusieurs paramètres telle que le PH de la solution, la température ainsi le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Pour arriver à nos objectifs, tous les échantillons ont subi une première étape de purification puis utilisé les différentes techniques de caractérisation tel que la diffraction des rayons X, infrarouge ainsi spectroscopie UV. La première nous a permis de confirmer notre purification de la bentonite et la présence des liquides ioniques dans l'espace interfoliaire des argiles modifiées. La deuxième a mis en exergue les différentes bandes de fonctions de nos échantillons. Enfin la spectroscopie UV nous a permis de déterminer les différents quantités d'absorption en fonction les différents paramètres.

Pour améliorer notre qualité d'absorption nous avons accédé à encapsulé notre matériau intercalé modifié par un polymère qui peut intervenir à l'adsorption de notre polluant (Rouge de bezacryl).

L'étude en diffraction en rayon X de différentes argiles utilisées a apporté un résultat positif au traitement de notre bentonite ainsi l'existence des pics qui confirme l'intercalation des liquides ioniques.

En ce qui concerne l'étude en spectroscopie infrarouge, le mode vibrationnels liés à l'eau et aux liaisons Si-O se sont avérés être les témoins privilégiés de la structure de nos argiles.

Les tests d'adsorption du Rouge de bezacryl par notre composite alginate /Argile a été confirmé et étudié en détails par l'étude de l'influences de différents paramètres tels que l'effet du temps de contact, l'effet du pH et de la température ces paramètres ont été optimisé pour l'obtention d'une meilleure capacité d'adsorption. Ce que nous pouvons conclure pour le pH, que ce dernier en valeurs basiques donne une forte adsorption et a une influence positive à l'adsorption. Parallèlement le temps de contact du 2h entre l'adsorbant et l'adsorbat est un temps suffisant pour avoir une très bonne adsorption.

L'effet de la température à différentes concentrations prouvent que une meilleure d'adsorption est liée à l'augmentation de la concentration avec les températures choisies

25°C, 45°C, 55°C. Le changement de la température n'a aucune influence sur le phénomène d'adsorption contrairement à la variation de la concentration.

Les résultats trouvés de cette étude peuvent être qualifié car l'aspect d'intercalation et l'encapsulation de la bentonite est un aspect originale notamment qu'ils mettent l'accent sur l'utilisation des produits naturels biodégradables dans la préservation de l'environnement et mérite d'être approfondi dans des études ultérieures afin d'optimiser un traitement réel à l'échelle industriels par ces matériaux.

Références bibliographiques

- [1] J.A. Fiscal-ladino, M. Obando-Ceballos, M. Rosero-Moreano, D.F. Montano, W. Cardona, L.F “ ionic liquids intercalated in montmorillonites as the sorptive phase for the extraction of low-polarity organic compounds from water by rotating-disk sorptive extraction” *Analytica chimica acta*, vol 953, pp.23-31, 2017.
- [2] G.Pédro, « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol », Edition Masson, 1994.
- [3] L.Wu, C.Yang, L. Mei, F. Qin, L. Liao et G. Lv « Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study » *Applied Clay Science*, vol. 99 pp, 266-274, 2014
- [4] P. Chowdhury, JM Borah, M Bordoloi, A Simple Efficient Process for the Synthesis of 16-Dehydropregnenolone Acetate (16-DPA)—A Key Steroid Drug Intermediate from Diosge *J. Chem. Eng. Process, Chemical Engineering & ProcessTechnology*, p 2,4 , 2011
- [5] Y. Traore. Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante, thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2012
- [6] T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), pp 2071-2084, 1999.
- [7] S. Mallakpour, & M. Dinari, Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In *Green Solvents II, Springer Netherlands* pp. 1-32, 2012
- [8] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, second ed., Wiley-VCH, 2008.
- [9] Benhouria, Md. Azharul Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed., - Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chem. Eng. J*, 270: pp 621-630, 2015.
- [10] MAJALUT, « Textiles chimiques, fibres modernes » Editions Eyrolles, 1961.
- [11] Luis Robert, adsorption techniques de l'ingénieur, opérations unitaires j2730 I 1989.
- [12] H. Belarbi. thèse de doctorat , « étude par relaxation diélectrique du système eau- montmorillonite », p11, 1997.
- [13] H. Khalaf, O. Bouras, et V. Perrichon, « Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite », vol 8, pp 141-150, 1997
- [14] S. Kawi, Y.Z. Yao, « Silica bonded K10 montmorillonite : a high surface area catalytic clay material », *Microporous and Mesoporous Materials*, 28, p 25-34, 1999.

