

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DESPROCEDESDES MATERIAUX

Intitulé du mémoire

**L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE SUR DEUX
ADSORBANTS ; SYNTHETIQUE (HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES Mg-Al-HDL) ET NATUREL (GRAINES DE
MORINGA OLEIFERA)**

Réalisé par :

Abbas Hamida

Boubekeur Samiha

Encadré par :

Dr. TAOUALIT Nadjat

Année universitaire **2020 /2021**

REMERCIEMENTS

NOUS TENONS TOUT D'ABORD À REMERCIER DIEU LE TOUT PUISSANT ET MISÉRICORDIEUX, QUI NOUS A AIDÉ ET NOUS A DONNÉ LA PATIENCE ET LE COURAGE DURANT CES LONGUES ANNÉES D'ÉTUDE. NOUS TENONS À REMERCIER LE NOMBRE DE JURY ET **MADAME TAOUALITNADJET** POUR L'ENCADREMENT EXEMPLAIRE QUI A CONTRIBUÉ À NOTRE FORMATION ET LE RESPONSABLE DE MASTER, GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX, **MADAME ZERMANEFAIZA** POUR SES ORIENTATIONS ET SA PATIENCE.

NOUS REMERCIONS TOUS LES ENSEIGNANTS DU DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES DE L'UNIVERSITÉ SAADDAHLABBLIDA POUR L'AIDE.

NOUS REMERCIONS TOUTE L'ÉQUIPE DE LABORATOIRE PÉDAGOGIQUE QUI NOUS ONT ACCUEILLI ET NOUS ONT OFFERT L'AIDE POUR ACCOMPLIR NOS MANIPULATIONS.

NOUS REMERCIONS PROFONDES AU CHEF DE DÉPARTEMENT, **MADAME BOUTEMAK** QUI N'A PAS CESSÉ DE NOUS RAPPELER LES RÈGLES DE SÉCURITÉ À RESPECTER AU LABORATOIRE, POUR LA CONFIANCE QU'ELLE NOUS A DONNÉ DURANT TOUT LA PÉRIODE DU PFE, POUR CES CONSEILS PRÉCIEUX, SES ENCOURAGEMENTS PRODIGES ET SA PRÉCIEUSE PARTICIPATION DANS L'ACCOMPLISSEMENT DE CE TRAVAIL.

NOUS REMERCIONS NOS CAMARADES DE GÉNIE DES PROCÉDES DES MATÉRIAUX.

ENFIN, NOUS TENONS À MANIFESTER NOS RECONNAISSANCES À TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUÉ DE PRÈS OU DE LOIN À LA RÉALISATION DE CE MODESTE TRAVAIL.

Dédicaces

Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU, le tout puissant qui m'a ouvert les portes du savoir et m'a permis de réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à savoir mon père et ma mère.

Je te dis merci maman du fond de mon cœur pour ton tout éducation, ton sacrifice, ton assistance, ta patience, ton courage et pour ce tu m'as fait et qui m'a permis d'avoir cette réussite et ce bonheur.

Je te dis merci mon cher père qui n'a cessé de m'aider avec son indéfectible soutien.

Avec toute ma fidélité et tout mon amour pour vous, mes parents, je ne pourrai jamais égaler votre mérite. Je dédie ce travail aussi :

A mes chers frères et sœurs qui ne cessent pas de m'encourager et de veiller pour mon bien et en particulier à mon frère défunt MOHAMED ;

A mon binôme Hamiw

A tous mes amis (e) proches en particulier Nadir, Romaiissa, Maroua pour leurs conseils très précieux ;

Et je dédie à mes copines résidentes à la cité universitaire pour leur encouragement.

A Tous ceux qui m'ont aidé, à tous ceux que j'aime bien j'adresse mes sentiments les plus chaleureux.

Boubekeur Samiha

Dédicaces

Je rends grâce à dieu de m'avoir donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce présent travail.

Je dédie ce travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à savoir mon père et ma mère pour leur éducation, leur sacrifice, leur assistance, leur patience, leur courage.

Et en particulier à mes chers frères RAFIK et ADEM.

Je dédie ce modeste travail à tous les membres de ma famille qui m'ont aidé sans oublier ma cousine HANANE et ma grand-mère.

A mon binôme SAMHA.

Je dédie aussi à mes amis et mes proches et mes copines qui sont loin des yeux près du cœur.

Je remercie mes copines résidentes à la cité universitaire Miizi Fatma Zohra pour leurs encouragements.

Et à tous mes collègues et amis de la promotion 2020/2021.

Je remercie toute personne ayant participé à travers cette modeste contribution à vos justes commentaires et précieuses observations.

Abbas Hamida

ملخص.

تميزت PGMO و HLDs المحضرة بطريقة الترسيب المشترك بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتقنية FTIR وتقنية XRD.

تم إجراء سلسلة من التجارب في نظام الدفعات من أجل دراسة تأثير بعض المعلمات مثل وقت التلامس ، وكتلة المادة الماصة ، والتركيز الأولي للمادة الممتزة ، ودرجة الحموضة على محصول الاحتفاظ بالصبغة.

، على التوالي PGMO و HDL أظهر تحسين هذه المعلمات كفاءة امتصاص معنوية تبلغ حوالي 96 % لـ

تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية الامتزاز للصبغة على المادتين موصوفة جيداً بواسطة نموذج الرتبة الثانية للمادتين Langmuir الزائفة. تم وصف متساوي الامتزاز لأنظمة الامتصاص / الممتزات المدروسة جيداً بواسطة نموذج

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلين - امتصاص - بذور المورينجا أوليفيرا - هيدروكسيدات صفائحية مزدوجة

Résumé

La PGMO et les HLDs préparés par la méthode de co-précipitation ont été caractérisés par la spectroscopie infra-rouge FTIR et la technique de DRX.

Une série d'expérience a été réalisée en système batch afin d'étudier l'influence de certains paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbate et le pH sur le rendement de la rétention du colorant.

L'optimisation de ces paramètres a révélé d'importantes efficacités d'adsorption, de l'ordre de 96 % dans le cas de HDL et 86 % pour PGMO respectivement.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du colorant sur les deux matériaux est bien décrite par le modèle du pseudo-2^{ème} ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont bien décrites par le modèle de Langmuir pour les deux matériaux.

Mots clés : bleu de méthylène -Adsorption-Les graines de Moringa Oleifera- des hydroxydes doubles lamellaires.

Abstract

The PGMO and the HLDs prepared by the co-precipitation method were characterized by FTIR infrared spectroscopy and the XRD technique.

A series of experiments was carried out in a batch system in order to study the influence of certain parameters such as the contact time, the mass of the adsorbent, the initial concentration of the adsorbate and the pH on the yield of the dye retention.

Optimization of these parameters revealed significant absorption efficiencies of around 96% for HDL and 86% for PGM0, respectively.

All the results obtained show that the adsorption kinetics of the dye on the two materials are well described by the pseudo-2nd order model. The adsorption isotherms of the adsorbent / adsorbate systems studied are well described by the Langmuir model for the two materials.

Keywords: methylene blue -Adsorption-Moringa Oleifera seeds- double lamellar hydroxides

Sommaire

Introduction général	1
CHAPITRE 1	
1 Introduction.....	3
1.2.1 Adsorption physique.....	4
1.2.2 Adsorption chimique.....	4
1.3 Facteurs influençant l'adsorption.....	5
1.4 Paramètres influant sur le système adsorbat/solvant	6
1.5 Paramètres influant sur le système adsorbant/adsorbat	7
1.5.1 Granulométrie.....	7
1.5.2 Porosité et la surface spécifique.....	7
1.6 Les paramètres influant sur le système adsorbant/solvant.....	7
1.6.1 Les adsorbants.....	7
1.7 Différents modèles d'adsorption :.....	8
1.8 Cinétique d'adsorption.....	8
1.9 Les isothermes d'adsorption	9
1.10 Modélisation des équilibres d'adsorption :.....	10
1.10.1 Modèle de Freundlich.....	10
1.10.2 Modèle de Langmuir.....	11
1.10.3 Modèle de Temkin.....	12
2. Introduction sur les argiles	13
2.1. Argiles cationiques	13
2.2. Argiles anioniques ou les Hydroxydes Doubles Lamellaires	13
2.2.1. Généralités sur l'hydroxyde double lamellaire.....	14
2.2.2. Historique.....	14
2.2.3. Description structurale.....	15
2.2.4. Le feuillet : nature de MII et MIII.....	17
2.3. Méthodes de synthèse	18

2.4.	Propriétés des HDLs	19
2.4.1.	Capacité d'échange anionique	19
2.4.2.	Surface spécifique	19
2.4.3.	Calcination – Reconstruction	20
2.5.	Applications des hydroxydes doubles lamellaires	20
2.6.	Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent	21
3.	Généralités sur la plante Moringa Oléifera	24
3.1.	Définition	24
3.2.	Morphologie et caractère physiologique des graines de Moringa Oléifera :	25
3.3.	Application du Moringa dans la purification de l'eau	26

CHAPITRE 2

4.	Introduction	27
4.2.	Préparation du biosorbant ; la poudre des graines de Moringa Oleifera	30
4.3.	Caractérisations des HDLs et de la PGMO	30
4.3.1.	Caractérisation par FTIR	30
4.3.2.	Caractérisation par DRX	31
4.3.3.	Potentiel de charge nulle (PH _{pzc})	31
4.4.	Adsorption du bleu de Méthylène sur les deux matériaux ; HDL et PGMO	32
4.3	Les caractéristiques physico-chimiques du BM	33
4.5.	Etude paramétrique de l'adsorption du bleu de méthylène sur HDL et PGMO ...	34
4.5.2.	Effet de la masse de l'adsorbant	34
4.5.3.	Effet du pH	35
4.6.	Calcul des quantités adsorbées	36

CHAPITRE 3

5.1.	Caractérisation physico-chimique du Mg-Al-HDL	37
5.1.1.	Résultats de la caractérisation par IRTF des HDL	37
5.1.2.	Résultats la caractérisation par IRTF des PGMO	38

5.1.3.	Résultats la caractérisation par DRX des PGMO et HDL.....	40
5.1.4.	Résultat de pH _{pzc}	42
5.2.	Résultats de l'étude d'adsorption du colorant bleu méthylène sur Mg-Al-HDL et PGMO	43
5.2.1.	Effet de temps de contact.....	43
5.2.2.	Effet du masse.....	44
5.2.3.	Effet de pH.....	45
5.2.4.	Effet de concentration initiale.....	46
5.3.	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	47
5.4.	Modélisation des isothermes d'adsorption	50
5.4.1.	Modèle de Freundlich.....	50
5.4.2.	Modèle de Langmuir.....	51
Conclusion	54

Références

Annexes

LISTE DES ABREVIATIONS

A_t: Absorbance à l'instant t.

A₀: Absorbance à l'instant t = 0.

C₀: Concentration initiale du polluant en mg/l.

C_e: Concentration du polluant à l'équilibre en mg/l.

HDL: hydroxyde double lamellaire

k₁: Constante de vitesse de modèle pseudo premier ordre (mn⁻¹).

k₂: Constante de vitesse de modèle pseudo-second ordre (g/mol.mn).

K_F: Constantes thermodynamiques de l'équilibre de l'adsorption du modèle de Freundlich.

pH_{psc}: point de charge nulle.

Q_e: Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g).

Q_t: Quantité adsorbée à l'instant t.

Q_{max}: Capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

PGMO: poudre des graines du Moringa Oléifera.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau 1.1	Différences principales entre les deux types d'adsorption	05
Tableau 1.2	Principales caractéristiques physiques des adsorbants	08
Tableau 2.1	Principales argiles anioniques naturelles	18
Tableau 2.2	Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.	19
Tableau 3.1	La classification systématique de la plante MoringaOléifera .	25
Tableau 4.2	La liste des réacteurs chimiques utilisés	27
Tableau 4.3	Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	33
Tableau 5.1	Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur les Graines deMoringa et HDL.	50
Tableau 5.2	Récapitule les paramètres des deux modèles étudiés pour les deux adsorbants moringa et HDL.	53

LISTE DE FIGURES

Figure 1.1 : Schéma de l'adsorption physique	4
Figure 1.2 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant	6
Figure 2.2 : Nombre de publications intitulées de mot-clé « layered double hydroxides » relevées par Scops en décembre 2013	16
Figure 2.3 : Représentation de la structure de l'hydroxyde double lamellaire	18
Figure 2.4: divers domaine d'application des HDL	22
Figure 3.4 : Les graines de Moringa Oléifera	25
Figure 4.1 : étapes de préparation du solide Mg-Al-HDL par la méthode de co-précipitation	29
Figure 4.2 : Structure chimique du bleu de méthylène	32
Figure 5.2 : Spectre FTIR de l'adsorbant (HDL)	37
Figure 5.3 : Spectre FTIR de l'adsorbant (les graines de MORINGA)	38
Figure 5.4 : résultat pH_{pzc} de MORINGA	41
Figure 5.5 : résultat pH_{pzc} de HDL	41
Figure 5.6 : Rendement d'élimination de BM en fonction de temps. (pH=6.8, t=30min, C=10mg/l)	43
Figure 5.7 : Rendement d'élimination de BM en fonction de pH	45

Figure 5.8 : Rendement d'élimination de BM en fonction de concentration de l'adsorbant pH=6.8, t=30min, C=10mg /l	46
Figure 5.9 : Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de BM sur les HDLs	47
Figure 5.10: Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de BM sur le moringa	47
Figure 5.11 : Modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de BM sur les HDLs	48
Figure 5.12 : Modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de BM sur le moringa	49
Figure 5.13 Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de BM sur les HDLs	51
Figure 5.14 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de BM sur les HDLs	51
Figure 5.15 : Modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme BM sur les HDLs	52
Figure 5.16 : Modélisation par le modèle de Langmuir de l'isotherme BM sur le moringa	53

INTRODUCTION GENERALE

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir causé par notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur.

La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides, ou gazeux, de plus en plus importants.

Plusieurs techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées (extraction par solvant, coagulation/floculation, adsorption...), cependant elles sont relativement coûteuses [1,2].

La nouvelle méthode d'élimination des colorants textiles en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle ou bien synthétique, caractérisés par leurs capacités d'adsorption, une importante surface spécifique ainsi leur abondance dans la nature.

Depuis la dernière décennie, il y a une avancée mondiale significative des applications et des technologies pour mettre en place et promouvoir des procédés d'épuration, mettant en œuvre des processus naturels et utilisant des végétaux telle que le *Moringa Oleifera* qui suscite un intérêt particulier des chercheurs du monde entier, malheureusement ce procédé reste encore peu connue en Algérie [3].

La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Dans cette optique, l'utilisation de l'argile tel que les hydroxydes double lamellaires en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [4].

