

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun–Tiaret–
Faculté Sciences de la Nature et de la Vie
Département Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de Masteracadémique
Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie
Filière : Biotechnologie
Spécialité : Biotechnologie Microbienne

Présenté par :

-Mebarki Djamila
-Bouزيد Kheira
-Guenchiche Asma

Thème

**Etude De l'Adsorption d'un composé organique
par une kaolinite modifiée**

Jury:	Grade
Président: SassiMohamed.	Pr
Encadrant: KadiSamir	MCA
Co-encadrant: Hattab Fatima	MAA
Examineur 1: FetouhiBekhaled	MCB

Année universitaire 2019-2020

*R*emerciement

Nous remercions AIIAH tout puissant pour la patience, la santé, la volonté et laide qu'il nous a donnée durant tout ces années d'étude et toutes les épreuves de la vie, en suite les membres de jury, d'avoir accepté de porter un jugement sur ce travail.

Laboratoires d'écologie animale et protection des végétaux de la faculté des sciences de la nature et de la vie d'université Ibn khaldounTiaret

C'est un grand plaisir d'exprimer toutes nos gratitudes à notre encadreur, monsieur (kadi Samir) de nous avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction, de nous avoir donné des encouragements et de bons conseils, plus particulièrement nous remercions pour votre omnipésence durant notre projet, votre patience, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente c'est grâce à vous expérience très riche sur le planscientifique.

Nous remerciment sparticulièrement madame (Hattab Fatima) qui nous a fait profiter de ses connaissances et de son soutien moral et qui n'a pas hésité un seul instant à nous encourager et pour tous les conseils et l'aide précieuse qu'il nous a transmis.

Nous remerciment a monsieur (Sassi Mohamed) d'avoir accepté dz présides notre jury.

Nous remerciment le plus sincères s'adressent également au (FetouhiBekhaled) et nous espérons qu'il apprécie notre travail plus également tous les enseignants et les étudiants du département de la science de la nature et de la vie.

A qui l'on doit toutes les personnes qui ont contribué de près et loin l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant, qui

Avec son aide j'ai pu accomplir mon mémoire

Je dédie ce mémoire:

Ma très chère mère qui m'a protégé pendant toute ma

Vie ; et qui a fait tout pour que je devienne ce que je Suis

Mon père que dieu le protège qui m'a tant aidé et Encouragé

A ma meilleure amie qui m'a donné toujours l'espoir Abdelkrim BN

A mes chères sœurs mbarka, Fatima, asma

A mes frères abdelkader, cheikh

Les enfants : mohamed, amdjed, yaakoub, yaser, sido, abouda

Les filles : asma, ritadje, Zahra, joury, joudy, bouchra, ikram

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ma formation

A tous mes amis(es) de l'Université ibn khaldoun Tiaret

A tous les amis (es) sans exception

kheira

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

A MON très chère mère :

Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurait point te remercier comme il se doit, ton affection me couvre, tes prières me protègent, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très chère père :

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A mes très chères frères : Bakhti, Kada, Mohamed, Salem, Ibrahim, Ahmed, Younes.

A mes chères sœurs : Fatima, Hanane, Zoulikha, Fouzia, Bouchera, Iman, Hafidha

Hayat, Souad, Ahlem

Les enfants : Marwa, Ilham, Hakima, Douaà, Amir, Abdelmalek, Yaser Nadir, Ahmed, Alaa El Rahman, SojoudTasnim, Khadouma, Ghoufran.

A toute famille Mebarki

et mes amis : G. Asma, G. Djihad, B. Kheira, A. Chaima, H. Maria, G. Fatima.

Djamila

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

A MON très chère mère :

Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurais point te remercier comme il se doit, ton affection me couvre, tes prières me protègent, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très chère père :

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A Grand mère

A mon très chère frère: Mohamed FadleElrahmen

A mes chères sœurs : Amel, Djihad, NourElhouda, Aicha

Les enfants : ChaimaNourElyakin, Ahmed AyoubAbdSamed, ArwaDjinan, Alalle A

mes sœurs, mon trinôme « Djamilia, kheira »

Et à une personne que j'aime beaucoup « M. Djamilia »

Et mes amis : CH.Chaimaa, H.Riham, A. Aicha H. Maria, G. Fatima, K. Amina, L.Hoaria,

A.Sohila.

A tout ma famille

ASMA

List d'abréviations

(001)	dans l'intercalaire.
A:	Absorbance
Ce :	concentration à l'équilibre
CEC:	Détermination de la capacité d'échange cationique
Ci:	concentration initial (mol/l)
d:	distanceréticulaire
DD:	Djebel Debbagh
DMSO:	diméthyle sulfoxyde
DRX :	Diffraction des rayons X
HCL:	L'acide chlorhydrique
I:	intensité de lumière sortante.
I ₀ :	intensité de lumière entrante.
IFTR:	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
I _{i001} :	référence à la première réflexion de la phase intercalée
I _{r001} :	la réflexion résiduaire
JB:	jaune bezacryl
l:	chemin optique, longueur de la cuve d'échantillon (cm).
M:	masse molarité
m:	la masse D'échantillon (g)
MEB:	microscopie électronique à balayage
n:	nombre de plan
NAOH:	hydroxyde de sodium
pH :	potentiels d'hydrogène
Qe :	quantité adsorbé à l'équilibre
S/L:	Rapport solide liquide
V :	Volume de solution (L)
ε:	coefficient d'extinction molaire.
θ:	angle de diffraction
λ:	longueur d'onde (nm)

Liste des figures

Figure I.1 :Protocole expérimental.....	6
Figure I. 2 : protocole de purification de la kaolinite brute	7
Figure I.3 : Illustration de la loi de Bragg.....	9
Figure I.4 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.....	11
Figure II.1: Evolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de l'argile purifiée.....	14
Figure II.2 : Spectre DRX de la Kaolinite modifiée.....	15
Figure II.3 : Spectre FTIR de la Kaolinite modifiée.....	16
Figure II.4: Images de microscopie électronique à balayage du kaolin non modifié (K) et du kaolin intercalé avec le DMSO (K-DMSO).....	17
Figure II.5 : L'évolution de l'absorbance de JB en fonction de la longueur d'onde.....	18
Figure II.6 : Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration	18
Figure II.5 : L'influence du rapport sur l'adsorption du jaune bezacryl Parla kaolinite modifiée	19
Figure II.6 : Effet du pH sur l'adsorption de JB par la Kaolinite modifiée:	20

Liste des tableaux

Tableau I.1 : appareils et produit utilisés	4
Tableau I.2 : Structure et propriétés du jaune bezacryl	5

Table des Matières

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction	

CHAPITRE I : MATRIELS ET METHODES

I.1.L'objectif de travail.....	4
I.2.Date et le lieu de travail.....	4
I.3.Matériels et méthodes.....	4
I.4.Matériaux utilisés.....	5
I.4.1. Le kaolinde Tamazert.....	5
I.4.2. Le jaune bezacryl.....	5
I.5.Protocole expérimental.....	5
I.5.1. Purification de l'argile kaolinite.....	5
I.5.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	7
I.5.3.La modification l'argile kaolinite par DMSO.....	8
I.6.Méthodes instrumentales d'analyses.....	8
I.6.1. Diffraction des rayons X.....	8
I.6.2. Spectroscopie infrarouge à transforméede Fourier.....	9
I.6.3. Microscopie électronique à balayage.....	10
I.6.4.Spectrophotométrie UV/visible.....	11
I.7. Adsorption du jaune bezacryl.....	11
I.7.1.Détermination de la longueur d'onde spécifique de JB.....	11
I.7.2.Courbe d'étalonnage.....	12
I.7.3. Paramètres d'adsorption.....	12
I.7.3.1.rapport solide/liquide.....	12
I.7.3.2. L'effet de pH.....	12

CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSION

II.1.Caractérisation de la kaolinite modifiée.....	14
II.1.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	14

II.2.2. Analyse par diffraction des rayons X	14
II.2.3. Analyse par FTIR	16
II.2.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	17
II.2. Adsorption de jaune bezacryl par la Kaolinite purifiée et modifiée	17
II.2.1. Détermination de la longueur d'onde.....	17
II.2.2. Courbe d'étalonnage	18
II.2.3. Paramètres d'adsorption	19
II.2.3.1. Rapport solide-liquide.....	19
II.2.3.2. L'effet de pH	20

Conclusion générale

Références bibliographique

Résumé

Introduction générale _____

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans divers des industries telles que le textile, le papier, le caoutchouc, le plastique, le cuir, les cosmétiques, l'alimentation et la pharmacie. Après utilisation, ils sont généralement rejetés dans les effluents. La couleur est le premier contaminant à être reconnu dans ces effluents. La présence de très petites quantités de colorants dans l'eau est hautement discernable et indésirable [1] et génère d'énormes problèmes pour l'environnement et les organismes vivants car ce sont des molécules organiques récalcitrantes, résistantes à la digestion aérobie, stables à la lumière, à la chaleur et aux agents oxydants[2].

Pour surmonter le problème du traitement de l'eau, de nombreuses techniques sont utilisées telles que la coagulation, l'échange d'ions, la floculation, l'oxydation avancée et la séparation membranaire. La plupart de ces techniques sont coûteuses et conduisent à la génération de boues ou à la formation de sous-produits. L'adsorption est une solution très intéressante en raison de son faible coût, de son efficacité élevée et de sa facilité de mise en œuvre. [3-5].

Les argiles sont des matériaux très abondants à faible coût et à texture poreuse. En raison de leur stabilité chimique, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption élevées et de leurs propriétés structurales peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des effluents. Les argiles peuvent adsorber les substances organiques soit sur leurs surfaces externes, soit dans leurs espaces inter lamellaires, par interaction ou substitution des cations échangeables dans ces espaces [6].

Dans notre travail, nous avons choisi une argile locale de 1/1 qui est constitué en grande partie de kaolinite c'est le kaolin de Tamazert. C'est un matériau qui se trouve en abondance à l'est de l'Algérie (DjebbelDebbagh Guelma). Cette argile sera modifiée par un agent intercalant très utilisé qui est le diméthyle sulfoxyde (DMSO) [7].

Ce manuscrit est subdivisé en deux parties. La première est consacrée à l'étude du principe des différentes techniques de caractérisation (DRX, FTIR et MEB) et les différentes méthodes utilisés lors de l'adsorption d'un colorant cationique largement utilisé en industrie textile (jaune bezacryl).

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation, de la kaolinite modifiée par DMSO, et à son utilisation comme support adsorbant du jaune bezacryl. Certains paramètres ont été considérés, tels que le ratio solide/solution, le pH de la solution,

Chapitre –I–

Matériels et Méthodes

I.1.L'objectif de travail :

Notre travail porte sur l'adsorption d'un colorant, le jaune bezacryl (JB), par une argile de type 1/1 (kaolinite) qui a subi une modification chimique le diméthyle sulfoxyde (DMSO). Pour cela nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur l'élimination de ce colorant cationique largement utilisé dans l'industrie de textile. Parmi ces paramètres : le rapport solide/liquide, le pH.

I.2.Date et le lieu de travail:

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires d'écologie animale et protection des végétaux de la faculté des sciences de la nature et de la vie d'université Ibn khaldoun Tiaret pendant la période 19 février 2020 au 15 mars 2020

I.3.Matériels et méthodes:

Le tableau I.1, regroupe l'ensemble des appareils et produits utilisés

Tableau I.1 : appareils et produits utilisés

Appareillage	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none"> – Balance analytique : KERN120-4N – Bain marie secouer :GFL – Agitateur magnétique :Heidolph – Etuve :memmert – pH mètre : pHns4PROLABO – Spectrophotomètre : UV1500PC(UWR). – Centrifugeuse : Hettich UNEVERSAL2S. – Tamis : 550μm. – Broyeur : BANDELINélectronique. – Bain Ultrasonique : SONROXTK52 – Autre matériels : verreries ; tube aessais fiolle de jaugée 1litre et de 250ml,barreau, spatule, mortier, porte tubes 	<ul style="list-style-type: none"> – Eaudistillée – Jaune bezacryl – NaOH –HCl (37%) – Les solutions tampon à pH=7 ; pH=5 et pH=4 – DMSO (DIMETHYLESULFOXYDE). – Kaolin de Tamazert (Kaolinite type1-1).

I.4. Matériaux utilisés:

I.4.1. Le kaolin de Tamazert

Le kaolin de Tamazert du Djebel Debbagh, Guelma (région orientale de l'Algérie) est commercialisé sans additifs par la société SOAKLA.

I.4.2. Le jaune bezacryl

Dans cette étude, des solutions de jaune bezacryl dans l'eau ont été utilisées pour déterminer les performances du processus d'adsorption appliqué pour éliminer le colorant des solutions aqueuses. Un résumé des principales propriétés et de la structure moléculaire de ce colorant apparaît dans le tableau I.2, où l'on peut observer que la molécule fait partie de la classe chimique de l'azométhine et a une absorbance maximale à une longueur d'onde de 439 nm [1].

Tableau I.2 : Structure et propriétés du jaune bezacryl

Propriétés	Structure
Type: basique / cationique	
Classe chimique:	
Azométhine λ_{sp} (nm): 439	
Masse molaire (g mol ⁻¹): 433,52	
Formule moléculaire: C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S	

I.5. Protocole expérimental:

Pour déterminer les conditions d'adsorption du jaune bezacryl par la kaolinite purifiée et modifiée par DMSO, nous avons suivi le protocole expérimental représenté sur la figure I.1.

I.5.1. Purification de l'argile kaolinite:

Le traitement par ultrason est l'une des techniques de purification les plus efficaces. Le principe de la méthode consiste à disperser 10g d'argile dans 100 d'eau distillée suivi d'une agitation ultrasonique réglée à une fréquence de 35KHz pendant 10minute (voir la figure I.2). Après plusieurs lavages par l'eau distillée, l'argile est séchée à 100°C suivi d'un broyage et tamisage à travers un tamis de 500 μ m.