Annexes

Tableau N° 01 : détermination de λ_{\max}

λ (nm)	Abs
350	0.045
400	0.089
450	0.672
500	2.304
550	2.174
600	0.102
650	0.0071
700	0.065
750	0.002
800	0.003

Tableau N° 02 : variation de la DO en fonction de la concentration de RB.

C (mg/L)	Abs
2.5	0,052
5	0,115
7.5	0,157
10	0,196
12.5	0,281
15	0,377
17.5	0,394
20	0, 441

Tableau N°03 : Effet du pH

pH	HTBMIMCl		BBMIMCl		HTBMIMPF ₆	
	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)
2	22.24	35.52	29.514	20.972	30.568	35.52
4	13.38	53.234	14.074	51.852	32.554	53.234
6	12.571	54.858	30.948	18.104	22.776	54.858
8	8.962	62.076	26.975	26.05	28.046	62.076
10	22.675	34.65	32.571	14.858	22.606	34.65
12	3.158	73.684	5.335	69.33	3.158	73.684

pH	BBMIMBPf ₆		BSBMIMCl		BSBMIMPF ₆	
	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)
2	20.671	38.658	28.236	23.528	21.328	37.344
4	22.347	35.306	20.827	38.346	28.633	22.134
6	12.830	27.17	19.169	41.662	17.839	22.161
8	17.787	44.42	23.936	32.128	28.668	22.664
10	35.06	9.9	24.713	30.574	28.944	22.112
12	5.542	69.16	3.245	73.54	4.557	70.886

Tableau N°04 : Effet du temps de contact :

t (min)	HTBMIMCl		BBMIMCl		HTBMIMPF ₆	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)

1	36.11	7.78	27.09	25.82	30.51	18.98
3	35.69	8.62	20.68	38.64	19.44	41.12
5	35.47	9.06	29.30	21.4	28.37	23.26
10	31.18	17.64	26.73	26.54	20.98	38.04
20	28.85	22.3	26.88	26.24	22.60	34.8
30	26.82	26.36	27.99	24.02	32.20	15.6
60	28.47	23.06	23.93	32.12	30.29	19.42
120	26.83	26.34	31.08	17.84	23.52	32.96

t (min)	BBMIMBPF ₆		BSBMIMCl		BSBMIMPF ₆	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
1	33.38	13.24	29.13	21.74	35.45	9.1
3	30.34	19.32	32.53	14.94	34.57	10.86
5	32.13	15.74	31.36	17.28	34.17	11.66
10	32.51	14.98	25.95	28.1	22.31	35.38
20	32.41	15.18	23.90	32.2	31.89	16.22

30	30.75	18.5	30.75	15.5	30.56	16.88
60	34.24	11.52	24.14	31.72	30.44	19.12
120	30.20	19.6	15.42	49.16	18.32	43.36

Tableau N° 06 :

✓ Effet de la concentration initiale et de la température pour Argile cl-

Ci (mg/l)	25C°		45C°		55C°	
	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)
20	1.50	37	0.48	39.04	12.81	14.38
40	7.13	65.74	3.88	72.24	2.83	74.34
60	12.93	94.14	7.66	104.88	6.25	10.75
80	3.6	152.8	4.62	150.76	3.41	153.18
100	8.13	183.74	11.20	177.6	10.517	179.66
150	14.36	271.28	14.50	271	11.55	276.9
200	15.09	369.82	16.11	367..78	12.03	375.94
250	9.70	480.6	10.20	47.96	13.05	473.9
300	7.75	584.5	7.044	565.91	14.47	571.06
350	15.93	668.14	11.08	677.84	1.224	697.56
400	12.38	775.24	11.31	777.38	13.08	773.84