L'objectif principal de ce présent travail est la mise en forme d'une argile anionique les hydroxydes double lamellaires notée par Mg-Al-HDL et d'un matériau biomasse la poudre des graines de *Moringa Oleifera* pour leur application à l'adsorption du colorant le bleu de méthylène.

L'effet des paramètres réactionnels tels que le temps de contact, la masse des adsorbants, la concentration du bleu de méthylène et le pH des solutions ont été étudiés-

Ce manuscrit expose ce travail en cinq chapitres :

✓ Le chapitre 1 est consacré aux rappels généraux sur le phénomène de l'adsorption et les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

-Les généralités sur les HDL.

-Les généralités sur le *Moringa Oleifera*.

✓ Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériels, produits et méthodes utilisés dans ce travail. Les méthodes de caractérisation et les protocoles expérimentaux utilisés y sont présentés.

✓ Le chapitre 3 est consacré à la présentation des différents résultats obtenus.

À partir de l'interprétation générale des résultats expérimentaux, nous présentons une conclusion générale avec quelques perspectives à envisager pour la suite de ce travail.

CHAPITRE 1 :

1. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Introduction

L'utilisation des procédés vert écologiques pour traiter les eaux usées est devenue de plus en plus populaire car ils sont respectueux de l'environnement et innovants. Ces procédés offrent de nombreux avantages par rapport aux d'autres procédés de décontamination, tels que: la réduction des coûts, la réduction de la production de sous-produits et une biodégradabilité accrue aussi une efficacité par rapport à d'autre procédé équivalent en utilisant des produits organiques chers et synthétisés.

Plusieurs techniques ont été utilisées dans la décontamination et la récupération des polluants ces dernières années, par exemple ; l'adsorption, l'échange d'ions, le traitement biologique, la précipitation, la séparation ou la filtration à base de membrane, la complexations, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, l'extraction liquide-liquide et l'osmose inverse.

Ce chapitre reprend les notions de base concernant le phénomène d'adsorption et présente un rappel sur les types et les mécanismes d'adsorption, les différents paramètres influant, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

1.1 Définition et généralité sur le processus d'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle est largement utilisée dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental et pharmaceutique [1].

1.2 Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption résulte de l'existence des forces à la surface du solide qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption [2].

1.2.1 Adsorption physique

Couramment physisorption, c'est le cas où les forces liant l'adsorbat à l'adsorbant sont physiques (Van Der Waals) ou électrostatiques [1]. Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. C'est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Comme les forces ne sont pas fortes, l'adsorption peut être facilement inversée. (Figure 1.1)

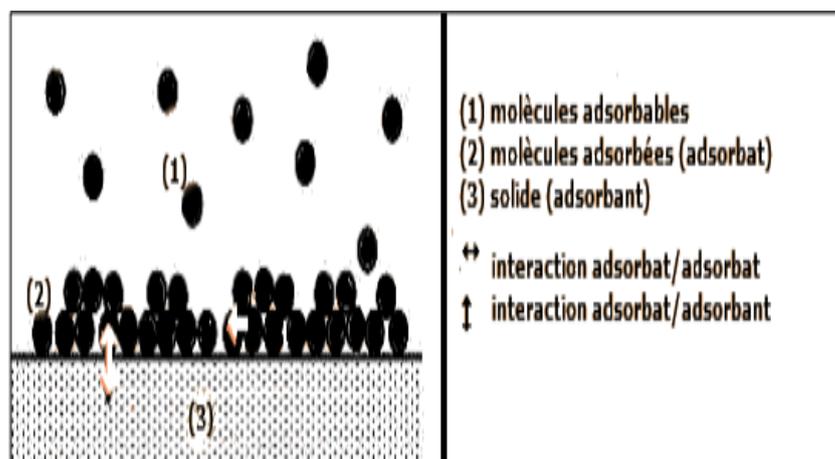


Figure 1.1: Schéma de l'adsorption physique.

1.2.2 Adsorption chimique

Est également appelée la chimisorption lorsque des forces supplémentaires lient les molécules adsorbées à la surface solide.

C'est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte et covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées [3], dont les effets sont souvent irréversibles. L'existence de telles liaisons impose la présence de sites réactifs. Elle correspond à la saturation des « valences libres » de la surface du solide. Le processus essentiel implique la formation d'un composé chimique entre l'adsorbé et l'adsorbant [4]

La chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif) en modifiant la nature de l'adsorbat [5].

Tableau 1.1: Différences principales entre les deux types d'adsorption [3]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 10 Kcal/mol	> 10 Kcal/mol
Température de processus	Favorisée par un abaissement de la Température	Favorisée par accroissement de la Température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

1.3 Facteurs influençant l'adsorption

Les paramètres influant sur l'adsorption Le phénomène d'adsorption peut dépendre de l'adsorbant, de l'adsorbat et de la solution, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solution (Figure 1.2) [6].

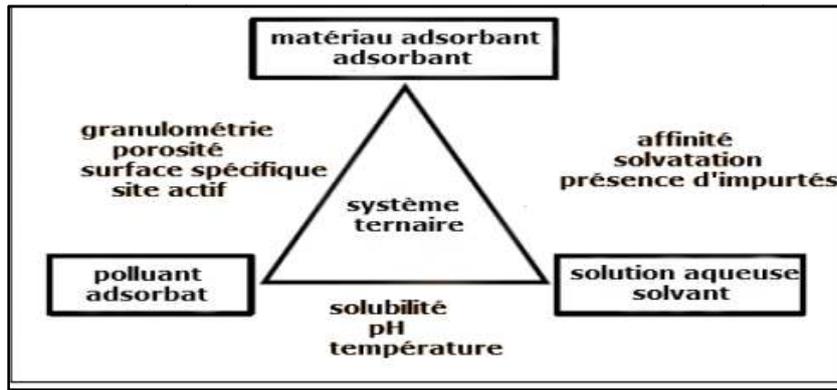


Figure 1.2 Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbé/solvant [5]

1.4 Paramètres influant sur le système adsorbé/solvant

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes comme la concentration du polluant en solution, les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment le temps de contact) ou encore les caractéristiques de la solution dont [6].

- **Le pH** : Le pH est le facteur d'influence le plus étudié sur l'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant, mais également la nature des fonctions de surface de l'adsorbant. L'adsorption peut être réduite ou améliorée selon que les interactions électrostatiques entre adsorbé et adsorbant soient répulsives ou attractives.

- **La force ionique** : Les charges de l'adsorbant peuvent être également masquées par l'ajout d'une espèce ionique comme NaCl (effet écran). Cet effet s'observe également en présence de molécules non chargées.

- **La température** : L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique.

- **La solubilité** : Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités : la capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble.

- **Polarité** : La polarité Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires,

adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

1.5 Paramètres influant sur le système adsorbant/adsorbat

1.5.1 Granulométrie

La granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusional vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible) [6].

1.5.2 Porosité et la surface spécifique

En général, plus la porosité et la surface spécifique sont importantes, plus l'adsorption sera efficace [7].

1.6 Les paramètres influant sur le système adsorbant/solvant

Pour un système donné, les sites à la surface de l'adsorbant seront occupés soit par une molécule d'intérêt, soit par une molécule de solvant. C'est l'affinité de la surface pour l'un ou l'autre qui déterminera l'efficacité d'adsorption [8]. Certains auteurs ont affirmé que l'adsorption dans l'eau est plus favorable aux substances polaires, moins efficace contre les solvants apolaires et les composés chlorés à faible poids moléculaire [9].

1.6.1 Les adsorbants

Un adsorbant doit avoir une grande capacité d'adsorption, afin de fixer une quantité raisonnable d'adsorbats avant saturation. Cette capacité dépend de la surface interne, c'est pourquoi tous les adsorbants sont généralement des matériaux poreux [10].

Ce tableau représente les principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Tableau 1.2 Principales caractéristiques physiques des adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg m^3)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950

1.7 Différents modèles d'adsorption :

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement sont généralement modélisées à l'aide de relations théoriques basées sur des lois thermodynamiques dont l'utilisation est parfois discutable. Pendant de nombreuses années et de nos jours, seules les représentations des isothermes de Langmuir (1915) ou de Freundlich (1906) sont couramment utilisées ; la première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption et permet de calculer par simple linéarisation des grandeurs thermodynamiques (capacité maximum d'adsorption et constante de l'équilibre), et la deuxième, bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux [11].

1.8 Cinétique d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité de polluants adsorbée en fonction de la variation du temps de contact sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des renseignements sur les étapes d'adsorption [5].

Un grand nombre de paramètres peuvent influencer la cinétique d'adsorption de façon déterminante. On peut citer entre autres la géométrie et la configuration de l'équipement, les conditions hydrodynamiques, l'agitation, la viscosité de la solution, sa

composition, la structure et la taille des particules d'adsorbant ou encore le poids moléculaire [8]

1- Equation de pseudo 1er ordre :

$$dq/dt = k_1 (q_e - q_t) \text{ (Equation 1.1)}$$

Q_e et Q_t : capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t [mg g⁻¹].

k_1 : constante d'adsorption du pseudo 1er ordre [min⁻¹].

En intégrant et en linéarisant l'équation 1, on retombe sur l'équation 2 qui permet d'obtenir k_1 et Q_e . Pour la linéarisation, il faut prendre $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \text{ (Equation 1.2)}$$

2- Equation de pseudo 2ème ordre :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \text{ (Equation 1.3)}$$

—

k_2 : constante d'adsorption du pseudo 2ème ordre [g mg⁻¹min⁻¹].

En intégrant et en linéarisant l'équation 3, on retombe sur l'équation 4 qui permet d'obtenir k_2 et Q_e . Pour la linéarisation, il faut prendre t/Q_t en fonction du temps.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \text{ (Equation 1.4)}$$

1.9 Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est le reflet du comportement d'une solide vis à vis d'un adsorbat. Graphiquement, il correspond à l'état d'équilibre entre la concentration en phase liquide C_e et la concentration en phase solide Q_e obtenu après un temps de contact supposé infini. Il ne dépend que du mélange (nature et concentration des produits), de l'adsorbant, des conditions de température et de pression. Les isothermes d'adsorption ont été décrites initialement par Brunauer, Deming et al., (1940) et reprises par l'UICPA en 1985 qui a inclus une nouvelle isotherme (type VI) comme illustré en détail sur la figure suivante :

- **L'isotherme de type I** : correspond à une isotherme de type Langmuir, c'est à dire à une adsorption monocouche. Elle est également appelée favorable car des quantités importantes peuvent être adsorbées à faible pression partielle [12].
- **L'isotherme de type II** : illustre l'adsorption de type BET (Brunauer, Emmett, Teller) ou multicouches.
- **L'isotherme de type III** : correspond à une adsorption dite défavorable, les quantités adsorbées sont faibles aux basses pressions partielles. L'augmentation aux fortes pressions est due à la condensation capillaire dans les mésopores.
- **L'isotherme de type IV** : peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre molécules adsorbées [13].
- **L'isotherme de type V** : traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les phénomènes d'hystérésis pouvant apparaître entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption ne sont pas représentés.
- **Les isothermes de type VI** : isothermes à marches, sont observées pour des solides qui possèdent une surface énergétiquement homogène sur laquelle les couches adsorbées se forment l'une après l'autre [15].

1.10 Modélisation des équilibres d'adsorption :

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \text{ (Equation 1.5)}$$

Avec:

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

1.10.1 Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [12]. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

$$Q_e = KC_e^{1/n} \text{ (Equation 1.6)}$$

Le coefficient K donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que $1/n$ est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$) [14].

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l),

Q_e : quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

KF et n: paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

L'équation linéaire de Freundlich est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln K + n \ln C \quad \text{(Equation 1.7)}$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée a l'équilibre (mg/g).

K, n : Constante.

1.10.2 Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche mono moléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant [16].

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,
- Adsorption de soluté en couche mono moléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,

- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{équation 1.8})$$

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption

K_L : correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption.

Sa formule linéaire sous la forme suivante :

$$\frac{ce}{qe} = \frac{ce}{qm} + \frac{1}{qm \cdot b} \quad (\text{Equation 1.9})$$

Avec :

c_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité maximale d'adsorbant (mg/g).

1.10.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est défini par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln(A \cdot C_e) \quad (\text{Equation 1.10})$$

Où, sous la forme linéaire :

$$Q_e = B \cdot \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Equation 1.11})$$

Avec $B = RT/b$, A et b des constants caractéristique du système adsorbat/adsorbant.

La constante b est lié à l'énergie d'adsorption. En portant Q_e en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B \cdot \ln A$, cela permet détermination des deux paramètres A et b.

LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

2. Introduction sur les argiles

Les argiles sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique. De nos jours, la définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice (Si), d'aluminium (Al) et d'oxygène (O), auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou des alcalino-terreux (sodium (Na), calcium (Ca), potassium (K)). Toutefois, il faut noter que certaines argiles ne présentent pas une structure feuilletée, mais une forme de tubes (des plaquettes enroulées) [17].

On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

2.1. Argiles cationiques

Ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de couche octaédrique et tétraédrique. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les couches (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire [18].

2.2. Argiles anioniques ou les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (HDL) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants... etc. [19,20].