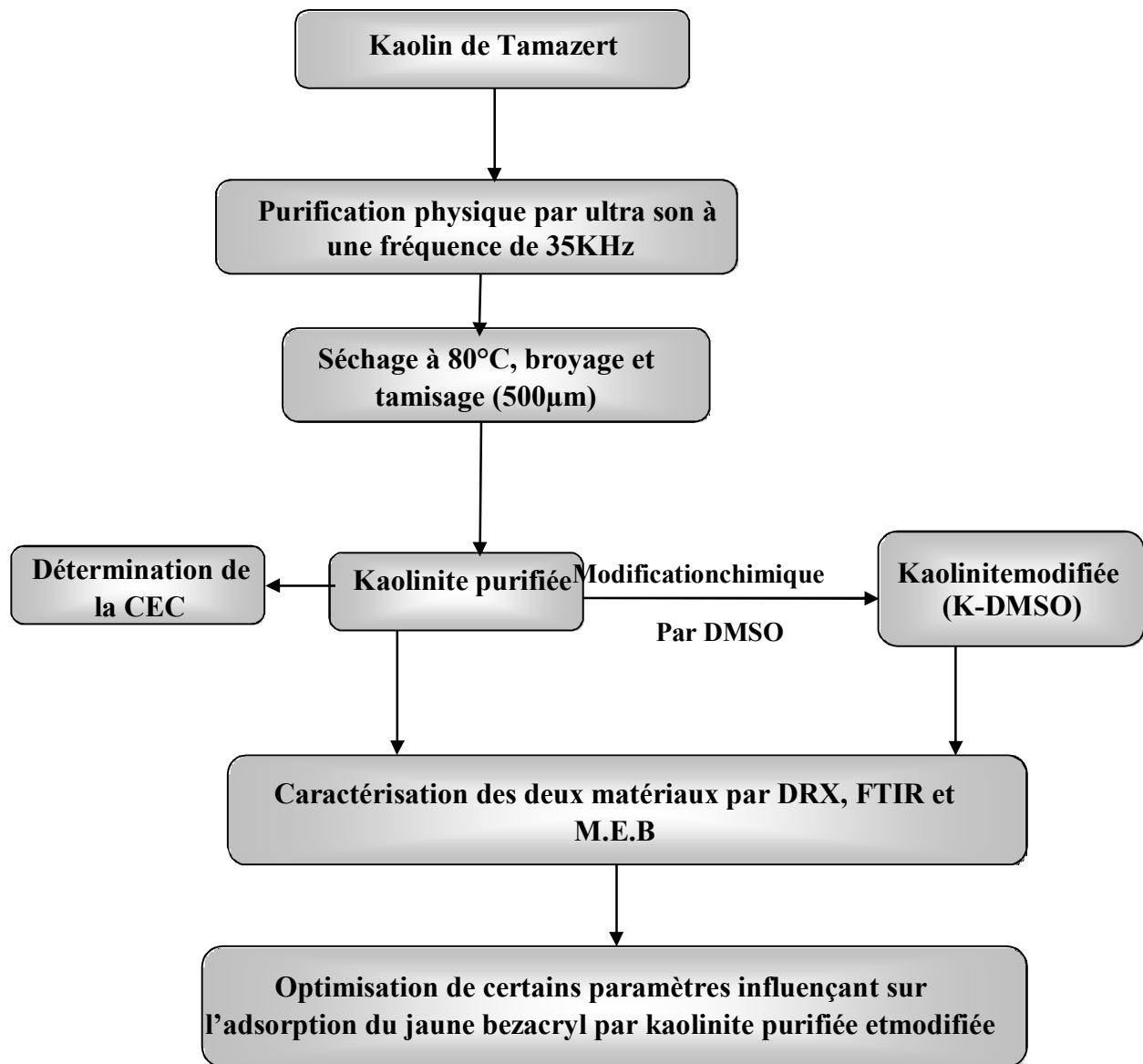


Figure I.1 : Protocole expérimental

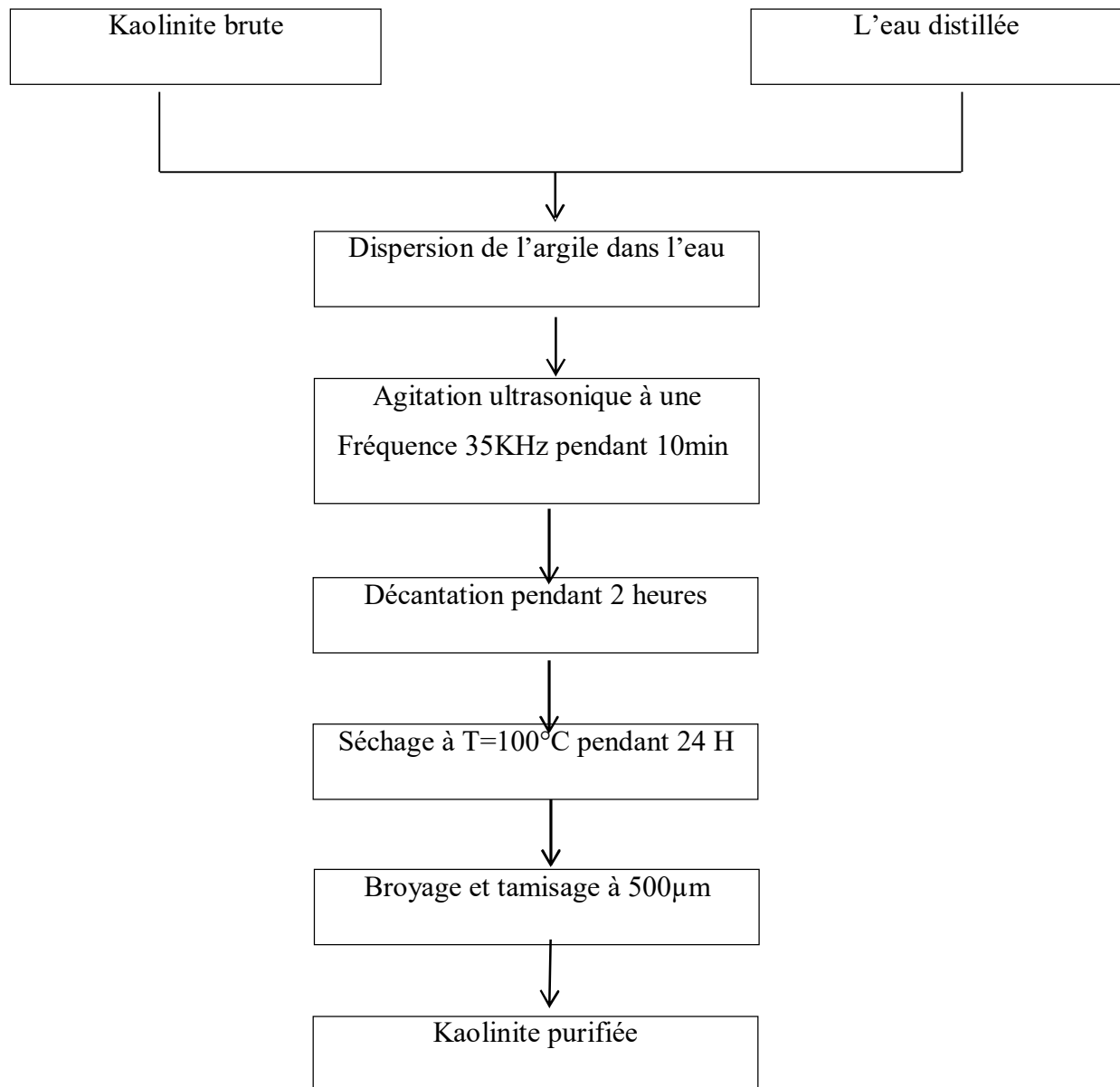


Figure I. 2 : protocole de purification de la kaolinite brute

I.5.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique CEC correspond au nombre de charges positifs susceptibles de se fixer entre les feuillets d'argile. Elle s'exprime en centi-moles par Kg, ce qui est traduit dans le système des unités internationales par les milliéquivalents pour 100 g d'argile (meq/100g).

Une masse de 2g de Kaolinite dispersée dans 200ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis filtrée. Un volume de 300 ml de solution une fois molaire de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à la suspension en ajustant de pH à 7. Lavage de la

suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60°C pendant une nuit et broyer finement l'argile obtenue.

On prend 0,5g d'argile traitée dispersée dans 50ml d'eau distillée, sous agitation pendant 04 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique ou moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02M attendre un moment entre chaque addition (1ml) de la solution titrant pour que la valeur de la conductance se stabilise.

On trace le graphe conductance en fonction de volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suite : $CEC = 2C * (V/m) * 100$

C : concentration initiale exprimée en normalité= 0.02M ; V : volume de solution (ml) ; m : masse d'échantillon en (g).