✓ Effet de la concentration initiale et de la température pour hallyozite pf6 :

Ci (mg/l)	25C°		45C°		55C°	
	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce (mg /l)	Qe(mg/g)
20	16.85	6.292	10.22	19.56	15.24	9.25
40	2.53	74.926	2.91	74.18	4.76	70.48

60	5.68	108.63	8.132	103.71	6.42	107.16
80	3.22	153.56	5.68	148.64	3.95	152.1
100	8.40	183.2	7.26	185.48	16.63	166.74
150	12.77	274.46	15.68	268.64	16.09	267.82
200	11.37	376.74	16.33	367.34	15.68	368.68
250	9.20	481.6	11.29	477.42	15.45	469.1
300	17.28	565.44	15.43	569.14	7.75	584.7
350	12.70	674.6	12.70	674.6	12.69	674.62
400	11.10	477.8	10.34	779.32	16.09	767.82

✓ Effet de la concentration initiale et de la température pour argile pF6

Ci(mg/l)	25C°		45C°		55C°	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce	Qe(mg/g)
20	10.91	18.18	2.07	35.86	6.49	24.92
40	15.78	48.44	16.85	46.3	16.33	46.92
60	5.69	108.62	5.59	108.82	3.76	114.66
80	9.04	141.92	4.50	151	4.022	150.4
100	5.24	189.52	11.77	176.46	7.16	189.62
150	6.54	286.92	7.96	284.08	13.78	284.58
200	6.66	386.68	8.10	383.08	14.59	371.3
250	6.83	486.34	11.84	476.32	14.62	486.24
300	3.08	593.84	14.86	570.28	11.39	572.9
350	13.69	672.62	16.96	666.62	10.75	668.16
400	6.44	787.12	13.50	773	13.53	776.74

Effet de la concentration initiale et de la température pour hallosite Cl

Ci(mg/l)	25C°		45C°		55C°	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce	Qe(mg/g)
20	9.70	12.82	20.6	20.78	12.82	13.59
40	8.806	74.14	62.4	70.58	74.14	2.93
60	7.14	105.26	105.72	109.98	105.26	7.37
80	12.41	141.54	145.5	145.5	141.54	9.23
100	8.92	169.96	183.54	183.54	169.96	15.02
150	15.55	285.68	268.9	271.52	285.68	7.16
200	15.62	374.38	368.76	374.52	374.38	12.81
250	8.70	480.5	474.52	474.52	480.5	9.75
300	13.88	573.96	582.22	582.22	573.96	13.02
350	13.88	671.28	666.26	666.26	671.28	14.36
400	15.47	767.26	775.62	474.52	767.26	16.37

✓ Effet de la concentration initiale et de la température pour sodique Cl :

Ci(mg/l)	25C°		45C°		55C°	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce	Qe(mg/g)
20	15.54	9.92	1.63	36.74	7.54	24.92
40	5.053	69.82	9.65	60.7	16.54	46.92
60	3.02	113.82	8.01	103.98	2.67	114.66
80	6.56	148.88	15.62	128.76	4.08	150.4
100	6.73	186.54	9.41	181.18	5.19	189.62
150	13.55	272.9	6.76	286.48	7.71	284.58
200	9.34	380.12	7.58	384.84	14.35	371.3

250	7.165	485.68	8.66	482.68	6.88	486.24
300	13.089	573.84	7.096	585.82	13.55	572.9
350	15.162	669.68	15.54	668.92	15.92	668.16
400	10.36	779.28	15.66	768.68	11.63	776.74