C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation. Ils sont l'objet de beaucoup d'études, et de nombreuses publications (Figure 2-1) :

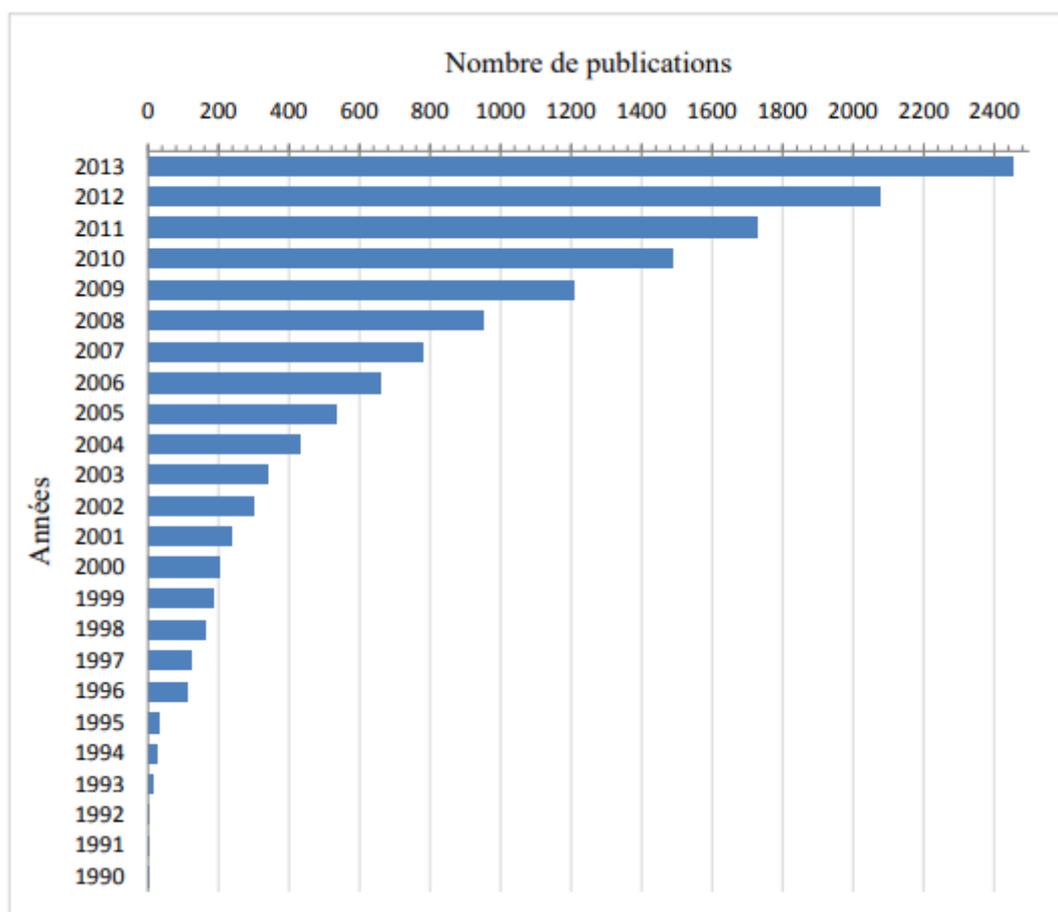


Figure 2.1 : Nombre de publications intitulées de mot-clé « layereddoublehydroxides» relevées par Scopus en décembre 2013

2.2.1. Généralités sur l'hydroxyde double lamellaire

Les hydroxydes doubles lamellaires, aussi appelés argiles anioniques par antinomie, ils font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leur propriétés magnétique et électrochimique, leur utilisation en catalyse hétérogène [21]. C'est pourquoi un effort de recherche ce développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouvelle méthode de préparation.

2.2.2. Historique

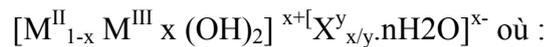
Le vocable « hydroxyde double lamellaire » noté HDL a été largement utilisé depuis un certain nombre d'années et se réfère aux caractéristiques structurales. Il met en évidence la présence d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdre $M(OH)_6$ incluant deux types de cations métalliques et d'espaces inter foliaires occupés par des anions hydratés. Ils sont aussi dénommés hydrotalcites ou argiles anioniques par analogie, dans le premier cas, avec le minéral naturel le plus connu de cette famille de composés et, dans le

deuxième cas, avec les argiles naturelles contenant des cations dans l'espace inter foliaire. Le premier solide de la famille des HDLs, une poudre semblable au talc, a été décrite pour la première fois en 1842 par des scientifiques suédois (Cavani 1991). Il a été identifié comme étant un hydroxy carbonate de magnésium et d'aluminium. La première formule exacte de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, fut présentée en 1915 par E. Manasse, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des HDL a été décrite [22]

2.2.3. Description structurale

Les HDLs sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalent. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets analogue à ceux de la brucite, ou une fraction des cations divalents est remplacée par des cations des espèces anioniques solvates par des molécules d'eau présentes dans l'espace inter feuillet [23].

La majorité des matériaux de HDL présente la formule générale :



- M^{II} et M^{III} : représentent les cations du feuillet
- M^{II} représente un métal bivalent ;
- M^{III} est un métal trivalent.
- X^y représente l'anion inter foliaire de valence y.

Les compositions les plus probables correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33 [24]. Les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent :

$$x = \frac{[M(III)]}{([M(III)] + [M(II)])} \dots \dots \dots \text{Eq I.9}$$

Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté [23].

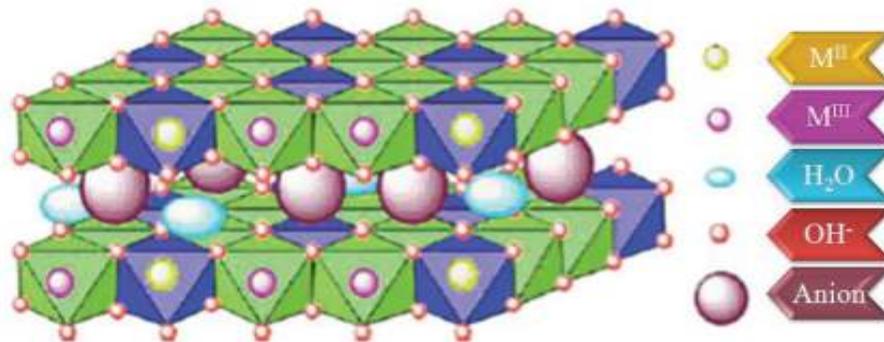


Figure 2.2 : Représentation de la structure de l'hydroxyde double lamellaire.

Il existe plusieurs formes naturelles (tableau I.3), de phases HDL mais celles-ci demeurent minoritaires par rapport au système argile cationique. Par contre, la famille des phases HDL est sans cesse enrichie par de nouvelles variétés synthétiques, soit par modification de la composition du feuillet, ou bien de la nature des espèces inter lamellaires.

Tableau 2.1: Principales argiles anioniques naturelles

Nom	Composition chimique
Hydrotalcite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Manasseite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sjögrenite	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Pyoaurite	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Parbertonite	$[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Stichtite	$[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Takovite	$[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Reevesite	$[\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Desautelsite	$[\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Coalingite	$[\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Iowaite	$[\text{Mg}_{4.63}\text{Fe}_{1.32}(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_{1.22} \cdot 1.95\text{H}_2\text{O}$
Woodwardite	$[\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.2.4. Le feuillet : nature de MII et MIII

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés.

- Métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} .
- Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ca^{3+} .

Tableau 2.2: Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL

		Cations divalents						
		Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca
Cations trivalents	Al	*	*	*	*	*	*	*
	Cr				*	*	*	
	Fe	*	*	*				*
	Co			*	*			
	Ni							
	La				*			
	Sc							*

2.2.4.1. Espace interfeuillet

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter lamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [24,25]. L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- Ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.

- Qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.
- Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet [19]
- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...
- Halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
- Cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- Ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- Anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

2.3. Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. seules trois voies de synthèse sont les plus utilisées [25].

A. Co précipitation :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [26].

B. Echange anionique :

L'échange anionique est un mécanisme topo tactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de Co-précipitation ne sont pas

applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL [26].

C. Reconstruction :

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL. Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450°C), l'eau inter foliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace inter foliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire.

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [27].

2.4. Propriétés des HDLs

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine leur utilisation pour diverses applications.

2.4.1. Capacité d'échange anionique :

Elle est définie comme étant le nombre de quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [28]. Elle varie entre 2-5 mole/g et elle est plus élevée que celle des argiles cationiques [27].

2.4.2. Surface spécifique :

La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle varie entre 20-120 m²/g [28].

La surface spécifique des HDL est un paramètre très important, elle est égale 50-80 m² /g pour les hydrotalcites non calcinés [7].

Alors que cette valeur augmente considérablement pour les phases d'hydrotalcites calcinées.

2.4.3. Calcination – Reconstruction :

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de l'effet mémoire des hydroxydes doubles lamellaires [29.30].

2.5. Applications des hydroxydes doubles lamellaires :

Les hydroxydes doubles lamellaires, ou bien leur produit de décomposition thermique trouvent leur place dans beaucoup d'applications industrielles.

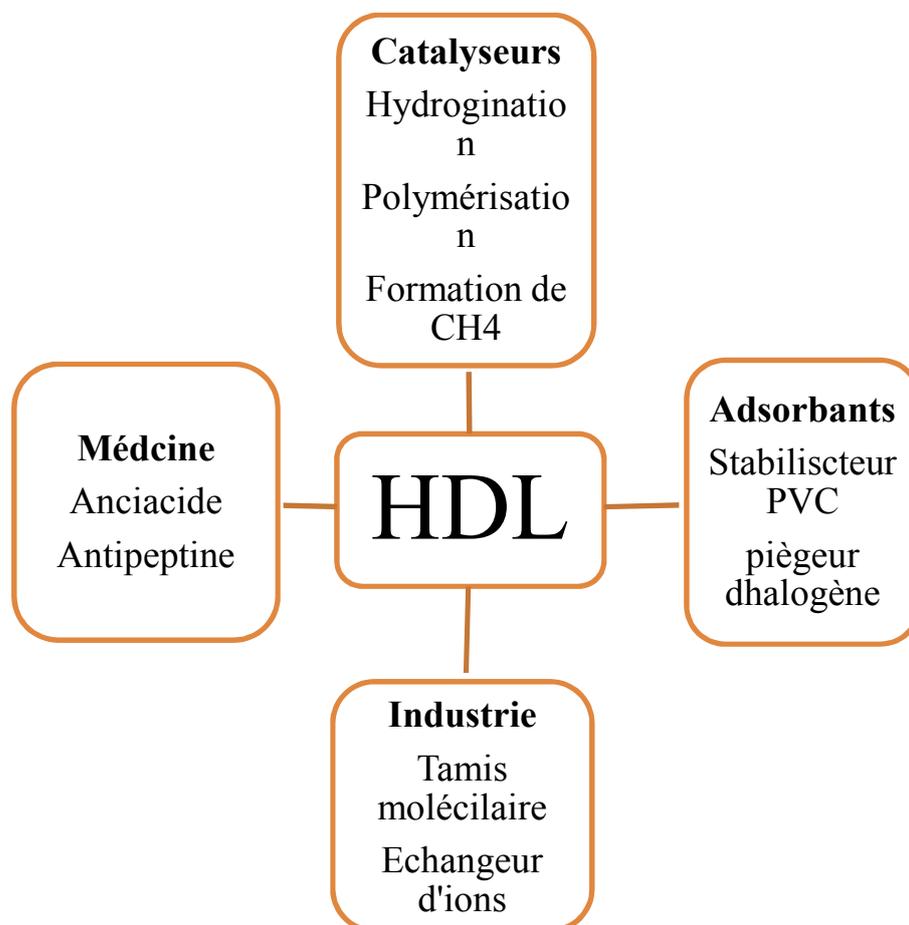


Figure 2.3: divers domaine d'application des HDLs

2.6. Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent

- Être utilisés dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs.
- Apparaître comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence.
- Être utilisés en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée.
- Être utilisés comme précurseurs de matériaux magnétiques.
- Être des matrices intéressantes pour la dépollution de l'environnement. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques, ils s'avèrent être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances humiques...
- Être présents dans le domaine médical, comme agents antiacides et antipepsiniques. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Ils se révèlent également efficace pour la prévention et le traitement des diverses maladies associées aux carences en fer, ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires.

MORINGA OLEIFERA

3. Généralités sur la plante MoringaOléifera

La plante MoringaOléifera est potentiellement l'une des plantes les plus utiles et polyvalentes de la planète. Il est vénéré depuis des millénaires comme un arbre miracle ou il était prisé dans les civilisations Romaine, Grecque et Egyptienne pour ses propriétés curatives et cosmétiques. Ce chapitre s'intéresse à traiter des généralités sur la plante MoringaOléifera.

3.1. Définition

Origine Le Moringaoleifera est originaire d'Inde mais on le trouve aujourd'hui dans de nombreux pays du monde et cultivé dans les régions tropicales d'Afrique en raison de ses nombreux avantages pour l'utilisation domestique et la recherche scientifique [31]. Cet arbre se trouve également dans la région sèche du Sahara, mais pousse surtout bien dans les climats tropicaux semi-humides. Il est arrivé en Afrique de l'Est au 20ème siècle [32].

Dans cette étude, la plante utilisée provient de la forêt du Mali. Le MoringaOleifera est l'un des adsorbants lignocellulosiques, aussi appelé « arbre de vie-miracle d'Afrique ». Il peut également se régénérer par lui-même, après une coupe très sévère, peut croître aussi bien sur un sol riche que sur un sol pauvre et n'est que peu affecté par des conditions climatiques difficiles telles que la sécheresse. Il croît rapidement lorsqu'il est semé ou coupé.

Cette plante est connue dans 82 pays par 210 noms différents [32], en Inde par exemple c'est l'arbre miracle et en anglais on le connaît sous le nom de Horseradishtree (découlant du goût d'un condiment préparé à partir de ces racines), ou encore appelé drumsticktree (découlant de la forme de ces gousses) ou bien neverdie (qui ne meurent jamais). Au Soudan, il est connu sous le nom de Shagara al Rauwaq qui signifie l'arbre purificateur.

Ce tableau représente la classification systématique de la plante MoringaOléifera :

Tableau 3.1 La classification systématique de la plante MoringaOléifera[32].

Règne	Plante
Sous- règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Dilleniidae
Ordre	Capparales
Famille	Moringaceae
Genre	Moringa
Espèce	Moringaoléifera

3.2. Morphologie et caractère physiologique des graines de MoringaOléifera :

Les gousses sèchesde Moringa s’ouvrent en trois parties en libérant 12 à 35 graines de forme ronde avec une coque marron semi-perméable (figure 3.2). La coque présente trois ailes blanches qui s’étendent de la base au sommet à 120 degrés d’intervalle.

La graine pèse en moyenne 0,3 g et la coque représente 25% du poids de la graine [3].



Figure 3.2 :Graines de MoringaOleifera

3.3. Application du Moringa dans la purification de l'eau

Les graines de MoringaOléifera peuvent être utilisées comme un adoucisseur d'eau dure, un désinfectant et pour éliminer les métaux lourds dans le traitement de l'eau potable [34].

Il est également signalé comme un agent coagulant / flocculant pour la clarification de l'eau potable en raison de leur forte teneur en protéine cationique hydrosoluble

Après les processus de coagulation, le résidu des graines peut être utilisé comme fertilisant ou fourrage animal. De la même manière, les gousses et les coques séchées peuvent être pyrolysées en carbone activé.

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

4. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Il comprend les méthodes de préparation des deux matériaux et les différentes solutions, les modes opératoires ainsi que les techniques de caractérisation utilisée pour la réalisation de ce travail.

4.1. Réactifs utilisés

Les produits et les réactifs chimiques utilisés dans le présent travail sont rassemblés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : La liste des réacteurs chimiques utilisés.

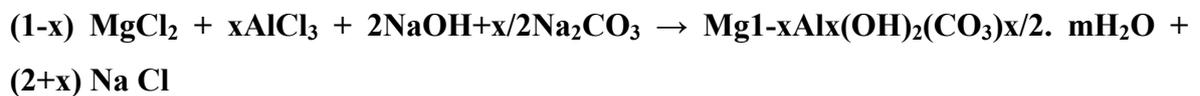
Nom du produit	Formule chimique	Pureté (%)	Densité (g/cm ³)	Fournisseur
Acide chlorhydrique	HCl	37	1.18	Fluka
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98	2.13	Panreac
Chlorure d'aluminium	Al Cl ₃	99	2.48	Panreac
Nitrate d'argent	Ag No ₃	99	4.35	Fluka
Chlorure de magnésium	Mg Cl ₂	32	2.32	Fluka

4.2. Méthode de synthèse de Mg-Al-CO₃

La synthèse de l'hydrotalcite a été réalisée par la méthode de Co-précipitation, à pH constant de 10, d'une solution de sels de Mg⁺² et d'Al⁺³ et d'une solution basique de NaOH et de Na₂CO₃.