I.5.3. La modification l'argile kaolinite par DMSO:

Pour modifier la kaolinite par DMSO, on a procédé de la manière suivante [2]:

- a- On prend 5,4g de l'argile purifiée avec 54 ml de DMSO.
- b- Agitation pendant 80heures à température ambiante.
- c- Centrifugation pendant 10 min (4500tours /min).
- d- Séchage à 60°C pendant 24heures, broyage et tamisage à 500µm. .

I.6. Méthodes instrumentales d'analyses

I.6.1. Diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X, c'est une méthode non destructive .elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références JCPDS (joint committee on powder Diffraction Standard)

Cette méthode spectrale d'analyse consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons.

Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par loi de Bragg (figure I.3).

$$2.d.\sin \theta = n \lambda \quad (\text{I.1})$$

ou :

λ : longueur d'onde (cm^{-1})

n : nombre de plan

d : distance réticulaire

θ : angle de diffraction

Les rayons X, ont permis des progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des argiles et on conséquence, dans celui de leur détermination minéralogique.

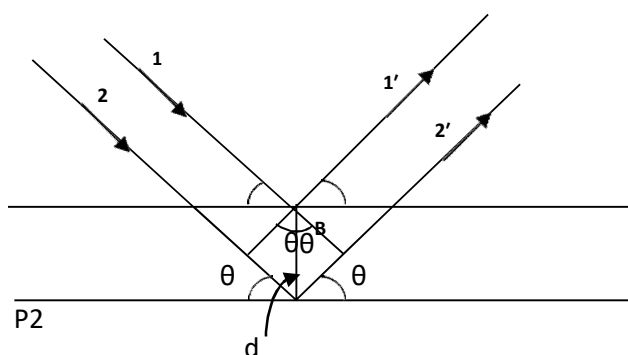


Figure I.3 : Illustration de la loi de Bragg

I.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du siècle dernier et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950 [3]. Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a une absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent de véritables empreintes digitales de la matière. Dans les argiles, la molécule d'eau donc ion hydroxyles jouent un rôle important dans le degré d'organisation d'amorphisation de la matière de la matière, le repérage des bandes d'adsorption associées est fondamental. La spectrométrie

infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'adsorption présentes sur un spectre[4-6].

I.6.3 Microscopie électronique à balayage :

Au cours des dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et de traitement des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées.

Parmi toutes ces techniques, la microscopie électronique à balayage, M.E.B., est l'une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, science des matériaux et biologie. Elle a permis, du fait de la profondeur de champ exploré, l'observation du relief d'échantillon massif.

Les microscopes électroniques à balayage ne fournissent pas, comme les microscopes électroniques à transmission, une image simultanée de l'ensemble du champ. Ils la forment, point par point, en balayant, le champ, par un pinceau d'électrons très fin. Pratiquement, en microscopie par transmission (A), un objectif forme sur l'objet une image très fine, de l'ordre de 0,2 nm, du faisceau d'électrons. Des bobines défléctrices assurent la déviation périodique du faisceau dans deux directions perpendiculaires, pour que ce spot électronique balaie la partie observée de l'objet. Les électrons transmis, soumis à l'action de nouvelles bobines défléctrices, sont orientés vers un multiplicateur d'électrons ou une surface photosensible, émettrice de photons transmis par un guide d'onde à un photomultiplicateur. L'intensité du signal de ce récepteur est adressée à un moniteur à balayage synchrone de celui du faisceau d'électrons. Ce type d'instrument est plus répandu dans sa version travaillant en microscopie par réflexion (B) (Figure I.4).

Les images produites sont formées par les électrons secondaires, émis par l'objet au cours de son bombardement par le faisceau d'électrons incidents. Il est aussi possible de recueillir d'autres types d'information et de former des images dues à la rétrodiffusion des électrons, dans une direction donnée, ou à leur absorption. Il est de même possible d'analyser le rayonnement X, émis par l'échantillon, ou de détecter le rayonnement photonique ou infrarouge émis par l'échantillon, bombardé par le faisceau d'électrons. La tension d'accélération des électrons incidents est réglable entre 100 V et 30 kV, environ, pour répondre aux différents types d'analyse.

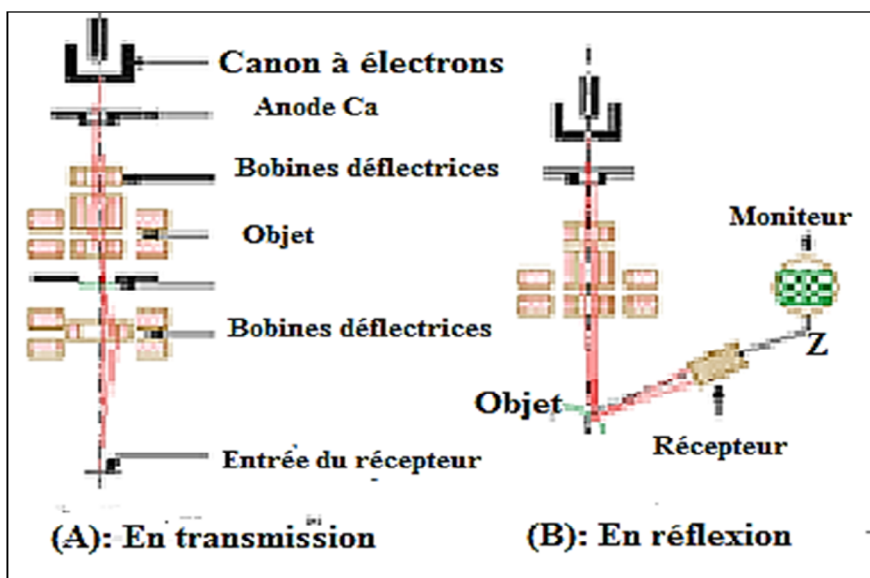


Figure I.4 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

I.6.4. 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 BeerLambert.

$$\log (I_0/I) = A = DO = \varepsilon.C.l(I.2)$$

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.7. Adsorption du jaune bezacryl:

I.7.1.Determination de la longueur d'onde spécifique deJB

Afin de déterminer la longueur de déterminer longueur d'onde spécifique du jaune bezacryl, une solution de 10mg/l de ce dernier a été soumise à un balayage par spectrométrie UV/Visible dans la gamme de longueur d'onde allant de 340 à 540 nm en augmentant de 5 nm. La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbancemaximale.

I.7.2 Courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse, jaune bezacryl absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{sp} = 440 \text{ nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du JB à des concentrations connues (2,4 ; 6 et 8 mg/l) est réalisée pour tracer la courbe.

I.7.3. Paramètres d'adsorption:**I.7.3.1. rapport solide /liquide:**

Le rapport solide- liquide est la concentration du solide dans un volume donné. A partir de la formule suivante, on peut déterminer la masse de biosorbant nécessaire pour chaque rapport étant le volume fixe.

(I.3)

$$R(S/L)=m /V$$

Afin d'étudier l'influence du rapport solide /liquide sur l'adsorption du jaune bezacryl par la kaolinite purifiée et modifiée, 20 ml de la solution de JB de concentration 40 mg/l et met en contact avec des masses variantes de l'argile (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 et 200 mg), pendant 2H dans un bain marie secoueur et cela à une température de 25°C sous une agitation modérée. Après centrifugation, le surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-visible.

I.7.3.2. L'effet de pH:

A fin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption JB par la Kaolinite purifiée et modifiée, 20mg d'argile sont dispersés dans 20ml de JB de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme de pH allant 2 à 12. Le pH est 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 deux heures, à température ambiante de 25°C suivi d'une centrifugation et analyse du surnageant par spectroscopie UV-visible.