Effet de la concentration initiale et de la température pour sodique PF6

Ci(mg/l)	25C°		45C°		55C°	
	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce	Qe(mg/g)
20	11.81	16.38	9.29	21.42	11.51	16.38
40	2.41	75.18	14.18	51.76		75.18
60	2.69	114.62	2.83	114.34	5.40	114.62
80	8.94	142.12	3.76	152.48	3.07	142.12
100	11.84	177.04	6.66	186.68	8.75	177.04
150	6.85	286.3	7.80	284.4	17.14	286.3
200	16.57	366.66	8.65	382.7	8.02	366.86
250	8.73	482.54	10.46	479.08	8.92	482.54
300	11.17	577.66	12.69	574.62	10.11	577.66
350	10.75	678.5	13.05	673.9	11.72	678.5
400	9.25	781.5	9.34	781.32	8.41	781.5

Résumé

L'objectif de travail est d'étudier la possibilité d'améliorer le pouvoir adsorbant de la bentonite de maghnia vis-à-vis l'élimination du rouge bezacryl par intercalation par liquide ionique, alginate. L'analyse par FTIR et DRX, ont affirmé l'intercalation du liquide ionique dans l'espace interfoliaire conduisant à l'augmentation de la distance basale et donnant naissance à des nanocomposites. L'adsorption de rouge bezacryl par la bentonite purifiée et modifiée a été réalisée à pH=5.5, et un temps de contact 1min jusqu'à 120 min et cela à différentes concentrations (de 20 à 400 mg/l) et à différentes température (25, 45 et 55°C).

Mots clés : rouge bezacryl, bentonite, intercalation, encapsulation, liquide ionique, Alginate, l'absorption.

تلخيص

الهدف من ذلك هو دراسة إمكانية تحسين قدرة الامتصاص لماجنيتيا البنتونيت فيما يتعلق بالتخلص من البيزاكريل الأحمر عن طريق التقشير مع السائل الأيوني ، الجينات. أكد تحليل FTIR و XRD تقاطع السائل الأيوني في الفضاء البيئي مما يؤدي إلى زيادة المسافة القاعدية وتؤدي إلى مركبات نانوية. تم إجراء امتزاز البيزاكريل الأحمر بواسطة البنتونيت المنقى والمعدّل عند درجة الحموضة = ووقت التلامس من 1 دقيقة حتى 120 دقيقة بتركيزات مختلفة (من 20 إلى 400 مجم / لتر) وفي درجات حرارة مختلفة (25 ، 45 ، و 55 درجة مئوية). تتبع حركية الامتزاز نموذج الزائفة من الدرجة الثانية تمامًا، وكذلك نموذج الانتشار داخل الجسيمات. متساوي الحرارة الامتزاز، وصفها جيدا من قبل نموذج ريدليتشبيترسون. إن امتزاز البيزاكريل الأحمر بكلتا المادتين هو اضطراب للحرارة وعفوي.

الكلمات المفتاحية

Bezacryl الأحمر، البنتونيت، التقشير، التغليف، السائل الأيوني، الجينات، الامتصاص.

Abstract

The objective is to study the possibility of improving the adsorbent capacity of maghnia bentonite with respect to the elimination of bezacryl by intercalation with ionic liquid, alginate. FTIR and XRD analysis asserted the intercalation of the ionic liquid in the interfoliar space leading to the increase of the basal distance and giving rise to nanocomposites. The adsorption of red bezacryl by the purified and modified bentonite was carried out at pH = 5.5, and a contact time of 1 min up to 120 min at different concentrations (from 20 to 400 mg / l) and at different temperatures (25, 45 and 55 ° C). The kinetics of adsorption perfectly follow the pseudo-second-order model, as well as that of intra-particle diffusion. The adsorption isotherms, they are well described by the model of Redlich Peterson. The adsorption of bezacryl by both materials is disordered and spontaneous exothermic.

Key words: red bezacryl, bentonite, intercalation, encapsulation, ionic liquid, alginate, absorption