A 200 mL d'une solution de $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ de concentration 0,666 M et de $Al(Cl)_3 \cdot 9H_2O$ de concentration 0,333 M est ajoutée à 200 mL d'une solution de NaOH (2 M) et de $Na_2 CO_3(1M)$.

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Le pH du mélange est maintenu à 10 pendant toute la procédure. Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) a été chauffé à 65°C dans un bain d'huile durant 18 heures. Ensuite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée. Le surnageant est testé au nitrate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité blanc de chlorure d'argent, séché à 65 ° C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. La réaction de formation de Mg-Al- CO_3 est la suivante:



Le schéma de la figure 4.1 suivant résume les différentes étapes de la préparation des HDLs.

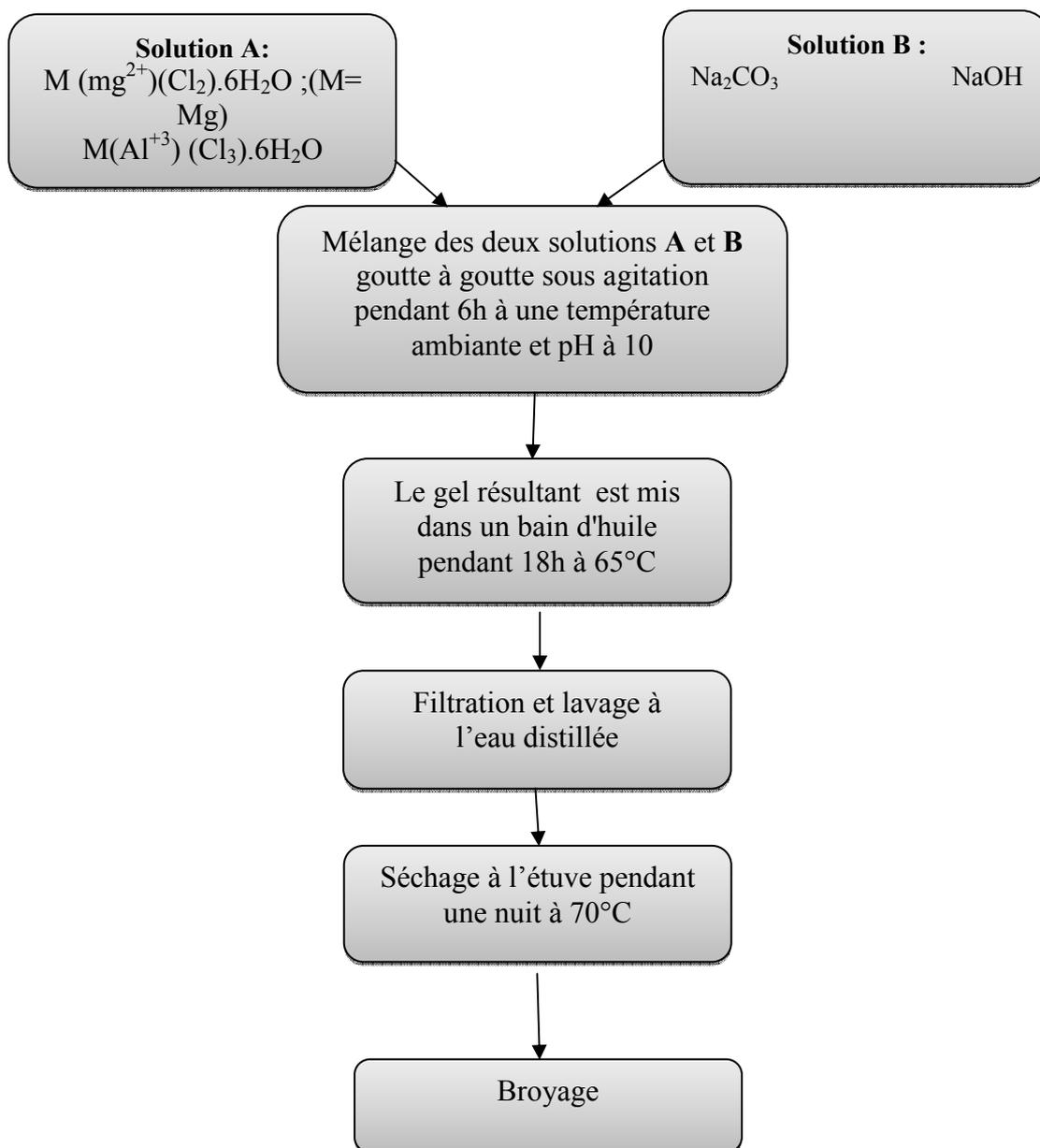


Figure 4.1 : étapes de préparation du solide Mg-Al-HDL par la méthode de co-précipitation.

4.2. Préparation d'adsorbant ; la poudre des graines de *Moringa Oleifera*

La préparation d'adsorbant la poudre des graines de *Moringa Oleifera* PGMO a été obtenue après décorticage des graines à la main puis leur séchage à l'air libre pendant 5 jours.

Les amandes obtenues (figure 4.2) ont été ensuite broyées dans un mélangeur type Moulinex pour obtenir une poudre assez fine car l'utilisation des adsorbants en poudre donne de bons résultats.

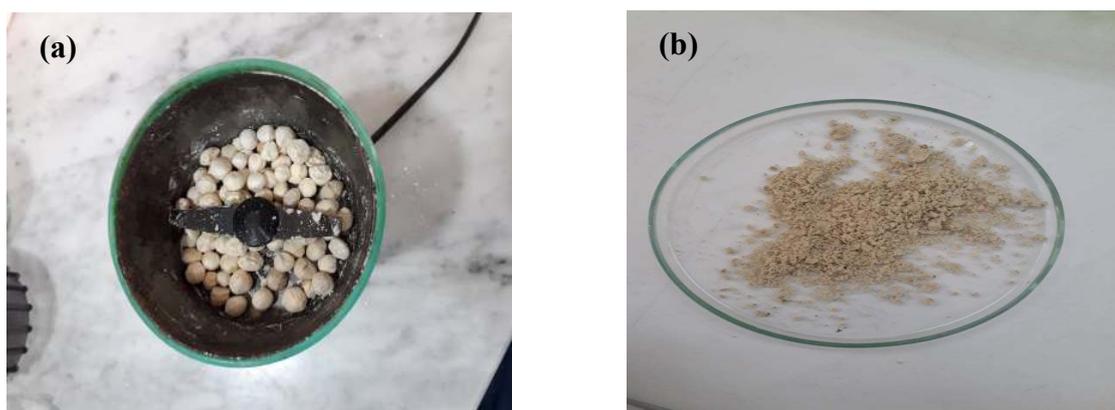


Figure 4. 2 : (a)Graines de *Moringa Oleifera*
(b)Poudre de graines de *Moringa Oleifera*

4.3. Caractérisations des HDLs et de la PGMO

Les solides Mg-Al-HDL et PGMO préparés ont été caractérisés par la technique de spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction par les rayons X (DRX) et par la détermination du pH du point zéro charge pH_{pzc} .

4.3.1. Caractérisation par FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Elle permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des adsorbants.

Les échantillons en poudres peuvent être placés entre deux plaques d'un sel, comme le bromure de potassium KBr. Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et donc n'introduisent pas de bandes supplémentaires dans le spectre.

L'identification des bandes d'absorption observées permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé.

4.3.2. Caractérisation par DRX

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser la nature des structures cristallines.

4.3.3. Potentiel de charge nulle (PH_{pzc})

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son caractère acide ou basique. Il est défini comme étant le pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives.

Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Une méthode simple et rapide est utilisée pour déterminer le pH_{pzc} [31]. Le point de charge nulle de l'échantillon étudié a été déterminé selon la procédure suivante.

Mode opératoire

- Prélever 100mL d'eau distillée dans un bécher puis ajouter une masse de 0,5g de solide (adsorbant). La solution obtenue est notée **S1**,
- Remplir la burette par la solution d'acide chlorhydrique HCl 0,01M,
- Déterminer le pH initial de la solution **S1**.
- Doser la solution **S1** goutte à goutte par la solution d'acide chlorhydrique HCl jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH. Noter la variation du pH.

N.B : Répéter les mêmes étapes pour la solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M.

Le calcul de la charge de surface par a été réalisé en utilisant les formules des équations suivantes :

- ✓ Cas de HCl : $Q_{\text{acide}} = \frac{(C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])}{m}$ Equation 4.1
- ✓ Cas de NaOH : $Q_{\text{base}} = \frac{(C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])}{m}$ Equation 4.2

Avec :

Q : Charge de surface en mol.g^{-1}

C_a : Concentration d'acide en mol.l^{-1}

C_b : Concentration de base en mol.l^{-1}

m : prise d'essai en g

4.4. Adsorption du bleu de Méthylène sur les deux matériaux ; HDL et PGMO

4.4.1. Généralités sur le bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique fréquemment choisi comme un modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne dans les études de traitement des eaux par adsorption à cause de sa stabilité vis-à-vis de la température, la lumière, le pH et aussi parce que c'est un colorant textile très réfractaire et difficilement biodégradable avec une solubilité élevée dans l'eau, ainsi que l'analyse quantitative simple et rapide de cette molécule par spectrophotométrie dans le domaine visible[36]. la raison pour laquelle, nous avons choisi le bleu de méthylène comme polluant dans notre étude [9].

La figure 4.3 représente la structure chimique du colorant bleu de méthylène

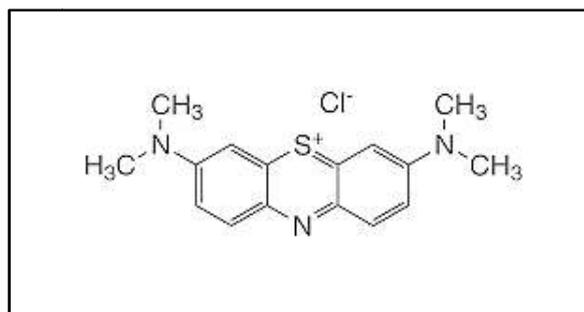


Figure 4.3 : Structure chimique du bleu de méthylène

Ce tableau représente les caractéristiques physico-chimiques du BM .

Tableau 4.3 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3.7-bis (diméthylamino) phénazonium
Famille	Colorant basique
Formule brut	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g.L ⁻¹)	319,85
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pka	3,8

4.4.2. Préparation des solutions de BM et établissement de la courbe d'étalonnage

Une solution concentrée du BM de 1 g. L⁻¹ a été préparée dans l'eau distillée.

Des solutions filles de BM ont été préparées par dilution, à partir de la solution mère de 1g. L⁻¹. La gamme de concentrations choisie est : 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg. L⁻¹..

4.5. Etude paramétrique de l'adsorption du bleu de méthylène sur HDL et PGMO

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la rétention du bleu de méthylène en mettant l'accent sur l'étude paramétrique suivante :

- 1) Effet de temps de contact adsorbant-adsorbat.
- 2) Effet de la quantité de l'adsorbant.
- 3) Effet de pH de la solution aqueuse,
- 4) Effet de la concentration initiale de l'adsorbat.

L'influence de chacun de ces paramètres en termes de pourcentage de rétention, de capacité d'adsorption a été effectuée.

4.5.1. Effet du temps de contact

Il s'agit de trouver le temps optimal d'adsorbant qui assure le maximum de rétention à une concentration donnée de polluant.

Mode opératoire

Des flacons en verre fermés à bouchant contenant, tous, les mêmes quantités (0,1g) du solide Mg-Al-HDL ou PGMO aux quelles sont ajoutés séparément 100 mL de la solution du BM à 10 mg. L⁻¹.

Les flacons sont ensuite placés sur une table oscillante sous agitation à la température ambiante.

Le temps de contact adsorbant-adsorbat pour chaque flacon a été fixé respectivement à : 0, 5, 10, 20, 30, 60, 180, 300 et 1440 minutes.

Une fois la durée d'agitation achevée, la solution aqueuse de BM est séparée par centrifugation à 6000 tr/min pendant 8 min. La solution ainsi récupérée est ensuite analysée dans le visible à 594 nm (Annexe A).

4.5.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Il s'agit de trouver la masse optimale de l'adsorbant qui assure le maximum d'élimination à une concentration donnée de polluant dans un temps de contact supposé infini.

Mode opératoire

Des masses croissantes en adsorbant allant de 0,1 jusqu'à 0,5 g ont été mises en contact avec 100 mL de la solution de BM à 10 mg. L⁻¹.

- Le mélange ainsi obtenu a été ensuite mis en agitation magnétique pendant 30 min ;
- En fin d'agitation la solution résiduelle de polluant est séparée par centrifugation à 6000 tr/min pendant 8 min
- La solution a été récupérée afin de mesurer son absorbance puis analysé à 594 nm.

Enfin, exprimer les résultats obtenus sous forme de courbe, rendement d'élimination en fonction de la masse, afin de choisir la meilleure masse.

4.5.3. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et son état d'ionisation, l'adsorbât sa solubilité, structure chimique ainsi que le mécanisme d'adsorption

Mode opératoire

- Pour déterminer l'influence de pH sur le phénomène d'adsorption le mode opératoire suivant a été effectué.
- Le pH de la solution de bleu méthylène a été ajusté à des valeurs allant de 2 à 11 par l'addition de HCl ou de NaOH de façon que le changement de concentration par l'ajout est négligeable.
- Une masse de 0.1 g pour HDL et pour la MORINGA a été introduite dans 1ml de bleu méthylène à 100 mg/l.
- Le mélange obtenu a été ensuite agité pendant 30min ; la solution a été récupéré puis analysé à 594 nm.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, le rendement d'élimination en fonction du pH, afin de connaître le meilleur milieu d'adsorption.

4.6. Calcul des quantités adsorbées

La quantité de produit adsorbée, exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{C - C_e}{\frac{V}{m}}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e: Quantité de micropolluant à l'équilibre par unité de masse de solide(mg.g⁻¹)

C₀ : Concentration initiale (mg.l⁻¹)

C_e: Concentration résiduelle à l'équilibre (mg.l⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (l)

m : Masse de l'adsorbant (g)

Les résultats obtenus sont interprétés dans le chapitre résultats et discussion.

Les résultats obtenus sont interprétés dans le chapitre résultats et discussion.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de montrer et interpréter les résultats expérimentaux liés à la caractérisation des HDL synthétisés et PGMO. Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du bleu méthylène sur les deux solides y sont présentés.