Chapitre –II–

Résultats et Discussions

III. Caractérisation de la kaolinite modifiée :

II.1.1. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de manière réversible certains cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer les cations de cette manière. Elle est exprimée en centimètres par kg (cmol kg^{-1}), qui est une traduction dans le système international d'unités des milliéquivalents pour 100 g (meq). La figure ci-dessous représente l'évolution de la conductance en fonction du volume de la solution de sulfate de magnésium versé.

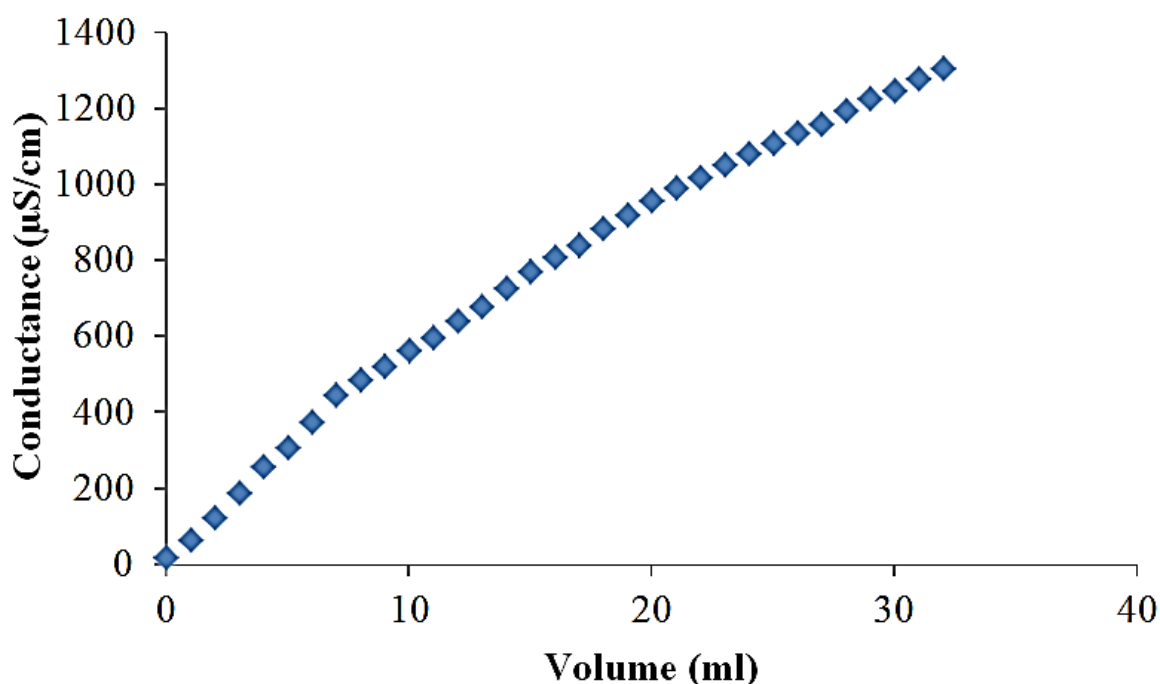


Figure II.1: Evolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de l'argile purifiée.

Le calcul donne un volume au point équivalent égale à **2 ml** de sulfate, ce qui correspond à une CEC d'environ **16 meq g/100g**. Cette valeur est légèrement supérieure à la littérature qui est de 15meq g/ 100g.

II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique de la montmorillonite purifiée et modifiée, a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type RIGAKU, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$, fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de 2θ allant de 5 à 40°.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure II.2. Le spectre DRX du matériau de départ, K, montre des réflexions basales intenses caractéristiques de la kaolinite: une première à 7,15 Å ($2\theta = 12,41^\circ$) correspondant au (0 0 1) plan, une seconde à 04,47 Å ($2\theta = 19,97^\circ$), une autre à 03,59 Å ($2\theta = 25,01^\circ$) et une dernière à 03,59 Å ($2\theta = 25,01^\circ$). Cela montre que le kaolin Tamazert est essentiellement de la kaolinite. Du quartz (q) à faible intensité a été détecté[1].

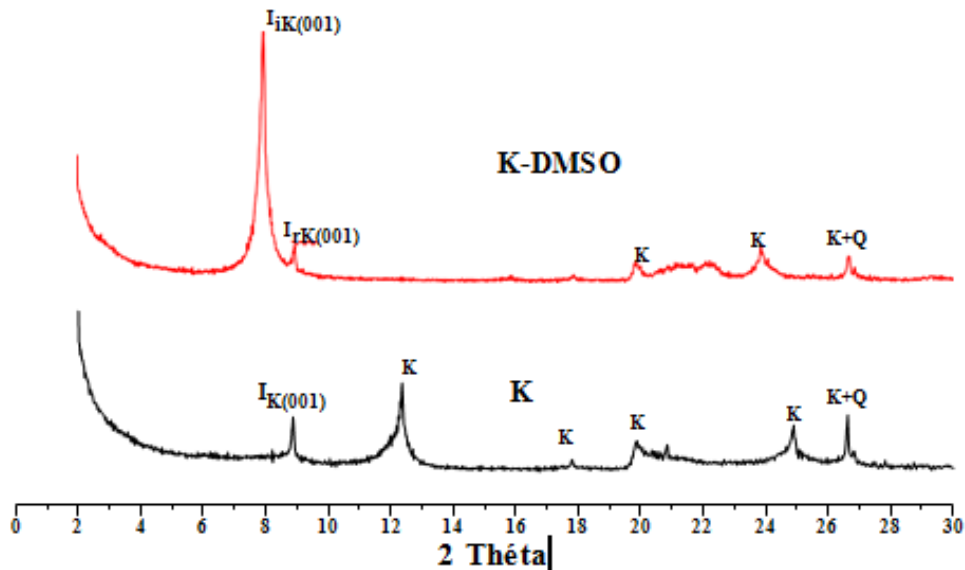


Figure II.2 : Spectre DRX de la Kaolinite modifiée

Le traitement chimique au DMSO a provoqué un changement considérable dans notre argile. En effet, la diffraction des rayons X montre une augmentation de l'espacement basal de la réflexion du plan du réseau 001, de 7,16 à 11,22 Å. Cette augmentation de la distance basale est due à l'intercalation du DMSO dans l'espace interfoliaire de notre argile. Pour calculer le taux d'intercalation (IR), nous avons utilisé la relation de Wiewiora et Brindley[2] qui est donnée par l'équation suivante:

$$IR = \frac{I_{i001}}{(I_{i001} + I_{r001})}$$

I_{i001} fait référence à la première réflexion de la phase intercalée et I_{r001} est la réflexion résiduaire (0 0 1) dans l'intercalaire.

Avec un taux d'intercalation de 98%, on peut dire que notre argile est facilement intercalée par rapport aux autres kaolinites. En effet, Mbey et al. [3] ont trouvé un ratio de 62,4% pour l'intercalation du DMSO dans une kaolinite camerounaise. Zhang et Xu [4] ont atteint un taux d'intercalation de 80% lors de la préparation d'un composite kaolinite / DMSO sous un rayonnement micro-ondes activé.

II.1.3. Analyse par FTIR:

Les spectres IR ont été acquis grâce à un spectromètre à transformée de Fourier. L'appareil utilisé est SHIMADZU (FTIR-8400S). Les spectres FTIR de tous nos échantillons sont illustrés sur la figure II.3.

Le kaolin de Tamazart présente des bandes dans la région $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. Cette région est liée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle. Les bandes à 3703 et 3679 cm^{-1} est attribuée aux vibrations -OH de la surface interne [4]. La bande à 3630 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [5]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3511 cm^{-1} . La bande à 1627 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [6]. Les bandes de la gamme $1112\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux modes ν (Si – O – Si) [7]. Les bandes entre 1030 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si–O–Si, Al–OH et OH.