5.1. Caractérisation physico-chimique du Mg-Al-HDL

5.1.1. Résultats de la caractérisation par IRTF des HDL

Les spectres infrarouges des échantillons Mg-Al-HDL présentés sur la figure 5.1. Montrent les différentes bandes caractéristiques enregistrées entre $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$

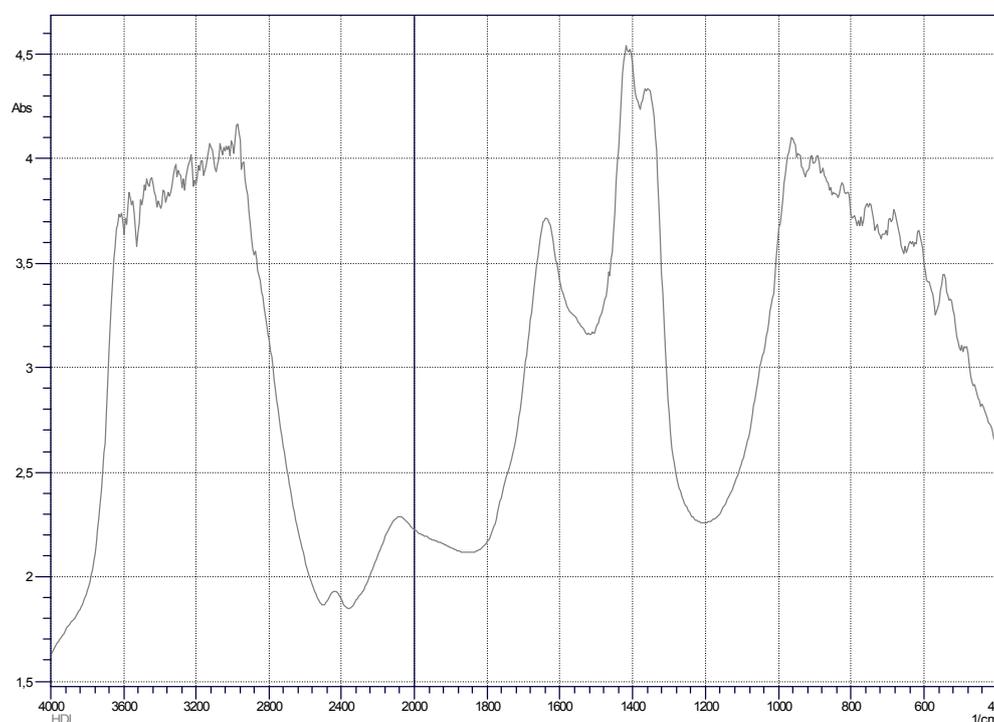


Figure 5.1 : Spectre FTIR de l'adsorbant (HDL).

Nos résultats obtenus du spectre IR de Mg-Al-HDL de la figure 5.1 sont similaires à ceux des spectres obtenus par des travaux qui ont été faits sur ce type de HDL [1]

Les principales bandes de vibrations sont comme suit :

Domaine compris entre $2000 \text{ et } 3600 \text{ cm}^{-1}$:

Les bandes situées aux environ de 3440.77 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite incluant les molécules d'eau intercalées et adsorbées physiquement [1].

Un épaulement attribué à 2358.78 cm^{-1} correspondant aux interactions des molécules d'eaux avec les anions carbonates par des liaisons hydrogène.

Domaine compris entre 1250 et 1750 cm^{-1} :

Au milieu du spectre, la bande intense située à 1591.16 et 1627.81 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau intercalées ($\delta\text{H}_2\text{O}$). L'anion carbonaté est représenté par la bande d'adsorption intense environ de 1361.65 cm^{-1} [1]

Domaine inférieur à 800 cm^{-1} :

Les bandes d'adsorption inférieure à 800 cm^{-1} caractérisent les vibrations métal-oxygène M-O-M et M-O [1].

5.1.2. Résultats la caractérisation par IRTF des PGMO

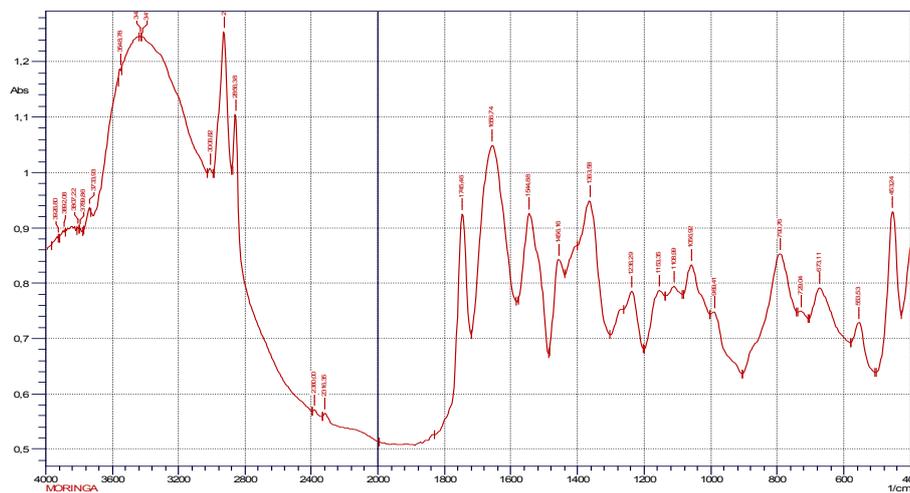


Figure 5.2 : Spectre FTIR de l'adsorbant (les graines de MORINGA).

Ce spectre montre l'apparition de plusieurs pics traduisant l'existence de nombreux groupements fonctionnels au sein du biosorbant, indiquant ainsi sa nature complexe.

Deux bandes larges, sont repérées, comprises entre 3400–3200 cm^{-1} pouvant être attribuées aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H asymétriques présentes dans les protéines, les acides gras, la cellulose, la pectine, les glucides et les unités de lignine présentes dans les graines de Moringa et/ou de l'eau adsorbée [42-46].

En raison de la teneur élevée des protéines dans ces graines, ces deux bandes peuvent contribuer également à l'étirement N-H de la liaison amide [46].

En outre, deux bandes de forte intensité à 2900 cm^{-1} et 2854,45 cm^{-1} ont été détectées liées probablement aux vibrations d'élongation C-H asymétrique des molécules aliphatiques [42, 46].

Dans la région comprise entre 1760 et 1400 cm^{-1} , plusieurs bandes sont observées et peuvent être attribuées à l'étirement de la liaison carbonyle C=O (bande de forte intensité à 1745,6 cm^{-1}).

En raison de la nature hétérogène des graines de Moringa Oleifera, le groupe carbonyle peut être lié à différentes parties dont la partie lipidique des acides gras à 1745,6 cm^{-1} (une forte bande) ou la partie protéique des amides à 1656,74 cm^{-1} .

Un étirement de la liaison entre le groupe C≡N et/ou une déformation de la liaison N-H présente dans les protéines des graines est observé à 1544,88 cm^{-1} qui peut confirmer la structure protéique dans les graines de Moringa [44, 45-46]. Les mêmes résultats ont été obtenus que ceux de certains auteurs [44].

De plus, des vibrations d'élongation d'ester accompagnées de plusieurs bandes autour de 1161,07 ; 1116,71 ; 1101,28 et 1058,86 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de C-O-C. Deux bandes observées à 1460,01 et 1421,44 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux (CH₂) cisaillement et (C-C) aromatique (conjugué à C=C) [42].

Les bandes observées à 1375,15 ; 1346,15 et 1236,29 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'absorption par C-H et C-O d'élongation dans les groupes acétyle des groupements méthoxy de la lignine et les hémicelluloses, [42, 47-48]. Une bande de faible intensité est située à 877,55 cm^{-1} , peut être attribuée aux liens β glucidiques entre les unités de sucre dans les hémicelluloses et la cellulose [44, 48].

5.1.3. Résultats la caractérisation par DRXdesPGMO et HDL

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser la nature des structures cristallines. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Où :

- d: distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,
- λ : longueur d'onde de rayon X,
- θ : l'angle de diffraction.

La figure 5.3 (a) et 5.3 (b) montre le spectre DRX respectivement des HDL et de la PGMO.

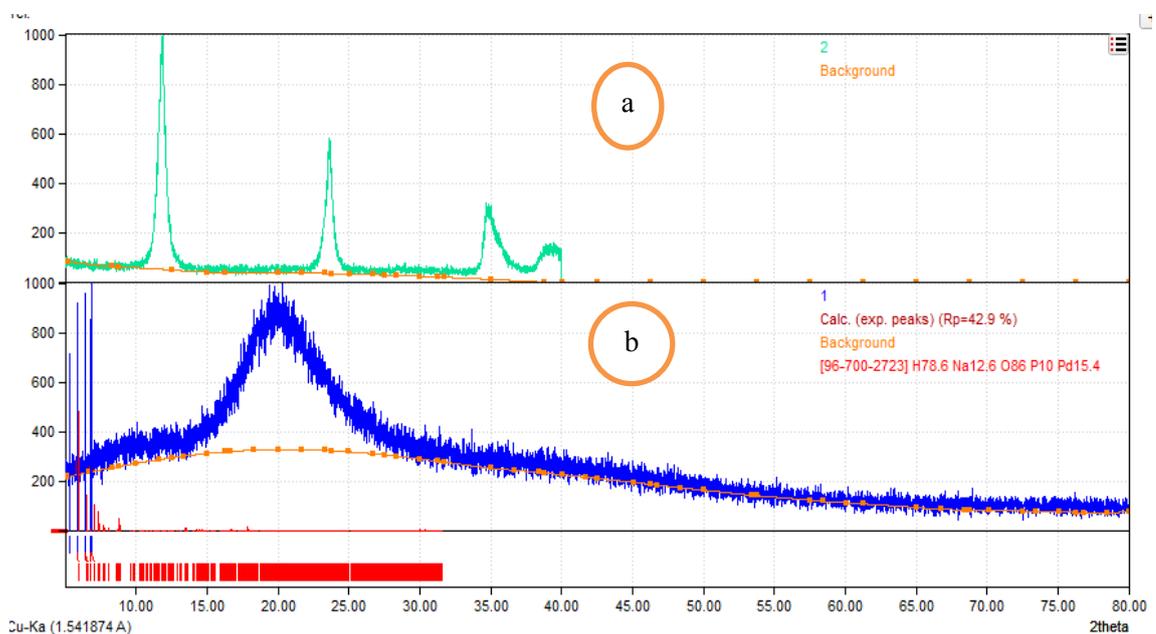


Figure 5.1 : les résultats de la caractérisation par DRX de HDL (a) et GPMOGPMO (b)

Le spectre DRX du solide Mg Al HDL est représenté par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ . Des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

- Le premier pic situé à $2\theta \approx 12^\circ < 15^\circ$ a été indexé comme étant $d_{003} = 7,36 \text{ \AA}$. Cette réflexion de base peut être déterminée à l'aide de loi de Bragg.

Cette raie nous renseigne sur la distance interlamellaire (espace interfeuille) et elle permet de calculer le paramètre « c » de la maille.

-Le deuxième pic situé à $2\theta \approx 61^\circ$ a été indexé comme étant $d_{110} \approx 1,52 \text{ \AA}$. Cette réflexion nous renseigne sur la distance intermétallique au sein des feuillets hydroxydes et permet de calculer de manière approximative le paramètre de la maille « a ».

Ainsi les paramètres de la maille hexagonale « c » et « a » sont alors : $a = 2d_{110} = 3,04 \text{ \AA}$ et $c = 3d_{003} = 22,01 \text{ \AA}$.

En se basant sur ces résultats, le solide Mg-Al-HDL est bien de forme cristalline et il est de nature hydrotalcite.

Le spectre DRX de la poudre des graines de Moringa est représenté par un large pic de signal non résolu identifié à environ 2θ égal à 20° qui indique une complexité et une hétérogénéité de la poudre de graines de Moringa.

La présence de ce pic serait probablement associée à la diffraction du constituant protéique entouré d'autres composants qui ont un motif plus amorphe.

En effet, cette poudre est constituée de plusieurs substances, notamment des protéines (24,50 % à 28,88 %) et le signal pourrait témoigner du caractère amorphe de PGMO en elle-même.

La nature amorphe obtenue laisse suggérer que les polluants minéraux aqueux pourraient pénétrer plus facilement la surface et faciliter ainsi le phénomène d'adsorption.

5.1.4. Résultat de pH_{pzc}

Nous avons tracé la courbe $Q = f(pH)$ puis la détermination de point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité $Q(\text{mg/g})$ est nulle ($Q = 0$).

Les figures.5.3 et 5.4 représentent respectivement l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant(PGMO) et HDL.

En analysant les deux figures, le pH_{pzc} a été trouvé de l'ordre de 6,36 et 6,88 respectivement pour PGMO et HDL.

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupements fonctionnels de surface de l'adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, donc la surface est chargée positivement.

Cependant, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupements fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et par conséquent la surface est chargée négativement.

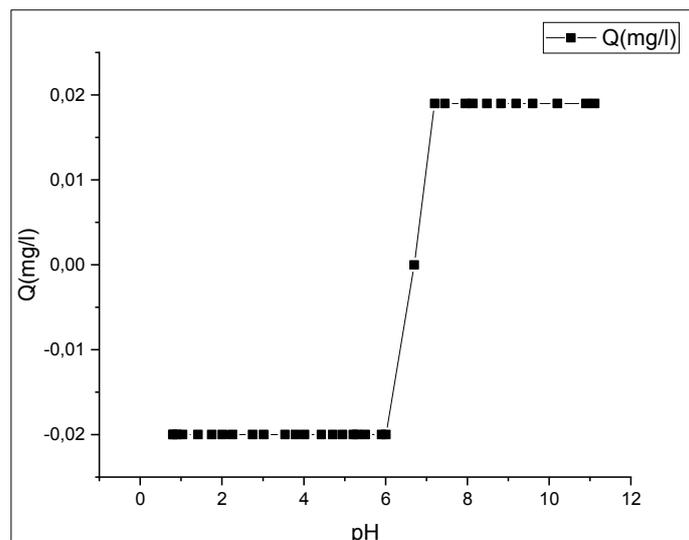


Figure 5.3: pH_{pzc} de PGMO

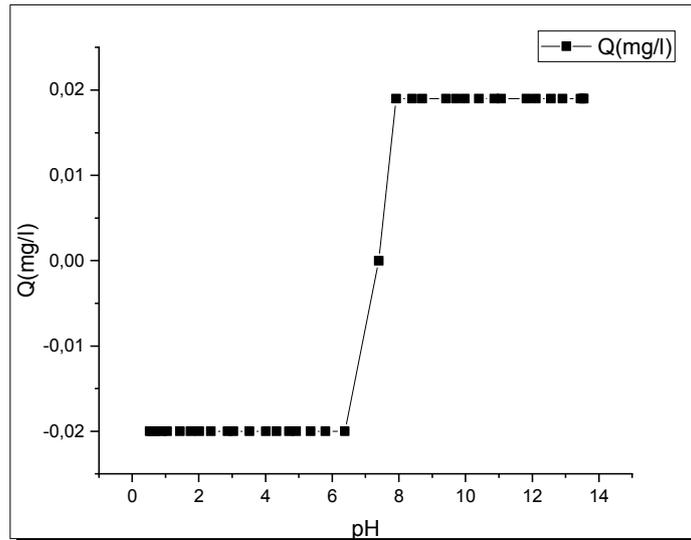


Figure.5.4: pH_{pzc} des HDL

5.2. Résultats de l'étude d'adsorption du colorant bleu méthylène sur Mg-Al-HDL et PGMO

5.2.1. Effet de temps de contact

Le temps joue un rôle essentiel dans les études sur l'adsorption, parce qu'il donne le temps nécessaire pour la réaction adsorbant-adsorbé pour atteindre le temps d'équilibre.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de polluant augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation.

La figure 5.5 représente l'évolution du rendement d'élimination du BM par Mg-Al-HDL et PGMO en fonction du temps. La courbe met en évidence deux parties distinctes : la première partie consiste en une adsorption rapide, cette phase correspond à un transfert de l'adsorbé de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène est constaté pendant 30 minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. La deuxième partie est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

L'équilibre est atteint au bout de 30min avec un rendement de 98,5%.

5.2.1.1.1. Expression de résultats

Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, le rendement d'élimination en fonction du temps afin de choisir le meilleur temps de contact

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

C_i : concentration initiale

C_f : concentration finale

Par contre pour le moringa il y'a une augmentation de rendement de 19.8 % jusqu'à 93.5% après on a remarqué que y a une légère diminution à partir de 1h Et de là nous concluons que la solution sursaturation. On peut donc dire qu'il y a un phénomène qui s'est produit appelé désorption

L'équilibre est atteint au bout de 30min avec un rendement de 93.5%.

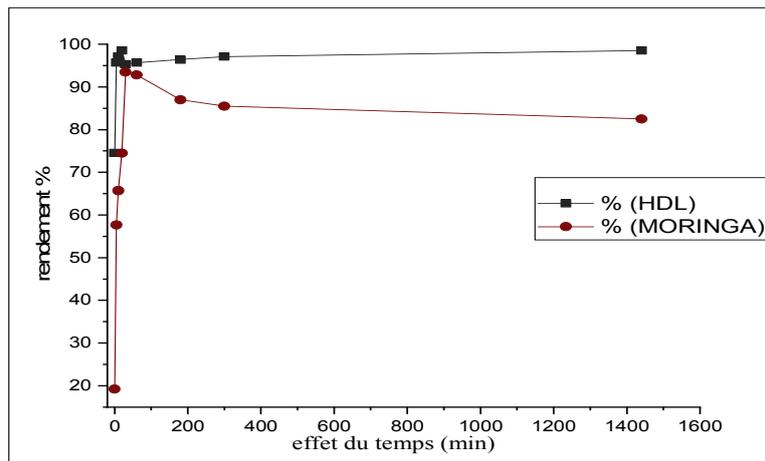


Figure.5.5: Rendement d'élimination de BM en fonction de temps.

($t=30\text{min}$, $C=10\text{mg/l}$).

5.2.2. Effet de la masse

La figure 5.6 représente l'évolution du rendement d'élimination du BM en fonction de la masse de Mg-Al-HDL. Le pH de la solution est celui de la solution synthétique préparée 6.8.

Les résultats obtenus montrent que lorsque la masse varie 0.1 g, le rendement d'élimination atteint son équilibre de 95.7%.

Lorsque la masse de HDL varie entre 0.1 et 0.5 g l'augmentation de la masse n'a aucun effet sur l'augmentation du rendement d'élimination, et un palier est observé.

Donc une masse de 0.1 est considérée comme suffisante pour atteindre le meilleur rendement d'adsorption.

En ce qui concerne la moringa on remarque même évolution avec les HDLs Avec une légère baisse lorsque la masse varie 0.1 g le rendement atteint son équilibre de 94.3%.

Pur une masse de 0.1g est considérée comme suffisante pour donner un meilleur rendement d'adsorption.

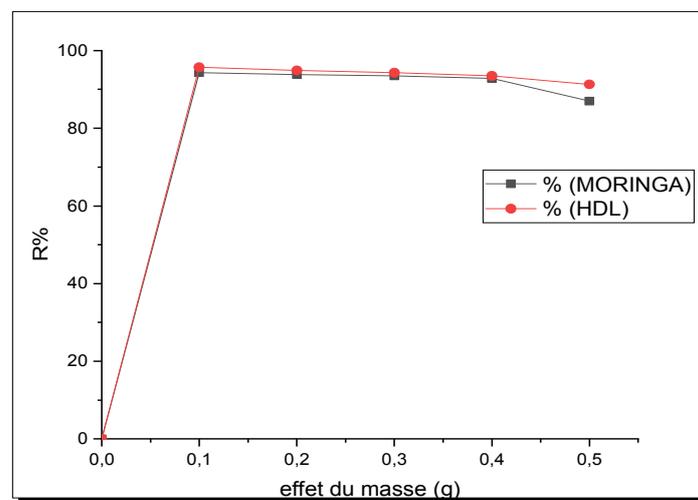


Figure : 5.6 Rendement d'élimination de BM en fonction de la masse de l'adsorbant (pH=6.8, t=30min, C=10mg /l).

5.2.3. Effet de pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus de l'adsorption. Les résultats représentés sur le tableau 4.1 montrent que le meilleur rendement d'élimination du BM par Mg-Al-HDL est de 76.7%. Donc un pH de 7 est considéré comme pH optimal.

Une augmentation de la rétention du BM est remarquée au pH neutre, nous pouvons expliquer cette augmentation par l'équilibre des ions H^+ et les ions OH^- libérés par la structure des HDLs, ce qui favorise l'adsorption du BM en milieu neutre.

Pour le moringa. En effet à pH inférieur à 6.8 l'adsorbant est chargé positivement ce qui implique des interactions entre les sites chargés positivement du matériau et le polluant

anionique ($pK_a=3,8$). Par contre aux pH supérieurs à 6.8 le matériau est chargé négativement ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du polluant la surface des graines de MORINGA. Cela a été remarqué aussi par les travaux de [37,38].

Les résultats présentés sur la figure ci-dessus montrent que le meilleur rendement d'élimination de BM par le moringa est de 81,8%. Par conséquent, un pH de 6 est considéré comme étant le pH optimal.

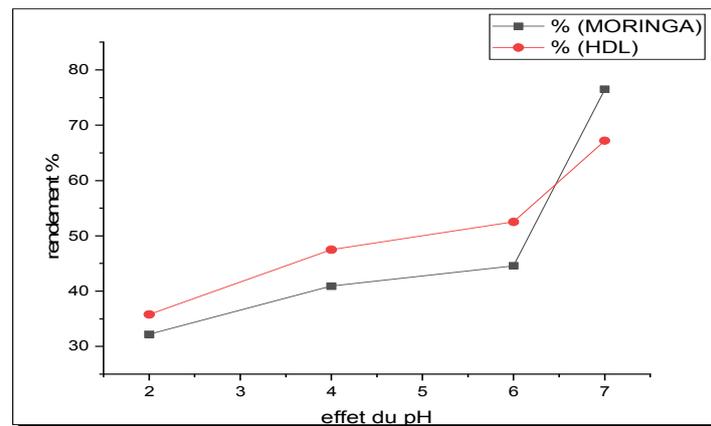


Figure 5.7 : Rendement d'élimination de BM en fonction de pH

5.2.4. Effet de concentration initiale

La figure 5.8 représente l'évolution de la quantité du BM adsorbée par le Mg-Al-HDL en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat.

Nous remarquons que la quantité du colorant fixé sur l'absorbant s'accroît jusqu'à atteindre un optimale à 20 mg. Elle décroît ensuite avec l'augmentation de la concentration initiale.

Et enfin, une concentration initiale de 20mg est considérée comme valeur optimale pour l'adsorption du colorant sur le solide Mg-Al-HDL.

Pour la moringa on a remarqué que la quantité du polluant fixé sur l'adsorbant s'accroît progressivement jusqu'à atteindre une concentration optimale de 20mg/l ensuite elle décroît avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce phénomène est peut-être expliqué par l'encombrement et non-saturation des sites d'adsorption [37]. La concentration initiale optimale est de l'ordre de 20mg/L.

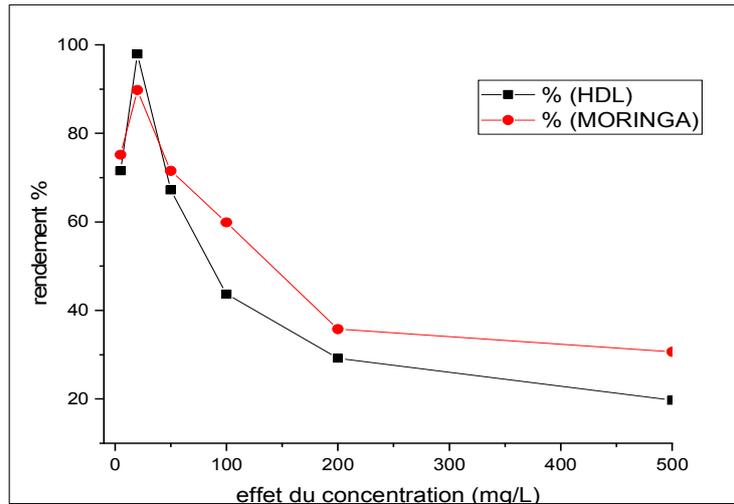


Figure 5.8 : Rendement d'élimination de BM en fonction de concentration de L'adsorbant($t=30\text{min}$, $C=10\text{mg/l}$).

5.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Il est très important de prédire la vitesse au quel le polluant a été éliminé. Pour quantifier les changements de l'adsorption avec le temps et également pour évaluer les paramètres de la cinétique, deux modèles ont été appliqués : Modèle de pseudo-premier-ordre et modèle de pseudo-second-ordre.

a/ Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \text{ (Equation 5.1)}$$

Avec :

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

Q_t : quantité adsorbé au temps t (mg/g).

k_1 : constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1}).

La courbe : $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . Les résultats sont présentés dans la figure. (5.9, 10).

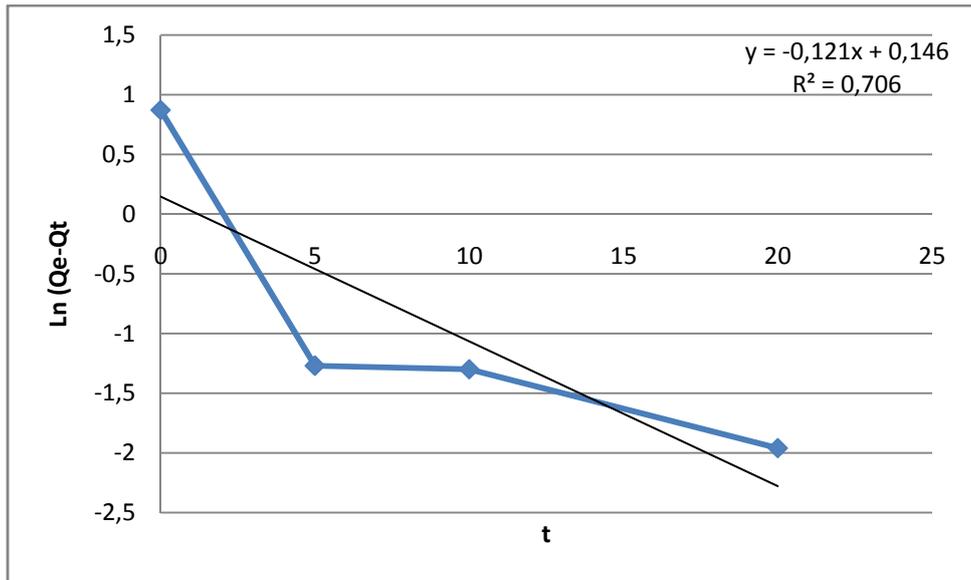


Figure.5. 9 : Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de BM sur les HDLs.

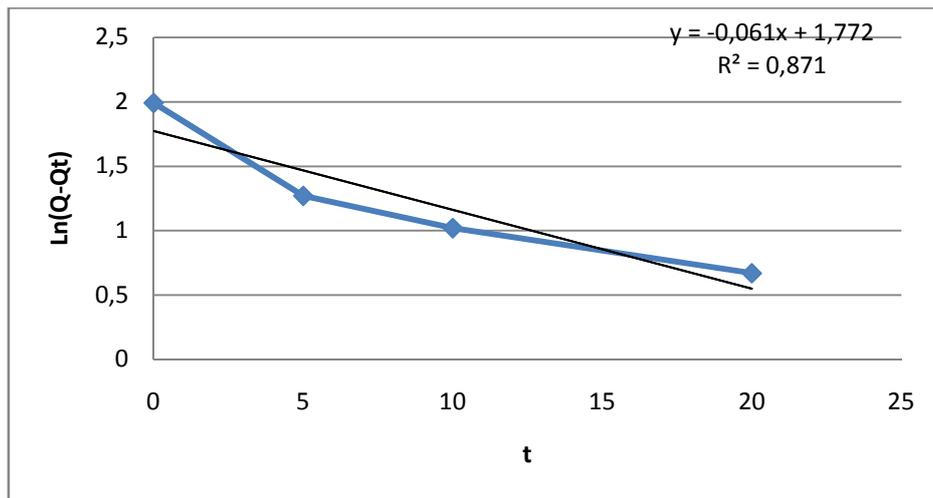


Figure.5. 10 : Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de BM sur le PGMO

b/ Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle est décrit selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \text{ (Equation 5.2)}$$

Avec :

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

Q_t : quantité adsorbé au temps t (mg/g).

k_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

On trace la courbe t/Q_t en fonction de t on obtient une droite qui détermine la constante K_2 .

Les résultats sont présentés dans la figure 5.11, 12.