L'intercalation du DMSO a provoqué des changements considérables dans les spectres vibrationnels. La réaction d'intercalation détruit la liaison hydrogène inhérente du matériau de départ et met l'accent sur de nouvelles liaisons, ce qui change l'intensité et l'emplacement de la caractéristique bandes des groupes hydroxyle de la surface intérieure. La disparition de la bande à 3703 cm^{-1} prouve que le $(\text{CH}_3)\text{SO}$ interagit avec les hydroxyles de la surface interne de l'argile, par de nouvelles liaisons hydrogène avec les groupes $\text{S} = \text{O}$. La présence de DMSO intermédiaire est également mise en évidence par l'étirement asymétrique ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) et l'étirement symétrique ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$) du méthyle C-H à 3023 et 2929 cm^{-1} , respectivement. Les bandes de 1405 et 1427 cm^{-1} sont attribuées à $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ et $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ [8]

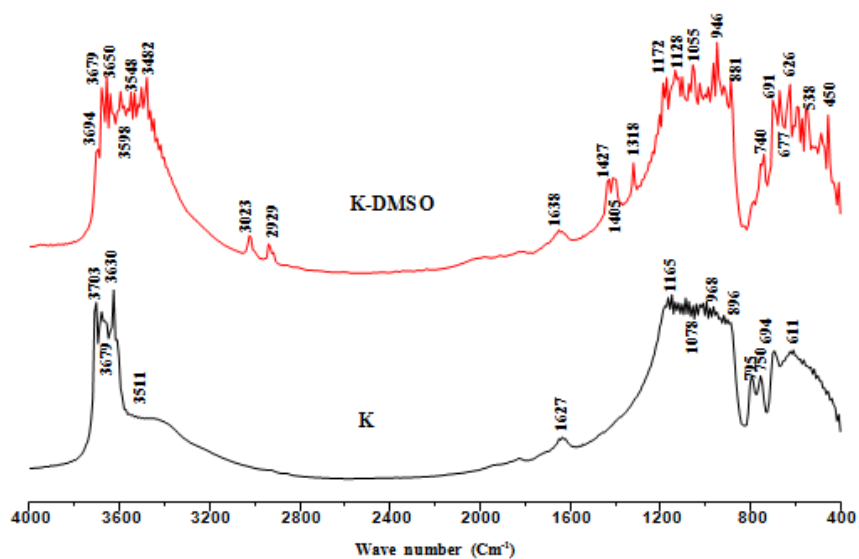


Figure II.3 : Spectre FTIR de la Kaolinite modifiée

II.1.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse morphologique de la kaolinite purifiée et modifiée est réalisée par un microscope électronique à balayage JSM-7200F à canon à effet de champ (Schottky).

La morphologie de surface du kaolin Tamazert, respectée par SEM (Figure II.4), indique la présence de kaolinite bien cristallisée et de particules hexagonales de différentes tailles. L'intercalation de l'argile par le DMSO (K-DMSO) a provoqué une grande modification texturale de notre argile. En effet, les plaques de kaolinite montrent une séparation et une désintégration partielles des particules, correspondant à leur interaction avec les molécules organiques

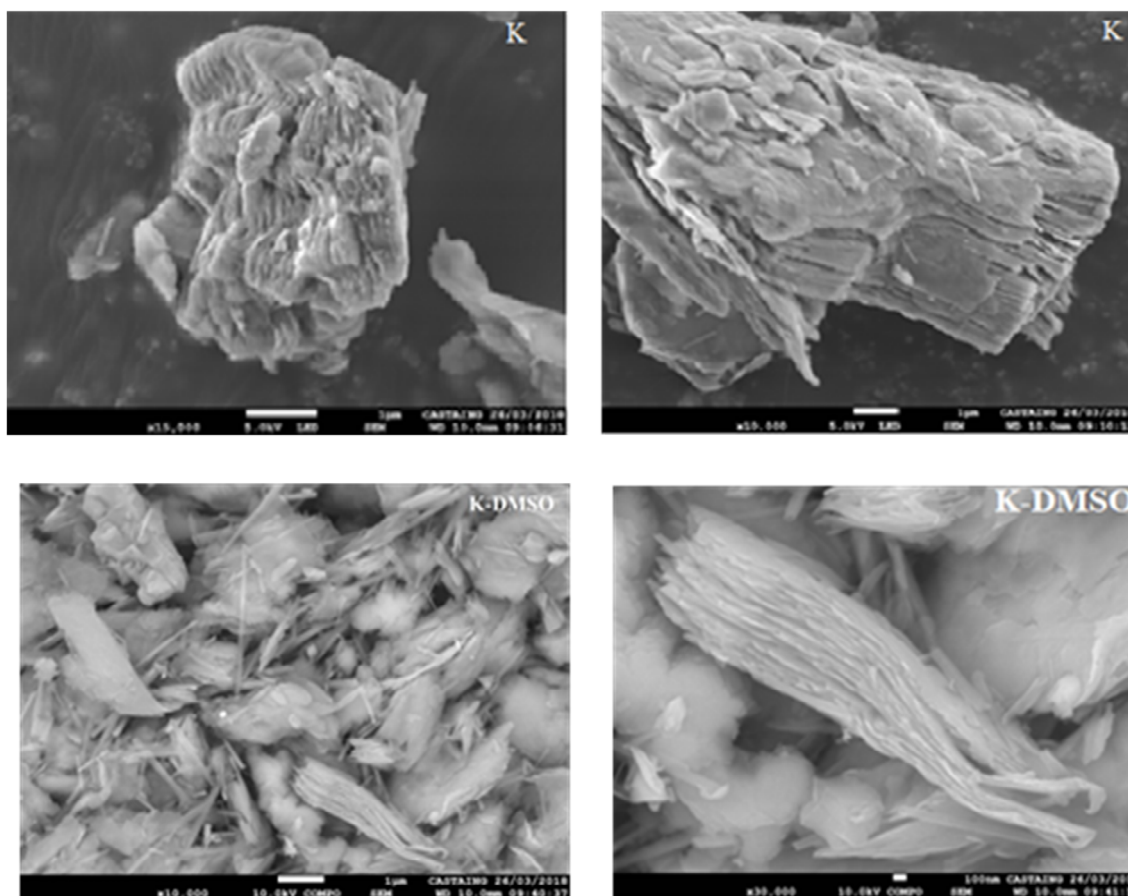


Figure II.4: Images de microscopie électronique à balayage du kaolin non modifié (K) et du kaolin intercalé avec le DMSO (K-DMSO).

II.2. Adsorption de jaune bezacryl par la Kaolinite purifiée et modifiée:

II.2.1. Détermination de la longueur d'onde:

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique du jaune bezacryl, une solution (10g/l) de JB a été soumise à un balayage entre 340 nm et 540 nm. L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde (figure II.5) a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 440nm. Cette valeur concorde avec celle utilisée par Catia et al lors de l'adsorption du jaune bezacryl par du carbone modifié chimiquement [9].