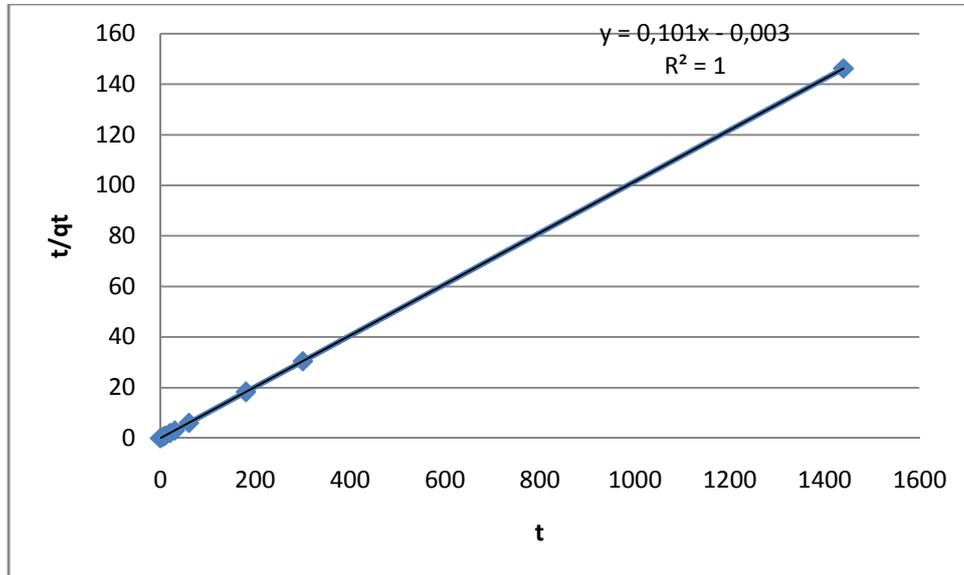


Figure.5.11 : Modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de BM sur les HDLs.

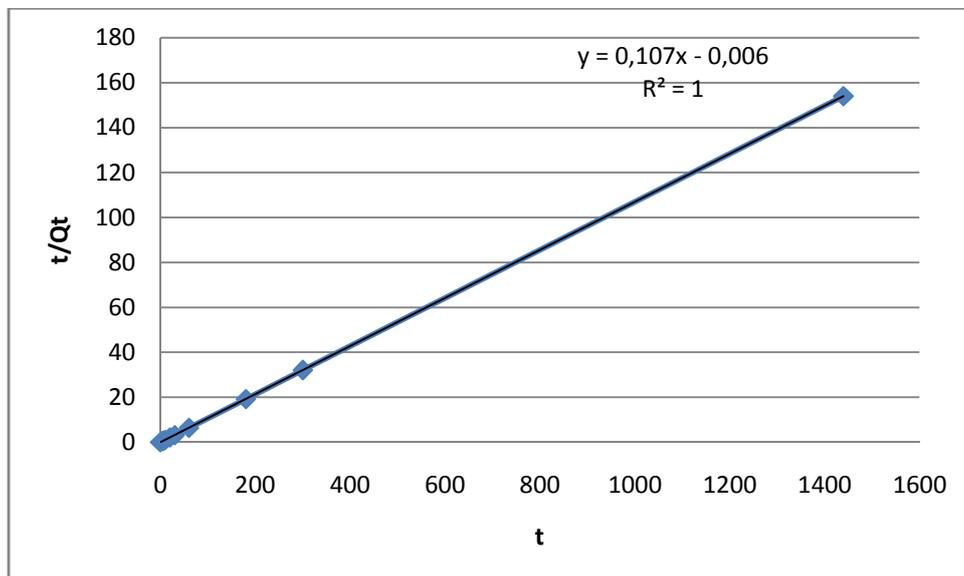


Figure.5.12 : Modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de BM sur le MORINGA.

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau ci-dessous, il a été remarqué que le modèle du pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption

du polluant puisque le coefficient de corrélation est proche de l'unité ($R^2=1$). De même, il a été constaté que la valeur de la capacité d'adsorption calculée est très proche de celle déterminée expérimentalement.

Le modèle du pseudo second ordre est le mieux adapté pour décrire le comportement de bleu méthylène sur les graines de moringa et les HDLs. La plupart des systèmes d'adsorption sur les matériaux solides suivent une cinétique de pseudo-second ordre [2,3].

Tableau.5.1: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur les Graines deMORINGA et HDL.

	Modèle pseudo-1 ^{er} ordre			Modèle pseudo-2 ^{ème} ordre		
	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$			$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2}$		
	Q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
MORINGA	0.94	-0.14	0.87	280.3	-2.09*10 ⁻³	1
HDL	0.88	-0.011	0.71	295.5	-2.93*10 ⁻³	1

5.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans notre étude, nous nous sommes intéressées aux deux modèles les plus répandus à savoir : Langmuir et de Freundlich.

5.4.1. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante :

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{Equation 5.3})$$

Avec

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

C_e : Concentration d'équilibre (mg/l).

K, n : Constantes.

En traçant $\log(Q_e) = f(\log C_e)$, les résultats obtenus sont représentés par la figure 5.13, et 5.14. La pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine est $\log K_F$.

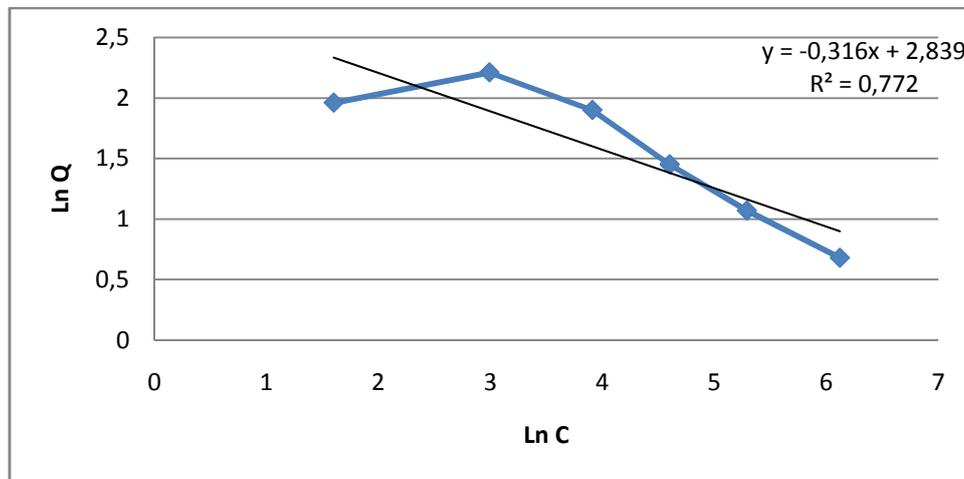


Figure.5.13 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de L'isotherme de BM sur les HDLs.

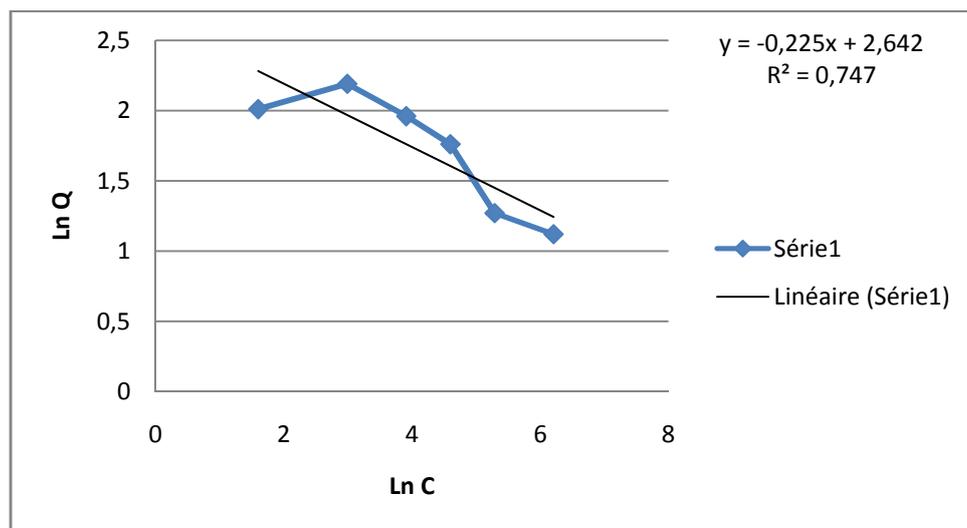


Figure.5.14 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de BM sur le PGMO.

5.4.2. Modèle de Langmuir

Langmuir propose le modèle représenté par son équation linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot b} \quad (\text{Equation 5.4})$$

Avec :

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

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

En traçant $(C_e/Q_e) = f(C_e)$, les résultats obtenus sont représentés par la figure (5.15, 16).

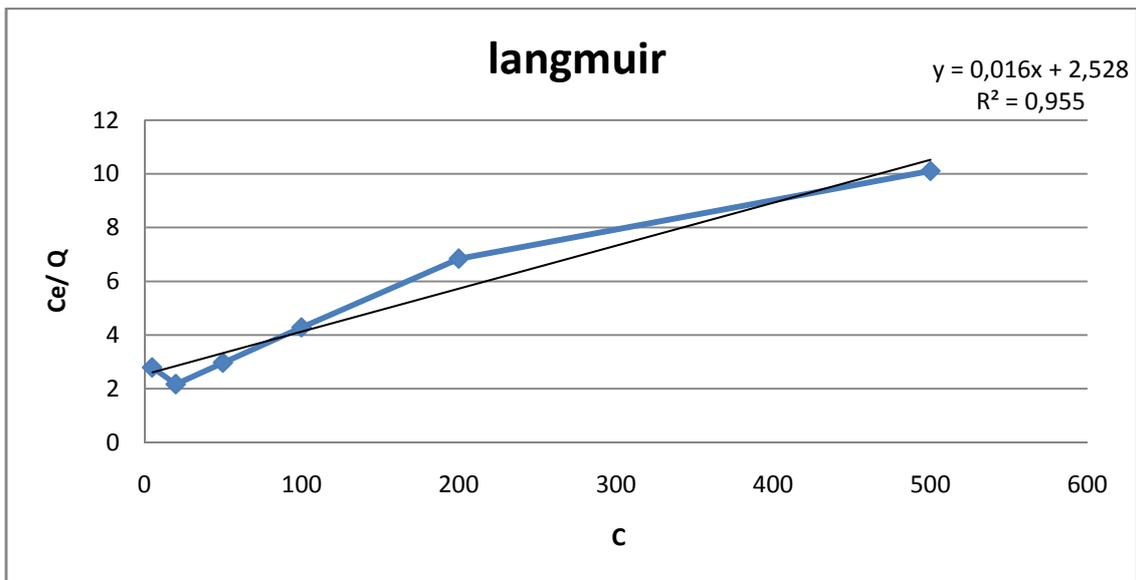


Figure.5. 15 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme BM sur les HDLs.

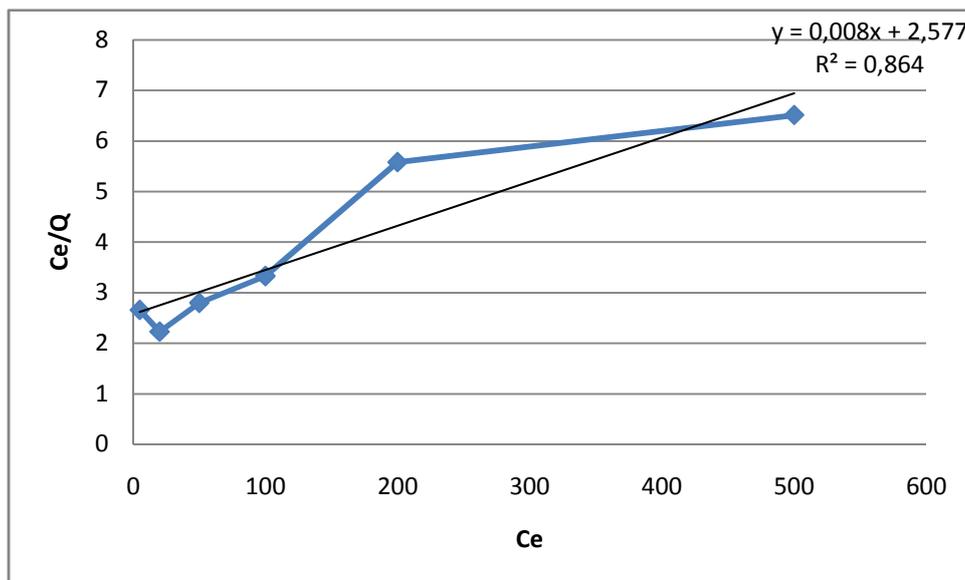


Figure.5. 16 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme BM sur le MORINGA.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les figures ci-dessus montrent que le coefficient de corrélation R^2 du modèle de Langmuir est supérieur à celle de Freundlich, donc nous constatons que l'adsorption de BM sur MORINGA et HDL suit le modèle de Langmuir.

Le tableau 5.2 :récapitule les paramètres des deux modèles étudiés pour les deux adsorbantsMORINGA et HDL.

	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m(\text{mg/g})$	B	R^2	$K_F(\text{L/mg})$	n	R^2
MORINGA	2298.8	$1.68 \cdot 10^{-4}$	0.86	0.79	0.88	0.75
HDL	1250	$3.16 \cdot 10^{-4}$	0.96	0.72	0.94	0.77

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce mémoire est la synthèse de Mg-Al-HDL et la poudre de graines de Moringa qui sont des matériaux adsorbants utilisés pour l'élimination de bleu de méthylène.

Notre travail est basé sur l'utilisation des graines de Moringa Oleifera et les HDLs pour l'élimination de bleu méthylène, plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de plusieurs paramètres opératoires à savoir : le temps de contact, la concentration initiale du polluant en solution, la masse d'adsorbant, et le pH. Les résultats obtenus lors de notre présente étude, nous a permis de constater les points suivants :

Les HDLs ont été préparés par la méthode de Co-précipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé, avec un rapport molaire de 2.

- La cinétique d'adsorption de l'acide salicylique atteint son équilibre durant 30 minutes ;
- Les cinétiques d'adsorption de BM sur Mg-Al-HDL et PGMO révèlent le temps d'équilibre relativement courte de 30 min pour BM dans le cas de HDL et PGMO Avec des rendements d'élimination : 98.5% et 93.5% respectivement ;
- Le rendement d'élimination de BM diminue avec l'augmentation de la masse, les rendements maximaux sont obtenus lorsque $m=0.1g$ et (95.7%) pour les HDLs et $m=0.1g$ et (94.3%) pour le MORINGA.
- L'adsorption de bleu de méthylène est très rapide à faible concentration jusqu'à une valeur de $C=20mg/l$, au-delà de cette valeur une diminution du rendement d'élimination a été enregistrée,
- Le rendement d'élimination pour les HDLs est influencé par la variation du pH, il a été trouvé de l'ordre de 76.7% pour un pH égal à 7, par contre le rendement d'élimination pour le MORINGA est 81.8% pour un pH égal à 6 ;
- Les résultats d'adsorption montrent que le modèle de pseudo seconde ordre décrit mieux l'ordre de cinétique d'adsorption du BM sur Mg-Al-HDL.

➤ Les matériaux obtenus sont caractérisés par spectroscopie infrarouge FTIR, les résultats obtenus sur la caractérisation permettent de mettre en évidence les bandes caractéristiques de Mg-Al-HDL et MORINGA et sont caractérisés aussi par la diffraction des rayons X et pH_{pzc} ,

➤ Les matériaux obtenus sont caractérisés par spectroscopie infrarouge FTIR, les résultats obtenus sur la caractérisation permettent de mettre en évidence les bandes caractéristiques de Mg-Al-HDL et MORINGA et sont caractérisés aussi par la diffraction des rayons X et pH_{pzc} ,

➤ Les résultats d'adsorption montrent que le modèle de pseudo seconde ordre décrit mieux l'ordre de cinétique d'adsorption du BM sur MORINGA et les HDLs avec un coefficient de corrélation $R^2=1$

➤ L'adsorption du BM sur MORINGA et les HDLs suit bien l'isotherme de Langmuir avec des coefficients de corrélation $R^2=0.86$, $R^2=0.96$ respectivement

➤ Les graines de MoringaOleifera utilisés à travers cette étude comme biomasse pour l'adsorption des polluants.

En perspectives on envisage les points suivants :

➤ Approfondir la caractérisation de l'adsorbant étudié avec d'autres techniques telles que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), mesure de la surface spécifique par BET.

➤ Compléter l'étude d'adsorption en effectuant d'autres paramètres tels que l'effet de température, l'agitation ...etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Clause M., 2003 - Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects. Thèse de doctorat, France.
- [2] Lenoire E S., 2012 - Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur matériaux hybrides. Thèse de doctorat, France.
- [3] Baghrich O., Djebbar K. et Sehili T., 2008 - Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthyle) sur du charbon actif en milieu.
- [4] Savary A., et Robin S., 1964 – Etude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge. Journal de Physique, 25 (6) : 719-724.
- [5] Sancey B., 2011 - Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental. Thèse de doctorat, France.
- [6] Bouchelkia.N, « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube », Mémoire de Magister ,Bejaia.
- [7] Bouateb R-adsorption et catalyse hétérogène. Thèse de Doctorat : Génie des Matériaux. Algérie.
- [8] Krou N.J., 2010 - Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, France.
- [8] Nussbaum, F., 2008 - Développement d'une installation de bio sorption à l'échelle pilote. Mémoire de l'ingénieur, Suisse.
- [9] Patrick A.G., 2009 - Traitement des eaux par action combinée de la photo catalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 171 p
- [10] Bouchemal.F.,2007 et Achour S, « Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain ». Laryss Journal n° 6, 81-89.
- [11] Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S. et Albizane A., 2015 - Etude cinétique et thermodynamique de adsorption de bleu de methylene sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamicstudy of the adsorption of methyleneblue on woodashes). Journal . Mater. Environ. Sci. 6 (11).

- [12] Arar.S.,2016 « Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux », Mémoire de Master, Algérie.
- [13] ERRAIS.S.,2011 « Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques », Thèse de Doctorat.
- [14] Freundlich H, (1909), Kapillarchemie. Akademischeverlagshesellschaft, Leipz Germany.
- [15] Langmuir I. "the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". J. American Chemical Society. 40, (1918).
- [16] Arar.S.2016, « Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux », Mémoire de Master.Algérie.
- [17] BOUZIDI.F; Elaboration et caractérisation de formulations à base de polypropylène et de silicates lamellaires, thèse de magister, Algérie.
- [18] Brian GREGOIRE,,2012, thèse de doctorat, « relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion inter foliaire », France.
- [19] You, H. Zhao, G. F. Vance; Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; Applied Clay Science 21 217-226.
- [20]Panda.H, R. Srivastava, D. Bahadur 2007; stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites. Effect of metal ion concentrations on morphology; Materials Research Bulletin 43 1448-1455.
- [21] BELAIB F.2006 Etude de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur la capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels. Thèse de doctorat : génie des procédés.Algérie.
- [22] Allmann, 1968 ; Taylor, 1969 et 1973.
- [23] BEKKOUCHE, S 2012. Etude de la dégradation photo catalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. Thèse de Doctorat : Chimie Industrielle. Algérie.
- [24] Nawal Drici.,2013.2014 «Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation, et propriétés», thèse de doctorat, Algérie.

- [25] Komarneni,N. Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem., 8 (6).
- [26] Christophe VAYSSE,2001 « Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés », Thèse de doctorat,France.
- [27] NEJATI.K.,Keypour.H.,Nezhada.P.D. KH., REZVANI Z., ASADPOURZEYNALI K. Preparation and characterization of cetirizine intercalated layered double hydroxide and chitosan nanocomposites. Journal of the Taiwan Institute of Chemical EngineersVolume 53, 168-175.
- [28] WANG G., WANG X., CHAI X., LIU J., DENG N.,2010 Adsorption of uranium (6) from aqueous solution on calcined and acid activated kaolin. Applied Clay Science, Volume 47, 448-451.
- [29] TIAR C. Etudes de l'élimination du 2,2010 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles. These magister.Algérie.
- [30] REICHLER W. T. A nionic clay minerals. Chem.Tech, 1986, Volume 16, 58-63.
- [30] HIBINO T., YAMASHITA Y., KOSUGE K., TSUNASHIMA A. Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. Clays and Clay Minerals, 1995, Volume 43, Issue 4, 427–432.
- [31], Magaji,U.F,Sahabi D. M, Abubakar M. K, et Muhammad A. B.,2015 'Biocoagulation Activity of MoringaOleifera Seeds for Water Treatment', The International Journal of Engineering And Science (IJES), V 4, N 2, PP.19-26, ISSN (e): 2319 –1813.
- [32] Amjad M.S, Qureshi H., Arshad M., Chaudhari S.K. et Masood M., 2015 - The incredible queen of green: Nutritive value and therapeutic potential of Moringa oleifera Lam. Journal of Coastal Life Medicine, 3(9): 744-751.
- [33] <https://www.magazineavantages.fr/moringa-quelles-sont-les-vertus-de-cette-plante>,184436.asp, visité dans le mois mars-avril .
- [34] Louni S., 2009 - Extraction et caractérisation physicochimique del' huile de graines de Moringaoleifera. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieure Agronomique El-Harrach, 90 p.
- [35] Maevalandy A.R., 2006 - Moringaoleifera.Antanarivo (Madagascar), 16p
- [36](Boufades, 2016 ,Merzoug Ait, 2014 et Kabore, 2015),

- [37] Madi O.P., Bourou S. et Noé W., 2012 - Utilisations et importances socio-économiques du *Moringaoleifera* Lam. en zone de savanes d'Afrique Centrale. Cas de la ville de Maroua au Nord-Cameroun. *Journal of Applied Biosciences* 60: 4421– 4432.
- [38] Stone A., Massey A., Theobald M., Styslinger M., Kane D., Kandy D., Alex T., Abisola A., Janeen M. et Elena D., 2011 - Africa's Indigenous Crops. *Innovations that Nourish the Planet*, 21 p.
- [39] Atakpama W., Kponor. G. E., Kanda M., Dourm M., Nare ARE M., Batawila K. et Akpagana K., 2014 - *Moringaoleifera* lamourck (moringaceae): une ressource phylogénétique à usage multiple. *REV. CAMES - VOL. 02*, 12 p.
- [40] Kaput C., 2015 – *Moringa*. With additional input from Hugh Locke and Timote Georges, respectively President and Executive Director of the Smallholder Farmers Alliance in Haiti, 50 p.
- [41] P.M.L. Price, *LE MORINGA*, (2007).
- [42] Chahmi Ghedene Sarrah et Tighezi Khadidja, *Mémoire de Master*, 2017, Algérie.
- [43] REDDY.H, K. SESHAIHA, A.V.R. REDDY B, S. M. LEEC, *Carbohydr. Polym.*, 88 (2012) 86 – 1077,
- [44] Mariette Désirée YEHE et Gildas Komenan GBASSI, « ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UN COAGULANT NATUREL : LA POUDRE DE GRAINES DE MORINGA OLEIFERA », *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 33 287 – 299].
- [45] REDDY.D.H.K, Y. HARINATHA, K. SESHAIHA, A. V. R REDDY?. 2010, *Chem Engineer J.*, 162 34 – 626
- [46] REDDY, D.H. K. V. RAMANA, K. SESHAIHA, A. V. R. REDDY 2011, *J Hazard Mater*, 268) 57 – 150.
- [47] Benyoucef S. et Harrache Dj., 2014 - Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre "*Pinus sylvestris*" (Microstructure characterization of scots pine "*Pinus sylvestris*" sawdust). *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3): 765-772
- [48] Neto V.O., Carvalho T.V., Honorato S.B., Gomes C.L., Barros F.C., Araujo-silva M.A., freire P .T.C. et Nascimento R.F., 2012 – Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. "Cd sorption on coconut" *Bio Resources* 7(2): 1504 – 1524

ANNEXES

A-Préparation du solide Mg-Al-HDL

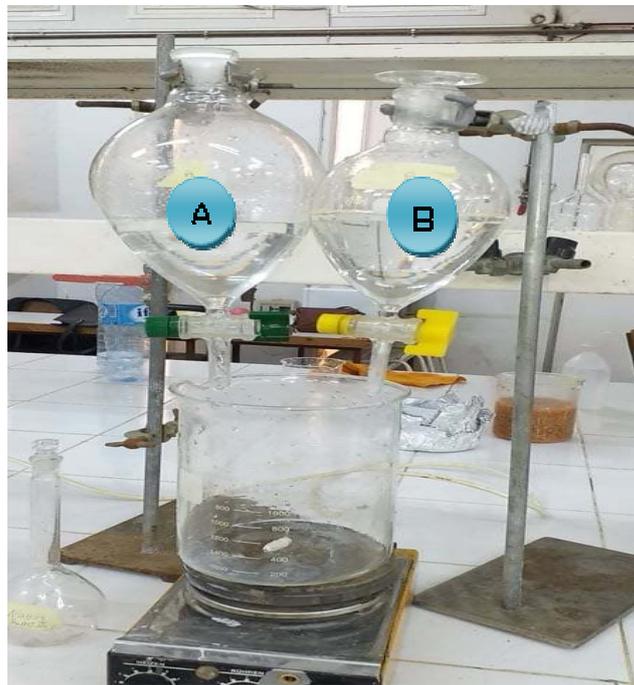


Figure 1 : mélange des deux solutions



Figure 2 : le bain d'huile de la solution à 65°C



Figure 3 : Lavage de la solution obtenu.



Figure 4 : séchage du produit à l'étuve.



Figure 5 : Broyage du solide avec un mortier.



B-Préparation de la poudre de moringa



Figure 6 : Les graines de moringa



Figure 7 : la poudre de moringa

C-Dosage par spectrophotomètre UV visible



Figure 8 : La solution de bleu de méthylène

D-La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

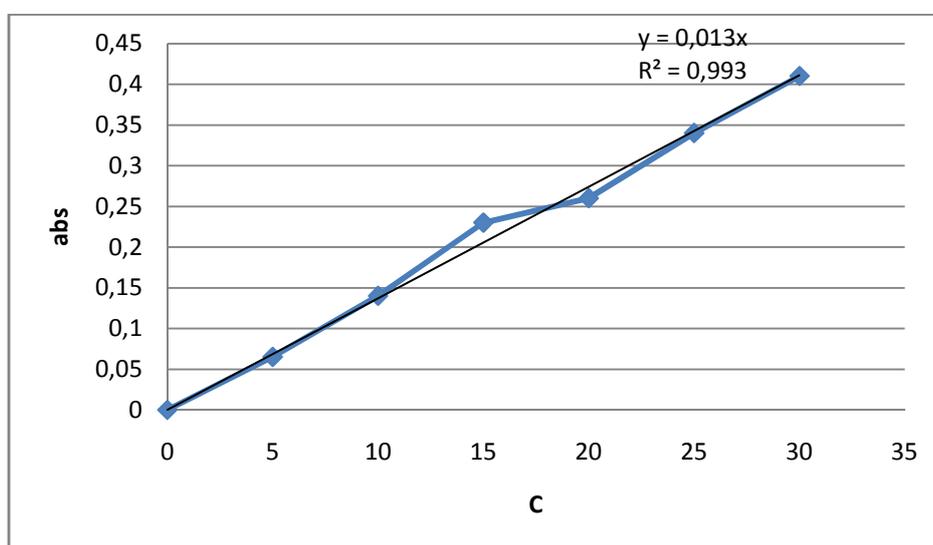


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène pH=6.8 et $\lambda_{\max} = 594\text{nm}$.

[C]	5	10	15	20	25	30
V	0.5	1	1.5	2	2.5	3

Abs	0.065	0.19	0.23	0.26	0.34	0.41
------------	-------	------	------	------	------	------

Les absorbances des solutions préparées ont été mesurées par spectrométrie à 594 nm.

Pour calculer la concentration du BM dans les échantillons, on utilise une courbe d'étalonnage. Cette courbe est établie par tracer une droite d'absorbance en fonction de concentrations connues de BM, puis l'équation linéaire de cette droite est utilisée pour le calcul de la concentration inconnue d'une solution de BM donnée. La courbe d'étalonnage de BM a été préparée comme suite.

Méthode de dosage par spectrophotomètre UV visible

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1g/l, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

La concentration du colorant bleu méthylène solution est dosée par spectrophotométrie UV visible en utilisant le spectrophotomètre SHIMADZU-1700 à la longueur d'onde appropriée. En effet, le traçage des spectres d'absorption entre 400 et 600 nm permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption du bleu méthylène.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage qui représente l'absorbance en fonction de la concentration de la solution de bleu de méthylène.

C-Cinétique de l'Adsorption de bleu de méthylène sur LE MORINGA

1. Effet de temps de contact

Temps (min)	0	5	10	20	30	60	180	300	1440
Abs	0.11	0.058	0.047	0.035	0.009	0.01	0.018	0.02	0.024
C (mg/l)	0.82	4.23	4.43	2.55	0.65	0.72	1.3	1.45	1.75
R %	19.2	57.7	65.7	74.5	93.5	92.8	87	85.5	82.5
Qe (mg/g)	1.29	5.77	6.57	7.45	9.35	9.28	8.7	8.55	8.25

2. Effet de masse

Masse	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Abs	0.0078	0.0085	0.009	0.01	0.018
C (mg/l)	0.36	0.57	0.62	0.65	1.3
R%	96.4	94.3	93.7	89.4	87
Qe (mg/g)	9.64	9.43	9.37	8.94	8.7

3. Effet de pH

PH	2	4	PH de solution= 6
Abs	0.093	0.081	0.076
C (mg/l)	6.78	5.91	5.54
R%	32.2	40.9	81.8

4. Effet de concentration initiale

C initiale	5	20	50	200	500
V	0.5	2	5	20	50
Abs	0.034	0.014	0.039	0.088	0.095
C (mg/l)	2.48	1.02	2.84	6.42	6.93
R %	75.18	89.78	71.53	35.76	30.65
Qe (mg/g)	7.5	8.98	7.15	3.58	3.06