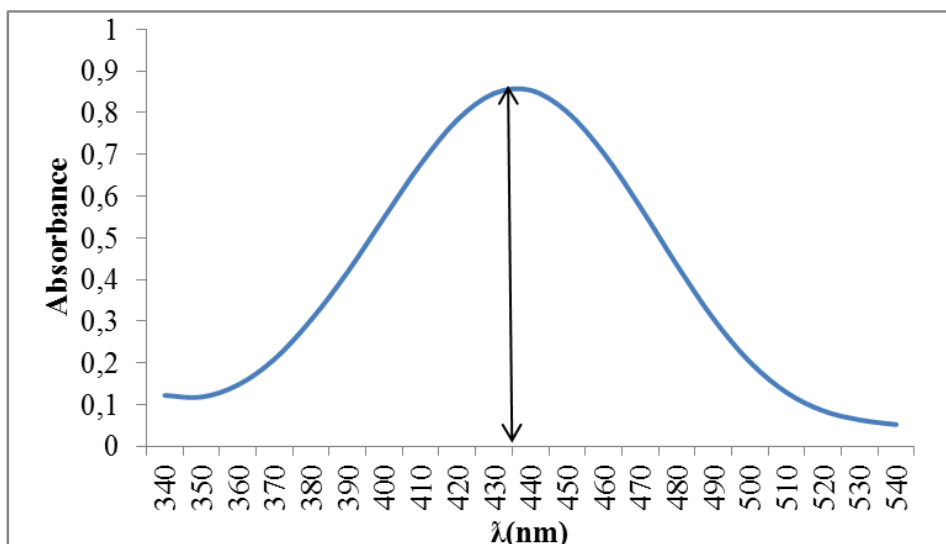


Figure II.5 : L'évolution de l'absorbance de JB en fonction de la longueur d'onde.

II.2.2. Courbe d'étalonnage:

La courbe d'étalonnage montre l'évaluation de l'absorbance en fonction de la concentration du JB est représentée dans la figure II.6

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du JB avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,9961$ suivant l'équation suivante :

$$Y = 0.0433X$$

Ou :

Y : Absorbance à $\lambda = 440\text{nm}$.

X : Concentration du JB en mg/l.

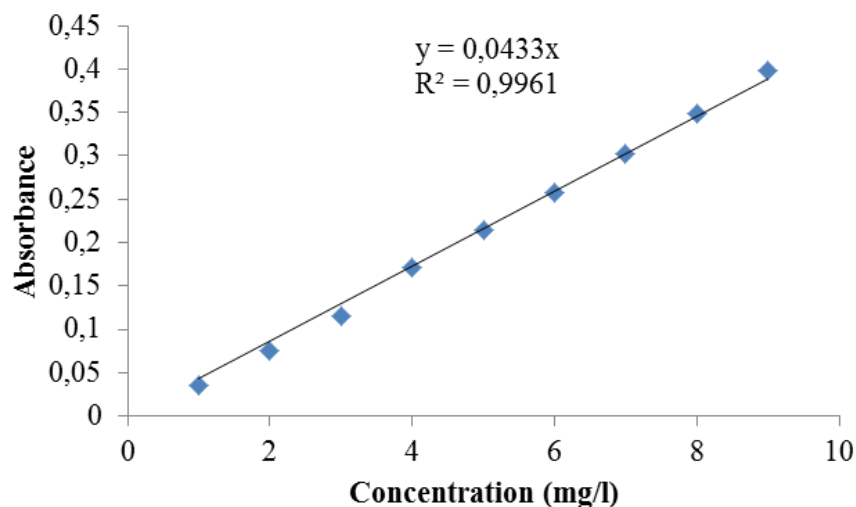


Figure II.6 : Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration.

II.2.3. Paramètres d'adsorption

II.2.3.1. Rapport solide-liquide:

La figure II.7, reflète l'évolution de la quantité du bleu triacryl adsorbée à l'équilibre exprimé en (mg) de bleu triacryl par (g) d'argile Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'argile en g/l.

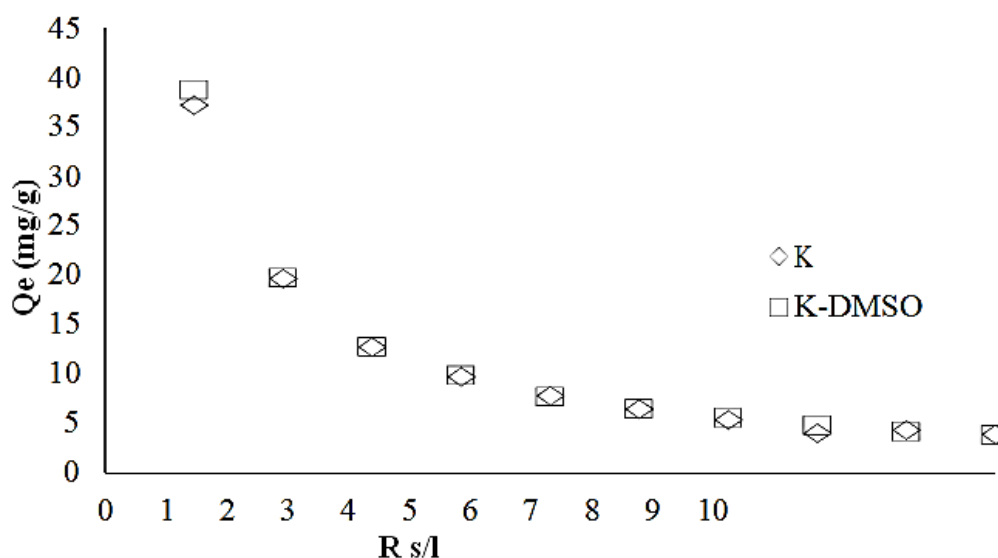


Figure II.7 : L'influence du rapport sur l'adsorption du jaune bezacryl par la kaolinite modifiée .Conditions : $V=20$ ml, $C= 40$ mg/l, $T= 25^\circ\text{C}$, $t= 2$ H

On remarque, une diminution de la quantité du JB adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide / solution augmente, et cela pour les deux échantillons. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que la présence d'une grande quantité d'adsorbant réduit le nombre de sites d'adsorption par unité de masse, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'adsorbant provoquera une agrégation des particules qui se traduira par une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse [9,10]. La plus grande quantité adsorbée à l'équilibre a été observée à un rapport de 1 g /l, avec un taux d'élimination du BT supérieur à 98% pour les deux matériaux. Ainsi, 1 g /l a été considéré dans toutes les expériences ultérieures. Des résultats similaires ont été observés lors de l'adsorption du bleu de méthylène par la kaolinite modifiée par DMSO[15].

II.2.3.2. L'effet de pH:

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du jaune bezacryl par la kaolinite modifiée, nous avons pris un intervalle du pH allant de 2 à 12. Pour cela 20mg d'argile est dispersée dans 20 ml de JB de concentration 40mg/l. l'ajustement du pH est réalisé par l'ajout de quelques gouttes de HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). La figure II.7 met en évidence l'évolution de la quantité de JB adsorbée à l'équilibre Q_e (m/g) en fonction du pH par la kaolinite modifiée.

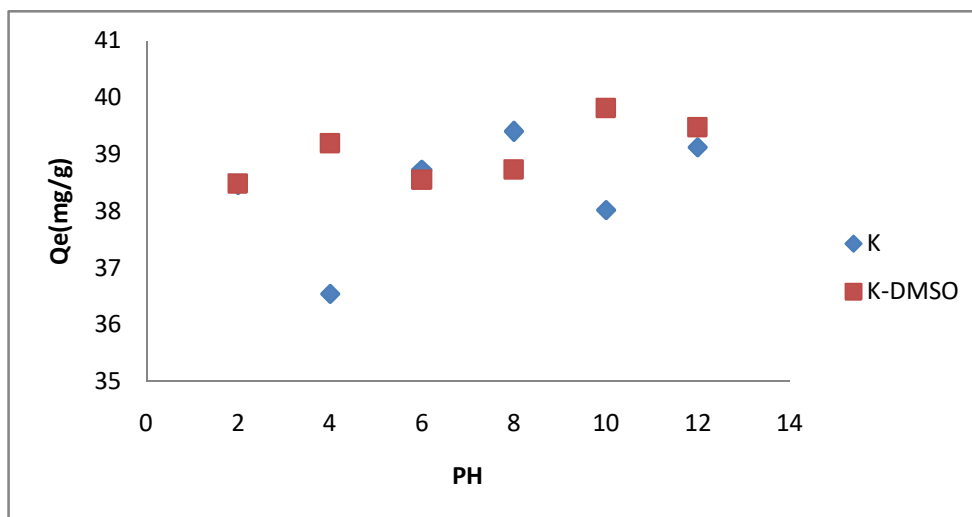


Figure II.8 : Effet du pH sur l'adsorption de JB par la Kaolinite modifiée

Conditions : V=20ml, C=40mg/l, Rapport S/L=1, T=25°C.

Les résultats montrent que l'adsorption du Jaune bezacryl est affectée par le pH du milieu. Les quantités adsorbées à l'équilibre augmentent avec l'augmentation du pH, pour atteindre des quantités adsorbées maximales de l'ordre de 39,12 et 39,47 et mg/g pour K et K-DMSO respectivement et cela à pH=12. Des attitudes équivalentes ont été observées par Zhu et al lors de l'adsorption du JB par la cellulose modifiée par l'hyperbranchée polyéthylèneimine[13].

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons traité la modification, la caractérisation et l'application le kaolin de Tamazert pour l'élimination d'un colorant cationique largement utilisé dans l'industrie textile qui le jaune bezaryl.

Le traitement chimique au DMSO a provoqué une modification considérable de notre argile. En effet, la diffraction des rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier ont confirmé l'insertion du DMSO dans l'espace interfoliaire. XRD a montré une augmentation de l'espacement basal de la réflexion planaire 001, de 7,16 à 11,22 Å, ce qui est un taux d'intercalation de 98%.

Des micrographies électroniques à balayage ont montré une séparation et une désintégration partielles des particules de kaolinite après intercalation du kaolin Tamazert avec du DMSO.

La kaolinite purifiée et modifiée ont été utilisées comme support adsorbant du bleu triacryl. En premier lieu nous avons déterminé la longueur spécifique qui est de 440nm. Après le tracé de la courbe d'étalonnage, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur l'adsorption du jaune bezacryl tels que le rapport solide/ liquide et l'effet du pH. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1g/L, pH =8,

Comme perspectives, on essayera en premier lieu d'étudier l'influence d'autre paramètres sur la rétention de ce polluant (l'effet du temps de contact, effet de la concentration initiale et la température). En second lieu, on envisage d'utilisé ces adsorbants pour l'élimination d'autre polluants organiques tel que les dérivés phénolique ou métalliques tel que le plomb, le cadmium et lezinc.

Références bibliographique

- [1] Aguiar C R L, Fontana E, Valle J A B, Souza A A U, Morgado A F, Selene M A G U S. *Can. J. Chem. Eng.* 2016;94:947–955.
- [12] Aguiar C R L, Fontana E, Valle J A B, Souza A A U, Morgado A F, Selene M A G U S. *Can. J. Chem. Eng.* 2016;94:947–955.
- [3] C.A Jouene, traité des céramiques et matériaux minéraux, (1980) Paris, p 657 .
- [5] Frost RL, Kristof J, Horvath E, Klopogge JT. *J Colloid Interface Sci.* 2000;226:318–327. DOI:10.1006/jcis.2000.6807
- [7] Frost, R.L., Kristof, J., Paroz, G.N., Klopogge, J. T. *J. Colloid. Interface. Sci.* 1998; 208, 216–225. DOI:10.1006/jcis.1998.5780.
- [4] J.D Russel, Infrared methods. In a handbooks of determinative methods in clay mineralogy: New York: M.J. Wilson(1987),p133-172.
- [5] J.R. Ferraro, the saldtler infrared spectra handbook of mineral and clay (1982), p 260
- [9] Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Khelifa A. *Desalin Water Treat.* 2018;113:213-26. DOI:10.5004/dwt.2018.22290.
- [1] Lellou S, Kadi S, Guemou L, Schott J, Bnhebal H. *ECOL CHEM ENG S.* 2020;27(2):225-239.
- [11] Lellou S, Kadi S, Guemou L, Schott J, Bnhebal H. *EcolChemEngS.* 2020;27(2):225-239. DOI: 10.2478/eces-2020-0015
- [6] M.Avrar, G.H.Maatex, spectroscopie infra roué, Dunod (1970) Paris, p 180
- [6] Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc* 31:1–10. DOI:10.1016/S0924 - 2031(02)00065-6.
- [2] Mahrez M, Bendenia S, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Khelifa A. *Compos Interfaces.* 2015;22:403-17.
- [8] Mahrez M, Bendenia S, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Khelifa A. *Compos Interfaces.* 2015;22:403-17. DOI: 10.1080/09276440.2015.1036581.
- [3] Mbey JA, Thomas F, Sabouang CJN, Liboum S, Njopwouo D. *Appl Clay Sci.* 2013;83-84:327-35. DOI:10.1016/j.clay.2013.08.010.
- [10] Rawajfih Z, Nsour N. *J ChemThermodyn.* 2008;40:846-51. DOI:10.1016/j.jct.2008.01.005
- [2] Salaa F, Bendenia S, Lecomte-Nanab GL, Khelifa A. *ChemEng J.* 2020;396:125226. DOI:10.1016/j.cej.2020.125226.
- [13] Zhang XR, Xu Z. *Mater Lett.* 2007;61(7):1478-82. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.07.057.
- Zhu W, Liu L, Liao Q, Chen X, Qian Z, Shen J, Liang J, Yao J. *Origin. Pap.* 2016; 23, 3785–3797. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1045-4>

Résumé

Le kaolin tamazert a été modifié avec du diméthylsulfoxyde (DMSO). Le matériau de départ et le résultat de l'intercalation ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et microscopie électronique à balayage (MEB). L'intercalation a provoqué des changements considérables dans notre argile en augmentant la espacement basal à 11,22 Å, soit un taux d'intercalation de 98%. Pour L'adsorption du jaune bezacryl, on optimisé certains paramètre tel que le ratio solide/ liquide et l'effet du pH. Les meilleures quantités adsorbées à l'équilibre ont été remarquées pour un rapport égale à 1 et un pH=8

Mots clés: Kaolin, DMSO, intercalation, adsorption, jaune bezacryl

Abstract

Tamazert kaolin was modified with dimethylsulfoxide (DMSO). The starting material and the result of intercalation were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The intercalation caused considerable changes in our clay by increasing the basal spacing to 11.22 Å, or an intercalation rate of 98%. For the adsorption of bezacryl yellow, certain parameters such as the solid / liquid ratio and the effect of pH are optimized. The best amounts adsorbed at equilibrium were noted for a ratio equal to 1 and a pH =8

Key words: Kaolin, DMSO, intercalation, adsorption, bezacryl yellow.

الملخص:

تم تعديل كاولين تامزرت باستخدام ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO). تم تمييز مادة البداية ونتائج الإقحام من خلال حيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه والفحص المجهر الإلكتروني (SEM). تسبب الإقحام في حدوث تغييرات كبيرة في الطين لدينا عن طريق زيادة التباعد الأساسي إلى 11.22Å، مع معدل إقحام بنسبة 98%. لامتصاص أصفر البيزاكريل ، قمنا بدراسة بعض المعاملات مثل نسبة الصلب / السائل وتأثير الحموضة. تمت ملاحظة أفضل الكميات الممتصة عند التوازن عند نسبة الصلب/السائل 1 و pH=8.

الكلمات المفتاحية: الكاولين ، D